

853
С-71

С. В. ЛОНЦИХ
В. В. НЕДЛЕР
Я. Д. РАЙХБАУМ
В. В. ХОХЛОВ

Спектральный
анализ
при поисках
рудных
месторождений

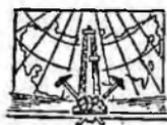
77 2004

С. В. ЛОПЦИХ, В. В. ПЕДЛЕР,
Я. Д. РАЙХБАУМ, В. В. ХОХЛОВ

553
С 71

Спектральный анализ при поисках рудных месторождений

ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА
ИЗДАТЕЛЬСТВО _____ 2
Книг. № 186/3



Издательство «ПЕДРА»
Ленинградское отделение
Ленинград • 1969

Спектральный анализ при поисках рудных месторождений.
Тончик С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Холлов В. В.
Л., Недра, 1969. 296 стр.

В книге изложены методика и техника спектрального анализа рыхлых образований, горных пород и минералов. Дается сравнительная характеристика применяемых аналитических методов при изучении закономерности распределения химических элементов. Рассматриваются основы эмиссионного спектрального анализа. В книге уделено внимание и специальным приемам спектрального анализа, связанным с исследованием малых навесок, увеличением чувствительности, определением химических элементов при поисках конкретных рудных месторождений. Показано применение фотоэлектрических методов. Изложены способы оценки точности и контроля получаемых результатов. Освещены приемы обработки данных спектрального анализа и статистические приемы выявления закономерности распределения химических элементов.

Книга рассчитана на работников лабораторий спектрального анализа и геологов. Может служить пособием для студентов геологоразведочных вузов.

Табл. 68, илл. 76, библи. 284, прил. 3.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Спектральный анализ при геологических поисках был впервые применен в 30-х годах геофизическим сектором ЦНИГРИ и Государственным оптическим институтом [Сафронов, Соловов, 1935, 1936; Прокофьев, 1936]. Работы, проведенные на некоторых месторождениях олова, положили начало повсеместному использованию спектрального анализа в геологии, и особенно для массового анализа металлометрических проб при поисках месторождений полезных ископаемых методом выявления ореолов рассеяния рудного вещества (элементов).

В настоящее время спектральный анализ является одним из основных аналитических методов, используемых при поисках месторождений полезных ископаемых и изучении их состава. В нашей стране имеется большое количество лабораторий, обслуживающих геологические партии, экспедиции и управления. Многие из этих лабораторий располагают квалифицированными кадрами, хорошо оснащены аппаратурой и успешно применяют спектральный анализ для решения задач, стоящих перед геологами. В последние годы только организациями геологической службы Советского Союза выполнено много миллионов спектральных определений разных химических элементов в образцах горных пород, минералов и руд.

Выполнению такого объема аналитических работ, безусловно, способствовали интенсивное развитие приемов спектрального анализа, разработка и конструирование основной и вспомогательной аппаратуры, позволившие существенно увеличить производительность труда аналитика.

Опыт работы спектральных лабораторий геологических организаций систематически освещается в периодической печати и инструкциях, издаваемых ВИМС, ВИРГ и другими организациями Министерства геологии. Он систематизируется также в монографиях, посвященных применению спектрального анализа при геологических и геохимических исследованиях. К таким монографиям относилась книга «Спектральный анализ металлометрических проб», изданная в 1959 г.

Предполагая подготовить второе издание этой книги, авторы поставили перед собой задачу осветить новые методики, разработанные в этой области за последние годы. Это, однако, потребовало значительно подробнее рассмотреть вопросы, связанные с точностью, чувствительностью и производительностью спектрального анализа, подвергающиеся в последнее время широкому и всестороннему обсуждению в периодической печати. Оказалось необходимым более тесно связать практику спектрального анализа с геолого-минералогическими особенностями исследуемых проб и написать новые главы, освещающие физические основы эмиссионного спектрального анализа, принципы количественного метода и обработки результатов определений, а также значительно переработать и дополнить многие разделы книги.

В соответствии со всем этим было изменено и ее название. В этой, по существу новой, монографии рассматриваются прежде всего экспрессные методики спектрального анализа, характеризующиеся высокой производительностью и нашедшие наибольшее распространение в работе спектральных лабораторий геологической службы. Предполагается, что систематическое изложение методик точного количественного спектрального анализа будет дано в специальной монографии А. К. Русанова. Методические данные, приводимые в работе, относятся как к способу анализа, основанному на испарении проб из канала дугового электрода, так и к методу введения проб в разряд с помощью струи воздуха.

Мы приносим благодарность проф. А. К. Русанову, А. А. Тарновскому, Е. С. Костюковой за ценные советы и рекомендации, а также Л. К. Погодаевой, О. И. Любавиной, Е. Б. Сельдшевой и Э. И. Козыревой за помощь при подготовке рукописи. При написании книги мы использовали также материалы, любезно предоставленные нам В. Г. Тепляковым и А. К. Русановым.

Мы будем благодарны читателям, которые выскажут свои пожелания и замечания.

ВВЕДЕНИЕ

Эмиссионный спектральный анализ сводится к определению химического состава вещества по спектру излучения его паров. Метод основан на измерениях длины волны и интенсивности излучения, испускаемого атомами, молекулами и ионами вещества в источниках света. Качественное заключение о составе анализируемого материала достигается путем идентификации длины волны излучаемого света. Количественная оценка содержания отдельных компонентов производится путем измерения и сравнения интенсивности их линий в спектре. В зависимости от способа производства такой оценки и приемов, связанных с подготовкой пробы к анализу, методики спектральных определений могут характеризоваться различной точностью.

Спектральный анализ относится к физическим методам анализа, не требующим, как правило, предварительной химической подготовки материала. Благодаря этому исключается ряд более или менее длительных операций (сплавление, переведение в раствор, осаждение, фильтрация и т. п.), необходимых при химических методах анализа.

Эмиссионный спектральный анализ является весьма универсальным методом определения элементарного состава вещества. Применение электрической дуги как источника возбуждения спектров позволяет проводить определения свыше 70 элементов, в том числе Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Ge, Ga, Hf, Hg, In, Ir, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Os, P, Pb, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, W, Zn, Zr, редких земель и др.

Простота и универсальность спектрального анализа, сравнительно высокая чувствительность и быстрота определения многих элементов позволили широко использовать этот метод в геологии и геохимии. Геологические и геохимические исследования требуют, как правило, проведения анализа большого числа проб. Выполнение этих работ в основном возможно только с привлечением экспрессных аналитических методов, и прежде всего эмиссионного спектрального анализа.

Способы количественного спектрального анализа горных пород, минералов и руд достигли в настоящее время достаточно высокой степени совершенства и применяются особенно при геохимических исследованиях, оценке месторождений полезных ископаемых, контроле извлечения полезного компонента из минерального сырья и т. д. Однако при геологических поисках широко применяются и, по-видимому, еще достаточно длительное время будут применяться приближенно-количественные методики спектрального анализа, точность которых в зависимости от способа проведения определений может быть в ряде случаев сопоставима с точностью количественных методов, а в ряде других случаев характеризоваться значительной погрешностью. В то же время при рациональной постановке работы эти методики ускоренного анализа позволяют успешно и быстро получать нужные результаты. Особенно большое значение имеет использование указанных методик при поисках рудных месторождений по их ореолам рассеяния. Методики количественного спектрального определения различных элементов в горных породах, рудах, минералах и рыхлых образованиях обычно служат важным дополнением к приближенно-количественным приемам анализа. Они используются как в целях контроля, так и при решении специальных задач, для которых необходима повышенная точность анализа.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИ ПОИСКАХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Разнообразные геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых имеют общую теоретическую основу — законы миграции химических элементов. Изучение же закономерности распределения комплекса химических элементов и их количественного соотношения в горных породах (в том числе и рыхлых отложениях) по площади и разрезу составляет их методическую основу. Развитие геохимии как науки о миграции химических элементов позволило, в частности, получить новые представления об образовании рудных месторождений, о характере и масштабе ореолов рассеяния основных компонентов оруденения и их спутников вокруг рудных тел и месторождений и способствовало увеличению глубины поисков. Разработка массовых методов количественного определения химических элементов, используемых геохимией, дала возможность решать многие геологические вопросы [Янишевский и др., 1963].

Для геохимических поисков важно одновременное определение многих химических элементов и их количественных соотношений в различных горных породах (павосах) отдельных регионов и зон изучаемой территории. При этом исследуется большое количество проб, достаточное для характеристики поисковой площади. Всем этим требованиям в настоящее время удовлетворяет спектральный анализ.

Эффективность применения спектрального анализа при изучении геохимических закономерностей горных пород и рудных месторождений показана на практических примерах: разделении отдельных магматических комплексов, изучении околорудных изменений во вмещающих породах, установлении зависимости между количеством примесей и характерными особенностями минералов, выявлении генетической связи оруденения с коренными породами [Янишевский, 1966; Блинов, Квятковский, 1963; Старццкий, 1959 и др.]. Выявление региональных геохимических закономерностей по характеру распределения химических элементов в толщах осадочных пород также может быть достигнуто методами спектрального анализа [Катченков, 1959; Толстихина, Хохлов, 1963 и др.].

При решении всех этих задач в зависимости от объекта поисков, геологической обстановки, состава горных пород и определяемых химических элементов к методам спектрального анализа предъявляются различные требования в отношении числа одновременно определяемых элементов, чувствительности их обнаружения и точности определения.

§ 1. ТРЕБОВАНИЯ К АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ

Задачи, которые приходится решать аналитическим лабораториям геологической службы, весьма разнообразны. В ряде случаев необходимо приблизительно оценить содержание большой группы различных элементов в пробе. При этом важным условием является высокая производительность. Не менее часто ставится также задача определения содержания одного или нескольких элементов с высокой точностью. При этом производительность может уже не являться главной характеристикой соответствующей методики анализа. Могут возникнуть задачи определения среднего содержания элемента в большой массе твердой или сыпучей пробы и, напротив, анализа локального включения в твердом образце. В ряде случаев анализу подвергаются пробы более или менее стабильного состава, иногда же каждая проба резко отличается по составу от другой. Часто требуется определять элементы, содержащиеся в пробе в больших количествах, и наоборот, обнаруживать предельно малые количества этих элементов.

В соответствии со стоящей задачей должны, естественно, предъявляться каждый раз особые требования к избираемой аналитической методике: универсальность, специфичность, производительность, точность, чувствительность и т. д. Однако есть некоторые требования, которые обязательны во всех случаях и при решении любых задач: правильность, воспроизводимость и надежность.

Методика во всех случаях должна обеспечивать правильность результатов анализа (C_x), т. е. эти результаты должны без систематических отклонений отражать истинное содержание определяемого элемента в пробе (C_x). Мерой правильности служит величина систематической ошибки, оценка которой может быть произведена по известным правилам, зная величину $\Delta C = C_0 - C_x$.

Методика должна обеспечивать воспроизводимость результатов анализа, т. е. при повторении определенных результаты должны в известной области доверия совпадать друг с другом. Мерой воспроизводимости является дисперсия результатов

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_0 - C_i)^2 \quad (1)$$

Методика должна обеспечивать достаточную надежность, т. е. гарантировать с заданной вероятностью безошибочность заключе-

пия, сделанного на основании результатов анализа. Это значит, что отклонение результата от истинного содержания C_0 должно с заданной вероятностью p не превышать допустимого для решения данной задачи отклонения ΔC .

Сопоставление и оценка важности этих основных требований и частных требований данной конкретной задачи должны быть положены в основу выбора оптимальной методики.

§ 2. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

До начала 30-х годов основными аналитическими методами, применявшимися в геологической службе, были классические методы объемного и весового анализа. С помощью этих методов, характеризующихся высокой воспроизводимостью, правильностью и надежностью при определении больших концентраций многих элементов, с успехом решались задачи оценки запасов полезных ископаемых. Применение их при геологоразведочных и тем более поисковых работах затруднялось большой трудоемкостью этих методов, требующих обязательного вскрытия минеральной пробы (разложения), разделения определяемых элементов с помощью специфических реакций, перевода их в соединения, удобные для определения и т. д. В связи с этим в аналитических лабораториях геологической службы стали широко использоваться колориметрические, полярографические, фотометрические и другие методы, обладающие большей быстротой выполнения определений. Эти методы, как правило, обладали и большей чувствительностью, позволяющей обнаруживать в минеральном сырье химические элементы, содержащиеся в нем в малых концентрациях, что оказалось особенно важным при поисках редких и рассеянных элементов. Однако и они не решали важного вопроса комплексной оценки сырья, так как не обеспечивали одновременного определения в нем всех интересующих элементов. Кроме того, выполнение массовых анализов, необходимых при поисковых работах, все-таки оказывалось с помощью этих методов слишком дорогостоящим и длительным.

Существенный вклад в развитие аналитической химии в геологии был внесен появлением в 30-х годах спектрального метода анализа. Спектральный метод, как правило, не требует вскрытия минеральной пробы. Поэтому анализ выполняется значительно быстрее и обходится дешевле. Так как спектральные линии большинства химических элементов появляются в спектре пробы в довольно близких условиях, то оказывается возможным одновременное определение в ней большого количества элементов.

В силу своей специфики спектральный метод обеспечивает довольно высокую чувствительность определения большинства элементов (10^{-3} — 10^{-4} %, а при использовании некоторых дополнительных операций даже 10^{-4} — 10^{-5} %). При использовании спектрального анализа с фотографированием спектра на фотопластике после

анализа остается спектрограмма, которая всегда может служить для проверки выданных результатов анализа. Эта же спектрограмма может служить и для дополнительного определения тех элементов, которые при первичном анализе не учитывались. Эти особенности выгодно отличают спектральный метод от большинства других аналитических методов.

Особенности, преимущества и недостатки оптического спектрального анализа лучше всего выявляются при сопоставлении его с химическими методами. Такое сопоставление приведено в табл. 1, взятой нами из работы И. Шермана [Sherman, 1950] и несколько измененной и дополненной. Хотя в таблице спектральный анализ сравнивается с весовым химическим, выводы из нее в известной мере могут быть распространены и на другие способы химического определения состава вещества.

ТАБЛИЦА 1
Сопоставление спектрального и химического методов анализа

Химический (весовой) анализ	Спектральный анализ
А. Аналогия между методами	
Химические реакции	Процессы в источнике возбуждения спектров
Химическое разделение	Разделение излучения в спектральном приборе
Получение осадка	Регистрация спектра
Взвешивание	Фотометрия спектральных линий
Стехиометрические соотношения	Расчет по аналитическому графику
Трудности в разделении (одновалентность элементов реакции)	Наложение линий
Б. Различия в методах	
Более дешевая и простая аппаратура	Сравнительно сложная аппаратура высокой стоимости
Разнообразные методики, значительно отличающиеся друг от друга	Общий метод анализа с небольшими принципиальными изменениями для отдельных элементов и типов материалов
Возможность теоретического обоснования и рационального расчета результатов анализа	Недостаточная изученность основных закономерностей; эмпирические основы расчета результатов и учета различных факторов
Возможность учета и исключения влияния посторонних примесей	Ограниченные возможности и трудности учета влияния примесей (третьих элементов)

Из табл. 1 можно заключить, что наиболее сложные операции химического анализа — разделение, получение осадков или какая-либо другая фиксация определяемых компонентов и количественное

их измерение — при спектральном анализе заменяются эквивалентными операциями, выполняемыми спектральным прибором. В случае фотоэлектрической регистрации спектра они могут быть полностью совмещены и проводиться автоматически. Существенное значение имеет также унификация методик определения различных элементов при спектральном анализе, возможность одновременного определения нескольких элементов по одной методике. В то же время исключение операции предварительного химического разделения пробы и выделения отдельных компонентов приводит к тому, что при спектральном анализе проблема влияния примесей и общего химического состава пробы становится более общей и сложной, так как во время измерения определяемой компоненты одновременно с ней присутствуют все остальные составляющие пробы. Поэтому существенным недостатком спектрального метода является зависимость результатов анализа от общего состава пробы и от формы соединения.

Серьезным препятствием для использования отмеченных выше преимуществ спектрального анализа является недостаточная разработка его теоретических основ. Сложность процессов в источниках возбуждения спектров не дает пока еще возможности для полного обоснования и интерпретации получаемых результатов, не позволяет путем рационального расчета учесть влияние различных факторов, в том числе и влияние общего химического состава проб.

Воспроизводимость результатов спектрального анализа (коэффициент вариации) обычно почти не зависит от концентрации определяемого элемента и поэтому при определении больших содержаний (более 1%) спектральный метод часто уступает по точности другим методам.

С учетом всех этих особенностей спектральный метод в геологии применяется в широких масштабах для ускоренного (приблизительно-количественного) анализа минеральных проб относительно стабильного состава при литохимической (металлометрической) съемке, для определения состава руд и минералов и для количественного определения многих металлов при невысоких концентрациях в рудах и продуктах их переработки. Число выполняемых ежегодно анализов достигает нескольких миллионов.

§ 3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ЛИТОХИМИЧЕСКОЙ СЪЕМКЕ

Поиски рудных месторождений, основанные на массовом опробовании главным образом спектральным методом рыхлых отложений и коренных пород, получили название литохимической (металлометрической) съемки. Применение этого метода при опробовании рыхлых отложений позволяет выявлять преимущественно вторичные (гипергенные) ореолы рассеяния химических (рудных) элементов и по ним обнаруживать месторождения с рудными телами, перекрытыми рыхлыми отложениями, т. е. месторождения, вскрытые эрозией.

Литохимической (металлометрической) съемкой открыто много новых различного характера рудных месторождений. В развитии металлометрических работ в СССР большое значение имели исследования, проведенные Н. П. Сафроновым, Е. А. Сергеевым, А. П. Соловьевым. Уже в первых своих работах по опробованию металлометрической съемки они использовали спектральный анализ как простой, производительный и надежный метод экспрессного определения химических элементов, составляющих объект поисков. Применение спектрального анализа содействовало успешному развитию поисков рудных месторождений в СССР в комплексе с геологическими и геофизическими методами. Х. Е. Хокс и Дж. С. Узбб [1964], ссылаясь на равные исследования и подчеркивая широкий размах геохимических работ в СССР, указывают, что эти исследования были первыми источниками, на основании которых спустя десятилетие проводились первые исследования в области геохимических поисков в США и Англии. При этом упоминают, что геологической службой США используются простые методы колориметрического анализа «в отличие от спектрального метода, принятого русской программой».

Поиски рудных месторождений по первичным (эндогенным) ореолам рассеяния, обусловленным процессами рудообразования, основываются на изучении распределения химических элементов в горных породах. Первичные ореолы рассеяния в рудовмещающих породах характеризуются повышенным содержанием химических элементов, привносимых в процессе образования рудных месторождений. При этом могут решаться следующие основные задачи [Янишевский, 1966]: 1) выявление геологических образований, в пределах распространения которых возможно обнаружение рудных месторождений; 2) оценка перспектив рудоносности региональных разломов, тектонических зон и отдельных нарушений; 3) поиски скрытых рудных тел, геохимические ореолы которых выходят на эрозионную поверхность или обнаруживаются в горных выработках и буровых скважинах. Помимо поисковых задач исследование первичных ореолов способствует решению вопроса генезиса рудных месторождений и др.

Как при литохимической (металлометрической) съемке по вторичным ореолам рассеяния при опробовании элювиально-делювиальных отложений, так и при поисках рудных тел, не выходящих под наносы, рассеянная минерализация в некотором удалении от рудных тел может быть также обнаружена опробованием с помощью спектрального анализа коренных пород или наносов с поверхности [Смирнов, 1955; Соловьев, 1955]. Это опробование может быть выполнено и по керну разведочных скважин при погребенных ореолах.

Практика проведения литохимической (металлометрической) съемки на обширных площадях подтверждает, что ведущим методом анализа по чувствительности, скорости, охвату определяемых элементов, составляющих объект поисков (или спутников этих элементов), должен быть спектральный анализ. В определенных условиях не исключено, конечно, применение и других аналитических методов

(при отсутствии соответствующей аппаратуры, электроэнергии или при определении отдельных химических элементов).

Выполнение анализа в непосредственной близости от исследуемой площади увеличивает оперативность и снижает стоимость поисковых работ. Поэтому спектральный анализ, применяемый в экспедиционных условиях, должен отличаться простотой выполнения и производительностью и вместе с тем удовлетворять определенным требованиям в отношении точности и чувствительности определений.

При решении конкретных поисковых задач при литохимической съемке в определенных геологических условиях и в зависимости от определяемых химических элементов к методам спектрального анализа по чувствительности и точности определений могут предъявляться различные требования.

Общим для всех приемов литохимической съемки должна быть достаточно высокая производительность определений, соответствующая возможности анализа значительного числа проб, характеризующих поисковую площадь (для конкретного масштаба съемки). При правильном выборе условий анализа чувствительность спектрального определения химических элементов достаточно высока и в основном удовлетворяет требованиям геохимических поисков.

Эффективность литохимической съемки при поисках рудных месторождений связана с выбором того или иного метода анализа. Применение которого обусловлено определяемыми элементами, конкретными геологическими условиями и геохимическими особенностями исследуемой площади. В ряде случаев наиболее простые приемы спектрального анализа, позволяющие получить грубо-количественную оценку содержания и с меньшей чувствительностью, могут быть весьма эффективны при поисках. В других же геологических условиях та же эффективность поисков может быть достигнута только при значительном увеличении точности и чувствительности спектрального анализа. Содержанием химических элементов в горных породах или наносах обусловлена чувствительность определений, а содержанием того же элемента в ореоле рассеяния — точность, позволяющая фиксировать различие в содержании химических элементов во вмещающих породах и в ореоле рассеяния (контрастность аномалий). Естественно, что резко контрастные аномалии, где различие фоновых и аномальных содержаний может быть большим, фиксируются менее точными методами. С уменьшением контрастности аномалий (для их обнаружения) возрастают требования к точности аналитического метода.

Контрастность в содержании металла между аномалиями и фоном зависит от ряда факторов. К ним относится первичная контрастность между рудным элементом и вмещающей породой. Наиболее резкими первичными контрастами характеризуются месторождения вольфрама, золота, молибдена, свинца, цинка и др. Подвижность химических элементов в среде рассеяния также немаловажный факт, влияющий на величину контрастности аномалий. Уменьшение

контрастности пропорционально разубоживанию стерильным материалом (увеличению наносов).

При поисках месторождений олова, свинца, молибдена, вольфрама и других в районах с небольшой мощностью рыхлых отложений

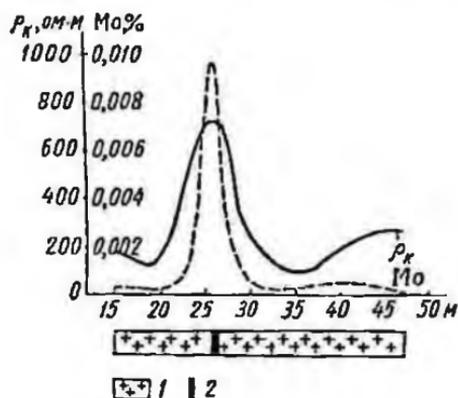


Рис. 1. Графики содержания молибдена в рыхлых образованиях небольшой мощности и удельного электрического сопротивления ρ_k над кварцево-молибденовой жилкой (Центральный Казахстан).

1 — граниты; 2 — рыхлая кварцевая жилка.

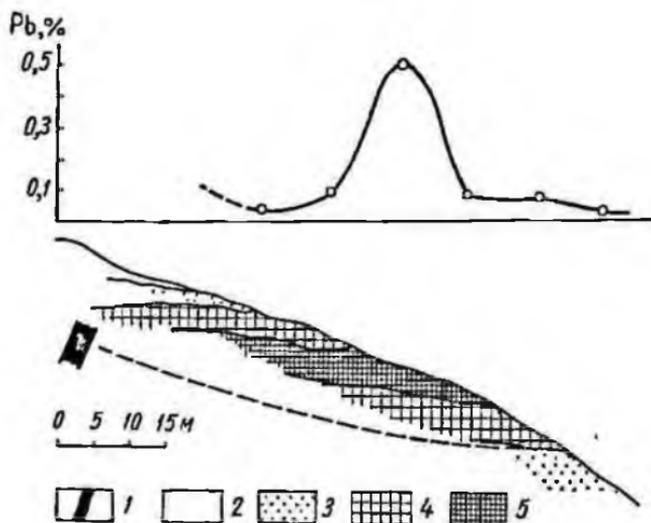


Рис. 2. График содержания свинца и поперечный разрез ореола рассеяния рудной жилы Газанжуро-Воскресенского месторождения (по В. В. Полтавочкину [1966], в упрощенном).

1 — рудное тело; концентрации свинца в ореоле, %: 2 — $< 0,01$; 3 — $0,01-0,1$; 4 — $0,1-0,3$; 5 — $> 0,3$.

успешное проведение литохимической съемки обязано высокой контрастности аномалий (Центральный Казахстан, Забайкалье и др., рис. 1, 2). По мере увеличения рыхлых образований контрастность этих же аномалий снижается и они могут быть не обнаружены теми же методами анализа. Следовательно, увеличение точности и чувствительности спектроаналитических определений при литохи-

мической съемке способствует увеличению глубинности поисков рудных месторождений.

В настоящее время, когда фонд открываемых месторождений, выходящих на поверхность в открытых районах, резко сокращается, важное значение приобретает увеличение глубинности поисков рудных месторождений в районах, перекрытых толщей более поздних отложений, особенно на продолжении площадей известных рудных районов [Спдоренко, 1967]. В этих условиях увеличение точности анализа имеет практическое значение для обнаружения слабых аномалий относительно высокого фона этих же элементов в горных породах и наносах. Таким примером могут быть слабые аномалии меди, никеля или хрома и других элементов при высоком их содержании в рыхлых отложениях над массивами основных и ультраосновных пород (Южный Урал и другие районы с распространенным указанными породами) [Хохлов, Григорьева, Ривлина, 1961, Волков, 1962].

Увеличение точности анализа при литохимической съемке имеет важное значение и в методическом отношении. Оно дает возможность, например, определять погрешности опробования по повторным контрольным пробам и производить выбор глубины горизонта опробования, на котором может быть получена достаточная контрастность аномалий. Более высокая точность определений способствует также выделению ложных аномалий, обусловленных привнесением рудного компонента и накоплением его в неровностях рельефа, которые характеризуются уменьшением содержания ценного компонента с глубиной. Это относится и к ложным аномалиям, обусловленным загрязнением в районах старых выработок. Здесь для подвижных элементов в промываемых остаточных покровных образованиях величина отношения легко плавяемого металла к его общему содержанию выше, чем это можно было бы ожидать, если бы аномальная концентрация была остаточной. При этом следует иметь в виду, что интенсивность биогенных аномалий тоже обычно уменьшается с глубиной, и все эпигенетические аномалии (биогенные, гидрохимические) характеризуются высоким отношением легко плавяемого металла к его общему содержанию [Хокс, Уэбб, 1964].

Высокая чувствительность и точность определения содержания рудных компонентов нужны для разделения аномалий, не связанных с рудными месторождениями. Такие аномалии могут быть связаны с изменением в литологии подстилающих коренных пород, приводящим к образованию остаточных геохимических аномалий. Так, по данным Х. Е. Хокса и Дж. С. Уэбба [1964], наносы в одном из районов Уганды над диабазовыми дайками иногда содержат до 0.025% меди и 0.014% никеля при нормальном фоновом содержании 0.005% меди и 0.002% никеля в наносах над вмещающими гранулитами и гнейсами. Однако аномалии по меди, связанные с медно-кобальтовой минерализацией, можно отличить по высокой величине отношения $Co : Ni$, так как они характеризуются высоким содержанием никеля. Наносы с аномально повышенным содержанием металла

(в другом районе), связанные с медными месторождениями, содержат также больше кобальта, чем никеля, тогда как над габброидными породами наблюдается обратное явление, хотя аномалии в том и другом случае могут быть идентичны.

Как видно из этих примеров, увеличение точности ускоренных методов спектрального анализа может быть использовано для геологического картирования пьитрузий даек основных и ультраосновных пород при значительной мощности наносов.

Из краткого изложения некоторых особенностей литохимической съемки в разных геологических условиях следует, что геохимические поиски рудных месторождений могут быть эффективными, если аналитические методы используются дифференцированно (по чувствительности и точности) с учетом особенностей распределения химических элементов в горных породах и наносах исследуемой территории.

§ 4. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ И БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ И ДРУГИЕ ПОИСКОВЫЕ ЗАДАЧИ

При гидрохимических поисках (для большинства рудных месторождений) используются водные ореолы рассеяния, образующиеся в результате разрушения рудного материала. Аномальные концентрации в природных водах, в частности в подземных, составляют гидрохимические аномалии, которые образуются в первую очередь наиболее подвижными элементами: медью, цинком, ураном, молибденом. Результаты гидрохимических поисков показали, что интерес при поисках представляет также содержание в природных водах бериллия, вольфрама, висмута, кобальта, мышьяка, никеля, олова, серебра, свинца, сурьмы, хрома и др. В зоне коры выветривания, по данным ряда исследователей, присутствует 45 «гидрогенетических» элементов [Гинабург, 1957]. При этом имеется в виду, что химические элементы перемещаются вместе с водой, следовательно, они должны находиться в растворимой форме или в составе устойчивой суспензии.

Использование гидрохимических аномалий при поисках зависит от распространения их по течению от источника до затухания на уровне фоновых значений. Протяженность гидрохимической аномалии определяется контрастностью у ее источника, разбавлением и осаднением. В зависимости от конкретных геологических условий контрастность аномалии и фоновое содержание того или иного химического элемента может меняться в значительных пределах. Об этом можно судить (табл. 2) по содержанию разных металлов в природных водах месторождений различных районов СССР [Бродский, 1957].

Величина фоновых и аномальных содержаний зависит также от рельефа и климатических условий, сезонного колебания осадков, уровня грунтовых вод и др. При этом нужно учитывать также, что гидрохимические аномалии затухают быстро, так как по мере удаления от источника аномалии обогащенные воды, попадая в новые условия (изменение состава горных пород, выход на поверхность и др.),

ТАБЛИЦА 2

Содержание некоторых металлов в природных водах, мг/л

Район	Содержание цинка в свинцово-цинковых месторождениях		Содержание меди в медных месторождениях	
	фоновое	аномальное	фоновое	аномальное
Закавказье	0,2	0,2—0,5	—	—
Алтай	0,01	0,05—0,1	0,004	0,02
Саяны и Кузнецкий Алатау	0,001	0,04—0,09	0,001	0,01—0,1
Центральный Казахстан	0,08—0,2	0,3	0,03	0,13
Средняя Азия	—	—	0,02	0,05
Урал	—	—	0,03	0,08

теряют часть металла или даже весь металл вследствие выпадения его в осадок. Гидрохимические аномалии могут проявляться как в подземных, так и в водах поверхностных водотоков, они могут быть и в озерных водах.

Гидрохимические аномалии в подземных водах зависят от характера движения воды, обусловленного проницаемостью и геометрией водоносных горизонтов. При неглубоком залегании коренных пород, перекрытых поздними образованиями, пути движения грунтовых вод чаще определяются поверхностью коренных пород. Состав вод, нисходящих по трещинам и зонам трещиноватости, в общем отражает особенности химического состава вмещающих пород. На ряде примеров показано, что содержание металла в нисходящих водах отражает присутствие или отсутствие рудных компонентов на путях движения вод [Красников, 1959б и др.]. Для пологих протяженных склонов, сложенных современным аллювием, характерны шлейфообразные гидрохимические аномалии. Они могут проявляться и в районах, где водовмещающие метаморфические или изверженные породы обладают сильной и равномерной трещиноватостью. Гидрохимические аномалии по разным элементам могут быть различной протяженности. В подземных водах наблюдается более быстрое снижение содержания меди, чем цинка, по мере удаления от их источника [Гинзбург, 1957]. Аналогичная закономерность проявляется и в поверхностных водах [Хокс, Уэбб, 1964].

Аномалии в водах поверхностных водотоков формируются в основном за счет непосредственного поверхностного стока, родников и высачивания подземных вод. При этом высокие содержания металла могут поступать в водоток в его истоках или в каком-либо пункте вдоль его течения. Аномалии в озерных водах могут быть образованы за счет впадающих в озеро потоков с аномальной концентрацией металлов и подземных вод, поступающих в озеро в виде родников, выходящих на его дне. Характерным примером такой аномалии может быть Гайское купоросное озеро на Южном Урале (еще в 30-е годы на связь его с медным оруденением указывал Н. К. Разумовский). Значительно позже ~~в водах Гайского озера~~ было выявлено

несколько аномалий с повышенным содержанием ионов железа, алюминия и меди. С учетом одной из них в 1,8 км к северу от Гайского купоросного озера вскрыто скважинами на глубине 40—60 м погребенное медноколчеданное оруденение под осадочной толщей мезокайнозоя [Албул, 1962].

Важное преимущество гидрохимического метода поисков рудных месторождений составляет большая глубина, достигающая часто нескольких сотен метров. Для гидрохимических аномалий характерна обычно и большая протяженность водных ореолов и потоков рассеяния химических элементов порядка нескольких километров,

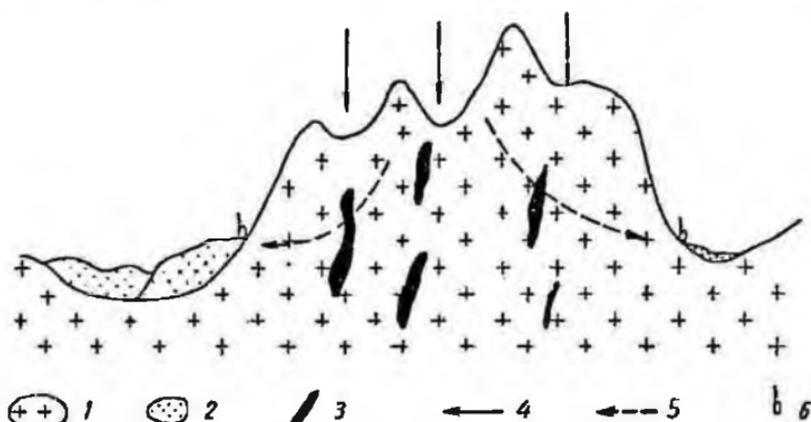


Рис. 3. Гидрохимические аномалии, связанные со слепыми рудными телами в горном районе с глубоко промываемыми структурами (по В. И. Красникову, [19596]).

1 — коренные породы; 2 — аллювиальные отложения; 3 — слепые рудные тела; 4 — осадки и фоновые воды; 5 — оросящие воды; 6 — гидрохимические аномалии (выходы оросящих вод).

что превосходит протяженность не только рудных тел, но и связанных с ними первичных и вторичных литохимических ореолов [Сауков, 1963]. Особенно рационально применение метода в горных районах при наличии глубоко промываемых структур. Эффективен гидрохимический метод и в условиях расчлененного рельефа, когда рудные тела перекрыты мощным покровом более поздних рыхлых отложений, но воды с аномально повышенным содержанием растворенных в них рудных элементов имеют возможность выходить на поверхность в пониженных частях рельефа (рис. 3) [Красников, 19596].

Главная особенность гидрохимических поисков с точки зрения аналитических приемов исследований заключается в необходимости определения низких концентраций микроэлементов, выражаемых в микрограммах на литр. В связи с этим при исследовании природных вод применяются высокочувствительные приемы спектрального анализа и другие аналитические методы с привлечением различных способов обогащения. Способы концентрирования микрокомпонентов из природных вод в настоящее время разработаны достаточно

хорошо и подробно изложены в Методическом руководстве... [1961]. Укажем только некоторые из них, имеющие наиболее частое практическое применение (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3
Способы концентрирования микрокомпонентов вод

Способ концентрирования	Концентрируемые элементы	Коэффициент обогащения	Методы определения в концентратах
Выпаривание до сухого остатка	Все химические элементы, за исключением бора, галлий, ртуть	10 000 *	Спектральный анализ
Экстрагирование	Zn, Cu, Pb, Ni, Co	50 000	Спектральный анализ
	Сумма металлов (Zn, Cu, Pb)	50	Колориметрический анализ с дитизином
Соосаждение с коллекторами: Al(OH) ₃ (и Na ₂ S) (Способ ТП11) CdS (и Fe ³⁺) (Способ ВИТР—ЛТИ) PbS	Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Sn, Ag, Bi, V, Cr, Cd, W, Sb, As, Hg, Ti, Ta, Nb, Zr	15 000	Спектральный анализ
	Zn, Cu, Pb, Co, Hg, Ag, Ni, Be, As, W, V, Mo, Sn, Nb, Ga	3 000	Спектральный анализ
	Hg	1 000	Колориметрический анализ
Адсорбция на активированном угле	U	17	Колориметрический анализ
		4 000	Люминесцентный анализ
	Mo	500—1000	Колориметрический анализ
Ионообменное концентрирование	Ce	100	Колориметрический анализ

* При минерализации воды 100 мг/л; при большей минерализации коэффициент обогащения уменьшается.

Учитывая требования одновременного определения ряда химических элементов и анализируя приведенные данные по концентрированию микрокомпонентов вод, можно сделать вывод, что наиболее эффективным является использование спектрального анализа сухого

остатка воды или другого концентрата. Точность спектроаналитических определений при этом достаточна, если она составляет 20—30% относительных. При мелкомасштабной съемке требования к точности анализа снижаются и можно ограничиться результатами ускоренного анализа. При крупномасштабной съемке и детальных поисковых работах наряду с приближенными определениями приобретает значение количественный спектральный анализ или химические определения отдельных элементов, относящихся к группе гидрохимических поисковых признаков региона.

Спектральный анализ микрокомпонентов в природных водах выполняется на типовой стандартной спектроаналитической аппаратуре. Используются те же приемы спектрального анализа, что и при исследовании состава проб горных пород, рыхлых образований и минералов, применимы и все те методы, которые позволяют получать высокую чувствительность определений. Однако при исследовании микрокомпонентов вод нужно учитывать их специфические особенности. Это прежде всего небольшой вес анализируемых концентратов и существенные вариации основного состава проб.

Биогеохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых основаны на изучении растительного покрова и содержания рудных элементов в растениях. Современными методами анализа в растениях обнаружены почти все известные химические элементы. Известно, что растения поглощают химические элементы из почвы не в тех пропорциях, в каких они содержатся в ней, а избирательно, концентрируя некоторые из них (биогенные элементы). Особенно возрастает содержание элементов в растениях, когда их корни достигают рудных тел или участков горных пород, обогащенных рудными элементами. Это имеет место в случае развития над рудными телами или в некотором удалении от них первичных или вторичных ореолов и потоков рассеяния [Сауков, 1963]. В табл. 4 приводятся данные А. П. Виноградова [1954] по содержанию ряда элементов в растениях, произрастающих на обычных почвах и над соответствующими месторождениями.

ТАБЛИЦА 4
Содержание ряда элементов в растениях, %

Химические элементы	Обычные растения	Растения над месторождениями	Степень концентрации
Ванадий	$5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	100
Хром	$5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	100
Марганец	10^{-2}	10	1000
Кобальт	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10
Никель	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	100
Медь	$5 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1}$	100
Цинк	10^{-2}	10	100
Молибден	$5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	100
Свинец	10^{-4}	10^{-2}	100
Уран	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-2}$	1000

Изучение состава растений и почв показывает, что биогеохимический метод может быть применен при поисках месторождений бора, ванадия, золота, кобальта, меди, молибдена, никеля, олова, свинца, хрома, цинка и некоторых других элементов. Так как для наиболее распространенных элементов, таких как кремний, алюминий, железо, магний, кальций, калий, натрий и другие, кларки концентрации в месторождениях относительно малы, то не следует ожидать особенно контрастных значений для растений, произрастающих над обычными почвами и над месторождениями этих элементов. То же самое относится и к элементам, которые характеризуются слабой растворимостью — цинков, торий, редкие земли и др.

При проведении биогеохимических поисков всегда нужно учитывать, что прямой корреляции между содержанием химических элементов в рудном теле или его ореолах рассеяния и их содержанием в растениях (золе растений) может и не быть. Накопление элементов в растениях протекает через сложный биохимический процесс, на который накладываются местные климатические и геологические условия, геохимические особенности района и др. Практика проведения биогеохимических поисков в разных районах свидетельствует, что различные виды растений, произрастающие в одинаковых условиях над рудными телами и минерализованными зонами, содержат неодинаковое количество металлов, т. е. не все растения, выросшие над рудными телами, равноценны в поисковом отношении. Неравноценны также в этом отношении и отдельные части растений (ветки, листья, хвоя, кора, стебли и др.). Это показано, в частности, на примере опыта биогеохимических поисков медноколчеданных месторождений в пределах зеленокаменной полосы восточного склона Среднего Урала [Поскотин, Любимова, 1963]. Колчеданные залежи и зоны сульфидной минерализации в условиях Среднего Урала могут быть выявлены по содержанию меди и элементов-спутников в золе растений (хвоя сосны и ели или листьев березы), произрастающих над этими зонами и значительно обогащенных медью, цинком, свинцом и другими элементами по сравнению с обычным их содержанием в растениях за пределами месторождений. Глубина этих поисков достигает 25—30 м.

Содержание химических элементов в растениях зависит также от местных условий и может колебаться в заметных пределах. В связи с этим для разделения рудных аномалий от безрудных может быть использована величина отношения двух элементов, аналогично реагирующих на воздействие негеологических факторов. По данным Уоррена, абсолютное содержание меди и цинка в растениях, произрастающих на безрудном участке, может колебаться в широких пределах вследствие изменения местных условий, но величина их отношения остается довольно постоянной. Если же в пределах досягаемости корневой системы растений минерализация обусловлена медными или цинковыми рудами, величина отношения меняется. Если отношение $Cu : Ni$ выше 0,23, то это указывает на присутствие

в подстилающей породе медной руды, если отношение ниже 0,07, — цинковой руды [Хокс, Уэбб, 1964].

В районах субарктического климата со слабовыраженными ореолами рассеяния и с преобладающим их солевой составляющей как разновидность биогеохимического метода может применяться торфо-металлометрическое опробование [Полферов, 1962; Майоров, 1963].

Особенность биогеохимических поисков с точки зрения выполнения аналитических определений заключается в своеобразном отборе последующих объектов и подготовки проб к анализу. Схематически эта работа состоит в отборе определенных растений и их частей, растительной подстилки или торфа. Для получения 1 г золы достаточно пробы (растений) весом примерно 20—30 г. При торфометаллометрическом опробовании берется 100—150 г слабо оторфованной растительной подстилки или (на заболоченных площадях) слабо разложившегося торфа. Затем пробы сушатся и озольются. Перед анализом пробы растений также просушиваются и озольются. При этом нужны такие режимы озольнения, чтобы не потерять наиболее летучие элементы. Если предполагается, что такие потери могут быть, то следует применять методы мокрого (химического) озольнения. Для анализа золы применимы те же методы спектрального определения химических элементов, что и при исследовании проб горных пород и рыхлых образований.

При биогеохимических поисках увеличиваются требования к точности спектрального анализа, так как всегда нужно знать достаточно уверенно соотношение исследуемых элементов, накапливающихся в растениях и почвах (навозах или породах). В ряде случаев необходимо использовать и более высокочувствительные методы анализа.

* * *

Помимо рассмотренных методов поисков рудных месторождений, следует указать на поиски по допным отложениям, представленным чаще глинистыми, суглинистыми и песчано-глинистыми фракциями (примыкают к поискам по водным потокам). Концентрирование рудных элементов в глинистых фракциях может быть связано с минералами механически непрочными и химически нестойкими в поверхностных условиях (сульфиды, арсениды, антимониды с медью, свинцом, цинком, молибденом, никелем, кобальтом, мышьяком, сурьмой и др.) или с минералами химически стойкими, но практически не улавливаемыми в шлихах (некоторые минералы бора, молибденит и др.). Кроме того, рудные элементы могут сорбироваться в глинах, органических соединениях и в ряде окислов. Рудные элементы в глинах и илах могут быть связаны с очень мелкими дисперсными минералами (плавучее золото) [Гинзбург и др., 1966].

Определенную особенность, которая обуславливается специфической методов спектрального анализа, имеют геохимические поиски золота, ртути, редкоземельных элементов.

Поиски месторождений золота чаще ведутся шлиховыми методами. Однако не всегда золото находится в такой форме, чтобы его

можно было фиксировать методами шлихового анализа. Кроме сульфидных руд, содержащих золото, существуют руды с дисперсными формами самородного золота; золото может быть сорбировано глинистыми (пليстами) фракциями, в коллоидной форме оно поглощается почвами или усваивается в растворимой форме растениями. Следовательно, могут существовать первичные и вторичные ореолы рассеяния золота [Квятковский, 1963]. Чувствительность определения золота в исследуемых пробах горных пород (рыхлых отложений) должна составлять $(1 \div 3) \cdot 10^{-6} \%$ ($0,01-0,03 \text{ g/m}$).

Прямые спектроаналитические методы определения золота обладают в общем высокой чувствительностью, но она недостаточна для фиксации золота в ореоле рассеяния. С этой целью применяются методы химического обогащения со спектральным окончанием анализа [Сафронов, Поликарпочкин, Утгофф, 1957], электролитическое обогащение и спектральный анализ [Гершман, Губанов, 1963], двухдуговой метод с применением флюсов [Григорьева, Квятковский, 1963]. В ряде случаев может применяться и более дорогой метод — пробирный анализ.

Ореолы рассеяния ртути, по данным П. П. Гинзбурга и др. [1966], прослеживаются на ртутных, сурьмяных и полиметаллических месторождениях, их протяженность может достигать 1 км и более. По вертикали ореол ртути на ртутных и сурьмяных месторождениях прослеживается от первых метров (для венарушешных пород) до 60—80 м по зонам тектонических нарушений. Содержание ртути в ореолах ртутных месторождений может составлять от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-3} \%$, в ореолах сурьмяных и полиметаллических месторождений $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4} \%$. Фоновые содержания ртути обычно составляют $(1 \div 3) \cdot 10^{-8} \%$. Наиболее благоприятны для локализации ртути углистые и глинисто-углистые сланцы, конгломераты, песчаники и известняки, песчано-глинистые и глинистые сланцы. С увеличением глубины залегания рудной залежи содержание ртути в поверхностных ореолах уменьшается.

Для фиксации ореолов ртути чувствительность ее определения в горных породах должна быть не ниже $10^{-6} \%$. Такие концентрации ртути необходимо определять методами, обеспечивающими большое обогащение в процессе анализа. В этом случае используются навески пробы, подогреваемые в камерном электроде [Сергеев, Степанов, 1958]. В практике поисков ореолов ртути в последнее время широко применяется атомно-абсорбционный метод [Кузнецов, Чабовский, 1965].

Многие редкие элементы с достаточной чувствительностью фиксируются с помощью спектрального анализа, позволяющего обнаруживать ореолы рассеяния этих элементов. При этом особого внимания заслуживают ореолы месторождений, связанные с корой выветривания и россыпями. С корой выветривания, например, по гранитам связаны месторождения колумбита, по нефелиновым спенитам могут образоваться окислы редких земель и ниобия. При выветривании происходит вынос и переотложение полезных

ископаемых. Исследование кор выветривания на породах этого типа при литохимической съемке может способствовать выявлению элювиальных и делювиальных ореолов, обогащенных редкими элементами [Гинзбург и др., 1966]. При этом протяженность ореолов для разных элементов может быть различна. Так, по Г. В. Писемскому [Гинзбург и др., 1966], ореолы рассеяния в почвах на породах щелочного состава по лантану и иттрию распространены гораздо шире, чем по церию, а формы ореолов (и их распространение) зависят от распределения этих элементов в коренных породах, продуктах их выветривания и циркулирующих по ним подземных водах.

При спектральном определении редкоземельных элементов рационально применение спектрографов большой дисперсии (ДФС-8, ДФС-13 и особенно спектрографа СТЭ-1). При значительных их концентрациях в пробе необходимо использование таблиц совпадений [Клер, 1960; Куба и др., 1964]. Для определения малых содержания редких и некоторых редкоземельных элементов в горных породах не исключается применение химического и спектрографического обогащения.

§ 5. ИЗУЧЕНИЕ РЕГИОНАЛЬНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изучение распределения химических элементов в различных широко распространенных горных породах, отличающихся по возрасту, происхождению и составу, позволяет подойти к выделению геохимических провинций [Виноградов, 1962]. Провинциальная зависимость выражается в обогащении широкого круга различных пород типичными для данной провинции рудными элементами. В металлогеническом отношении представляет интерес выявление фоновых содержания в отдельных рудных районах, входящих в состав провинции. Металлогенические провинции могут быть намечены выявлением провинциальных и региональных геохимических аномалий. При этом геохимические данные могут быть использованы для прогнозирования типов рудных месторождений в пределах данной провинции [Гинзбург и др., 1966].

Для обоснованного суждения об особенностях распределения какого-либо химического элемента в геологических образованиях нужно знать закон распределения и оценки статистических параметров распределения, которые характеризуют меру рассеяния элемента [Бус, 1966]. Для геохимической характеристики элемента в каждом конкретном случае должны быть вычислены среднее арифметическое, дисперсия и среднеквадратичное отклонение содержания. Расчеты основываются на данных количественных анализов проб, отобранных из исследуемых пород. При оценке особенностей распределения химических элементов в пределах земной коры, отдельных регионов (геохимической провинции), массивов или комплексов горных пород различают глобальные, региональные и локальные параметры распределения химических элементов. Гло-

бальные параметры распределения характеризуют статистические закономерности распределения химических элементов в различных типах горных пород. Региональные параметры распределения характеризуют особенность распределения элементов в пределах региона (или геохимической провинции). Оценки региональных параметров распределения химических элементов могут вычисляться для отдельных возрастных групп, развитых в пределах геохимической провинции. Они характеризуют геохимические особенности определенного тектонического или интрузивного этапа развития изучаемой территории. Локальные параметры распределения характеризуют особенности распределения химических элементов в геологических образованиях, ограниченных по площади, — интрузивных комплексах, эффузивных сериях, метаморфических или осадочных свитах пород и т. д.

В горных породах, не затронутых деятельностью каких-либо рудообразующих процессов, оценки локальных параметров распределения характеризуют геохимический фон. Оценка фона имеет значение и тогда, когда рудообразующие элементы и некоторые элементы-примеси могут быть характерными индикаторами, позволяющими оценить потенциальную рудоносность интрузивных массивов. Имеющиеся фактические материалы позволяют судить о возможности использования особенностей распределения рудных химических элементов в магматических породах для оценки их потенциальной рудоносности. В подтверждение этого А. А. Беус [1966] приводит ряд примеров, когда закономерности распределения химических элементов позволяют выявить геохимические аномалии, связанные с определенными интрузиями. Так, например, содержание олова, по исследованиям В. Л. Барсукова и Л. И. Павленко [1956], в неолоаносных разностях гранитоидов (Колба, Горный и Рудный Алтай) не превышает 0,0005%, в то время как граниты, с которыми генетически связано оловянное оруденение, содержат 0,0016—0,003% олова. По Полферову [1962], никеленосные интрузии Кольского полуострова отличаются от аналогичных нерудоносных интрузий увеличением содержания никеля и серы, а повышенное количество никеля в магнелевых проросах и амфиболах ультраосновных пород свидетельствует о никеленосности соответствующих массивов.

Выявление региональных геохимических закономерностей по характеру распределения элементов методами спектрального анализа с достаточной эффективностью выполняется для характеристики и корреляции осадочных горных пород нефтяных регионов СССР [Катченков, 1959 и др.].

Рационально вместе с учетом геолого-минералогических особенностей проб горных пород при региональных исследованиях применять специальные ускоренные методы спектрального анализа. Эффективным может быть метод ступенчатого ослабления спектральных линий по М. М. Клеру [1952], точность которого характеризуется средней погрешностью $\pm 25\%$. Примером применения метода служат геохимическое изучение образцов горных пород, отобранных

из различных районов центрального и западного секторов побережья Восточной Антарктиды [Воровов, Хохлов, 1965]. Метод позволил получить ряд данных и выделить некоторые геохимические закономерности строения коренных пород Восточной Антарктиды. Так, по характеру распределения ряда химических элементов (среднеарифметическое значение содержания элемента в группе проб однотипных пород) в пределах, казалось бы, однородной петрографической провинции можно выделить ряд более мелких подразделений, существенно отличающихся своими геохимическими особенностями. Некоторые районы независимо от типа пород относительно обеднены или обогащены тем или иным химическим элементом. Так, например, породы оазиса Бангера обогащены барием, а породы оазиса Вестфолль обеднены этим элементом, породы района обсерватории Мирный обогащены свинцом и цинком, районы оазиса Вестфолль — медью.

Другим примером применения метода может быть проведенное исследование распределения редких, рассеянных и других элементов в кембрийских и более древних осадочных породах северо-западных и центральных районов Русской платформы [Толстихина, Хохлов, 1963]. По характеру распределения элементов в изученных разрезах устанавливаются геохимические закономерности, на основании которых представляется возможность решения ряда частных задач геологического изучения древних толщ: стратиграфическое расчленение мощных немых образований по характеру распределения в них конкретных элементов и корреляция по этому признаку; выделение базальных обогащенных толщ, отдельных горизонтов и пачек; выделение геохимических провинций, где древние отложения обогащены тем или иными комплексами химических элементов; выявление взаимосвязи между геохимическими провинциями и крупными структурами Русской платформы.

Как видно из приведенных примеров, для региональных исследований существенное значение приобретает массовость анализа при достаточной точности определений. В связи с этим заслуживает внимания метод попеременного фотографирования спектра исследуемой пробы и пробы сравнения (стандарта) по В. Г. Теплякову [Материалы семинара..., 1964]. Метод характеризуется воспроизводимостью определений в пределах погрешности $\pm(10-15\%)$ (коэффициент вариации) и высокой производительностью анализа.

Выполненные А. А. Беусом сопоставления ряда рудных и безрудных комплексов магматических пород с использованием статистических методов позволяют установить обоснованные критерии для оценки связи интрузий с оруденением, с определенной вероятностью сопоставить колебания состава изучаемых пород с колебаниями состава аналогичных пород безрудных и рудных комплексов. Опыт показывает, что точность, определяемая квадратичной ошибкой (коэффициентом вариации) 20%, вполне достаточна для характеристики конкретных комплексов горных пород в соответствующем масштабе поисков [Беус, 1966].

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

§ 1. ВОЗБУЖДЕНИЕ СПЕКТРА И СВОЙСТВА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Спектроскопия электромагнитного излучения является основой целого ряда методов исследования строения и состава вещества. Среди этих методов видное место занимает эмиссионный спектральный анализ. В таких источниках света, как пламя, электрическая дуга, искра, тлеющий разряд и т. п., парам вещества сообщается дополнительная энергия порядка нескольких электронвольт — энергия возбуждения, за счет которой возникает световое излучение атомов, молекул и ионов, входящих в состав паров. Возбуждаемое излучение однозначно связано с химическим составом паров, или, как говорят, химический состав вещества закодирован в спектре излучения его паров. Если в анализируемом материале присутствует тот или иной элемент, то в спектре появляются характеристические компоненты — спектральные линии. Каждую такую линию можно рассматривать как некоторый сигнал, указывающий на наличие элемента. Мощность сигнала, или интенсивность линии, служит при этом мерой концентрации элемента.

Соответственно этому процесс анализа состоит из трех основных этапов.

1. Образование аналитического сигнала — возбуждение спектра, когда информация о составе вещества преобразуется в совокупность спектральных линий.

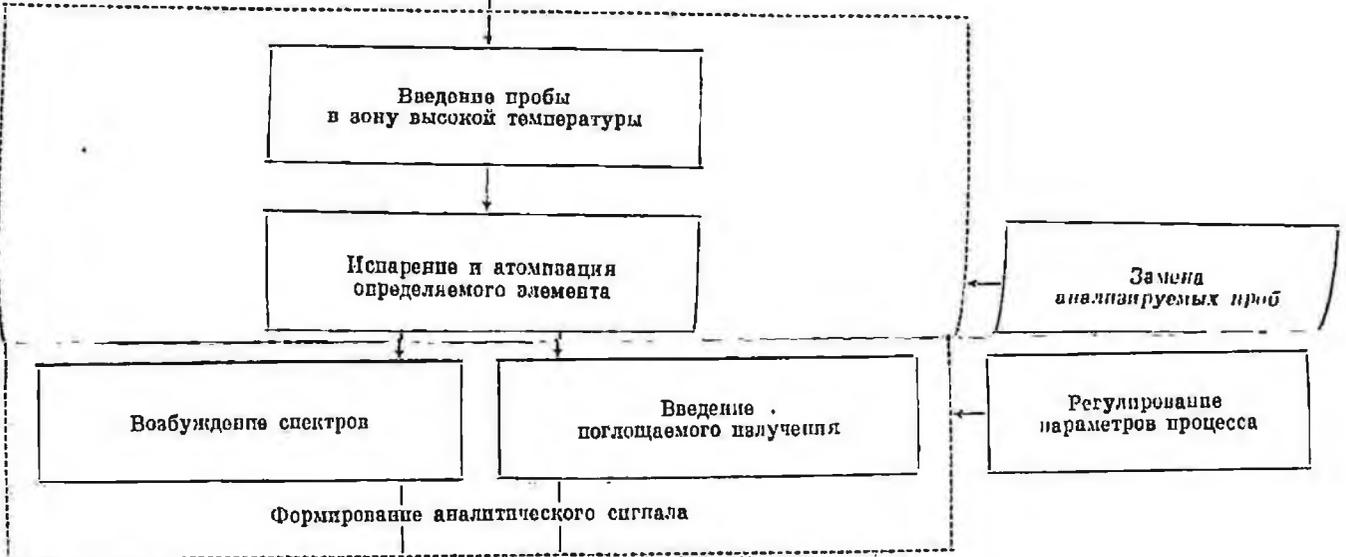
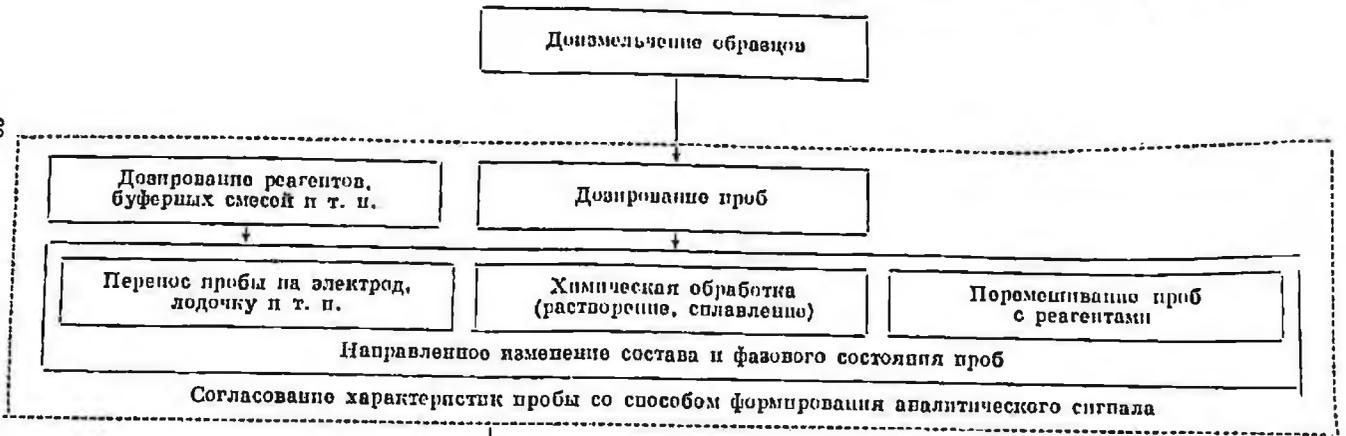
2. Передача и преобразование сигнала в регистрирующей спектральной установке.

3. Декодирование сообщения, переход от измерений спектра к химическому составу пробы, получение результатов анализа.

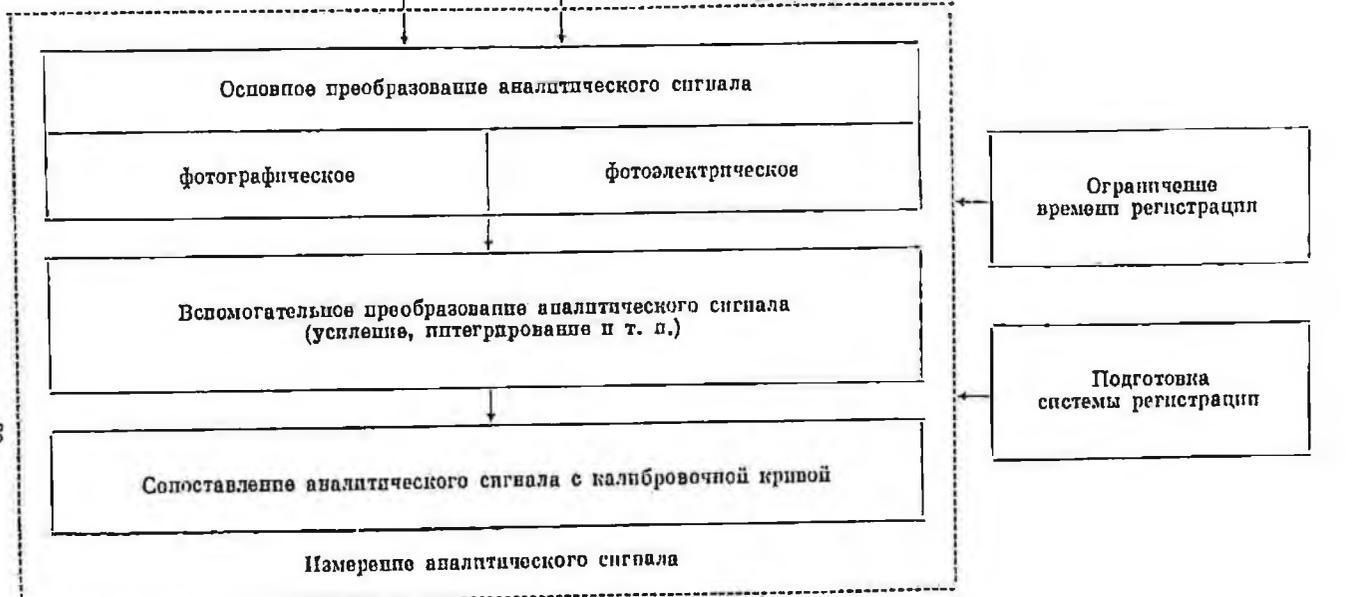
Каждый из этих этапов в свою очередь распадается на ряд операций, как это представлено, например, на схеме. Этапы и операции анализа рассмотрены в гл. III.

При выполнении анализа, разработке и совершенствовании его приемов и методов нужно иметь представление о закономерностях, лежащих в основе каждого из основных этапов анализа. Аналитику требуются сведения об основных свойствах аналитических сигналов — спектральных линий, о процессе образования спектра, условиях

28



29



передачи и регистрации излучения в спектральных приборах. Важной задачей является установление связи спектра с составом пробы и концентрацией в ней отдельных компонентов. Используя эту связь, аналитик производит расшифровку спектра, осуществляет переход от измерений спектра к составу пробы.

Спектральная линия характеризуется рядом параметров, знание которых позволяет выделять линию, отождествлять ее и связывать ее интенсивность с концентрацией элемента. Она представляет собой излучение в узком интервале длин волн $\Delta\lambda$, который во много раз меньше самой длины волны линии λ . В этом интервале интенсивность или мощность излучения распределяется по определенному закону, образуя контур линии. Основная характеристика линии — длина волны — соответствует максимуму ее контура. В практике спектрального анализа длина волны линии с достаточной точностью устанавливается путем измерения расстояний между линиями на спектрограмме (рис. 4) и расчета по интерполяционной формуле

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{d_x - d_1}{d_2 - d_1} (\lambda_2 - \lambda_1), \quad (2)$$

где λ_1 и λ_2 — длины волн двух расположенных вблизи известных линий; d_1 , d_2 , d_x — расстояния между линиями на спектрограмме, определяемые с помощью измерительного микроскопа.

После измерений и расчета линию отождествляют, пользуясь таблицами спектральных линий. Отождествление и выделение линий усложняется вследствие конечной ширины линий и их взаимных наложений. Шириной линии называют интервал длин волн $\Delta\lambda$ между двумя точками контура линии, для которых интенсивность равна половине максимальной. Обычно физическая ширина линии невелика и составляет сотые или десятые доли ангстрема, но в процессе регистрации возникают существенные изменения формы и ширины ее контура. При этом сказываются дифракционные явления в спектральном приборе, ширина щели прибора, геометрические и оптические искажения изображения щели и т. п. Существенное значение имеет также рассеяние света в эмульсии при фотографической регистрации спектра. Вследствие действия упомянутых факторов контур изображения линии существенно отличается от физического ее контура. Для приборов средней дисперсии (ИСП-28, ИСП-30) он определяется в основном рассеянием света в эмульсии. Приборы повышенной дисперсии и разрешающей способности (ДФС-8, ДФС-13) позволяют непосредственно регистрировать и изучать контур линии.

В практике спектрального анализа форма и контур изображения линии могут представлять интерес при решении вопросов, связанных с взаимным наложением линий, вносящим помехи при идентификации линий и измерениях их интенсивности.

Согласно условию, предложенному Рэлеем, две линии могут быть уверенно разрешены, если интенсивности их максимумов не менее чем на 20% превышают интенсивность минимума между ними.

Практически на спектрограмме, сфотографированной в нормальных условиях, две линии средней интенсивности можно разделить и отождествить, если максимумы интенсивности их изображений удалены

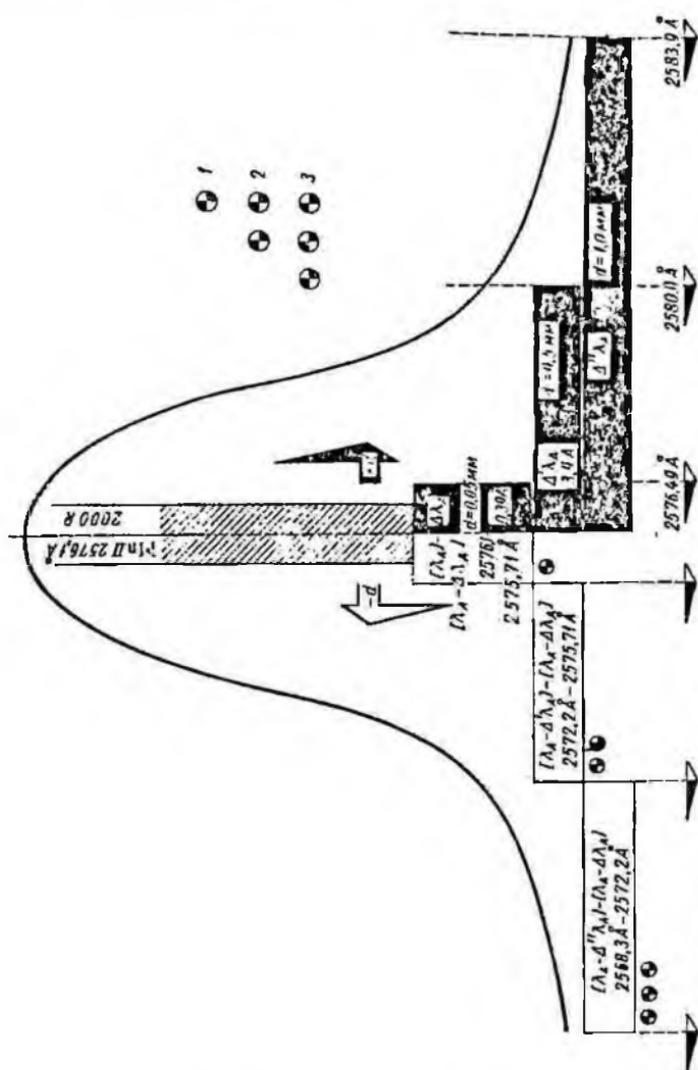


Рис. 4. Выбор диапазонов совпадений и установление меньших линий в отдельных интервалах по интенсивности [Кубя и др., 1964]. Пример для линии MnII 2576,10 Å с относительной интенсивностью 2000. Меньшие линии: 1 — всех интенсивностей; 2 — интенсивностью больше 1000, т. е. $1/2$ интенсивности линии Mn 2576,10 Å; 3 — интенсивностью больше 2000, т. е. интенсивность линии Mn 2576,10 Å.

друг от друга не менее чем на 0,05 м. Интенсивные линии оказывают большее влияние и затрудняют отождествление других линий на больших расстояниях. Помехи, связанные со взаимным наложением линий, в большей мере зависят от свойств регистрирующего прибора. Зная дисперсию прибора, всегда можно ориентировочно оценить

интервал длин волн, для которого следует учитывать взаимное наложение линий (рис. 4). Для этого можно использовать соответствующие таблицы спектральных линий [Зайдель, 1962, Куба и др., 1964].

Излучению каждой спектральной линии соответствует переход атомов из одного энергетического состояния в другое. Длина волны излучаемой линии связана с энергией этих состояний соотношением

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} = \frac{12395}{E_2 - E_1}, \text{ \AA}, \quad (3)$$

где h — постоянная Планка; c — скорость света; E_1 и E_2 — энергии соответственно нижнего и верхнего состояний, эв.

Энергией (потенциалом) возбуждения линии называют такую, которую нужно сообщить атомам элемента, чтобы перевести их в состояние, соответствующее верхнему энергетическому уровню E_2 . Эта величина является важной характеристикой линии и часто приводится в таблицах спектральных линий.

Состояния атома характеризуются квантовыми числами отдельных электронов в атоме и результирующими квантовыми числами. Записывая эти числа для нижнего и верхнего состояний, мы получаем символические обозначения для перехода из одного состояния в другое и соответствующей ему спектральной линии. Так, например, двойные линии (дублет) в спектре паров натрия в желтой области видимого спектра символически обозначают

$$\text{Na } 5889,95; \quad 3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2};$$

$$\text{Na } 5895,92; \quad 3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}.$$

На рис. 5 представлена схема энергетических состояний атома золота и переходы между уровнями, соответствующие основным линиям в спектре золота. Энергию состояний и энергию возбуждения линий можно оценить по шкале, нанесенной на графике. Наиболее легко возбудимые линии элементов носят название резонансных. Для золота это линии Au 2427,95 Å и Au 2675,95 Å с энергиями возбуждения, соответственно равными 5,1 и 4,6 эв. Для резонансных линий энергии возбуждения минимальны и соответствующие им потенциалы возбуждения называются резонансными.

В источниках света, используемых при эмиссионном спектральном анализе, скорости движения сравнительно тяжелых атомов, молекул и ионов невелики, и при соударениях их друг с другом вероятность возбуждения мала. Поэтому возбуждение происходит в основном при соударениях с более легкими электронами, имеющими большие скорости.

Интенсивность линии, или мощность излучения, пропорциональна числу атомов N_2 , находящихся на более высоком энергетическом уровне с энергией E_2 и равна

$$I = A_{21} h \nu_{21} N_2, \quad (4)$$

где A_{21} — коэффициент пропорциональности, называемый вероятностью перехода; ν_{21} — частота спектральной линии.

Для расчетов интенсивности необходимо знать вероятность перехода A_{21} и число атомов N_2 на верхнем уровне, называемое также заселенностью уровня.

В дуговом и искровом разрядах при атмосферном давлении имеет место состояние плазмы, близкое к термическому равновесию, когда средние энергии движения различных частиц (атомов, ионов, молекул и электронов) равны. В этом случае расчет дает для заселенности уровня

$$N_2 = N \frac{g}{v} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (5)$$

где N — концентрация атомов элемента в плазме; E — энергия уровня; k — постоянная Больцмана; T — температура плазмы; g — статистический вес уровня; v — сумма по состояниям для атома элемента.

Тогда из выражений (4) и (5) следует, что интенсивность линии

$$I = A \frac{g}{v} h\nu N e^{-\frac{E}{kT}} = ANe^{-\frac{E}{kT}}. \quad (6)$$

Интенсивность линии в этом случае является функцией температуры, и возбуждение называют термическим. Помимо температуры интенсивность линии зависит от ее индивидуальных свойств, и прежде всего от энергии возбуждения верхнего уровня E . При прочих равных условиях она тем больше, чем меньше E . Этим объясняется то обстоятельство, что резонансные линии, как правило, являются наиболее интенсивными и используются в эмиссионном спектральном анализе при определении наиболее низких концентраций.

В формуле (6) не учтен целый ряд процессов, протекающих в источниках света и влияющих на интенсивность линий. К таким процессам относится прежде всего ионизация. С ростом ее

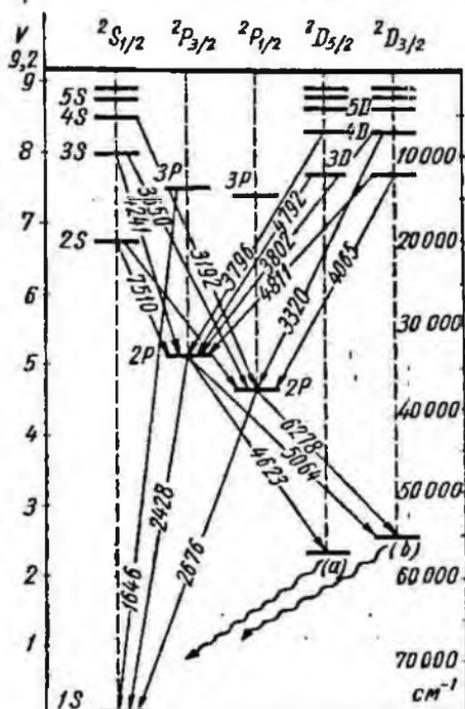


Рис. 5. Схема энергетических уровней атома золота [Ahrens, 1939].

уменьшается число нейтральных атомов и линии в спектре их излучения ослабевают. Одновременно происходит усиление линий ионов. Спектр ионов существенно отличается от спектра нейтральных атомов того же элемента. Линии ионов отличают, ставя перед длинами их волн цифры II, III, IV и т. д. в зависимости от кратности ионизации, т. е. от того, сколько электронов удалено из атома.

Ионизацию можно рассматривать как предельный случай возбуждения атома, когда он получает энергию, достаточную для отрыва

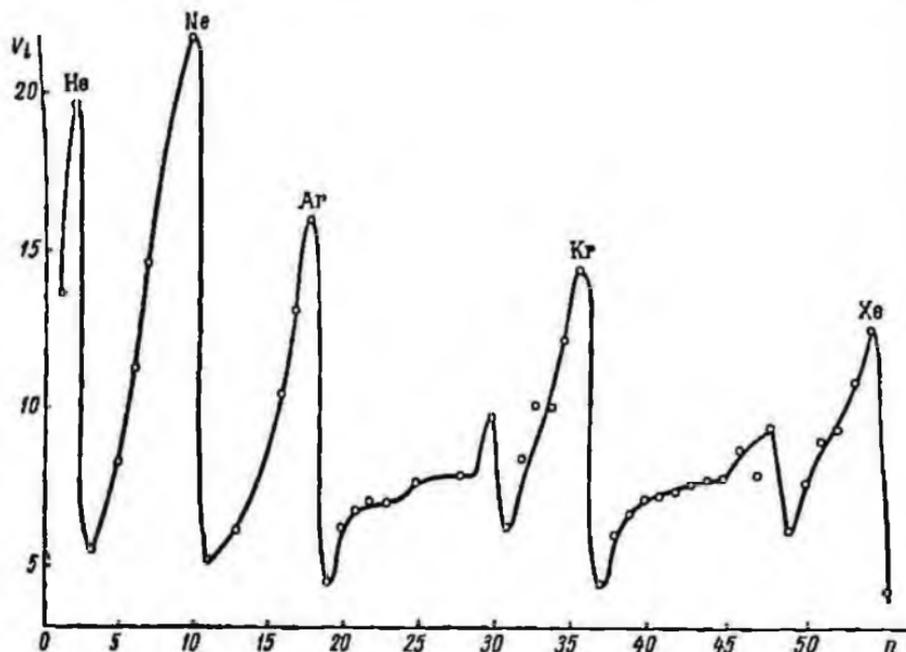


Рис. 6. Периодичность потенциала ионизации V_i с увеличением порядкового номера химического элемента.

одного из атомных электронов. Мерой этой энергии служит потенциал ионизации V_i . При возрастании порядкового номера элемента потенциал ионизации изменяется периодически (рис. 6). Чем ниже V_i , тем больше при прочих равных условиях степень ионизации α , т. е. доля ионизованных атомов элемента. Если V_i не очень велико, в спектре дугового разряда наряду с линиями атомов можно наблюдать интенсивные линии ионов. Так при возбуждении спектра паров щелочноземельных металлов в электрической дуге регистрируются интенсивные резонансные дублеты ионов этих металлов.

Be II 3137,07 — 3130,42;

Mg II 2802,70 — 2795,53;

Ca II 3968,47 — 3933,67.

Когда газ находится в состоянии термодинамического равновесия, степень ионизации атомов рассчитывается по соответствующим формулам [Аллен, 1960; Грановский, 1959]. Такие расчеты дают достаточное приближение и применительно к плазме дугового разряда. Если учесть ионизацию атомов, то выражение (6) принимает форму

$$I = AN(1-x)e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (7)$$

Зависимость интенсивности линии от температуры благодаря этому имеет более сложный характер, она носит название функции термического возбуждения линии. По мере увеличения температуры

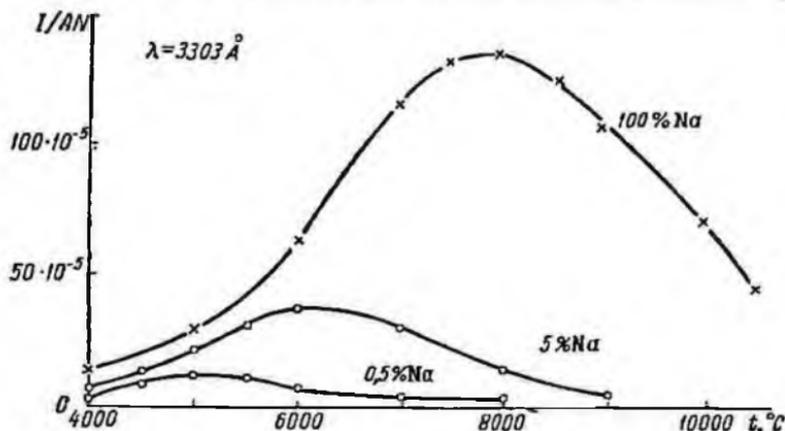


Рис. 7. Зависимость интенсивности линии $\text{Na } 3302,99 \text{ \AA}$ от температуры при различных концентрациях атомов натрия.

экспоненциальный множитель $e^{-\frac{E}{kT}}$ растет, приближаясь к единице. В то же время увеличивается степень ионизации и число излучающих нейтральных атомов уменьшается. Поэтому интенсивность линии, проходя через максимум, при дальнейшем росте температуры убывает (рис. 7). Положение максимума связано с величиной потенциала ионизации и энергией возбуждения линии. Температура, при которой достигается максимальная интенсивность линии, зависит главным образом от V_i и будет тем ниже, чем меньше потенциал ионизации. Это обстоятельство учитывают при спектральном анализе, когда высокую чувствительность определения легкоионизируемых элементов обеспечивают применением низкотемпературных источников света, например пламени. Степень ионизации кроме температуры зависит от химического состава газа и концентрации в нем элементов. Это является одной из причин взаимного влияния элементов при спектральном анализе.

Другим процессом, существенно влияющим на интенсивность спектральной линии, является самопоглощение или реабсорбция. При пропускании через газ света от источника, имеющего непрерывный

спектр, происходит резонансное поглощение света атомами газа. В спектре появляются линии поглощения, по длинам волн соответствующие линиям излучения атома. Характер линий поглощения, форма их контура зависят от условий, в которых находятся поглощающие свет атомы, и их концентрации. Резонансное поглощение атомов используется в атомно-абсорбционном анализе, имеющем известные преимущества перед эмиссионным анализом и широко используемом в настоящее время в аналитической химии (Львов, 1966).

Подобное же поглощение света происходит, когда свет, излучаемый возбужденными атомами, распространяется в самом источнике возбуждения спектра. Свет встречает на своем пути невозбужденные атомы этого же элемента и испытывает поглощение, называемое в этом случае самопоглощением, или реабсорбцией. Реабсорбция сопровождается возбуждением атомов, но энергия возбуждения в основном превращается при соударениях в тепловую энергию и интенсивность линии ослабляется. Вследствие самопоглощения связь между концентрацией атомов элемента и интенсивностью линии усложняется и возникают дополнительные трудности при ведении количественного спектрального анализа. Когда концентрация атомов элемента в источнике света велика, нарушается прямая пропорциональность между I и N , имеющая место в формулах (6) и (7), и выражение для интенсивности линии становится сложным. Обычно в этих случаях используют эмпирическое соотношение, установленное Б. А. Ломakinым [1932], приближенно описывающее зависимость интенсивности линии от концентрации:

$$I = ac^b. \quad (8)$$

Коэффициент b в этой формуле меньше единицы и изменяется с концентрацией.

Ионизация, реабсорбция и неоднородность источников света, используемых при спектральном анализе, существенно усложняют связь между интенсивностью линии и концентрацией атомов. Поэтому соотношения (6) или (7) используют главным образом при качественной или приближенно-количественной интерпретации эффектов, наблюдаемых при спектральном анализе, а при расчетах результатов анализа основываются на зависимостях, полученных опытным путем.

§ 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДУГА

Наиболее распространенным источником возбуждения спектров при эмиссионном спектральном анализе порошковых проб является дуговой разряд в различных модификациях. Поэтому необходимо остановиться на некоторых его свойствах. В электрической дуге, благодаря выделению большого количества тепла в разрядном промежутке, легко достигается интенсивное парообразование вводного в разряд материала. Возбуждение образующихся паров к свече-

нию обеспечивается сравнительно высокой температурой газа в разряде. Принятие соответствующих мер по стабилизации разряда позволяет в большинстве случаев получать удовлетворительную воспроизводимость результатов анализа.

Электрическая дуга относится к самостоятельным формам разряда в газах, для протекания которых не требуется внешнего воздействия на разрядный промежуток. Проводимость последнего обеспечивается процессами, сопровождающими прохождение тока. В случае дугового разряда таким процессом является термическая ионизация. Выделяемое током тепло нагревает газ до высокой температуры и приводит к образованию заряженных частиц в количестве, достаточном для прохождения тока. Электрическое поле вызывает перемещение этих частиц к электродам. Благодаря тому что положительно и отрицательно заряженные частицы имеют различные подвижности в разрядном промежутке, происходит их разделение и накопление у электродов. В результате этого у электродов образуются объемные заряды и соответствующие им области разряда. Разряд разделяется на три основные части, отличающиеся по характеру протекающих в них процессов: положительный столб и приэлектродные области (катодную и анодную).

Общая разность потенциалов на электродах, соответственно складывается из катодного и анодного падения потенциалов и падения потенциала в положительном столбе (рис. 8). Особенностью дугового разряда служит малая величина катодного падения потенциала, примерно на порядок меньшая, чем у других видов самостоятельного газового разряда, например тлеющего.

Основной частью электрической дуги, излучение которой используется при спектральном анализе, является положительный столб. Он представляет собой непрерывное проводящее газовое звено электрической цепи разряда, электропроводность которого определяется термической ионизацией. Ионизованный газ в столбе характеризуется практически полным равенством числа положительных и отрицательных зарядов частиц и представляет собой так называемую плазму. Степень ионизации газа при этом составляет 10^{-3} – 10^{-2} (от десятых долей до процента). Состав плазмы столба зависит от состава среды, в которой происходит разряд, материала электродов и состава пробы, вводимой в разряд. Основными компонентами

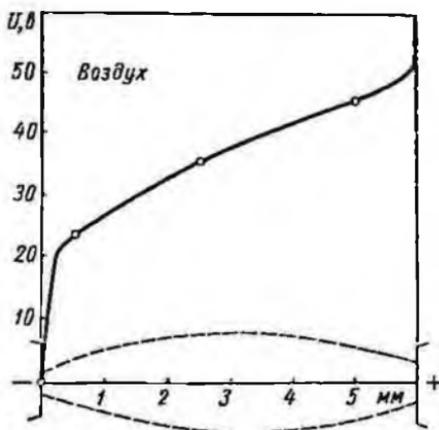


Рис. 8. Распределение потенциала U в электрической дуге между угольными электродами.

плазмы являются атомы, ионы и электроны. В значительных концентрациях могут присутствовать в плазме также некоторые двухатомные молекулы с высокой энергией диссоциации (CN , C_2N_2 , NO , AlO , SiO и др.) и их ионы (NO^+ , N_2^+ , O_2^+).

При атмосферном давлении вследствие большой частоты соударений частиц происходит быстрое выравнивание кинетических энергий атомов, ионов, электронов и молекул. Измерения и расчеты показывают, что температура электронного газа в столбе должна быть немного выше, чем у других составляющих плазмы, но это различие мало, и для решения практических задач можно полагать, что плазма столба находится в состоянии термического равновесия.

При стационарном дуговом разряде все потери энергии заряженных частиц за счет их рекомбинации, диффузии и уноса конвекцией, а также потери тепла за счет теплоотдачи, должны компенсироваться подводимой к столбу энергией. Если какой-либо процесс, связанный с потерей энергии, например теплоотдача столба, усиливается, то температура столба должна автоматически возрастать. В противном случае число возникающих носителей заряда в столбе стало бы убывать и не соответствовало бы потери этих носителей. В электрическом отношении повышение температуры выражается в росте падения потенциала в столбе и соответствующем увеличении мощности, выделяющейся в нем. Большую долю энергии, расходуемой и теряемой в столбе, составляет энергия ионизации. Поэтому увеличение эффективного потенциала ионизации дугового газа ведет к росту температуры столба. Этим объясняется наблюдаемая связь между температурой столба дуги и потенциалом ионизации элемента, в парах которого происходит дуговой разряд. Эффективная температура дуги меняется в пределах от $3000^\circ C$, когда в разряд вводятся в большом количестве пары легко ионизируемых щелочных металлов, до $6000-7000^\circ C$ для дуги, горящей между чистыми угольными электродами. В общем случае температура столба связана сложной зависимостью с его химическим составом.

При испарении вещества в электрической дуге небольшие количества примесей элементов с низким потенциалом ионизации могут существенно повышать концентрацию электронов в столбе и поднимать температуру плазмы (Крипберг, 1966). Влияние таких примесей начинает сказываться, когда концентрации их атомов в разряде превышает тысячные доли процента. Существенным при этом является не только величина потенциала ионизации, но и концентрация самих примесей. Измерения показывают, что дуговой разряд между медными электродами имеет, например, более высокую температуру, чем между электродами, изготовленными из сплава меди и цинка. Хотя атомы цинка имеют более высокий потенциал ионизации, чем атомы меди, интенсивное поступление их в разряд приводит к значительному повышению концентрации электронов в плазме и снижению температуры дуги.

Температура дуги зависит также от силы тока разряда, но изменение ее с силой тока происходит медленно. При возрастании силы

тока дуги между угольными электродами с 1 до 13а, она увеличивается только на 700—1000° С (Райхбаум, Малых, 1960). Это объясняется тем, что с увеличением силы тока обычно расширяется и столб дуги. Таким образом, плотность тока, определяющая собой температуру, изменяется непропорционально силе тока (рис. 9). Более сильное влияние тока на температуру проявляется при больших силах тока (сотни ампер), не используемых при спектральном анализе.

Так как температура столба согласно выражению (7) является основным фактором, определяющим интенсивность линий, при выполнении спектрального анализа часто прибегают к ее измерениям. Среднюю эффективную температуру дуги можно оценить

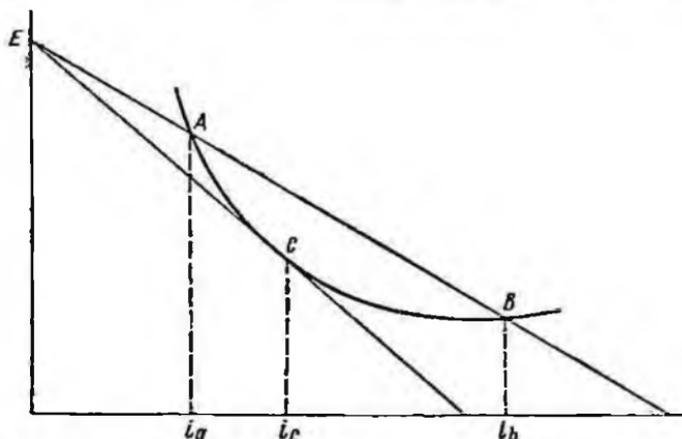


Рис. 9. Вольтамперная характеристика дугового разряда в условиях его стабильности.

спектроскопическими способами по относительной интенсивности линий в ее спектре (Нагибина, Прокофьев, 1967).

Из формул (6) и (7) следует, что чем больше различие энергий возбуждения линий элемента, тем сильнее изменяется их относительная интенсивность с ростом температуры. При измерениях нужно учитывать, что дуговой разряд неоднороден и температура столба, максимальная на его оси, быстро спадает в радиальном направлении до 700—800° С на периферии, где свечение газа прекращается.

Воспроизводимость результатов спектрального анализа во многом определяется стабильностью дугового разряда, связанной с формой его вольтамперной характеристики, т. е. с зависимостью силы тока от напряжения, приложенного к разрядному промежутку. У различных проводников тока вид этой зависимости различен. Для металлов она выражается законом Ома:

$$i = \frac{U}{R} = gU,$$

где R — сопротивление; g — проводимость.

Газовый разрядный промежуток, свойства которого значительно меняются под действием различных факторов, имеет более сложную вольтамперную характеристику. В электрической дуге проводимость не остается постоянной, на нее оказывают влияние прежде всего процессы, сопровождающие прохождение тока. При увеличении силы тока дуги в разрядном промежутке быстро возрастает количество носителей тока — заряженных частиц — и сопротивление промежутка уменьшается, так что произведение $iR = U$ падает. Этим объяс-

няется падающая вольт-амперная характеристика дугового промежутка, находящая свое выражение в уменьшении разности потенциалов на электродах при увеличении силы тока (рис. 10).

Вследствие такого характера зависимости силы тока и напряжения дуговой разряд может гореть стабильно только в том случае, если в электрическую цепь последовательно с ним включено постоянное балластное сопротивление R . Тогда падение потенциала на электродах $U(i)$ можно представить как разность:

$$U(i) = E - iR,$$

где E — э. д. с. генератора тока; iR — падение потенциала на постоянном балластном сопротивлении.

Рис. 10. Осциллограммы силы тока и напряжения дугового разряда переменного тока. а — обычный разряд, б — разряд в струе воздуха.

Из рис. 9 видно, что стабильный дуговой разряд возможен при силе тока, лежащей в пределах $i_a < i < i_b$. Чем больше этот интервал, тем стабильнее разряд. Для повышения стабильности дуги необходимо использовать генератор с большой э. д. с. и избыток напряжения гасить на балластном сопротивлении R . При возрастании длины разрядного промежутка и длины столба дуги кривая $U(i)$ на рис. 9 поднимается вверх, расстояние между точками А и В сокращается. Это соответствует уменьшению стабильности разряда.

Многие методики количественного и приближенно-количественного спектрального анализа рассчитаны на применение дуги переменного тока. Переменный ток рекомендуется использовать при определениях элементов с повышенной упругостью паров и в тех случаях, когда анализируемый материал непрерывно вводится в разряд воздушной струей или на вращающемся электроде.

Условия стабильного горения дуги переменного тока (в отличие от постоянного) связаны прежде всего с возможностью повторного зажигания дуги после прохождения силы тока через нуль. Дуга должна загораться после паузы тока, во время которой происходит деионизация разрядного промежутка и охлаждение электродов. В это время быстро возрастают электрическая прочность промежутка и напряжение U_* , которое необходимо для повторного зажигания дуги. Возникновение разряда в следующий полупериод возможно только в случае, если напряжение в сети E будет больше или равно U_* . Этим объясняется трудность в зажигании дуги переменного тока между металлическими или чистыми угольными электродами, когда скорость деионизации промежутка велика.

Устойчивый дуговой разряд переменного тока между металлическими электродами можно получить только при дополнительном разогревании электродов и ионизации газа в разрядном промежутке. В генераторах дуги переменного тока ДГ-2, применяемых в спектральных лабораториях, для этого используют высокочастотный разряд. Схема такого генератора, предложенная Н. С. Свентидквистом, показана на рис. 11.

Колебательный контур A , в котором создается ток высокой частоты (около 10^5 гц), индуктивно связан с цепью дуги переменного тока. Конденсатор C блокирует сеть, питающую дугу, от проникновения в нее высокочастотного тока, напряжение которого достаточно высокое. После пауз тока дуга зажигается благодаря тому, что высокочастотный разряд в дуговом промежутке нагревает электроды и газ, производя необходимую ионизацию и снижая величину U_* . Возникновение и развитие такой активизированной дуги показано на рис. 12.

Некоторые особенности имеет активизированная дуга переменного тока, в которую порошковые пробы вводятся воздушной струей. Струя, имеющая скорость несколько метров в секунду, со взвешенными в ней частицами пробы направляется перпендикулярно к оси разрядного промежутка. После зажигания дуги высокочастотным разрядом столб дуги растягивается струей воздуха и длина его возрастает до некоторого предельного значения, когда происходит разрыв дуги. За развитием столба и изменением его длины и формы можно следить с помощью скоростной киносъемки (рис. 13).

Напряжение на электродах дуги после зажигания ее изменяется в зависимости от скорости воздуха. Если скорость воздуха невелика, осциллограмма напряжения (рис. 10, а) имеет форму такую же, как и у обычной дуги переменного тока. С увеличением скорости

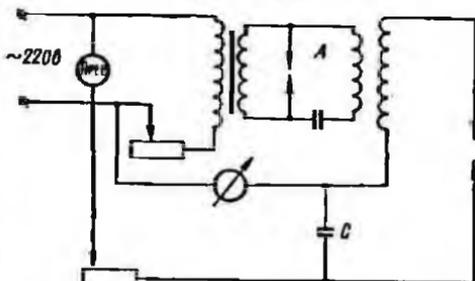


Рис. 11. Схема генератора дуги.



Рис. 12. Изменение столба дуги переменного тока в течение полупериода (скоростная киносъемка, 2000 кадров в секунду).



Рис. 13. Изменение столба дуги под действием воздушной струи в течение полупериода (скоростная киносъемка, 2000 кадров в секунду).

струи осциллограмма изменяется. Напряженность быстро возрастает вследствие увеличения длины столба. Повышение напряжения приведет особенно быстро во второй половине полупериода при уменьшении силы тока (рис. 10, б). Когда напряжение на электродах становится равным э. д. с. в цепи, происходит разрыв дуги и сила тока падает до нуля. Продолжительность импульса тока с увеличением скорости струи уменьшается, а «скважность» тока растет.

§ 3. ИСПАРЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И ПЕРЕНОС ПАРОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Обычно при объяснении закономерностей, проявляющихся при выполнении спектрального анализа, исходят из формулы (7), связывающей интенсивность спектральной линии с концентрацией атомов в разряде. Но во многих случаях эта формула требует уточнений. Кроме внесения в нее поправок на самопоглощенные линии, ее нужно дополнить соотношениями, учитывающими другие процессы, протекающие в источнике света и влияющие на интенсивность линии. К таким соотношениям следует отнести прежде всего уравнение баланса числа атомов элемента. Общее число атомов элемента N в зоне возбуждения спектра меняется в зависимости от скоростей поступления их в зону и выхода из нее:

$$\frac{dN}{dt} = \gamma n - \beta N, \quad (9)$$

где n — число атомов, испаряющихся за единицу времени, γ — коэффициент использования паров — доля атомов, поступающих в зону; β — вероятность выхода атомов из зоны — величина обратная среднему времени нахождения их в зоне τ .

Не менее важной является также зависимость скорости испарения атомов n от концентрации элемента в пробе C и времени (закон испарения):

$$n = f(C, t). \quad (10)$$

Закономерности испарения и переноса паров в дуговом разряде недостаточно изучены, и пока еще мало имеется сведений о величинах, входящих в формулы (9) и (10). Поэтому можно рассматривать только простейшие случаи стационарного протекания этих процессов. Если число атомов элемента в зоне возбуждения не меняется ($\frac{dN}{dt} = 0$), то из выражения (9) следует, что

$$N = \gamma n \tau. \quad (11)$$

Тогда, учитывая формулу (7), получим

$$I = A \gamma n \tau (1-x) e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (12)$$

В формуле (12) в первом приближении учитывается влияние на интенсивность спектральной линии парообразования элемента и выхода паров из столба дуги.

Обращаясь к закону испарения вещества (10), следует отметить, что различные методики спектрального анализа порошковых проб можно разделить на два основных типа в зависимости от способа введения и испарения анализируемого материала. В тех случаях, когда проба непрерывно вводится в разряд, например воздушной струей или на поверхности вращающегося электрода, быстро достигается стационарное состояние. Скорость испарения и устанавливается на некотором постоянном уровне, и, как показывает опыт, ее можно считать пропорциональной концентрации элемента:

$$n = \alpha C. \quad (13)$$

В этом случае согласно выражению (12) интенсивность линии, если не принимать во внимание реабсорбцию, будет также пропорциональна концентрации элемента. Время регистрации спектра выбирают в этом случае, исходя из оптимальных условий работы регистрирующего устройства. Непрерывное введение пробы в разряд обычно обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов, обусловленную постоянством условий в источнике возбуждения спектров. Недостаток способа состоит в том, что скорость испарения подвержена действию многих факторов. Изменение состава проб, их физико-химических свойств, степени дисперсности заметно сказывается на величине α в формуле (13), благодаря чему увеличивается возможность появления систематических ошибок.

Иные соотношения имеют место при тех методиках анализа, когда определенная навеска помещается в углубление одного из электродов дуги и постепенно испаряется из него. Состав пробы и концентрация определяемого элемента при этом меняются во времени, что приводит к соответствующим изменениям скорости испарения и интенсивности линии. В таких условиях интенсивность линии в какой-либо момент времени нельзя использовать для оценки содержания элемента. За меру концентрации может быть принята только энергия излучения линии или ее интегральная интенсивность за время полного испарения элемента. Эта величина, называемая также спектральной энергией [Slavin, 1938], зависит от общего числа атомов элемента, прошедших через зону возбуждения, и также связана с концентрацией элемента в пробе. Спектральную энергию линии можно рассматривать как аналитический параметр только в случае, если время регистрации спектра будет равно времени полного испарения элемента.

Способ «полного испарения» часто используется для количественного анализа порошковых проб. На интегральной интенсивности линии, зависящей от общего числа атомов, прошедших через разряд, в меньшей мере сказываются различные вариации в кинетике испарения. Благодаря этому исключается действие некоторых трудноконтролируемых факторов, влияющих на процесс испарения пробы, и уменьшается возможность систематических ошибок. В то же время при постепенном испарении пробы условия в источнике возбуждения непрерывно меняются, что отрицательно сказывается

на воспроизводимости результатов и ведет к возрастанию величины случайных ошибок. Сравнительно низкая воспроизводимость определений является существенным недостатком этого способа. Полного испарения пробы проще всего достигнуть, помещая ее в канал электрода дуги. Поэтому закономерности испарения вещества в канале электрода представляют значительный интерес.

Вещество, помещенное в канал электрода дуги, подвергается интенсивному воздействию разряда. Действие разряда может быть прямым, когда анодное или катодное пятно локализуется на поверхности веществ. В этом случае оно сопровождается всеми явлениями, свойственными катодному или анодному механизму, имеет сложный характер и приводит к разрушению вещества, типичному для электрической эрозии. Такое действие разряда играет сравнительно небольшую роль при испарении вещества из канала электрода.

Большее значение имеет косвенное воздействие, сводящееся к нагреванию электрода до высокой температуры, при которой происходит интенсивное термическое равновесное парообразование вещества. Электрод с каналом можно рассматривать как печь, нагреваемую дугой. Образующиеся в канале пары вещества выходят из отверстия канала и поступают в столб дуги. Характер и кинетика испарения определяются температурой электрода и тепловыми свойствами помещенного в канал материала.

Представление о термическом характере парообразования веществ в канале угольного электрода дуги было развито А. К. Русановым [1948], показавшим, что оно с достаточной степенью приближения применимо к испарению самых разнообразных по составу веществ. Выводы, полученные А. К. Русановым, были подтверждены многочисленными последующими исследованиями этого процесса.

Связь времени полного испарения вещества с его массой можно представить в виде [Райхбаум, 1955]

$$t_n = am_0^k, \quad (14)$$

где m_0 — начальная масса образца; a и k — коэффициенты, зависящие от свойств образца, его состава и условий испарения.

Измеряя время полного испарения, можно находить среднюю скорость парообразования элемента

$$v_{\text{ср}} = \frac{m_0}{t_n} \quad (15)$$

и изучать влияние различных факторов на процесс испарения.

Для выбора рациональных условий спектрального анализа необходимо знать зависимость скорости испарения от глубины канала h , на дно которого помещен образец. С увеличением h скорость испарения быстро падает вследствие уменьшения температуры на дне канала и количества пара, диффундирующего через его отверстие.

Примером может служить график изменения \bar{v} с глубиной канала, полученный для образцов металлического свинца и цинка, помещаемых

на дно канала анодного электрода дуги постоянного тока при силе тока 15 а (рис. 14).

Существенное влияние на скорость испарения оказывает изменение силы тока дуги. На рис. 15 показаны графики для образцов металлического кадмия, испарявшихся при различных силах тока из канала анодного электрода (глубина 10 мм).

Здесь также имеет место зависимость экспоненциального характера:

$$\bar{v} = Ce^{Wt}. \quad (16)$$

Величина коэффициентов C и W определяется свойствами вещества, формой электродов и глубиной канала.

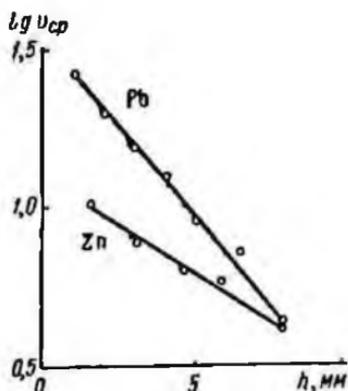


Рис. 14. Зависимость средней скорости испарения свинца и цинка от глубины h канала электрода (анода).

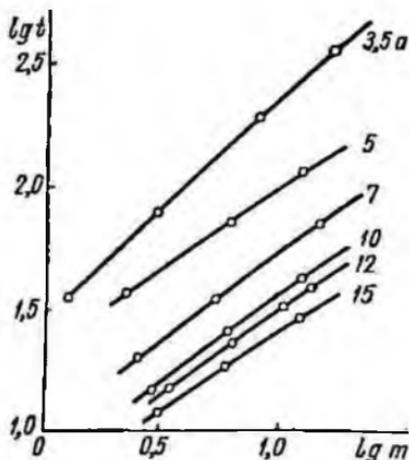


Рис. 15. Время полного испарения кадмия из канала электрода (анода) при различной силе тока.

Для постоянного тока существенное значение имеет полярность электрода. Средняя скорость испарения вещества в канале анодного электрода в несколько раз больше, чем в канале катода. Это различие зависит от силы тока, так как в канале анода скорость испарения с увеличением тока возрастает быстрее.

Для полного описания процесса испарения вещества из канала электрода дуги нужно кроме средней скорости и времени полного испарения знать также кинетику процесса и изменение скорости во времени.

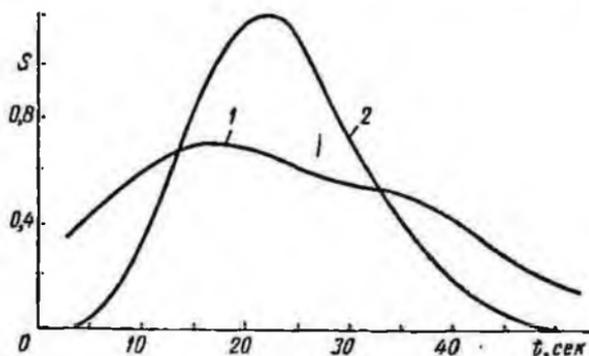
Парообразование веществ, имеющих низкую точку кипения, часто происходит при нестационарных условиях, сразу же после зажигания дуги, когда электрод разогревается и температура канала растет. В этом случае скорость испарения меняется по сложному закону. Кинетика парообразования вещества в электрической дуге изучается различными способами. Простейший из них сводится к фотографированию спектра дуги на перемещающейся пластинке.

После фотометрирования спектрограмм строят графики изменения интенсивности линии элемента во времени, или «кривые испарения». Интенсивность линии в первом приближении пропорциональна скорости поступления паров в разряд, кривые испарения дают представление о кинетике процесса.

На форме кривых сказывается реабсорбция линий, изменение химического состава и температуры плазмы во время горения дуги. Поэтому кривые, построенные для различных линий одного и того же элемента, могут существенно отличаться друг от друга (рис. 16).

При способе количественного спектрального анализа, основанном на полном испарении пробы из канала электрода, за меру концентрации элемента принимается «спектральная энергия», которой соответствует площадь, ограниченная кривой испарения на графиках.

Рис. 16. Изменение интенсивности (почерпая S) дуговой линии Mn I 2798,27 Å (1) и искровой линии Mn II 2002,74 Å (2) за время t испарения пробы в дуге постоянного тока.



Возможные ошибки определений будут связаны с воспроизводимостью кривых и могут вызываться различными причинами. Резкое возрастание скорости испарения приводит к увеличению реабсорбции линии и уменьшению интегральной интенсивности. С другой стороны, увеличение скорости поступления паров влияет на среднее время пребывания атомов в столбе дуги, что также сказывается на интенсивности линии [Райхбаум и др., 1958]. Поэтому, подвергая пробы полному испарению в разряде, необходимо возможно полнее стабилизировать условия испарения. Известный эффект в этом отношении дает сохранение постоянной силы тока дуги во время фотографирования спектров.

Иные соотношения имеют место, когда порошковая проба непрерывно вводится в дугу воздушной струей. Проходя через столб дуги, частицы пробы испаряются, и образующиеся пары возбуждаются к свечению. Интенсивность линии будет в этом случае связана с числом частиц, содержащих элемент, и степенью их испарения. Закон изменения массы частицы во времени при ее испарении в плазме дуги можно в первом приближении представить в форме [Райхбаум, Лужнова, 1959]

$$m = m_0 \left(1 - \frac{A}{r_0^3} t\right)^{3/2}, \quad (17)$$

где $A = \frac{2\alpha_0(T_1 - T_2)}{\lambda d}$; m_0 и r_0 — начальные масса и радиус частицы; d — плотность; T_1 — температура плазмы; T_2 — температура кипения частицы; λ — скрытая теплота парообразования; α_0 — коэффициент теплоотдачи.

Из формулы (17) следует, что степень испарения $\frac{\Delta m}{m}$, где $\Delta m = m_0 - m$ в значительной мере зависит от начальных размеров частицы. Если радиус частицы больше некоторого предельного значения, все полученное частицей тепло расходуется на ее нагревание и она проходит через разряд не испаряясь. С уменьшением радиуса степень испарения начинает возрастать, изменяясь особенно быстро при приближении к размерам, соответствующим полному испарению. Опыты показывают, что изменение интенсивности линий с крушностью частиц происходит в соответствии с формулой (17). Линии элементов проявляются в спектре дуги при определенных размерах частиц, и интенсивность их быстро возрастает с уменьшением самих частиц (рис. 17).

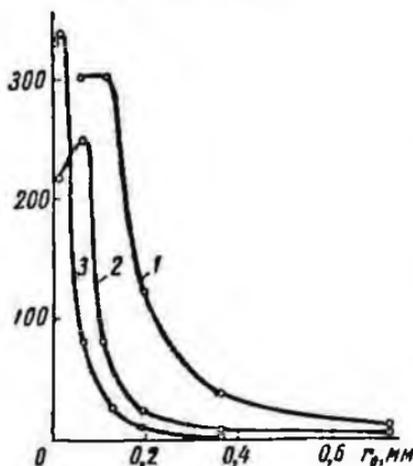


Рис. 17. Изменение интенсивности линий I в зависимости от среднего размера частицы r_0 .

1 — Pb 2401,85 Å (галенит); 2 — Si 2532,38 Å (кварц); 3 — Zr 2889,81 Å (циркон).

Прохождение частиц через дугу может сопровождаться их химическими изменениями и механическим разрушением и сплавлением мелких частиц в крупные агрегаты. Столб дуги переменного тока непрерывно изменяется. Под действием воздушной струи он растягивается и после достижения некоторой предельной длины разрушается. Разряд прекращается до тех пор, пока вновь не будет зажжен током высокой частоты. Длительность импульсов тока зависит от скорости воздушной струи и составляет 0,004—0,007 сек. Таким образом, ограничивается время, в течение которого происходит испарение частиц, и уменьшается степень использования материала. При повторном зажигании разряда возникающий столб дуги расширяется и возникают силы, препятствующие поступлению частиц в дугу.

Как показали более детальные исследования А. К. Русанова и Н. Т. Батовой [1967], зависимость полноты испарения и интенсивности линий от размеров частиц значительно усложняется благодаря фракционированному испарению элементов. Поступление паров

элементов, их распределение и интенсивность линий в спектре разряда зависят как от размеров частиц, так и от летучести элемента. Если размеры частицы малы и она состоит из элементов с высокой упругостью паров, то испарение частицы в основном протекает еще до поступления ее в зону возбуждения и интенсивность линии ослабляется. Распределение интенсивности линии в спектре дуги сложным образом зависит от состава и размеров частиц.

§ 4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОБ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ

На правильности спектрального анализа порошковых проб больше всего сказываются вариации их химического состава. Несоответствие состава проб и эталонов является основным источником систематических ошибок, величина которых иногда значительно превосходит все другие погрешности определений. Химический состав вещества, испаряющегося в дуге, в той или иной степени влияет на протекание всех процессов в источнике возбуждения спектра, что приводит к соответствующему изменению интенсивности линий в спектре дуги. Этот эффект представляет практический и теоретический интерес. Из разнообразных его проявлений необходимо прежде всего отметить следующие.

1. В зависимости от состава материала меняется упругость паров элементов и их соединений, химические и физико-химические процессы на поверхности электрода или в его канале. Это отражается на кинетике поступления вещества в разряд и концентрации атомов в плазме дуги. Применительно к анализу металлических образцов процессы на электродах изучались Л. Н. Фвлимоновым [1949], Н. А. Макуловым [1960] и другими. Исследование химических реакций в канале электрода дуги проводилось А. К. Русановым [1948], П. А. Кока (1952) и другими.

Влияние состава проб на процессы поступления вещества в разряд сильнее сказывается при частичном испарении, когда интенсивность линий определяется скоростью испарения элемента. Если же проба испаряется в дуге полностью, общее число атомов, прошедших через разряд, в меньшей мере зависит от кинетики испарения и роль этого фактора снижается.

2. Поступление в дугу паров различного состава сопровождается изменением температуры дуги, степени ионизации и концентрации возбужденных атомов. Связанные с этим вариации интенсивности линии являются основным проявлением эффекта и рассматриваются в большинстве работ, посвященных его изучению.

3. Усиление или ослабление линии может происходить в зависимости от условий переноса атомов в разряде, меняющихся вместе с составом плазмы дуги. Этим объясняется действие «посетелей», влияние состава атмосферы, в которой горит дуга, и некоторые другие эффекты [Зайдель и др., 1960; (Райхбаум, 1959; Райхбаум, Малых, 1961)].

4. От состава проб зависит протекание химических реакций в плазме дуги, при которых атомы элемента связываются в молекулы и интенсивность линий уменьшается. Роль этого фактора пока еще мало изучена, но, по-видимому, в некоторых случаях его необходимо учитывать [Abrens, 1950; Leuchs, 1950; (Русанов, 1961)].

Все проявления эффекта могут быть тесно связаны друг с другом и объяснение наблюдаемых изменений интенсивности линии представляет в общем случае сложную задачу.

В. В. Недлер [1955б] измерял относительную интенсивность линии некоторых элементов при испарении проб различного состава из канала угольного электрода дуги. Проведя расчеты, он показал, что влияние состава нельзя объяснить одним изменением температуры дуги. Важное значение должны иметь процессы переноса атомов в разряде. К такому же выводу пришли А. Н. Зайдель и др. [1960] при изучении действия носителей.

При объяснении эффекта влияния состава можно использовать формулу (7). Если в пробе присутствует примесь, оказывающая влияние на интенсивность линии определяемого элемента, то величины в этой формуле меняются. И относительное изменение интенсивности аналитической линии согласно формуле (7) можно выразить соотношением

$$\log \frac{I}{I_0} = 0,434 \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \log \frac{1-x}{1-x_0} + \log \frac{\tau}{\tau_0} + \log \frac{\gamma}{\gamma_0}, \quad (18)$$

где T_0 , x_0 , τ_0 и γ_0 — значения соответствующих величин для случая, когда влияющая примесь отсутствует.

Слагаемые в правой части равенства характеризуют влияние примеси на различные процессы в источнике возбуждения спектра. Если, например, примесь имеет более низкий потенциал ионизации, то температура дуги снижается и $T < T_0$. Падение температуры будет тем больше, чем выше концентрация примеси. Вследствие снижения температуры первое слагаемое в формуле (18) уменьшается, и интенсивность линии ослабляется. Когда потенциал ионизации определяемого элемента небольшой и степень ионизации достаточно высока, убывание первого слагаемого может компенсироваться возрастанием второго. Снижение температуры дуги в этом случае может приводить также к существенному увеличению интенсивности линии за счет уменьшения степени ионизации атомов элемента.

Если учитывать только изменение условий возбуждения и степени ионизации, то влияние химического состава проб на интенсивность линии происходит соответственно форме ее функции термического возбуждения.

Для легкоионизируемых элементов проявляется максимум функции возбуждения; для элементов с высоким потенциалом ионизации наблюдается только участок, где эта функция возрастает. При сложном химическом составе плазмы дуги вид функции термического

возбуждения линии меняется и эффект влияния состава имеет более сложный характер (Семенова, Дуркина, 1957).

Как уже отмечалось, влияние состава проб на интенсивность линий нельзя свести к одним изменениям условий возбуждения и ионизации атомов. Важную роль может играть также различие в процессах переноса атомов в дуге. Течение этих процессов связано с вариациями температуры и электрических параметров и проявляется одновременно с изменениями условий возбуждения, приводя к дополнительному усилению или ослаблению линий.

Характерное воздействие процессов переноса на интенсивность линий наблюдается при изменениях скорости испарения элемента [Райхбаум и др., 1958]. Если испарять в дуге одно и то же количество элемента, меняя глубину канала и среднюю скорость испарения, то наблюдается значительное увеличение интегральной интенсивности линии со скоростью парообразования (рис. 18).

Этот эффект имеет место для линий различных элементов, независимо от энергии возбуждения и потенциала ионизации. Его нельзя объяснить изменением условий возбуждения, степени ионизации или коэффициента использования паров. Измерения показывают, что при этом происходит увеличение времени пребывания атомов в разряде, связанное, по-видимому, со снижением скорости диффузии и конвекции. Возможно также возрастание коэффициента использования паров γ (Райхбаум, Костюкова, 1966).

Сложность эффекта влияния химического состава проб на интенсивность спектральных линий не позволяет пока еще исчерпывающе объяснить все его проявления. При частичном испарении материала, вводимого в дугу воздушной струей или на вращающемся электроде, проявляются действительные дополнительные трудно учитываемые факторы: вариации скорости и полноты испарения элемента. Несмотря на это, имеющиеся представления о природе эффекта достаточны для проведения систематических исследований и составления таблиц и графиков, характеризующих эффект. Такие данные оказывают существенную помощь в аналитической практике. Они позволяют интерпретировать наблюдаемые изменения аналитических графиков и предвидеть характер и величину возможных систематических ошибок. Известный интерес представляет влияние водорода и его

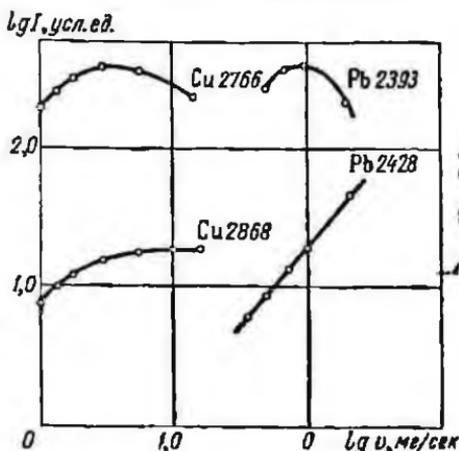


Рис. 18. Зависимость энергии излучения спектральных линий от скорости испарения. Дуга постоянного тока 15 а, испарение образцов массой 1 мг из канала анодного электрода.

соединений на интенсивность линий. В практике спектрального анализа неоднократно отмечалось, что повышение концентрации водорода в плазме разряда сопровождается ослаблением линий элементов, пары которых поступают в разряд. Трише и Сальфати [Thriche, Salfati, 1954] обнаружили этот эффект, работая с высокочастотным разрядом. Значительное уменьшение интегральной интенсивности линий наблюдается при испарении металлов в канале

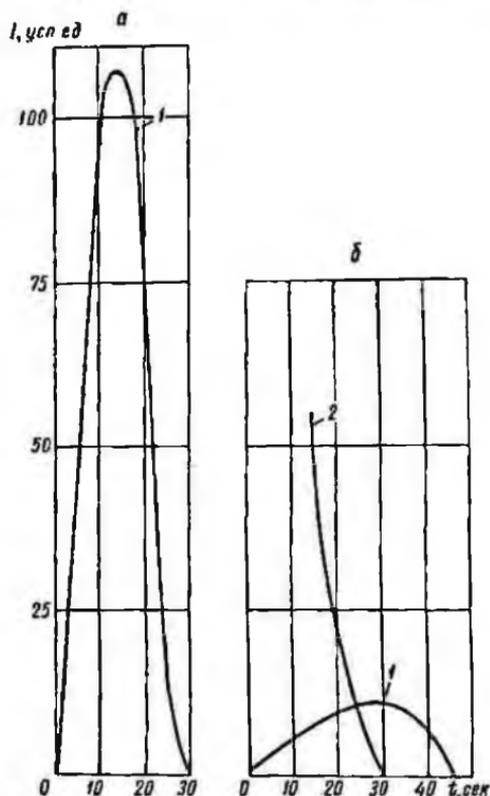


Рис. 19. Изменение интенсивности линии $Zn\ 3345,57\ \text{\AA}$ (1) и $H\ 6562,58\ \text{\AA}$ (2) при испарении в канале электрода сухой (а) и увлажненной (б) пробы.

электрода дуги, горящей в токе водорода (Райхбаум, 1959). Такое же действие оказывают соединения водорода, если материал непрерывно вводится в дугу воздушной струей [Русанов, Батова, 1967]. Особенно заметным становится влияние водорода при анализе растворов, когда в источник возбуждения спектров в большом количестве поступают пары воды (Райхбаум, Костюкова, 1961). Увеличение количества подаваемого в разрядный промежуток раствора сопровождается усилением линий водорода в спектре разряда и падением интенсивности линий металлов, находящихся в растворе. Если раствор выпарить и подвергнуть анализу сухой остаток, то абсолютная чувствительность определений резко возрастает.

Поступающие на анализ порошковые пробы могут содержать водород в составе свободной или кристаллизационной воды или в иных соединениях. Сильное влияние на интенсивность линий оказывает влажность проб, обычно лежащая в пределах 1—2%. При выполнении анализов следует контролировать ее, так как повышение влажности на несколько процентов приводит к заметному ослаблению спектральных линий, особенно в тех случаях, когда пробы непрерывно вводятся в разряд воздушной струей или с помощью вращающегося электрода.

Если пробы испаряются в канале электрода дуги, водород и его соединения поступают в разряд в начале горения дуги сразу же после зажигания ее (рис. 19). Поэтому эффект влияния более заметен на линиях элементов с высокой упругостью паров, испарение которых начинается в это же время. При увеличении силы тока дуги фракционированный характер поступления элементов в дугу проявляется в меньшей степени. Пары многих элементов поступают в столб дуги тогда, когда концентрация водорода в нем повышена и влияние последнего сказывается сильнее.

Влияние водорода и его соединений на интенсивность линий в спектре дуги пока еще не нашло достаточно полного объяснения.

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При организации работы спектральной лаборатории необходимо обеспечить правильный подбор и обучение штата работников, рациональное размещение оборудования и рабочих мест, создание хороших условий для выполнения всех операций и бесперебойной работы аппаратуры.

§ 1. ТИПЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ

В зависимости от характера и объема работы спектральные лаборатории, обслуживающие геологические организации, можно разделить на два типа. К первому из них относятся полевые лаборатории, обычно имеющие один спектрограф и обслуживающие отдельные геологические или геофизические партии. Лаборатории второго типа имеют несколько спектрографов, они организуются при крупных экспедициях и геологоразведочных трестах. Профиль работы таких лабораторий более широкий, они могут обслуживать одновременно значительное количество партий и производить контрольные анализы. Лаборатории обоих типов кроме выполнения анализов должны вести методические исследования по усовершенствованию аппаратуры, оборудования и приемов анализа; при этом в крупных лабораториях второго типа методическая работа проводится обычно в большем масштабе.

Штат полевой лаборатории, имеющей один спектрограф, должен состоять примерно из четырех человек: начальник лаборатории, лаборант, младший лаборант, препаратор. Штат экспедиционной лаборатории, имеющей два спектрографа, должен состоять примерно из восьми—девяти человек: начальник лаборатории, два инженера (физик и химик), два лаборанта, два младших лаборанта и два препаратора. При увеличении числа спектрографов соответственно расширяются и штаты лабораторий. При двух- или трехменной работе штат лаборатории также соответственно увеличивается.

Обязанности сотрудников лаборатории следующие. Начальник лаборатории осуществляет общее руководство, распределяет и планирует аналитическую работу и контролирует качество анализов.

В его функции входит также руководство методической работой. Инженеры лаборатории руководят работой лаборантов, непосредственно участвуют в проведении анализа, контролируют качество работы на всех этапах анализа и следят за состоянием спектроаналитической аппаратуры. В их задачи входит освоение и внедрение новых методов и усовершенствование отдельных операций. Лаборанты выполняют анализы по указанию инженеров или начальника лаборатории и ведут соответствующую документацию. Младшие лаборанты занимаются подготовкой проб и фотографированием спектров. Препараторы выполняют вспомогательные операции (истирание проб, подготовка электродов и т. п.).

Важным условием успешной работы сотрудников лаборатории является правильное понимание принципов анализа и устройства аппаратуры.

§ 2. ОБОРУДОВАНИЕ И ЕГО РАЗМЕЩЕНИЕ

Основное оборудование спектральной лаборатории [Смирнов, Стриганов, Хршаповский, 1952] состоит из типовой спектроаналитической аппаратуры, выпускаемой отечественной промышленностью (спектральные аппараты, генераторы дуги, микрофотометры, спектропроекторы, столпки для просмотра спектрограмм и пр.).

Для экспедиционных лабораторий желательно кроме спектрографов средней дисперсии (ИСП-28; ИСП-30) иметь дифракционный спектрограф большой дисперсии СТЭ-1, предназначенный для полевых работ. Для стационарных лабораторий помимо указанных приборов в комплекте оборудования нужно иметь дифракционный спектрограф ДФС-8 или ДФС-13 и другие, а также трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51 с камерой УФ-84. Стилоскоп СЛП-1 или стилосметр СТ-7, а также монохроматор УМ-2 могут использоваться для визуального просмотра спектров. Для питания дуги переменного тока применяются генераторы (ДГ-2 и др.). Желательно иметь в лаборатории генератор постоянного тока соответствующей мощности или выпрямитель, так как дуга постоянного тока позволяет получить более высокую чувствительность определения некоторых элементов.

К числу необходимой аппаратуры относятся спектропроекторы: обычный ПС-18 и двойной ДСП-1. Для лаборатории приобретается также регистрирующий микрофотометр МФ-2, используемый для количественных анализов. Для непосредственного фиксирования интенсивности аналитических линий не исключено применение соответствующих фотоэлектрических устройств. Кроме основной аппаратуры лаборатория должна быть обеспечена вспомогательным оборудованием, необходимым для монтажа и выполнения основных операций.

Спектральную аппаратуру в лаборатории необходимо устанавливать на достаточно устойчивых столах. Для этого могут быть использованы лабораторные столы, применяемые в химических лабораториях или специально изготовленные, со сварным железным каркасом.

Крышку стола необходимо покрыть линолеумом, а непосредственно у дугового штатива закрыть асбестом или листовым железом.

Весы, спектропроектор и микрофотометр рекомендуются размещать на столах, которые устанавливаются на кронштейнах, укрепленных в стене. Столы эти также покрываются линолеумом. Такие же столы используются в фотографической комнате.

Каждая спектральная установка должна быть снабжена вытяжной вентиляцией. Дуговые штативы для испарения проб из канала электродов должны устанавливаться в соединенных с вытяжной вентиляцией шкафах размерами примерно $30 \times 20 \times 50$ см. В отверстиях дверки шкафа укрепляется темный светофильтр для наблюдения за горением дуги. Аппараты для вдвухания порошков воздухом в дугу помещаются под зонтиками вытяжной вентиляции.

В инвентарь лаборатории входят столы для подготовки проб, письменные столы, шкафы для эталонов, проб, приборов и спектрограмм.

Часть оборудования нестандартного типа не выпускается промышленностью и должна изготовляться лабораторией (дуговые штативы для анализа порошковых проб, установка для сушки пластинок и пр.).

Важнейший материал при выполнении спектральных анализов составляют спектрально-чистые угольные электроды, фотографические пластинки и реактивы. Для получения одной тысячи фотографий спектров при испарении проб из канала электрода требуется примерно около 100 угольных электродов длиной по 250 мм. При вдвухании порошков воздухом в дугу количество используемых угольных электродов снижается в 6 раз. Для фотографирования спектров используются главным образом диапозитивные фотопластинки или фотопластинки «спектрографические», позитивная киноплёнка МЗ-3 и др.

Спектрографическая аппаратура устанавливается в сухом отапливаемом помещении с достаточно устойчивой температурой. В соответствии с требованиями гигиены и охраны труда [Городинский и др., 1951] объем помещения на каждую спектральную установку должен быть не менее 70 м^3 , что соответствует площади $20\text{--}30 \text{ м}^2$.

Для полевой спектральной лаборатории целесообразно иметь не менее двух комнат, из которых одна предназначается для производства анализов, а другая для подготовки проб*. Комната, в которой установлена спектральная аппаратура, по возможности изолируется от попадания пыли, получающейся при обработке проб. Необходима также отдельная фотокомната или фотобудка размером около 2 м^2 .

На рис. 20 и 21 приводятся примерные планы помещений для лабораторий и расположение в них основной аппаратуры. Помещение снабжается вытяжной пил, если возможно, приточно-вытяжной

* Передвижная лаборатория спектрального анализа может быть оборудована на автомобиле (фургоне) [Рацбаум, 1939; Holman, Durham, 1967].

вентиляцией, которая должна обеспечивать трехкратный обмен воздуха в час. В полевых лабораториях и при отсутствии централизованной вентиляции в экспедиционных условиях устанавливается

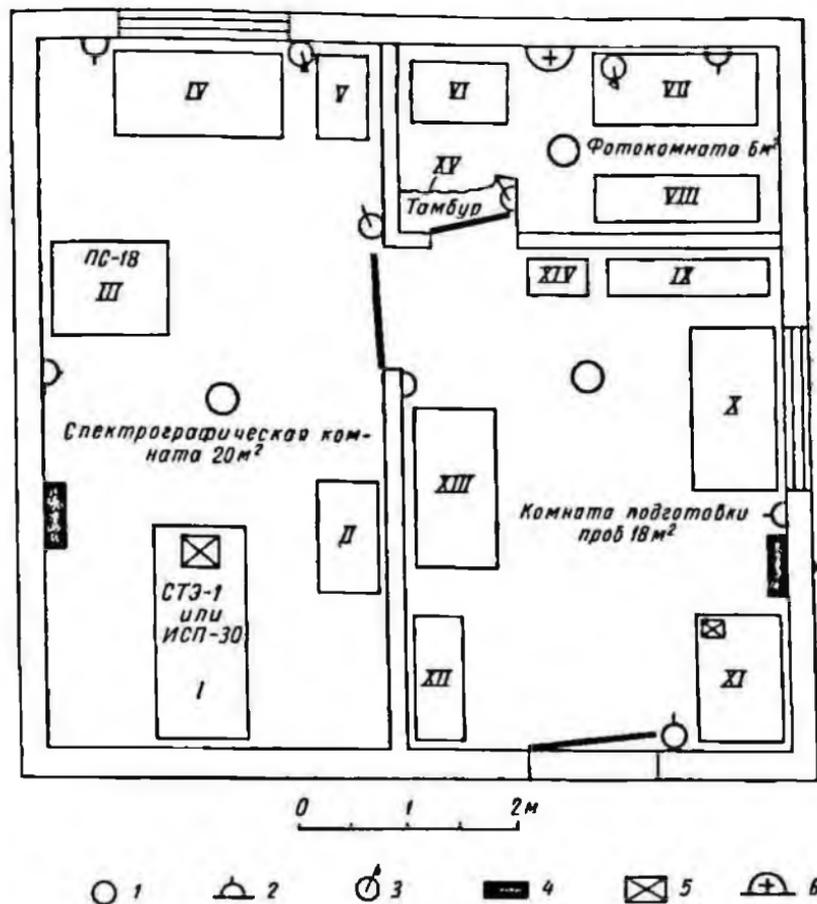


Рис. 20. Примерный план и размещение оборудования полевой лаборатории спектрального анализа.

1 — лампа осветительная; 2 — розетка штепсельная (по напряжению сети); 3 — выключатель; 4 — шкаф лабораторный; 5 — местная вытяжная вентиляция; 6 — лабораторная мойка.

I — стол 200 × 80 см; II — шкаф для приборов; III — стол 100 × 80 см; IV — письменный стол 150 × 75 см; V — вешальный шкаф; VI и XII — шкаф для химических реактивов; VII — стол (150 × 65 см) для фоторабот; VIII — шкаф для фотоматериалов; IX — шкаф для проб; X и XIII — рабочий стол 150 × 75 см; XI — стол для сверления электродов; XIV — шкаф для эталонов; XV — штора.

местная вытяжная тяга. При этом вентилятор может быть установлен в оконной раме; зонты вытяжных шкафов сообщаются с камерой вентилятора при помощи труб диаметром около 200 мм.

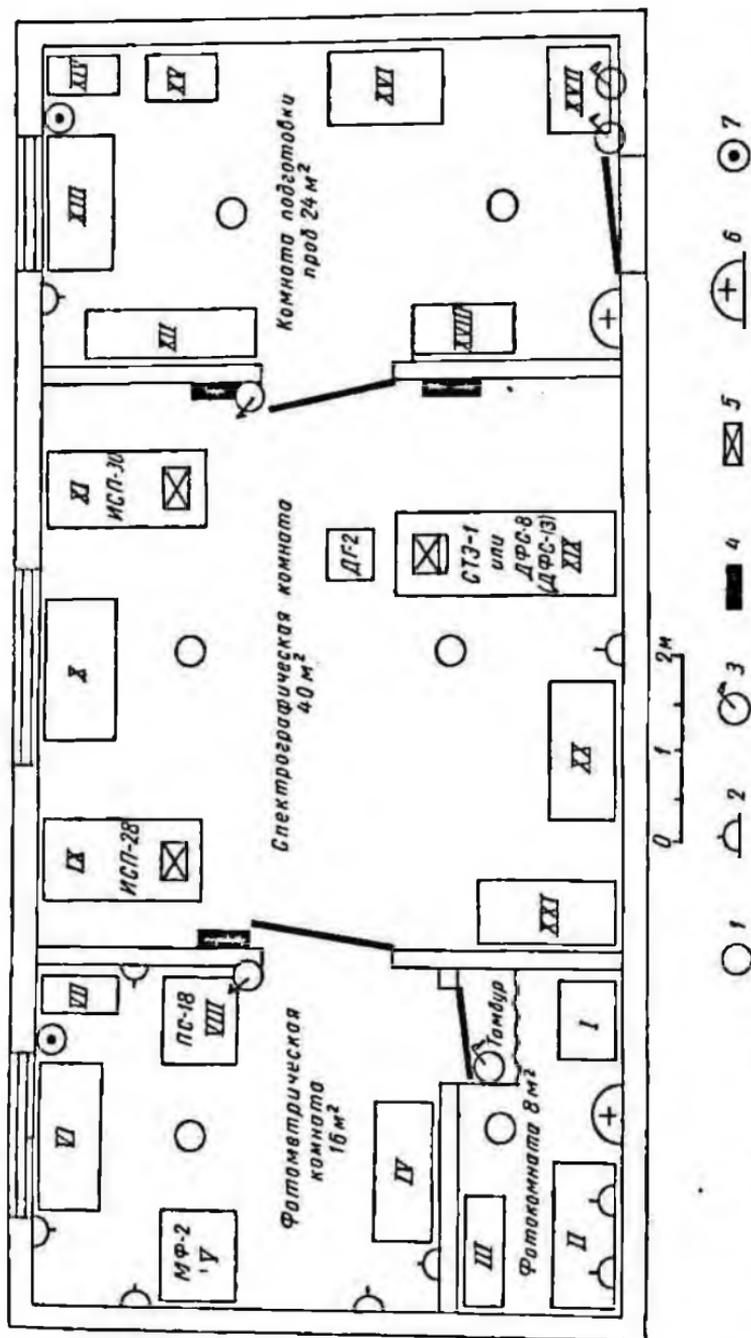


Рис. 21. Примерный план и размещение экспедиционной лаборатории спектрального анализа.

Условные обозначения 1—6 см, на рис. 20; 7 — телефон.

Переменный (постоянный) ток напряжением 120 или 220 в подается к щиткам, установленным у каждого спектрального аппарата, и к вспомогательным установкам. Сечение проводов электрической сети для питания дуговых генераторов должно быть рассчитано на силу тока 25 а. Недопустимо включение дуговых генераторов в осветительную сеть.

Не следует использовать для питания генераторов дуги маломощных энергетических установок, так как они не обеспечивают достаточно стабильную работу генераторов. Лишь в исключительных случаях, например при работе полевой лаборатории в районах, удаленных от электростанций, используются передвижные станции типа ЖЭС-4к (мощность 3,2 квт; напряжение 230 в) или ЖЭС-9 (мощность 7,2 квт; напряжение 230 в).

При значительных колебаниях напряжения в сети можно использовать регулирующие автотрансформаторы (типа ЛАТР-9 или ригатор РНО-250-5). Две или три одновременно работающие установки следует включать в разные фазы сети.

§ 3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Детальные сведения об основной и вспомогательной аппаратуре для спектрального анализа, изготавливаемой отечественной промышленностью, правила и приемы обращения с ней подробно изложены в руководствах по спектральному анализу [Нагибина, Прокофьев, 1967; Зайдель, 1965 и др.]. Мы приводим только краткое описание принципов действия некоторых приборов и особенностей работы с ними при анализе геологических проб.

Для получения спектра при спектральном анализе с фотографической регистрацией интенсивности линий применяются различные типы спектрографов. Выбор спектрального прибора определяется главным образом кругом тех задач, которые должна решать спектроаналитическая лаборатория.

Анализ проб, характеризующихся несложными малолинейчатыми спектрами (например, свинцовые, цинковые руды и минералы) может с успехом выполняться с помощью спектрографов со средней дисперсией и небольшой разрешающей силой. Однако даже в этих случаях при необходимости определения малых концентраций элементов, аналитические линии которых лежат в области сильного сплошного фона, целесообразно применять спектрографы с большой разрешающей силой. При этом соответственно повышается чувствительность обнаружения этих элементов [Фраткин, 1960].

При анализе материалов со сложными многолинейчатыми спектрами (руды и минералы редких и тяжелых металлов, шлик, пробы с вольфрамовой, молибденовой, циркониевой, редкоземельной, урановой, ториевой минерализацией) необходим спектрограф с большой разрешающей силой и достаточной дисперсией.

В некоторых случаях, когда количество пробы очень ограничено и в то же время нужно определить элементы, содержащиеся в ней

в небольших концентрациях, важно располагать спектрографом с большой светосилой.

Прибором, который в достаточной мере удовлетворяет всем перечисленным требованиям, может быть дифракционный спектрограф СТЭ-1, ДФС-8 или ДФС-13, выпускаемые фирмой ЛОМО*.

Для полного использования светосилы дифракционного спектрографа, при заданном расстоянии источника света от входной щели, важно установить источник света строго на оптической оси прибора. Это особенно существенно при трехлинзовой системе конденсоров (см. ниже). Наиболее надежным способом такой установки является вывод изображения источника на середину дифракционной решетки. Для этого открывают входную щель до предела (0,4 мм) и, предварительно закрыв решетку шторкой, открывают крышку на корпусе спектрографа. Затем на шторке решетки закрепляют прямоугольный листок белой бумаги размером, точно соответствующим размеру решетки, с отмеченным ясно видимым центром. Перемещая источник света в горизонтальной и вертикальной плоскостях, выводят его изображение на этот центр.

При выполнении этой работы полезно проверить параллельность оптической скамьи, на которой установлен источник света, и оптической оси спектрографа. Для этого перемещают источник вдоль скамьи; изображение при этом не должно смещаться. Если это условие не выполняется, меняют положение скамьи до тех пор, пока изображение останется неподвижным при перемещении по ней источника. Более прост, но менее надежен рекомендуемый обычно способ наблюдения изображения устанавливаемого источника на открытой дифракционной решетке через кассетное окно спектрографа.

Важным условием, особенно при анализе веществ, обладающих сложными спектрами, является правильный выбор ширины щели. Уменьшение щели до известных пределов увеличивает разрешение спектральных линий и уменьшает интенсивность сплошного фона, не снижая интенсивность линий. Однако чрезмерное ее уменьшение приводит к общему снижению яркости всего спектра в целом. Для спектрографа ДФС-8 и других оптимальная щель составляет 0,01—0,015 мм, которой обычно пользуются при спектральном анализе.

Менее совершенен, хотя и более дешев и компактен, спектрограф ИСП-30, выпускаемый фирмой ЛОМО взамен известных кварцевых спектрографов ИСП-22 и ИСП-28. В этом приборе, как и в предыдущих моделях, диспергирующим элементом служит кварцевая призма. В приборе предусмотрено автоматическое перемещение кассеты, имеется реле времени, с помощью которого можно задавать необходимые экспозиции и время предварительного обжига пробы.

Так как диспергирующим элементом в ИСП-30 служит призма, то дисперсия его в отличие от дифракционных приборов зависит от

* Ленинградское оптико-механическое объединение.

длины волны. Из этой зависимости вытекает, что уже начиная с длины волны 3000 Å обратная дисперсия оказывается больше 15 Å/мм. Учитывая, что даже при спектральном анализе проб со средней сложностью спектра (свинцовые, цинковые, медные руды и минералы) анализ однозначен и надежен лишь при обратной дисперсии не более 15—17 Å/мм, следует считать рабочим участком спектра, получаемого на ИСП-30, 3200—2300 Å (напомним, что весь этот участок фотографируется на ДФС-8 при решетке 600 штр./мм также на одной пластинке при обратной дисперсии 6 Å/мм).

Прибор фокусируется перемещением щели с помощью микрометрического винта (как в спектрографах ДФС-8 и ДФС-13). Правильное положение источника фиксируется при наблюдении положения его изображения через кассетное окно спектрографа. Изображение при правильном положении источника должно быть в центре вогнутого зеркала.

Серийно выпускаемый сейчас новый спектрограф с комбинированной оптикой (со скрещенной диспергирующей системой) СТЭ-1 специально сконструирован для работы в экспедиционных условиях и отвечает требованиям анализа горных пород, руд и минералов. Применение в конструкции спектрографа СТЭ-1 плавных материалов уменьшает температурные влияния. Оптические поверхности защищены от пыли и влаги плотно соединяемым кожухом. Диспергирующий блок дополнительно герметизирован. Спектрограф СТЭ-1 от других дифракционных приборов такой же дисперсии отличается меньшим весом и малыми габаритами. Вес его 95 кг (без осветительной системы), длина 1 м. Это дает определенные преимущества, например, по сравнению со спектрографом ДФС-13, вес которого достигает 1 т, а длина 4 м 10 см. Это важно для эксплуатации спектрографа СТЭ-1 как в стационарных лабораториях, так и в экспедиционных условиях.

Спектрограф СТЭ-1 позволяет одновременно регистрировать спектр в широком интервале длин волн. Оптическая схема прибора (рис. 22) позволяет использовать высокие порядки дифракционных спектров, причем переложение спектров соседних порядков устраняется применением призмы, дисперсия которой направлена перпендикулярно к дисперсии решетки. Расположение диспергирующего узла вблизи центра кривизны зеркального объектива позволило практически уничтожить aberrации (комы и астигматизм) по всему спектру и получить хорошее качество изображения спектра при достаточно большом относительном отверстии (1 : 15) [Тарасов, 1961]. Диапазон спектра от 2200 до 4700 Å за одну экспозицию фиксируется тремя строчками (одна под другой) на кинопленку шириной 35 мм при длине строчек 240 мм. Дисперсия по строчкам соответственно 3,8; 4,7; 6,4 Å/мм обеспечивается дифракционной решеткой 600 штр./мм при работе в третьем, четвертом и пятом порядке.

При использовании фотоэмульсии, чувствительной к длинноволновой части спектра, и некоторой регулировке прибора (смещение

спектра по вертикали в фокальной плоскости) диапазон фотографируемого спектра может быть увеличен до 7100 \AA за счет фиксации четвертой строчки в видимой области (второй порядок, дисперсия $9,4 \text{ \AA/мм}$).

По качеству изображения спектра прибор СТЭ-1 не уступает спектрографам ДФС-8 и ДФС-13 (решетка 600 штр./мм , первый порядок). Хорошее разделение линий можно видеть на рис. 23—25,

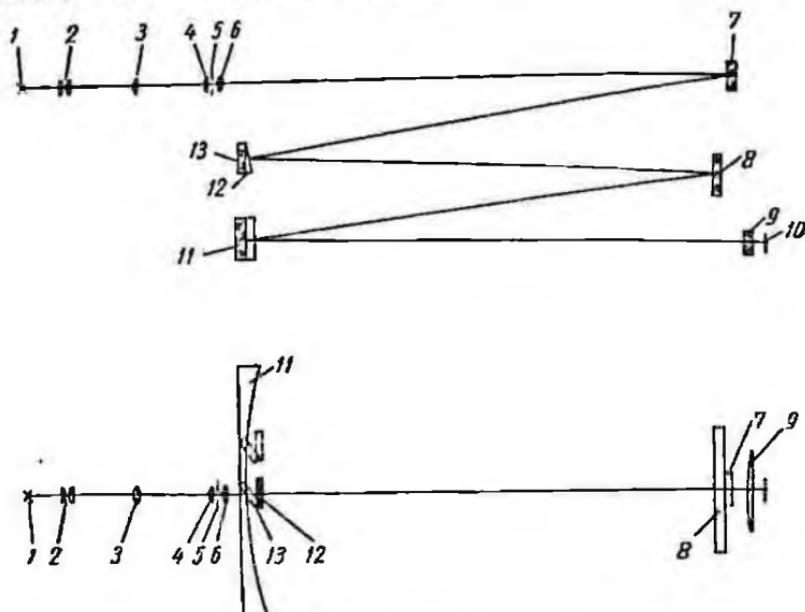


Рис. 22. Оптическая схема спектрографа СТЭ-1 (вид сбоку и сверху).

1 — источник света; 2, 3, 4 — линзы конденсорной системы; 5 — входная щель; 6 — цилиндрическая линза; 7 — коллиматорное зеркало; 8 — плоское зеркало; 9 — линза для исправления кривизны поля (при фиксировании спектра на фотопластинку); 10 — фотопластинки; 11 — зеркало камеры; 12 — призма; 13 — дифракционная решетка.

где соответственно изображен участок спектра в области $2597—2630 \text{ \AA}$ (дисперсия $3,8 \text{ \AA/мм}$, пятый порядок), в области $3100—3143 \text{ \AA}$ (дисперсия $4,7 \text{ \AA/мм}$, четвертый порядок), в области $3992—4050 \text{ \AA}$ (дисперсия $6,4 \text{ \AA/мм}$, третий порядок).

Спектрограф СТЭ-1 кроме решетки 600 штр./мм для работы в ультрафиолетовой области имеет сменную решетку 300 штр./мм для работы в видимой и инфракрасной частях спектра. И в этом случае разделение порядков осуществляется призмой (стеклянной), что позволяет также тремя строчками фиксировать диапазон спектра $4500—9000 \text{ \AA}$ при дисперсии соответственно каждой строчке: $7,6 \text{ \AA/мм}$ — пятый порядок; $9,4 \text{ \AA/мм}$ — четвертый порядок; $12,8 \text{ \AA/мм}$ — третий порядок. Смена оптики выполняется поворотом рычага снаружи прибора.

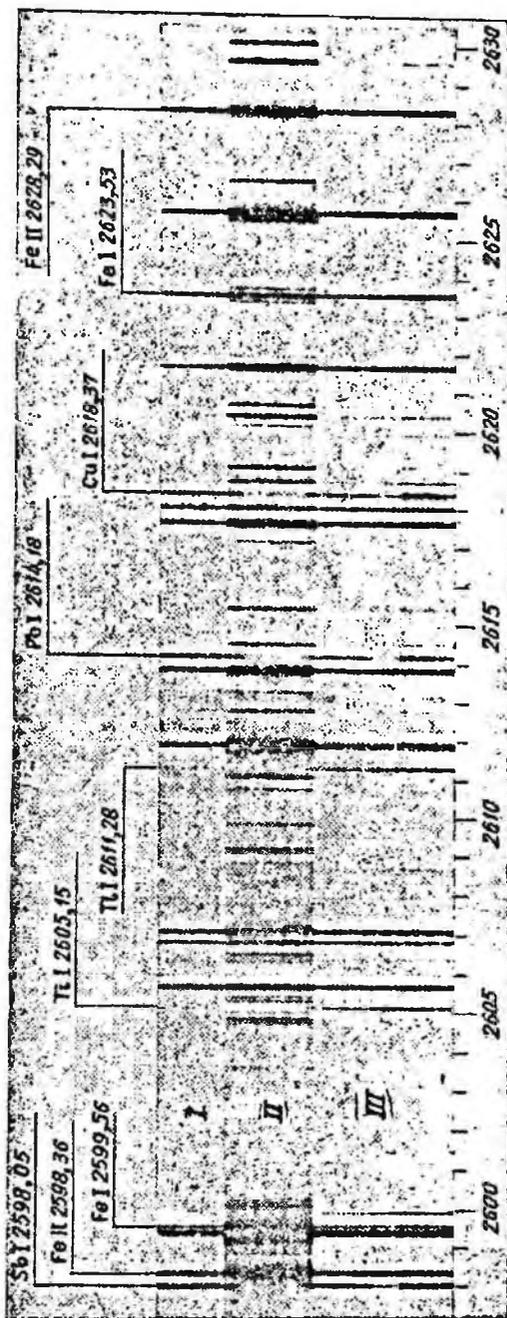


Рис. 23. Участок спектра 2597—2630 Å с дисперсией 3,8 Å/мм.
 Здесь и на рис. 24—25: усиленно 20; спектры: I — пробы (гранита); II — железа, III — пробы, полученной при разных режимах возбуждения спектра.

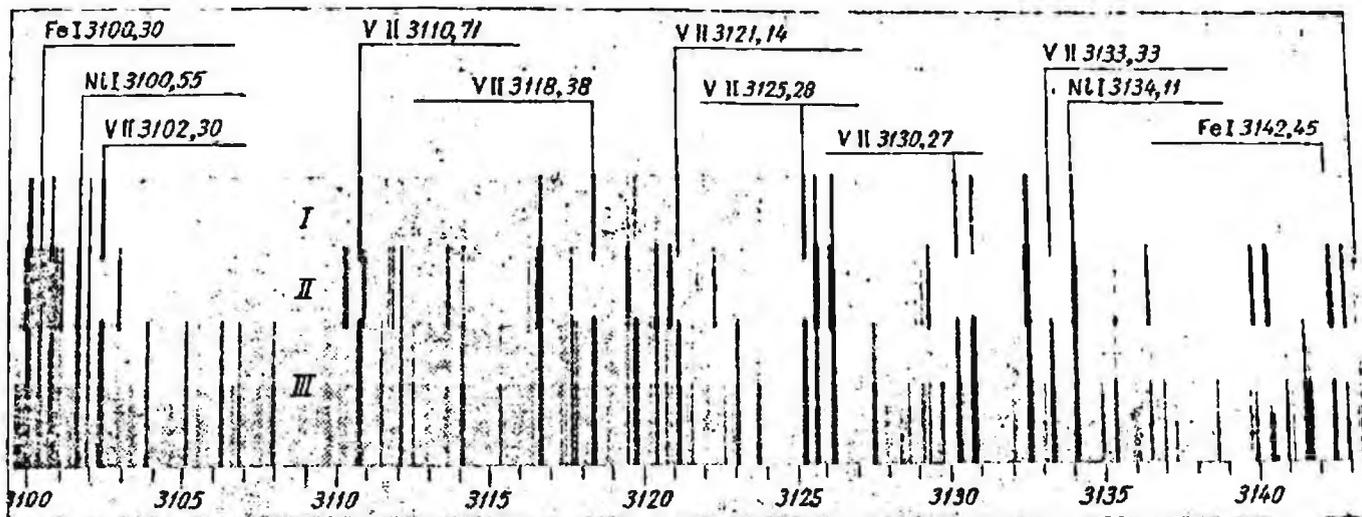


Рис. 24. Участок спектра 3100—3143 Å с дисперсией 4,7 Å/мм.

5 Занков 331.

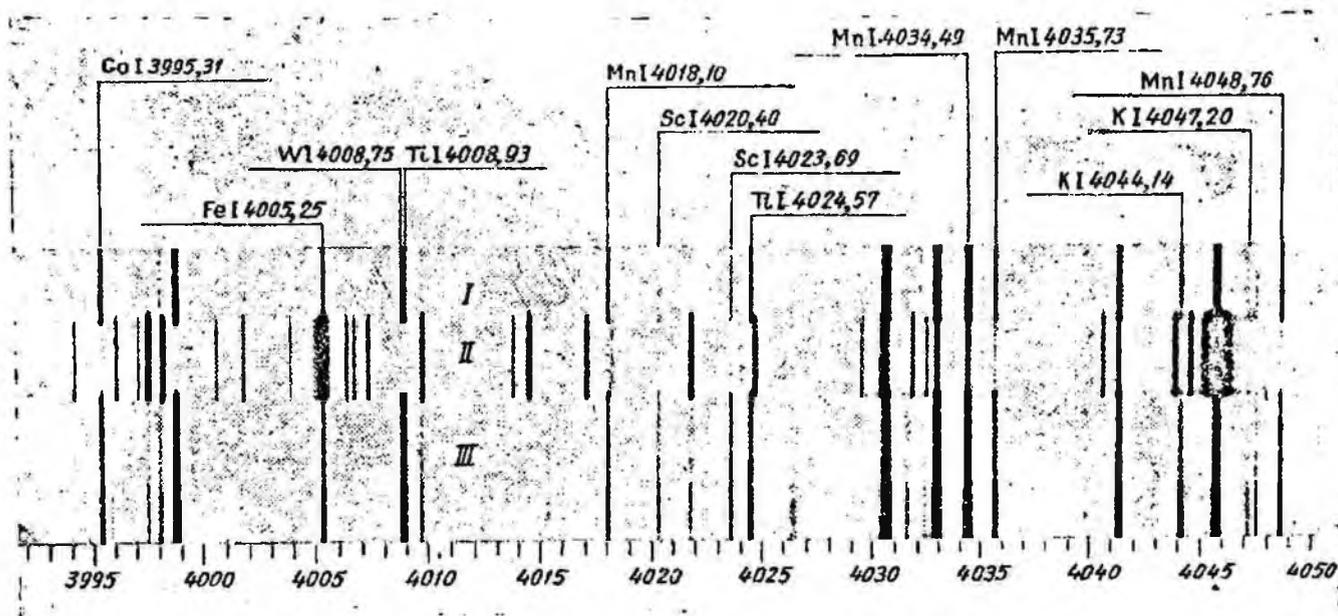


Рис. 25. Участок спектра 3982—4050 Å с дисперсией 6,4 Å/мм.

§ 4. ОСВЕЩЕНИЕ ЩЕЛИ СПЕКТРОГРАФА

Вид спектра и его яркость в значительной степени зависят от способа освещения входной щели спектрографа. При количественном и приближенно-количественном спектральном анализе чаще всего применяют равномерное освещение щели спектрографа от источника возбуждения спектра. При таком способе освещения интенсивность всех линий и фона спектра не изменяется по его высоте и поэтому неизбежные неточности вывода фотометрируемых участков линий и фона по высоте на входную щель микрофотометра не вводят дополнительных ошибок в результат фотометрирования.

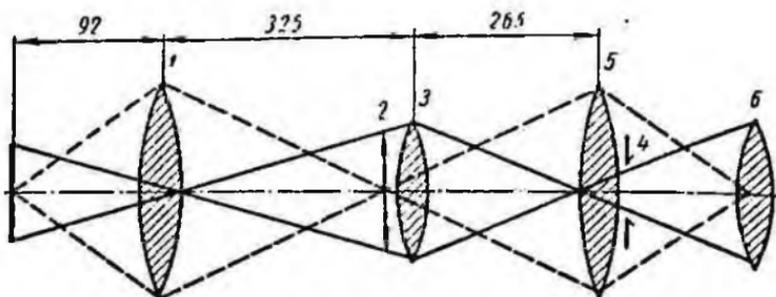


Рис. 26. Трехлинзовая система освещения щели спектрографа.

Освещение щели источником света, расположенным на оптической оси спектрографа достаточно далеко от щели, обеспечивает наилучшую равномерность освещения, однако при этом редко удается получить необходимую яркость спектра из-за неполного использования светосилы спектрографа. Поэтому между источником и щелью обычно устанавливают конденсирующие линзы, увеличивающие яркость спектра за счет более полного использования светосилы аппарата.

Наиболее употребителен трехлинзовый конденсор (рис. 26), прилагаемый к большинству спектрографов, который обеспечивает достаточно равномерное освещение щели спектрографа по высоте и, при правильной установке линз, хорошее заполнение светом оптической системы спектрографа.

Линза 1 (Ф-75) с фокусным расстоянием 75 мм дает изображение источника на диафрагме 2, которая экранирует свет, идущий от электродов и приэлектродных участков дуги. Линза 3 (Ф-150 Уф-акромат) с фокусным расстоянием 150 мм дает изображение поверхности линзы 1 на щели спектрографа. Так как все точки поверхности одинаково освещены светом, идущим от всех точек источника возбуждения, то и щель оказывается равномерно освещенной всеми участками этого источника, за исключением тех, которые закрыты диафрагмой 2; линза 3, кроме того, повышает светосилу всей системы.

Нужно иметь в виду, что при наличии на поверхности линзы 1 дефектов не следует резко фокусировать ее на щель, так как щель

может оказаться в результате этого неравномерно освещенной. Это особенно важно при работе со ступенчатыми ослабителями, помещающимися перед щелью.

Линза 5 (Ф-275) с фокусным расстоянием 275 мм, расположенная непосредственно перед щелью 4, устраняет выцветывание лучей в системе с таким расчетом, чтобы было равномерно заполнено все отверстие объектива коллиматора 6.

Трехлинзовая система, обеспечивая равномерное освещение щели спектрографа всеми участками источника света, вырезаемыми диафрагмой, усредняет колебания интенсивности линий определяемых элементов, которые получаются за счет неравномерного поступления этих элементов в межэлектродное пространство. Таким образом,

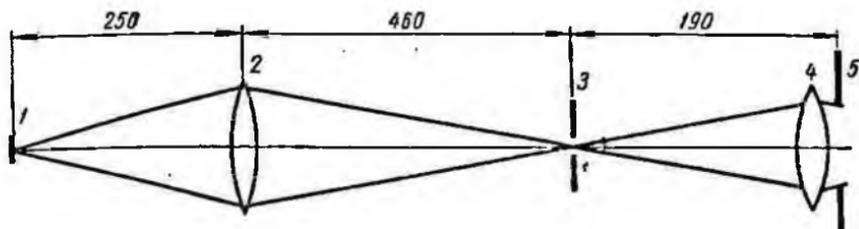


Рис. 27. Двухлинзовая система освещения щели спектрографа.

1 — дуга; 2 — линза Ф-160; 3 — диафрагма; 4 — линза насадная; 5 — щель.

значительно повышается воспроизводимость результатов анализа проб. Трехлинзовая система позволяет просто и точно устанавливать источник света на продолжении оптической оси спектрографа и устраняет попадание в прибор излучения концов электродов. Равномерное освещение щели, достигаемое с помощью этой системы, позволяет с успехом применять методики анализа со ступенчатыми и другими ослабителями, которые устанавливаются непосредственно перед щелью аппарата.

При работе с комплектом конденсоров, прилагавшимся к спектрографу ИСП-28 (ИСП-30), можно также применять упрощенную систему освещения щели (рис. 27).

Линза Ф-160 с фокусным расстоянием 160 мм дает изображение источника на диафрагме, которая экранирует свет, идущий от электродов и приэлектродных участков дуги. Линза Ф-275 с фокусным расстоянием 275 мм в специальной насадке надевается непосредственно на корпус щели спектрографа и служит для устранения выцветывания.

Для полного использования светосилы спектрографа и получения хорошего качества спектра важно, чтобы все линзы осветительной системы (трехлинзовой или другой), а также источник света находились на оптической оси спектрального аппарата.

Для выполнения этого условия при работе с трехлинзовым конденсором, убрав линзы 1 и 3 (рис. 26), устанавливают источник

света на оптической скамье на расстоянии 672 мм от щели и выводит его на оптическую ось спектрографа одним из способов, описанных в § 3. Затем, установив на оптической скамье линзу I вблизи источника в положении, обеспечивающем четкое изображение источника в плоскости щели, перемещают линзу в вертикальной и горизонтальной плоскостях до тех пор, пока середина изображения не совпадет с центром крышки щели. После этого устанавливают линзу 3 на расстоянии 265 мм от щели и, отодвинув линзу I на 92 мм от источника света, регулируют ее положение так, чтобы центр изображения источника совпал с центром диафрагмы на линзе. При этом на крышке щели получится равномерный светлый кружок (изображение линзы I), центр которого должен совпадать с серединой крышки щели. При другой системе конденсоров поступают аналогично, учитывая лишь соответствующие расстояния источника и линз от щели.

В качестве источника света при юстировке конденсоров лучше всего пользоваться дугой переменного тока между заостренными угольными электродами при расстоянии между ними 2—3 мм и силе тока 2—3 а.

В ряде случаев, особенно для повышения чувствительности некоторых методик приближенно-количественного спектрального анализа, применяется непосредственная фокусировка изображения дуги на щель спектрографа. В этих случаях целесообразно пользоваться конденсором Ф-75 с фокусным расстоянием 75 мм, установленным на расстоянии примерно 300 мм от щели. Фокусируя источник на щель визуально, не следует забывать, что обычный ахроматический конденсор дает изображение в ультрафиолетовом свете ($\lambda = 2800 \text{ \AA}$) несколько ближе к фокусирующей линзе (10—12%). Поправку на это следует вносить, если необходимо очень резко сфокусировать какой-нибудь участок источника на щель спектрографа.

Непосредственно перед щелью спектрографа устанавливается диафрагма, ограничивающая высоту щели и соответственно высоту изображения спектра на фотографической пластинке. Обычно высота отверстия диафрагмы равняется 0,8 мм, что при увеличении спектрографа ИСП-30 в 1,2 раза приводит к получению фотографий спектров высотой 1 мм. Это обеспечивает возможность последовательного фотографирования на одной фотопластинке до 80 спектров проб.

В диафрагмах, прилагаемых к спектрографу ИСП-30, такой размер ограничителя щели предусмотрен. В диафрагмах обычно вырезается, как это показано на рис. 28, до шести отверстий, расположенных ступенчато.

Передвигая диафрагму, можно последовательно устанавливать отверстия перед щелью и фотографировать через них спектры проб. В этом случае на фотопластинке получается ряд расположенных друг под другом спектров, соприкасающихся своими краями.

Передвижение указанной диафрагмы производится при неподвижной кассете, что исключает опасность взаимного сдвига спектров и, следовательно, облегчает сопоставление линий в спектрах. При

раздельном фотографировании спектров удобно также использовать диафрагму, предложенную М. М. Клером [1952]. Эта диафрагма позволяет достаточно просто раздельно фотографировать спектры легко- и трудноплетучих элементов пробы, а также полный спектр

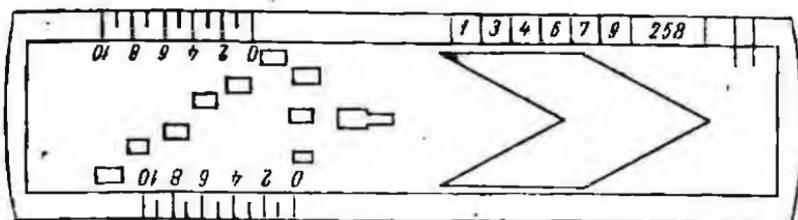


Рис. 28. Диафрагма с фигурными вырезами.

пробы через спупенчатый (логарифмический) сектор или ослабитель для приближенно-количественной оценки содержания определяемых элементов. Она имеет ряд определенно расположенных вырезов, позволяющих фотографировать спектр пробы при разных режимах его возбуждения (рис. 29).

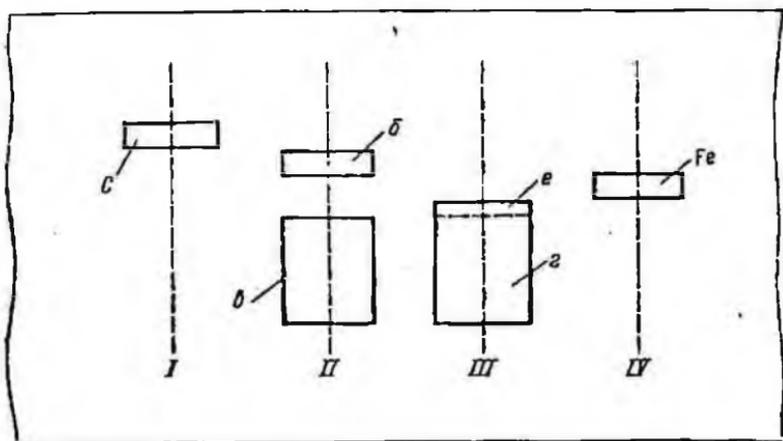


Рис. 29. Диафрагма (по М. М. Клеру) для дифференцированного фотографирования спектров пробы, железа и угольных электродов.

Вырез *C* предназначен для фотографирования спектра угольных электродов (для проверки их чистоты) при положении шторки *I*. В положении шторки *II* через вырезы *б* и *в* фиксируется спектр легкоплетучей части пробы (сила тока 10 *a*). Не прерывая разряда дуги, передвигают шторку в положение *III* (вырез *г*) и производят полное испарение оставшейся части пробы (сила тока 20—30 *a*). При этом закрывается участок щели на уровне выреза *б* и дополнительно освещается участок щели через вырез *е*. Участок щели ниже выреза *е*

освещается в процессе всей экспозиции. Спектр железа фотографируется через вырез Fe при положении шторки IV. Таким образом, шторка позволяет изменением положения вырезов строго фиксировать один под одним спектры пробы, угольных электродов и железа. Последнее часто необходимо при интерпретации спектрограмм [Приближенный количественный спектральный анализ . . ., 1959].

Перемещение вырезов шторки позволяет получить спектрограмму, где верхняя часть фиксирует спектр за время возбуждения не более одной минуты при слабом токе, нижняя — за время полного испарения при слабом и увеличенном токе, а средняя часть (узкая полоска) фиксирует спектр после первой минуты. Последовательность испарения пробы в дуговом разряде переменного или постоянного тока составляет неотъемлемую часть методики полного анализа по одной спектрограмме (см. гл. IV) и является существенным вспомогательным приемом при определении аналитических линий исследуемых элементов [Клер, 1952].

§ 5. МИКРОФОТОМЕТРЫ

При количественном спектральном анализе с фотографической регистрацией (см. гл. VI) необходимо измерять плотности почернения (S) спектральных линий и фона на спектрограммах. (По определению, $S = \log i/i_0$, где i — световой поток, проходящий сквозь площадь, ограничивающую освещавшийся участок фотоэлемента; i_0 — поток, проходящий сквозь такую же площадь на неосвещавшемся ее участке). Для измерения плотностей почернения ЛОМО выпускает два типа микрофотометров: нерегистрирующий МФ-2 и регистрирующий МФ-4.

Регистрирующий микрофотометр МФ-4 отличается от МФ-2 тем, что величина фототока, получающегося при перемещении изображения линии по щели фотоэлемента записывается в виде спектрограммы. Для этого используется тонкий луч света, отражающийся от зеркала гальванометра и направляющийся затем на фотоэlement, помещенную в кассету в верхней части прибора. Кассета с пластинкой и столик, на котором помещается фотометрируемая спектрограмма, перемещаются синхронно специальным моторчиком, причем соотношение их скоростей и, следовательно, масштаб по абсциссе спектрограммы регулируется специальным устройством.

Работа на микрофотометре значительно упрощается, если после несложных изменений в конструкции прибора на выходе его устанавливаются потенциометр ЭПН-09 [Соколова, 1964; Бурмистров, Недлер, 1965].

При фотометрировании спектрограмм на МФ-2 и МФ-4 очень важно точно фокусировать фотометрируемую линию на входную щель фотоэлемента. Неточность фокусировки может привести к существенному увеличению ошибки фотометрирования, обычно не превышающей 1—1,5%.

При фотометрировании линий с плотностью почернения $S \geq 1,5$ следует по возможности уменьшать ширину щели микрофотометра для снижения интенсивности рассеянного света в фотоэмульсии, попадающего сквозь щель на фотоэлемент. В случае фотометрирования очень слабых линий ($S_{\text{линии}} - S_{\text{ф}} \leq 0,03$) большое значение имеет выбор ширины щели. Учитывая возрастающее при этом влияние помех со стороны близлежащих линий других элементов и неразрешенных молекулярных полос, желательно пользоваться щелью минимально возможной ширины. Опыт показывает, что при работе на обычных фотопластинках можно без ущерба для точности измерения применять щель шириной 50 мк. Увеличение ошибки фотометрирования за счет микро неоднородностей фотоэмульсии компенсируется увеличением отношения интенсивности линии к интенсивности фона, на котором она измеряется.

К сожалению, из-за недостаточной чувствительности гальванометров и селеновых фотоэлементов редко удается пользоваться щелью уже 100 мк. По этой причине иногда замещают селеновый фотоэлемент фотоумножителем или фотоэлементом с соответствующим усилителем.

Часто из-за неправильно подобранного шунтирующего сопротивления гальванометра последний с некоторым запаздыванием регистрирует минимум фототока, соответствующий прохождению линии по щели фотоэлемента, и искажает его величину. Для устранения этого дефекта необходимо уменьшить шунтирующее сопротивление, хотя это и приводит к некоторому снижению чувствительности гальванометра.

Осветительная лампа микрофотометра, как правило, питается от стабилизатора напряжения, включаемого в осветительную сеть. При этом иногда наблюдается изменение показаний гальванометра при отсутствии перемещения спектрограммы. Это может быть связано с неполным использованием мощности стабилизатора осветительной лампы. В таких случаях целесообразно включить параллельно лампе дополнительное нагрузочное сопротивление.

§ 6. ПРИБОРЫ ДЛЯ ПИТАНИЯ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА ПРИ ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

Источникам света в эмиссионном спектральном анализе служат устройства, превращающие пробу в газообразное состояние и одновременно возбуждающие спектры определяемых элементов. Так как горные породы, минералы и руды, как правило, являются непроводниками, то источником света не может быть электрическая дуга или искра между электродами, изготовленными из анализируемого объекта, как это делается при спектральном анализе металлов.

При спектральном анализе непроводящих веществ в качестве источника света чаще всего применяется электрическая дуга между угольными электродами, в одном из которых делается углубление для размещения в нем анализируемой пробы. За последнее время

порошкообразные пробы стали также часто вводить вдуванием потоком воздуха в горизонтальную дугу.

В первом варианте используется дуга как постоянного тока 120—220 в, 6—25 а, так и переменного тока с теми же параметрами. Дуга постоянного тока обычно обеспечивает несколько большую чувствительность обнаружения, однако уступает дуге переменного тока по воспроизводимости результатов анализа. Очень редко в качестве источника света используется искра между таблеткой, спрессованной из порошкообразной пробы с добавкой графита или порошка меди, и подставным медным или графитовым электродом. В 60-х годах для спектрального анализа микроалюминидных проб стали применять плазменные источники света (плазмотроны).

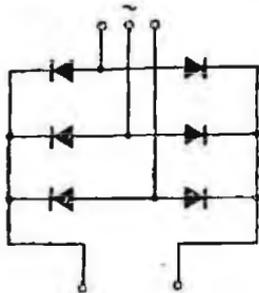


Рис. 30. Схема полупроводникового выпрямителя.

Для питания дуги постоянного тока в полевых условиях иногда приходится пользоваться генераторами постоянного тока. Значительно чаще в распоряжении спектроскописта имеется переменный ток, который может быть преобразован в постоянный с помощью ртутных или полупроводниковых выпрямителей.

Электрическая дуга имеет падающую характеристику $U = f(I)$ и поэтому при отсутствии в цепи необходимого омического сопротивления горит недостаточно устойчиво. Для устойчивой работы ее включается балластное сопротивление, которым обычно служит реостат, одновременно позволяющий регулировать силу тока в цепи. Наиболее удобны реостаты, выпускаемые заводами «Электросила» (66 ом, 30 а) и «Реостат» (В. Луки).

К сожалению, в настоящее время еще не налажен массовый выпуск полупроводниковых выпрямителей, удобных для спектральных лабораторий. Такой выпрямитель, однако, может быть собран на основе кремниевых диодов ВКД-200, выпускаемых заводом Геоприборцветмет (Москва), по схеме, изображенной на рис. 30.

Для питания дуги переменного тока, которая в основном применяется в лабораториях геологических предприятий, используются специальные генераторы. Отечественная промышленность выпускает генератор ДГ-2, сменивший известные ПС-39 и ДГ-1. Генератор включается в сеть переменного тока (127 или 220 в) и при включении дополнительного реостата может использоваться при работе с токами до 25 а. Так как собственные реостаты ДГ-2 не рассчитаны на длительную работу при силе тока более 10 а, то регулировку тока следует производить только дополнительным реостатом, полностью введя внутренние реостаты. Для этого вращают ручку реостата дуги в сторону уменьшения тока дуги до предела и оставляют ее на все время работы в этом положении.

Генератор дуги ДГ-2 снабжен высокочастотным активизатором по схеме Свентицкого, поддерживающим работу дуги при малых силах тока. Во избежание перегрева высоковольтного трансформатора не следует подавать на него большую силу тока (регулировка ручки реостата трансформатора). Принципиальная схема генератора описана в гл. II.

Генератор ДГ-2 помимо обычной активизированной дуги переменного тока может создавать между электродами низковольтную искру, которая часто используется вместо высоковольтной, получаемой от специального генератора ИГ-3. Для этого с помощью

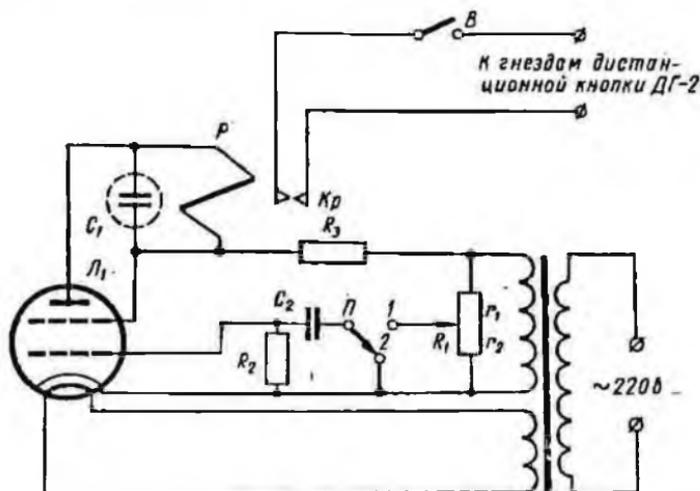


Рис. 31. Реле времени для контроля экспозиции.

L_1 — лампа 6П6 или 6П3; P — реле; C_1 — электролитический конденсатор 20 мкф; B — выключатель; C_2 — конденсатор 5 мкф; R_1 — потенциометр 100 ком; R_2 — сопротивление 5 Мом; K_p — контакты реле, включающего магнитный пускатель генератора дуги; Π — коммутатор; R_3 — ограничительное сопротивление 5 ком; r_1 и r_2 — плечи потенциометра; 1, 2 — контакты коммутатора.

переключателя параллельно обычной шунтирующей емкости (10 мф) вводится дополнительная емкость (40 мф). Этот вид разряда, однако, редко используется при анализе минеральных проб.

Генератор ДГ-2 может быть применен и для работы с плазменным источником света (плазмотроном) небольшой мощности.

В ряде случаев вместо дуги между угольными электродами применяется сильноточная дуга между медными электродами. Во избежание оплавления концов этих электродов необходимо периодически выключать дугу. Для этого в цепь первичной обмотки трансформатора, питающего контур активизирующей искры генератора ДГ-2, включается прерыватель (см. § 4, гл. VII).

Контроль времени горения дуги по секундомеру не всегда обеспечивает одинаковую продолжительность фотографирования спектра и отвлекает внимание лаборанта во время работы. Поэтому

целесообразно применять автоматический контроль экспозиций, например реле времени (рис. 31).

Реле работает от сети переменного тока напряжением 220 в. Через 2—3 мин после подачи питания реле включается в сеть при разомкнутом выключателе B . Через лампу L_1 потечет ток, и контакты реле K_1 разомкнутся. После этого следует замкнуть выключатель B .

Для включения дуги переключатель II ставят в положение 1, замыкая цепь конденсатора C_2 на потенциометр. В этом положении конденсатор C_2 заряжается до потенциала, задаваемого соотношением плечей потенциометра r_1 и r_2 . Затем переводят ручку переключателя в положение 2, отрицательный потенциал с конденсатора C_2 при этом подается на управляющую сетку лампы. Лампа будет мгновенно заперта; анодный ток прекратится, и реле P замкнет контакты K_2 , включив дугу. Дуга будет гореть до тех пор, пока конденсатор C_2 не разрядится и через лампу не пойдет анодный ток, который заставит сработать реле P . Продолжительность разрядки конденсатора C_2 является, таким образом, временем горения дуги.

Это время регулируется переменным сопротивлением, которое задает величину заряда конденсатора C_2 . Конденсатор C_1 служит для сглаживания анодного тока, поступающего на реле. Реле, сконструированное по указанной схеме, дает возможность регулирования времени горения дуги от 15 до 55 сек.

ОСНОВНЫЕ ОПЕРАЦИИ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

§ 1. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА И СХЕМА ОПЕРАЦИЙ

В зависимости от способа подготовки проб к анализу и приемов оценки интенсивности спектральных линий методики анализа можно разделить на приближенно-количественные (полуколичественные) и количественные*. Ниже приведены схемы операций при приближенно-количественном и количественном методах анализа. Сравнение их позволяет сделать заключение об особенностях каждого из методов.

Схема операций при приближенно-количественном спектральном анализе
порошковых проб



* Некоторые замечания, относящиеся к метрологии спектрального анализа, используемого в геологии, приведены в гл. V.

Схема операций при количественном спектральном анализе



Роль отдельных операций, представленных на схемах, и относительные затраты труда и времени на их выполнение зависят от вида методики, способов фотометрирования линий и степени механизации и автоматизации аналитической работы. В табл. 5 приведены сравнительные данные по затрате времени на различные операции для некоторых методик количественного спектрального анализа, полученные в спектральной лаборатории Иргиредмета.

Некоторые из операций, показанных на схемах, являются более важными, другие второстепенными, но любая из них вносит свой вклад в общую погрешность определений, характеризующую точность анализа в целом. Развитие спектрального анализа и совершенствование частных методик определения отдельных элементов в различных материалах основано на изучении этих операций, выявлении закономерностей, играющих решающую роль при их проведении, и использовании этих закономерностей при управлении ходом операции и в выборе оптимальных условий анализа.

ТАБЛИЦА 5

Относительная затрата времени на производство определений различных элементов *

Операция	Одновременное определение In, Ge, Ga, Tl, Cd с вращающимся электродом		Определение Nb, Zr, Sc и др. полным испарением		Определение лития		Одновременное определение K, B, Ca		Фотоэлектрическое определение Li в горных породах	
	сек	%	сек	%	сек	%	сек	%	сек	%
Взвешивание проб и буферной смеси	60	8,0	60	14,6	60	18,2	60	12	60	25
Перемешивание проб с буферной смесью	30	4,0	30	7,3	90	9,1	30	6	30	12,5
Подготовка электродов	60	8,0	20	4,9	20	6,0	20	4	—	—
Регистрация спектров	240	32,0	180	43,8	120	36,4	240	48	30	12,5
Фотопроект	36	4,6	55	13,4	35	10,6	50	10	—	—
Фотометрирование	120	16,0	25	6,1	25	7,6	40	8	—	—
Расчеты	205	27,4	40	9,8	40	12,1	60	12	120	50
Общее время, затраченное на одну пробу	750		410		330		500		240	
Количество проб (за 6 ч), сделанных бригадой из двух аналитиков	26		48		60		39		82	

* Для истирания проб используется вибрационная эксцентриковая мельница.

§ 2. ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

Количественные методики анализа. Сравнительно большая неоднородность таких материалов, как минералы, горные породы, рыхлые образования и другие геологические пробы, определяет повышенные требования к отбору аналитической навески, соответствующей среднему составу исследуемого образца. Поэтому, если определение основано на полном испарении материала из канала угольного электрода, то подготовка проб состоит, как правило, из следующих операций.

1. Измельчение проб до $-0,074$ мм (200 меш).
2. Отбор вычерпыванием от измельченного материала навески несколько грамм и дополнительное истирание этой навески.

3. Отбор аналитической навески (0,05—0,1 г) вычерпываемым не менее чем из 10 мест.

4. Перемешивание и дополнительное истирание этой навески с буферной смесью.

Если определяемый элемент более равномерно распределен в пробе и его концентрация достаточно высока (больше 0,1—0,5%), то операция 2 может быть исключена. В случае анализа концентратов или чистых металлов, когда содержание элемента выходит за пределы рабочего интервала концентраций, применяется предварительное разведение проб «пустой» породой (т. е. породой, не содержащей анализируемых элементов) в 5—10 раз.

От измельченных и отобраных проб берутся на аналитических или торсионных весах навески для разбавления буферной смесью. Для повышения точности определений желательнее, чтобы размер навески был не менее 50 мг. Предварительно готовится 50—100 г буферной смеси, если анализ ведется путем испарения проб из канала электрода, и 200—300 г ее при непрерывном введении в разряд больших навесок. Эталоны готовятся к анализу так же, как и пробы, только в больших количествах. После израсходования буферной смеси и приготовления новой нужно проводить подготовку эталонов заново, смешивая их с вновь составленной буферной смесью. Этим исключается влияние небольших изменений в составе смеси, которые могут произойти при ее приготовлении.

Отбор навески буферной смеси может производиться с помощью дозатора (рис. 32), позволяющего осуществить проведение этой операции по сравнению со взвешиванием на аналитических весах. Дозатор состоит из цилиндра 2, внутри которого помещены гильзы 1 и поршень со штоком 4. Пружина 3 обеспечивает постоянное усилие при дозировке; другая пружина 5 удерживает поршень при движении гильзы в крайнем верхнем положении и возвращает поршень в исходное положение после нажима на шток. Для взятия навески дозатор, удерживая его за корпус, погружают вертикально в выровненный слой буферной смеси, толщина которого в 1,5—2 раза больше высоты гильзы, и нажимают до упора. При этом буферная смесь поступает в гильзу и, уплотняясь, заполняет ее. Степень уплотнения определяется упругостью пружины 3. Заполненный смесью дозатор выпимают, и излишек смеси удаляют с краев лезвием ножа. Затем нажимом на шток выталкивают отмеренную порцию смеси. Дозаторы могут быть изготовлены для разных количеств смеси, в зависимости от степени разведения проб, и с различными объемами гильзы. Применение дозаторов значительно сокращает время подготовки проб, заметно не снижая точности анализа. Воспроизводимость отбираемых навесок характеризуется квадратичным отклонением, равным 1—1,5% [Кузнецов, 1966].

Для перемешивания проб с буферной смесью применяют вибрационную эксцентриковую мельницу, описанную М. И. Ароновым [1959] и усовершенствованную Ю. И. Стахеевым (Иргипредмет). Общий вид (схема конструкции) эксцентриковой шариковой мель-

ницы показан на рис. 33. Проба измельчается и перемешивается в шести стаканчиках (помещенными в пих шариками 7). Стаканы, закрытые крышками 5, опираются на конические расточки в стальном диске 13. Замки 12 плотно прижимают крышки к стаканам п удер- живывают последние в гнездах корпуса 6. Во втулку диска запрессо- ван шарикоподшипник 3, сидящий на двух эксцентрических втулках 2 и 4. Внешняя эксцентрическая втулка 2 туго посажена в шарикоподшипниках,

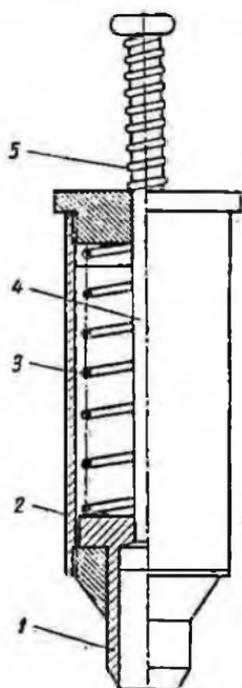


Рис. 32. Дозатор для буферной смеси.

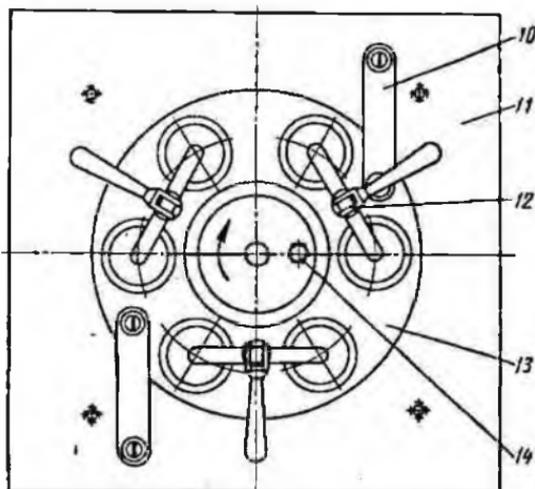
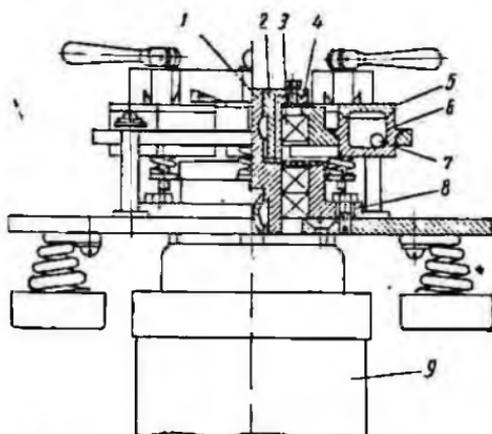


Рис. 33. Конструкция эксцентриковой шариковой мельницы для дотирания порошковых проб.

а внутренняя 4 связана шпоночным соединением с промежуточным валом 1, припимающим па себя механические нагрузки при работе мельницы. Промежуточный вал вращается на двух шарикоподшипниках, запрессованных во фланец 8, который закреплен на плите — основании мельницы 11. Диск 13 связан с основанием мельницы 11 двумя резиновыми лентами 10, поэтому он не увлекается

во вращение вместе с валом, а совершает круговые колебания. Амплитуда колебаний мельницы может меняться от 0 до 5 мм путем взаимного поворота эксцентрических втулок, которые после установки нужного эксцентриситета связываются болтом 14.

Мельница приводится в движение трехфазным асинхронным электромотором 9 мощностью 0,6 квт, развивающим 2800 об/мин. При круговых колебаниях дна и связанных с ним стаканов возникают большие ускорения, под их воздействием шарики перемещаются по внутренним поверхностям стаканов, интенсивно измельчая и перемешивая пробы. Стандартные размеры стаканов позволяют обрабатывать порцию порошка весом от 0,2 до 1,5 г за короткое время (30—60 сек в зависимости от твердости материала).

Подготовка проб упрощается, если применяется введение их в разряд с помощью вращающегося электрода или воздушной струи. В этом случае размер аналитической навески увеличивается до 1—2 г и она непосредственно может быть отобрана от исходного материала пробы, измельченного до 150—200 меш. Но и при этих способах анализа остается в силе требование возможно тонкого измельчения пробы, так как полнота испарения ее в разряде в значительной степени зависит от крупности частиц. Выполнение этого требования особенно необходимо при введении проб в разряд воздушной струей. В соответствии с этим подготовка проб для анализа состоит из следующих этапов.

1. Измельчение исходной пробы до 150—200 меш.
2. Отбор навески для анализа 1—2 г.
3. Перемешивание и дополнительное истирание пробы с буферной смесью.

Сравнительно большая неоднородность распределения элементов в анализируемых материалах ставит результаты определений в зависимости от качества подготовки образцов и отбора пробы. Ошибки, связанные с отбором проб, имеют существенное значение при малых концентрациях определяемых элементов (ниже 0,01%). В качестве примера в табл. 6 приводятся ошибки пробоотбора, рассчитанные по формуле [Лопчих, Райхбаум, 1964а]

$$v_c = 10 \sqrt{\frac{C_1}{C} \cdot \frac{da^3}{p}}, \% \quad (19)$$

ТАБЛИЦА 6

Ошибки пробоотбора для навески 50 мг
(средний размер частиц в пробе 0,005 мм (~300 меш))

Определяемые элементы	Ошибки, %, при концентрации элемента			
	1%	0,10%	0,01%	0,001%
Бериллий в смеси бериллия и кварца	0,13	0,42	1,33	4,2
Цирконий в смеси циркония и кварца	1,28	3,9	12,8	39,0
Свинец в смеси галенита и кварца	3,75	11,4	37,5	114,0

где p — величина навески для анализа; C_1 и C — концентрация элемента в содержащих его зернах и анализируемом материале, %; a — размер частиц в пробе; d — плотность частиц.

Эта формула применима для небольших содержаний анализируемого элемента и при условии, если он концентрируется в зернах одного типа.

На рис. 34 показана величина ошибки, связанной с неоднородностью распределения анализируемого элемента в пробе, при определении молибдена в рудах.

Все поступающие в лабораторию пробы прежде всего следует доводить до воздушно-сухого состояния, так как воспроизводимость анализа проб, содержащих воду, характеризуется ошибкой, в несколько раз большей, чем при анализе «безводных» материалов [Лопчих, 1964б]. Влажность проб приводит также к ослаблению интенсивности спектральных линий анализируемых элементов. Так, при влажности пробы, равной 2,5%, интенсивность линий свинца, цинка и меди уменьшается примерно на 40%.

Основные характеристики, рассмотренные нами при подготовке проб к количественному анализу, имеют не менее важное значение и для приближенно-количественных приемов анализа. В связи с определенной спецификой этих приемов анализа рассмотрим некоторые особенности подготовки проб при проведении металлометрических определений.

Приближенно-количественные методики анализа. Обычно при проведении поисковых работ в спектральную лабораторию поступают пробы, отобранные из рыхлых отложений, диаметр их частиц не превышает 3—5 мм. Всем пробам, поступающим в спектральную лабораторию, дается лабораторный номер, соответствующий последовательности их расположения на профиле. После регистрации в лабораторном журнале пробы подвергаются сушке, сокращению и измельчению. Эти операции производятся в соответствии с инструкциями по отбору и сокращению проб. Сокращенные и истертые пробы помещаются в бумажные пакеты стандартных размеров.

В экспедиционные лаборатории, удаленные от места производства геологических работ, пробы поступают в сокращенном виде, и подготовка проб к анализу упрощается.

Пробы, просушенные на солнце (летом), в сушильных шкафах или над очагом рассеиваются и сокращаются по схеме, приведенной в Инструкции . . . [1965].

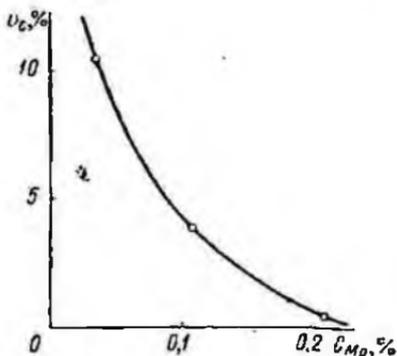
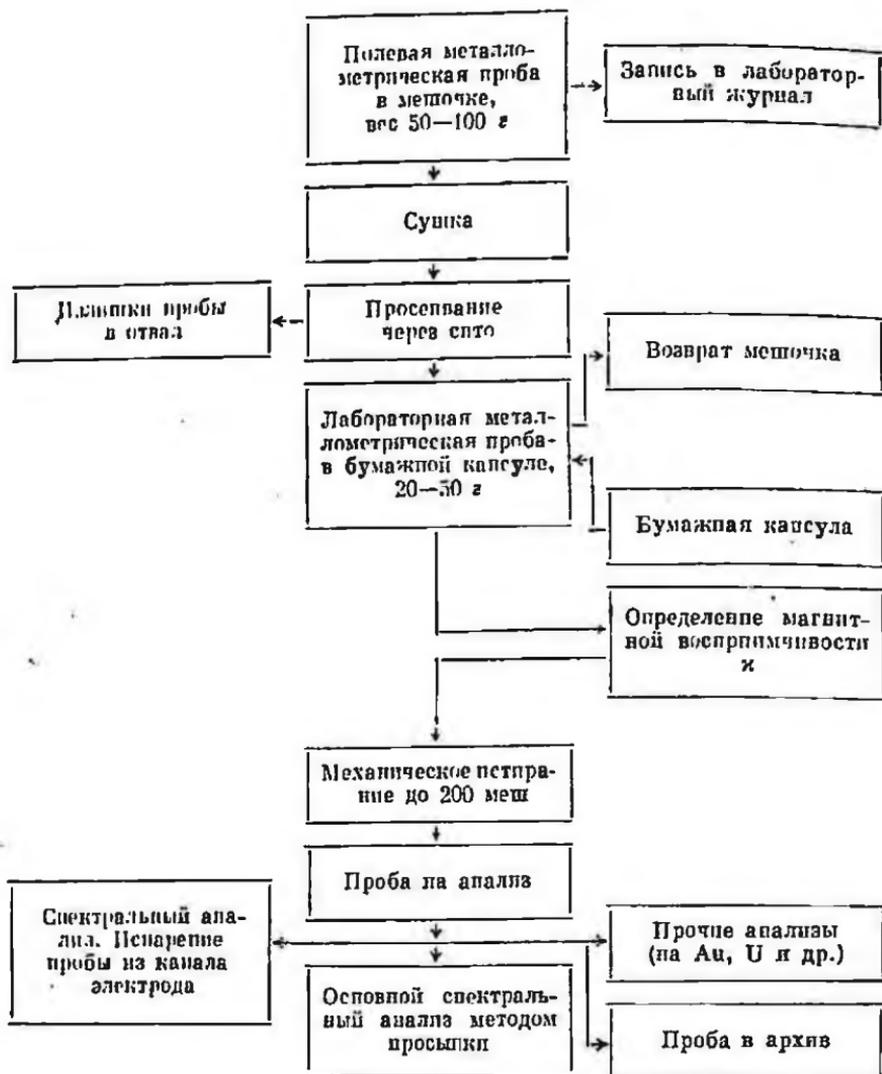


Рис. 34. Величина ошибки, характеризующая неоднородность проб при определении молибдена в сульфидных рудах путем испарения 20 мг пробы (образца) из канала угольного электрода.

Схема обработки проб



Конечный вес сокращенной пробы составляет 20—50 г. Проба такого размера дает возможность надежно охарактеризовать средний состав исходного материала. При подготовке проб основное внимание обращается на порядок и чистоту выполнения операций, устранение загрязнений и заражений материала.

Обработка проб производится в порядке их расположения на профиле, попадание материала из одной пробы в другую должно быть исключено. Для рассевания проб применяются сита с желез-

пой (стальной) сеткой. Использование сит с бронзовой и латуинной сеткой, а также сит, имеющих пайку, может привести к заражению материала медью, цинком, свинцом и оловом.

Пробы истираются в фарфоровых или агатовых ступках до 0,074 мм (200 меш). Нельзя применять без специальной очистки сита и ступки, использованные ранее при обработке штучных и бороздовых проб или приготовления эталонов. Ступки лучше всего очищаются истиранием в них чистого кварцевого песка. Не рекомендуется использовать старые ступки с истертой поверхностью, очистка которых затруднительна.

Согласно приведенной схеме перед механическим истиранием проб в стальных стаканах необходимо определить магнитную восприимчивость и металлометрических проб. При истирании проб

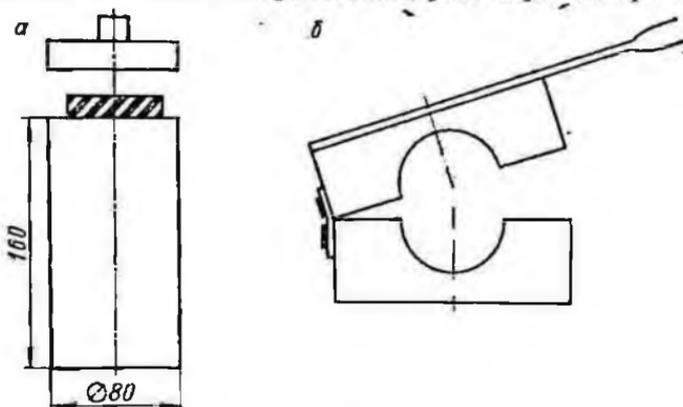


Рис. 35. Цилиндр для истирания проб (а) и тиски для заворачивания крышки (б).

в фарфоровых ступках последовательность этих операций не имеет значения.

Наиболее удачным вариантом решения задачи механизирования процесса истирания металлометрических проб следует считать использование вибрационного истирателя типа 75Б-ДР, выпускаемого производственным мастерским Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института механической обработки полезных ископаемых (Механобр). Проба весом до 50 г загружается в стальной стакан объемом 360 см³ (диаметр 58, длина 99 мм). Измельчение пробы производится с помощью стального ролика весом 1,2 кг (диаметр 45, длина 98 мм). Одновременно могут обрабатываться пробы в четырех стаканах, приводимых в движение от мотора мощностью 0,6 квт. Время истирания для кварца до крупности частиц — 0,05 мм составляет 4 мин.

Широко распространен также стержневой истиратель, предложенный Среднеазиатским геофизическим трестом. Проба для измельчения помещается в стержневую мельницу (ступку), имеющую форму полого цилиндра с отвинчивающейся крышкой (рис. 35). Для

герметичности между крышкой и цилиндром закладывается прокладка из толстой резины. При запычивании крышки удобно зажимать её тисками в деревянные тиски (рис. 35, б).

Для истирания пробы в цилиндр закладывается 3—5 стальных стержней диаметром 20 мм и длиной на 2—3 мм меньше внутренней длины мельницы. Цилиндры укладывают между вращающимся центральным и боковым валками истирателя, от которых вращение передается самим цилиндрам.

Е. М. Квятковским (1954), производившим методические исследования совместно с сотрудниками Забайкальской геофизической экспедиции, предложено несколько схем обработки проб, основанных на обогащении различных классов мелкой фракции делювия элемен-

Схема обработки проб при поисках сульфидных месторождений

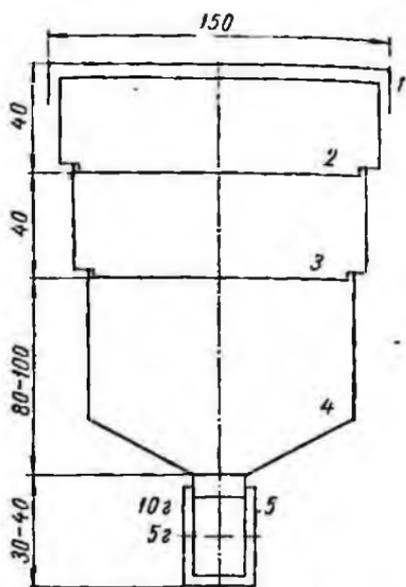
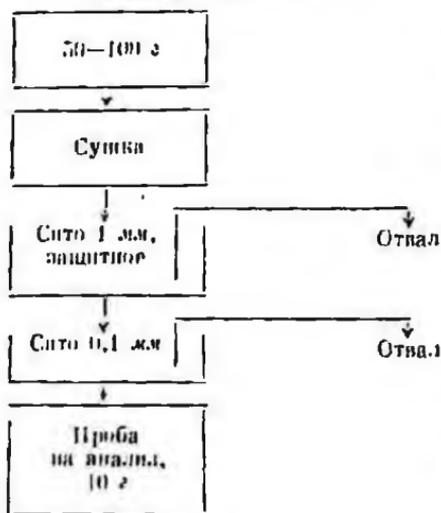


Рис. 36. Комплект сит для рассеивания проб.

1 — крышка; 2 — сито 1 мм; 3 — сито 0,1 мм; 4 — бункер; 5 — стакан плексигласовый.

тами, представляющими интерес при поисках. Согласно полученным данным можно считать, что мелкая фракция делювия (-3 мм) в среднем имеет следующее распределение частиц по крупности:

Класс, мм	Содержание, %
-3 ± 1	15
$-1 \pm 0,25$	15
$-0,25 \pm 0,1$	20
$-0,1$	50

Первой операцией при обработке материала является выделение одного из указанных выше классов из отобранной пробы путем рассеивания. Выбор этого класса производится на основании следующих заключений.

1. Подавляющее большинство элементов, которые в первичных рудах входят в состав сульфидных минералов (Сu, Pb, Zn, Mo, Ni, Co, Sb, As) при формировании элювиально-делювиальных ореолов рассеяния концентрируются в наиболее тонком классе ($<0,1$ м.м.).

2. Элементы, которые в первичных рудах входят в состав химически или механически устойчивых минералов (Sn — касситерит, W — вольфрамит и шеелит, Be — берилл), в большей степени концентрируются в более крупных классах.

Учитывая необходимую степень сокращения, Е. М. Квятковский рекомендует следующие

Схема обработки проб при поисках одновалентно-вольфрамовых и бериллиевых месторождений

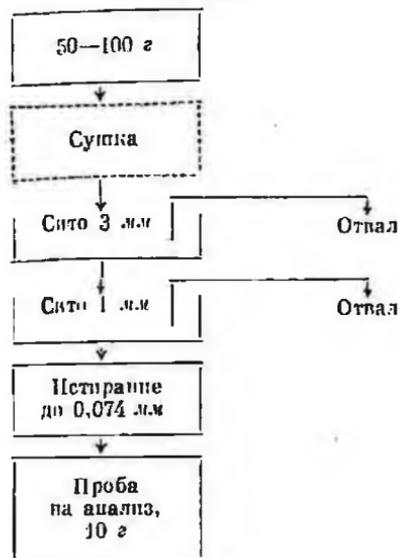
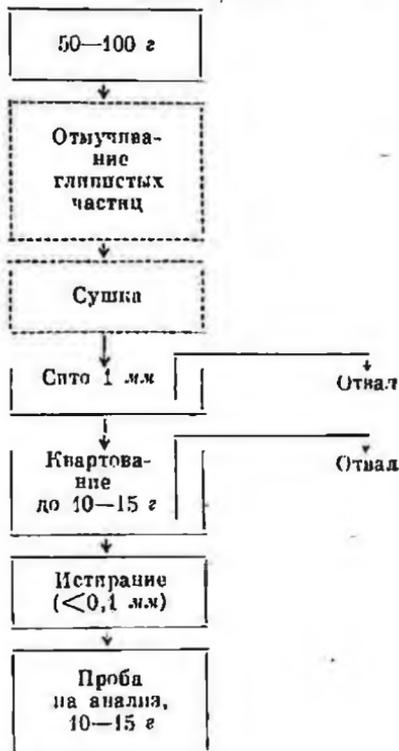


Схема обработки проб, предусматривающая полное отделение класса 0,1 м.м.



схемы обработки металлотрических проб. Согласно схеме, которая применяется при поисках сульфидных месторождений таких элементов, как Pb, Zn, Mo, Ni, Co, Sb, As и т. п., на спектральный анализ поступает только класс — 0,1 м.м.

В развитие этой схемы И. С. Цигельманом предложена упрощенная методика отбора и обработки проб. Отбор пробы производится на профиле (в точке отбора) с помощью приспособления (комплекта сит), изображенного на рис. 36. Основной частью этого комплекта является шелковое сито с отверстиями диаметром 0,1 м.м. Проба, просеивая через него, представляет собой мелкодисперсный

материал, не требующий дальнейшего растирания для выполнения анализа.

Этот прием целесообразно применять для поисков сульфидных месторождений при работе в сухое время года. Использование его в более общих случаях комплексных поисков затрудняется тем, что наиболее обогащенной (оловом, вольфрамом и др.) фракцией является мелкозернистая (от $-0,25$ до $+1,0$ мм), а не пылевидная. Кроме того, указанный прием не универсален для различных климатических условий.

Схема, применяемая при поисках оловянно-вольфрамовых и бериллиевых месторождений, предусматривает выделение наиболее крупных классов, обогащенных металлами, на которые производятся поиски. Оптимальная фракция устанавливается экспериментально.

Если требуется полное отделение класса $0,1$ мм, для большего обогащения пробы может быть использована схема с отмучиванием глинистых частиц.

Следует помнить в виду, что описанные схемы могут быть использованы только после тщательной экспериментальной проверки целесообразности их применения в условиях района поисков конкретного оруденения. В общем случае при отборе и обработке проб следует руководствоваться положениями Инструкции. . . [1965].

§ 3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ВЫБОР ЭТАЛОНОВ

Построение градуировочных графиков зависимости аналитического параметра (например, интенсивности спектральной линии) от концентрации определяемого элемента и визуальная оценка почернений спектральных линий производятся с помощью эталонов или стандартов. Эталоны представляют собой типичные образцы анализируемого материала, в которых содержание определяемых элементов установлено достаточно точно. Эталоны нужно подбирать так, чтобы точки, используемые для построения графика (при количественных методиках анализа), равномерно распределялись по всей области концентраций, в которой проводятся определения. Для построения графика необходимо иметь 4—6 эталонов в зависимости от величины используемого интервала определяемых концентраций.

К эталонам для спектрального анализа порошковых проб предъявляются те же требования, что и к используемым для анализа сплавам. Они должны прежде всего по своему химическому составу и физическим свойствам соответствовать анализируемым пробам. Точность определений в значительной степени зависит от выбранных для анализа эталонов. Ошибки при спектральном анализе, обусловленные несоответствием общего химического состава анализируемых проб и эталонов, могут достигать значительной величины (особенно при малых концентрациях определяемых элементов) и во много раз превышать допустимые пределы. Для примера в табл. 7 приво-

дятся результаты визуального определения свинца по почернениям аналитических линий 2833,07Å и 2873,32Å при различном основном составе анализируемых проб.

ТАБЛИЦА 7
Сравнение результатов визуальной оценки

Принятое содержание Pb, %	Результаты визуальной оценки Pb, %		
	в доломите	в полевоом шпате	в кварце
0,003	не обнаружено	0,01—0,03	0,003—0,01
0,03	0,003—0,01	0,03—0,1	0,01—0,03
0,3	0,1—0,3	0,3—1	0,3—1

Образцы готовились путем добавления соответствующего количества церуссита к доломиту, полевоому шпату и кварцу. За эталоны, по которым проводилась визуальная оценка, были приняты образцы, приготовленные на основе кварца. Результаты определения свинца для образцов, составленных на основе доломита, значительно занижены, а для изготовленных на основе полевого шпата, завышены. Приведенный пример, безусловно, не является типичным, так как в практической работе аналитик не должен проводить определения произвольно по указанным эталонам, а вынужден подобрать такие образцы, которые соответствовали бы по своему общему химическому составу анализируемому пробам. Но этот пример наглядно иллюстрирует эффект влияния состава и показывает, что неучет его может весьма сильно исказить результаты определений.

Общий химический состав металлометрических проб даже для одного и того же района может изменяться в широких пределах. При этом следует учитывать, что изменение химического состава проб горных пород не является произвольным, а ограничено определенными геохимическими соотношениями [Виноградов, 1950; Mitchell, 1949]. Часто, например, свинцовые минералы в пробах могут находиться в кварцево-полевошпатовых или карбонатных осадках, и при определении свинца нужно в этом случае иметь два комплекта эталонов, соответствующих по своему общему химическому составу обоим типам пород (основы).

В зависимости от состава горных пород (от кислого до ультраосновного) в районе поисков содержание породообразующих оксидов элементов может изменяться в следующих пределах, %: SiO_2 — 45—70; Fe_2O_3 — 3—14; MgO — 1,5—30; Al_2O_3 — 16—25; CaO — 2—12; $\text{Na} + \text{K}$ — 0,5—9.

При анализе металлометрических проб вариации в содержании кремния и алюминия в указанных выше пределах не оказывают существенного влияния на результаты определений. В то же время изменения в концентрациях остальных элементов (Fe, Ca, Mg, Na и K) в значительной степени влияют на изменение интенсивности спектральных линий. Как указывалось ранее, такое же действие

на интенсивность линий оказывают вариации в содержаниях конститационной воды в анализируемых пробах. Содержание химических элементов в эталонах должно соответствовать всему интервалу их концентраций, характерному для поля рассеяния. Удобна для анализа серия эталонов, содержание определяемого элемента в которых изменяется через интервал, близкий к трехкратному, например 3; 1; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001 %.

При приближенно-количественном анализе, когда результаты определений выдаются в шкале концентраций, кратной $\sqrt[4]{10}$, т.е. приближенно для одного порядка, например тысячных 1; 1,5; 2; 3; 5; 7; 10, эталоны целесообразно готовить так, чтобы они кроме указанных выше концентраций содержали еще промежуточные, например 0,004; 0,006 и т. д.

Как уже указывалось, для спектрального анализа металлометрических проб используются типичные для данного района (по общему химическому составу) пробы рыхлых отложений, содержащие определяемые элементы в различных концентрациях. Выбор таких проб производится по данным спектрального анализа. Пробы отбираются весом до 100 г, тщательно истираются, перемешиваются и направляются на химический анализ. Химическое определение элементов, для которых производится эталонирование, выполняется квалифицированными химиками по нескольким параллельным навескам.

Если невозможно непосредственно подобрать достаточное число таких проб со всеми необходимыми концентрациями определяемого элемента, можно после получения результатов химического анализа дополнительно приготовить промежуточные эталоны, смешивая в известном отношении проанализированные пробы. Расчет содержания или величины навесок соединяемых проб находят по правилу смешивания.

$$C = \frac{C_1 m_1 + C_2 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (20)$$

где C — концентрация элемента в смеси; C_1, C_2 — концентрации элемента в смешиваемых пробах; m_1, m_2 — величины навесок.

Можно также использовать эталоны, полученные добавкой минералов или окислов металлов, содержащих определяемый элемент, к соответственно подобранным пробам*.

* В этом случае концентрацию можно также рассчитывать по формуле, приведенной С. М. Катченкоым [1964]:

$$x = \alpha B \frac{M}{\beta A},$$

где x — количество примеси, вводимое в эталон, мг; M — молекулярный вес соединения, в которое входит данный элемент; β — коэффициент, зависящий от количества атомов данного элемента, входящих в соединение; A — атомный вес вводимого элемента; α — коэффициент, показывающий вводимую концентрацию; B — вес эталона, в который вводится данная примесь.

Для этого отбирают чистые минералы и вводят их в пробу, которая по данным спектрального анализа не содержит определяемого элемента («пустая порода»). Проба должна по общему химическому составу быть аналогичной анализируемым пробам и взята с участка, где производятся поисковые работы. В минерале, используемом для приготовления эталонов, необходимо точно определить содержание интересующего элемента. Если химическое его определение выполнить нельзя, то в ряде случаев концентрация элемента для минералов постоянного состава может быть рассчитана по молекулярной формуле минерала после проверки состава минерала спектральным анализом. При изготовлении эталонов используются минералы, наиболее характерные для анализируемых проб.

Однородность и равномерное распределение определяемого элемента являются важными качествами эталонов. Поэтому материал после смешивания составных частей подвергают длительному истиранию в фарфоровой или агатовой ступке в течение 1—2 ч. Для улучшения условий перемешивания в начале истирания в ступку добавляют спирт. Если вводимые в эталон элементы обладают очень высокой чувствительностью спектрального определения (порядка 0,0001 и ниже), то рекомендуется пользоваться двумя ступками: одна только для приготовления эталонов с концентрацией элементов от 0,01% и выше, а другая для приготовления эталонов с меньшей концентрацией элементов.

Эталон для анализа готовится последовательным разведением, причем каждый последующий получают из предыдущего добавлением пустой породы в определенном отношении. Если нужная степень разведения n , а вес эталона P , то величину навесок исходного материала a и пустой породы b находят по соотношениям

$$a = \frac{P}{n}; \quad b = a(n-1). \quad (21)$$

Истирание и перемешивание нужно производить по частям весом 5—10 г в ступке довольно большого размера (диаметр 110—120 мм). При последовательном разведении эталонов степень разведения обычно принимается равной трем, так как при более высокой степени разведения возрастает опасность получения неоднородных по составу образцов.

Качество эталонов можно контролировать химическим анализом и сопоставлением с принятыми стандартами. Однородность эталонов проверяется многократным спектральным анализом каждого из них.

После израсходования буферной смеси (при количественных методах спектрального анализа) нужно проводить подготовку эталонов для анализа заново, смешивая их со вновь составленной буферной смесью. Этим исключается влияние небольших изменений в составе смеси, которые могут произойти при ее приготовлении.

В некоторых случаях целесообразно приготовить серии эталонов, содержащих одновременно два, три и более определяемых элементов, встречающихся в анализируемых пробах одновременно, например

Sn, W и Mo; Cu, Pb и Zn; Si, Ni и Co и др. Необходимо иметь в виду, что введение в эталоны большого числа элементов может изменить их состав, а также привести к совпадению аналитических линий элементов.

Вопросам, связанным с приготовлением эталонов, посвящен ряд работ [Лондих, Райхбаум, 1964а; Шаевич, Силец, 1967 и др.]. В настоящее время можно говорить о четырех типах эталонов, применяемых при проведении спектрального анализа порошковых проб:

1) эталоны, представляющие типичные образцы анализируемых материалов (руды, минералы, металлометрические пробы, горные породы и др.);

2) эталоны, полученные в результате разведения головных образцов (минеральных проб) пустой породой, взятой с участка, где производятся поисковые работы;

3) искусственные смеси, полученные введением оксидов или минералов в пустую породу;

4) искусственные смеси, полученные введением оксидов или минералов в синтетические основы.

Независимо от того, какого типа эталоны используются при производстве анализов, следует тщательно проверять их пригодность сопоставлением результатов спектрального и химического анализа и выявлением возможных систематических ошибок. При использовании синтетических эталонов эти ошибки могут быть особенно велики [Русанов, Батова, 1967]. Большие затруднения встречаются также при выборе пустой пробы для изготовления синтетических эталонов. При низких содержаниях эталонируемых элементов проверку пустой пробы нужно проводить используя способ добавок.

Выбор того или иного типа эталонов в значительной степени определяется задачами, стоящими перед лабораторией. Так, например, при анализах, выполняемых при проведении геохимических исследований, часто возникает вопрос об установлении нижней границы определяемых элементов. Весьма существенным критерием здесь является требование обеспечения достаточной степени однородности (равномерного распределения определяемого элемента в образце)*. В этом случае можно использовать в основном только эталоны, представляющие образцы природных проб. Последнее связано с тем, что при введении эталонируемых элементов в основу в виде минералов весьма трудно добиться равномерного перемешивания материалов, если концентрация металла меньше 0,001%. Для проведения анализа в этом случае могут быть использованы эталоны, приготовленные из природных образцов, типа G-1, W-1, Национального бюро стандартов США [Ahrens, Taylor, 1961]. Изго-

* Для исследования однородности эталонов, выпускаемых в больших количествах специализированными организациями, может быть применена методика, разработанная Ю. И. Стахеевым [1966].

товлением подобных эталонов занимается Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, а также специализированные институты ГДР, ФРГ и ряда других стран.

Эталонны для спектрального анализа выпускаются также Всесоюзным научно-исследовательским институтом стандартных образцов и спектральных эталонов (ВНИИСО, г. Свердловск) и рядом других организаций.

Нами при изготовлении эталонов был избран прием, основанный на использовании образцов руд и продуктов их переработки [Лондич, Райхбаум, 1964а]. Эти образцы представляли собой средние пробы, полученные с различных месторождений. Общий химический состав некоторых из них приведен в приложениях 1 и 2.

Обычно удовлетворительные результаты дает разведение основного (головного) эталона пустой породы, взятой с участка, на котором отбирались пробы для анализа. Эталон следует готовить в больших количествах, так чтобы в лаборатории всегда имелся достаточно большой их выбор. Желательно иметь для анализа одних и тех же элементов эталоны разного химического состава, которые можно использовать при решении различных аналитических задач.

§ 4. ФОТОГРАФИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ

Операция фотографирования спектров зависит от методики анализа. Если применяется испарение проб из канала, то подготовленный к анализу материал набивается (чаще по объему) в канал угольного электрода. Набивку материала производят для каждой анализируемой пробы (эталона) в канал двух электродов для двух параллельных определений при количественных и в канал одного электрода при приближенно-количественных методах анализа. В тех случаях, когда требуется повышенная точность, число параллельных определений увеличивается до четырех.

Спектры фотографируют на различные по чувствительности фотозумульсии — пластинки, пленки (спектрографические тип I, II, III, УФШ, инфра, пленка МЗ-3 и др.) — в зависимости от используемого интервала длин волн (области спектра). Сила тока дуги устанавливается заранее в соответствии с принятыми условиями анализа и поддерживается постоянной с помощью реостата. После окончания экспозиции ток выключается, в лабораторном журнале съемки делается отметка о фотографировании спектра пробы и записываются наблюдавшиеся отклонения от принятых условий испарения пробы (выброс материала из канала, изменение силы тока и т. п.).

После передвижения кассеты и смены электродов производится фотографирование спектра следующей пробы. В случае образования на держателях электродов налета окислов последние удаляются щеткой. На одной пластинке последовательно фотографируют 50—70 спектров проб, 3—5 спектров эталонов и один спектр железа для облегчения интерпретации спектрограмм. Щель спектрографа при

этом ограничивается так, чтобы высота отдельной спектрограммы была около 0,9—1 мм.

Фотографирование спектров при анализе большого количества металлометрических проб является ответственной операцией, требующей напряженного внимания лаборанта. Поэтому для облегчения работы и уменьшения ошибок при съемке необходимо по возможности упростить и автоматизировать процесс фотографирования. Значительный эффект в этом отношении дает применение автоматического контроля времени экспозиции (описано ранее).

При определении элементов с различной летучестью применяют последовательное фотографирование спектра в два приема, получая для каждой пробы два расположенных рядом спектра. Первая спектрограмма получается фотографированием спектра пробы в течение первых 20—30 сек горения дуги при пониженной силе тока (6—8 а). За это время из пробы испаряются преимущественно только элементы, расположенные в начале рядов летучести [Русанов, 1948].

Заключив фотографирование первого спектра, быстро передвигают кассету и, увеличив ток до 15—18 а, фотографируют второй спектр. Если используется дуга постоянного тока, то при фотографировании для первого спектра электрод с пробой служит катодом, а для второго — анодом.

Фотографирование спектров проб сопровождается загрязнением (заряжением) верхнего электрода вследствие выброса материала из нижнего электрода и конденсации паров. Поэтому при фотографировании спектров проб с резко различными содержаниями определяемых элементов каждый раз заменяются верхние электроды. При анализе, металлометрических проб замена верхнего электрода необязательна, так как его загрязнение влияет на результаты анализа лишь при сравнительно высокой концентрации элементов (свыше 0,1%), испаряемых из нижнего электрода.

Поэтому при фотографировании спектров проб в порядке расположения точек их отбора на профиле обычно используется один общий верхний электрод. Возможное загрязнение его при этом существенно не искажает пространственного положения ореола рассеяния. Повторные и контрольные анализы и анализы штучных и бороздочных проб производятся обязательно со сменой верхнего электрода.

Для приближенно-количественной и количественной интерпретации спектрограмм на каждой пластинке фотографируются спектры нескольких эталонов. Для устранения возможности заражения верхнего электрода они фотографируются после спектров анализируемых проб.

Для контроля 5—10% всех проб подвергается повторному анализу. В это число должны быть в первую очередь включены пробы с высоким содержанием определяемого элемента, представляющие интерес при выявлении ореола рассеяния [Инструкция. . . , 1965]. Повторное фотографирование производится и в тех случаях, когда наблюдались отступления от принятых условий получения спектров (выброс материала из канала электрода, наложение спектров, рез-

кое изменение режима горения дуги). При значительном расхождении результатов первичного и повторного анализов необходимо выполнение третьего, контрольного определения. Все повторные и контрольные анализы заносятся в отдельный журнал.

При фотографической фотометрии линий кроме спектров проб и эталонов на каждой пластинке фотографируют спектр смеси, составленной из окислов железа и графитового порошка. При этом для получения марок почернения перед щелью спектрографа устанавливают девяти- или трехступенчатый ослабитель.

§ 5. ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС И ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ФОТОМЕТРИЯ ЛИНИЙ

От постановки фотографического процесса в лаборатории в значительной мере зависит успех выполнения спектрального анализа. Для получения хороших результатов необходимо правильно выбрать тип фотографических пластинок и обеспечить рациональные условия их обработки. Наиболее важными характеристиками фотографических пластинок являются чувствительность, контрастность и однородность эмульсии. Пластинки выбирают в зависимости от участка спектра, в котором расположены аналитические линии, с учетом чувствительности эмульсии, кривых спектральной светочувствительности их и фактора контрастности [Гороховский, 1960; Свойства . . . , 1955].

При анализе металлометрических проб чаще всего применяются пластинки спектрографические тип I или диапозитивные чувствительностью 0,8—4 ед. ГОСТ. С помощью этих пластинок производятся определение элементов, аналитические линии которых расположены в ультрафиолетовой области спектра (3500—2300 Å). Для фотографирования спектра в коротком ультрафиолетовом диапазоне (от 2300 Å и менее) используются пластинки спектрографические тип III, очувствленные к этой области спектра.

В некоторых случаях положительные результаты дает комбинирование пластинок различных типов. Кассета спектрографа заряжается двумя пластинками, причем для регистрации коротковолновой части спектра используются пластинки спектрографические тип III, а длинноволновой — спектрографические тип I или диапозитивные. При выполнении анализов одной партии проб необходимо стремиться сохранять один сорт и номер эмульсии фотопластинок и пленок.

Фотографические пластинки поступают обычно в лабораторию большими партиями, поэтому необходимо обеспечить соответствующие условия их хранения. Коробки с пластинками устанавливаются на ребро в один ряд в сухом прохладном месте. Пластинки должны храниться отдельно от химических реактивов.

Для приближенно-количественной оценки содержания определяемых элементов в качестве меры концентрации используют почернение спектральных линий. Зависимость между почернением

S и фотографической интенсивностью света I' выражается известным соотношением

$$S = \gamma \lg I' - \gamma J,$$

где γ — коэффициент контрастности фотоэмульсии; J — инерция фотоэмульсии.

Таким образом, почернение линии — величина, в значительной степени зависящая от фотометрических свойств эмульсии пластинок. Это обстоятельство предъявляет определенные требования к операции, связанной с регистрацией спектра.

О. Е. Фалькова и А. А. Фришберг [1955] определили ошибки, зависящие от типа фотографических пластинок, при проведении количественного спектрального анализа (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8
Ошибки, вносимые фотоэмульсией в результаты анализа

Тип спектральных пластинок	Номер эмульсии	γ	Среднеарифметическая ошибка, %
I	764	3,7	0,9
II	767	2,5	1,5
III	765	2,4	2,1

Измеряемые ошибки обусловлены здесь в основном причиной, связанной с микронеоднородностями эмульсии фотоэмульсии. Влияние микронеоднородности эмульсии не будет существенно сказываться на результатах приближенно-количественной оценки. Более важными характеристиками являются контрастность и чувствительность эмульсии. В области длин волн от 2300 до 3500 Å контрастность претерпевает незначительные изменения, тогда как для длинноволновой части спектра она резко возрастает, а для коротковолновой уменьшается. Результаты определения чувствительности и расположения аналитических линий в той или иной области спектра. Поэтому для получения более точных и качественных результатов необходимо правильно выбрать тип фотографических пластинок и обеспечить рациональные условия их обработки.

Индивидуальные особенности каждой пластины и вариации условий ее обработки в значительной мере исключаются путем построения характеристической кривой эмульсии пластины и перехода от почернения линий к интенсивностям. Тем не менее здесь, как и при методиках анализа, не включающих этого приема, необходима строгая стандартизация фотографического процесса. Для этого следует обеспечить постоянство состава и свойств проявителя, его температуры, времени проявления и равномерность процесса проявления по всей поверхности эмульсии пластины.

Как правило, применяется стандартный метолгидрохиноновый проявитель следующего состава, г:

Метол	2
Сульфит натрия (кристаллический)	70
Гидрохинон	6
Сода (кристаллическая)	70
Бромистый калий	0,6
Вода дистиллированная	1 л

Перед употреблением раствор разводится дистиллированной водой в отношении 1 : 1. Для проявления берется такое количество проявителя, которое достаточно, чтобы покрыть пластинку в кювете слоем проявителя толщиной не менее 5 мм. В среднем для проявления одной пластинки размером 9 × 12 см необходимо 200 мл проявителя. Разведенный водой проявитель используется только в течение одного дня. Температура проявителя должна быть постоянной в пределах 18—20° С. Время проявления устанавливается в зависимости от типа пластинок и контролируется с помощью сигнальных часов. Кроме указанного могут быть также использованы проявители другого состава, г:

Проявитель 1 (рекомендуемый по ГОСТ)

Метол	1
Гидрохинон	5
Сульфит натрия (безводный)	26
Сода безводная	20
Бромистый калий	1
Вода	До 1 л

Проявитель 2 (в концентрированном растворе сохраняющийся длительное время)

Метол	14
Гидрохинон	56
Сульфит натрия (безводный)	106
Сода (безводная)	150
Бромистый калий	1,5
Вода	До 10 л

Примечание. Перед употреблением раствор разбавляется водой в отношении 1 : 2.

Проявитель 3

Раствор А	Раствор Б
Метол 5	Сода (безводная)
Гидрохинон 10	или поташ . . . 100
Сульфит натрия (безводный) . . . 50	Вода До 1 л
Бромистый калий . . . 1	
Вода] До 1 л	

Примечание. Перед проявлением оба раствора смешиваются в равных объемах.

Растворение веществ производится в последовательности, указанной в рецептах. Для приготовления проявителя используется дистиллированная или кипяченая вода. Если применяют кристаллический сульфит, его количество увеличивается в 2 раза, а кристаллической соды по сравнению с безводной нужно брать больше в 2,7 раза. Приготовленный проявитель сохраняют в герметически закрытых сосудах.

Время проявления при 20° С составляет 7 мин для проявителя 1; и 4—5 мин для остальных приведенных проявителей.

Во время проявления фотопластинок кювету рекомендуются энергично покачивать для перемешивания проявителя. После проявления пластинки тщательно споласкивают в воде (в струе воды над раковной или в отдельной кювете с водой). Для быстрого прекращения процесса проявления пластинку рекомендуются на 2—3 сек погружать в кювету с 1%-ным раствором уксусной кислоты.

Для фиксирования фотопластинок рекомендуются применять быстросействующий фиксаж следующего состава, г:

Гипосульфит	250
Хлористый аммоний	50
Вода	До 1 л

При отсутствии хлористого аммония применяется обычный фиксаж следующего состава, г:

Гипосульфит	250
Сульфит натрия (безводный)	28
Серная кислота	3 см ³
Вода	До 1 л

Время фиксирования зависит от толщины слоя эмульсии. Для пластинок спектрографических тип I и диапозитивных оно составляет 3—5 мин, если используется фиксаж первого типа, и 5—10 мин, если фиксаж обычный (кислый).

После того как эмульсия станет прозрачной, пластинка должна оставаться в фиксаже еще несколько минут. При помутнении фиксажа и увеличении времени фиксирования раствор заменяют свежим. После фиксирования пластинка должна быть тщательно промыта в проточной воде в течение 15—20 мин. При отсутствии проточной воды пластинки помещают в бачок или кювету (размером 18 × 24 и 24 × 30 см) с водой на 25—30 мин; во время промывки необходимо сменить воду 3—4 раза. Температура используемой для промывки воды не должна превышать 25° С. Иногда образующийся на эмульсии мутный налет удаляется осторожным протираньем эмульсии в воде рукой или ватным тампоном.

Кюветы должны быть на 3—5 см длиннее и шире обрабатываемых пластинок и предназначаться одна для проявления, другая для фиксирования. Необходимо внимательно следить за чистотой кювет и устранять возможность загрязнения одних растворов другими. Следует иметь в виду, что проявитель при попадании в него фиксажа

быстро портится, а на эмульсиях проявленных пластинок образуются темные пятна. Пластины просушивают на стойках в помещении, защищенном от пыли.

Для ускорения сушки можно применять специальное устройство (рис. 37). Фотопластинка помещается в стойке 4, установленной в ящике, в котором укреплена спираль 3, нагреваемая током. Воздух, подаваемый вентилятором 2, нагревается спиралью. Для очистки воздуха от пыли служит сетка 1, изготовленная из шелка. Сушка пластинок в таком устройстве производится в течение нескольких минут. Высушенные пластины складываются попарно (эмульсия

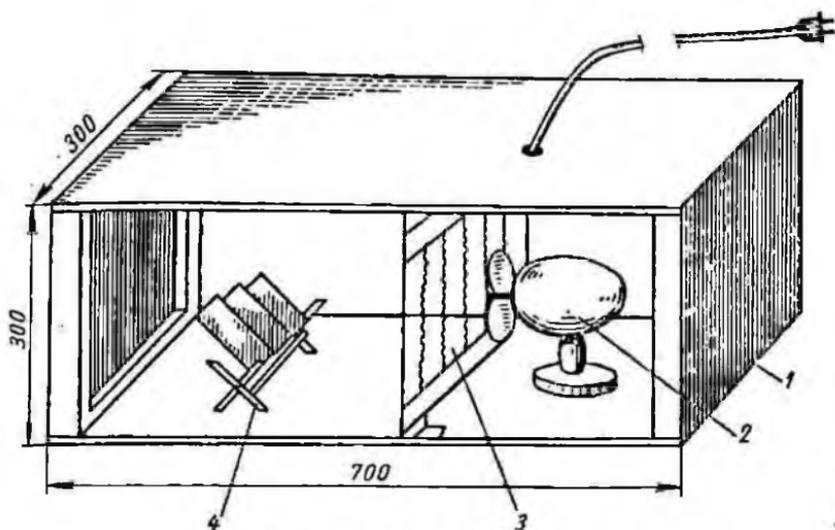


Рис. 37. Устройство для сушки фотопластинок.

к эмульсии) в соответствии с их номерами в коробки и хранятся в отдельном ящике. Коробки в ящике устанавливаются на ребро, при этом на каждой коробке записываются номера помещенных в ней пластинок, наименование заказчика и дата.

В фотографической комнате должны быть один или два фонаря дающие красный неактивный свет. Пригодность светофильтра фонаря проверяется освещением фотопластинки, помещаемой на близком расстоянии от фонаря. Светофильтр пригоден к работе, если при проявлении фотопластинка не темнеет. Электропроводка в фотокомнате выполняется так, чтобы было исключено попадание фотографических растворов и воды на провода. В осветительной сети не должно быть оголенных проводов и контактов. По этим соображениям не следует устанавливать открытых реостатов для регулировки накала лампы фотографического фонаря. В комнате желательно иметь отдельные столы для зарядки кассеты и для проявления и фиксирования фотопластинок. Пластины, используемые для

выполнения очередных анализов, хранятся в фотокомнате в светонепроницаемом ящике.

Следует также остановиться на искажениях, которые могут возникать в процессе проявления пластинки. Если не принять соответствующих мер, то отдельные участки эмульсии могут по разному подвергаться действию проявителя. Аномально протекает проявление на границах между сильно и слабо экспонированными участками и на очень малых по размерам участках фотографического

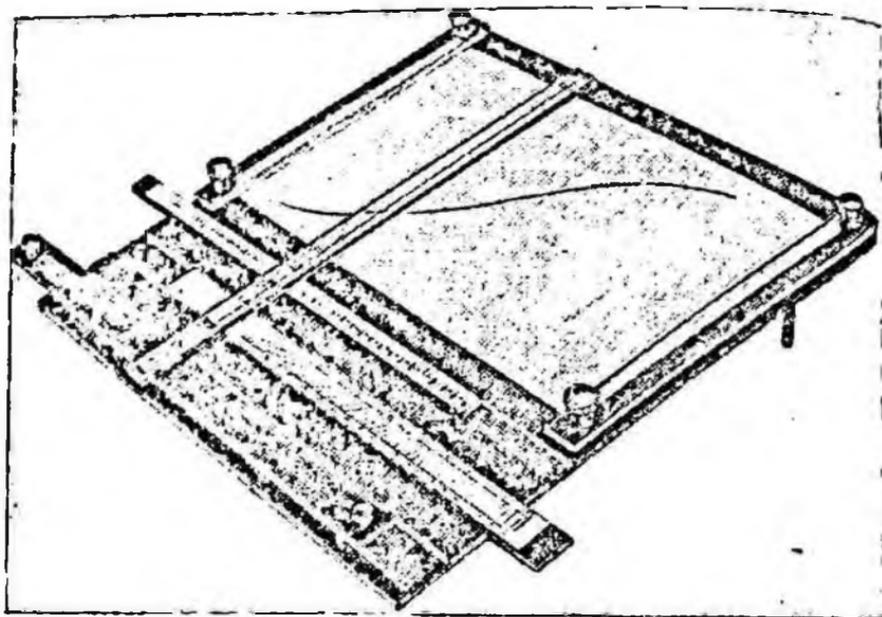


Рис. 38. Расчетная доска.

изображения (пограничные эффекты проявления). Эти эффекты снижаются при интенсивном перемешивании проявителя в слоях, прилегающих к эмульсии, что достигается энергичным покачиванием кюветы во время проявления или применением механических устройств [Колокольников, Райхбаум, 1959].

На подготовленных к фотометрии спектрограммах отмечаются аналитические линии, почернения которых при количественных методиках анализа измеряются микрофотометрами МФ-2 или МФ-4. Для построения характеристической кривой эмульсии пластинок используют спектрограмму, снятую со ступенчатым ослабителем. На этой спектрограмме выбирают линии, близкие по длине волни к аналитическим, и по паспортным данным ослабителя, строят кривую, с помощью которой переходят от измеряемых почернений к интенсивностям линий.

Вычисление аналитического параметра — логарифма относительной интенсивности линий, образующих аналитическую пару, — требует учета фона. Неучет или неправильный учет его при количественном спектральном анализе геологических проб, как правило, приводит к существенному снижению точности определений. Наиболее распространенный способ учета фона сводится к измерению его почернения, вычислению интенсивности фона и вычитанию ее из интенсивности линий. Место измерения фона выбирается на спектрограммах вблизи аналитических линий с учетом присутствия в спектре других линий и молекулярных полос. При выборе места измерения фона можно пользоваться микрофотограммами, полученными для данного участка спектра с помощью регистрирующего микрофотометра МФ-4. Лучшие результаты дает измерение фона около линий определяемого элемента и элемента сравнения, но для ускорения работы в большинстве случаев достаточно находить фон только около линии определяемого элемента. Интенсивность фона вычитается при этом из интенсивности обеих линий аналитической пары.

Весь расчет, связанный с переходом от почернений линий и фона к интенсивностям и учетом фона, производится с помощью расчетной доски. Простейший вариант ее показан на рис. 38. Устройство доски и описание способов работы на ней имеется в ряде руководств по спектральному анализу [Прокофьев, 1951 и др.]. После нахождения величины аналитического параметра $\lg I_x/I_0$ для всех спектрограмм на пластинке по результатам измерения спектрограмм эталонов строятся градуировочный (аналитический) график, по которому определяют концентрации элемента в пробах. При приближенно-количественных методах спектрального анализа производится визуальная оценка почернений спектральных линий с помощью способов, описанных в гл. V.

§ 6. РАСШИФРОВКА СПЕКТРОГРАММ

Однозначность определения принадлежности линий элементам

Как уже отмечалось в гл. II, длины волн спектральных линий различных элементов могут так мало отличаться друг от друга, что спектрограф ИСП-30 или даже прибор с повышенной дисперсией например ДФС-8, не разделяет их. Вследствие этого наличие линий в определенном месте спектра не всегда дает возможность однозначно установить, какому элементу она принадлежит. Таким образом, наложение линий может приводить к неоднозначности результатов анализа, которую можно устранить соответствующими приемами. Возможные наложения линий учитываются с помощью таблиц и атласов спектральных линий [Harrison, 1939; Клер, 1960; Куба и др., 1964; Зайдель и др., 1962]. Наибольшее внимание при анализе минералов и горных пород следует уделять возможным наложениям линий элементов, присутствующих в пробах в повышенных концентрациях и обладающих сложным спектром (Fe, Ti, V, Mn и т. п.).

Ошибки при качественном анализе возможны и в том случае, когда линия элемента расположена в области полос молекулярного спектра (CO_2 , CN , SiO и др.) или находится вблизи интенсивной линии другого элемента, образующей на фотопластинке ореол, накладывающийся на линию определяемого элемента.

Для устранения ошибок анализа, связанных с наложением линий, определения, как правило, проводят с помощью нескольких линий одного и того же элемента. В некоторых случаях наложение линий может быть устранено последовательным фотографированием спектров в процессе испарения пробы из канала электрода.

Проще всего принадлежность линий тому или иному элементу устанавливается фотографированием рядом со спектром пробы спектра определяемого элемента. Для этого в лаборатории следует иметь набор солей и окислов различных элементов, сильно разбавленных угольным порошком или кварцем.

Для отождествления линий рядом со спектром пробы фотографируется спектр железа. При расшифровке спектрограмм определение линий производится по их положению относительно линий спектра железа. Используя спектропроектор, можно совмещать изображение линий железа на фотопластинке и картах атласа, на которых рядом со спектром железа указано положение аналитических линий элементов. Приемы работы со спектром железа и атласом подробно изложены в описаниях, прилагаемых к атласу.

Для каждого элемента прежде всего устанавливается присутствие в спектре наиболее чувствительных линий с учетом возможности помехи на них линий «мешающих» элементов. Затем присутствие элемента в пробе подтверждается наличием в ее спектре одной-двух контрольных линий такой же или меньшей (при достаточной контракции) чувствительности. Если в спектре пробы не обнаружена ни одна из чувствительных линий определяемого элемента, то этим устанавливается его отсутствие в пробе в концентрациях выше соответствующего предела обнаружения.

Учет геохимических закономерностей

Распределение химических элементов в горных породах, рудах и минералах подчинено определенным геохимическим закономерностям. Знание этих закономерностей облегчает проведение анализа и позволяет критически оценить его результаты. Так, в табл. 9 приведены средние концентрации содержания химических элементов в горных породах [Виноградов, 1956] и ориентировочная чувствительность спектрального определения этих элементов распространенными методами анализа. Простое сравнение приведенных данных свидетельствует о конкретных возможностях методов спектрального анализа.

Для таких элементов, как Al, Fe, Ca, Si, Mg, Mn, Na, Sr, Ti, K, Cr, V, Ba, Cu, Pb, средние содержания превышают предел чувствительности спектрального анализа и линии элементов в большинстве случаев присутствуют в спектре горных пород, фиксируемом

ТАБЛИЦА 9
Чувствительность определения и среднее содержание элементов
в горных породах
(испарение на канала угольного электрода 30 мк пробы)

Элемент	Аналитические линии	Чувствительность определения, %	Среднее содержание элементов в горных породах, %			Примечание
			ультра-основных	кислых	осаждочных	
Al	3082,155 3092,713	— 0,001	— 2,88	— 7,70	— 10,45	При испарении пробы на канала медных электродов
Ba	4934,086	0,001	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	
Be	2348,610	0,0003	$(2 \cdot 10^{-5})$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	
B	2497,733	0,001	$(4 \cdot 10^{-3})$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
V	3183,406 3185,396	— 0,001	— $1,4 \cdot 10^{-2}$	— $4 \cdot 10^{-3}$	— $1,3 \cdot 10^{-2}$	Среднее содержание $10^{-3} - 10^{-4}$
Bi	3067,716	0,001	—	$(2 \cdot 10^{-4})$	(10^{-4})	
W	2946,981 2896,446	— 0,008	— —	— —	— —	
Ga	2943,637	0,0005	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	
Hf	2638,710	0,01	$(6 \cdot 10^{-5})$	$(4 \cdot 10^{-4})$	$(4 \cdot 10^{-4})$	
Ce	2651,178	0,001	—	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	
Fe	3020,64 2979,352	— 0,001	— 9,85	— 2,70	— 3,33	Среднее содержание 10^{-7}
Au	2427,95 2675,95	— 0,001	— $(1 \cdot 10^{-6})$	— $(1 \cdot 10^{-6})$	— —	
In	3256,690 3039,356	— 0,0005— 0,001	— $(1,3 \cdot 10^{-6})$	— $1,2 \cdot 10^{-6}$	— —	
Ir	3220,780	0,01	—	$(1 \cdot 10^{-7})$	—	
Yb	3289,37	0,001	—	$(2 \cdot 10^{-4})$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	
Y	3242,280 3195,615	— 0,001	— $4,5 \cdot 10^{-4}$	— $2 \cdot 10^{-3}$	— $3,3 \cdot 10^{-3}$	
Cd	3261,057 } 2288,018 }	0,01	—	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	
K	4044,14 4047,20	— 0,5	— 0,5	— 3,34	— 2,28	
Ca	3968,468 4226,728	— 0,001	— 7,70	— 1,58	— 2,53	
Co	3453,505	0,001	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	
Si	2881,578	0,001	20,2	32,3	24,8	
La	3337,488	0,01	—	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	
Li	6707,844	0,0003	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	
Mg	2852,129	0,001	14,1	0,56	1,34	
Mn	2801,064	0,001	0,13	$6 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	
Cu	3247,540 3273,962	— 0,0001	— $(8 \cdot 10^{-3})$	— $3 \cdot 10^{-3}$	— $5,7 \cdot 10^{-3}$	

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 9

Элемент	Аналитическая линия	Чувствительность определения, %	Среднее содержание элементов в горных породах, %			Примечание
			ультраосновных	кислых	осадочных	
Mo	3132,60	—	—	—	—	
	3170,347	0,003	$(4 \cdot 10^{-5})$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
As	2349,84	0,01	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	
	5889,953	—	—	—	—	
Na	5895,923	0,0003	0,57	2,77	0,66	
	3050,819	0,001	0,12	$8 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	
Ni	3163,40	0,01	$(1,5 \cdot 10^{-3})$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
Nb	2839,989	0,001	—	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	
Os	2909,061	0,03	—	—	—	Среднее содержание 10^{-8}
	3242,703	0,01	$(1,5 \cdot 10^{-5})$	(10^{-6})	—	
Pd	2659,454	0,001	—	—	—	Среднее содержание $5 \cdot 10^{-7}$
Pt	—	—	—	—	—	
Re	3460,47	0,005	—	—	—	Среднее содержание 10^{-7}
	3434,89	0,01	—	—	—	
Hg	2536,519	0,01	—	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Среднее содержание 10^{-8}
	4201,851	0,01	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	
Ru	3436,737	0,01	—	—	—	Среднее содержание 10^{-8}
	2833,069	0,001	—	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
Pb	3280,683	—	—	—	—	Среднее содержание 10^{-8}
	3382,891	0,0003	$(3 \cdot 10^{-5})$	$(1,5 \cdot 10^{-5})$	$(9 \cdot 10^{-5})$	
Sc	3353,734	0,001	10^{-3}	$7 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	Среднее содержание 10^{-7}
	4607,331	0,001	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	
Sr	2311,47	—	—	—	—	Среднее содержание 10^{-7}
	2598,06	0,01	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	
Tl	3775,72	0,003	$6 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$(2 \cdot 10^{-4})$	Среднее содержание 10^{-7}
	2685,11	0,03	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	
Te	2385,76	0,03	—	—	—	Среднее содержание 10^{-7}
	3349,035	—	—	—	—	
Ti	3162,57	0,001	0,3	0,23	0,45	Среднее содержание 10^{-7}
	2837,299	0,01	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	
U	2845,679	0,1	$3 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	Среднее содержание 10^{-7}
	2535,65	0,1	0,12	$7 \cdot 10^{-2}$	0,77	
P	4254,346	0,001	0,20	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Среднее содержание 10^{-7}
	4555,355	0,3	—	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
Cs	3201,714	0,03	—	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Среднее содержание 10^{-7}
	3345,02	0,003	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	
Zn	3391,975	0,003	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Среднее содержание 10^{-7}
	5291,0	0,01	—	—	—	
F	(полоса CaF)	—	—	—	—	

на фотозумьсни. Часто могут присутствовать в этих спектрах и чувствительные линии Be, B, Ga, Ni, Li, Mo, Zr, Sn, средние содержания которых в горных породах близки к пределу чувствительности спектрального анализа. Линии ряда элементов появляются в спектре только при анализе руд и минералов с повышенной концентрацией каких-либо из этих элементов.

В отдельных случаях нужно иметь в виду, что благодаря различию в чувствительности определения на спектрограммах могут чаще присутствовать линии некоторых редких элементов, чем элементов, более распространенных. Примером может служить литий, обнаруживаемый при анализе чаще, чем рубидий, хотя среднее содержание последнего в горных породах выше.

Значительную помощь при качественном анализе оказывает также знание геохимических связей между распределением элементов в горных породах, рудах и минералах. Сходство в позах радиусах и возможность изоморфного замещения приводят к тому, что многие редкие элементы ассоциируются с более распространенными и дают повышенную концентрацию в минералах и горных породах определенного типа. Наличие таких связей требует, например, при анализе железно-магневых минералов (магнезиоферрит и др.) обращать внимание на возможное наличие скандия.

При анализе титановых минералов возможно обнаружение в повышенных концентрациях ниобия и тантала, при анализе циркониевых минералов — гафния, а молибденовых — рения. Такие элементы, как галлий, индий, германий и таллий, в геохимическом отношении ведут себя двойко. Часто наблюдается концентрация их в сульфидных минералах (сфалерите, галените, халькопирите и др.). С другой стороны, вследствие сходства ионных радиусов галлий может замещать алюминий и давать повышенные концентрации в алюмосиликатах. Таллий, замещая калий, встречается в калиевых минералах (ортоклазе, микроклине и др.), германий — в силикатных минералах поздней кристаллизации (топазе, лепидолите), индий может концентрироваться в таких минералах, как слюда, амфибол. Более высокие концентрации индия могут быть также в касситеритах гидротермального типа. При анализе торцевых и урановых минералов отмечается присутствие свинца, накапливающегося при радиоактивном распаде.

Анализ горных пород и рыхлых образований также выполняется с учетом ассоциации конкретных химических элементов с определенными горными породами.

Чувствительность определения химических элементов

Спектральные линии достигают достаточной интенсивности и могут быть обнаружены на спектрограмме только в том случае, если количество элемента в анализируемой навеске превышает некоторую минимальную величину. Такое предельное количество элемента характеризует абсолютную чувствительность его определения.

Определение чувствительности, которое исходит из требований, связанных с упрощением способа представления этой важной характеристики, будет дано ниже (см. гл. IX). Здесь мы остановимся на изложении сведений, необходимых для более полного понимания последующего материала.

Высокая абсолютная чувствительность является важной особенностью спектрального анализа. Для многих элементов она лежит в пределах 10^{-8} — 10^{-6} г. Это дает возможность подвергать анализу небольшие количества материала, вес которых может составлять всего несколько миллиграммов. Во многих случаях удобнее характеризовать метод не абсолютной чувствительностью, а относительной. Последняя измеряется наименьшей концентрацией элемента (в процентах), обнаруживаемой при анализе.

Относительная чувствительность зависит от фона на спектрограмме пробы и других помех (молекулярных полос, сильных близлежащих линий и т. п.), а также от различных погрешностей анализа. Ориентировочно считают, что спектральная линия обнаруживается при визуальном просмотре, если при почернении фона не более 0,1—0,2 (в делениях шкалы микрофотометра) разница в почернении линии и фона составляет 0,02—0,03. Чувствительность определения различных элементов при условиях, обычных для спектрального анализа металлургических проб, представлена в табл. 10 и 11.

ТАБЛИЦА 10

Ориентировочная чувствительность определения элементов при испарении на катанке угольного электрода 30 мг пробы

Чувствительность определения, %	Элементы
0,0003	Be, Cu, Ag, Mo
0,001	B, Mg, Ba, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn, Pt, Au, Pb, Yb, Ga, Ge, In
0,003	Li, Y, Zr, Cd, W, Tl, Re, Sb
0,01	Zn, As, Pd, La, Ta, Na, Os, Rb, Sr, Th, Ce, Nb, (Hg), Te
0,1	U, K, Cs
0,3	P

ТАБЛИЦА 11

Чувствительность определения элементов при введении пробы в разряд струей воздуха

Чувствительность определения, %	Элементы
0,0003	Mo, Sn, In, Cu, Fe, Co, Ni, Ag, Mg, Be, V, Ir, Pb, Ca, Gd, Yb, Sc
0,001	Hg, Tl, Cd, W, Cr, Bi, Nb, Mn, Sr, Y
0,003	Ti, Y, Sb, Ba, Zr
0,01	Zn, Cu, La, Ta, Th, Li, Hf, As, Te
0,1	Ce, U, P

Предельная концентрация B и минимальное обнаруживаемое количество элемента a связаны соотношением

$$B = \frac{a}{P} \cdot 100\%, \quad (22)$$

где P — величина навески пробы, подвергаемой анализу.

Увеличивая навеску, можно в некоторых случаях, когда применяется фракционированное испарение определяемого элемента, значительно уменьшить предельную концентрацию B , т. е. повысить относительную чувствительность. Этот способ с успехом применяется при спектрографическом определении элементов, легко испаряющихся в электрической дуге (Hg, Zn, Cd, As и др.).

Навеска увеличивается за счет увеличения объема кратера [Шиллинг, 1956] или, для летучих элементов, с помощью тарельчатого (вращающегося) электрода [Русанов, 1948], или введением материала в разряд воздушной струей [Русанов, Тарасова, 1955; Русанов, Хитров, 1957].

Для элементов с малой летучестью увеличение навески не дает нужного эффекта, так как получить достаточно полное фракционированное испарение их при больших навесках не удастся. Этот способ неприменим, когда определяемый элемент испаряется вместе с основной массой пробы.

Чувствительность спектрального анализа зависит от характера спектра элемента и расположения в спектре наиболее чувствительных линий, появляющихся первыми с возрастанием концентрации элемента. Если такие линии расположены в области спектра, где фотографическая регистрация затруднена, чувствительность анализа значительно снижается.

Подробный перечень чувствительных аналитических линий имеется во многих руководствах по спектральному анализу и атласах спектральных линий. В табл. 9 приведены главные аналитические линии и указана примерная относительная чувствительность определения элементов с помощью этих линий при испарении пробы из канала угольного электрода дуги переменного тока (220 в; 10–12 а) и фотографирования области спектра 2300–6800 Å на кварцевом спектрографе средней дисперсии. При пользовании табл. 10 и 11 следует помнить, что изменение состава вещества может оказать влияние на чувствительность определения элементов.

Из табл. 11 следует, что повышение чувствительности определения методом просыпки наблюдается для ряда элементов, расположенных в начале и середине рядов летучести. В то же время для таких металлов, как Ba, Ca, Ti, Ta, Zr, W, чувствительность при просыпке несколько ниже, чем при испарении из канала электрода.

Требуемая чувствительность определения различных химических элементов обусловлена прежде всего средними их содержаниями в горных породах (геохимическим фоном). Для ряда рассеянных и редких химических элементов среднее их содержание в горных породах составляет те минимальные концентрации, которые требуется

ТАБЛИЦА 13

Расположение в спектре аналитических линий химических элементов

Ультрафиолетовая область, Å	3000—3500	3500—4000	4000—5000	Видимая область, Å	Инфракрасная область, Å	
2280—2500	2500—3000	3000—3500	3500—4000	4000—5000	5000—7000	7000—30000
As, B, Be, C Cd, Se, Te	Au, Ce, Hg, Hf, Lu, Mg, P, Pt, Sb, Si, Ta, Th	Ag, Bi, Co, Cu, Er, Gd, Ho, Ir, Ni, Os, Pd, Re, Rh, Ru, Sn, Ti, Tu, V, Y, Zn, Zr	Al, Ca, Fe, Mo, Sc, Y	Ba, Co, Cr, Dy, Eu, Ga, In, La, Mn, Nb, Nd, Pb, Pr, Sm, Sr, Tb, U, W	F, Li, Na, Tl	K, Rb, Cs

определять при геохимических поисках. В общем случае необходимость фиксирования минимальных содержаний определяется кларковыми значениями. При этом нужно иметь в виду, что местный геохимический фон для некоторых районов поисков при определении ряда элементов может быть выше, чем их кларковые значения. Бывают отклонения и в обратную сторону — отрицательный ореол в измененных породах [Альмонд, Моррис, 1954].

При работе с дифракционными спектрографами ДФС-8 или ДФС-13 чувствительность определения ряда химических элементов может быть увеличена за счет выгодного соотношения интенсивности (почернения) линии и фона при большой разрешающей силе, но фиксируемая ими область спектра за один прием фотографирования ограничена. Поэтому при определении того или иного химического элемента фотографируют обычно тот участок спектра, где расположены его наиболее интенсивные линии. В связи с этим полезно указать расположение в спектре чувствительных линий определяемых химических элементов (табл. 12) [Калинин, Файн, 1962].

Спектрографы средней дисперсии (ИСП-22, ИСП-28; ИСП-30 и др.) фиксируют более широкую область спектра, но при этом, как было указано, чувствительность определения ряда элементов в горных породах может быть значительно ниже, чем при выполнении подобных же анализов с использованием приборов высокой дисперсии (ДФС-8, ДФС-13, СТЭ-1 и др.). Существенное значение для повышения чувствительности некоторых элементов имеет раздель-

ное фотографирование спектров [Клер, 1952]. Благоприятные условия для повышения чувствительности создаются при использовании дуги постоянного тока [Addink, 1955; Bastron, Barnett, Murata, 1960; Катченков, 1964].

Введение пробы в дуговой разряд просыпкой в токе воздуха повышает чувствительность определения в основном легколетучих элементов по сравнению с испарением их из канала угольного электрода [Русанов, Хитров, 1957]. Метод просыпки — вздувания с использованием сплюсноточной трехфазной дуги, — по данным С. Ю. Пукарева и А. А. Гусельникова [Материалы семинара . . . , 1964], повышает чувствительность определения легко- и среднелетучих элементов. По этим же данным для повышения чувствительности определения труднолетучих элементов целесообразно использовать сплюсноточную дугу при полном испарении элементов из канала угольного электрода. В табл. 13 приводятся чувствительности определения некоторых элементов при фотографировании спектров на спектрографе большой дисперсии (2 Å/мм), по данным С. Ю. Пукарева [1966].

ТАБЛИЦА 13
Чувствительность определения ряда химических элементов при использовании сплюсноточной дуги
А. Для легко- и среднелетучих элементов

Элемент	Линия, Å	Определяемая концентрация, %	
		Просыпка, трех- фазная дуга	Полное испарение из канала, $I=15$ а
Ванадий	3183,98	0,0001	0,001
Висмут	3067,72	0,00003	0,001
Вольфрам	2946,98	0,0003	0,01
Галлий	2943,64	0,0001	0,001
Германий	3039,06	0,00003	0,001
Золото	2675,95	0,0003	0,001
Индий	3039,36	0,0003	0,001
Кадмий	3261,05	0,0003	0,01
Кобальт	3453,51	0,0001	0,001
Литий	3232,01	0,001	0,01
Молибден	3170,35	0,00003	0,0003
Медь	3273,96	0,0001	0,0001
Марганец	2801,08	0,0003	0,001
Мышьяк	2850,44	0,003	0,01
Никель	3050,82	0,0001	0,001
Никобий	3163,40	0,0003	0,01
Олово	3175,05	0,0001	0,001
Ртуть	2536,52	0,003	0,1
Свинец	2833,07	0,0001	0,001
Серебро	3382,89	0,000003	0,0001
Сурьма	2598,06	0,001—0,003	0,01
Таллий	2767,87	0,0001	0,01
Титан	3088,02	0,001	0,001
Фосфор	2553,28	0,03	0,1
Хром	3014,76	0,001	0,001
Цинк	3345,02	0,001—0,003	0,01
Стронций	3464,46	0,01	0,03

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 13
Б. Для труднолетучих элементов (полное испарение пробы из канала электрода)

Элемент	Линия, Å	Концентрация, %		Линия, Å	Концентрация, %
		НСЦ-28, I = 15 а	ДФС-13, I = 40 а		
Бериллий . . .	3130,52	0,0003	0,0001	—	—
Гафний . . .	2773,36	0,01	0,0003—0,001	3012,90	0,0003
Иттрий . . .	2974,59	0,003	0,001	3242,30	0,0003
Иттербий . . .	2891,38	0,0003	0,0003	3289,36	0,00003
Лантан . . .	2893,07	0,01	0,03	3245,13	0,002
Ниобий . . .	3163,40	0,01	0,0003	—	—
Скандий . . .	2822,13	0,001	0,03	3353,73	0,0002
Уран . . .	2865,68	0,1	0,01	—	—
Таптал . . .	2714,65	0,03	0,001	3311,16	0,01
Торий . . .	2870,41	0,01	0,001	—	—
Церий . . .	3063,01	0,1	0,03	—	—
Цирконий . .	2722,61	0,001	0,0003	3273,04	0,0003

Комбинированием условий возбуждения спектра и приемов введения пробы в разряд можно увеличить чувствительность определения в горных породах элементов разной летучести. По данным Д. М. Гершмана и В. А. Губанова [1963], увеличение чувствительности достигается испарением пробы в токе воздуха одновременно просыпкой (АВР-2) и из каналов горизонтально расположенных угольных электродов с использованием спектрографа большой дисперсии. При этом чувствительность определения химических элементов в горных породах повышается на 1—2 порядка.

С помощью спектрографа СТЭ-1 фиксируется широкий диапазон спектра за один прием, что позволяет полнее использовать чувствительные аналитические линии, расположенные в разных участках спектра.

§ 7. ОПЕРАЦИИ, СВЯЗАННЫЕ С ИНТЕРПРЕТАЦИЕЙ СПЕКТРОГРАММ

При проведении спектрального анализа используются различные приспособления для автоматизации и механизации его операций. В то же время техника заключительной операции анализа, связанная с расшифровкой спектрограмм, сравнительно мало изменилась. И в настоящее время эта операция становится одним из слабых звеньев в общей схеме анализа. Хронометрирование показывает, что при количественном спектральном анализе расчеты могут отнимать до 30—40% всего времени анализа (табл. 5, гл. III). Для приближенно-количественного анализа доля времени, затрачиваемого на интерпретацию спектрограмм, еще больше возрастает и доходит до 50—60%. Существенно сократить затраты времени на эту операцию удастся применением фотоэлектрических методов регистрации спектра и различных средств вычислительной техники. В новейших спектральных фотоэлектрических приборах — кванто-

метрах — используются программирующие устройства и вычислительные специализированные машины, устанавливаемые на выходе спектральной установки. Эти приборы широко применяются при анализе металлов и сплавов. В анализе же порошковых проб они нашли пока меньшее применение, но уже имеются примеры успешного применения квантометров в геологии [Рубо, 1963; Добрецов, Арнаутов, Пономарева, 1967].

Учитывая, что основное число спектральных лабораторий, занимающихся анализом порошковых проб, оснащено не фотоэлектрическими, а фотографическими спектральными аппаратами, целесообразно при обработке полученных спектрограмм использовать различные счетно-решающие и программирующие устройства. Широкое распространение фотографических методов спектрального анализа и большое количество информации о химическом составе проб, содержащейся в спектрограммах, делают указанное направление исследований весьма перспективным. Наиболее простыми примерами могут явиться некоторые устройства, разработанные в спектральной лаборатории Иргиредмета и ВИРГ как для количественного, так и для приближенно-количественного спектрального анализа.

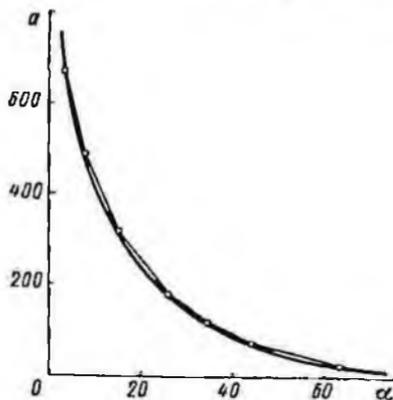


Рис. 39. Линейно-кусочная аппроксимация характеристической кривой.

Моделирующая приставка к регистрирующему микрофотометру МФ-2. В основе подобного рода устройств, применяемых за рубежом, лежит способ моделирования характеристической кривой и градуировочного графика в логарифмических координатах [Тброк, 1962]. При этом характеристическая кривая строится путем усреднения многочисленных кривых для большого числа фотопластинок, что возможно при постоянстве условий фотографической обработки и неизменности эмульсионных свойств пластинок.

В спектральной лаборатории Иргиредмета для моделирования выбран иной прием построения характеристической кривой и градуировочного графика [Аполицкий, 1967]. Они строятся в линейном масштабе, что сокращает время, затрачиваемое на расчеты, и позволяет значительно упростить моделирующее устройство. Для построения характеристической кривой по оси абсцисс откладываются пропускаемости ступенек платинового ослабителя α , а по оси ординат — соответствующие им показания гальванометра, взятые по линейной шкале микрофотометра a (рис. 39).

Моделирование характеристической кривой производится с применением линейно-кусочной аппроксимации этой характеристи-

моделирование характеристической кривой производится с помощью переменных сопротивлений 1, 2 (рис. 40) и переключателя интервалов интенсивностей 3 по одной из линий спектра, снятого через ступенчатый ослабитель. Ручки переменных сопротивлений и ручка переключения интервалов интенсивностей выведены на переднюю панель устройства. Сигнал из блока 1 в виде тока, пропорционального α , поступает в блок 2. Блок 2 запоминает фоновое значение с помощью потенциометра 4. В этом блоке производится вычитание α_ϕ из $\alpha_{\lambda+\phi}$, соответствующего суммарному почернению линии и фона (т. е. $\alpha_{\lambda+\phi} - \alpha_\phi$), и запоминание этого значения как для линии сравнения с помощью потенциометра 5, так и для аналитической линии с помощью потенциометра 6. Затем производится деление этих значений (кнопка «Результат»), т. е. $\frac{(\alpha_{\lambda+\phi} - \alpha_\phi)_\lambda}{(\alpha_{\lambda+\phi} - \alpha_\phi)_{сп}}$, и результат деления поступает в блок, с помощью которого моделируется график в координатах $\frac{(\alpha_{\lambda+\phi} - \alpha_\phi)_\lambda}{(\alpha_{\lambda+\phi} - \alpha_\phi)_{сп}}$ и C , где C — концентрация определяемого элемента в процентах.

Блок-схема моделирующего устройства



В этих координатах градуировочный график имеет вид прямой, исходящей из начала координат, которая затем искривляется. В моделирующем устройстве строится только линейная часть градуировочного графика. Поэтому, прежде чем проводить анализы на какой-нибудь элемент с применением описываемой приставки, необходимо определить область, в которой градуировочный график, построенный в простых координатах, можно считать линейным. Так как этот график всегда проходит через начало координат, то появляется возможность строить его по одной хорошо выверенной точке. Для этого можно сфотографировать спектр одного из эталонов 4—5 раз. Концентрация анализируемого элемента в эталоне выбирается так, чтобы соответствующее ей почернение спектральной линии находилось на прямолинейном участке градуировочного

графика. При этом следует помнить, что чем выше концентрация в эталонном образце, тем точнее строится градуировочный график.

Практически моделирование градуировочного графика производится с помощью переменного сопротивления, ручка которого выведена на левую боковую стенку приставки.

После моделирования характеристической кривой и градуировочного графика производятся измерения, т. е. определение концентрации анализируемых элементов в исследуемых пробах.

Полуавтоматические устройства для перевода результатов фотометрирования в концентрации анализируемого элемента описаны также в работах И. А. Майорова [1965] и Т. Тёрока [Török, 1965].

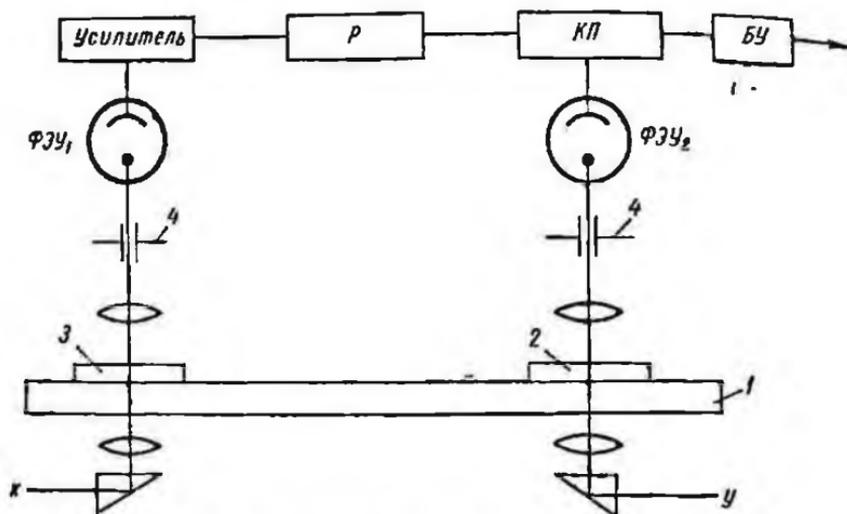


Рис. 41. Блок-схема установки для программирования.

Программирующее устройство для приближенно-количественного спектрального анализа. Попытка осуществить такое устройство была предпринята в лаборатории Иргиредмета. Основой программирующего устройства служил двойной микрофотометр, сконструированный на базе МФ-4. На рис. 41 приведена блок-схема установки для программирования. На столжке микрофотометра *1*, перемещаемом с помощью мотора, устанавливаются две пластинки, одна из которых (*2*) является программирующей, а другая (*3*) — фотометрируемой. Для освещения пластинок и проектирования изображений линией служат две одинаковые системы, состоящие из осветительных ламп и объективов. В качестве дополнительной осветительной системы использована оптика микрофотометра МФ-2. Изображение линии проектируется на прецизионной щели *4*. Фотоэлектронные умножители ФЭУ₁ и ФЭУ₂ одного и того же типа (ФЭУ-19М) питаются от стабилизированных высоковольтных источников. Осветительная лампа в канале измерения питается постоянным током с буферной батареей аккумуляторов типа 10 НКН-60.

Программирующую пластинку можно изготовить механическим путем или с помощью фотографической обработки. В последнем случае она представляет собой фотопластинку, на непрозрачном фоне которой имеются прозрачные реперные линии по числу элементов. Реперная линия шире фотометрируемой, имеет прямоугольную форму и служит только для обеспечения работы блока управления, который переключает схему с измерения на печать и осуществляет сброс запоминающего устройства. При переводе кассеты спектрографа пластинка обычно незначительно смещается и одни и те же линии оказываются не точно одна под другой в разных спектрах. Поэтому ширина реперной линии выбирается такой, чтобы она была больше разброса положения одной и той же линии в разных спектрограммах. Максимальная ширина реперной линии ограничивается близостью лежащих линий, которые не должны помещаться в «окне» репера вместе с аналогичной. При измерении плотности почернения задача значительно облегчается, так как не обязательно проходить всего контура перед щелью, а достаточно только довольно узкой центральной части.

На рис. 42 изображена полная блок-схема устройства. Сигнал от фотометрируемой линии с ФЭУ₁ поступает на стабилизированный балансный усилитель и далее на амплитудный селектор АС, преобразующий аналоговую величину сигнала в цифровую. При сканировании линии перед щелью ФЭУ₁ от сигнала, поступающего на амплитудный селектор, поочередно срабатывают ячейки АС, пороги срабатывания которых построены по соответствующим эталонам. Каждая n -я ячейка селектора связана соответственно с n -м соленоидом C_n пишущей машинки. Схема амплитудного селектора включает в себя устройство, обеспечивающее запоминание включения последней из сработавших ячеек селектора при прохождении линии перед щелью. После прохождения фотометрируемой и реперной линий световой поток на ФЭУ₂ прерывается и срабатывает реле в блоке управления БУ, соединенным с ФЭУ₂ через катодный повторитель. С помощью этого реле напряжение, равное 24 в, подается на соленоиды электроуправляемой пишущей машинки ЭУМ-23 и размыкает контакты K . Происходит печать только одной цифры, соответствующей номеру последней сработавшей ячейки селектора.

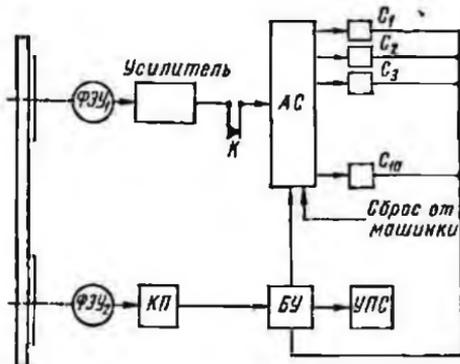


Рис. 42. Полная блок-схема установки для программирования.

В маншке пмеются контакты обратной связи, которые в момент удара литерного рычага по бумагопорному валу размыкаются и прерывают цепь питания селектора. При этом схема памяти сбрасывается и амплитудный селектор возвращается в исходное состояние.

Таким образом, устройство включает в себя логарифмический усилитель, обеспечивающий регистрацию сигналов в широком диапазоне оптических плотностей и пмеющей линейную характеристику. Интерпретация спектров осуществляется с помощью амплитудного селектора, который позволяет запомнить сигнал, соответствующий максимальному почернению аналитической спектральной линии, и преобразовывать аналоговую величину сигнала в цифровую.

Селектор состоит из набора управляемых полупроводниковых реле, порог срабатывания каждого из которых соответствует определенному интервалу концентраций элемента в пробе. Результаты анализа выдаются автоматически в виде цифры, отпечатывающейся на электроуправляемой цифрпечатающей машине УЭМ-23.

Прибор для фотоэлектрической регистрации почернений линий (ФЭРЛ). Д. М. Гершманом предложена приставка, использование которой для расшифровки спектрограмм позволяет значительно повысить воспроизводимость определений без существенного (как указывает автор) снижения производительности анализа. Схема приставки была усовершенствована В. А. Чекушиным (1966). Приставка для фотоэлектрической регистрации почернений спектральных линий собрана на базе спектропроектора ПС-18, позволяющего быстро просматривать изображение спектра при 20-кратном увеличении.

Источник света — лампа накаливания (11 в, 100 вт) — питается от двух аккумуляторных батарей типа 5 НКН-100, которые в процессе работы постоянно подзаряжаются с помощью включения в сеть селенового выпрямителя ВСА-5. Стабилизированный поток света, проходя через фотопластинку и верхний проекционный объектив, проектирует увеличенное изображение спектра на белый экран спектропроектора, в котором сделан вырез и смонтирована микрошель УФ-2. С помощью этой щели выделяется анализируемый участок спектра (спектральная линия или фон вблизи нее) и световой поток попадает на фотоумножитель ФЭУ-35, установленный в гильзе, непосредственно под измерительной щелью. Фототок усиливается и измеряется с помощью микроамперметра М-24. В блоке питания фотоумножителя (с высоким напряжением) собраны простой усилитель постоянного тока и регистрирующий прибор М-24 на 50 ма. При этом питание ФЭУ-35 производится от высоковольтного преобразователя напряжения, состоящего из блокинг-генератора на транзисторах П201 и высоковольтного выпрямителя.

Для каждого элемента и нескольких аналитических линий соответствующим образом градуируются и подбираются специально изготовленные шкалы, предназначенные для необходимого диапазона концентраций. В качестве примера в табл. 14 приведены условия для определения свинца.

ТАБЛИЦА 14
Условия определения свинца

Элемент	Аналитическая линия, Å	Номер шкалы	Диапазон определяемых концентраций, %
Pb	2833,07	6	0,0005—0,006
	2663,17	6	0,006—0,08
	2476,38	5	0,02—0,3

Такая таблица, как и в случае использования ослабителя М. М. Клера (гл. V), может быть предварительно составлена для всех исследуемых элементов. Она позволяет быстро выбрать необходимую для интерпретации спектрограмм шкалу, которая накладывается на схему микроамперметра.

Приведенные устройства не могут служить примером окончательного решения проблемы, связанной с созданием объективных приемов оценки спектрограмм при приближенно-количественном спектральном анализе. Но они показывают, что автоматизация и механизация этой ответственной операции анализа имеет весьма существенное значение для повышения точности методик определений.

МЕТОДЫ ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Количественная оценка содержания в спектральном анализе производится сравнением интенсивности линий определяемых элементов в спектре анализируемых проб и эталонов. В зависимости от способов измерения интенсивности линии, а также способов подготовки проб к анализу методики можно разделить на приближенно-количественные и количественные.

В основе большинства методик приближенно-количественного спектрального анализа лежит визуальная оценка интенсивности спектральных линий. Оценка концентраций определяемого элемента в этом случае может быть проведена: а) сравнением со спектром эталонов; б) по появлению линий определяемого элемента в спектре пробы; в) ослаблением линии определяемого элемента с помощью ступенчатого ослабителя и последующим подсчетом числа появившихся ступенек.

Естественно, что эти приемы могут дать более или менее приближенную информацию об определяемых концентрациях, но значительное упрощение в технике при такого рода оценке позволяет во много раз повысить экспрессность определений. В зависимости от способа проведения спектрального анализа указывается интервал концентрации, в котором заключено содержание элемента в пробе. Каждый порядок изменения концентрации разделяют на интервалы, ширина которых определяется из условия

$$c = \sqrt[k]{10}, \quad (23)$$

где $k \geq 1$ [Лондих, Мешалкин, 1964].

Так, при $c = \sqrt[10]{10}$ результаты анализа представляются числами 1; 1,5; 2; 3; 5; 7; 10, для каждого порядка концентраций (тысячные, сотые, десятые доли процента).

Нам представляется, что существующая в последнее время различная терминология в наименовании приемов спектрального анализа, как-то: «полуколичественный», «ускоренный», «упрощенный», «ориентировочный», «приближенно-количественный», «количественный», «точный количественный» и т. п., вносит элементы неопреде-

ленности в метрологию спектрального анализа, используемого в геологии. Такое обилие терминов в литературе, особенно в последние годы, затрудняет сопоставление данных и интерпретацию результатов анализа как спектроскопистами-аналитиками, так и геологами и геохимиками.

Как уже указывалось, методики анализа целесообразно классифицировать на приближенно-количественные и количественные. В зависимости от поставленных задач могут использоваться различные приемы анализа, позволяющие получить точность определений, удовлетворяющую требованиям практики и возможностям метода. Так, например, при различных способах приближенно-количественного спектрального анализа с визуальной оценкой почернений спектральных линий и упрощенными приемами подготовки пробы к анализу будем получать результаты определений, отвечающие разным интервалам концентраций от $\sqrt{10}$ до $\sqrt[10]{10}$ и даже более узким. В связи с этим при ссылке на работы, характеризующие в той или иной степени упрощенные определения, имеется в виду, что приближенно-количественные методы спектрального анализа включают также распространенное в литературе понятие «полуквалиметрический спектральный анализ».

При поисках рудных месторождений для решения ряда геологических и геохимических задач возникает необходимость существенного повышения точности приближенно-количественных методик анализа, т. е., по сути дела, применения количественных методов определения. Такие задачи возникают при оценке новых рудопроявлений, определении границ рудных залежей, характеристике запасов. Увеличение точности массового анализа горных пород и рыхлых образований необходимо также и для выделения слабых аномалий, создаваемых ореолом рассеяния оруденения, относительно высокого фона во вмещающих горных породах и наносах, например при поисках месторождений меди, никеля, кобальта, хрома и других элементов в массиве основных и ультраосновных горных пород. При этом часто необходимо одновременное определение многих химических элементов и их количественного соотношения в разных пробах горных пород и рыхлых отложений отдельных участков и зон исследуемой территории.

С другой стороны, ореолы рассеяния и зоны минерализации с рудным компонентом (контрастные аномалии) могут характеризоваться значительным различием концентраций исследуемых химических элементов относительно вмещающих горных пород (фона). Следовательно, такие резко различные по содержанию определяемого элемента зоны (пробы) могут выделяться методами анализа, характеризующимися более низкой точностью определений. В этом случае массовые приближенно-количественные определения, например выдаваемые в концентрациях по шкале, кратной $\sqrt{10}$ или $\sqrt[10]{10}$ *, будут вполне удовлетворять требованиям геологов и геохимиков.

* См. § 6 настоящей главы.

Во всех случаях необходимо иметь в виду, что для решения всех вопросов при поисках полезных ископаемых практического значения будут иметь те исследования, которые достаточно полно характеризуют изучаемую площадь. Для этого требуется проведение анализа большого числа проб, достаточного для выявления закономерностей распределения элементов в горных породах (наносах) на поисковой площади. Следовательно, необходимо проведение сотен, тысяч и десятков тысяч анализов.

Таким образом, кроме достаточно точного определения содержания исследуемых элементов необходима высокая производительность анализа. При этом приходится искать компромисс между экспрессностью, производительностью спектральной лаборатории и точностью результатов анализа. Такой компромисс дают приближенно-количественные методики спектрального анализа.

§ 1. СРАВНЕНИЕ СО СПЕКТРАМИ ЭТАЛОНОВ

В простейшем случае приближенное определение содержания химических элементов в исследуемых пробах производится визуальным сравнением почерпной линии на спектрограммах проб и близких к ним по составу эталонов. Фотографирование на одной пластинке спектров проб и нескольких (трех-пяти) эталонов дает возможность при просмотре спектрограмм легко установить интервалы концентраций, в которых находится содержание элемента в той или иной пробе. Для повышения достоверности результатов сравнения почерпной производят по двум-трем аналитическим линиям. Если химический состав проб достаточно однороден и концентрация в них какого-либо из обычно присутствующих элементов (железо, алюминий, магний и т. п.) более или менее постоянна, то, ориентируясь на почерпение какой-либо линии этого элемента, можно вносить поправку на общее усиление или ослабление спектра, связанное с недостаточной стабильностью условий фотографирования. Определение концентрации основано на сравнении почернения линии определяемого элемента с почернениями той же линии в спектре двух соседних эталонов.

Для приобретения опыта большое значение имеют фотографирование спектров проб с известным содержанием тех или иных элементов и совместная работа спектральной и химической лабораторий. Если пробы перед химическим анализом подвергаются спектральному анализу, результаты химического анализа могут быть использованы в последующем для уточнения данных спектрального анализа.

Ориентировочная оценка содержания элементов в пробе может быть произведена лишь при стандартизации условий фотографирования спектров (количестве испаряемого в дуге вещества, форме электродов, силе тока, питающего дугу, времени экспозиции и пр.).

Приближенные определения с помощью указанного способа сводятся по существу к группировке проб по интервалам концентраций. Возможности такой оценки определяются фотометрическими свой-

ствами глаза, его способностью замечать различие в почернении спектральных линий. Это свойство глаза обычно называют различительной или фотометрической чувствительностью [Свентицкий, 1961]. Если глаз достаточно уверенно констатирует равенство почернений двух сравниваемых спектральных линий, то он гораздо хуже может уловить разницу в их величинах. Тем не менее визуальная оценка спектральных линий позволяет достаточно четко установить возрастание или падение величины почернений. На этом свойстве глаза и основан способ интерпретации спектрограммы в весьма узких интервалах концентраций.

Гарвей [Harvey, 1950] предложил несколько уточненный метод, основанный также на визуальной оценке почернения спектральной линии, но по условной десятибалльной шкале. Применение такой шкалы позволило ему приблизительно определять количественное содержание исследуемых элементов. При использовании этого способа оцененные глазом почернения аналитических линий переводятся в «шкалу концентраций». Прием, описанный Гарвеем, предусматривает деление проб в зависимости от основного состава. Правда, такое деление весьма грубое, но сам факт деления проб на типы в зависимости от минералогического и химического состава заслуживает внимания. Некоторая сложность метода, субъективность и неточность визуальной оценки почернений по условной шкале, определяют недостатки способа Гарвея.

§ 2. МЕТОД ПЯВЛЕНИЯ И УСИЛЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Визуальный способ оценки концентрации элементов в пробах по усилению почернения линий может быть выполнен более точно путем дополнения его методом появления линий, предложенным В. К. Прокофьевым [1937]. С увеличением концентрации элемента в пробе интенсивность его спектра возрастает и на спектрограммах появляются линии меньшей интенсивности. Учет общего числа линий элемента, присутствующих в спектре пробы, позволяет вместе с визуальной оценкой почернения этих линий определять содержание элемента.

Метод впервые был применен советскими геофизиками в 30-х годах при поисках рудных месторождений по их ореолам рассеяния [Сафронов, Соловов, 1935]. При выполнении анализов по этому методу с помощью эталонов, близких по составу к анализируемым пробам, предварительно составляются таблицы появления и усиления линий с возрастанием концентрации определяемого элемента. Для этого, фотографируют спектры эталонов и, просматривая спектрограммы, отмечают, какие линии элемента обнаруживаются в спектре. Одновременно дается оценка интенсивности линий по их почернениям.

В табл. 15 приводится последовательность появления линий для случая определения свинца. Таблицы появления и усиления

ТАБЛИЦА 15
Увеличение и усиление линий оптики

Содержание сплава, %	Аналитические линии, Å							Примечание
	2833,07	2014,18	2663,17	2476,38	2393,70	2401,94	2411,73	
0,001	+ /сл.	+ /сл.	Сл.	Сл.	О. сл.	Сл.	О. сл.	+ /сл.
0,003	+++++	+++++	+++++	+++++	+ /сл.	+++++	+ /сл.	+
0,01	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+
0,03	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+
0,1	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+
0,3	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+
1	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+
3	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+
10	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+

+ — максимальное почернение линии; + /сл. — резко нечеткое, но достаточно полное почернение линии; сл. — слабое, но вполне определенное нечеткое почернение линии; О. сл. — очень слабое, едва видимое нечеткое почернение линии.

линий составляются на основе не менее чем трехкратного фотографирования спектров эталонов. При этом должны быть детально зафиксированы условия испарения проб, условия горения дуги, способ освещения щели спектрографа, время экспозиции, тип фотографических пластинок, условия проявления и т. п. Использование таблиц возможно лишь при сохранении постоянства всех этих условий. Недопустимо без тщательной проверки пользоваться таблицами, составленными в других лабораториях.

Если при проведении анализов изменился состав исследуемых проб, фокусировка спектрографа, тип фотопластинок или номер их эмульсии, а также другие условия фотографирования спектров, то в составленные ранее таблицы вносятся соответствующие поправки. Для этого необходимо заново фотографировать спектры эталонов.

При отклонениях условий анализа могут изменяться абсолютные величины почернений спектральных линий, но закономерность их появления и усиления с увеличением концентрации анализируемого элемента сохраняется.

Использование дифракционных спектрографов с достаточной разрешающей способностью и большим диапазоном спектра увеличивает возможности выбора линий различной чувствительности в длинноволновой области спектра. Например, для определения вольфрама может быть использована наиболее интенсивная его линия

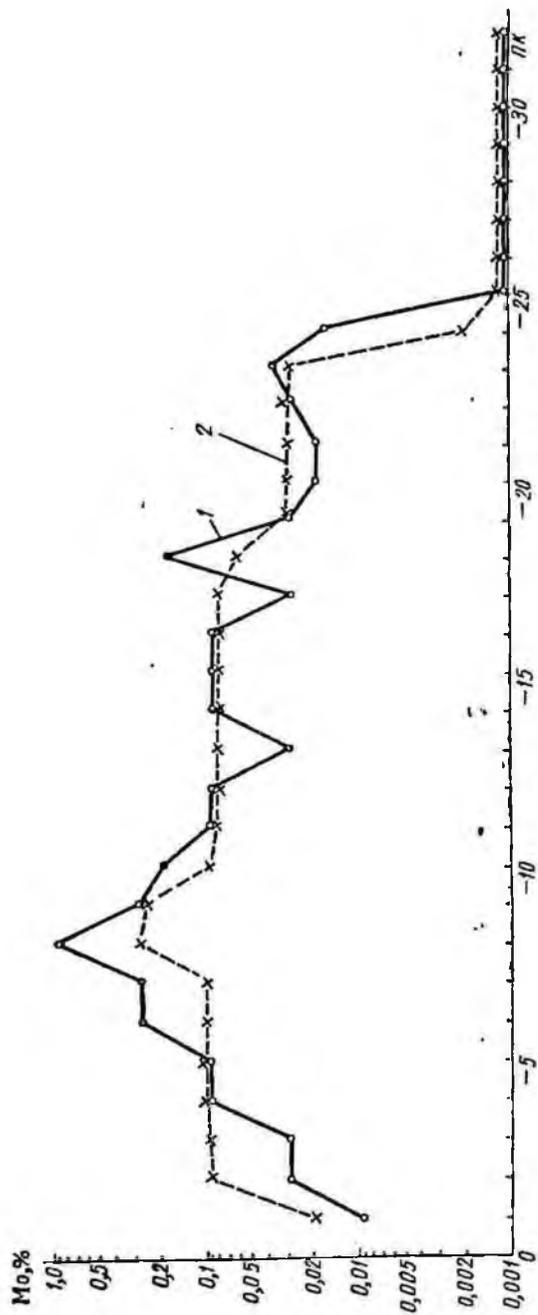


Рис. 43. Содержание молибдена в пробах рыхлых отложений по одному из профилей антохиинской сьемки (Восточное Забайкалье).
 Фракции, мк: 1 — $0.1 < \text{Mo} < 1$; 2 — $\text{Mo} < 0.1$.

4008,75 Å, для определения свинца может быть применена чувствительная линия 4057,82 Å (по сравнению с аналитическими линиями, используемыми в коротковолновой области спектра).

Метод появления и усиления линий применим для многих элементов, представляющих интерес при поисках рудных месторождений. Составление таблиц появления и усиления линий невозможно для элементов, имеющих малое количество линий в рабочем интервале спектра (As, P, Ag). Затруднено оно также для элементов, характеризующихся сложным спектром (U, Th) при одновременном появлении многих линий. Ограничено применение метода и для элементов, у которых появление новых линий в спектре связано со значительным увеличением концентрации. Например, при определении меди наиболее чувствительные ее аналитические линии Cu 3247,54 и 3273,96 Å появляются при содержании металла в пробах в концентрациях, близких к $10^{-4}\%$. При увеличении концентрации меди до 0,01—0,03% (в зависимости от условий анализа) новых линий не появляется. То же наблюдается при определениях серебра и золота. В этом случае применяются вспомогательные приемы, например при определении меди по линии 3273,96 Å (если пробы более или менее однотипны) почернение линии меди сравнивается с почернением близлежащей линии железа. При полном соблюдении требований метода и достаточном опыте работы точность визуальной оценки по этому способу позволяет выдавать результаты анализа в довольно узких интервалах концентраций.

На рис. 43 в качестве примера, иллюстрирующего применение метода появления и усиления, приведен график содержания молибдена в пробах рыхлых отложений аномальной зоны по одному из профилей литохимической (металлометрической) съемки в Восточном Забайкалье. Воспроизводимость кривых распределения молибдена по первичным и повторным определениям свидетельствует о пригодности метода для уверенного выделения ореола рассеяния (аномалии) молибдена.

Способ расшифровки спектрограмм, в основе которого лежит метод появления и усиления линий, получил наиболее широкое распространение в аналитической практике. К сожалению, этот способ плохо поддается формализации и результаты его применения в значительной мере зависят от таких субъективных факторов, как индивидуальные качества и опыт аналитика.

§ 3. МЕТОД ОСЛАБЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Для анализа горных пород, рыхлых отложений, руд и минералов часто применяется метод ослабления интенсивности спектральных линий на три порядка, разработанный М. М. Клером [1952]. Методика, предложенная М. М. Клером, основана на ступенчатом освещении щели спектрографа светом, проходящим через вращающийся

сектор (или специальный ослабитель), установленный перед щелью, и подсчете числа ступенек в аналитических линиях определяемого элемента.

При фотографировании спектров через установленный перед щелью спектрографа десятиступенчатый ослабитель или сектор каждая линия на спектрограмме получается разделенной на ряд ступенек с убывающими почернениями (уменьшение интенсивности спектральных линий производится на три порядка от полной освещенности, т. е. в 1000 раз).

С возрастанием концентрации элемента, а следовательно, и интенсивности его линий, увеличивается почернение отдельных ступенек и возрастает число ступенек, наблюдаемых вдоль линий. Фотографируя таким способом спектры эталонов и просматривая спектрограммы, составляют таблицы,

в которых указывают число и номера ступенек при различных концентрациях элемента. Эти данные представляют затем в форме градуировочного графика (для усреднения спектры эталонов снимают 2—3 раза). Для построения графика по оси абсцисс в логарифмическом масштабе откладывается концентрация элемента, а по оси ординат — номера (число) наблюдаемых на спектрограмме ступенек вдоль аналитической линии. Такие градуировочные графики можно построить по одной, двум и более линиям исследуемого элемента для широкого интервала определяемых концентраций (рис. 44).

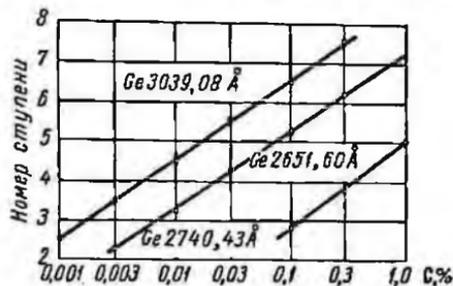


Рис. 44. Градуировочные графики для определения содержания германия.

При работе со ступенчатым сектором градуировочные графики строятся на специально подготовленной логарифмической бумаге. Схема построения логарифмической сетки показана на рис. 45.

Для удобства пользования сеткой при отсчете концентрации по шкале $\lg C$ наносится также шкала концентраций в процентах (С, %). На рис. 45 каждое из чисел, по которым строится сетка концентраций, отмечено точкой. На вертикальной оси откладываются равные отрезки (здесь 4 см), эти отрезки делятся на 3 равные части, каждая из которых соответствует изменению логарифма интенсивности от ступени к ступени на 0,33. Полученные при таком построении отметки указывают номера ступеней, по которым проводится горизонтальные линии сетки. Каждая ступень делится еще на 5 равных частей. Сетку для построения градуировочных графиков вычерчивают на кальке, а затем размножают на матовой фотобумаге или синьке.

При работе с платиновым ослабителем масштаб по осям графика рекомендуется выбирать с учетом прозрачности ступенек ослабителя.

Изменению концентрации элемента на один порядок (ось абсцисс) должен соответствовать такой же по величине отрезок по оси ординат (число ступенек), представляющий собой изменение интенсивности линии также в 10 раз.

Обычно изменение плотности ступенек ослабителя бывает непропорционально их размерам. Это и учитывается изменением величины отрезков, откладываемых по вертикали и соответствующих различным ступеням ослабителя.

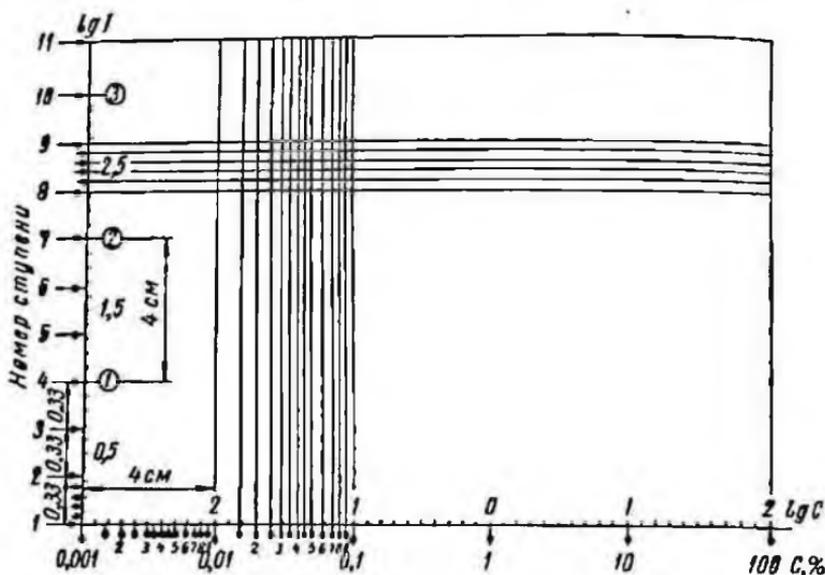


Рис. 45. Схема построения логарифмической сетки для работы со ступенчатым сектором.

Цифры в кружках — порядок ослабления

Логарифмы чисел

n	$\lg n$	n	$\lg n$	n	$\lg n$
1,5	0,18	3,5	0,54	6	0,78
2	0,30	4	0,60	7	0,85
2,5	0,40	4,5	0,65	8	0,90
3	0,48	5	0,70	9	0,95

Спектры анализируемых проб фотографируют при тех же стандартных условиях, для которых строился градуировочный график, и, производя подсчет ступенек в линиях на спектрограммах проб, по графику находят концентрацию элемента в пробе.

В случае использования ступенчатого ослабителя в паспорте его указывается степень ослабления интенсивности света (пропускаемость) для каждой ступеньки. В табл. 16 приведены данные для одного из ослабителей*.

* Технические условия для изготовления такого ослабителя разработаны М. М. Клером. Из-за сложности изготовления каждый ослабитель имеет индивидуальные отличия и градуируется отдельно.

ТАБЛИЦА 16
Паспорт ослабителя МК

Номер ступени	Логарифм пропускности	Пропускная способность, %	Номер ступени	Логарифм пропускности	Пропускная способность, %
1	2,00	100	6	0,45	2,81
2	1,75	56,3	7	0,14	1,38
3	1,48	0,2	8	1,88	0,76
4	1,14	13,8	9	1,58	0,38
5	0,77	5,9	10	1,26	0,18

Число ступенек аналитической линии устанавливают следующим путем. Если отчетливо видны три ступеньки и намечается четвертая, то дается оценка «3 ступени». Оценка «4 ступени» производится, когда появляется очень слабая пятая ступенька и т. д. При известном павике работы число ступенек можно выражать дробным числом. Так, например, оценка «4 ступени» дается при появлении очень слабой пятой ступеньки; если же почернение последней увеличивается, то общее число ступенек выражается, как 4,25. При среднем значении почернения пятой ступеньки оценка повышается до 4,5. Если почернение пятой ступеньки достаточно велико, а шестая еще не появилась, то число ступенек оценивается равным 4,75. Наконец, при появлении слабой шестой ступени, число ступеней считается равным 5 и т. д.

Содержание элемента в пробе определяется счетом числа ступеней линии, сфотографированной через ступенчатый сектор или ослабитель. При этом фиксирование самой слабой ступеньки, как и при методе появления линий, обусловлено порогом чувствительности фотографической эмульсии. Для многих аналитических спектральных линий градуировочный график прямолинеен в широкой области концентраций. Чувствительные (резонансные) линии дают меньшую прямолинейную область, и для определений обычно необходимо иметь, как уже указывалось, градуировочные графики для двух-трех линий разной чувствительности. Определение содержания элемента нужно вести с учетом появления этих линий. Например, прежде чем определить концентрацию свинца по линии 2833,07 Å, которая появляется в спектре проб при его содержании около 0,001% (при обычных условиях анализа), следует посмотреть не появились ли в спектре менее чувствительные линии этого элемента 2614,18; 2663,17 Å и другие. В случае их появления определение содержания нужно выполнять по графику для этих линий.

Последовательность одновременного определения ряда химических элементов начинается с элементов, составляющих основную массу пробы для горных пород, например кремния, алюминия, железа, магния, кальция, калия и натрия. Такой порядок интерпретации способствует выявлению основы образца и правильному

выбору состава эталонов для нахождения содержания определяемых элементов. Дальнейшая последовательность определения элементов должна выполняться с таким расчетом, чтобы учесть возможность совпадения линий. Так, например, при работе с кварцевым спектрографом средней дисперсии определять литий следует после сурьмы (в присутствии сурьмы линия лития 3232,61 Å будет перекрывается линией сурьмы 3232,50 Å) или олово по линии 3034,12 Å и кобальт по линии 3453,50 Å — после хрома и т. д.

При выполнении большого количества анализов рациональнее вместо градуировочных графиков пользоваться соответственно подготовленными диаграммами. Последние представляют собой сетку,

2795-2896 Å

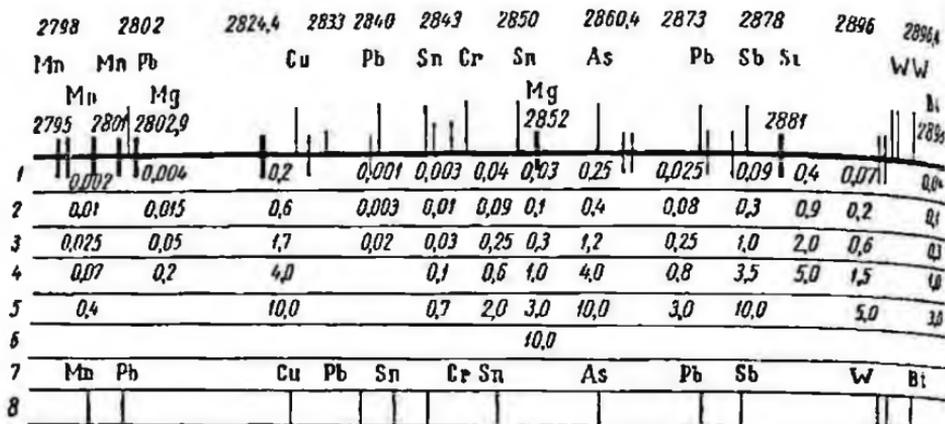


Рис. 46. Образец диаграммы для определения содержания меди, свинца, олово, хрома, мышьяка, сурьмы, вольфрама и висмута.

вычерченную на ватмане и состоящую из девяти горизонтальных линий, отстоящих друг от друга на определенном расстоянии. Это расстояние соответствует отдельной ступени линии, изображаемой на экране спектропроектора. При помещении диаграммы на экран спектропроектора горизонтальные линии совпадают с границами ступеней спектра. Вертикальными штрихами на диаграмме отмечается точное положение аналитических линий и группы линий других элементов (Si, Fe, Ca, Mg и др.), обычно наблюдаемых в спектрах проб вблизи аналитических линий. Между горизонтальными линиями в промежутках, соответствующих отдельным ступенькам справа или слева от аналитической линии, указывается содержание элемента, соответствующее присутствию данной ступени аналитической линии.

В качестве примера на рис. 46 приводится диаграмма для определения меди, свинца, олова, хрома, сурьмы, вольфрама и висмута. Работают с диаграммой следующим образом. На экран спектропроектора помещается диаграмма, соответствующая данному уча-

стну спектра. Изображение спектра по отмеченным на диаграмме штрихами линиям совмещается с диаграммой. После этого по последней паблюдаемой в спектре ступеньке аналитической линии и указанной на ступеньках диаграммы концентрацией отсчитывают содержание элемента в пробе. Отсчет концентрации уточняется так же, как при построении графиков, — дробной оценкой числа ступенек.

Построение и вычерчивание диаграмм выполняется на спектропроекторе с помощью спектрограмм эталонов. Последнее представляет более сложную задачу, чем построение градуировочных графиков, но оправдывается благодаря значительному ускорению производства анализов. Метод применим при использовании любого спектрографа, особенно удобно применение метода со спектрографами ДФС-8 и СТЭ-1.

Вращающийся ступенчатый диск — логарифмический сектор, с помощью которого осуществляется фотографирование спектров, представляет собой дополнительное приспособление к спектрографу. Важной и существенной особенностью этого приспособления должно быть строгое центрирование диска сектора для обеспечения резких границ ступеней ослабления спектральных линий. Наиболее прост в изготовлении плоский диск с вырезами разного радиуса, рис. 47. Он имеет девять вырезов, образующих при вращении соответственно девять ступеней ослабления по высоте спектра. Диск сектора устанавливается перед щелью спектрографа с таким расчетом, чтобы выше диска оставался участок щели, через который свет проходит, не претерпевая изменения. Таким образом, освещение щели разбивается на десять участков все уменьшающейся интенсивности, что соответствует ступенчатому ослаблению каждой линии в спектре. В табл. 17 приведена характеристика такого ступенчатого сектора.

Углы выреза сектора выбираются так, чтобы каждый порядок ослабления интенсивности был разбит еще на две промежуточные ступени. Высота ступеней выбирается небольшая, позволяющая разместить на пластинке возможно большее число спектров.

Для точной установки сектора относительно центра лучше, если осевой валик диска будет установлен в отдельную оправку на скользящем конусном (со стороны диска) и шариковом подшипниках. На валике со стороны конусного подшипника с помощью муфточки и двух легких шайб жестко крепится ступенчатый диск

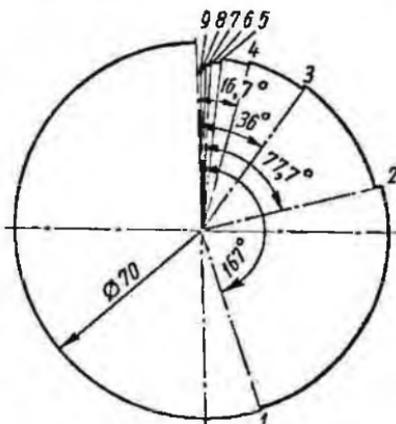


Рис. 47. Ступенчатый диск — логарифмический градуированный девятиступенчатый сектор.

ТАБЛИЦА 17

Характеристики ступенчатого логарифмически градуированного сектора

Порядок сектора	Угол выреза сектора, град	Пропускная способность света, %	Логарифмы пропускности	Высота ступени сектора, мм
1	360,0	100,0	2,00	—
2	167,0	46,4	1,666	0,4
3	77,7	21,5	1,333	0,4
4	36,0	10,0	1,000	0,3
5	16,7	4,6	0,666	0,3
6	7,8	2,15	0,333	0,3
7	3,6	1,0	0,000	0,3
8	1,7	0,46	1,666	0,3
9	0,8	0,22	1,333	0,2
10	0,4	0,1	1,000	0,2

(центрируется на валике). Диск изготавливается из ровной тонкой жести. Со стороны шарикового подшипника крепится шкив, через который от электромотора эластичным приводом передается вращение диску (рис. 48). Такое устройство передачи вращения обеспечивает строгое центрирование сектора, что дает возможность получать более резкие границы между соседними ступенями ослабления*.

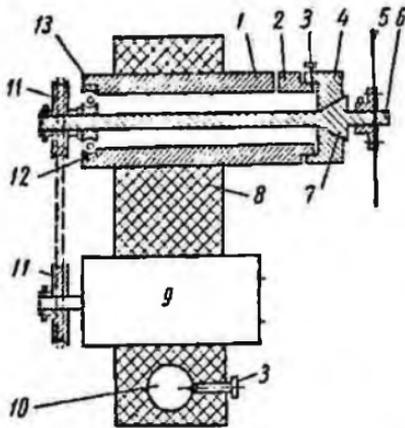


Рис. 48. Схема механизма вращения ступенчатого сектора.

1 — оправка; 2 — канав для смазки; 3 — стопорный винт; 4 — подпятник подшипника (бронза); 5 — диск сектора; 6 — ось диска (сталь); 7 — конусный подшипник; 8 — крепежная колодка; 9 — электромотор; 10 — отверстие для крепления механизма на штативе штатива; 11 — шкив; 12 — шариковый подшипник; 13 — корпус (алюминий).

В случае износа конусного подшипника, образовавшийся люфт выбирается (устраняется) вращением подпятника, который соединен на резьбе с корпусом оправы. Оправа валика и электромоторчик смонтированы в колодку. Колодка крепится на отдельном вертикальном штативе и может перемещаться по высоте.

Конструкция спектрографов (ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30, ДФС-8, СТЭ-1 и др.) не позволяют установить ступенчатый сектор непосредственно перед щелью, так как там помещена насадка с линзой или защитным стеклом (для однолинзовой системы освещения).

Чтобы избежать параллакса, который приводит к размыванию изображения граней ступеней при фотографировании спектра, необходимо сектор установить как можно ближе к щели. Практически это выполняется установкой диска в прорезь, сделанную в оправе насадочной линзы (спектрограф ИСП-22, ИСП-28, ДФС-8 и др.).

* Конструкция механизма вращения сектора выполнена В. И. Острожским.

Прорезь делается шириной около 1 мм до половины диаметра оправы липзы (толщина диска 0,2—0,3 мм).

Для установки сектора перед щелью дифракционного спектрографа ДФС-8 или ДФС-13 также можно сделать прорезь в оправе насадочной липзы, но здесь установка диска около щели снизу мешает выступающий вперед (перед щелью) микрометрический винт и барабан шкалы фокусировки спектрографа, а установка сверху мешает винт и шкала для регулировки ширины щели. Однако диск перед щелью можно установить и в этом случае. Для этого необходимо снять с прибора механизм крепления и регулировки щели и разобрать его. Наружный конец микрометрического винта и выступающую часть барабана шкалы обрезать так, чтобы общая длина микрометрического устройства позволила установить диск. После сборки и установки механизма щели на место необходимо заново проверить фокусировку прибора.

Сектор может быть установлен также и перед первой осветительной липзой (при трехлипзовой осветительной системе), но в этом случае получаются менее резкие границы ступеней, что особенно заметно при работе с дифракционными спектрографами. Установка сектора перед щелью спектрографа повышает качество анализов, поэтому, если нет возможности при работе с дифракционными спектрографами осуществить описанные выше операции, то необходимо использовать десятиступенчатый платиновый ослабитель.

Для более дробной градации ослабления линий иногда применяется сектор с дополнительным делением основных ступеней диска. На рис. 49 дана схема развертки, рассчитанная В. Н. Протопоповым для пятнадцатиступенчатого логарифмического сектора, выполненного в виде диска или цилиндра. От диска девятиступенчатого сектора они отличаются тем, что секторные вырезы (ступеньки) определенными участками (прорези на схеме, рис. 49) равномерно распределены по всей окружности диска или боковой поверхности цилиндра, что обеспечивает более равное ступенчатое освещение. В таком приспособлении имеется регулируемая по высоте рамка с натянутыми нитями для резкого разделения ступеней; центрирование оси вращения диска или цилиндра выполнено независимо от оси мотора.

Величина интервала, в котором дается оценка концентрации, зависит от числа используемых ступенек. Например, при десяти ступенях, равномерных по ослаблению, каждый порядок содержания также делится на три одинаковых интервала. Оценку интенсивности спектральных линий можно в разумных пределах давать и в долях ступени. Оценка концентрации выполняется, как мы видели, с помощью градуировочных графиков или таблиц, отражающих зависимость числа ступенек линии от содержания элемента в исследуемой пробе. Метод ступенчатого ослабления позволяет использовать при анализе одну-две аналитические линии, что особенно важно при определении элементов, имеющих мало линий, пригодных для интерпретации (Cu, P, Ag, As и др.).

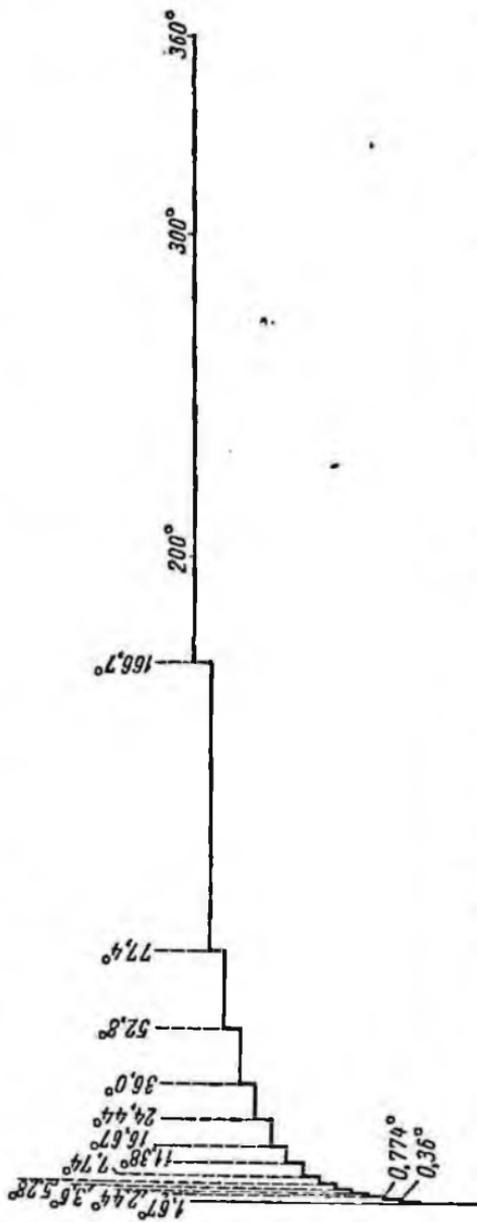
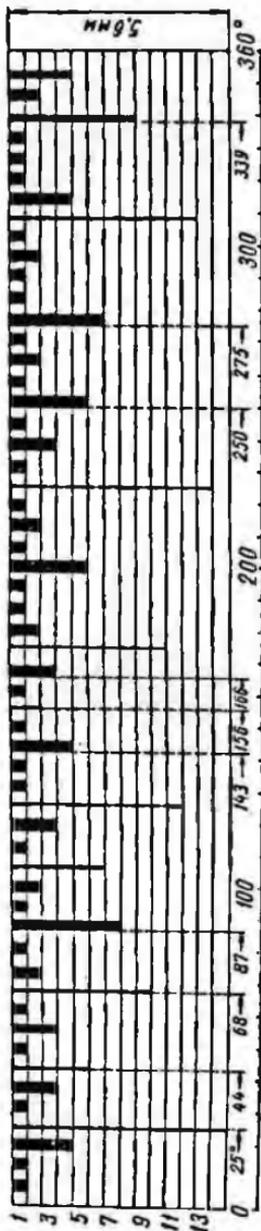


Рис. 49. Схема разрезки для пятнадцатиступенчатого логарифмически градуированного сектора (расчитана В. Н. Прогонцовым).

§ 4. МЕТОД ПОЯВЛЕНИЯ И УСИЛЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В КОМПЛЕКСЕ СО СТУПЕНЧАТЫМ ОСЛАБЛЕНИЕМ

Точность определения содержания элемента по спектру пробы может быть повышена, если способ появления и усиления линий сочетать со способом ступенчатого ослабления [Хохлов, 1952; Хохлов, Григорьева, Ривлина, 1961]. Рассмотрим этот прием на примере определения меди в колчеданных рудах с помощью обычного девятиступенчатого ослабителя (ослабление на один порядок).

Область определяемых концентраций соответствовала 0,1—1%. Для анализа использовались аналитические линии меди 2824,37; 2618,38 и 3010,84 Å. При их выборе учитывалась возможность наложения линий мешающих элементов. В зависимости от концентрации появляется та или иная из этих линий, и их усиление фиксируется появлением новых ступенек ослабления.

В табл. 18 приведена зависимость интенсивности линий меди от концентрации, полученная по спектру эталонных проб при следующих условиях проведения анализа: спектрограф ИСП-22, пластины диапозитивные, ток переменный 15а; экспозиция 1 мин, испарение пробы из канала угольного электрода диаметром 6 мм, диаметр и глубина канала 3 мм, проявление стандартное. В координатах (номер ступени — $\lg C$) эта зависимость характеризует прямолинейный градуировочный график для определения содержания меди.

ТАБЛИЦА 18
Зависимость интенсивности линии меди от концентрации

Концентрация меди, %	Число ступеней линий меди, Å			Характеристики интенсивности
	2824,37	2618,37	3010,84	
0,1	1 сл.	—	—	Появляется линия 2824,37 Появляется линия 3010,84. Разница в интенсивности по линии 2824,37 на 3 ступени
0,3	4 сл.	3 сл.	1 сл.	
0,5	5; 6 о. сл.	4 сл.	3 сл.	Разница в интенсивности по линии 3010,84, на 2 ступени
0,7	6	5 сл.	4 сл.	По всем линиям интенсивность отличается на 1 ступень
1,0	7 сл.	6 сл.	5 сл.	По всем линиям разница в интенсивности менее 1 ступени

Как это видно из табл. 18, появление в спектре исследуемой пробы 6-й ступени линии 2824,37Å; 5-й ступени линии 2618,37Å

и 4-й ступени линии $3010,84\text{\AA}$ соответствует концентрация меди 0,7%. Этот способ основан на простых приемах спектрального анализа без применения микрофотометра и соответствующих расчетов. Концентрация меди в исследуемых пробах устанавливается при помощи ступенчатого ослабителя путем визуального сравнения абсолютной интенсивности (почерпления) спектральных линий меди разной чувствительности в эталонных и анализируемых пробах. Интерполяцией оценки почерпления линий в пределах почерпления между эталонными значениями устанавливается промежуточная концентрация.

Более дробная оценка почерпления (интенсивности) спектральных линий девятиступенчатым ослабителем на один порядок охватывает и более узкий интервал определяемых концентраций по одной линии, чем это возможно методом ступенчатого ослабления линий на три порядка (по М. М. Клеру). Но при этом увеличивается точность анализа, чем оправдывается и некоторое увеличение затраты труда на фотографирование спектра, построение таблиц, градуировочных графиков.

Применение девятиступенчатого ослабителя для массовых анализов может оказаться неэкономичным, так как при этом на одну фотопластинку помещается небольшое число спектров. Поэтому для увеличения числа фиксируемых спектров на одной пластинке вместо девятиступенчатого используется трехступенчатый ослабитель, состоящий из трех узких расположенных плотно друг к другу ступенек. Средняя из них характеризуется полным пропусканием света, а две крайние пропускают 50 и 10% проходящего света. Ослабитель одинаково удобно использовать для работы со спектрографами ИСП-28, ИСП-30, ДФС-8, ДФС-13, СТЭ-1 и др.

Как и для девятиступенчатого ослабителя, можно получить градуировочные таблицы в сочетании с появлением линий и по трехступенчатому спектру эталонных проб. Для определения содержания свинца, никеля, кобальта и ряда других элементов имеется возможность подобрать достаточное число удобных линий, а для более дробного деления концентраций по соответствующим им интенсивностям использовать трехступенчатый ослабитель. В табл. 19 показано применение такого ослабителя при определении никеля в интервале концентраций от 0,001 до 1%.

Для трехступенчатого ослабления, как и в способах с применением многоступенчатых ослабителей, зависимость степени ослабления линий от концентрации элемента можно выразить графически. Здесь началу шкалы градуировочного графика (номер ступени — $\lg C$) соответствует появление ступени с наибольшей пропускаемостью, затем появятся точки, соответствующие пропускаемости 2-й и 3-й ступени, а для дополнительных точек графика используется оцениваемая визуально разность почерпаний между 1-й и 2-й ступенями [Тарасов, Хохлов, 1963].

Относительно постоянное содержание железа в пробах горных пород и рыхлых образований по площади или разрезу (например,

ТАБЛИЦА 19

Появление и усиление линий никеля с применением
трехступенчатого ослабления

Концентрация никеля, %	Степень ослабления линий никеля, А		
	3414,76	3002,49	2943,91
0,001	1+	1+/сл.	
	2 сл.	2 о. сл.	
0,002	2+/сл.	1+/сл.	
		2 сл.	
0,004	2+	2+/сл.	
0,01	3 сл.	3 о. сл.	
0,02	3+/сл.	3 сл.	1 о. сл.
0,04	3+	3+/сл.	1+
			2+/сл.
0,1		3+	2+
0,2			3 о. сл.
0,4			3+/сл.
1,0			3+

Примечание. Полуширным выделены линии, пригодные (с учетом трехступенчатого ослабления) для разделения приведенных концентраций никеля.

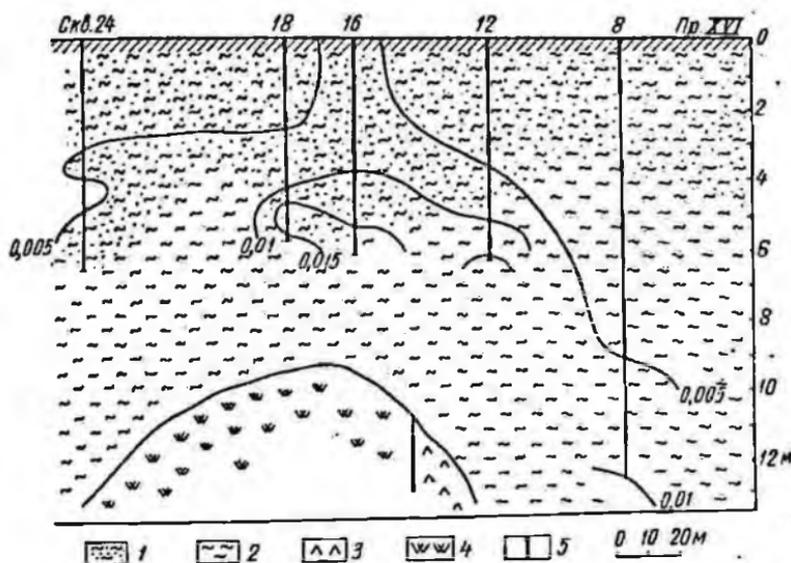


Рис. 50. Разрез погребенного ореола рассеяния меди [выделение слабой аномалии в наносах большей мощности, по Н. Ф. Майорову (1959)].

1 — суглинки; 2 — глины; 3 — диабазы; 4 — серпентиниты; 5 — контакт, ведущий к рудной зоне.

при электрохимической съемке) можно использовать для разделения почерпаний (интенсивности) аналитических линий сравнением их с линиями железа разной интенсивности, особенно в тех случаях, когда затруднено применение метода появления линий. Для этого может быть составлена таблица (по эталонным пробам), отражающая зависимость интенсивности трехступенчато ослабленных линий от концентраций элемента при сравнении почерпания каждой ступени с линиями железа в спектре пробы. Это позволяет с хорошей детальностью выполнить, например, определение содержания меди по трем ее линиям (разной интенсивности) в интервале концентраций от 0,001 до 1% [Хохлов, Григорьева, Ривлина, 1961].

Увеличение точности определений при использовании указанных приемов позволяет получить данные анализа для выделения аномальных зон, которые не отличаются высоким содержанием рудного компонента (слабых аномалий). Это обстоятельство имеет важное значение при поисках глубоко залегающих рудных тел, особенно при высоком фоне исследуемых элементов во вмещающих горных породах или рыхлых образованиях. На рис. 50 представлен разрез над рудным телом погребенного солевого ореола рассеяния меди в паносах большей мощности на одном из участков Южного Урала, по Н. Ф. Майорову (1959). Границы ореола оруденения были выявлены с помощью рассмотренного нами способа оценки почерпаний спектральных линий (разделением трехступенчатым ослабителем низких концентраций меди в паносах по пробам мелкого разведочного бурения).

Такое четкое выделение аномальных зон возможно только при увеличении точности анализа и достаточно большом количестве исследуемых проб.

§ 5. ДРУГИЕ ПРИЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОГРАММ

Для повышения точности визуальной оценки концентраций в рассмотренные ранее способы вносятся различные усовершенствования, которые позволяют в ряде случаев использовать их для решения некоторых специальных задач. Так, И. И. Смоляк [1960] применил эталонный «клип» для облегчения интерпретации спектрограмм в более узких градациях концентраций при исследовании ильменит-магнетитового рудопроявления. При этом на участке, где проводились поисковые работы, наблюдался повышенный (0,7—0,8%) местный фон титана, а максимальное содержание его в ореоле, образованном габброидными телами, составляло лишь 1,2—1,3%. Для выявления и картирования такого оруденения необходимо было применить количественный метод определения титана или значительно повысить точность приближенно-количественной оценки и выдавать концентрации в достаточно узких интервалах. Для этого интерпретация спектров как титана, так и других элементов производилась визуально с помощью эталонного «клипа», построенного по линии титана 3168,52Å. Такой эталонный «клип»

строился по результатам наблюдений сфотографированных на одной пластинке спектров эталонов со следующими концентрациями каждого определяемого элемента, например для тысячных: 1; 1,2; 1,4; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5; 7; 10.

Эталонный «клин» представляется в виде таблицы появления и усиления интенсивностей спектральных линий определяемых элементов. В таблице против каждой концентрации титана указывается концентрация определяемого элемента, соответствующая равенству почернений линии титана, выбранной в качестве «клина», и линии определяемого элемента.

Число ступеней «клина» зависит от необходимой точности оценки и других требований, определяющих качество анализа. При использовании такого приема часто достаточно ограничиться небольшим числом ступеней. Например, в рассматриваемом случае при определении титана было достаточно иметь три ступени с концентрацией 0,7; 1; 1,25%.

Эталонный «клин» фотографируется на ту же пластину, на которой сфотографированы спектры анализируемых проб и нескольких эталонов. После фотообработки часть спектрограммы, на которой сфотографированы спектры «клина», отрезается с помощью алмаза и помещается на защитное стекло лупы с десятикратным увеличением. Для просмотра на спектрограмму, сфотографированную на пластинке, эмульсии накладывается спектрограмма с «клином», прикрепленная к лупе, и проводится сравнение почернений линий анализируемых элементов и эталонного «клина». При оценке концентрации элемента в пробе линия «клина» должна быть расположена по возможности ближе к линии анализируемых элементов.

Такой способ интерпретации спектрограмм дает положительные результаты в тех случаях, когда необходимо установить концентрации элементов, сравнительно мало превышающие их кларковые содержания.

Рассматривая приближенно-количественные методы спектрального анализа, следует указать и на упрощенный количественный визуальный способ фотографического фотометрирования (фотометрическое интерполирование) [Введенский, 1935; Прокофьев, 1951]. Этот прием может быть использован для определения содержания химических элементов в пробах относительно однородного состава или в пробах, в которых сохраняется постоянство содержания какого-либо элемента, не являющегося объектом исследования. Способ основан на визуальной оценке почернений спектральных линий. Спектр фотографируется через девятиступенчатый ослабитель (ослабление на один порядок) и относительная интенсивность двух линий (анализируемого элемента и линии сравнения) оценивается визуально на экране спектропроектора или с помощью лупы. Для этого выбирается аналитическая пара линий и по спектрам эталонных проб устанавливается равенство какой-либо ступени аналитической линии со ступенькой сравниваемой линии в том же спектре. Если установить точно равенство ступеней пельсы, то можно интерполи-

рованием произвести приближенную оценку внутри интервала между двумя ступенями сравняваемой линии, одна из которых более, а другая, менее интенсивна. Пример записи таких данных приведен в табл. 20 при определении содержания свинца (эталонный кварцевополевошпатовый состав).

ТАБЛИЦА 20
Установление равенства ступеней сравниваемых линий

Содержание свинца, %	Равенство ступеней		Примечание
	Аналитическая линия, Pb 2831, 07Å	Линия сравнения Fe 2832,44Å	
0,001	1	8	Сокращенная запись 1Pb = 8Fe Среднее значение между 6-й и 7-й ступенями
0,003	1	6,5	
0,01	3	5	Равны все ступени
0,03	5	5	
	6	6	
	
0,1	8	6	8Pb = 6Fe

После установления равенства ступеней сравниваемых линий определяется относительная их интенсивность по данным паспорта ослабителя (соответствие номера ступени и $\lg I$). По данным относительной интенсивности и соответствующим эталонным концентрациям строится градуировочный график для определения содержания свинца ($\lg I_{\text{Pb}}/I_{\text{Pb}} - \lg C$).

При визуальной оценке почернения (интенсивности) спектральных линий приближенно-количественные методы спектрального анализа получают экспрессность, кроме производительности отличаются простотой выполнения и, как было показано, в зависимости от используемого способа оценки почернения спектральных линий могут характеризоваться различной точностью (от 12—15% для способа с применением ступенчатого ослабления в сочетании с появлением и усилением линий до 130—150% для способа сравнения). При этом нужно иметь в виду, что более точная оценка интенсивности линий анализируемого элемента является в то же время и более трудоемкой. Затраты труда и увеличение времени, необходимые для уточнения визуальных способов измерения спектрограмм, в ряде случаев снижают производительность анализа. Однако это оправдывается решением конкретных поисковых задач, где требуется увеличение точности определений.

§ 6. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Приближенно-количественные определения, производимые описанными выше способами, сводятся по существу к группировке проб по интервалам концентраций. Геологи и геохимики, естественно,

требуют, чтобы результаты анализа выдавались в цифрах, соответствующих возможно более узким интервалам концентраций. Лаборатории в ряде случаев выдают результаты анализа в форме, далеко не отвечающей точности метода. В большинстве работ такого типа, выполненных зарубежными исследователями, аналитик сам решает вопрос о величине интервала между стандартами и о способе выдачи результатов. При этом критериями выбора величины интервала являются возможности приближенно-количественного метода и те требования, которые к нему предъявляются.

Ц. Л. Варинг и Ц. С. Ансел [Waring, Annel, 1953], работая с эталонами, соответствующими целому порядку определяемых величин (0,0001—0,001—0,01 и т. д.), выдавали каждое определение в виде концентраций от 0,001 до 0,01 или 0,01—0,1% и т. п.

Р. Л. Митчелл [Mitchell, 1949] и Ц. Е. Гарвей [Harvey, 1950] пользовались эталонами, концентрация определяемых элементов в которых изменялась по шкале, кратной 10. Результаты определений они выражали в интервалах концентраций 0,03—0,3; 0,1—1,0% и др. Широкое распространение получили также интервалы, сгруппированные по шкале, кратной $\sqrt{10}$ (0,001—0,003%; 0,003—0,01% и др.).

Е. С. Ходж и В. К. Баер [Hodge, Baer, 1956] при оценке почернений спектральных линий применили «шкалу интенсивностей», нанесенную на прозрачную пленку. Проводя сравнение почернений с помощью компаратора, они группировали результаты анализа в виде интервалов концентраций, соответствующих половине порядка определяемой величины. Р. Д. Аллен [1952] выдавал результаты в виде <0,005%; 0,005—0,05%; 0,005—0,5%, но разделял каждую группу на три части с помощью знака плюс или минус. Это соответствует приближенно шкале, кратной $\sqrt[3]{10}$.

Д. Л. Фрэй [Fry и др., 1956] провел классификацию приближенно-количественных способов. В одном из рассмотренных им приемов, названном сравнением неизвестного спектра со спектром синтетических эталонов, описывается широко распространенный в отечественной практике способ анализа. При этом интерпретация спектрограмм проводилась по интервалам концентраций приблизительно равным $\frac{1}{3}$ порядка определяемых величин.

А. Т. Меерс, Р. Г. Хавепс и П. И. Дантон [Meers, Havens, Danton, 1961] выдают результаты анализа в виде цифр, соответствующих 0,015%; 0,03%; 0,07%; 0,15% и т. д. Сравнение почернений в их лаборатории проводится с помощью эталонов, концентрация определяемых эталонов в которых изменяется пропорционально фактору 2,15.

Во многих спектральных лабораториях результаты анализа даются в цифрах приближенно для одного порядка, например тысячных: 0,001%; 0,002%; 0,003%; 0,006%; 0,01 и т. д. [Лонжих, 1964а].

В. А. Джеймс и Дж. Е. Риддел [James, Riddell, 1963] представляют результаты в цифрах. При этом, если содержание анализируе-

мого элемента совпадает с каким-либо из эталонов, то результат анализа дается одной цифрой. Если трудно установить равенство почерпений сравниваемых линий в пробе и эталоне, то концентрация определяется в интервале, например 0,3—0,4% или 0,5—1%. Если определяемая концентрация находится на пределе чувствительности или в области расщепления спектральной линии, результаты выдаются в виде $<0,001\%$ или $>0,5\%$. При интерпретации спектрограмм в их работе использовался распространенный в отечественной практике способ сравнения, который проводился с помощью компаратора. Следует отметить, что, выражая результаты анализа в цифрах, отвечающих содержанию металла в пробе, указанные авторы подразумевают под каждой из них определенный интервал концентраций.

В. Дж. Йоден, В. С. Конног и Н. Ц. Северо [Youden, Connor, Severo, 1959] обсудили вопрос, связанный с выбором наиболее оптимальной величины между концентрациями элемента в эталоне. Они пришли к выводу, что вероятность совпадения почерпения линии в анализируемой пробе с почерпением той же линии в эталоне зависит от двух причин: 1) величины интервала между эталонами; 2) местоположения определяемой концентрации внутри интервала. Наиболее удачным будет тот случай, когда определяемая концентрация совпадает с концентрацией в одном из эталонов. Вероятность удачного подбора уменьшается, если определяемая величина попадает в середину между эталонами. При этом выбор величины интервала между эталонами, с помощью которых производится оценка содержания, менее чем 1σ не позволяет надежно оценить среднюю абсолютную величину промаха. Табл. 21 дает представление о числе совпадений при выполнении приближенно-количественных определений для различных интервалов, выраженных в долях квадратичной ошибки σ [Youden, Connor, Severo, 1959].

ТАБЛИЦА 21

Зависимость числа совпадений результатов анализа от величины интервала между эталонами

Интервал, σ	Совпадение, %	Интервал, σ	Совпадение, %
0,0	0	5,5	85,45
0,25	9,9	6,0	86,7
0,50	19,5	6,5	87,7
1,0	36,2	7,0	88,6
1,5	50,7	7,5	89,3
2,0	60,2	8,0	90,0
2,5	68,2	8,5	90,6
3,0	73,4	9,0	91,1
3,5	77,2	9,5	91,6
4,0	80,0	10	92,0
4,5	82,2	20	96,0
5,0	84,0	30	97,3

Несмотря на ряд ограничений, их вывод интересен в том отношении, что для интервала, равного 2σ , результаты анализа в 60 случаях из 100 будут совпадать с «истинными».

П. Р. Барнет [Barnett, 1961] использовал для анализа три серии эталонов, изменения концентрации определяемых элементов в которых соответствовали величинам целого, половине и $\frac{1}{3}$ порядка. Сравнение полученных результатов анализа позволило установить, что величина интервалов в 4—6 раз больше стандартного отклонения для целого порядка, в 2,7 раза для половины порядка и приблизительно в 2 раза больше величины стандартного отклонения для интервала, соответствующего $\frac{1}{3}$ порядка определяемых концентраций. Отсюда следует, что наиболее эффективным при приближенно-количественной оценке способом сравнения должен быть интервал даже менее чем $\frac{1}{3}$ порядка.

Е. М. Квятковский (1954) предлагает выдавать результаты приближенно-количественного анализа по шкале, на которой рядом стоящие значения содержаний не отличаются друг от друга более чем в 1,5 раза и менее чем в 1,2 раза (см. также Инструкцию..., [1965]). В табл. 22 приведены такие значения в зависимости от чувствительности анализа.

ТАБЛИЦА 22
Представление результатов анализа в зависимости от чувствительности линий определяемых элементов

Чувствительность анализа, %	Определяемые содержания, $10^{-3}\%$
0,001	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 800, 1000
0,003	3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100 и т. д.
0,01	10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 150, 200, 250 и т. д.

Шкала подобного типа рекомендована при проведении металлометрического спектрального анализа [Соловов, 1957]. А. П. Соловов и Р. И. Дубов [1963] предлагают в ряде случаев использовать еще более узкие интервалы концентраций, например для величины одного порядка: 1; 1,2; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5; 6; 8; 10.

Для удобства дальнейшего рассмотрения вопросов, связанных с представлением результатов анализа, шкалы, кратные $\sqrt[k]{10}$, где $k \geq 1$ — целое число, будем называть шкалами постоянной кратности. В отличие от них такие «десятичные» шкалы, как 0,001; 0,002; 0,003; 0,006; 0,01 и другие, назовем шкалами непостоянной кратности.

Так, при $C = \sqrt[4]{10} = 1,78$, результаты анализа должны соответствовать концентрациям 0,001; 0,002; 0,003; 0,006; 0,01% и т. д. Если $C = \sqrt[5]{10} = 1,47$, результаты будут представляться в виде 0,001; 0,0015; 0,002; 0,003; 0,005; 0,007; 0,01% и т. д. При этом указанные цифры соответствуют середине интервала концентраций по

принятой шкале (т. е. при $C = \sqrt[3]{10}$ содержание, примерно равное 0,002%, принадлежит интервалу от 0,0018 до 0,0028%). Шкалы постоянной кратности соответствуют изменению логарифма концентрации. Как было показано С. В. Ловцихом и Л. Д. Мешалкиным [1964], распределение логарифма определяемой концентрации близко к нормальному, а так как при обработке наблюдений в статистике принято использовать при группировке интервалы равной длины, то и при интерпретации спектрограмм целесообразно выбирать для выдачи результатов анализа шкалы постоянной кратности. Не учитывая пока той точности, которую дает в целом, рассмотрим вопрос, связанный непосредственно с техникой приближенно-количественной оценки. Возможности такой оценки в значительной степени определяются фотометрическими свойствами глаза, его способностью замечать различие в потемнении спектральных линий. На этом свойстве глаза и основан способ оценки результатов в шкалах, кратных, например, $\sqrt[3]{10}$, когда большее значение имеют не абсолютные значения концентраций в данном регионе, а их относительное закономерное изменение. При этом анализ выполняется в строгом соответствии с отбором проб (в порядке их расположения по профилю). Такой способ анализа металлометрических проб, поступающих в лабораторию в порядке их отбора по заданному профилю, вполне себя оправдывает. Безусловно, выполнение единичных определений в таких узких интервалах концентраций не имеет смысла. В ряде других случаев результаты анализа могут быть представлены в более широких интервалах, например соответствующих шкале, кратной $\sqrt{10}$. Таким образом, выбор величины интервалов, в которых выдаются результаты анализа, определяется также и требованиями практики.

Для приближенно-количественной оценки, проводимой с помощью сравнения потемнений спектральных линий, используются эталоны, концентрация определяемых элементов в которых соответствует шкале, кратной $\sqrt[3]{10}$. При этом исходят из условия, что погрешности визуальной оценки находятся в таком трехкратном интервале. Большой интервал между концентрациями элементов в эталонах уменьшает распознавательную способность метода. Малый интервал увеличивает число эталонов, необходимых для анализа, замедляет и усложняет интерпретацию спектрограмм.

Проведенная оценка ряда факторов, определяющих точность приближенно-количественного спектрального анализа, позволяет дать рекомендации по выбору интервалов концентраций [Ловчих, Мешалкин, 1964]. При этом на основе опытных фактов могут быть сделаны следующие рекомендации.

1. При анализе однотипных металлометрических проб результаты можно представлять в интервалах концентраций, кратных $\sqrt[3]{10}$ ($C = 1,47$), или приближенно для одного порядка, например тысячных: 1; 1,5; 2; 3; 5; 7, 10, в зависимости от чувствительности метода.

2. При анализе разнообразных геологических проб результаты представляются в виде цифр, соответствующих приближенно средние интервалов, кратных $\sqrt{10}$ или $\sqrt[3]{10}$, в зависимости от условий проведения определений и общего химического состава образцов, поступающих в лабораторию.

Эти рекомендации были сделаны при использовании для интерпретации спектрограмм способа сравнения в комбинации со способом появления и усиления спектральных линий. Как было показано в предыдущем параграфе, применение специальных приемов интерпретации спектрограмм позволяет в некоторых случаях выдавать результаты анализа в более узких интервалах концентраций, например по шкалам, кратным $\sqrt[3]{10}$.

Таким образом, при приближенно-количественном спектральном анализе группировка результатов по шкалам постоянной кратности связана с особенностями спектрального анализа, в частности с приемом, основанным на визуальной оценке почернений линий. Учитывая свойства глаза, рассмотренные статистические соображения, а также возможность унификации способов представления результатов, целесообразно рекомендовать именно такие шкалы. В общем случае выбор одной из шкал постоянной кратности для выдачи результатов анализа должен быть основан на тщательном изучении точности и возможностей приближенно-количественного метода.

§ 7. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Статистическая обработка экспериментального материала для оценки результатов анализа по их ошибкам требует знания закона их распределения. В. В. Налимов и В. В. Недлер [1958] предложили использовать для оценок ошибок приближенно-количественного метода распределение Пуассона. В работах С. В. Лоячиха и Л. Д. Мешалкина [1964], Р. И. Дубова [1967а], В. С. Мищенко [1965], а также в исследованиях, проведенных Е. Голлингом [Golling, 1959], В. А. Джеймсом и И. Е. Ридделом [James, Riddell, 1963], предлагается и обосновывается логарифмически-нормальное распределение ошибок для результатов приближенно-количественного анализа. При этом нами показано лучшее согласие для логарифмически-нормального распределения по сравнению с другими типами распределений [Лоячих, Мешалкин, 1964].

В настоящее время в литературе рассматривается три приема обработки данных приближенно-количественного анализа, основанных на предположении о логарифмически-нормальном распределении ошибок.

1. Прием, рекомендованный Р. И. Дубовым [1967а], основан на том, что логарифмы исходных данных анализа обрабатываются общепринятыми способами, как нормально-распределенные случайные величины. Этот прием достаточно строг в математическом

отношении, но весьма громоздок в вычислениях. Его целесообразно применять, если ограничиться только машинной обработкой.

2. Графический способ обработки данных приближенно-количественного анализа путем построения графика накопленных частот на вероятностной бумаге. Он рассмотрен в работах Д. Г. Ветрова и В. И. Добрякова [1962], О. К. Мезенцева, В. М. Ратникова, С. А. Скороспелкина [1964] и Е. М. Квятковского [1966]. К сожалению, этот прием не допускает (в случае необходимости) машинной обработки.

3. Прием, рекомендованный С. В. Ловчихом и Л. Д. Мешалкиным [1964], применим к дискретным или сгруппированным данным. Когда результаты выдаются по непрерывной шкале, то это не служит препятствием для применения приема, так как сравнительно большая ошибка приближенно-количественного спектрального анализа оправдывает группировку исходных данных. Этот прием весьма прост и достаточно строг. Он допускает также обработку с помощью вычислительных машин.

Как показали исследования, проведенные в 1965—1966 гг. коллективом сотрудников спектральной лаборатории Центрального научно-исследовательского горно-разведочного института (ЦНИГРИ) под руководством О. Б. Фальковой, в основу для стандартизации способов оценки результатов анализа может быть положен последний из указанных приемов. Сущность этого приема состоит в следующем.

Результаты приближенно-количественного спектрального анализа обычно представляются в виде ряда дискретных значений, соответствующих определенным интервалам концентраций

$$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_n. \quad (24)$$

При этом кратностью интервалов называют $C = \frac{\alpha_{i+1}}{\alpha_i}$. Ранее мы показали целесообразность использования при выдаче результатов анализа шкал постоянной кратности интервалов, которая может быть определена из условия $C = \sqrt[k]{10}$.

Концентрация ряда (24) обозначим в единицах принятой шкалы и запишем в виде

$$1, 2, 3, \dots, i, \dots, n.$$

Если истинное содержание элемента в пробе α_k , а в результате анализа получена концентрация α_i , то случайная величина $\eta = (i - k)$ определяет ошибку анализа. Очевидно, что η является мерой ошибки и распределение $\eta (n)$ характеризует точность анализа.

Для того чтобы оценить ошибки анализа и характеризовать точность методики, введем необходимые обозначения. Пусть n_k — число случаев, когда $\eta = k$. Очевидно, $\sum n_k = n$, где n — общее число определений.

При выбранных условиях анализа a — математическое ожидание η , а σ^2 — дисперсия η . Таким образом, σ определяет квадратичную погрешность методики анализа.

Точность анализа будет определена, если оценить параметры a и σ нормального распределения с помощью обычных формул:

$$a = \frac{1}{n} \sum kn_k; \quad (25)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \left(\sum k^2 n_k - na^2 \right) - \frac{1}{12}, \quad (26)$$

где $\frac{1}{12}$ — поправка Шепарда на группировку.

Результаты приближенно-количественного спектрального анализа будем характеризовать с помощью трех чисел: C , a , σ , где C — кратность используемой шкалы, а a и σ оцениваются с помощью формул (25) и (26).

Пусть одни и те же результаты приближенно-количественного спектрального анализа представлены с помощью двух шкал разной кратности C_1 и C_2 , тогда, исходя из наглядного смысла введенных параметров, между σ_1 и σ_2 должно быть следующее соотношение:

$$\sigma_1 \log_{10} C_1 = \sigma_2 \log_{10} C_2. \quad (27)$$

Условимся говорить, что при проведении приближенно-количественного спектрального анализа имеет место систематическое смещение, если $a \neq 0$.

Приняв уровень значимости равным 0,05 и условившись, что $n \geq 10$ и $n - \max n_k \geq 5$, легко установить наличие систематической ошибки и оценить ее величину. Для этого вычисляется $t = \frac{\sqrt{na}}{\sigma}$.

Если $|t| \leq 2 + \frac{1,4}{n-5}$, то a является величиной незначимой и систематическая ошибка отсутствует.

В заключение покажем на конкретном примере, как проводится оценка результатов анализа.

В табл. 23 приведены результаты многократного определения молибдена по линии 2871,51 Å при фотографировании спектров пробы, содержащей 0,05% молибдена.

Для расчета параметров a и σ из таблицы выписывается экспериментальное распределение ошибок анализа:

k	n_k	
0	14	$n = 20$
-1	5	
+1	1	

ТАБЛИЦА 23

Оценка результатов анализа при определении молибдена по линии 2471,51 Å

№	Принятое обозначение M_0 в условных единицах	определение содержания молибдена, в условных единицах	Ошибка анализа \bar{y}
1	4	4	0
2	4	3	-1
3	4	4	0
4	4	3	-1
5	4	3	-1
6	4	4	0
7	4	4	0
8	4	4	0
9	4	3	-1
10	4	4	0
11	4	4	0
12	4	4	0
13	4	5	+1
14	4	4	0
15	4	4	0
16	4	4	0
17	4	4	0
18	4	4	0
19	4	4	0
20	4	3	-1

Примечание. Условные обозначения интервалов концентраций приведены по шкале, кратной $\sqrt{10}$, т. е. (0,001—0,003) ... 1; (0,003—0,01) ... 2; (0,01—0,03) ... 3; (0,03—0,1) ... 4 и т. д.

При подсчете a и σ используют формулы (25) и (26):

$$a = \frac{1}{n} \sum kn_k = \frac{1}{20} [(-1) \cdot 5 + 1 \cdot 1] = -0,20;$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \left(\sum k^2 n_k - na^2 \right) - \frac{1}{12} =$$

$$= \frac{1}{19} [(-1)^2 \cdot 5 + (1)^2 \cdot 1 - 20(0,2)^2] - \frac{1}{12} = 0,19.$$

Проверка значимости с помощью t -критерия дает

$$t = \frac{\sqrt{na}}{\sigma} = \frac{0,20 \sqrt{20}}{0,44} = 2,05 < 2 + \frac{1,4}{20-5} = 2,09.$$

Следовательно, смещение $a = -0,20$ незначимо. Таким образом, точность анализа определяется квадратичной ошибкой $\sigma = 0,44$, характеризующей воспроизводимость метода.

Основные достоинства способа заключаются в его простоте, наглядности, наконец, он позволяет легко выявить систематические погрешности и оценить их величину.

После того как вычислены среднеквадратичные ошибки σ , можно решить вопрос о рациональном выборе величины интервала концен-

траций для приближенно-количественного спектрального анализа и об оценке ошибки визуального фотометрирования.

Для решения вопроса о рациональном выборе величины интервала концентраций или, поскольку шкала концентраций должна быть равномерной в логарифмическом масштабе, о выборе кратности этой шкалы необходимо задаться доверительной вероятностью p .

Доверительная вероятность в данном случае будет выражать процент совпадений (попадания в один интервал) при многократном анализе одной пробы или процент совпадений с «истинным» значением содержания при анализе большего количества различных проб.

Вероятности p соответствует квантиль нормального распределения, который можно выразить в долях σ . Некоторые значения квантилей даны в табл. 24.

ТАБЛИЦА 24
Значение квантилей в долях σ

$p, \%$	n (квантиль), σ	σ_p (для $h=1$)	$p, \%$	n (квантиль), σ	σ_p (для $h=1$)
13	0,17	3	55	0,75	0,67
20	0,25	2	68	1	0,50
38	0,5	1	95	2	0,25
50	0,67	0,75	99,7	3	0,167

Если обозначить величину интервала через h , то имеет место соотношение

$$h = 2n\sigma_p \quad (28)$$

h и n в равенстве (28) выражаются в долях интервала. При этом h — постоянная величина, равная 1, а σ зависит от кратности выбранной шкалы. Из выражения (28) имеем

$$\sigma_p = \frac{1}{2n} \quad (29)$$

где n определяется заданной доверительной вероятностью. Например, если выбрано $p = 68\%$, то согласно табл. 24 $n = 1$, следовательно, $\sigma_{p=0.68} = 0,50$. Таким образом, задавшись значением p , находим соответствующее значение σ_p и по формуле $\frac{\sigma_1}{k_1} = \frac{\sigma_2}{k_2}$, зная экспериментальное значение σ_2 и C_2 , оцениваем число интервалов на порядок концентрации C_0 для заданной p :

$$\frac{\sigma_2}{k_2} = \frac{\sigma_p}{k_0} \quad \text{или} \quad k_0 = \frac{\sigma_p k_2}{\sigma_2}$$

Например, если $\sigma_2 = 0,8$; $k_2 = 8$, то для $p = 68\%$, т. е. для $\sigma_p = 0,5$ получаем

$$k_0 = \frac{0,5}{0,8} \cdot 8 = 5$$

Отсюда следует, что если хотим обеспечить 68% правильных результатов анализа, нужно выдавать результаты по шкале концентраций кратностью $\sqrt[4]{10}$.

Решение вопроса о выборе оптимального интервала концентраций для выдачи результатов анализа целесообразно также проводить на основе оценки точности визуального фотометрирования почерпневий спектральных линий.

Как было показано С. В. Ловдихом, Я. Д. Райхбаумом и З. М. Смоляком [1967], уменьшение кратности интервалов концентраций можно проводить до определенного предела. Таким пределом в большинстве случаев при анализе однотипных металлометрических проб является шкала, кратная $\sqrt[4]{10}$. В табл. 25 приведены результаты обработки одного из опытов при проведении приближенно-количественного спектрального анализа однотипных по общему химическому составу металлометрических проб. При этом использовался способ интерпретации спектрограмм, основанный на сочетании приемов сравнения и появления спектральных линий.

ТАБЛИЦА 25

Ошибки визуального фотометрирования при определении Pb, Bi, Sn и W в области концентрации 0,003—0,01% (интерпретация спектрограмм производилась одним и тем же аналитиком) *

Элементы	Кратность шкалы, в которой производилась оценка			
	$\sqrt{10}$	$\sqrt[4]{10}$	$\sqrt[9]{10}$	$\sqrt[10]{10}$
Pb	1,23	0,73	0,50	0,65
Bi	0,22	0,53	0,16	0,16
Sn	0,48	Не опред.	0,15	0,20
W	1,14	0,14	0,27	0,38

* Для удобства сравнения величина ошибок приведена в табл. 25 в единицах шкалы, кратной $\sqrt[9]{10}$.

Дальнейшее уменьшение величины интервала ($< \sqrt[9]{10}$) не имеет никакого метрологического смысла, так как оно, не приводя к сколько-нибудь существенному увеличению точности анализа, значительно затрудняет интерпретацию спектрограмм, снижая экспрессность определений.

Оценка ошибок визуального фотометрирования позволяет также установить, что в ряде случаев закругление шкал, в которых выдаются результаты анализа, вносит дополнительную и весьма существенную погрешность в характеристику общей точности методики приближенно-количественного спектрального анализа.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

§ 1. ПРИНЦИП АНАЛИЗА

Задачей количественного спектрального анализа является определение содержания элементов в анализируемом веществе. Однако, как и в случае любого другого метода анализа, непосредственно измеряется не концентрация элемента, а связанная с ней та или иная физическая величина (аналитическая функция). Этой функцией при спектральном анализе в случае фотоэлектрической регистрации спектра является фототок, а в случае фотографической регистрации — плотность почернения на спектрограмме, вызываемые излучением спектральных линий определяемого элемента. Зависимость величины измеряемого эффекта от интенсивности излучения может быть легко установлена. Однако связь интенсивности с концентрацией определяемого элемента выражается значительно сложнее.

Анализ соотношений и формул, приведенных в гл. II и лежащих в основе метода, приводит к выводу, что прямое вычисление концентрации элементов по измеренным интенсивностям линий, является практически неразрешенной задачей. Следует еще учесть, что, измеряя фототок или плотность почернения (см. ниже), мы измеряем не интенсивность излучения в источнике, а световой поток, выходящий из щели спектрографа, или освещенность в его фокальной плоскости. В обе эти величины входит ряд параметров спектрального прибора (размеры входных и выходных щелей, поглощение света оптическими деталями и т. д.).

Из изложенного следует, что все количественные спектральные методики основываются на эмпирически устанавливаемой зависимости измеряемой функции аналитической линии от концентрации определяемого элемента в анализируемых веществах. Эти зависимости носят название аналитических графиков.

§ 2. ГРАДУПРОВОЧНЫЕ ГРАФИКИ

Для получения аналитического графика, в общем виде представляющего собой функцию типа

$$R(I_x) = f(C_x),$$

получаются серии образцов анализируемого объекта с известными содержаниями определяемого элемента (спектральные эталоны — С. Д.). Содержания этого элемента в эталонах должны быть подобраны так, чтобы вся серия равномерно охватывала весь возможный материал его содержания в пробах, которые предстоит анализировать. Для уменьшения ошибок анализа из-за неточностей построения аналитического графика следует располагать не менее чем четыре-пять эталонов в интервале концентраций, соответствующем изменению на один порядок.

Получая тем или иным способом, но в строго одинаковых условиях (сваривание из электрода дуги, вдувание пробы в разряд и т. д.), спектры эталонных образцов, измеряют аналитический параметр I_{λ} в каждом из них и по полученным данным строят аналитический график. Форма аналитического графика или вид $R(I)$ и $f(C)$ зависит от способа регистрации спектра.

При фотоэлектрической регистрации приемником излучения служит фотоэлемент или фотоумножитель, расположенный за выходной щелью спектрального прибора. При выведении фотометрической точки спектра на эту выходную щель в цепи фотоэлемента помещают фототок i , пропорциональный интенсивности излучения * точки спектра:

$$i = \alpha I. \quad (30)$$

При измерении падающего фототока, которое чаще всего применяется в методе фотометрии пламени, ток i измеряется обычным или самонагруженным гальванометром. График должен строиться в виде функции

$$\frac{i_{x+\phi} - i_{\phi}}{i_{ст}} = f(C),$$

где $i_{x+\phi}$ — фототок от аналитической линии вместе со сплошным фоном, на котором она лежит; i_{ϕ} — фототок от сплошного фона вблизи линии, который условно принимается равным фону под линией; $i_{ст}$ — фототок стандартного излучения, которым служит линия какого-либо элемента, присутствующего во всех пробах и эталонах в строго постоянной концентрации (иногда за $i_{ст}$ принимают фототок от фона).

Если фон значительно слабее линии ($i_x \gg i_{\phi}$), то величиной i_{ϕ} пренебрегают, а при хорошей стабильности источника возбуждения обходятся и без нормирования по стандартному излучению. Тогда аналитический график принимает совсем простой вид:

$$i_{x+\phi} = f(C).$$

* В действительности фототок пропорционален величине светового потока, проходящего сквозь выходную щель на фотоэлемент. Однако с учетом параметров прибора величина светового потока находится в прямой зависимости от интенсивности излучения.

Как правило, графики в довольно широком интервале линейны. В случае нелинейности в этой форме график может быть преобразован в линейный, если представить его в виде

$$\log t_{x+\phi} = f(\log C).$$

В обычном варианте спектрального анализа с фотоэлектрической регистрацией часто используется метод измерения потенциала на конденсаторе, который заряжается фототоком в течение определенного времени. В этом случае параметром $R(I)$ является разность потенциалов $U_{x+\phi}$ и $U_{ст}$. График строится в виде

$$\frac{U_{x+\phi} - U_{ст}}{U_{ст}} = f(\log C).$$

Несколько сложнее построение градуировочного графика при фотографической регистрации, которая чаще всего применяется при спектральном анализе геологических проб. Сложность связана с тем, что аналитический параметр — плотность почернения*, вызываемая освещением пластинки светом интенсивности I_x , связана с ней уравнением

$$S = \gamma \log I_x t^p, \quad (31)$$

где t — время экспозиции; p — константа, зависящая от характера действия источника; γ — переменная величина, зависящая от $I_x t^p$.

Величина t^p может быть легко исключена путем измерения S для некоторого стандартного излучения $I_{ст}$ (см. выше) и принятия в качестве аналитического параметра

$$\Delta S = S_{x+\phi} - S_{ст}. \quad (32)$$

Тогда, считая, что при некоторых условиях, о которых будет сказано ниже,

$$I_x = aC^b, \quad (33)$$

где a и b — постоянные величины, аналитический график может быть представлен в виде

$$\Delta S = f\left(\frac{\gamma_{x+\phi}}{\gamma_{ст}}, \log C\right).$$

Для фотопластинок, применяемых при спектральном анализе, γ сохраняется постоянной в интервале $0,30 < S < 2$. Если $S_{x+\phi}$ и $S_{ст}$ лежат в этом интервале, то график может быть построен в виде

$$\Delta S = f(\log C).$$

Если по тем или иным причинам приходится пользоваться аналитическими линиями, имеющими почернения, меньшие 0,30 (лежа-

* Плотностью почернения называется величина $S = \log \frac{i_0}{i}$, где i_0 — фототок, регистрируемый микрофотометром при прохождении света сквозь неосвещаемую часть фотопластинки (вуаль); i — то же для освещаемого участка.

щими в области ненормальных почернений), то необходимо, чтобы $S_{\text{ст}}$ было во всяком случае меньше S , так как в противном случае приращение $S_{\text{ст}}$ может привести к увеличению ошибок вместо их снижения (Ш. Г. Меламед, 1965). Строго говоря, в таких случаях все же целесообразен переход к интенсивностям путем измерения γ , которое сравнительно легко осуществляется с помощью ступенчатого ослабителя (см. ниже). В этом случае градуировочный график строится в виде

$$\log \frac{I_x}{I_{\text{ст}}} = f(\log C).$$

§ 3. НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ

В идеальном, к сожалению, почти не реализуемом случае количественный спектральный анализ с помощью градуировочного графика является несложной операцией. Для его выполнения достаточно получить спектр пробы строго в тех же условиях, что и спектры эталонных образцов, и, измерив соответствующий аналитический параметр (например, ΔS при фотографической регистрации), найти по графику концентрацию определяемого элемента в пробе.

В реальных случаях, однако, даже при строгом соответствии составов проб и эталонов всегда имеется ряд неконтролируемых факторов, влияющих случайным образом независимо от концентрации определяемого элемента на аналитический параметр. Выше уже говорилось (§ 1, гл. II) об основных факторах, определяющих интенсивность спектральных линий и характеризующих процесс испарения и возбуждения атомов при анализе.

Так, выполняя, например, спектральный анализ с помощью испарения анализируемой пробы из углубления в электроде дуги, мы неизбежно сталкиваемся со случайными изменениями скорости испарения пробы. Они возникают благодаря неравномерности ее нагревания из-за блуждания дуги по краям электрода, турбулентным потокам воздуха, охлаждающего стенки углубления, неоднородности самих стенок и т. д. Все это приводит к нарушению связи концентрации элементов в газовой фазе N с их концентрацией в пробе C и, следовательно, с аналитическим параметром. Аналогичные рассуждения можно привести для любого другого фактора при любом способе получения спектра.

Еще более сложно обстоит дело, когда пробы отличаются по составу от эталонов. Поэтому практическая реализация метода спектрального анализа всегда требует разработки ряда приемов, подавляющих все случайные и систематические влияния условий получения и фотометрирования спектра на аналитический параметр. Мы рассмотрим некоторые основные приемы, которые следует применять при разработке методик анализа минеральных проб:

Как уже говорилось выше, количественный спектральный анализ состоит из операций превращения пробы в газообразное состояние, возбуждения спектра, его фотометрирования и нахождения

концентрации определяемого элемента по графику. Рассмотрим наиболее универсальный и эффективный метод анализа, где превращение порошкообразной непроводящей пробы в газообразное состояние производится испарением ее на углубления в электроде дуги переменного или постоянного тока. Пары, поступающие в межэлектродное пространство, возбуждаются в нем к свечению, спектр которого фотографируется. На спектрограмме фотометрируют плотность почернения аналитической линии определяемого элемента и линии внутреннего стандарта (элемента сравнения). Аналитическим параметром служит $S_{x+\phi} - S_{ст}$. Определение концентрации производится по градуировочному графику. Допустим для простоты, что $S_x \gg S_{\phi}$. Так как

$$S_{x+\phi} - S_{\phi} \approx \frac{I_x}{I_{ст}} \log \frac{I_x}{I_{ст}},$$

то согласно уравнения (6)

$$\frac{I_x}{I_{ст}} = \frac{N_x}{N_{ст}} \cdot \frac{v_x}{v_{ст}} \cdot \frac{g_{0x}}{g_{ix}} \cdot \frac{g_{0ст}}{g_{iст}} \cdot \frac{A_x}{A_{ст}} e^{-\frac{\Delta E_x - \Delta E_{ст}}{kT}} \quad (34)$$

Температура входит в это уравнение в экспоненциальной форме, и поэтому ее неучитываемые изменения в межэлектродном пространстве очень сильно и независимо от концентрации элемента в пробе S влияют на величину $\frac{I_x}{I_{ст}}$. Это влияние может быть существенно снижено, если энергии возбуждения аналитической линии и линии стандарта близки. Тогда $\Delta E_x - \Delta E_{ст} \rightarrow 0$ и влияние случайных колебаний температуры дуги становится незначительным. Можно считать, что при $(\Delta E_x - \Delta E_{ст}) \leq 0,5 \text{ эв}$ влияние колебаний температуры дуги практически не сказывается на $\frac{I_x}{I_{ст}}$. Поэтому выбор аналитических линий и линий стандарта является весьма важным при разработке методики.

Температура дуги влияет на $\frac{I_x}{I_{ст}}$, однако не только вследствие влияния в формуле экспоненциального множителя. Как уже указывалось, концентрация невозбужденных атомов в газовой фазе N зависит от степени ионизации, которая в свою очередь при прочих равных условиях определяется температурой дугового разряда.

Поэтому для полного устранения влияния температуры дуги на $\frac{I_x}{I_{ст}}$ следует подбирать элемент сравнения так, чтобы он имел ионизационный потенциал, близкий к ионизационному потенциалу определяемого элемента. Опыт показывает, что обычно достаточным условием является $(E_{ix} - E_{iст}) \leq 1 \text{ эв}$.

Не менее важными факторами, влияющими на относительную интенсивность $\frac{I_x}{I_{ст}}$, являются кинетика испарения определяемого элемента и элемента сравнения и диффузия их паров из дуги в окружающее пространство.

Изучение процессов испарения элементов из электрода дуги показало, что в дуге концентрация атомов любого элемента во время испарения пробы сначала возрастает, проходит через максимум и убывает до нуля. Характер кривой и расположение ее максимума определяются летучестью элемента или того соединения, в виде которого он находится в пробе. На первый взгляд представляется, что выбрав экспозицию таким образом, чтобы все элементы, находящиеся в пробе, полностью испарились, можно считать отношение средних за это время концентраций элементов в газовой фазе зависящим только от их концентраций в пробе. Однако нельзя забывать, что температура пробы, находящейся в углублении электрода, существенно меняется в процессе ее испарения. Это связано с изменением ее состава вследствие улетучивания низкокипящих компонентов, образования новых химических соединений и т. п. Это особенно существенно в случаях переменного состава анализируемых проб и отличия их состава от эталонов. Кроме того, во время экспонирования может существенно изменяться температура дуги за счет поступления в нее в разное время элементов с низкими потенциалами ионизации. Соответственно может изменяться и измеряемая средняя относительная интенсивность линий, принадлежащих элементам с разной кинетикой испарения.

Для устранения влияния этих факторов следует применять добавку к пробам (1 : 1; 1 : 2 и др.) буферной смеси. Ее назначение сводится к стабилизации процесса испарения пробы и температуры дуги.

Большое значение имеет форма электродов, в которые помещается проба. Для количественного анализа наиболее подходят электроды игольчатой формы. При использовании таких электродов практически отсутствует блуждание дуги по стенкам углубления, проба испаряется более равномерно, а пары элементов так же более равномерно поступают в середину межэлектродного пространства.

Опыт показывает, что в большинстве случаев, приняв все перечисленные меры, удается выполнять анализы минеральных проб с ошибкой, не превышающей 10—15% (ошибка зависит от величины определяемой концентрации).

В основе большинства методов анализа лежит фотографическая фотометрия соответственно подобранных пар аналитических линий. На подготовленных к фотометрии спектрограммах отмечаются аналитические линии, почернения которых измеряются микрофотометром МФ-2. Для построения характеристической кривой эмульсии пластинок используют спектрограмму, снятую со ступенчатым ослабителем. На этой спектрограмме выбирают линии, близкие по длине волны к аналитическим, и, используя паспортные данные ослабителя, строят график зависимости $S = f(I)$, с помощью которого переходят от измеренных почернений к интенсивностям линий.

Вычисление аналитического параметра — логарифма относительной интенсивности линий, образующих аналитическую пару, — требует учета фона. Неучет или неправильный учет его при спек-

тальном анализе, как правило, приводит к существенному снижению точности определений. Наиболее распространенный способ учета фона сводится к измерению его почернения, вычислению интенсивности фона и вычитанию ее из интенсивности линий. Местоположения фона выбирается на спектрограммах вблизи аналитических линий с учетом присутствия в спектре других линий и молекулярных полос. При выборе места измерения фона можно пользоваться микрофотограммами, полученными для данного участка спектра с помощью регистрирующего микрофотометра МФ-4.

Лучшие результаты дает измерение фона около линии определяемого элемента и элемента сравнения, но для ускорения работы в большинстве случаев достаточно находить фон только около линии определяемого элемента. Интенсивность фона вычитается при этом из интенсивности обеих линий аналитической пары.

Весь расчет, связанный с переходом от почернений линий и фона к интенсивностям и с учетом фона, производится с помощью расчетной доски и описание способов работы на ней имеется в ряде руководств по спектральному анализу [Прокофьев, 1951]. После нахождения величины аналитического параметра $I_{\frac{I}{I_C}}$ для всех спектрограмм на пластинке по результатам измерения спектра эталонов строится аналитический график и по нему определяют концентрации элемента в пробах.

Совершенно особые приемы приходится применять для определения малых концентраций элементов. Они столь разнообразны и специфичны, что изложить их здесь невозможно и мы вынуждены отослать читателя к специальной литературе по этим вопросам. В приложении 3 приведена краткая характеристика некоторых методик количественного спектрального анализа. Подробное описание методик и примеров количественного анализа дано в работе А. К. Русанова, В. М. Алексеевой и В. Г. Хитрова [1960].

СПОСОБЫ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД, РЫХЛЫХ ОБРАЗОВАНИЙ, МИНЕРАЛОВ И РУД

Горные породы, рыхлые образования, возникшие в процессе разрушения горных пород, подавляющее число минералов и руд обладают высоким электрическим сопротивлением и являются неэлектропроводными. Эта особенность и определяет условия проведения анализа проб минерального комплекса, она обуславливает выбор источника возбуждения спектра и способы введения в него исследуемого вещества. В отличие от анализа металлов и сплавов здесь затруднено применение таких стабильных источников, как различные виды искрового разряда без предварительного перевода пробы в раствор или прессования пробы в брикет при смешивании с проводящими материалами. Такая подготовка проб к анализу применяется в редких случаях и определяется главным образом особыми требованиями к результатам анализа. При подготовке проб к анализу горные породы, минералы, руды, рыхлые образования измельчаются и вводятся в порошкообразном состоянии в дуговой разряд.

В зависимости от аналитических задач и оснащенности лаборатории применяются разные приемы введения порошковой пробы в зону дугового разряда, из которых наибольшее распространение получили: 1) помещение проб в канал угольного электрода; 2) нанесение материала на поверхность подвижного электрода; 3) введение проб в разряд воздушной струей. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки, и в спектральной лаборатории, анализирующей неметаллические (порошковые) пробы, следует их рационально сочетать.

§ 1. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ИСПАРЕНИЕМ ПРОБЫ ИЗ УГЛУБЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОДЕ

Испарения пробы проще всего достигнуть, помещая ее в канал (углубление) электрода дуги. Вещество, помещенное в канал электрода дуги, подвергается интенсивному воздействию разряда. Электрод с каналом можно рассматривать как печь, нагреваемую дуговым

разрядом. Образующиеся в канале пары вещества выходят из него и поступают в столб дуги. Характер и кинетика испарения определяются температурой электрода и тепловыми свойствами помещенного в канал материала.

Подготовка электродов. При анализе порошковых проб методом испарения из канала электрода применяются спектрально-чистые угольные электроды диаметром 6 мм (могут быть использованы и специальные металлические электроды). Электроды, поступающие в лабораторию, обычно имеют длину 25 см и снабжены паспортом, характеризующим содержание в них примесей. Если паспорта нет, то электроды проверяются на чистоту в лаборатории. Для этого фотографируются спектры нескольких десятков электродов, отобранных от поступившей партии. В спектрах электродов, как правило, могут присутствовать только слабые по интенсивности линии бора, магния, кальция, кремния и реже других элементов.

При работе по методу испарения пробы из канала в торце нижнего электрода вертикальной дуги высверливается углубление (канал). Величина навески, используемой при анализе, определяет его размеры. Увеличение навески уменьшает ошибку из-за возможно плохого усреднения пробы и ведет к увеличению чувствительности определения элементов с повышенной летучестью. Для малолетучих элементов и соединений увеличение навески при ограниченном времени экспозиции может дать обратный эффект — снижение чувствительности.

Для элементов высокой и умеренной летучести, таких как As, Cd, Zn, Te, Sn, Bi, Pb, Tl, Mg, Ag, Cu, Sn, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Mo, W, оптимальная в отношении чувствительности и точности анализа навеска составляет 20—30 мг, что соответствует диаметру и глубине канала 3—4 мм.

При анализе металлометрических проб следует каждый раз предварительно опытным путем установить оптимальные размеры углубления для данного типа проб, учитывая летучесть определяемых элементов, тип минерала, в состав которого они входят, и общий химический состав проб.

На рис. 51 приведены наиболее употребительные формы угольных электродов для анализа порошковых проб. Заточка электродов по форме А осуществляется довольно просто. Недостатком этой формы электрода является большая толщина стенок канала, приводящая к уменьшению скорости парообразования материала. Этот недостаток устраняется в электродах формы Б, имеющих толщину стенок около 0,5 мм и чаще всего применяемых при анализе порошковых проб. Электроды формы В и Г дают более высокую чувствительность определения для элементов малой летучести, но изготовление их более сложное.

Устранение выбрасывания материала из канала при образовании газов в момент зажигания дуги и повышение воспроизводимости определений в ряде случаев достигается использованием электродов с высверленным в нижней части канала боковым отверстием. Такой

электрод, предложенный Н. И. Смоляком, приводится на рис. 52.

Угольные электроды мало пригодны для определения рубидия, цезия и других элементов, чувствительные линии которых расположены в области молекулярных полос циана, а также таких элементов, как бор, которые встречаются в самих угольных электродах. В этих случаях могут применяться медные электроды, изготавливаемые из медных трубок (красная медь) диаметром 4—6 мм с толщиной стенок до 0,5 мм. Для ограничения глубины канала (4—6 мм) в трубки вставляются медные или железные стержни. Верхним

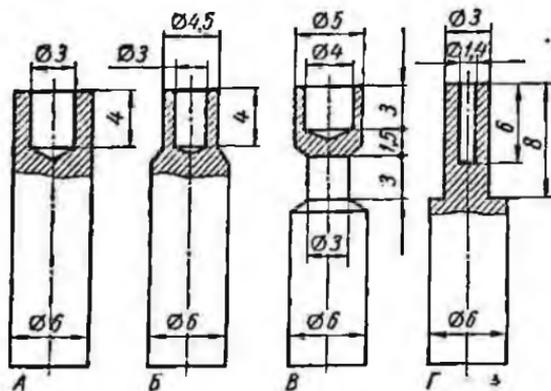


Рис. 51. Форма нижних угольных электродов.

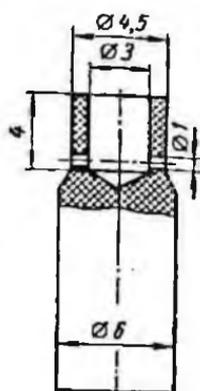


Рис. 52. Электрод с боковым отверстием в канале.

электродом при этом служит стержень из красной меди диаметром 6 мм, заточенный на конус. При работе с медными электродами применяют прерывистую дугу; стенки трубки равномерно оплавляются и сгорают при силе тока 6—9 а, а весь материал, помещенный в электрод, обрабатывается дуговым разрядом.

В ряде лабораторий используются электроды, приготовленные из чистого алюминия (99,99%). Такого типа электроды готовятся в ГДР и в ВНР (фирмой Tatabanya Aluminium) в виде прутков диаметром 3 и 6 мм при длине 100 мм. В лаборатории Венгерской геологической службы эти электроды широко применяются для определения элементов высокой и средней летучести [Zentai, Vassa, 1967].

Для высверливания углублений в угольных, а также в алюминиевых электродах и другой их обработки используется электродомотор мощностью 0,1—0,25 квт. На валу мотора укрепляется патрон, в котором зажимается сверло.

Непосредственно перед сверлом устанавливается направляющая трубка для подачи электрода при сверлении. Вся установка для сверления электродов помещается в кожух, защищающий работающего и мотор от угольной и другой пыли. Кожух снабжен (на дне) выдвижным ящиком для сбора и удаления угольной пыли.

Так как результаты анализа зависят от величины канала и толщины стенок, процесс сверления должен обеспечивать точное центрирование сверла, постоянство глубины канала и толщины его стенок. Сверло должно быть снабжено ограничителем, определяющим глубину канала. Помимо обычных спиральных сверл, для получения электродов формы *B* и *Г* (рис. 51) используются сверла, снабженные венчиком, задающим толщину стенок канала. Такого типа сверло представлено на рис. 53.

Может быть также использовано предложенное И. И. Смоляком приспособление с двумя боковыми резами, с помощью которых ограничивается глубина канала и толщина его стенок. Это приспособление дает возможность в широких пределах изменять размеры и форму канала. Резы к сверлу изготавливаются из стальной проволоки или сверл диаметром 3 мм. Устройство представлено на рис. 54. Сверла изготавливаются из стальных стержней диаметром от 4 до 5 мм. Наиболее удобны в работе плоские сверла с небольшим обратным



Рис. 53. Сверло, обеспечивающее постоянную толщину стенок и глубину канала в электроде.

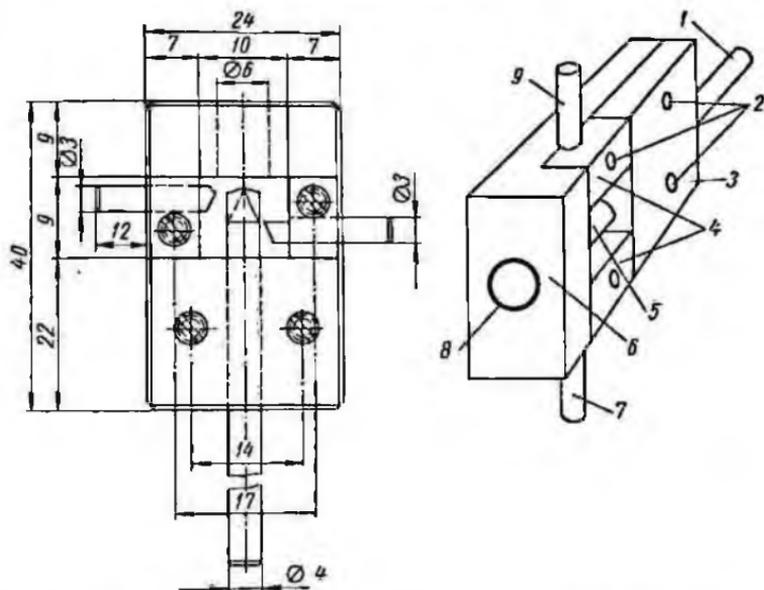


Рис. 54. Сверло с двумя резами, позволяющее изменять размеры и форму электрода.

1 — сверло; 2 — винты М3; 3 — накладна для крепления сверла; 4 — планшеты для крепления бортового и торцевого резов; 5 — отверстие для выхода угольной пыли; 6 — бортовой резец; 7 — направляющее отверстие; 8 — торцевой резец.

конусом. Во всех случаях желательно снабжать устройство для обработки электродов отсасывающей вентиляцией.

Специальная установка для заточки угольных электродов выпускается московским заводом «Буровая техника».

Перед набивкой пробы канал электрода очищается от оставшейся в нем угольной пыли. Канал заполняется пробой вычерпыванием материала непосредственно электродом в несколько приемов из различных мест анализируемой пробы. Материал должен плотно и целиком заполнять канал электрода. Пробы набиваются в электроды в порядке лабораторных номеров, и в этом же порядке устанавливаются в отверстиях стойки электроды. Стойки представляют собой деревянные доски с высверленными по диаметру электродов отверстиями, расположенными рядами и снабженными порядковыми номерами. Число отверстий в стойках соответствует числу проб, спектры которых фотографируются на одной пластинке. Порядок расположения проб на стойке записывается в лабораторный журнал съемки спектрограмм.

В некоторых случаях анализируемые пробы выбрасываются или разбрызгиваются при зажигании дуги. Чтобы устранить это, пробы, помещенные в канал электрода, смачиваются водой или 30%-ным раствором сахара. Для ускорения высушивания проб стойки с вставленными в них электродами помещаются в термостат.

Стойки с подготовленными электродами вместе с лабораторным журналом съемки передаются лаборанту, производящему фотографирование спектров. Электроды устанавливаются в специальные зажимы, закрепляемые в различных по конструкции дуговых штативах. Дуговые штативы, выпускаемые промышленностью, обычно приспособлены для анализа металлов и сплавов, а не порошковых проб. Поэтому они часто заменяются штативами специально приспособленными для анализа порошковых проб. Такой штатив рассчитан на продолжительную работу при больших силах тока дуги, позволяет быстро заменить угольные электроды и устанавливать их в нужное положение. Он снабжен простыми и удобными в работе держателями электродов. Штатив имеет две кремальеры: одну для вертикального перемещения верхнего электрода и вторую для перемещения обоих электродов вместе. Установка дуги в горизонтальной плоскости производится поворотом штатива с помощью ручки. Лапки штатива снабжены хорошей изоляцией, выдерживающей напряжение токов высокой частоты при работе с активизированной дугой. В настоящее время удобные при анализе порошковых проб штативы выпускаются в комплекте с приставкой АС-ГВ-3.

Положение концев электродов можно контролировать с помощью откидного указателя. Проверка правильности положения электродов достигается также освещением электродов лампочкой и получением их тени на диафрагме трехлинзовой системы или щели спектрографа. Такой способ контроля установки электродов предусмотрен, например, в штативах ПС-164, прилагаемых к спектрографам КСА и ИСП-28.

Точная установка концов электродов особенно важна при определении летучих элементов, испарение которых начинается в первые моменты после зажигания дуги.

В работе может быть использован также двойной штатив с симметрично расположенными держателями электродов конструкции В. Г. Теплякова, позволяющий устанавливать заранее укрепленные в штативе электроды во время фотографирования спектра. По окончании фотографирования спектра электродов штатив поворачивается на 180° и вновь установленные электроды занимают положение перед осветительной линзой спектрографа.

Фракционированное испарение элементов. Испарение вещества из канала дугового электрода имеет сложный характер. Различные элементы и их соединения поступают в плазму разряда с различной скоростью и в различное время. Значительное влияние на процесс испарения оказывает изменение условий горения дуги. Соответственно ходу процесса испарения меняется и спектр дуги, поэтому, выполняя спектральный анализ, нужно рационально выбрать условия анализа — время фотографирования спектра, силу тока дуги, форму и размеры электродов. Основным фактором, который при этом необходимо учитывать, является скорость испарения элемента. При прочих равных условиях она определяется положением элемента и его соединений в рядах летучести, установленных А. К. Русановым [1948] для электрической дуги. Ряды летучести дают возможность разделить элементы на три группы.

I. Элементы с высокой упругостью паров и элементы, образующие соединения, быстро испаряющиеся в дуговом разряде (Hg, As, Cd, Zn, Tl, Sb, Bi, Pb, Li, Na, K, Ph, Cs, W*, Mo*, Re*, V*); элементы, отмеченные звездочкой, быстро испаряются в условиях образования их оксидов и медленно — в восстановительной атмосфере).

II. Элементы, испаряющиеся с умеренной скоростью, расположенные в середине ряда летучестей (Mn, Ag, Cu, Sn, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Be).

III. Элементы, скорость парообразования которых мала, и элементы, образующие в кратере электрода малолетучие соединения (Pt, Pd, U, Zr, Hf, Nb, Th, La, Ce, Ta).

Такое разделение элементов на три группы условно, так как общий химический состав пробы и форма химической связи элемента могут влиять на скорость его испарения. При выборе условий определения того или иного элемента следует опытным путем оценивать скорость и последовательность его испарения. С этой целью спектр дуги во время испарения пробы из канала электрода фотографируют, перемещая кассету спектрографа через равные промежутки времени (10—20 сек).

Полученные спектрограммы дают представление о последовательности и времени поступления отдельных элементов в плазму дуги. Производя такие наблюдения для различной формы электродов и силы тока дуги, подбирают оптимальные условия испарения пробы

и определяют необходимую продолжительность горения дуги для определения элементов. Время полного испарения проще всего измерить, производя визуальные наблюдения спектра дуги и отмечая с помощью секундомера моменты появления и исчезновения наиболее интенсивных линий элемента (табл. 26).

ТАБЛИЦА 26

Линии различных элементов, используемые при измерении времени полного испарения

Элемент	Длина волны линии, Å	Элемент	Длина волны линии, Å
Ртуть	4358,35	Олово	4524,74
Кадмий	6438,47	Золото	5837,40
Цинк	4810,53	Индий	4511,32
Сурьма	4033,54	Галлий	4172,06
Висмут	4722,55	Германий	4226,58
Свинец	4057,82	Железо	5167,49
Галлий	5350,46	Никель	4714,42
Марганец	4885,59	Алюминий	3901,53
Серебро	5209,07	Бериллий	4572,67
Медь	5218,20		

Это обстоятельство используют в некоторых методиках количественного и приближенно-количественного спектрального анализа, принимая за меру концентрации элемента время существования его линий в спектре дуги [Райхбаум и др., 1958].

Существенное влияние на скорость испарения оказывают форма электродов и сила тока дуги. Для постоянного тока важное значение имеет полярность электродов. Средняя скорость испарения вещества в канале анодного электрода в несколько раз больше, чем в канале катода.

Различия в характере испарения материала из канала анодного и катодного электродов дуги учитывается в практике количественного спектрального анализа. В большинстве случаев применяется испарение из анода, позволяющее достигнуть полного испарения многих элементов за более короткое время. Изменяя силу тока дуги, можно в довольно широких пределах менять скорость испарения вещества.

Катод дуги в этом отношении менее удобен, и испарение из него производят в отдельных случаях, когда требуется уменьшить скорость парообразования вещества или когда имеется возможность использовать усиление линий у катодного электрода (см. ниже). Скорость испарения можно увеличить, снижая потери тепла электродом за счет теплопроводности. Эти потери, составляющие до 30% энергии выделяемой на аноде, уменьшаются, если электроду придается соответствующая форма и сечение его делается малым в том

месте, где тепло отводится от канала электрода («рюмочный» электрод.)

Для определения элементов с высокими температурами кипения может применяться электрод с независимым подогревом (рис. 55). Угольный стержень диаметром 15—18 мм нагревается переменным током силой 50—100 а от понижающего трансформатора. В середине стержня высверливается отверстие для установки анодного электрода дуги постоянного тока. Для большего разогрева часть стержня сплавляется, как показано на рисунке. Дуга зажигается между нагреваемым с пробой и верхним угольным электродами после включения подогрева и доведения температуры нижнего электрода до 1000—1200° С. Подогрев производится в течение всего времени фотографирования спектра. Нужно также

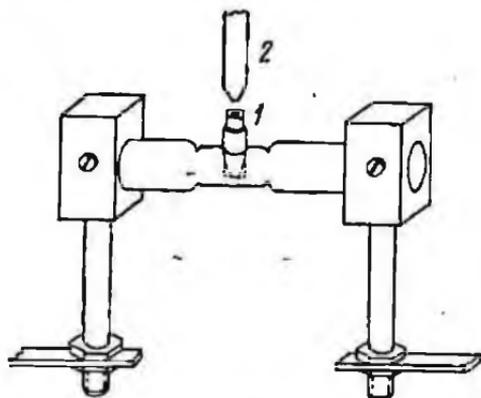


Рис. 55. Электрод с независимым подогревом.
1 — анод; 2 — катод.

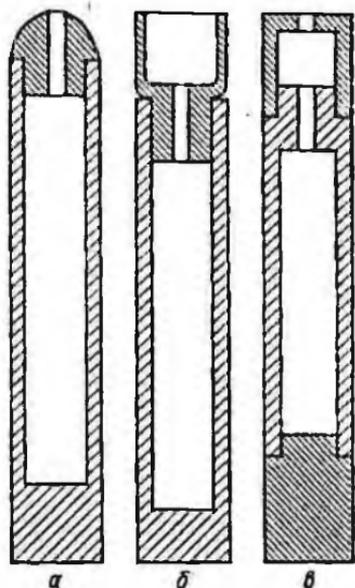


Рис. 56. Камерные электроды разной формы.

отметить, что магнитное поле переменного тока в стержне оказывает стабилизирующее действие на столб дуги.

Рост скорости парообразования ведет к увеличению струйности паров, выходящих из отверстия в канале электрода, что часто сопровождается возрастанием коэффициента использования паров.

Эффект, связанный со струйностью паров, был подробно изучен Е. С. Костюковой [1966]. Ею было показано, что применение камерных электродов специальной формы во многих случаях дает положительный результат для повышения чувствительности определений ряда элементов. Камера такого электрода (рис. 56) может быть изготовлена из спектральных углей диаметром 14 мм (внутренний канал электрода высверливался диаметром 6 мм, толщина стенок составляла 4 мм). В камеру такого электрода могут помещаться различные соединения элементов для галогенизации, хлорирования

и прочих процессов, связанных с использованием «химических реакций» при спектральном анализе, а в канал электрода помещается исследуемый материал.

Выход паров в разряд происходит через отверстие диаметром 1 мм. Например, используют галогенизацию пробы иодом, пары которого, проходя через исследуемый материал, образуют водистые соединения, поступающие затем в разряд электрической дуги. Искусственно создаваемое парами иода струйное течение в электрической дуге способствует значительному повышению чувствительности определения ряда элементов.

Последовательное фотографирование спектров находит широкое применение в практике спектрального анализа при введении пробы в разряд из канала электрода. Первая спектрограмма получается фотографированием спектра пробы в течение первых 20—30 сек горения дуги при пониженной силе тока (6—8а). За это время из пробы испаряются преимущественно только элементы, расположенные в начале рядов летучести. Закончив фотографирование первого спектра, быстро передвигают кассету и, увеличив ток до 15—18 а, заканчивают фотографирование второго спектра. Если используется дуга постоянного тока, то при фотографировании первого спектра электрод с пробой включается в качестве катода; при фотографировании второго спектра электрод служит анодом. Изменение полярности электродов производится перекидным рубильником. Время фотографирования второго спектра устанавливается в зависимости от состава анализируемых проб и определяемых элементов и может колебаться от 15—20 сек до времени полного испарения элемента из анализируемого материала.

При последовательном фотографировании спектров удается достигнуть некоторого повышения чувствительности определения ряда летучих элементов (Bi, Zn, Pb, Ga, Ge и др.) и устранить в некоторых случаях помехи вследствие совпадения линий элементов, обладающих различной летучестью.

Относительная чувствительность определения элементов, быстро испаряющихся в другом разряде, может быть значительно повышена за счет увеличения количества пробы, помещаемой в канал электрода, и фотографирования спектра дуги в начальной стадии испарения пробы. Условия фотографирования спектра выбираются так, чтобы за время фотографирования летучие элементы полностью испарились, а основная менее летучая часть пробы осталась в электроде. Спектральный анализ таких элементов следует проводить, используя электрод с глубоким и широким каналом (диаметром 3—4 мм и глубиной до 10 мм) или применять камерные электроды.

Увеличение силы тока дуги, как правило, неблагоприятно сказывается на определении легколетучих элементов. При больших силах тока испарение их происходит слишком интенсивно и заканчивается в начальные моменты горения дуги, когда условия возбуждения недостаточно стабильны. Возможен также частичный выход паров из электрода в атмосферу, минуя плазму разряда. В связи с этим

при испарении летучих элементов сила тока дуги не должна превышать 5—8 а. Положительные результаты получаются при испарении пробы из катода. Продолжительность фотографирования спектров должна немного превышать время полного испарения определяемых элементов и составлять 30 сек при обычных размерах канала электрода (диаметр 3 мм и глубина 4 мм).

Для определения элементов, обладающих средней летучестью, сила тока, питающего дугу, повышается до 12—15 а. Лучшие результаты при этом дает электрод с диаметром канала 3 мм при глубине 4 мм. При анализе металлометрических проб время экспозиции составляет обычно 60 сек.

При определении элементов, имеющих высокие точки кипения или образующих соединения с низкой упругостью паров, необходимо стремиться к возможно большей скорости их испарения из электрода, так как с увеличением ее возрастает чувствительность и воспроизводимость анализа. Для этого сила тока дуги увеличивается до 15—25 а и применяется дуга постоянного тока. При использовании последней анализируемая проба помещается в углубление анодного электрода. Скорость испарения элементов можно повысить, применяя электроды специальной формы. Толщина стенок углубления при работе с дугой постоянного тока не должна превышать 0,5 мм, а глубина 3—4 мм. При работе с дугой переменного тока используются электроды с небольшим диаметром кратера (1 мм) и тонкими стенками (рис. 51).

Время полного испарения элементов с низкой упругостью паров обычно велико, особенно при повышенных концентрациях. При количественных определениях применяются методики анализа, основанные только на полном испарении элементов. Для приближенно-количественных определений малолетучих элементов в пробах постоянного состава не обязательно доводить время экспозиции до полного испарения.

При определении таких элементов, как Zr, Nb, Ta, целесообразно увеличивать время экспозиции при фотографировании спектров до 120—180 сек. Для определения вольфрама и молибдена, характеризующихся высокой летучестью окислов, следует создавать условия, благоприятствующие окислительным процессам на электродах. В ряде случаев это дает возможность доводить время экспозиции при определении этих элементов до 30 сек.

Основываясь на результатах, получаемых для эталонов, время экспозиции при приближенно-количественных методиках определения ряда труднолетучих элементов, может быть сокращено (для ускорения производства металлометрических анализов) до 60—90 сек.

При определении некоторых элементов с низкой упругостью паров ошибка анализа несколько снижается, если поддерживать силу тока дуги постоянной во время всей экспозиции [Макезиэ, 1956].

При поисковых работах часто необходимо определять геохимически связанные группы элементов, представляющие интерес для комплексного использования месторождений. При спектрографическом определении таких комплексов элементов, проводимом с помощью

способа испарения пробы из канала электрода, следует выбирать условия фотографирования спектра пробы с учетом летучести и свойств всех элементов.

Ниже приводятся в качестве примеров такие условия для некоторых типичных групп элементов. Во всех случаях испарение анализируемой пробы производится из канала угольного электрода в дуге переменного тока.

1. Группа элементов, характерная для полиметаллических месторождений.

1) Zn, Pb, Ag, Au, As, Bi, In, Ge, Ga, Cd. Сила тока дуги 8—10 а, время экспозиции 45—60 сек. Диаметр канала электрода 3 мм, глубина 4 мм, толщина стенок 1,5 мм. Лучшее результаты дает фотографирование спектров; время первой экспозиции 20 сек, второй — 40 сек.

2) Hg, Sb, As, Bi. Сила тока дуги 8—10 а; Электрод с глубоким каналом (диаметр 3 мм, глубина 15 мм, толщина стенок 1,5 мм); время экспозиции 45 сек.

2. Элементы, характерные для оловянно-вольфрамовых месторождений: Sn, W, Mo, In, Be. Сила тока электрической дуги 15—18 а; диаметр канала электрода 4 мм, глубина 4 мм, толщина стенок 1 мм; время экспозиции 60 сек.

3. Группа, характерная для золоторудных месторождений: Au, Ag, Bi, Ti, Mo, Cu. Сила тока электрической дуги 10—12 а; диаметр канала электрода 3 мм, глубина 4 мм, толщина стенок 1,5 мм. При последовательном фотографировании спектров с фракционированным испарением проб время экспозиции 20 и 40 сек.

4. Элементы, характерные для медноколчеданных месторождений: Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Au и Ag. Сила тока электрической дуги 10—12 а; диаметр канала электрода 3 мм, глубина 4 мм, толщина стенок 1,5 мм. При последовательном фотографировании спектров с фракционированным испарением время экспозиции 20 и 40 сек.

5. Элементы, характерные для железорудных месторождений.

1) Fe, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn. Сила тока электрической дуги 18—20 а; электрод с диаметром канала 3 мм, глубиной 4 мм и толщиной стенок 0,5 мм или заточенный для увеличения скорости испарения (тип В, рис. 51). Время экспозиции 60 сек, в случае необходимости определения тантала оно увеличивается до 120—180 сек.

2) Fe, Cr, Mn, Zn, V. Сила тока электрической дуги 12—15 а, электрод обычный. При наличии в пробах цинка применяется последовательное фотографирование спектров. Время экспозиции 20 и 40 сек.

6. Группы металлов, характерные для пегматитов.

1) Li, Be, Nb, Ta, Rb, Cs, Zr, Hf, Sc. Сила тока электрической дуги 16—18 а; диаметр канала электрода 4 мм, глубина 3 мм, толщина стенок 0,5 мм (тип В, рис. 51). При фотографировании спектров посредством фракционированного испарения время экспозиции 30 и 150 сек.

Для определения рубидия и цезия пробы подвергаются повторному анализу. Для этого используется спектрограф ИСП-51 с камерой

УФ-84 ($F = 800$ мк) и фотографические пластинки инфра 840. Анализ проводится при силе тока электрической дуги 8—10 а и времени экспозиции 60 сек.

2) U, Th, Ce, Y, La. Сила тока электрической дуги 18—20 а; электрод с тонкими стенками. Время экспозиции 60—120 сек. Фотографирование спектра целесообразно проводить, разделяя экспозицию. В течение первых 30 сек получают спектр основной части летучих элементов, и во вторую экспозицию — спектр, в котором наиболее интенсивны линии определяемых элементов.

Способ катодного слоя. В некоторых случаях количество материала, поступающего на анализ, бывает незначительно. Часто минералог или геолог интересуется составом отдельных зерен минералов весом несколько миллиграммов. Качественное определение состава таких проб в ряде случаев рационально производить, пользуясь способом, предложенным Р. Маннкопом и К. Петерсом [Mankopf, Peters, 1931]. Этот способ основан на усилении линий некоторых элементов в спектре излучения прикатодного слоя дуги постоянного тока. Он дает возможность значительно повысить чувствительность определения, когда количество испаряющегося в дуге материала мало. Анализируемая проба помещается в углубление в катод, форма и размеры которого приведены на рис. 57. Сила тока дуги составляет 8—10 а, и время экспозиции соответствует полному испарению материала.

На щели спектрографа получают изображение дуги, увеличенное в два-три раза, и фотографируют спектр, не ограничивая высоту щели или выделяя ступенчатой диафрагмой участок дуги, непосредственно прилегающий к катоду. Можно также использовать трехлинзовую систему освещения щели спектрографа, причем диафрагмой выделяют излучение катода и участка дуги, прилегающего к нему (0,20—0,25 длины дуги).

Проявление эффекта усиления линии сильно зависят от состава пробы и количества материала, помещаемого в кратер электрода. Оптимальные условия анализа при таком способе требуется предварительно подобрать и проверить опытным путем. Во всяком случае надо иметь в виду, что способ «катодного слоя» пригоден только для анализа очень малых количеств пробы и только при отсутствии ощутимых содержаний элементов с низкими ионизационными потенциалами (K, Na, Li и др.) При нарушении этого условия эффект усиления линий определяемых элементов при катодном слое отсутствует.

В последнее время широкое распространение получили специальные установки для микроспектрального анализа. В некоторых из

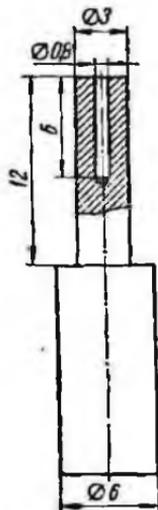


Рис. 57. Форма электрода, используемого при работе методом «катодного слоя».

них для испарения материала используется лазерный пучок [Русанов, 1967 и др.]. Лазерный микроанализатор типа LMA-1, выпускается фирмой Carl Zeiss (ГДР). Устройство его и приемы выполнения микроспектрального анализа детально изложены X. и Л. Монке [Moенке, Moенке, 1968].

Мы рассмотрели способы спектрального анализа, основанные на испарении элементов пробы из канала угольного электрода. Эти приемы весьма просты и не требуют дополнительного оборудования, они доступны каждой лаборатории и поэтому находят широкое применение при массовых анализах. Однако наряду с этими способами широкое применение при анализе проб в спектральных лабораториях, обслуживающих геологические поиски, нашел способ введения проб в разряд с помощью струи воздуха.

§ 2. ВВЕДЕНИЕ ПРОБ В РАЗРЯД ВОЗДУШНОЙ СТРУИ

Способ просыпки пробы сквозь горизонтальную дугу был предложен В. В. Недлером в 1936 г. Конвекционные потоки горячего воздуха, возникающие над горячей дугой, и накопление материала на концах электродов, приводящее к фракционированному испарению соединений элементов и заражению проб, препятствуют равномерному поступлению порошка в дугу и его испарению при просыпке. Поэтому А. К. Русановым и Т. А. Тарасовой [1955] было предложено вводить порошковые материалы в зону разряда вдуванием струей воздуха.

При работе по указанному способу угольные или медные электроды дуги укрепляются в горизонтальном положении и концы их сквозь соответствующие боковые отверстия вводятся в вертикальную керамическую трубку (тубус), соединенную с отсасывающей пепляндией. Пламя может отсасываться и при установке концов электродов над выходным отверстием трубки. Поток воздуха (скорость 2,5—4 м/сек) отклоняет пламя дуги вниз, стабилизирует ее горение и устраняет восходящие воздушные потоки, мешающие поступлению пробы в дуговой разряд.

Проба, измельченная до 200 меш (0,074 мм), равномерно просыпается через вибрирующую воронку (или транспортер), установленную над дугой. Частицы пробы, выходящие из воронки, подхватываются воздушной струей и увлекаются в межэлектродное пространство, где они испаряются непосредственно в пламени дуги. Образовавшиеся пары заполняют межэлектродное пространство и возбуждаются в нем к свечению. Вещество пробы не попадает на концы электродов, что в большинстве случаев исключает необходимость менять электроды после получения каждого спектра пробы.

Устройства для введения пробы в зону дугового разряда

Рассмотренная схема введения пробы в разряд воздушной струей и была использована А. К. Русановым в сконструированном им приборе АВР-2 для анализа порошковых проб. В качестве источника

возбуждения спектра в нем используется дуга переменного тока, активизированная высокой частотой по схеме Н. С. Свентицкого. Могут быть использованы генератор ПС-39, ДГ-1, ДГ-2 и другие, приспособленные для работы при силе тока 15-20 а и расстоянии между электродами 5-6 мм. При отсосе пламени дуговой промежуток во время пауз между вспышками разрядов освобождается от паров электродов и вдуваемого порошка. Поэтому момент поджига каждого разряда не зависит от состава порошковой пробы и его дисперсности (одинаковые условия в атмосфере воздуха). Вследствие этого наблюдается повышение воспроизводимости определения элементов в 1,5-2,5 раза по сравнению с испарением пробы из канала электрода.

В более усовершенствованном аппарате АВР-3 (изготовленном опытно-экспериментальным предприятием ВИМС) сделана попытка добиться более равномерной подачи материала в разряд, меньше зависящей от физических и химических свойств анализируемых образцов. Для этого усовершенствован блок подачи материала, и порошок в разряд вводится более равномерно за счет вдувания его снизу. Аппарат позволяет вводить от 10 до 200 мг вещества пробы, регулировать его поступление в единицу времени и скорость прохождения частиц через плазму разряда, менять атмосферу дуги, вдувая порошок пробы с помощью различных газов. Схема аппарата АВР-3 приведена на рис. 58.

Анализируемый порошок полоской шприца около 5 мм насыпается по окружности сменных металлических дисков 11, устанавливаемых на вращающемся со скоростью 15-25 об/мин плексиглазовом столике 9, укрепленном в небольшой камере 6. В откидной крышке камеры устанавливается стеклянная трубка 13 с отверстием около 2 мм, нижний конец которой при закрытой крышке находится на расстоянии 1-2 мм от поверхности порошка 5. С помощью насоса в камеру подается воздух, давление которого регулируется гидравлическим затвором 8 в пределах 4-10 мм вод. ст. и автоматически поддерживается постоянным. Выходящий через трубку воздух засасывает порошок и при вращении диска равномерно вдувает его в пламя дуги 2. Для разрушения слипшихся комочков частиц порошка по обе стороны от полоски порошка образуются искровые разряды 12 между поверхностью металлического диска и установленными над ним проволочными электродами.

В аппарате АВР-3 предусмотрена возможность подключения к реле времени, которое поджигает дуги для предварительного обжига концов электродов, последующий пуск механизма подачи порошка в дуговой разряд, прекращение работы аппарата и автоматическое переключение кассеты спектрографа после фотографирования спектра. Предусмотрено также автоматическое сближение концов электродов до заданного расстояния после фотографирования спектра каждой пробы.

Возможность автоматизации процесса фотографирования спектра как одна из особенностей способа введения вещества в разряд с помощью струи воздуха была определена первыми производственными

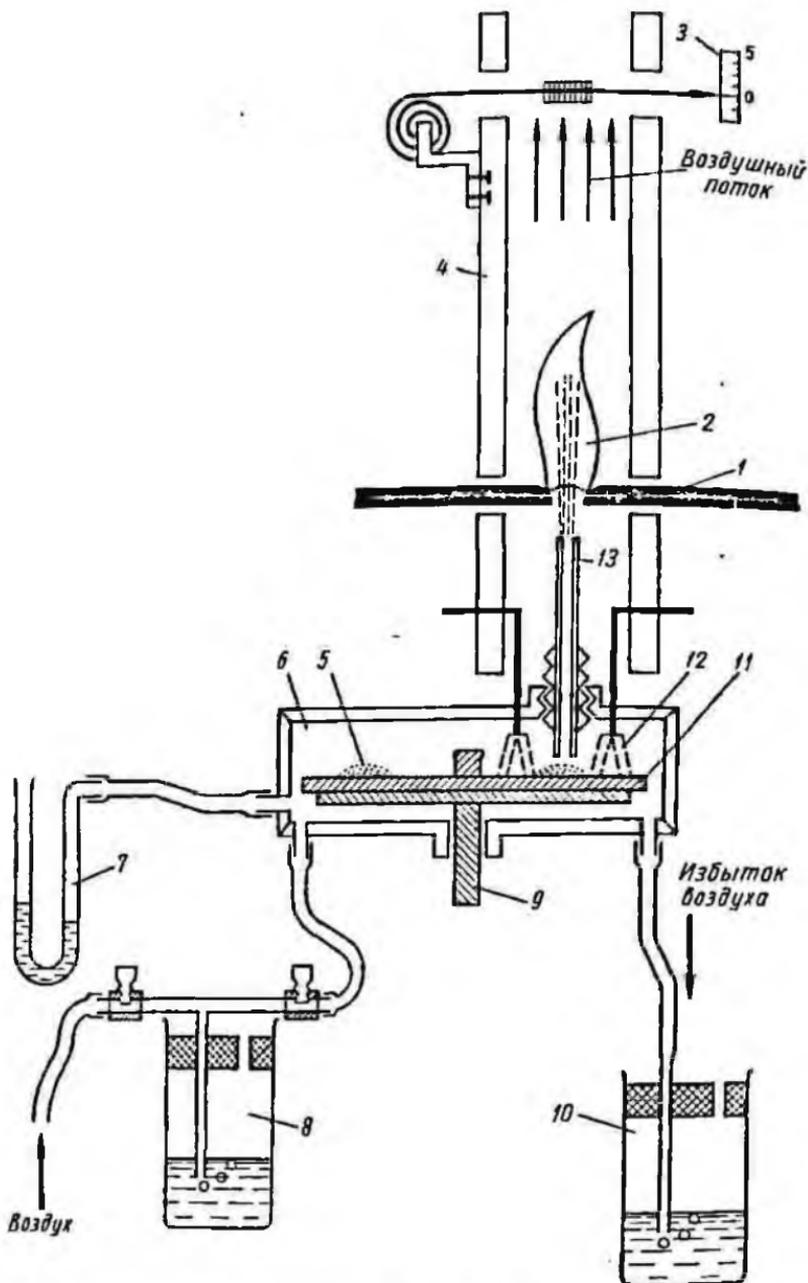


Рис. 58. Вдувание порошковой пробы в дуговой разряд с поверхности вращающегося диска в камеру с повышенным давлением (по А. К. Русанову)

1 — электроды угольные или металлические; 2 — пламя дуги; 3 — указатель скорости движения воздуха; 4 — труба отсоса воздуха; 5 — порошок; 6 — камера; 7 — масляный манометр; 8 — гидравлический регулятор поступления воздуха в камеру; 9 — вращающийся столик; 10 — регулятор давления воздуха в камере (5—8 мм водяного столба); 11 — диск; 12 — искра; 13 — стеклянная трубка.

результатами его применения. В качестве примера применения полуавтоматических и автоматических устройств для спектрального анализа порошковых проб рассмотрим несколько типов установок, представляющих практический интерес.

Установка АПС-ПВ-40*, конструкция которой разработана Ю. Н. Кузнецовым [1961] в спектральной лаборатории Иргиредмета, представляет собой автоматическую приставку к спектрографу ИСП-28. Конструкция ее схематически представлена на рис. 59. Устройство для введения проб в разряд и дуговой штатив размещены на стальной плите корпуса прибора. Анализируемые пробы помещаются в камеры 1 магазина 18, который снабжен прижимным дис-

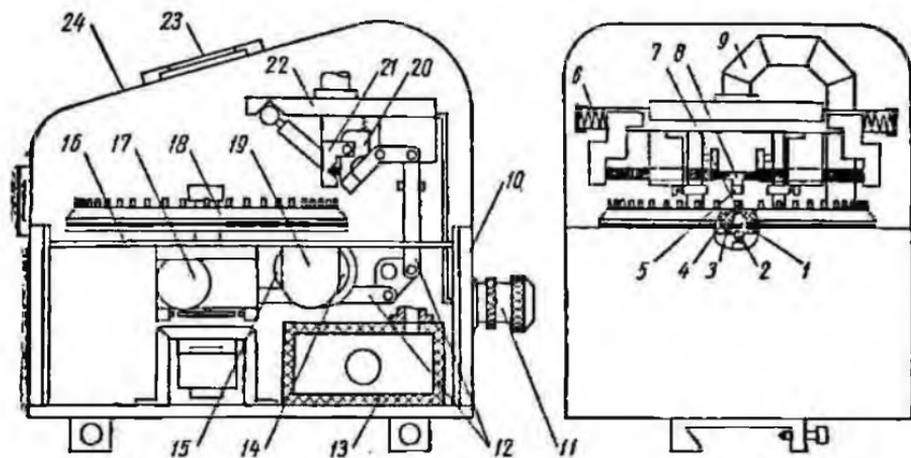


Рис. 59. Конструкция автоматической установки АПС-ПВ-40.

ком 3 и кольцом из пористой резины 4, обеспечивающим передачу колебаний вибратора 14 в полость камеры. Магазин выполнен пресованном из прессматериала АГ-4В, обладающего повышенной термостойкостью и механической прочностью. Каждая из сорока конусных камер магазина снабжена латунным соплом 7 с внутренним диаметром 1,3 мм.

Электродвигатель 15 через цилиндрический редуктор и тройной кулачок приводит бокс 2 вибратора в возвратно-поступательное движение с частотой, регулируемой в пределах 40—110 ударов в секунду. Установка непрерывно работающего вибратора в рабочее положение на время экспозиции производится электромагнитом. Колебания резинового дна камеры магазина обеспечивают равномерное поступление аэрозоля пробы через сопло 7 в межэлектродный промежуток 8. Стандартные (6 мм) угли удерживаются в горизонтальном положении упорами 21 и захватами 20, размещаемыми на мостике дугового штатива 22. Электрическая дуга между угольными

* Выпускается серийно заводом Казгеофизприбор (г. Алма-Ата).

электродами питается от генератора ДГ-2, выводы которого подключены к приставке через разъемы 11. Продукты горения дуги и пенспарившаяся часть пробы отсасываются вентилятором через патрубок 9 и отстойник 13.

Механизмы приставки, обеспечивающие автоматическое выполнение операций фотографирования спектров, приводятся в действие электродвигателем 17. При включении электродвигателя, связанный с ним через редуктор кулачковый механизм (программное устройство) обеспечивает включение генератора на заданное время, установку вибратора электромагнитом 19 в рабочее положение и, по окончании экспозиции, включение механизма перевода кассеты (на рис. 59 не

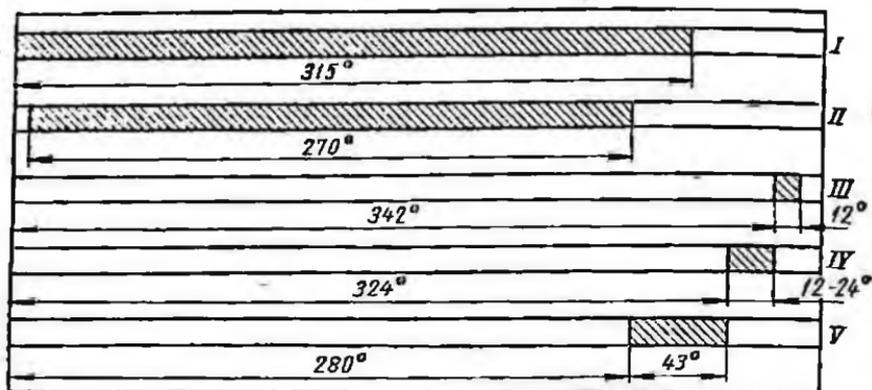


Рис. 60. Программа работы узлов автоматической установки АПС-ПВ-40.

I — горение дуги; II — работа вибратора; III — установка углей; IV — перевод кассеты; V — перевод диска с кассетами.

показан) и полорот диска магазина для смены камеры. Заканчивая указанный цикл операций, кулачковый механизм в соответствии с заданной программой (рис. 60) через тяги 12 приводит в действие механизм установки углей. При этом калибр 5 вводится в дуговой промежуток, захваты освобождают угли, которые под действием пружины 6 подаются до упора в калибр. Очередное включение дуги производится только после фиксации электродов и выведения калибра из межэлектродного промежутка. В приставке использован механизм перевода кассеты шагового типа с электромагнитным и качающимся коромыслом. Конструкция приставки допускает использование и других механизмов перемещения кассеты, монтируемых на спектрографе.

Для уменьшения влияния вибраций, возникающих при работе механизмов приставки, на качество спектров плита 16, несущая электродвигатель и вибратор, крепится к корпусу с помощью резиновых амортизаторов. Для снижения уровня радиопомех и защиты обслуживающего персонала от излучения приставка помещена в за-

щитный кожух 10, снабженный откидывающейся крышкой 24 с окном 23 для наблюдения.

На боковую стенку корпуса (рис. 61) вынесены все основные органы управления работой приставки: тумблеры «Сеть» и «Запуск», переключатели режимов электродвигателей программного устройства и вибратора, ручной привод механизма установки углей, а также

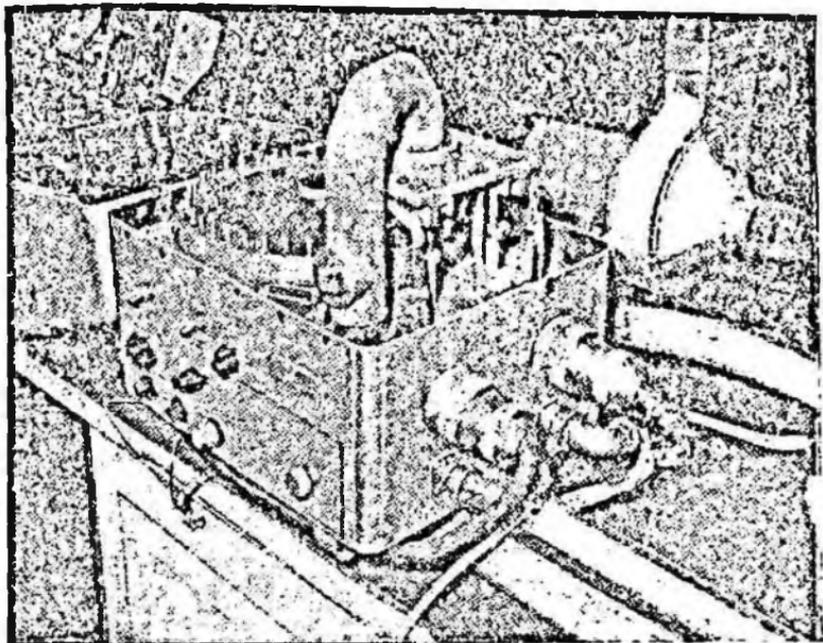


Рис. 61. Общий вид автоматической установки АПС-ПВ-40 (крышка кожуха откинута).

плавкие предохранители и индикаторные лампочки. Приставка комплектуется центробежным вентилятором отсоса, выполненным на базе трехфазного электродвигателя ДТ-75.

Характеристика АПС-ПВ-40

Количество камер в диске магазина	40
Объем камеры, см ³	1,2
Весовая скорость подачи пробы (регулируемая), мг/сек	5—40
Время экспозиции (регулируемое), сек	15—30
Время обжига электродов, сек	3—5
Время замены камеры, сек	1—2
Размер дугового промежутка в начале экспозиции, мм	6
Расстояние от сопла до центра дугового промежутка (регулируемое), мм	15—25
Рабочий ток дуги, а	До 25

Операции, выполняемые при обслуживании автоматической приставки АПС-ПВ-40, относительно просты. Пробы в камеры перевернутого магазина загружаются специальной меркой. После загрузки проб на магазин вкладывается резиновая прокладка и прижимной диск, который притягивается к магазину четырьмя винтами. Воспроизводимая фиксация прокладки обеспечивается упорными штифтами прижимного диска.

О. Ф. Чесноковым и Ю. А. Копейкиным [1958] проведены исследования по усовершенствованию способа введения порошковых проб в разряд прсыпкой при массовых анализах. Эти исследования нашли свое воплощение в полуавтоматической установке конструкции Ю. А. Копейкина с механическим распылением пробы и подачей ее в разряд между горизонтально расположенными угольными электродами вдуванием с помощью струи воздуха.

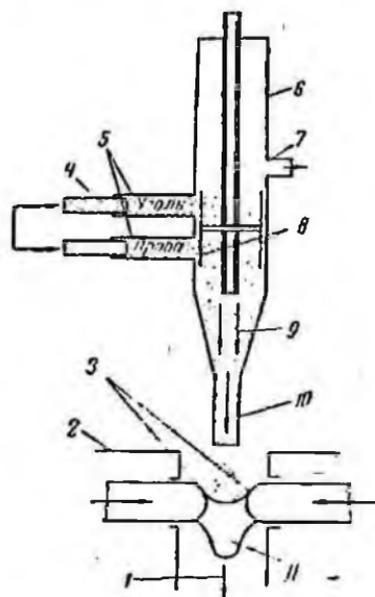


Рис. 62. Схема введения пробы в зону разряда УСА-1, УСА-2 (по В. Г. Теплякову).

В промышленном варианте установка известна под названием УСА-4*. В ней автоматизированы: 1) подача пробы в дуговой промежуток; 2) корректировка электродов и дугового промежутка после экспонирования спектра каждой пробы; 3) включение и выключение питания дуги; 4) включение и выключение ипторки для обеспечения заданного времени освещения щели спектрографа.

С. М. Катченковым [1964] и В. М. Антонинным в схеме УСА-4 дополнительно автоматизировано введение пробы в дуговой разряд и перемещение кассеты спектрографа

(автоматическая установка ВНИГРИ, выполненная на базе УСА-4). Мы не приводим подробное описание конструкции прибора, так как установка УСА-4 используется во многих спектральных лабораториях и описание ее приведено в прилагаемой к ней инструкции.

Удачное решение вопроса, обеспечившее равномерное введение пробы в разряд и автоматизацию ряда операций анализа, нашло свое отражение в установке конструкции В. Г. Теплякова. В заводском исполнении изготовлены опытные промышленные образцы этой установки УСА-1 и УСА-2 (упрощенный вариант). На рис. 62

* Полуавтоматическая спектральная установка УСА-4 (УСА-5) выпускается ленинградским заводом «Геологоразведка».

схематично показан способ введения пробы в разряд электрической дуги с помощью этой установки.

Порошковая проба помещается в одну из гильз 5 кассеты и слегка сжимается в гильзе (брикетуруется). Равномерным движением поршня 4 проба выдавливается из гильзы в камеру распыления 6, в которой помещены вращающиеся щетки 8. С помощью этих щеток и потока воздуха 9 материал пробы распыляется и через направляющее сопло 10 поступает в разрядную камеру 2 и плазму дугового разряда 11 между горизонтальными электродами 3. Пламя разряда воздушным потоком 1 оттягивается вниз. Очистка камеры распыления производится с помощью струи воздуха, проходящего через патрубок 7. Воздушный импульс, подаваемый под давлением, обеспечивает вполне удовлетворительную очистку камеры. Время поступления пробы в разряд электрической дуги устанавливается с помощью специального механизма и выдерживается достаточно точно.

Установка УСА-1 обеспечивает выполнение следующих операций: регулирование скорости поступления пробы в дуговой разряд («управление пробой»); точное дозирование количества материала, поступающего в дуговой разряд; равномерное распыление навески пробы; постоянство положения струи распыленной пробы относительно угольных электродов и фиксирование положения самих дуговых электродов; очистка распылителя от загрязнения предыдущей пробой; автоматизация процесса фотографирования спектра; возможность одновременного ввода в разряд буферной смеси и пробы и, наконец, что весьма существенно, независимость введения пробы в разряд от вариаций в ее физико-химических свойствах.

Аналитические возможности установки УСА-2 в сочетании со спектрографами ИСП-28 и СТЭ-1 характеризуются достаточно высокой воспроизводимостью; для различных элементов относительная погрешность находится в пределах 3—10%.

Для учета временных факторов, влияющих на точность определений, В. Г. Тепляков [Материалы семинара..., 1964] предложил способ попеременного фотографирования спектров исследуемых проб и пробы сравнения (эталоны) в процессе одной экспозиции.

Попеременное фотографирование спектра исследуемой пробы и пробы сравнения*

Установки, применяемые для массового спектрального анализа порошковых проб, не обеспечивают надежного и длительного сохранения условий возбуждения спектра. Стабилизация условий как со стороны питания дугового разряда, так и со стороны механизма подачи исследуемого вещества в дуговой разряд может не обеспечить нужную воспроизводимость фотографирования спектра проб, так как контроль за постоянством экспозиции $H = Et$ ведется только

* Написано В. Г. Тепляковым.

по времени t без учета стабильности источника света. Такой контроль не может быть достаточным, если не учитывается вторая составляющая экспозиции — освещенность E . Кроме того, при изменении условий возбуждения, изменяется не только общая плотность спектра во и соотношения почернений аналитических линий в спектре одной и той же пробы.

Обычно при фотографировании спектров анализируемых проб и эталонов на одну фотопластинку стремятся к тому, чтобы условия возбуждения спектров оставались постоянными. Такие более или менее постоянные условия возбуждения можно получить за сравнительно короткие отрезки времени, не всегда достаточные для фотографирования всех спектров, помещающихся на пластинку.

Отсутствие признака, по которому можно было бы отбраковать спектры исследуемых проб, снятых при других условиях по сравнению со съемкой эталонов, или ввести в них необходимую поправку, составляет одну из причин, снижающих воспроизводимость анализа. Для уменьшения влияния указанных факторов на воспроизводимость анализа и для обоснованного применения более дробной шкалы оценки концентраций с кратностью 1,26 в лаборатории Артемовской геофизической экспедиции разработана методика, имеющая две отличительные особенности.

1. Спектр исследуемой пробы в процессе одной экспозиции фотографируется попеременно через каждые 3 сек с эталонным спектром или спектром пробы сравнения. С помощью специальных устройств на фотопластинке получают два отдельных и примыкающих друг к другу спектра. Попеременное фотографирование дает основание утверждать, что оба спектра получены действительно в более или менее одинаковых условиях. Так как проба сравнения имеет постоянный состав, то на основании соотношения почернений линий в ее спектре (относительной интенсивности дуговой и искровой линий) можно судить о стабильности или нарушении заданных условий возбуждения спектра каждой исследуемой пробы.

2. Экспозиция контролируется не по времени, как это делается обычно и как выполнялось в начальном варианте попеременного фотографирования спектров [Материалы семинара. . . , 1964], а по количеству энергии излучения части спектра пробы сравнения. Для этого излучение узкого диапазона спектра пробы сравнения, свободного от основных аналитических линий (например, 2970Å — 3020Å или другой соответственно выбранный диапазон), направляется зеркалом на катод фотоумножителя, током которого заряжается накопительный конденсатор во время подачи в дуговой разряд вещества пробы сравнения. С накоплением заданного заряда на конденсаторе фотографирование спектра пробы сравнения прекращается, а спектр исследуемой пробы автоматически фотографируется с такой же длительностью. Таким образом, при возможно различном времени фотографирования, экспозиция для данной пробы будет постоянна и в меньшей степени зависима от стабильности источника света.

Помимо выполнения роли автоматического экспонометра примененное фотоэлектрическое устройство оказалось весьма полезным в определенном оптимальном положении струи распыленной пробы в дуговом промежутке, при котором наблюдается максимальное излучение света.

Установка собрана на базе дифракционного спектрографа СТЭ-1, ее схема дана на рис. 63. Исследуемая проба, спрессованная в гильзе 1 (при небольшом сжатии порошка пробы в гильзе образуется легко разрушаемый брикет, и его можно легко и равномерно выдавливать), и проба сравнения в гильзе 2 с помощью механизмов подачи 3 поочередно и равномерно выталкиваются в трубку (камеру) распылителя 6. По мере подачи брикетов проб вибрирующая щетка 5 сбивает частицы порошка с их торцов. Проходя по трубке распылителя, частицы пробы дополнительно распыляются искрой высокочастотного разряда и потоком сжатого воздуха направляются в разряд дуги. Очистка распылителя осуществляется сжатым воздухом.

Свет от дугового разряда во время подачи пробы сравнения проходит через верхний вырез шторки распределителя спектров 11 и освещает верхнюю часть щели 12 спектрографа. При подаче в дуговой разряд вещества исследуемой пробы распределитель (шторка) перемещается в положение *a* и освещается только нижняя часть щели спектрографа. Таким образом, на пластинке получаются два спектра, примыкающие друг к другу.

В процессе одной экспозиции длительностью 30 сек исследуемая проба и проба сравнения, каждая весом около 150 мг, поочередно подаются в распылитель (5 раз по 3 сек). Последовательность подачи пробы в разряд, перемещения шторки распределителя, перекрытия щели спектрографа и других операций и их длительность в автоматическом процессе фотографирования спектра указаны на циклограмме работы установки (табл. 27).

Шторка 10 в процессе подачи исследуемой пробы и пробы сравнения в соответствующие моменты, указанные на циклограмме, полностью перекрывает луч света, направленный конденсором 8 на щель спектрографа. Зеркало 15 шириной 8 мм, установленное вблизи фокальной плоскости 14, направляет излучение всех спектральных линий в диапазоне 2970—3020 Å на катод фотоумножителя 16. Ток фотоумножителя заряжает конденсатор 17 только во время подачи пробы сравнения. При подаче в дуговой разряд исследуемой пробы конденсатор отключается от фотоумножителя.

Накопление заряда на конденсаторе измеряется электростатическим вольтметром 18 типа С-50, дополненным фотосопротивлением 19, которое может быть установлено в любой точке его шкалы. При накоплении заданного заряда фотосопротивление через релейный блок управления включает шторку 10 и фотографирование спектра пробы сравнения прекращается. При подаче исследуемой пробы шторка 10 открывает щель спектрографа на отрезок времени, соответствующий энергии излучения спектра пробы сравнения. Закрытие щели осуществляется на последнем, трехсекундном интервале подачи

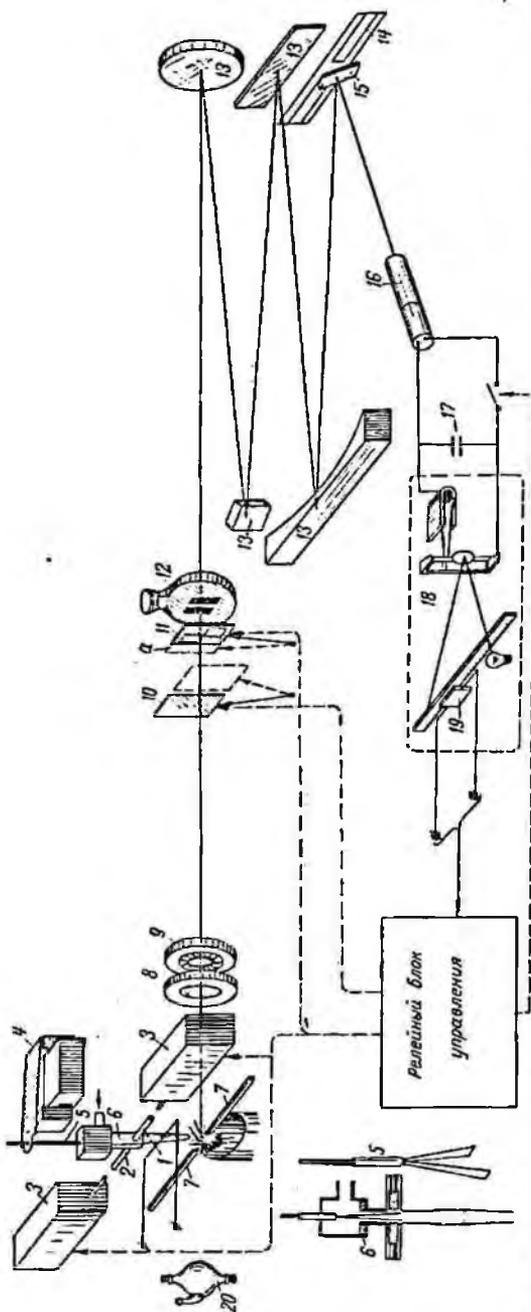


Рис. 63. Схема установки для непрерывного фотографирования спектра исследуемой пробы и пробы сравнения с контролем испускания во
 заданному количеству энергии излучения (по В. Г. Топалову).

1 — гильза с исследуемой пробой; 2 — гильза с пробой сравнения; 3 — щетка распылителя; 4 — щетка распылителя; 5 — щетка распылителя; 6 — щетка распылителя; 7 — щетка распылителя; 8 — щетка распылителя; 9 — щетка распылителя; 10 — щетка распылителя; 11 — щетка распылителя; 12 — щетка распылителя; 13 — щетка распылителя; 14 — щетка распылителя; 15 — щетка распылителя; 16 — щетка распылителя; 17 — щетка распылителя; 18 — щетка распылителя; 19 — щетка распылителя; 20 — щетка распылителя.

ТАБЛИЦА 27

Циклограмма работы спектральной установки

Операции	Время действия операций, сек									Время подготов- ки, сек				
	1	3	6	9	12	15	18	21	24	27	29	0	1	2
Дуговой разряд	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■			
Подача пробы сравнения в пламя дуги	■		■		■		■		■		■			
Подача исследуемой пробы в пламя дуги		■		■		■		■		■				
Перекрытие щели спек- трографа шторкой	■		■		■		■		■		■			
Заряд накопительного конденсатора			■		■		■		■		■			
Фотографирование спек- тра пробы сравнения			■		■		■		■		■			
Фотографирование спек- тра исследуемой пробы				■		■		■		■				
Подготовка очередного цикла (установка элект- родов, продувка, пе- ремещение кассеты и др.)												■	■	■

Примечание. На циклограмме показан случай, когда накопление заданного заряда на конденсаторе произошло на 26-й секунде.

вещества исследуемой пробы в разряд. При этом все операции выполняются автоматически.

При интерпретации спектрограмм использование спектра сравнения возможно в трех вариантах.

I. Прямое визуальное сравнение почернения аналитической линии в спектре сравнения и в исследуемом спектре. Такой вариант целесообразно применять при анализе литохимических (металлометрических) проб, когда необходимо уверенно выделить пробы, отличающиеся по концентрации от местного кларкового значения (фона) на 25—30%. Проба сравнения в этом случае должна иметь кларковое (фонное) содержание определяемых элементов.

II. Почернение одной соответственно выбранной линии в пробе сравнения в некоторой степени свидетельствует о стабильности условий получения спектров. В случае отклонения почернения этой линии от оптимального вводится соответствующая поправка в почернения других аналитических линий. Однако такая поправка не может быть одинаково эффективна для всех определяемых элементов и малопригодна при существенном изменении электрических параметров источника возбуждения спектра и условий вхождения частиц пробы в дуговой разряд.

Применение микрофотометра в этом варианте позволяет вести оценку концентраций по шкале, кратной $\sqrt[10]{10}$ (1,26), с достаточно высокой «кратковременной» воспроизводимостью (среднеквадратичная ошибка для большинства элементов в долях интервала указанной кратности составляет $\pm (0,2-1,0)$).

III. Определение разности почернения аналитической линии в исследуемом спектре и той же линии в спектре сравнения. Такой способ оценки концентрации позволяет вести определения по шкале с кратностью $\sqrt[10]{10}$, но он мало производителен при использовании микрофотометра МФ-2. Его применение требует двухканального микрофотометра с прямым отсчетом значения ΔS .

В этом способе оценки концентраций, как и в предыдущем, особое значение имеет сохранение условий возбуждения спектра. В настоящее время контроль за сохранением выбранных условий возбуждения спектра пока производится по постоянному соотношению почернения фиксирующей пары в спектре пробы сравнения.

Сравнительная характеристика устройств для введения пробы в разряд

Рассмотренные устройства для введения порошковых проб в дуговой разряд имеют наибольшее распространение в практике массового спектрального анализа проб рыхлых образований, горных пород и минералов при выявлении геохимических закономерностей, связанных с поисками рудных месторождений. Разнообразие вариантов, в которых используется принцип вдувания, ставит задачу выбрать более рациональный из них. Выбор должен основываться на изучении установок с целью получения максимального преимущества в чувствительности, воспроизводимости и производительности анализов. Важное значение имеет и характеристика степени заражения анализируемой пробой последующих проб.

Для сравнительной характеристики воспроизводимости фотографирования спектров и установления степени заражения были проведены соответствующие измерения одних и тех же проб на разных типах устройств [Хохлов, Головенчик, Губанов, 1966].

При этом сравнивались результаты, полученные с помощью следующих установок: установки для попеременного фотографирования спектров (начальный вариант) — Артемовская геофизическая экспедиция; АВР-2 с дополнительным приспособлением для очистки механизма подачи пробы воздухом — ВИРГ; УСА-4 с дополнительным автоматизирующим устройством — ВНИГРИ; УСА-2, УСА-4 и АПС-ПВ-40 — Ленинградский горный институт. В табл. 28 приведены результаты фотометрирования спектрограмм, полученные при многократном фотографировании спектров проб, содержащих 0,01% свинца и 0,03% олова.

Как видно из табл. 28, способ введения пробы в разряд с помощью струи воздуха в целом характеризуется достаточно высокой воспро-

ТАБЛИЦА 28

Характеристика воспроизводимости фиксирования линий олова и свинца

Тип установки	Свинец			Олово		
	Число измерений	Линия, Å (предел почернений)	Относительная погрешность, %	Число измерений	Линия, Å (предел почернений)	Относительная погрешность, %
Попеременное фотографирование*	28	2833,06 (0,6—0,7)	4,0	28	2421,69 (0,8—0,9)	3,0
УСА-2**	20	2833,06 (0,6—0,7)	5,0	20	2850,62 (0,7—0,8)	4,0
УСА-4	30	2833,06 (1,1—1,2)	6,4	30	2594,92 (0,5—0,6)	5,5
АВР-2 (с дополнением)	20	2663,17 (0,5—0,6)	6,7	20	2785,06 (0,7—0,8)	5,7
УСА-4 (автоматизируемая)	—	—	—	30	2839,99 (0,7—0,8)	7,0
АПС-ПВ-40	—	—	—	28	2839,99 (1,2—1,3)	7,0

* С учетом поправки по пробе сравнения.

** Спектрограф СТЭ-1, для других установок — спектрограф ИСП-28

изводимостью. Лучшие по точности результаты получены на установке попеременного фотографирования спектров и УСА-2.

Подобные результаты были получены также в спектральной лаборатории Иргиредмета, где проводилось сравнение двух способов введения пробы в разряд. Опыты проводились при введении пробы в разряд из канала угольного электрода и при вдувании с помощью установок АВР-2, УСА-4 и АПС-ПВ-40 [Лонщик, 1964а]. Сравнение способов введения пробы в разряд проводилось при определении меди, молибдена и висмута, содержание которых в анализируемых пробах находилось в области концентраций от 0,005 — до 0,2%. Для оценки почернения спектральных линий использовался

микротонометр МФ-2. Результаты анализа группировались по шкале, критерий $\sqrt{10}$. Точность и правильность анализа оценивалась с помощью формул (25) и (26).

Проверка по формуле (26) показала, что в большинстве случаев величина ошибки α значительно не отличается от нуля. Из сравнения результатов оценки (табл. 29) видно, что введение пробы в разряд из канала угольного электрода характеризуется меньшей точностью. Таким образом, при анализе однопиковых литохимических проб целесообразно использовать один из вариантов способа вдувания. Из трех способов вдувания, сравнение которых дано в табл. 29,

ТАБЛИЦА 29

Сравнение четырех способов введения пробы в разряд при многократном фотографировании спектров проб и эталонов

Элементы в аналитических линиях, Å	Испарение из канала		АВР-2		УСА-4		АПС-ПВ-40	
	α	σ	α	σ	α	σ	α	σ
Cu 324,37	0,017	0,665	0,055	0,460	-0,12	0,247	0	0,597
Mo 2871,51	0,075	0,809	-0,11	0,380	-0,05	0,020	-0,083	0,330
Bi 2697,98	0,20	1,280	-0,067	0,505	-0,22	0,475	0	0,508

наибольшая воспроизводимость наблюдается при использовании установки УСА-4. В то же время сравнение различных приемов введения материала в разряд при анализе проб, химический состав которых претерпевает изменения, позволяет считать, что ни один из этих способов не имеет существенных преимуществ в снижении эффекта влияния состава на интенсивность спектральных линий.

Во всех установках такого типа используются различные приспособления принудительного введения пробы в разряд. Это разного рода толкатели, щетки для распыления пробы, камеры распыления, направляющие каналы и др. Таким образом, при методе «пропычки» неизбежно в какой-то степени заражение анализируемой пробой последующих проб, которое может быть причиной дополнительной погрешности при оценке содержания определяемых элементов.

Заражение удается значительно снизить с помощью различных способов, обычно используемых в таких устройствах. Так, например, в УСА-1, УСА-2 и установке для попеременного фотографирования спектров распылитель очищается воздушным импульсом, а спектр последующей пробы экспонируется через некоторый промежуток времени (точно установленный заранее), после начала подачи пробы в разряд. В табл. 30 сведены результаты определения степени заражения богатой пробой (1,5% молибдена) последующих трех проб гранита, не содержащих молибдена (выше предела чувствительности).

ТАБЛИЦА 30

Степень загрязнения богатой пробой (1,5% молибдена) последующих пустых проб (определение по линии Mo 8170, 35Å)

Тип установки	Последовательность загрязнения проб	Содержание Mo в пустой пробе, %	Загрязнение, %
Попеременное фотографиявание	1	0,003	0,20
	2	—	—
	3	—	—
УСА-2	1	0,024	1,60
	2	0,004	0,27
	3	0,002	0,14
УСА-4	1	0,039	3,00
	2	0,012	1,20
	3	0,008	0,80
АВР-2 (с допослепем)	1	0,004	0,27
	2	0,001	0,07
	3	—	—
УСА-4 (автоматизированная)	1	0,083	5,5
	2	0,02	1,3
	3	0,008	0,5
АПС-ПВ-40	1	0,015	3,0*
	2	—	—
	3	—	—

* Загрязнение определено относительно 0,5% Mo в богатой пробе.

Заряжение первой пробы (установлено определением по градуировочным графикам для соответствующей установки и спектрографа по одним и тем же эталонам) составляет первые проценты и доли процента от содержания в богатой пробе; заражение второй и третьей проб в десять и более раз меньше или отсутствует. При определении малых примесей в горных породах загрязнение, составляющее первые проценты, практически не окажет влияния на точность оценки содержания.

Автоматизация процесса фотографирования спектра обеспечивает высокую производительность. Рассматривать и сопоставлять производительность определений, выполненных с применением автома-

ТАБЛИЦА 31

Чувствительность определения ряда элементов

Элемент	Аналитическая линия, Å	Предел чувствительности, %	
		АПС-ПВ-40	Проськина Казахского филиала ВИАГ
Pb	2833,1	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Cu	2824,4	$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Co	2651,2	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Zn	3345,0	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Sb	2598,1	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ag	3382,9	$(2 \div 5) \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
Ba	2335,3	$(1 \div 2) \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Mo	3170,3	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
W	2947,0	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
Bi	3067,7	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$
Sn	2839,9	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Be	2348,6	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
In	3256,1	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
Tl	2767,9	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
As	2349,8	$(3 \div 5) \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Ni	2992,6	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Co	3044,0	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
Cr	2843,3	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$
V	3110,7	10^{-3}	10^{-3}
Ti	3372,8	10^{-3}	10^{-3}
Zr	2571,4	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-2}$
Sr	3464,4	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
Nb	3163,4	10^{-3}	10^{-3}
Yb	3289,4	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$
Hf	2638,7	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Y	3327,9	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ga	2913,6	10^{-3}	10^{-3}
Sc	3353,7	10^{-3}	10^{-3}
D	2496,8	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$
K	3446,7	10^{-1}	$4 \cdot 10^{-1}$
Li	3232,6	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$
Mn	2914,6	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Re	3460,4	10^{-3}	10^{-3}
P	2534,0	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
	2554,9	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}

Примечание. Результаты получены при фотографировании спектров проб на спектрографе ИСП-28 с однолинейной системой освещения цели.

тических и полуавтоматических установок, нет необходимости, так как скорость автоматизированного процесса фотографирования спектра значительно превосходит скорость всех вспомогательных операций, связанных с подготовкой проб к анализу, их документацией, не говоря уже о сопоставлении со временем, затрачиваемым на фотометрирование (или визуальную оценку) почернения линий

при определении содержания исследуемых химических элементов. Здесь целесообразно сравнивать производительность автоматических устройств для подачи пробы в разряд с фотоэлектрической регистрацией спектра (при автоматической регистрации результатов анализа на квантометрах).

Естественно, что производительность автоматизированных приемов введения пробы в разряд воздушной струей превосходит способ испарения пробы из канала угольных электродов. Однако чувствительность определений для ряда труднолетучих элементов при испарении пробы из канала электрода может быть выше. Сравнительная характеристика этих приемов анализа при литохимической съемке дава В. Г. Прохоровым [1958], где, в частности, подчеркивается увеличение воспроизводимости определений методом просыпки.

Чувствительность анализа при использовании различных приемов и установок, основанных на вдувании порошков в зону разряда характеризуется более или менее одинаковыми показателями. В качестве примера в табл. 31 приводится чувствительность определений ряда элементов при фотографировании спектров с помощью установки АПС-ПВ-40 и просыпки Казахского филиала ВИРГ [Кузнецов, 1966].

Следует отметить повышение чувствительности определения при использовании способа вдувания (по сравнению со способом испарения из канала) элементов, расположенных в начале и середине рядов летучести.

Чувствительность определения химических элементов, особенно расположенных в конце ряда летучести, зависит от состава вдуваемого порошка. Интенсивность линий циркония, тория и других малолетучих элементов в присутствии элементов с низкими ионизационными потенциалами, снижающих температуру дуги, может понижаться.

Некоторые особенности способа

Важным фактором, определяющим результаты анализа при использовании способа вдувания, является гранулометрическая характеристика порошка пробы. Основные закономерности влияния крупности частиц пробы на результаты анализа в области сравнительно больших размеров частиц изучены Я. Д. Райхбаумом и М. А. Лужновой [1959].

При дальнейших исследованиях в этой области было установлено падение интенсивности всех спектральных линий при снижении размеров частиц до 10—30 мк, то есть уже в области размеров, соответствующих полному их испарению. По данным А. К. Русанова и Н. Т. Батовой [1967], при крупности материала больше чем 0,04 мк только 10% всех частиц испаряется полностью.

Способ дает лучшие результаты при определении элементов с высокой упругостью паров, когда высокая степень испарения достигается при размерах частиц, обычных для порошковых проб (0,074 мк). Получить такую же полноту испарения для малолетучих

элементов значительно труднее. Опыт показывает, что дополнительное измельчение проб не дает нужных результатов. При очень малых размерах частиц интенсивность линии не становится постоянной, а, проходя через максимум, начинает убывать с дальнейшим уменьшением размеров частиц (см. гл. II).

Все эти факторы ограничивают применимость метода для количественного спектрального анализа. При количественном анализе пробы, как правило, смешиваются с буферной смесью, содержащей элемент сравнения. Размеры частиц буферной смеси, содержащей

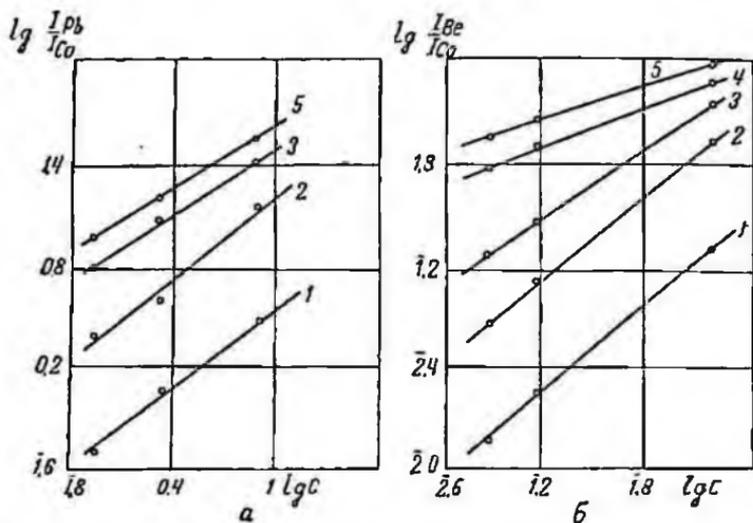


Рис. 64. Аналитические графики для определения свинца (а) (Pb 2823,19 Å — Co 2815,50 Å) и бериллия (б) (Be 2348,61 Å — Co 2303,79 Å) в рудах при разном измельчении частиц пробы, мк:
 1 — 0,25—0,15; 2 — 0,15—0,074; 3 — 0,074—0,061; 4 — 0,61—0,049;
 5 — < 0,049.

элемент сравнения, и степень испарения их остаются постоянными. В связи с этим сохраняется постоянной и интенсивность линии элемента сравнения. В то же время полнота испарения частиц, содержащих определяемый элемент, и интенсивность линии последнего могут изменяться при изменении крупности анализируемых материалов. Вследствие этого аналитические графики, представляющие зависимость относительной интенсивности линии определяемого элемента и элемента сравнения, претерпевают смещения и деформации. Уменьшение размеров частиц пробы наряду с параллельным смещением графиков вверх приводит для некоторых аналитических пар линий к снижению наклона, связанному с возрастанием реабсорбции при более полном испарении частиц. На рис. 64 показаны типичные изменения графиков в зависимости от измельчения анализируемых проб. Такие изменения в положении графиков служат основной причиной систематических ошибок способа введения

проб в дугу воздушной струей. Для уменьшения ошибок необходимо предъявлять более строгие требования к гранулометрическому составу анализируемых проб и эталонов.

При этом, однако, могут возникнуть затруднения с введением материала в разряд. Обычные устройства, подающие пробу в воздушную струю, воронки и транспортеры не обеспечивают раздельного поступления мелких частиц в струю воздуха и образующиеся в них агрегаты сплавляются в дуговом разряде. Тем не менее опыт работы лабораторий, производящих спектральный анализ однотипных металлометрических проб, доказал эффективность этого способа массовых определений при поисках рудных месторождений.

§ 3. ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СПОСОБА РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Преимущества фотоэлектрической регистрации пока еще не могут в полной мере быть реализованы при спектральном анализе порошковых проб. Хотя в настоящее время имеются примеры успешного применения фотоэлектрической фотометрии линий при анализе руд, спликатном анализе горных пород и других подобных материалов, но широкое использование ее встречает известные затруднения. Существенным препятствием при определении редких металлов в горных породах, рудах и металлометрических пробах является некоторое снижение чувствительности определений и недостаточная разработка способов учета фона, особенно необходимого для определения малых концентраций этих металлов. Поэтому для спектральной лаборатории, занимающейся анализом указанного типа проб, не всегда целесообразно приобретение дорогостоящих многоканальных фотоэлектрических установок, хотя вопрос о их применении, в частности при поисках полезных ископаемых, не снимается с повестки дня.

Опыт нашей работы показывает, что отдельные аналитические задачи могут быть успешно решены при спектральном анализе неметаллических веществ применением упрощенных фотоэлектрических приборов или приставок к имеющимся в спектральной лаборатории спектрографам. Использование таких установок особенно целесообразно как для ультрафиолетовой области спектра, в которой расположены наиболее чувствительные аналитические линии, так и для видимой области при определении лития, вадья, таллия и ряда других металлов, основные аналитические линии которых расположены в видимой области спектра. В лаборатории Иргиредмета Я. Д. Райхбаумом, А. Г. Крестьяниновым и другими разработаны конструкции фотоприставок к спектрографам средней и большой дисперсии. Общий вид фотоприставки к спектрографу средней дисперсии представлен на рис. 65.

Фотоприставка сверху закрыта светонепроницаемым кожухом 1. Верхняя крышка 2 приставки съемная. При снятии этой крышки обеспечивается доступ к фотоумножителям и щелям. Снаружи

кожуха (на боковой стороне) установлен микрометрический винт 3, с помощью которого осуществляется точное раздельное перемещение щелей вдоль спектра при закрытой крышке кожуха. На лицевой панели кожуха имеются четыре клеммы, к которым присоединены выходы четырех фотоумножителей.

Сигнал с фотоумножителей может быть взят либо прямо, либо через катодные повторители 5. Для регулировки напряжения питания фотоумножителей на передней же стенке кожуха укреплены четыре потенциометра с ручками под шлицы (в крышке для этого сделаны четыре отверстия 4).

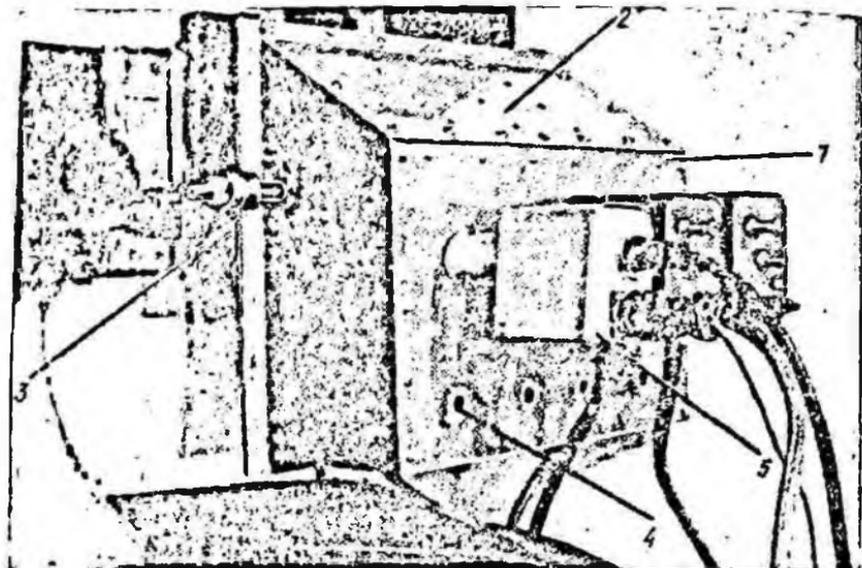


Рис. 65. Общий вид фотоприставки, установленной на спектрографе.

В качестве приемников света служат фотоумножители ФЭУ-18, питаемые от выпрямителя ВС-22. Внутри кожуха на рамке кассеты в фокальной плоскости перпендикулярно к ходу среднего луча спектрографа на специальных направляющих размещены четыре щели, которые могут перемещаться вдоль спектра независимо друг от друга. Грубое перемещение щелей и установка их на выбранные спектральные линии осуществляется вручную. Выбор места установки щелей производится либо путем фотографирования интересующих спектров и указания в них места расположения исследуемых спектральных линий, либо с помощью специального шаблона, на который заранее сняты спектры различных элементов.

При грубой установке щелей на выбранные спектральные линии фотоприставка снимается со спектрографа. После установки

щелей пространство между ними заклеивается черной бумагой. Точный вывод линий на щели осуществляется с помощью микрометрического винта по максимуму фототока фотоумножителя. Одновременно в области спектра $2000-5000 \text{ \AA}$ может быть выведено четыре спектральные линии, расположенные друг от друга не ближе чем на $300-400 \text{ \AA}$ (что определяется шириной рамок щелей).

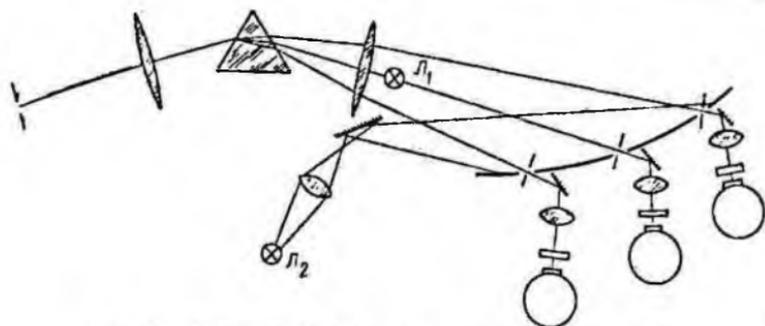


Рис. 66. Принципиальная оптическая схема фотоприставки.

Принципиальная оптическая схема фотоприставки приведена на рис. 66. При юстировке ее необходимо световые лучи от щелей точно направлять на фотокатод ФЭУ. Для облегчения этой операции применяется специальная осветительная лампа L_1 , которая на время юстировки вводится внутрь спектрографа сразу же за объективом камеры. Лампа L_1 ориентируется так, чтобы нить накала

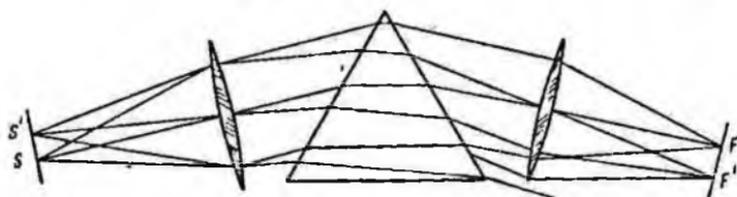


Рис. 67. Схема смещения изображения щели F при перемещении входной щели из положения S в положение S'.

располагалась по оптической оси спектрографа. Наблюдая за отраженным от зеркала световым пучком, с помощью поворотного винта зеркала добиваются попадания светового лучка на фотокатод ФЭУ. После вывода всех световых пучков лампа вынимается из спектрографа. Для поддержания фотоумножителей в утомленном состоянии между измерениями, что часто необходимо для повышения точности измерений, предусмотрена небольшая осветительная система с лампой L_2 .

Надежность работы фотоприставки в основном определяется стабильностью положения спектра относительно выходных щелей. Большой помехой в этом отношении является температурный дрейф

спектра, связанный с изменением температуры воздуха, окружающего спектрограф. Поскольку ширина выходной щели (50 мк) сопоставима с линейными смещениями спектра, то колебания окружающей температуры в один или несколько градусов могут привести к значительным изменениям регистрируемой интенсивности спектральной линии.

Для удержания спектра на месте можно использовать механизм компенсации температурного смещения спектра, с помощью которого осуществляется корректировка входной щели спектрографа. Перемещение щели в фокальной плоскости объектива коллиматора приводит к тому, что изображение щели в фокальной плоскости объектива камеры так же будет смещено (рис. 67). Перемещение осуществляется с помощью специального микрометричного винта.

Для анализов элементов, характеризующихся сложными спектрами, могут применяться специальные конструкции приставок к спектрографам большой дисперсии.

§ 4. ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ЭЛЕКТРОДА И ДРУГИХ СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРИЕМОМ АНАЛИЗА

При определении некоторых элементов более эффективно непрерывное введение пробы в разряд с помощью вращающегося электрода. При этом величина анализируемой навески может быть доведена до 0,5—1 г, что в 10—15 раз превышает навеску, помещаемую в канал угольного электрода. Это дает возможность повысить относительную чувствительность определения для таких элементов, как германий, галлий, индий и таллий, до десятитысячных долей процента.

Вращающийся электрод изображен на рис. 68. Латунный диск диаметром 80 мм закрепляется на оси мотора СД-2 с помощью эбонитовой муфты. Ток к диску подводится скользящим контактом. Мотор с диском монтируется на штативе, на котором сверху расположен держатель верхнего электрода с кремальерой. Диск устанавливается под небольшим углом к оси спектрографа, для того чтобы уменьшить дифрагмирование излучения дуги краем кольца. Диск и верхний электрод изолированы от мотора и штатива, так как питание дуги производится генератором ДГ-1 или ДГ-2.

Вращающийся латунный диск закрыт сверху асбоцементом и снабжен тремя центрированными шпильками, проходящими через асбоцемент. Кольца, на которые наносятся пробы, изготавливаются из красной меди или алюминия, проверенных на отсутствие определяемых элементов. Внешний диаметр колец 80, ширина 8 и высота 3 мм. Внутренний диаметр колец соответствует расстоянию между шпильками на диске, которые при установке прижимаются к внутренней стенке кольца и фиксируют его положение. Разряд происходит между поверхностью кольца с пробой и верхним электродом — цилиндрическим стержнем диаметром 6 мм, изготовленным из угля или красной меди и заточенным на конус. Асбоцемент не дает воз-

возможности разряда переходить на поверхность латунного диска. Вращающийся электрод снабжается комплектом колец (30—50 штук в зависимости от количества выполняемых анализов).

Точность анализа ряда элементов повышается при использовании прерывистой дуги, для получения которой в цепь дугового генератора включается прерыватель тока. Такой прерыватель необходим и при использовании вращающегося электрода. Кроме того, при работе с угольной дугой спектральные линии ряда элементов перекрываются спектром угольных электродов. Поэтому паряду с угольной дугой при анализе проб используется также дуга, образованная между медными электродами.

При работе с медными электродами во избежание оплавления их концов необходимо периодически выключать дугу. Это достигается включением в

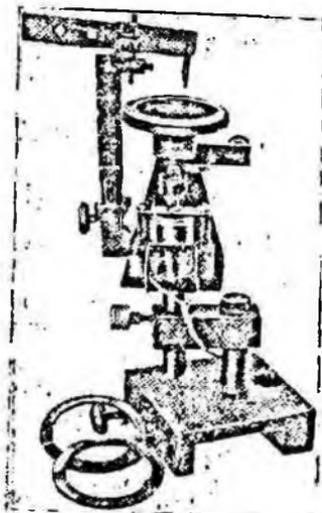


Рис. 68. Вращающийся электрод.

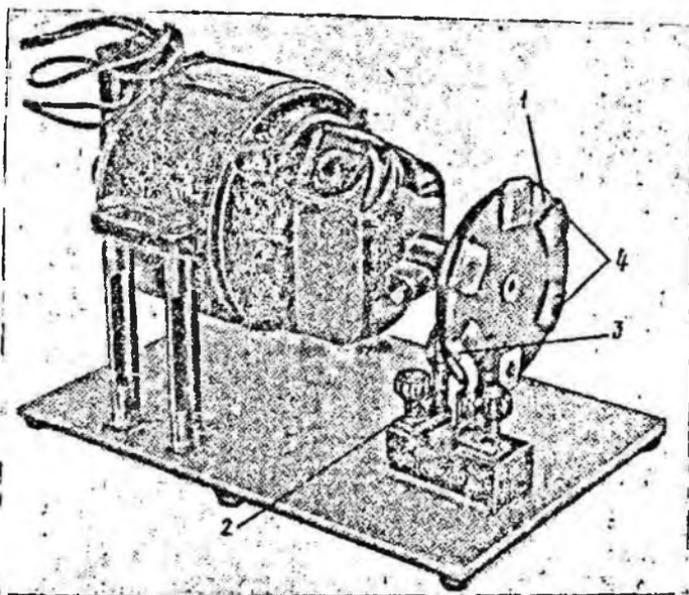


Рис. 69. Прерыватель тока.

ности генератора типа ДГ-1 или ДГ-2 специального прерывателя, приращенные уменьшенного трансформатора активатора.

Детали прерывателя изготавливаются, например, при использовании прерывателя американского Э. М. Брайса (1930); общий вид его показан на рис. 45.

Обмоточный диск 1 с удерживающими на нем контактами соединен через реостат с выходом мотора небольшой мощности. Скорость вращения диска составляет 10—20 об/мин. На внутренней стороне его удерживаются контактные с клеммами латунное кольцо, к которому с помощью скользящего контакта 2 подводится ток; с другой стороны диска устанавливается пружинящая пластинка 3, влияющая вторым контактом.

Надежная чистота и размеров металлических пластинок 4, удерживаемых на диске 1, позволяет менять частоту и продолжительность замыкания дугового разряда. Обычно количество пластин подбирается так, чтобы получить 80—100 прерываний тока в минуту. Размеры пластины должны быть таковы, чтобы продолжительность замыканий и прерываний тока были примерно одинаковыми. Прерыватель включается последовательно в цепь низкой частоты генератора; у генераторов ДГ-1 и ДГ-2 имеются специальные гнезда для подключения прерывателя. При работе контакты в прерывателе окисляются, их необходимо систематически чистить и по мере выгорания рабочих поверхностей заменять новыми.

§ 5. СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Методы спектрального анализа часто не обеспечивают необходимую чувствительность определения некоторых элементов в порошковых пробах. Чувствительность анализа можно повысить, если применить сцинтилляционный метод регистрации излучения. В спектральной лаборатории Ирвингметала такой метод был применен при определении тантала и ниобия в рудах [Райхбаум, Малых, Лужнова, 1963]. Этот способ, используемый при анализе аэрозолей [Вітек, 1960; Вітек и др., 1967], сводится к следующему. Пробу, распыленную воздушной струей, вводят в источник возбуждения спектра; если в пробе присутствуют частицы, содержащие определяемый элемент, то в спектре источника света наблюдаются вспышки линий этого элемента. Частота вспышек, пропорциональная числу частиц, находящихся в пробе, при соответствующей классификации материала по крупности может служить мерой концентрации элемента. Дополнительную информацию о химическом составе пробы дает измерение интенсивности вспышек, зависящей от размера частиц и содержания в них элемента. Вспышки могут быть зарегистрированы фотоэлектрической спектральной установкой, на выходе которой включен осциллограф или счетное устройство, классифицирующее и суммирующее импульсы.

Сдвиги лляционный способ анализа применим к природным или искусственно полученным смесям; причем его эффективность тем выше, чем неоднороднее распределение отдельного элемента по объему анализируемой пробы.

При непрерывном введении пробы в источник на экране осциллографа, подключенного вместо пересчетного устройства в работающего в режиме временной развертки, на непрерывном флюктуирующем фоне наблюдаются последовательные дискретные электрические импульсы. В число факторов, вызывающих появление флюктуирующего фона, входят спектральный фон источника вблизи линии, шумы приемника и т. д.

Амплитудный анализ электрических импульсов позволяет получить информацию о гранулометрическом составе твердых частиц. При известном среднем размере частиц пробы и наличии данных о ее минералогическом составе и концентрации интересующего элемента в частицах минерала можно количественно характеризовать среднее содержание данного элемента в пробе числом импульсов, зарегистрированных за время экспозиции. Связь между средним содержанием элемента в пробе и числом зарегистрированных импульсов при принятых выше условиях описывается выражением

$$C = C_1 \frac{da^3N}{aP}, \quad (35)$$

где C_1 — содержание элемента в зерне минерала; d — плотность зерна пробы; a — средний размер зерна пробы; P — вес пробы; N — число зарегистрированных импульсов; α — коэффициент использования, учитывающий долю частиц, попавших в источник возбуждения спектра.

Изменение параметров импульсов при изменении скорости счета импульсов во времени при непрерывной дозированной подаче пробы в источник свидетельствуют о локальных неоднородностях состава пробы. Это позволяет в принципе применить метод для оценки степени неоднородности состава как порошковых проб, так и эталонов [Стахеев, 1966].

Для получения достаточно надежных результатов измерений важно обеспечить максимальную разрешающую способность последовательности импульсов во времени. Последнее достигается регулированием скорости введения пробы в разряд. Максимально допустимая скорость счета обеспечивается также длительностью отдельных импульсов. Длительность фронта импульса определяется рядом факторов, в том числе скоростью испарения вещества из частицы, ее объемом и другими, а длительность спада — скоростью диффузии паров из светящегося облака.

На рис. 70 изображена форма импульсов линии тантала при испарении частиц колумбита в дуге постоянного тока, а на рис. 71 приведены осциллограммы всплеск линий тантала и ниобия при испарении частиц пирохлора (а) и колумбита (б) также в дуге

постоянного тока. Для испарения частиц предпочтительней применить высокотемпературных источников возбуждения, например плазматрона. При использовании дуги постоянного тока ($I = 15 \text{ a}$) и на

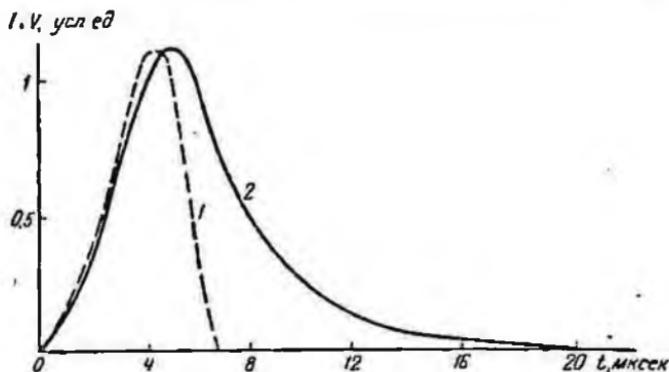


Рис. 70. Форма импульсов линии тантала при испарении частиц колумбита в дуге постоянного тока.

1 — испарению частицы; 2 — изменение интенсивности линии.

мельчении частиц до 90 мк, активная длительность импульса (его полуширина) равняется 2—10 мксек.

При измерениях необходимо, чтобы регистрирующая аппаратура реагировала только на импульсы, амплитуда которых превы-

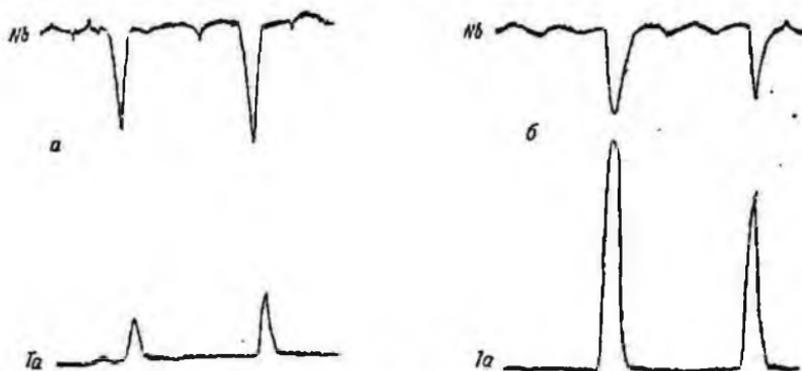


Рис. 71. Осциллограммы спектров линии Ta 4819,53 Å и Nb 5344,17 Å при испарении в дуге постоянного тока частиц ниохлора (0,3% Ta₂O₅, 60% Nb₂O₅) и колумбита (4% Ta₂O₅, 56% Nb₂O₅).

шает некоторый уровень V_x (уровень дискриминация). В противном случае наряду с импульсами, обусловленными вспышками линий, будут зарегистрированы и ложные импульсы — флуктуации непрерывного фона.

Если распределение амплитуд шумовых импульсов подчиняется нормальному закону, уровень дискриминации целесообразно задать, исходя из соотношения

$$V_A = \bar{V}_\phi + 3\sigma_\phi, \quad (36)$$

где \bar{V}_ϕ — среднее значение напряжения на выходе фотоумножителя, вызываемого интенсивностью фона в районе аналитической линии и интенсивностью самой линии той доли определяемого элемента, которая распределена равномерно по объему пробы; σ_ϕ — среднеквадратичное отклонение этого напряжения.

Отсюда вытекает условие обнаружения импульса с вероятностью счета ложных импульсов 3 на 1000:

$$A > \bar{V}_A$$

где A — амплитуда импульса.

Для отделения импульсов сигнала от шумовых кроме амплитудной дискриминации можно применить и частотную селекцию. Для этого необходимо знание частотного спектра импульсов, определяемого их формой.

Сцинтилляционный метод анализа порошковых проб может быть использован для определения различных элементов, а применение современных счетно-решающих устройств для регистрации импульсов позволит применить его для автоматизации процесса анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ

С помощью спектрального анализа возможно определение всех химических элементов. Однако условия определения их могут быть совершенно различными. Одни элементы определяются достаточно просто, для других требуются специальные условия возбуждения и регистрации спектра. При этом используются различные источники возбуждения спектра: те или иные разновидности пламени, дуговой разряд разпой мощности, различные виды искрового разряда, обеспечивающие получение оптического спектра от короткой ультрафиолетовой до инфракрасной области. Соответственно и спектральные приборы должны регистрировать чувствительные линии химических элементов, расположенные в короткой ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной частях спектра. Наиболее просто определяются щелочные элементы, достаточно просто многие другие металлы. Несколько сложнее определение металлоидов и галлоидов. Специальная аппаратура требуется при определении газов.

При поисках рудных месторождений, как правило, используются наиболее доступные и простые приемы спектрального анализа с применением в основном дугового разряда. Использование дугового разряда как источника возбуждения спектров позволяет определять свыше 70 элементов.

В этой главе описываются условия анализа для различных химических элементов. Приведенные данные имеют ориентировочный характер, и чувствительность определения элементов в поступающих на исследование пробах должна уточняться в соответствии с принятыми в лаборатории условиями анализа. Для каждого элемента указываются примерные значения чувствительности определения и приводится перечень его основных аналитических линий. При этом использованы некоторые данные, опубликованные в работах А. К. Русалова [1948], С. К. Калвина и Э. Е. Файна [1962] и др. При определении многих элементов необходимо учитывать геохимические закономерности, поэтому мы считали нужным привести данные геохимического характера с учетом сведений, содержащихся главным образом в работах И. Г. Магакьяна [1961], А. П. Вино-

градова [1962], Л. Аренса и С. Р. Тейлора [Ahrens, Taylor, 1961], Х. Е. Хокса, Дж. С. Уэбба [1964], И. И. Гнизбурга и др. [1966], К. Н. Лукашева и В. К. Лукашева [1967].

Приводимые данные ограничены кругом химических элементов, представляющих наибольший интерес при спектральном анализе проб, исследуемых при поисках рудных месторождений. Вместе с тем частично рассматриваются и химические элементы, которые не составляют непосредственно объекты поисков, но характеризуют состав и особенности вмещающих горных пород и в отдельных случаях используются в качестве критерия при поисках рудных месторождений. Так, например, по данным А. А. Веселова [1962], железо в растелиях часто используют как элемент-индикатор медноколчеданного оруденения (Средний Урал).

Можно было бы рассматривать определение химических элементов в последовательности, соответствующей классификации промышленных типов рудных месторождений, приводимой В. И. Смирновым [1954] или И. Г. Магакьяном [1961], но с точки зрения распространения химических элементов в горных породах такая последовательность менее удобна. По условиям их определения к распространенным элементам рационально отнести такие, которые встречаются в горных породах преимущественно в значительных количествах, а все другие рассматривать по соответствующим группам промышленных типов рудных месторождений. При этом элементы, определение которых требует привлечения специальных методов анализа, выделить в отдельную группу.

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определение содержания распространенных химических элементов необходимо для расчленения и характеристики горных пород (вмещающих оруденение, связанных с оруденением и др.). Кроме того, анализ основных компонентов пробы помогает установить и учесть влияние общего химического состава на интенсивность спектральных линий элементов-примесей.

Классические методы химического анализа горных пород, руд и минералов занимают много времени и весьма трудоемки. В то же время при разумных требованиях к точности методик анализа определение содержания основных компонентов с коэффициентом вариации, равным 8—10%, может быть проведено с помощью количественного спектрального анализа [Русанов, 1961; Берман, 1966; Ahrens, 1959 и др.].

При определении элементов, составляющих основу породы, в качестве эталонных целесообразно использовать пробы горных пород, содержание анализируемых элементов в которых установлено с помощью химического анализа. Для анализа при этом используются менее чувствительные спектральные линии. При соблюдении указанных условий достаточная в ряде случаев точность достигается

п с помощью упрощенных приемов количественного анализа. Так, использование ступенчатого ослабления линий при анализе более или менее однородных проб кислого, основного и других рядов позволяет достаточно быстро и точно проводить определения кремния, алюминия, железа, титана и других элементов. Содержание кремния определяется по почернению ступенек изображения аналитической линии; других элементов — по разности почернений соответствующих линий относительно линий кремния, при этом фотометрирование производится без учета фона [Хохлов, 1963].

Кремний. Линии кремния, как правило, всегда присутствуют в спектре проб минерального комплекса, образуя характерные группы, с помощью которых легко ориентироваться в спектре при анализе горных пород и ряда минералов. Это обусловлено широким распространением кремния в литосфере, где среднее его содержание составляет 29,5%. Оксид кремния — тугоплавкое соединение с температурой плавления 2230° С.

Спектр кремния состоит из небольшого числа линий. Наиболее чувствительные из них Si I 2881,60 Å и I 2516,11 Å появляются в спектре при содержании кремния в пробе около 0,001% (в природных образованиях его содержание, как правило, выше). Для определения более высоких содержаний кремния используются менее чувствительные линии I 2568,63; I 2532,38; I 2506,90; I 2435,16; I 2443,38; I 2987,65 и I 2970,35 Å.

Алюминий. Спектр алюминия, как и кремния, состоит из небольшого числа линий. Оксид алюминия относится к тугоплавким соединениям, температура плавления 2977° С. Наиболее чувствительные линии алюминия I 3961,53; I 3944,03 и I 3082,16 Å появляются в спектре при содержании его в пробе около 0,001% и часто присутствуют при анализе проб минерального комплекса (среднее содержание алюминия в литосфере 8,05%).

Менее чувствительные линии алюминия: I 2372,08; I 2378,41; I 2652,49; I 3050,08; I 3064,30 Å и др. Линии указаны в последовательности появления при возрастании концентрации элемента; это способствует лучшему использованию их при анализе.

Железо содержится в подавляющем большинстве проб минерального комплекса в связи с его значительным распространением в горных породах и химической активностью (кларк 4,65%). Известны сотни его минералов, в том числе и распространенные породообразующие. Железо связано главным образом с основными и ультраосновными горными породами; реже с кислыми и щелочными, которые беднее железом. Промышленное значение имеет небольшое число минералов: магнетит $FeFe_2O_4$, гематит Fe_2O_3 , сидерит $FeCO_3$, гидроксиды железа — лимонит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, гётит $Fe(OH)O$ и др.

Наиболее интенсивные линии железа — II 2348,10; II 2348,30; I 2483,27; II 2599,40; I 2966,90; I 3020,64; I 3306,36; I 3305,97; I 4271,76; I 4325,76; I 4404,75 Å и другие — появляются в спектре проб при содержании железа в них от 0,001 до 0,01%. Для определе-

высоких концентраций применяют линии Fe I 2912,16 и I 2929,01 Å; выбор, менее интенсивных линий железа не составляет затруднений. По характеру поступления паров соединений железа в дуговой разряд его можно отнести к элементам средней летучести.

Кальций. Чувствительные линии кальция — II 3179,33; II 3933,67; II 3968,47; I 4226,73 Å и некоторые другие — можно часто обнаружить в спектре элементов проб горных пород и минералов (кларк кальция 2,96%). Они регистрируются кварцевыми спектрографами средней дисперсии (ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30), но лучше стеклянным ИСП-51, дифракционными ДФС-8, ДФС-13 и спектрографом СТЭ-1. Более высокие концентрации кальция определяются по его менее чувствительным линиям I 3158,87; II 3181,28; 2997,31; I 2398,56; I 2721,64; I 3006,86 Å и др. Чувствительность определения кальция в присутствии значительных количеств щелочных элементов в пробе может увеличиваться.

Натрий и калий входят в состав ряда минералов изверженных и осадочных горных пород (кларк натрия 2,5%; калия 2,5%). Основная масса этих элементов в осадочных горных породах концентрируется в глинистых образованиях. Осадочные образования могут быть представлены мощными отложениями каменной соли NaCl и калиевых солей — сильвинном KCl, карналитом $MgCl \cdot KCl \cdot 6H_2O$. Значительные количества натрия и калия обнаруживаются в природных водах, золе растений; при этом калий находится в больших концентрациях, чем натрий. Содержание натрия и калия в горных породах (магматических и осадочных) представляет интерес для геохимической характеристики этих пород.

Спектр натрия и калия состоит из небольшого числа линий, самые интенсивные из которых расположены в видимой и инфракрасной частях спектра. Качественное и приближенно-количественное определение натрия и калия успешно выполняются на стилоскопе или стилометре. Количественное определение натрия может быть быстро и просто выполнено фотоэлектрическим стилометром ФЭС-1. Определение малых количеств натрия и калия целесообразно проводить, используя стеклянный спектрограф ИСП-51 с большой камерой или спектрограф СТЭ-1.

Определение натрия в минералах и горных породах выполняется по линиям, расположенным в видимой и ультрафиолетовой областях спектра: I 5889,95; I 5895,92; I 3302,32 (мешает линия Zn I 3302,59 Å при содержании в пробе цинка более 0,03%) и I 3302,99 Å (мешает линия Zn I 3302,94 Å, цинка > 0,03%). Отсутствие цинка в пробе как мешающего элемента дополнительно проверяется по ближайшей линии цинка I 3345,02 Å и менее чувствительной линии цинка I 3345,57 Å.

Чувствительность определения натрия по указанным линиям в видимой области составляет 0,0001—0,0003% (фотоэмульсия панхром, изопанхром, изохром), в ультрафиолетовой — 0,01—0,03%. Для более высоких концентраций могут использоваться менее

чувствительные линии натрия I 2852,81, I 2853,01 Å (определению мешает интенсивная линия магния I 2852,13); I 2680,34 и I 2680,44 Å. Линия натрия I 8183,26 Å рекомендуется для одновременного определения натрия с рубидием и цезием.

Определение калия спектральным анализом сложнее, чем натрия, так как в ультрафиолетовой области отсутствуют достаточно чувствительные его линии. Содержание калия начиная с 0,3—0,5% можно определять по линиям I 4044,14 и I 4047,20 Å. При работе с прибором средней дисперсии этому мешает интенсивная линия железа I 4045,82 Å. Для устранения наложений целесообразно использовать стеклянный спектрограф ИСП-51 с большой камерой и соответствующую область спектра дифракционных спектрографов ДФС-8, ДФС-13, СТЭ-1. В этом случае определение более высоких концентраций калия возможно по менее чувствительным линиям I 3446,38; I 3347,41; I 3217,02 Å.

Малые концентрации калия (менее 0,001%) определяются по линиям, расположенным в инфракрасной области (I 7664,90 и I 7698,96 Å). Спектры фотографируют на пластинках «Ивфра» с помощью спектрографов ИСП-51. Фотографирование спектров может осуществляться также на дифракционных спектрографах ДФС-8, ДФС-13 с фильтрами.

Магний. Среднее содержание магния в литосфере составляет 1,87%. Наиболее чувствительные линии магния I 2852,13 и I 2802,70 Å появляются в спектре пробы при содержании магния в ней около 0,001% и всегда присутствуют в спектре проб горных пород и ряда минералов. Часто в этих спектрах можно наблюдать и менее чувствительную характерную группу из пяти линий магния (I 2776,69; I 2778,29; I 2779,83; I 2781,42; I 2782,97), которую обычно используют при количественных определениях магния в горных породах.

Определение малых содержаний магния особо важно при исследовании сухих остатков выпаривания вод, солы растений и отдельных минералов. Главные виды магниевого сырья составляет магнезит $MgCO_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$, карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$.

Стронций и барий относятся к рассеянным элементам в горных породах. Среднее содержание стронция в земной коре составляет 0,034%, бария — 0,065%. Стронций постоянно присутствует в растениях и почвах. Он может накапливаться в осадочных породах химическим и биогенным путем с образованием собственных минералов, таких как целестин $SrSO_4$, иногда совместно с барием с образованием барита $BaSO_4$. Стронций в заметных количествах может присутствовать в калиевых минералах. Барий по величине полного радиуса близок к калию, чем и объясняется его присутствие в кристаллической решетке минералов калия. При выветривании барий растворяется и может перемещаться в виде бикарбонатов, хлоридов и сульфатов в водных растворах. Ионы бария, попадая из речных вод в морские, где увеличено содержание иона SO_4 , образуют малорастворимые соединения барита $BaSO_4$, который быстро осаждаются.

Таким образом, барий осаждается и сорбируется в прибрежных водах.

Закономерности распределения стронция и бария в горных породах используются в геохимии при исследовании осадконакоплений. Важное значение при этом имеет установление величины отношения стронция к барию. Барий ассоциирует со свинцово-цинковыми месторождениями и может использоваться как индикатор месторождений свинца, цинка и серебра, а присутствие бария в почвах и растениях может быть индикатором коренных месторождений бария.

В ходе анализа стронций и барий поступают в дуговой разряд в последнюю стадию испарения пробы. Для увеличения скорости и полноты испарения соединений стронция и бария требуется увеличение силы тока дугового разряда. При введении пробы в разряд струей воздуха нецелесообразно испарения стронция и бария (их соединений) часто является причиной снижения чувствительности определения.

Стронций. Определение стронция рекомендуется в первую очередь выполнять по наиболее чувствительным его линиям II 4077,71 и I 4607,33 Å, которые появляются в спектре при концентрации стронция в пробе менее 0,001%. Основные мешающие линии относятся к спектрам марганца (4075,25; 4079,24; 4079,42; 4607,63 и 4605,36 Å) и железа (4607,65 Å). Кроме того, линия стронция II 4077,71 Å маскируется полосой CN. В присутствии щелочных металлов спектр CN может быть значительно ослаблен. В этой же области спектра регистрируется интенсивная линия стронция II 4215,52 Å, но в большинстве случаев ее невозможно использовать для анализа из-за наложения канта молекулярной полосы циана. Для определения более высоких концентраций стронция служат линии II 3464,46; II 3380,71; I 2931,83; II 2322,36 Å и др.

Для количественных определений [Русанов, Алексеева, Хитров, 1960] применяют линию стронция I 4811,88 с линиями хрома (I 4254,35; I 4626,19; I 4829,38 и 4801,03 Å), вводимого в пробу в качестве внутреннего стандарта. Элементами сравнения при определении стронция в пробах разного состава могут быть также бериллий, литий, цирконий, медь или кальций; в карбонатных породах Cu 5153,24; Ca 4588,87 Å. Более рационально при определении стронция в карбонатных породах (в том числе ангидридах и гипсах) в качестве внутреннего стандарта использовать кальций.

В табл. 32 приведены линии элементов, мешающих определению стронция.

Барий. Наиболее чувствительная линия Ba II 4554,04 Å появляется в спектре при содержании бария в пробе менее 0,001%. Другая линия бария II 4934,09 Å находится также в видимой области спектра, но менее интенсивна и появляется в спектре при содержании

ТАБЛИЦА 32
Аналитические линии стронция и линии элементов, мешающих определению

Sr 4607,33	Sr 4077,71
Fe 4607,65 (1%) Mn 4607,82 (1%) Au 4607,34 (>1%)	W 4078,12 (>1%) V 4077,97 (>1%) Hg 4077,81 (0,1%) Sn 4077,72 (>1%) Cu 4077,72 (>1%) Mo 4077,68 (>1%)

* Здесь и далее в таблицах указываются мешающие линии для приборов средней дисперсии (ИСП-28, ИСП-30 и др.), если нет указаний о применении других типов спектрографов. В скобках указано ориентировочное содержание элемента, при котором появляется мешающая линия.

его около 0,01%. Может быть использована также линия бария 5535,55 Å.

В ультрафиолетовой области спектра линии бария I 3071,59; II 2335,27; II 2317,58 Å и другие менее интенсивные позволяют определять более высокие концентрации бария в исследуемых пробах, начиная с 0,03%.

Линия Ba II 4554,04 Å более свободна от наложений, чем Ba 5535,55 и Ba 4934,08 Å. Последние две линии перекрываются линиями железного спектра Fe 5535,41 и Fe 4934,02 Å, появляющимися при концентрациях железа, больших 1%. При количественных определениях бария, в качестве элемента сравнения используют медь, хром или стронций. Наложение линий других элементов на аналитические линии бария приводится в табл. 33.

ТАБЛИЦА 33
Аналитические линии бария и линии элементов, мешающих определению

Ba 4554,04	Ba 4934,08	Ba 5535,55
Y 4554,46 (~1%) Mo 4554,03 (>1%) Cr 4553,95 (>1%)	Co 4934,04 (>1%) Mn 4934,15 (>1%) Fe 4934,02 (>1%) Ni 4934,00 (>1%)	Fe 5535,41 (>1%) V 5535,38 (>1%)

Титан генетически связан с основными и щелочными породами (особенно с габбро-воритами и основными разностями щелочных пород). В сланцах, нефелиновых сланцах и связанных с ними пегматитах обычно сложные Na-Ca-Ti-силикаты, часто с содержанием редких земель. Титан входит в состав многих силикатов. Среднее его содержание в земной коре 0,45%. Спектральным анализом

титан обнаруживается практически во всех горных породах, рыхлых образованиях и многих минералах.

Наибольшее практическое значение из минералов титана имеют рутил TiO_2 и племениит $FeTiO_3$, меньше — сфен (титанит) $CaTi(SiO_3)_2O$, титаномagnetит $FeO_4 + FeTiO_3$ и др.

Большинство минералов титана устойчиво и накапливается в россыпях, титан может концентрироваться в бокситах и глинах.

Наиболее интенсивные линии титана — II 3349,04; II 3372,80; II 3088,03; II 3068,64 Å и другие — используются для определения малых его концентраций. Первая из них несколько интенсивнее и появляется в спектре при содержании титана в пробе около 0,001%. В видимой области интенсивные линии титана I 5866,46; I 4981,73; I 4305,92 Å и другие могут быть использованы также для определения малых его количеств. Более высокие концентрации титана рекомендуется определять по менее интенсивным линиям II 3241,99; II 3232,28; I 2644,26 Å и др.

По данным С. К. Калинина и Э. Е. Файна [1962] соотношение интенсивности искровых и дуговых линий титана сильно меняется при изменении состава проб. По их же данным, это соотношение может меняться в процессе испарения пробы (по мере испарения основы). Соединения титана медленно испаряются из канала электрода, это требует увеличения силы тока дугового разряда.

Для количественных определений в качестве внутреннего стандарта может быть использован цирконий. Для сравнительно однородных по содержанию кремния пород количественные определения могут быть выполнены по относительной интенсивности (почернению) линий кремния и титана.

Последовательность изменения интенсивности линий титана в интервале концентраций 0,001—3% может быть представлена следующими линиями: I 3186,45; I 3291,99; I 3199,92; II 3088,03; I 3377,58; I 2956,13; I 2883,23; II 2841,94; II 3326,76; I 2590,26; I 2418,36 Å.

В табл. 34 приведены основные мешающие линии для некоторых аналитических линий титана.

ТАБЛИЦА 34

Аналитические линии титана и линии элементов, мешающих определению

Ti I 3199,92	Ti I 3191,99	Ti I 3186,45
Fe 3199,53	Fe 3191,66	Co 3186,35
Co 3199,32	Cr 3192,11	Mo 3185,71
U 3199,88 (10%)	Mo 3192,10	
W 3199,31 (10%)	Co 3192,22	

Марганец. Широкое рассеяние марганца связано с его переменной валентностью и способностью мигрировать в растворах. Среднее его содержание в земной коре равно 0,1% и в несколько раз превышает содержание таких металлов, как медь и цинк. Марганец связан

с основными породами. В кислых щелочных породах абсолютное содержание марганца ниже, но отношение Mn/Fe больше, чем в основных. В эндогенных условиях марганец встречается совместно с железом (двухвалентным) в свилкатах и карбонатах. В экзогенных условиях железо — трехвалентный элемент, марганец — четырехвалентный, в связи с чем пути миграции их в экзогенных условиях различны. Концентрации железных руд в осадочных породах связаны с песчано-глинистыми отложениями, марганцевые руды ассоциируют с мелководными кремнистыми (опоками, спонголитами, гиллцитами, яшмами), реже с песчано-глинистыми и карбонатными породами [Бетехтяв, 1944]. Марганцевые минералы в качестве элементов-примесей содержат барий, литий, калий, кальций, кобальт, никель, медь, цинк и др. В свою очередь марганец присутствует во многих других минералах.

Известно более 150 минералов марганца, но промышленное значение имеют немногие: пиролюзит MnO_2 , браунит Mn_2O_3 , гаусманит $MnMn_2O_4$, псиломелан $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$, родохрозит $MnCO_3$, родонит (орлец) — $(Mn, Ca) SiO_3$ и некоторые другие.

Качественное и количественное определение марганца производится по наиболее интенсивным его линиям в ультрафиолетовой области: II 2576,10; II 2605,69; II 2593,73; I 2794,82; I 2798,27 Å. Указанные линии появляются в спектре при содержании марганца в пробах около 0,001%. В видимой области наиболее чувствительные линии марганца I 4030,76; I 4033,07; I 4034,49 Å маскируются фоном полос цинка.

Многолинейчатый спектр марганца позволяет легко выбирать линии разной интенсивности для приближенно-количественных определений (по таблицам появления и усиления спектральных линий). Так, в интервале концентраций 0,001—3% последовательность появления линий такова: I 2801,06; 2933,06; II 2593,73; II 2638,17; II 2639,84; I 2384,05 Å.

В табл. 35 приложено наложение мешающих линий на некоторые аналитические линии марганца.

ТАБЛИЦА 35

Аналитические линии марганца и линии мешающих элементов

Mn I 2794,82	Mn I 2798,27	Mn II 2593,73
Fe 2794,70 (10%)	Ni 2798,65 (1%)	Fe 2593,52 (1%)
Co 2794,82 (1%)	Cr 2798,67 (10%)	Mo 2593,70 (0.1%)
Fe 2795,01 (10%)	V 2798,76 (1%)	Na 2593,83 (10%)
Mg 2795,53 (0.01%)	Zr 2798,27 (10%)	Ti 2593,64 (1%)

Фосфор. Среднее содержание фосфора в земной коре 0,093%. Элемент связан преимущественно со щелочными породами; входит в состав апатита $3Ca_2P_2O_8 \cdot Ca(F, Cl)_2$ (аксессуарный минерал

изверженных пород, особенно обилеи в щелочных породах). Фосфор входит и в ряд других минералов. В осадочных образованиях концентрируется в фосфоритах. С апатитами и фосфоритами изоморфно связаны редкоземельные элементы (рассматриваются ниже, § 4).

Спектр фосфора беден линиями. Наиболее интенсивные из них находятся в далекой коротковолновой части спектра. Для определения фосфора обычно используют линии I 2535,65; I 2553,28; I 2554,93; I 2534,01 Å. Первые две из них появляются в спектре при содержании фосфора в пробах около 0,1%. На эти линии могут накладываться линии железа 2535,60 и 2553,18 Å, а также линии кобальта 2553,37 Å (0,1%) и никеля 2553,38 Å. В связи с разной летучестью фосфора и железа, линии фосфора могут быть зафиксированы до появления линий железа при раздельном фотографировании спектра. Для этого в начале горения электрической дуги сила тока устанавливается равной 4—6 а, а затем увеличивается до 15—20 а. Другие две линии фосфора менее интенсивны. Применение камерного электрода с подогревом исключает наложение линий железа и увеличивает чувствительность определения фосфора.

Более чувствительные линии фосфора I 2149,10 и 2136,20 Å могут быть использованы при фотографировании спектров на пластинках УФШ. Чувствительность определения в этом случае может достигать ~0,01% [Катценков, 1964].

Самые интенсивные линии фосфора I 1774,94 и I 1782,83 Å, по данным С. К. Калипина и Э. Е. Файна [1962], при работе на вакуумных приборах позволяют определять содержание фосфора начиная с 0,001—0,005%.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОИСКАХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Комплекс химических элементов, исследуемых при поисках полиметаллических месторождений, определяется как рудными элементами, составляющими объект поисков, так и характерными элементами-спутниками, способствующими выявлению ореолов рассеяния (первичных и вторичных) над рудными образованиями.

Состав элементов-примесей в минералах из ореолов часто сходен с составом элементов-примесей в тех же минералах из руд. Так, например, на колчеданно-полиметаллическом месторождении (Рудный Алтай) в галенитах фиксируется серебро, висмут, молибден; в халькопритах — висмут, серебро, мышьяк, галлий; в сфалеритах — кадмий, галлий, висмут и серебро. Все эти минералы содержат примеси рудообразующих элементов [Гинзбург и др., 1966]. По тем же данным, элементарный состав ореолов зависит также от генетического типа и рудной формации месторождений. Так, состав эндогенных (первичных) ореолов скарново-полиметаллических месторождений характеризуется более распространенными металлами — свинцом, цинком, медью,

молибден, ртуть, молибден, барий — и распространенные) — ушастая, сурьма, висмут (для свинцово-полиметаллических месторождений также присутствие олова и вольфрама).

Для свинцовых пород свинцово-цинковых месторождений характерно присутствие свинца, цинка, ртути, молибдена, бария и вольфрама.

Интересные породы месторождений свинца и цинка выявляются при изучении этой группы фиксированном в рыхлых образованиях свинца, цинка и меди. В зоне гипергенеза свинец образует труднорастворимые соединения — церуссит ($PbCO_3$), англезит ($PbSO_4$), что ограничивает распространение его ореолов. Сульфаты цинка (и смитсонит $ZnCO_3$), наоборот, легко растворимы. Это обуславливает миграционную способность цинка и объясняет большую протяженность его ореолов рассеяния.

При поисках свинцово-цинковых месторождений при литохимическом съемке в качестве прямых индикаторов используются свинец, цинк, медь. Косвенные индикаторы — серебро, кобальт, висмут, мышьяк, сурьма, молибден, барий, ртуть.

Цинк рассматривается определение наиболее характерных химических элементов, используемых при поисках полиметаллических месторождений (медь рассматривается в группе цветных металлов, молибден — в группе редких). Большинство из них характеризуется близкими условиями возбуждения спектра.

Свинец, свинец, цинк и серебро тесно связаны с умеренно кислыми гранитоидами, реже с основными и кислыми породами. Наибольшие концентрации свинца наблюдаются в сульфидных рудах и продуктах их окисления. В горных породах свинец преимущественно концентрируется в калиевых полевых шпатах и слодах, в которых он изоморфно замещает калий.

В спектре проб горных пород часто обнаруживаются наиболее чувствительные линии свинца, так как среднее его содержание в литосфере составляет 0,0016%, что выше предела чувствительности спектрального определения.

Главные промышленные минералы свинца: галенит PbS (обычно содержит сурьму, висмут, серебро), дежмсонит $Pb_4FeSb_6S_{14}$, булажжит $Pb_2Sb_4S_{11}$, церуссит $PbCO_3$, англезит $PbSO_4$. Другие его минералы имеют меньшее распространение.

Спектр свинца характеризуется небольшим числом спектральных линий. Наиболее чувствительная из них линия $4057,83\text{\AA}$ появляется в спектре (фиксируемом спектрографами ДФС-8, ДФС-13, СТЭ-1) при содержании свинца около 0,0003%. Определению по этой линии может мешать молекулярный спектр циана, а также линия Mn $4057,95\text{\AA}$, которая появляется при аномальных концентрациях марганца в пробах горных пород и рыхлых образований. Определение свинца приборами средней дисперсии (кварцевыми спектрографами) достаточно уверенно выполняется по линии I $2833,07\text{\AA}$ при концентрации свинца в пробах около 0,001%. Менее чувствительные линии

свинец — I 2614,18; I 2663, 16Å и некоторые другие — появляются при содержании свинца около 0,003—0,01%.

В интервале концентраций 0,001—3% разные по интенсивности линии свинца появляются в такой последовательности: I 4057,83; I 2833,07; I 2614,18; I 2801,99; I 2873,32; I 2663,17; I 2476,38; I 2393,79; I 2401,95; I 2411,73; I 2332,44 Å.

Основные линии элементов, мешающих определению свинца и наиболее часто присутствующих в горных породах, указаны в табл. 36.

ТАБЛИЦА 36
Аналитические линии свинца и линии элементов, мешающих определению

Pb I 4057,83	Pb I 2833,07	Pb I 2614,18	Pb I 2663,17
Fe I 4057,35 Mn I 4057,95 (1—3%) Fe I 4058,23	Fe 2832,44 (1%) Cr 2832,46 (1%) W 2833,63 (0,3%)	Fe II 2613,82 (10%) Fe I 2614,50 (10%)	Cr II 2663,42

Цинк в горных породах концентрируется в магнезиально-железистых и железистых силикатах, что обусловлено близостью ионных радиусов цинка, магния и железа. Промышленные руды представлены распространенными минералами цинка: сфалеритом ZnS , смитсонитом $ZnCO_3$, цинкитом ZnO , калампном $Zn_4[OH_2]Si_3O_7 \times H_2O$ и некоторыми другими.

Определение цинка в горных породах, несмотря на сравнительно большую его распространенность, встречает определенные трудности. Это связано с довольно слабой интенсивностью его спектральных линий и наложением на них линий широко распространенных в горных породах элементов — кальция, титана, натрия, марганца, железа и др.

Спектр цинка характеризуется небольшим числом линий, расположенных в основном в ультрафиолетовой области. Наиболее интенсивные из них, используемые для анализа при работе с приборами средней дисперсии, — I 3345,02; I 3345,57; I 3302,58; I 3302,94Å — появляются при содержании цинка в пробах более 0,01%, в то время как среднее содержание его в литосфере 0,0083%. Наиболее интенсивная линия цинка I 2138,56Å расположена в далекой ультрафиолетовой области и совпадает с линиями Fe 2138,60 и Cu 2138,53Å. Для регистрации спектральных линий в этой области требуется применение специальных фотозмульсий, чувствительных для короткого ультрафиолетового излучения (УФШ).

Для увеличения чувствительности определения содержания цинка в горных породах и минералах и для уверенного разделения аналитических линий от мешающих рационально применение дифракционных спектрографов большой дисперсии. Используя приемы дифференцированного испарения пробы и поступление паров разных

химических элементов в различные отрезки времени, можно повысить чувствительность определения цинка и его элементов-спутников, близких с ним по летучести (применение тарельчатого, камерного электрода и других приемов).

Для определения повышенных концентраций цинка в горных породах и минералах могут быть рекомендованы линии цинка меньшей интенсивности: I 4810,53; I 2770,86; I 2770,98; I 3018,35; I 2712,49 Å.

В табл. 37 указаны мешающие линии для основных аналитических линий цинка.

ТАБЛИЦА 37

Аналитические линии цинка и линии элементов, мешающих определению

Zn I 2138,56	Zn I 3345,02	Zn I 3302,59	Zn I 4810,53
Fe I 2138,59 Cu I 2138,53	Ca 3344,51 (10%) Mo 3344,75 (0,1%) La 3344,56 (1%) Mn 3345,35 (1%)	Na I 3302,32 (10%)	Cr I 4810,71 Ti I 4811,08

Серебро. Среднее содержание серебра в горных породах (литосфере) незначительно, оно составляет $7 \cdot 10^{-6}\%$. Несмотря на высокую чувствительность определения, серебро сравнительно редко обнаруживается при спектральном анализе. Серебро встречается в виде самородного металла и ряда минералов: электрум (Au, Ag); аргентит Ag_2S , прустит Ag_3AsS_3 , пираргирит Ag_3SbS_3 , кераргирит $AgCl$. Как источник серебра промышленное значение имеют серебряносодержащие блеклые руды, галенит, халькопирит и др. Концентрации серебра в галените достигают 2% [Магакьян, 1961]. Выявление закономерности распределения серебра в горных породах и рыхлых образованиях вследствие его частой ассоциации с золотом может быть использовано как поисковый признак золотосодержащих руд. Высокое содержание серебра, по данным В. В. Полкарпочкина и др. [1958], в осадках поверхностных водотоков служит индикатором сульфидного оруденения.

Из небольшого числа линий в спектре серебра наибольшей интенсивностью характеризуются резонансные линии I 3280,68 и I 3382,89 Å, чувствительность определения по которым составляет около 0,0001%. Следует иметь в виду, что определению серебра по линии 3280,68 Å мешает присутствие меди и цинка (фон интенсивных линий Cu 3273,97 и Zn 3282,33 Å), с которыми часто связано присутствие серебра. Линия же серебра 3382,89 Å может перекрываться линией Sb 3383,15 Å при концентрации сурьмы в пробе более 1%, присутствие которой в полиметаллических рудах закономерно. Определению серебра в горных породах может мешать и повышенное содержание в них железа и марганца.

Чувствительность определения серебра в горных породах, рыхлых образованиях, сухих остатках вод и ряде минералов по най-

более интенсивными линиями при использовании спектрографов большой дисперсии (ДФС-13 и др.) может достигать 0,00001% [Калинин, Файн, 1962]. Другие линии серебра — II 2437,79; I 2823,95; I 2824,37Å — обнаруживаются в спектре при значительно больших концентрациях металла в пробах (0,1—1%). В видимой области определение серебра рекомендуется выполнять по линиям I 5209,07 и I 5465,49Å, которые появляются в спектре начиная с концентраций серебра в пробах 0,005—0,01%.

Основные линии, мешающие определению серебра, указаны в табл. 33.

ТАБЛИЦА 38
Аналитические линии серебра в линии элементов, мешающих определению

Ag I 3280,68	Ag I 3382,89	Ag I 5209,07; Ag I 5465,49
Cu 3279,82 Mn 3280,76 (3%) Fe 3280,26 Mo 3280,88 V 3379,85	Mo 3382,29 Fe 3382,41 (>10%) Sb 3383,15 (1%) Cr 3382,68	Cr 5208,44 (>0,03)

Висмут принадлежит к числу рассеянных элементов, кларк его составляет $9 \cdot 10^{-7}\%$. Промышленные концентрации висмута связаны с кислотными и умеренно-кислотными гранитоидами. Известны характерные ассоциации висмута с медью, свинцом, кобальтом, никелем, золотом, серебром, ураном, вольфрамом, оловом, мышьяком и др. Промышленное значение имеют самородный висмут, висмутин Bi_2S_3 , бисмут BiO_3 , бисмутит $\text{Bi}(\text{CO}_3)(\text{OH})_4$. Висмут концентрируется как изоморфная примесь или входит мельчайшими включениями висмутовых минералов во многие сульфиды (галенит, халькопирит и др.).

Легколетучие соединения висмута поступают в плазму разряда из канала электрода в начальные стадии испарения, что может быть использовано для определения весьма малых его концентраций.

Спектр висмута представлен небольшим числом линий. Наиболее чувствительная из них — $\text{Bi I } 3067,72\text{Å}$ — фиксируется обычными приемами и приборами средней дисперсии при содержании висмута в горных породах около 0,001%. Определению по этой линии мешают интенсивные линии железа 3067,24; 3067,94; 3068,18Å, между которыми она расположена. В спектре дифракционного спектрографа (ДФС-13, ДФС-8, СТЭ-1) эти линии разделяются при любых содержаниях железа в пробе, а чувствительность определения висмута по линии 3067,72Å повышается на порядок. При использовании спектрографов большой дисперсии наблюдается сверхтонкое расщепление для многих линий висмута, что облегчает их отождествление [Калинин, Файн, 1962].

Для интервала концентраций 0,001—1% рекомендуется использовать для анализа линии висмута в последовательности уменьшения интенсивности: I 3067,72; I 2897,98; I 3024,64; I 2989,03; I 2993,34; I 2627,91; I 2780,52; I 2809,62; I 3397,21. Возможные перекрытия чувствительных линий висмута линиями других элементов приведены в табл. 39.

ТАБЛИЦА 39
Аналитические линии висмута и линии мешающих элементов

Bi I 3067,72	Bi I 2897,98	Bi I 3024,64
Fe 3067,24 (1%) Fe 3068,18 (10%) Mo 3067,64 (10%) Sn 3067,76 (10%) Tb 3067,73 (0,1%) U 3067,76 (10%) Ce 3067,89 (10%)	Nb 2897,81 (0,1%) Mo 2897,63 (0,1%) Cr 2898,54 (10%)	Cr 3024,35 (0,03%) Mo 3025,00

Кадмий концентрируется в сфалеритах. Для промышленного получения его служат цинковые концентраты. Минералы кадмия — гренокид CdS и отавит $CdCO_3$ — промышленных концентраций не образуют. Кларк кадмия 0,000013%.

Спектр кадмия состоит из небольшого числа линий. Наиболее чувствительная (интенсивная) линия его I 2288,02Å расположена в коротковолновой области спектра и может быть зафиксирована при использовании соответствующих для этой области пластинок (спектрографические тип III и УФШ-3). При этом условии линия I 2288,02Å в спектре появляется при содержании кадмия около 0,001%, с ее помощью можно определять только малые концентрации, так как с увеличением содержания линия испытывает сильное самообращение. Более высокие концентрации (0,003—0,01%) устанавливаются по линии Cd I 3261,06Å.

По данным С. К. Каливина [1949], С. К. Каливина и Э. Е. Файна [1962], несмотря на высокую летучесть кадмия, испарение его из сфалеритов определяется временем испарения самого минерала. Это необходимо учитывать при выборе эталонов для анализа.

Интенсивная линия кадмия I 6438,74Å может быть использована при визуальных наблюдениях. При количественных определениях в качестве элемента внутреннего стандарта выбирают сурьму, серебро и цинк.

В интервале концентраций 0,001—1% наблюдается такая последовательность появления линий кадмия: 2288,02; 3261,06; 3467,66; 3403,65; 3133,17; 2836,91Å. Возможные наложения линий других элементов приведены в табл. 40.

ТАБЛИЦА 40
Аналитические линии кадмия и линии мешающих элементов

Cd I 3261,06	Cd I 3467,66	Cd I 3403,65
V 3261,08 (1,0%) Co 3260,82 (0,1) Ti 3261,60 (0,1%)	Cr 3467,72 (0,3%) Ni 3467,50 (0,3%)	Zr 3403,68 (0,1%) Ni 3403,43 (1%)

Сурьма. Повышенные концентрации сурьмы связаны с кислыми и умеренно-кислыми гранитоидами (среднее содержание в литосфере 0,00005%). Сурьма часто встречается вместе со ртутью (соединения сурьмы и ртути трудно выпадают из растворов) [Магакьян, 1961]. Промышленное значение как рудный минерал имеет антимонит (сурьмяный блеск) Sb_2S_3 . Некоторое количество сурьмы (сотые доли процента) извлекается из руд полнметаллических и медных месторождений.

Для определения сурьмы используются обычно те же условия, что и при определении других сходных по летучести элементов; при этом время экспозиции, устанавливаемое для фотографирования спектров, должно быть тщательно проверено.

Самая интенсивная линия сурьмы — I 2068,33 Å — находится в коротковолновой области спектра и для анализа применяется редко. Чувствительность определения по менее интенсивным линиям сурьмы I 2598,06; I 2877,92; I 2311,47 Å лежит в пределах 0,003—0,01%. В присутствии больших количеств железа и марганца в пробах для анализа используется линия Sb 2311,47 Å, так как использование в этом случае линии Sb 2598,06 Å затруднено из-за наложения мешающих линий этих элементов. Для увеличения чувствительности прямого определения сурьмы используют приемы физического обогащения (фракционную дистилляцию и др.); рационально применять также спектрографы большой дисперсии.

Появление линий сурьмы в интервале концентраций 0,01—3% фиксируется в такой последовательности: 2598,06; 2877,91; 2311,47; 2769,94; 2682,76; 2612,30; 2574,11; 2510,53 Å.

Некоторые аналитические линии сурьмы и наложения линий других элементов приведены в табл. 41.

ТАБЛИЦА 41
Аналитические линии сурьмы и линии мешающих элементов

Sb I 2598,06	Sb I 2877,92	Sb I 2311,47
Fe I 2598,37 (10%) Fe I 2598,03 (10%) Mn 2598,17 (1%)	Cr 2877,98 (0,03) V 2877,69	V 2311,46

Мышьяк. Как и сурьма, мышьяк связан в основном с кислыми и умеренно-кислыми гранитоидами, реже с основными и щелочными породами. Он концентрируется в некоторых типах железных руд. Среднее содержание мышьяка в земной коре 0,00017%. Известно более 100 минералов мышьяка, но промышленное значение имеют немногие из них: арсеницит $FeAsS$, леллингит $FeAs_2$, реальгар As_2S_3 , аурипигмент As_2S_3 , анаргит Cu_3AsS_4 и некоторые другие. В промышленных масштабах мышьяк извлекается также и попутно при переработке полиметаллических, медных и оловянных руд (при содержании примеси мышьяка главным образом в сульфидах свинца, меди, олова).

Сульфиды мышьяка легко растворимы, особенно в щелочных водах, что определяет его повышенную миграционную способность. Мышьяк может входить в кристаллические решетки ряда минералов, замещаая при этом кремний, алюминий, железо (близость по химическим свойствам). В осадочных породах, таких как глины, накопление мышьяка происходит в процессе адсорбции из растворов [Катченков, 1964]. По этим же данным, в железистых и марганцевых рудах содержание мышьяка может составлять 0,01—0,1%.

Анализ мышьяка в горных породах и рыхлых образованиях осложняется недостаточной чувствительностью его аналитических линий. Для определения малых содержаний мышьяка необходимо обогащение. Для этого используются камерные электроды, испарение проб с поверхности подвижного электрода и другие приемы обогащения проб. В этих случаях чувствительность определения мышьяка достигает кларковых значений. Чувствительность определения может быть повышена и при прямом спектрографическом анализе, если использовать прием, описанный О. Ф. Чесноковым [1964] (импульсный разряд, получаемый от генератора ДГ-2, где вместо реостата включается большая емкость — около 400 мкф).

Наиболее чувствительная линия мышьяка — 1889,85Å — может быть использована при наличии вакуумных спектрографов (ДФС-6); ДФС-5).

При проведении спектрального анализа определение мышьяка производится прежде всего по линиям I 2349,84 и I 2860,44Å. В стандартных условиях анализа металлометрических проб чувствительность определения по этим линиям составляет не менее 0,01%. При этом следует иметь в виду, что на линию As 2349,84Å налагаются компоненты молекулярных полос SiO , которые по внешнему виду напоминают линию мышьяка и затрудняют обнаружение малых количеств этого элемента [Калинин, Файн, 1962].

При содержании мышьяка в пробах 0,01—3% (обычные приемы анализа) появление линий мышьяка фиксируется в такой последовательности: 2349,84; 2860,45; 2780,20; 2744,99; (2456,53); 2898,71; 2437,23; 2990,99Å.

Некоторые возможные наложения линий других элементов на основные аналитические линии мышьяка приведены в табл. 42.

ТАБЛИЦА 42

Аналитические линии мышьяка и линии мешающих элементов

As I 2349,84	As I 2860,44	As I 2898,71
Cu 2349,85 Ti 2349,94 W 2349,82 Y 2349,70	Cr 2860,93 Ti 2860,28 V 2859,97 (10%) W 2860,16 Ce 2860,64	Mn 2898,69 (1%) Cr 2898,54 (1%) Fe 2898,86 (30%) Nb 2899,24 (0,1%) V 2899,20 (1%)

Ртуть. Ртутные месторождения могут быть связаны с умереннокислыми гранитоидами и их щелочными дериватами [Магакьян, 1961]. Среднее содержание ртути в земной коре 0,0000083%. Минералогия ртути представлена небольшим числом минералов. Главный промышленный минерал — кишварь HgS , меньшее значение имеет самородная ртуть и ливингстонит $HgS \cdot 2Sb_2S_3$.

Поисковые особенности ртути заключаются в широком распространении ртутных ореолов рассеяния на ртутных, сурьмяных и полуметаллических месторождениях — от сотен метров до 1 км и более. Вертикальный размах рассеяния ртути прослеживается от первых метров для ненарушенных пород до 60—80 м по разломам [Гинзбург и др., 1966].

Содержание ртути в горных породах и рыхлых образованиях даже при аномальных значениях незначительно. Чувствительность анализа при этих определениях должна составлять 10^{-6} % и ниже. Наилучших условий для определения малых концентраций ртути можно достичь при работе с камерными электродами. М. Л. Шиллинг [1956] предложил для этих целей железный электрод, изображенный на рис. 72.

Для анализа с применением этого электрода используют дугу переменного тока силой 20 а при экспозиции 2 мин.

Разные способы подогрева камерных электродов позволяют осуществить фракционное испарение ртути из навески от 1 до 40 г. При этом, хотя другие элементы в разряд почти не поступают, но режим разряда должен обеспечить возбуждение спектра ртути. В этих условиях удается получить нужную чувствительность анализа ртути по линии I 2536,53А. При этом все же необходимо учитывать мешающую линию кобальта I 2535,96А, которая может появиться в спектре (обычные условия анализа) при содержании его

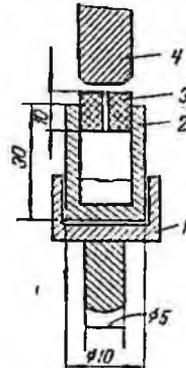


Рис. 72. Железный электрод для определения ртути.

1 — держатель; 2 — стаканчик; 3 — графитовый электрод с диаметром сквозного канала 1 мм; 4 — верхний электрод.

в пробе около 0,1%. При определении значительных концентраций ртути (минералы, аномальные пробы) рационально пользоваться менее чувствительными линиями ртути I 4358,32; I 3125,66 (мешает линия железа 3125,65Å); I 3131,55; I 3131,84Å.

Производя одновременно определение ртути и других менее летучих элементов, обычно применяют раздельное фотографирование спектра пробы при фракционированном ее испарении в дуговом разряде.

При исследовании (поисках) ореолов рассеяния ртути находят применение также атомно-абсорбционный спектральный анализ, обеспечивающий определение малых концентраций ртути в горных породах и рыхлых образованиях. Метод основан на возгонке паров ртути из порошковой пробы и последующем определении ее паров по поглощению резонансной линии ртути I 2536,52Å [Кузнецов, Чабовский, 1965].

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОИСКАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Поиски цветных и редких металлов могут быть осложнены большим разнообразием типов оруденения и специфическими особенностями геохимии элементов, составляющих главные компоненты месторождений. Особенность этих поисков заключается также в вариациях состава вмещающих горных пород, рудных компонентов и их ореолов рассеяния. Самые разнообразные факторы влияют на состав и концентрацию продуктов, образующихся при выветривании горных пород, окисления рудных месторождений и их первичных ореолов. Все эти факторы в определенной степени влияют на состав исследуемых проб и комплекс химических элементов при поисках. В связи с этим к спектроаналитическим определениям ряда элементов, связанных с поисками месторождений цветных и редких металлов, могут быть предъявлены повышенные требования как в отношении точности, так и чувствительности.

В зависимости от типа месторождения могут выделяться особые, характерные для них ассоциации химических элементов и элементов-индикаторов. Для ориентировочного представления о совместном обнаружении в пробах химических элементов укажем возможные индикаторы по И. И. Гинзбургу и др. [1966]. Для медных месторождений прямыми индикаторами могут быть медь и цинк, косвенными — свинец, серебро, марганец, мышьяк, сурьма, никель и кобальт. Медноколчеданные месторождения характеризуются присутствием меди, серебра, свинца, бария; реже молибдена и частично олова, никеля, кобальта, серебра, ртути. Так, для колчеданных месторождений Южного Урала в качестве индикаторов указываются следующие элементы: медь, цинк, свинец, марганец; реже барий, никель, кобальт, серебро; для отдельных месторождений ртуть. При поисках меднопорфировых руд индикаторами являются медь, молибден, свинец и цинк.

При поисках молибденовых месторождений наряду с прямым индикатором — молибденом — используются косвенные — свинец, цинк, олово, медь.

Вольфрам и молибден в гидротермальном рудном процессе сопутствуют друг другу. Кроме того, вольфрам также ассоциирует с молибденом и медью. Олово часто ассоциирует с молибденом, вольфрамом, ванадием, медью, никелем, свинцом, сурьмой, висмутом, марганцем. Возможно совместное нахождение в ореоле олова с молибденом, ванадием, вольфрамом, медью, никелем.

При поисках медно-никелевых месторождений возможно совместное обнаружение меди, никеля, кобальта, хрома. При поисках редких элементов (циркония, ниобия, тантала, лития, рубидия, селена, германия и других) исследуются горные породы, элювиальные, делювиальные, аллювиальные отложения и растения. В них производится определение главным образом элементов, представляющих объект поисков, таких как ниобий, бериллий и др. Однако и в этом случае в зависимости от условий образования и типа редкометального оруденения целесообразно изучение элементов-индикаторов (например, при поисках карбонатитовых месторождений — ниобия, стронция, цинка, хрома, бария, марганца, некоторых редкоземельных элементов и др.).

Ниже рассматриваются условия спектроаналитического определения химических элементов при поисках месторождений цветных и редких металлов, а также элементов-спутников, постоянно присутствующих в этих месторождениях.

Медь часто обнаруживается при спектральном анализе руд, минералов и горных пород, так как чувствительность определения ее на спектрографах средней дисперсии составляет примерно 0,0001%. Это значительно ниже среднего содержания меди в земной коре, которое, по данным А. П. Виноградова [1962], составляет 0,0047%. Медь фиксируется во всех горных породах и многих минералах, что в свою очередь характеризует ее как рассеянный элемент. Связана она с умеренно-кислыми гранитоидами и основными породами, реже с кислыми гранитами. Известно более 150 минералов меди, что говорит о ее химической активности. Основное промышленное значение имеют халькопирит CuFeS_2 , борнит Cu_5FeS_4 , ковеллин CuS , халькозин Cu_2S , танантит $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, тетраэдрит $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, эпаргит Cu_3AsS_3 , домейкит Cu_3As , куприт Cu_2O , тенорит CuO , самородная медь и др.

Малые концентрации меди обнаруживаются по наиболее интенсивным ее линиям I 3247,54 и I 3273,96Å. Определению по первой из них мешает линия марганца 3247,54Å, которая обычно присутствует в спектре горных пород, другая же относительно свободна от наложения линий элементов, распространенных в горных породах. Помехой определению малых содержаний меди может быть наличие ее в угольных электродах. Поэтому для определения малых содержаний меди используются электроды высокой очистки и пера-

состояния контролируется степень их очистки. Медь содержится и в титановом железе (железные электроды).

В пробы концентрации 0,0001—3% последовательность линий меди в спектре такая: I 3247,54; I 3273,96; I 2961,16; I 2913,37; I 2813,37; I 3307,55; 3163,60; I 2978,27 Å. Определенные медь с использованием спектрографов большей дисперсии позволяет спектрами идентифицировать медь и увеличить чувствительность ее определения на порядок.

В видимой области имеется ряд чувствительных линий меди (I 3213,37; I 3153,24; I 3103,54; I 2782,13 Å и др.), которые могут быть использованы для визуального определения. Наложение линий других элементов указано в табл. 43.

ТАБЛИЦА 43

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ МЕДИ И ЛИНИИ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Cu I 3247,54	Cu I 3273,96	Cu I 2824,37
Mn 3247,54	Co 3273,93 (0,1%)	Ag 2824,37 (1%)
Fe 3247,28 (10%)	Mo 3273,96 (10%)	U 2824,28
La 3247,04 (10%)	Fe 3274,45 (10%)	
Co 3247,18 (10%)		

Никель концентрируется главным образом в основных и ультраосновных породах. Вместе с никелем в них может концентрироваться медь, кобальт, платиноиды, серебро, железо. Наблюдается обогащение никелем коры выветривания; он может накапливаться и в осадочных породах. Повышенные концентрации наблюдаются также в сульфидных и некоторых силикатных минералах. Среднее содержание никеля в литосфере 0,0058%. Основные минералы никеля: петлаудит (FeNi)₂S₈, миллерит NiS, никелин NiAs и др.

Спектр никеля представлен значительным числом линий, относительно равномерно распределенных от ультрафиолетовой до видимой области. Наиболее чувствительные линии I 3414,76; I 3050,82; I 3101,55 Å появляются в спектре при содержании никеля в пробе около 0,001% (спектрограф средней дисперсии). Линия 3414,76 Å в спектре проб горных пород, рыхлых образований и минералов может перекрываться линиями Fe 3415,53; Co 3414,73 и Zr 3414,66 Å при повышенных концентрациях этих элементов. Определению по линии никеля 3050,82 Å может мешать линия Co I 3050,93 (при содержании кобальта около 1%); V 3050,89 (~0,1%); Al 3050,08 (~10%).

В интервале концентрации 0,001—3% фиксируется такая последовательность появления линий никеля: I 3414,76; I 3101,55; I 3101,88; I 3002,49; I 3492,96; I 3225,02; I 3080,76; I 2821,29; I 2992,59; I 2984,13; I 2325,79; I 2329,96; II 2394,52; I 2331,70; II 2375,42 Å.

Кобальт. Как и никель, кобальт связан с основными и ультраосновными породами, но может встречаться и с умеренно-кислыми гранитоидами. В геохимическом отношении он подобен никелю. В гипергенных условиях кобальт концентрируется в коре выветривания ультраосновных пород вместе с гидросиликатами никеля и в ассоциации с марганцем. Среднее содержание кобальта в земной коре 0,0018%. Промышленное значение имеют следующие минералы кобальта: кобальтит CoAsS , линнелит Co_3S_4 , феррокобальтит CoCO_3 , смальтит CoAsS_2 , асболан $m(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.

Спектр кобальта содержит большое число линий, пригодных для анализа. Наиболее чувствительная из них I 3453,51Å появляется в спектре при содержании кобальта в пробе около 0,001% (спектрограф средней дисперсии). Определению кобальта по ней могут мешать линии железа 3453,02, никеля 3452,89 и хрома 3453,32Å. Другая чувствительная линия кобальта 3405,12Å перекрывается линией молекулярной полосы циана 3404,8Å. Определению кобальта до этой линии мешает линия ванадия 3405,16Å при содержании его в пробе более 0,1%. Кроме того, эта линия кобальта может перекрываться и линией хрома 3405,22 при содержании его в пробе более 1%. В коротковолновой области спектра имеется ряд менее чувствительных линий кобальта, удобных для анализа: I 2424,93 (при больших количествах кремния перекрывается полосой SiO); I 2407,25; I 2411,62; I 2414,46; I 2415,30Å и др.

Определению кобальта мешают линии элементов, приведенных в табл. 44.

ТАБЛИЦА 44
Аналитические линии кобальта и линии элементов, мешающих определению

Co 3453,51	Co 3405,12	Co 3044,01
Fe 3453,02 (>10%)	Bi 3405,33 (10%)	V 3043,56
Ti 3453,53	Mo 3405,94 (1%)	Mo 3043,45
Cr 3453,74 (1%)	Ti 3405,09 (10%)	Mn 3044,57
Th 3453,92	V 3405,16 (0,1%)	Cr 3043,88 (10%)
Ni 3452,89 (0,1%)	Zr 3404,83 (0,1%)	

Хром связан с ультраосновными породами, особенно с дунитами и перидотитами. Повышенные содержания его встречаются в некоторых силикатных минералах и основных горных породах. Содержание Cr_2O_3 в некоторых из этих пород достигает 3—4%, снижается до 0,4% в пироксенитах, а в гранитах составляет тысячные доли процента. Среднее же содержание хрома в литосфере 0,0083%. Единственный промышленный минерал хрома представлен хромитом (хромистый железняк) FeCr_2O_4 .

Спектр хрома содержит довольно большое число линий. Наиболее чувствительные из них находятся в видимой области: I 4254,35;

I 4274,80 и I 4289,72Å. Первая из них более других пригодна для определения малых количеств хрома. Чувствительность определения по ней менее 0,001% (спектрограф средней дисперсии). Определению хрома по линии I 4289,72Å мешает линия кальция I 4289,36Å. Повышенные концентрации хрома (> 0,01%) удобно определять по линиям II 2835,63; II 2843,24; II 2849,84; I 2731,91Å и др. При составлении таблиц появления и усиления спектральных линий для определения хрома в интервале содержащий 0,001—1% можно использовать линии хрома в такой последовательности появления: I 4254,35; I 3015,19; II 2835,63; II 2843,25; II 2865,11; II 2860,93; I 2731,91; I 2408,62; I 2904, 68Å.

Ванадий. В эндогенных условиях ванадий связан с основными и ультраосновными породами; в экзогенных легко переносится грунтовыми водами и осаждается в карбонатных и битуминозных породах, где он ассоциируется с кальцием, магнием, железом, углеродом, мышьяком, медью, ураном. Ванадий может накапливаться в осадочных железных и марганцевых рудах, бокситах. Среднее содержание его в земной коре 0,009%.

Известно большое число минералов ванадия, из которых промышленное значение имеют роскоэлит $KV_2(Al_3O_{10}) \cdot (OH)_2$; карнотит $K_2U_2(VO_4)_2O_4 \cdot 3H_2O$, патронит VS_2 или V_2S_5 и некоторые другие. Кроме того, ванадий попутно извлекается при переработке некоторых титаномагнетитовых, полуметаллических и других руд.

Спектр ванадия представлен значительным числом линий как в ультрафиолетовой, так и в видимой области. Наиболее интенсивные из них — I 3183,98; I 3183,40; I 3185,39; I 4379,24Å — появляются в спектре при содержании ванадия около 0,0005% — 0,001% (первая из указанных линий наиболее интенсивна).

При исследовании карбонатных пород и других проб с высоким содержанием кальция определению ванадия могут мешать слабые линии кальция 3184,0; 3184,4 и 3185,4Å [Калинин, Файн, 1962].

В интервале концентраций 0,01—1% появляются следующие линии ванадия: 2952,07; 2864,36; 2870,55; 3052,19; 2420,12Å и др. Возможные наложения на наиболее чувствительные линии ванадия других элементов указаны в табл. 45.

ТАБЛИЦА 45
Аналитические линии ванадия и линии мешающих элементов

V I 3183,98	V I 3185,40	V I 3183,41
Ti 3183,96 Ca 3184,00 Ca 3184,40	Ni 3184,37 (1%) W 3185,20 (1%) Fe 3184,90 (10%) Ca 3185,4	Cr 3183,32 (0,03%) Fe 3183,58 (10%) Ca 3184,40 Mo 3183,03 (0,1%)

Молибден связан с кислыми и умеренно-кислыми породами. Он встречается в ассоциации с вольфрамом, оловом, висмутом и бериллом в связи с кислыми гранитами и в ассоциации с медью в связи с умеренно-кислыми гранитоидами. Среднее содержание его в земной коре 0,00011%. Кроме поисков по ореолам рассеяния высокая подвижность молибдена дает возможность использовать также гидрохимические методы поисков молибденовых месторождений. Результаты анализа проб растений с глубокой корневой системой могут также служить поисковым признаком.

Главный промышленный минерал — молибденит MoS_2 (изоморфная примесь — ренит). Меньшее значение в промышленном отношении имеет ферримолибдит $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, вольфенит PbMoO_4 и некоторые другие. Основные промышленные типы руд, из которых извлекается молибден, — молибденоносные скарны, молибденоносные грейзены и кварцевые жилы, вторичные кварциты.

В ультрафиолетовой области наиболее чувствительные линии молибдена I 3170,35 и I 3132,59Å появляются в спектре при содержании его в пробе менее 0,0005% (спектрограф средней дисперсии), но при этом нужно учитывать, что линия 3170,35Å совпадает со слабой линией железа 3170,34Å, а линия 3132,59Å — с линией железа 3132,51Å, которая несколько интенсивнее линии железа 3170,34Å. Присутствие в спектре мешающих линий железа можно контролировать по линиям Fe 3129,33 и 3138,52Å или другим его слабым линиям.

В длинноволновой области для определения малых содержаний молибдена рекомендуется использовать интенсивные линии 3798,26 и 3902,96Å. На дифракционном спектрографе чувствительность определения молибдена в пробах горных пород менее 0,0001%.

В зону дугового разряда молибден поступает в начале испарения в форме хорошо летучих окислов. В процессе испарения пробы из канала электрода окислы восстанавливаются до малолетучего металла и карбидов [Русанов, 1948].

Для количественных определений молибдена в горных породах, рыхлых образованиях и ряде минералов в качестве внутреннего стандарта используют серебро, кадмий, вольфрам, медь, олово. В интервале концентраций 0,001—1% можно наблюдать такую последовательность появления линий молибдена: 3170,35; 3193,97; 3112,12; 2816,15; 2871,51; 2807,75; 2471,97; 2602,80; 2903,07; 3106,46Å. В табл. 46 приведены основные мешающие линии для некоторых аналитических линий молибдена.

Вольфрам. Среднее содержание вольфрама в земной коре 0,00013%. Он связан с кислыми и реже с умеренно-кислыми гранитоидами, промышленные концентрации дает в месторождениях гидротермального и скарнового типа. Промышленное значение имеет вольфрамит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$ и шеелит CaWO_4 . Вольфрам входит как примесь в ряд других минералов. Среди промышленных типов

ТАБЛИЦА 46

Аналитические линии молибдена и линии элементов, мешающих определению

Mo I 3170,35	Mo I 3132,59	Mo I 2816,15
Fe 3170,34 (10%)	Fe 3132,51 (1%)	Al 2816,18 (10%)
Ca 3169,85 (10%)	V 3132,59 (0,03%)	V 2815,97
Ni 3170,71 (10%)	Cr 3132,82 (0,010)	Mn 2815,60
W 3170,20 (1%)	Mn 3132,79 (1%)	Co 2815,56
Th 3170,43 (1%)	Ti 3132,72 (10%)	
U 3170,54 (10%)	Ta 3132,64 (1%)	
Co 3169,78 (1%)		

руд, из которых извлекают вольфрам, отмечают следующие: скарпоно-шеелитовые руды (могут быть в ассоциации с молибденом, оловом, висмутом, мышьяком, бериллием); вольфрамоносные грейзены, кварцево-вольфрамовые и кварцево-гюбнеритовые руды (также могут быть в ассоциации с указанными элементами); гидротермальные близповерхностные кварцевые жплы, где вольфрамовое оруденение может быть с примесью теллуридов серебра и золота, реже кинварин (HgS).

При испарении вольфрама из канала электрода в связи с его малой летучестью (температура кипения 5927° C) спектр вольфрама регистрируется длительное время. В первую стадию испарения появление линий вольфрама (как и молибдена) определяется летучестью его окислов, в конце экспозиции — испарением металлического вольфрама и карбидов. Фракционированное испарение может быть использовано для увеличения чувствительности определения вольфрама при испарении пробы. Для этого применяют подвижный электрод [Сергеев, 1947].

Для ускорения процесса поступления вольфрама в разряд целесообразно добавление в исследуемые пробы соединений, способствующих переводу вольфрама в летучую форму. Например, разбавление исследуемой пробы хлористым серебром (в отношении 1 : 1) сокращает время испарения вольфрама до 40—60 сек. Чувствительность определения на дифракционных спектрографах по линии 4294,61Å составляет 0,0005% [Калшин, Файн, 1962; Павленко, 1960]. Для увеличения чувствительности определения вольфрама в горных породах может быть применено предварительное химическое обогащение [Катченков, 1964].

Спектр вольфрама включает большое число линий сравнительно небольшой интенсивности. Более интенсивные его линии расположены в видимой области спектра (I 4008,75 и I 4294,61Å) и появляются при содержании вольфрама в пробе около 0,001% (дифракционные спектрографы). В коротковолновой области спектра наиболее чувствительные линии вольфрама I 2896,45 и I 2946,98Å позволяют опре-

делять его содержание в горных породах пачиная с 0,01% (кварцевый спектрограф).

Разделение мешающих линий вольфрама и увеличение чувствительности обеспечивается при использовании дифракционных спектрографов, в том числе более светосильного спектрографа СТЭ-1. При количественных определениях вольфрама в качестве элемента сравнения часто выбирают кобальт, кремний и др. С возрастанием концентрации в области 0,003—3% линии вольфрама появляются в последовательности: I 4008,75; I 2946,98; I 2896,45; I 2944,40; 2551,35; 2866,06; 2405,69; 2658,04; 2589,17; 2952,29; 2326,09Å. В табл. 47 указаны основные мешающие линии для некоторых аналитических линий вольфрама.

ТАБЛИЦА 47
Аналитические линии вольфрама и линии элементов, мешающих определению

W I 4008,75	W I 2946,98	W I 2896,45	W I 2944,40
Ti 4008,93 (0,3%) Ti 4008,06	Nb 2946,89 (0,1%) Cr 2946,84 (10%) Mo 2946,69 (1%) Ce 2946,86 (10%) Fe 2947,13 (10%)	V 2896,21 (0,1%) Fe 2896,69 (10%) Co 2895,90 (1%) Cr 2896,46 Mo 2896,44	Fe 2944,51 (1%) V 2944,57 (0,01%) Mn 2943,90 (1%) Ni 2943,91 (10%) Nb 2944,64

Олово связано с кислыми и умеренно-кислыми породами — гранитами, гранодиоритами и их эффузивными аналогами (риолитами, порфирами и др.); среднее его содержание в литосфере 0,00025%. Известно до 20 минералов олова (окислов, сульфидов, силикатов, сульфосолей). Промышленное значение имеет касситерит (оловянный камень) SnO_2 (основная руда на олово), подчиненную роль играют станин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ и тиллит SnPbS_2 .

Основные промышленные типы руд, из которых извлекается олово: оловоносные пегматиты (могут быть с примесью минералов ниобия, тантала, лития); оловоносные грейзены, кварцево-касситеритовые жилы с примесью минералов молибдена, тантала; сульфидно-касситеритовые руды (могут быть в ассоциации с никелем, мышьяком, цинком, свинцом, медью и другими сульфидами).

Определение низких концентраций олова в горных породах и минералах выполняется по интенсивным линиям I 3175,05, I 2839,99 и I 3034,12Å при содержаниях 0,001% и выше (кварцевый спектрограф). Нужно учитывать, что определению по линиям олова 2839,99 и 3034,12Å мешает присутствие в пробе хрома [линии Cr 2840,02 (при 0,3%) и Cr 3034,19Å (при 0,1%)]. Определение по наиболее интенсивной линии олова 3175,05Å усложняется при высоком содержании железа в пробах (Fe 3175,45 и более слабая линия Fe 3175,04Å). На дифракционном спектрографе чувствительность определения олова увеличивается на порядок, но слабая линия

железа $3175,04\text{\AA}$ может и в этом случае явиться помехой при определении малых концентраций олова в железистых пробах.

Для количественных определений олова в качестве элемента сравнения используются сурьма, висмут, медь, серебро.

Спектр олова содержит достаточное число линий, удобных для приближенно-количественных определений по их появлению в спектре. В интервале концентраций 0,001—3% может быть использована приводимая последовательность появления линий олова: I 3175,05; I 2839,99; I 3034,12; 3262,33; 2429,50; 2421,69; 2546,55; 2571,59; 2408,15; 3141,81; 3218,68 \AA .

Ниобий и тантал связаны с графитными и щелочными интрузиями (гранитные пегматиты, нефелиновые сиениты и др.). Кларк ниобия 0,002, тантала — 0,00025%.

В гранитных пегматитах характерна ассоциация ниобия и тантала с бериллием, литием, оловом, вольфрамом, ураном, цирконием, рубидием, цезием. Они ассоциируют также с цирконием, редкоземельными элементами, титаном, галлием (нефелиновые сиениты и другие щелочные породы).

Главнейшие минералы ниобия и тантала — колумбит (Fe, Mn) Nb_2O_6 , танталит (Fe, Mn) Ta_2O_6 , лопарит $(\text{Na, Ce, Ca})(\text{Nb, Ti})\text{O}_3$, шпронглер $(\text{Na, Ca, . . .}) (\text{Nb, Ti})_2\text{O}_6$ (F, OH). Тантал и ниобий имеют высокие точки кипения и характеризуются низкой упругостью паров. Поэтому при определении этих элементов необходимо стремиться к возможно большей скорости их испарения.

Ниобий характеризуется многолинейчатым и сложным спектром. Наиболее чувствительные линии I 4058,93 и I 4079,73 \AA перекрываются молекулярной полосой цинка, а также линиями марганца 4058,93 и 4079,42 \AA , железа 4058,77 \AA и циркония 4058,62 \AA . Для анализа чаще используются линии ниобия в ультрафиолетовой области — 3094,18; 3130,79; 3163,40; 3206,34 \AA — при чувствительности определения около 0,003—0,01%. По данным С. К. Калинина и Э. Е. Файна [1962], чувствительность определения ниобия на дифракционном спектрографе ДФС-13 по линии 3163,40 \AA составляет 0,0003%. При более высоких содержаниях ниобия в пробах для анализа используются линии 2897,81; 2899,24; 2877,85; 2875,39; 2950,87; 2927,81; 290,24 \AA и др.

В табл. 48 приведены основные мешающие линии для некоторых аналитических линий ниобия.

ТАБЛИЦА 48
Аналитические линии ниобия и линии элементов, мешающих определению

№ II 3163,40	№ II 3130,79	№ II 2927,81
W 3163,42 (1%) Cr 3163,75 (0,1%) V 3163,90	Ti 3130,80 (0,1%) Be 3130,42 (0,001%) Be 3131,07 (0,001%)	Co 2927,67 (1%) V 2927,64 (1%) Fe 2927,88 (3%)

Тантал. Условия определения тантала такие же, как и ниобия. Прямое определение его может производиться с концентрации, примерно равной 0,003% (с помощью дифракционного спектрографа). Увеличение чувствительности до 0,0005% достигается путем предварительной отгонки более летучих элементов и испарения оставшейся навески в атмосфере аргона [Калинина, Файн, 1962]. При определении еще более низких содержаний тантала прибегают к химическому обогащению исследуемых проб [Боровик-Романова и др., 1962].

При работе с приборами средней дисперсии, чувствительность определения тантала ограничивается относительно высокими концентрациями — 0,03% и выше.

Тантал рекомендуется определять по линиям 2714,67; 2635,93; II 2685,11; 2661,34Å и др. Из них удобная и чувствительная линия тантала 2685,11Å перекрывается линией титана 2685,14Å (при содержании его > 1%), с которым тантал часто ассоциирует. Контроль за содержанием титана в пробе производится по линии Ti 2684,81Å и другим, близким ей по интенсивности. При возрастании концентрации появляются линии тантала 2797,76; 2918,96; 3311,16; 2850,50; 2844,46Å.

Возможные наложения на чувствительные линии тантала линий других элементов приведены в табл. 49.

ТАБЛИЦА 49
Аналитические линии тантала в линиях элементов, мешающих определению

Та 2635,93	Та 2685,11
Mo 2635,56 V 2635,69 Fe 2635,81 Nb 2635,84	Fe 2685,76 (~10%) V 2685,02 (~1%) Ti 2685,14 Co 2685,34 (~10%) Mo 2685,59
} (> 10%)	

Гафний и цирконий. Гафний тесно связан с цирконием и самостоятельных минералов не образует. Как примесь гафний содержится главным образом в минералах циркония, где его содержание достигает 0,5—2%. Он может присутствовать в ортите и некоторых других минералах. Среднее содержание гафния в литосфере 0,0001, циркония — 0,017%.

Цирконий связан с гранитной и щелочной интрузией, чаще концентрируется в пегматитах. В цирконах, связанных с гранитной магмой, содержание гафния меньше ($\text{HfO}_2 : \text{ZrO}_2 = 0,015$), чем в связанных с нефелиновыми спенитами ($\text{HfO}_2 : \text{ZrO}_2 = 0,04$) [Магакьян, 1961]. Главные минералы циркония: циркон ZrSiO_4 , бадделит ZrO_2 , звдвалит $(\text{Na}, \text{Ca})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{17} \cdot (\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$. Ископае-

мые россыпи — основной источник получения циркония и связанного с ним гафния.

Условия возбуждения спектра гафния и циркония такие же, как и при определении других трудноретучих элементов.

Гафний. Спектр гафния представлен большим числом линий относительно слабой интенсивности. Так как определение гафния производится в основном в циркониевых минералах, то необходимо для анализа использовать линии гафния, свободные от наложения линий циркония. В связи со сложным спектром исследуемых проб (циркония и гафния), определения этих элементов целесообразно проводить с использованием спектрографов большой дисперсии. Для определения гафния рекомендуется применять линии II 3012,90; II 2773,36; II 2641,41; II 2638,76; II 2647,29; I 2866,37Å и др. Чувствительность определения его по наиболее интенсивным линиям составляет 0,01—0,03% (спектрограф средней дисперсии). Для определения более низких концентраций целесообразно проводить предварительное химическое выделение суммы двуокисей циркония и гафния. В табл. 50 приведены основные мешающие линии для некоторых аналитических линий гафния.

ТАБЛИЦА 50
Аналитические линии гафния и линии элементов,
мешающих определению

НГ II 3012,90	НГ II 2773,36	НГ II 2638,71
Cr 3013,03 (0,1%) Mn 3012,85 Fe 3012,45	Fe 2773,24 (10%) Mn 2773,66	Mo 2638,76 (0,1%) Ta 2638,67 Zr 2638,71 (0,3%) W 2638,75 (1%)

Цирконий. Интенсивные линии циркония сравнительно часто фиксируются в спектре проб горных пород, рыхлых отложений и ряда минералов. Среди большого числа линий наиболее интенсивные II 3438,23 и II 3391,98Å появляются в спектре при содержании циркония в пробе около 0,003%. При этом следует учитывать, что определению по линии Zr 3438,23Å могут мешать линии Fe 3437,96 и Fe 3438,31Å, а определению по линии Zr 3391,98Å — линии Fe 3392,31; Th 3392,04; Fe 3392,01; Fe 3392,65Å.

В интервале концентраций 0,003—0,1% можно рекомендовать для определения, в последовательности появления, следующие линии циркония: I 3601,19; II 3273,05; II 2571,39; II 2678,63; II 2449,85; I 2875,98; II 2357,45 и др.

В табл. 51 приведены некоторые аналитические линии циркония и линии мешающих элементов.

Для количественных определений циркония в горных породах, продуктах их разрушения и некоторых минералах элементом сравнения может быть молибден, титан или гафний.

ТАБЛИЦА 51
Аналитические линии циркония и линии элементов,
меняющих определение

Zr I 3601,18	Zr II 3273,05	Zr II 2571,39
Ti 3601,19 Cr 3601,87 W 3600,95 Y 3600,73	V 3273,03 (0,3%) Cu 3273,96 (1%) Mn 3273,01	Nb 2571,33 W 2571,45 Fe 2571,55 Sn 2571,59

Бериллий связан с гранитной магмой, реже со щелочной интрузией, может концентрироваться в пегматитах, реже в скарнах. В повышенных концентрациях содержится в щелочных пегматитах. Нефелин щелочных пород содержит 0,001—0,01% бериллия [Магакьян, 1961], а среднее содержание его в литосфере 0,00038%. Характерна ассоциация бериллия с литием, титаном, ниобием, оловом, вольфрамом, фтором, бором. Главные минералы — берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ и гельвин $\text{Mn}_3(\text{BeSiO}_4)_3\text{S}_2$, меньшее значение имеют хризоберилл BeAl_2O_4 и финакит Be_2SiO_4 .

Металлический бериллий имеет сравнительно невысокую температуру кипения (2471° С). В пробах горных пород и рыхлых образованиях находится в виде кислородных соединений и в разряд поступает после испарения летучих элементов в конце экспозиции, так как температура кипения окиси бериллия 3970° С. В присутствии угольного порошка бериллий восстанавливается и скорость его испарения увеличивается [Калинин, Файн, 1962].

Спектр бериллия содержит ряд интенсивных линий, позволяющих получить высокую чувствительность его определения. Наиболее интенсивная линия Be I 2348,61Å появляется в спектре при содержании бериллия в пробе около 0,0001%. Возможными помехами определению по этой линии может быть группа линий молибдена при больших его концентрациях в пробе (2348,58; 2348,84Å) и линия меди 2348,82Å. Достаточно чувствительны линии бериллия II 3130,42 и II 3131,07Å (0,001%), но при работе с приборами средней дисперсии следует учитывать также присутствие мешающих линий Ti 3130,80 и V 3130,26 Å, появляющихся с 0,1%, и ряда других элементов.

В интервале концентрации 0,0003—1% появляются следующие линии бериллия: I 2348,61; II 3130,42; II 3130,07; 2650,47; I 2494,74; I 3321,09; I 2350,69; 2986,46; 2986,62Å.

Литий, рубидий, цезий. Кларк лития 0,0032%, рубидия — 0,015%, цезия — 0,00037%. Элементы геохимически тесно связаны с гранитной магмой и концентрируются в пегматитах. Литий концентрируется в пегматитах и грейзенах в ассоциации с бериллием, тавталом, ниобием, оловом, вольфрамом, рубидием и цезием. Рубидий и цезий чаще содержатся в богатых натрием и литием пегма-

титовых разностях в ассоциации с бериллием, танталом, ниобием, оловом. Повышенные содержания лития, рубидия и цезия отмечаются в соляных залежах и в водах ряда минеральных источников.

Литий мало связан с другими щелочными металлами благодаря различию в ионных радиусах. В геохимическом отношении он сходен с бериллием, и при наличии в спектре пробы линий последнего часто обнаруживается и литий. Рубидий связан с калием, и наличие в спектре пробы интенсивных линий калия требует тщательной проверки спектра с целью обнаружения линий рубидия. Цезий встречается вместе с рубидием, но концентрация его в минералах обычно на порядок ниже, чем рубидия.

Главные минералы лития — сподумен $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, лепидолит $\text{KLiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$, петалит $(\text{Li}, \text{Na})\text{AlSi}_4\text{O}_{11}$, амблигонит $\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4)$. Рубидий и цезий как примеси входят в минералы лития и бериллия. Наибольшая концентрация цезия и рубидия наблюдается в минерале поллуците $\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}$.

Литий. Малые концентрации лития определяются по линиям I 6707,84 и I 6103,64Å с чувствительностью менее 0,001% при использовании соответствующего по чувствительности фотоматериала и стеклянного спектрографа ИСП-51 или соответствующей оптики спектрографа СТЭ-1. С такой же высокой чувствительностью эти линии фиксируются визуально стилоскопом или стилометром.

При фотографировании спектра в ультрафиолетовой области используются следующие линии, расположенные в порядке уменьшения чувствительности: I 3232,61; (I 4602, 86); I 2741,31; I 2562,54; I 2475,29Å. Линии 3232,61 и 4602,86Å появляются в спектре при содержании лития в пробе около 0,01%. Определению мешает присутствие в пробах железа и титана. Наложение мешающих линий Fe 3233,05; Fe 4602,94 и Ti 3232,28Å можно устранить, применяя раздельное фотографирование спектров при силе тока 5—7 а. Кроме титана определению лития по линии 3232,61Å мешает линия вольфрама 3232,65Å (~1%) и линия сурьмы 3232,52 (0,1%).

Линию лития I 8126,52Å рационально применять при одновременном определении лития, рубидия и цезия на стеклянном спектрографе или с использованием оптики для видимой и инфракрасной области спектрографа СТЭ-1 при фотографировании спектра на пластинках «Инфра-840».

При количественных определениях лития по относительной интенсивности (почернению) элементом сравнения может быть стронций, калий, барий.

Рубидий можно обнаружить при концентрациях, близких к 0,001% по линиям I 7947,60 и I 7800,23Å. Фотографирование спектра при этом производится на специальных пластинках («Инфра-840») с помощью спектрографов со стеклянной оптикой (ИСП-51 и др.). Красную линию рубидия I 6298,33Å можно использовать при визуальном просмотре спектра с помощью стилоскопа или стилометра начиная с концентраций рубидия, примерно равных 0,01%;

определению мешает титан. При обычных пластинках определение рубидия проводят по линиям 4201,85 и 4215,56Å, появляющимся в области полосы цинка. Поэтому для производства анализа часто применяются медные электроды и прерывистая дуга, описанная выше. Определению рубидия мешает присутствие железа и стронция, так как наложение линий Fe 4202,03 и Sr 4215,42Å трудно устроить. Поэтому фотографирование спектров во всех случаях лучше производить на спектрографах ИСП-51 с камерой УФ-84, СТЭ-1.

Цезий. Определение цезия выполняется при тех же условиях, что и рубидия. Интенсивные линии цезия I 8521,10 и I 8943,50Å свободны от наложения; для их использования необходимы пластинки «Ивфрахром-840», «Ивфрахром-880» и соответствующий спектрограф со стеклянной оптикой. Достижимая чувствительность определения цезия при этом составляет 0,001—0,003%. Можно использовать и менее интенсивные линии цезия I 4555,35 и I 4593,19Å, но анализ затрудняется вследствие наложений: для первой — интенсивной линии бария 4554,03 (0,01%), линии титана 4555,49 (0,1%) и линии железа 4556,13Å; для второй — линии ванадия 4594,10 и линии железа 4592,66Å.

Целесообразно определение всех щелочных элементов (натрия, калия, лития, рубидия и цезия) производить одновременно, применяя стеклянный спектрограф или СТЭ-1. Для повышения чувствительности и однозначности определения применяются те же условия, что и при определении рубидия.

Галлий, германий, индий, селен, теллур, селен и скандий. Элементы этой группы, как правило, самостоятельных минералов (за редким исключением) не образуют. В невысоких концентрациях они присутствуют преимущественно в сульфидных рудах. Устанавливается ассоциация отдельных рассеянных элементов с определенными типами руд и минералами.

Галлий. Кларк 0,0019%; ассоциирует с алюминием; самостоятельных минералов, имеющих практическое значение, не известно. Максимальная концентрация (до 2% Ga) установлена в германите $\text{Cu}_3(\text{Ge}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Zn})\text{S}_4$. В повышенных концентрациях наблюдается в нефелине, мусковите, сподумене, алувите, светлоокрашенных сфалеритах.

Для определения галлия наиболее удобна линия I 2943,64Å позволяющая обнаруживать тысячные доли процента галлия. Другая чувствительная линия галлия I 2874,24Å перекрывается интенсивной линией железа 2874,17Å, наложение которой можно учитывать, сопоставляя почернение этой линии и линии Fe 2869,31, имеющей такую же интенсивность. При наличии в пробах галлия равенство почернений нарушается.

Наиболее интенсивные линии галлия 4032,98 и 4172,05Å мало пригодны для определений из-за перекрытия молекулярной полосой

цiana и паложения относительно интенсивных линий марганца 4033,07 и железа 4172,13Å.

Более высокая летучесть галлия может быть использована для разделения его линий при последовательном фотографировании спектра пробы в процессе ее испарения при разных условиях возбуждения спектра. С увеличением концентрации галлия в спектре появляются линии I 4172,06; I 2943,64; I 2874,24; I 2944,18; I 2500,19; I 2659,87Å.

В табл. 52 приведены основные мешающие линии для некоторых аналитических линий галлия.

ТАБЛИЦА 52
Аналитические линии галлия и линии элементов, мешающих определению

Ga I 2943,64	Ga 2874,24	Ga I 2944,18
Ni 2943,91 (0,1%)	Fe 2874,17 (0,01%)	W 2944,40 (0,1%)
V 2943,82 (1%)	V 2874,20 (1%)	Fe 2944,40
Mn 2943,91 (10%)	Ta 2874,52 (1%)	Mo 2944,21 (0,3%)
Fe 2943,57 (10%)	Ce 2874,13 (1%)	Bi 2944,23 (0,05%)

Германий. Кларк германия 0,00014%. Элемент концентрируется в гидротермальных полиметаллических и медных рудах, чаще богатых серебром, оловом, мышьяком, а также в некоторых типах осадочных железо-марганцевых рудах и углях. В отличие от большинства рассеянных элементов германий образует самостоятельные минералы: германит $Cu_3(Ge, Ga, Fe, Zn)S_4$; аргиродит Ag_8GeS_8 и каффильдит $Ag_8(Sn, Ge)S_8$. Важным объектом при поисках германия являются золы углей. Германий содержится в светлоокрашенных сфалеритах, борните, энаргите, минералах серебра и олова.

Определение германия обычно производится по наиболее чувствительным его линиям I 3039,06; I 2651,18; I 2651,58Å. Первые две линии несколько интенсивнее, чем последняя, и позволяют определять германий с чувствительностью около 0,001%. Определению по линии 3039,06Å может мешать присутствие железа и индия (интенсивная линия индия 3039,36Å; спектрограф средней дисперсии). В этих же условиях железо мешает определению германия и по двум другим указанным линиям. Дифракционные спектрографы большой дисперсии разделяют мешающие линии, способствуют однозначному определению германия и увеличивают на порядок чувствительность его обнаружения. Чувствительность определения германия может быть повышена и при работе с приборами средней дисперсии, если использовать фракционное испарение пробы.

При определении германия в железорудных минералах рекомендуется проводить разбавление проб серой или сернистой сурьмой,

что способствует образованию летучего сульфида и одновременно значительно ослабляет мешающие определению германия линии железа [Русанов, Алексеева, Ильясова, 1961].

В интервале концентраций 0,001—1% линии германия появляются и усиливаются в следующем порядке: I 3039,06; I 2651,18; I 2651,58; I 2691,35; I 2709,63; I 3124,82; 2417,37; I 2589,20Å.

В табл. 53 приведены возможные наложения мешающих линий на некоторые аналитические линии германия.

ТАБЛИЦА 53
Аналитические линии германия и линии элементов, мешающих определению

Ge I 3039,06	Ge I 2651,18
In 3039,36 (0,001%)	V 2651,57 (10%)
Fe 3039,32 (30%)	Fe 2651,71 (> 10%)
W 3039,31 (1%)	Pb 2650,4 (> 10%)
V 3038,70 (10%)	

При наличии в пробах больших количеств свинца (галенит) и кремния определение германия по линиям 2651,18 и 2651,58 затрудняется, так как в этой области спектра появляется сплошная полоса PbO и интенсивная полоса молекулярного спектра SiO.

Индий. Кларк индия 0,000025%. Элемент входит в качестве примеси в состав темных железистых разновидностей сфалерита (обычно бедных галлием и германием), касситерита и сульфостаннатов.

При содержании более 0,0005—0,001% индия обнаруживается по линиям I 4511,32; I 4101,77, I 3256,09; I 3039,36Å. Чувствительные линии 4101,77 и 4511,32Å используются при определении индия в пламенных источниках. В дуговом разряде (угольные электроды) определению индия по этим линиям мешает спектр цинка. Если содержание индия возрастает до сотых долей процента, в спектре появляются линии 3258,56 и 2932,62Å. Наложение линий других элементов на чувствительные линии индия приведено в табл. 54.

ТАБЛИЦА 54
Аналитические линии индия и линии элементов, мешающих определению

In I 3039,36	In I 3256,09	In I 3258,56
Ge 3039,06 (0,001%)	Mn 3256,14 (0,01%)	Mn 3258,41 (0,1%)
W 3039,31 (1%)	Mo 3256,21 (0,1%)	Fe 3258,77
Fe 3039,32 (30%)	W 3255,96 (1%)	
Co 3039,57 (1%)	Fe 3256,70 (1%)	

Более высокая летучесть индия по сравнению с основными элементами пробы может быть использована при фракционной дистилляции для увеличения чувствительности (камерный электрод).

При определении индия в минералах меди (медных концентратах) на линию $\text{In } 3039,36\text{\AA}$ накладывается слабая линия меди $3039,5\text{\AA}$, отсутствующая в опубликованных таблицах спектральных линий [Калинин, Файн, 1962], а линия $\text{In } 3256,09\text{\AA}$ в этом случае маскируется фоном резонансных линий меди $3247,54$ и $3273,96\text{\AA}$. Чувствительность определения индия увеличивается при использовании дифракционных спектрографов, но и в этом случае нужно учитывать мешающие линии железа и марганца.

Рений. Кларк рения $7 \cdot 10^{-8}$ %. Элемент концентрируется вместе с молибденом, с которым он геохимически ассоциирует, реже с оловом, вольфрамом и никелем в гидротермальных месторождениях сульфидных руд. Самостоятельных минералов рения не известно. Рений извлекается из молибденовых и медных концентратов медно-молибденовых и медных месторождений.

Определение малых количеств рения и определение рения в молибденовых концентратах с использованием спектрографов большой дисперсии описано С. К. Калининым и Э. Е. Файном [1962]. Им показано, что соединения рения в рудах летучи (в противоположность металлическому рению) и поступают в дуговой разряд в первую стадию испарения вместе с мышьяком и кадмием. Это позволяет отделять рений от мешающих элементов — железа, марганца, стронция — и проводить при этом анализ начиная с концентрации около $0,001$ % (кварцевый спектрограф).

Наиболее чувствительная линия рения $\text{I } 3460,46\text{\AA}$ перекрывается линиями марганца $3460,33$ ($> 0,05$ %); молибдена $3460,78$ и $3460,23$ и хрома $3460,43\text{\AA}$. Более удобна для анализа линия $\text{Re } \text{I } 3464,73\text{\AA}$, на которую накладывается интенсивная линия стронция $3464,46\text{\AA}$. Различие в летучести этих элементов используется для разделения указанных линий. Менее чувствительные линии рения $\text{I } 3451,88$ и $\text{I } 4889,14\text{\AA}$ перекрываются линиями железа соответственно $3451,92$ и $4890,76\text{\AA}$.

Малые количества рения рекомендуется определять на дифракционном спектрографе (ДФС-13), где чувствительность определения по наиболее чувствительным линиям $\text{Re } 3460,46$ и $3464,73\text{\AA}$ может составлять соответственно $0,0001$ и $0,0003$ %.

При дисперсии $1 \text{\AA}/\text{мм}$ выявляется структура линий рения. При такой дисперсии благодаря расщеплению аналитические линии рения приобретают характерный вид, а мешающие линии отделяются от компонент или накладываются только на отдельные компоненты. Это можно видеть на схеме взаимного расположения компонент и линий мешающих элементов, которую дают С. К. Калинин

и Э. Е. Файн по регистрограмме аналитической линии рения 3460,46Å в спектре молибденового концентрата (Mo > 30%).

Re	3460,36	Mo 3460,23 (~ 0,3%)
	3460,43	Mn 3460,33 (~ 0,03%)
	3460,49	Cr 3460,43 (~ 0,01%)
	3460,53	
	3460,56	
	3460,58	Mo 3460,62 (~ 1%)
		Mo 3460,78 (~ 0,01%)

По этим же данным, испарение рения и его поступление в разряд улучшается при разбавлении проб (1 : 4) окисью свинца или другими веществами, легко отдающими кислород. Окись свинца препятствует восстановлению рения. Кроме того, она стабилизирует условия возбуждения спектра и задерживает поступление в разряд мешающих элементов (железа, марганца и др.).

Таллий. Кларк таллия 0,0001%. Элемент встречается как примесь в шприте, марказите, низкотемпературном сфалерите, галените, а также в слодах, щелочных полевых шпатах, пролюзит-псиломелавовых рудах гидротермального генезиса. Таллий, как и некоторые другие рассеянные элементы (галлий, индий, германий), характеризуется двойственным геохимическим поведением. В виде небольшой примеси он часто присутствует в сульфидных минералах вместе с серебром, свинцом и медью. С другой стороны, он может изоморфно замещать калий в некоторых калиевых минералах. Известны самостоятельные минералы, богатые таллием, — лорандит $TlAsS_2$, вроблит $TlAs_2Sb_6$ и некоторые другие (довольно редкие), связанные с мышьяковистыми, сурьмяными и ртутными рудами низкотемпературных гидротермальных месторождений. Известны также самостоятельные промышленные месторождения таллия. Хотя таллий часто обнаруживается во многих минералах, в большинстве случаев его концентрации в них ниже предела определения спектрального анализа.

Спектр таллия содержит несколько интенсивных линий. Наиболее интенсивная из них $Tl I 5350,46\text{Å}$ при использовании дифракционного спектрографа появляется при содержании таллия около 0,0001%.

Полоса циаана 3883Å налагается на чувствительную линию таллия $3775,72\text{Å}$. Это наложение можно частично устранить, применяя раздельное фотографирование спектра или подавляя излучение полосы добавлением в пробы соединений щелочных металлов. Положительные результаты дает также применение медных электродов. В основных породах определению таллия может мешать линия никеля $3775,57\text{Å}$.

При работе с приборами средней дисперсии обычно используется линия таллия $I 2767,87\text{Å}$, обеспечивающая определение начиная с концентраций около 0,003%. Применение специальных (глубоких)

электродов и обогащения позволяет повысить чувствительность определения таллия до $5 \cdot 10^{-6} \%$.

Линии Ti 5351,08 и Ca 5349,47 могут налагаться на аналитическую линию Tl 5350,46 при использовании призмных спектрографов.

При повышенных содержаниях (0,005—0,1%) появляются линии таллия 3519,24; 2767,87; 2918,32; 2921,52Å. На первую из них возможны наложения линий висмута и циркония, на вторую и третью — линий железа.

Теллур (кларк $10^{-7} \%$) часто входит в виде примеси в пирит, халькопирит, эзаргит, сфалерит, галенит, в ряд минералов средних и низкотемпературных гидротермальных колчеданных и полиметаллических месторождений, медно-молибденовых руд, а также в халькопирит ликвацлонных медно-никелевых руд. Известен ряд минералов теллура, ассоциирующих с гидротермальными рудами цветных металлов, висмутом, серебром и золотом: алтант $PbTe$, тетрадимит Bi_2Te_3S , теллурависмутит Bi_2Te_3 и др. Практический интерес представляет попутное извлечение теллура с медью, свинцом, серебром, золотом, висмутом из руд цветных металлов и золота.

Наиболее интенсивные линии теллура I 2385,76Å и I 2383,25Å появляются в спектре при содержании его в пробе около 0,01%. Первая линия несколько интенсивнее, чем вторая; определению по ней может мешать линия хрома 2385,74Å ($>0,1\%$) и кобальта 2385,82Å ($>1\%$). Определению теллура по линии 2383,25Å мешает интенсивная линия железа 2383,24Å. Применение камерных электродов позволяет увеличить чувствительность определения теллура до 0,0001% [Сергеев и др., 1958]. Для обеспечения фракционного испарения теллура из камерного электрода рекомендуется разбавлять навеску пробы равным количеством йода для образования летучего йодистого теллура [Фришберг, Недлер, 1959].

Для определения теллура могут быть использованы менее интенсивные его линии 2442,75; 2259,04 и 2530,70Å.

Селен. Среднее содержание селена в литосфере $5 \cdot 10^{-6} \%$. Он может присутствовать в качестве примеси в галенитах и пиритах. Для повышения чувствительности определения селена О. Ф. Чесноков [1964] использовал низковольтный импульсный разряд, полученный при подключении в схему генератора ДГ-2 вместо реластата дуги дополнительной емкости 150—200 мкф. Такой источник возбуждения спектра позволяет проводить определение селена начиная с концентраций $10^{-3} \%$. (В аналогичных условиях повышается также чувствительность определения фосфора). Для анализа используются аналитические линии селена 2630,92; 2591,41 и 2413,52Å.

Скандий. Кларк скандия 0,001%. Повышенное содержание элемента может быть связано с пегматитами. Скандий пзморфно входит в колумбит, гранаты скарновых зон, ортит, мусковит, вольфрамит.

касситерит, берилл, турмалин; может концентрироваться в минералах с повышенным содержанием железа и магния. Промышленное извлечение скандия — из вольфрамитовых и касситеритовых концентратов.

Линии скандия, как и других рассеянных элементов, нередко можно обнаружить в спектре ряда проб горных пород и минералов. В этом случае по линии 2552,38 (мешает W 2552,37, > 10%) и 3353,73 Å (мешает W 3353,74; Fe 3354,06; Zr 3353,65) фиксируются тысячные доли процента скандия спектрографом средней дисперсии. Чувствительность определения скандия по линии 4246,83 Å (мешает Co 4246,71) на дифракционном спектрографе большой дисперсии составляет около 0,0001%.

Определение скандия в вольфрамитовых рудах рекомендуется выполнять на дифракционном спектрографе (ДФС-8; ДФС-13, СТЭ-1) по линиям 4246,83; 3368,95 и 2555,80 Å. При анализе вольфрамитов, как рекомендует С. К. Калинин, Э. Е. Файн [1962], целесообразно пробы разбавлять угольным порошком (1 : 1 или 1 : 2) для восстановления вольфрама и скандия. При этом последний легко испаряется (температура кипения скандия 2427° С, Sc₂O₃ — 4450° С), а вольфрам в основном задерживается в остатке [температура кипения вольфрама 5372° С, WO₃ — 1830° С (возгонка)].

В коротковолновой части спектра (при отсутствии в пробах вольфрама) для определения скандия используются линии 2552,38; 2555,80; 2560,23; 2563,18 Å. Повышенные концентрации скандия определяются по линиям 3911,81 (мешающие элементы Cr, Mn, Ti) и 4020,40; 4023,22 Å (мешающие элементы Co, Cr, La, Zr, Cu, W, Fe).

Уран и торий. Уран наиболее тесно связан с кислыми и умереннокислыми породами, реже со щелочными, в единичных случаях с габбро. В осадочных условиях он может накапливаться в морских сланцах, богатых органическим веществом, реже в известняках, углях, лигните, фосфорите. Кларк урана 0,00025%.

Известны парагенетические ассоциации урана с определенными элементами и минералами. Характерны ассоциации урана с титаном и железом; с оловом, вольфрамом, медью; с кобальтом, никелем, висмутом, серебром или с цинком, свинцом, молибденом, золотом, селеном. В погматитах и высокотемпературных пневматолитовых образованиях характерна ассоциация урана с торием, танталом, ниобием, титаном, цирконием, бериллием, литием, оловом, фтором, редкими землями; в осадочных породах — с ванадием, фосфором.

Известно более ста минералов урана, но промышленное значение имеют немногие: уранинит UO₂, урановая смолка U₃O₈, карнотит K₂U₂(VO₄)₂O₄ · 3H₂O, туямунит CaU₂(VO₄)₂O₈ · H₂O, торбернит CuU₂(PO₄)₂O₄ · 12H₂O и некоторые другие.

Спектры урана и тория содержат большое число линий относительно слабой интенсивности; чувствительность анализа на эти элементы низка (примерно 0,03%). Такая чувствительность во много раз меньше, чем чувствительность радиометрического или люминес-

центного методов, и применение спектрального анализа при поисках урана без использования специальных приемов малоэффективно. В ряде случаев при благоприятных условиях анализа чувствительность может повышаться до 0,001%.

Спектроаналитическое определение урана (от 0,03—0,1%) проводится по линиям 2865,68; 2906,91; 2908,28; 3022,21; 2635,53 Å и др. Более уверенное определение этого элемента может быть выполнено на спектрографах большой дисперсии. Увеличение дисперсии (в видимой области) позволяет использовать более чувствительные линии урана II 3932,03; II 4090,14; II 4221,67 и II 4244,37 Å.

При использовании линии урана 4221,67 и дифракционного спектрографа может быть достигнуто значительное повышение чувствительности (до тысячных долей процента). В этом случае проба помещается в электрод, формы и размеры которого приведены на рис. 73 [Русанов, 1948].

При повышенных концентрациях урана в пробах могут быть использованы линии 2870,97; 2889,63; 3022,21 Å. Возможные наложения линий других элементов приводятся в табл. 55.

Торий связан с гранитоидами и щелочными породами, входит в состав аксессуарных минералов породы — монацита, циркона, ортита ксенотима и др. Кларк тория 0,0013%. Характерна связь тория с определенными типами интрузивных пород — натровыми гранитами, сненитами и нефелиновыми сненитами — в ассоциации с цирконием, титаном, ниобием, танталом, ураном, редкими землями, фтором. В гипергенных условиях устойчивые минералы тория (монацит и др.) накапливаются в морских и аллювиальных россыпях. Главные минералы тория — ториацит ThO_2 , торит ThSiO_4 , монацит (Ce, La, Th, . . .) PO_4 и др.

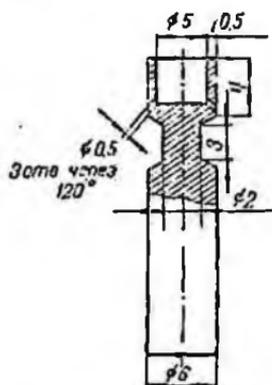


Рис. 73. Электрод для быстрого испарения проб, содержащих уран.

ТАБЛИЦА 55

Аналитические линии урана и линии элементов, мешающих определению

U II 4241,67	U 2865,68	U 2870,98	U II 2889,63
W 4241,45 Zr 4241,69	Zr 2865,60 (1%) Nb 2865,61 (0.1%) Ni 2865,50 (0.1%) W 2866,06 (10%) Cr 2866,11 (0.1%)	Th 2870,41 (0.1%) V 2870,55 Cr 2870,44 Ta 2871,42 Mo 2871,51 (0.01%)	V 2889,62 (0.01%) Mn 2889,58 (0.1%) Cr 2889,26 (10%) Mo 2889,84 (10%) Zr 2889,43 (10%)

Определение тория (от 0,01—0,03%) проводится по его наиболее чувствительным линиям, расположенным в ультрафиолетовой области: II 2837,30; II 2870,41; II 2842,82; 2832,32Å и др. По данным С. К. Калинина и Э. Е. Файна [1962], чувствительность определения по линиям 2837,30 и 2870,41Å при работе на дифракционном спектрографе (ДФС-13) повышается до 0,001%. В табл. 56 приведены линии элементов, мешающие определению тория по его наиболее чувствительным линиям.

ТАБЛИЦА 56

Аналитические линии тория и линии элементов, мешающих определению

Th II 2837,30	Th II 2870,41	Th 2832,32
Zr 2837,23 (0,1)	V 2870,54 (1%)	Fe 2832,44 (0,01%)
W 2837,34 (1%)	Ce 2870,62 (10%)	Ti 2832,16 (0,1%)
U 2837,19 (10%)	W 2870,91 (10%)	U 2832,06 (10%)
Mo 2837,32 (10%)	Ca 2870,98 (10%)	Cr 2832,46 (1%)
Co 2837,15 (1%)	Cr 2870,17 (1%)	Ce 2832,31 (10%)
Ce 2837,29 (10%)	Fe 2869,83 (10%)	W 2831,83 (1%)

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Повышенные концентрации редкоземельных элементов в горных породах и рыхлых образованиях могут служить индикатором ореола рассеяния редкоземельного оруденения (месторождения). Примером являются контрастные ореолы рассеяния лантана, церия, связанного с ними иттрия и других элементов над пегматоидными гранитами в щелочных породах. Вместе с лантаном, церием и иттрием в ореоле фиксируются и другие элементы-индикаторы — торий, ниобий, бериллий, цинк, свинец, молибден, барий, стронций [Гинзбург и др., 1966].

Редкоземельные элементы часто связаны с комплексом щелочных пород и кислыми интрузиями, они концентрируются в пегматитах, грейзенах, скарнах, отчасти в гидротермальных образованиях. Главными источниками редкоземельных элементов служат монацит, ксенотим, лопарит, ортит, гадолинит и другие; содержатся они также в апатите, слюде, топазе, флюорите, касситерите, шеелите и др.

Все редкоземельные элементы характеризуются сложным, многолинейчатым спектром. Спектроаналитическое исследование таких проб составляет большие трудности из-за перекрытия аналитических линий одних элементов менее интенсивными линиями других. При значительном содержании хотя бы некоторых элементов редкоземельной группы в пробе использование спектрографов средней дисперсии не представляется возможным. При геохимическом изучении горных пород и рыхлых образований с помощью таких спектрографов более или менее уверенно определяются только отдельные

редкоземельные элементы при небольшом содержании их в пробах (порядка тысячных и сотых долей процента). На спектрографах средней дисперсии с относительно высокой чувствительностью определяются иттрий, лантан, иттербий и лютеций.

Анализ горных пород, рыхлых образований и минералов, содержащих редкоземельные элементы, целесообразно выполнять с применением спектрографов большой дисперсии (ДФС-13, СТЭ-1, ДФС-8). Но и в этом случае при значительных концентрациях редкоземельных элементов, исследование спектров таких проб требует внимания и навыка.

Разработка методик спектрального определения редкоземельных элементов повлекла ряд специальных работ, в которых рассмотрены вопросы выбора линий, чувствительности, приемы обогащения и др. [Верховод и др., 1961; Гришина, 1958; Калинин и др., 1958; Меламед, Поликон, Земскова, 1960 и др.]. Определение редких земель целесообразно производить после химического концентрирования. Анализ обогащенных проб часто проводят, разбавляя их угольным порошком в соотношении 1 : 1 или 1 : 2, что способствует восстановлению и испарению этих элементов. Благоприятные условия для восстановления редкоземельных элементов создаются при разбавлении проб элементарным кремнием [Кока, Чпркина, Кочубей, 1960].

Определение редкоземельных элементов с использованием спектрографов большой дисперсии (в том числе с дисперсией 1 Å/мм) подробно описано С. К. Калинин и Э. Е. Файном [1962]; ими составлены таблицы мешающих линий, указаны возможные пределы обнаружения. Некоторые необходимые сведения приведены в табл. 57.

При спектральном анализе руд, горных пород и рыхлых отложений из этой группы геохимически связанных элементов чаще всего обнаруживаются иттрий, лантан, церий и иттербий. Лишь в случае их присутствия следует искать линии других редкоземельных элементов. Наиболее распространенными минералами, в состав которых входят элементы редкоземельной группы, являются монацит (Ce, La, . . .) PO₄ с содержанием суммы TR₂O₃ до 68%, ксенотим YPO₄ — до 63%, лопарит (Na, Ce, Ca) (Nb, Ti)O₃ — до 34%. Повышенные концентрации элементов редкоземельной группы наблюдаются в апатите, слюде, топазе, флюорите и др.

Ниже приводятся методические замечания по определению редкоземельных элементов на спектрографах большой разрешающей способности, с использованием некоторых данных С. К. Калинин и Э. Е. Файна [1962].

Гадолиний. Кларк 0.0008%. На кварцевом спектрографе может быть обнаружен в апатитах и фосфоритах (как примесь в пробах относительно простого состава) по одновременному появлению линий Gd 3032.84; 3034.05 и 3027.60 Å. Чувствительность определения на дифракционном спектрографе по этим линиям достигает 0.001%. При дисперсии 2 Å/мм может быть использована линия гадолиния 3100.50 Å. При повышенных концентрациях редкозе-

ТАБЛИЦА 57

Аналитические линии редкоземельных элементов и иттрия

Элемент	Длина волны, Å	Мешающие линии, Å
Гадолиний	II 4184,25	Ce 4184,38 (10%) Lu 4184,26 (1%)
	II 3916,59	Ti 3916,48
	II 3768,39	—
	II 3032,84	Ce 3032,73 (3%) Sn 3032,78 (0,1%) As 3032,85 (0,3%)
	II 3034,05	Sn 3034,12 (0,003%) Cr 3034,19 (0,1%) Th 3034,07 (0,1%)
	II 3027,60	Ce 3027,63 (>3%)
	2809,71	Bi 2809,62 (0,3%)
Гольмий	3398,98	Co 3398,81 (1%)
	II 3456,00	Dy 3456,01 (0,1%)
	I 4163,03	La 4163,31 (10%) Gd 4163,11 (0,3%)
	II 3891,02	Ce 3890,99 (~3%)
	II 3888,96	—
Диспрозий	II 3393,59	Mo 3393,65 (3%) Ce 3393,57 (>1%)
	3385,03	Er 3385,09 (>0,001)
	3460,97	Mo 3460,78 (>1%)
	II 3944,70	Ce 3944,84 (~10%) Al 3944,03 (~10%)
	II 3898,54	Ti 3898,49 (>1%) Ce 3898,60 (>10%) La 3898,60 (>0,3%)
	2913,96	—
Европий	II 4129,73	Ce 4205,16 (>1%)
	II 4205,05	—
	II 3819,65	Y 2813,64 (~10%)
	II 2813,95	Ce 2727,69 (>10%)
	II 2727,77	Fe 2727,54
	II 2906,68	Er 2906,50 (~1%)

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 57

Элемент	Длина волны, Å	Мешающие линии, Å
Иттрибий	II 3289,36	Er 2653,73 (1%) Fe 2750,14 Zr 2748,61 (>10%)
	I 3987,98	
	II 2891,39	
	II 2653,74	
	II 2750,48 II 2748,67	
Лантан	II 4333,76	Zr 4333,28 (>10%) Ce 3337,50 (>3%) Ce 3245,17 (~1%) Mn 2610,20 (0,3%)
	II 3337,49	
	II 3245,13	
	II 2610,34	
	II 2893,07	
Лютеций	3281,74	Zr 3281,87 (>10%) Fe 2615,42 (1%) W 2615,44 (1%) Mo 2615,39 (1%) Fe 3376,50 (5%) Yb 2911,52 (>0,3%) Th 2911,32 (>1%) W 2900,51 (10%)
	3312,11	
	II 2615,42	
	3376,50	
	II 2911,39 II 2900,30	
Неодим	II 4303,57	Pr 4303,50 (>0,3%) Zr 4156,24 (~0,1%) Fe 3051,17 Fr 3115,10 (~0,3%) Yb 3115,32 (>0,3%) Sm 3115,04 (>1%)
	II 4156,08	
	II 4284,52	
	II 3051,15	
	II 3115,17	
Прасодим	II 4222,98	Ce 4179,29 (~1%) Ce 3172,30 (>10%) Ti 3168,52 (~0,1%) Ti 3121,60 (>1%)
	II 4179,42	
	II 3964,82	
	II 3172,31	
	II 3168,24 II 3121,57	
Самарий	II 4424,34	Ti 4424,39 Zr 4256,44 (0,03%) Ce 3365,84 (>10%) Dy 3207,10 (>0,1%) Fe 3207,09
	II 4280,78	
	II 4279,68	
	4256,39	
	II 3365,86 II 3207,18	

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 57

Элемент	Длина волны, Å	Мешающие линии, Å
Тербий	I 4326,47 II 3324,40 II 3218,93 II 4278,52 II 3899,20 I 4318,85	Ti 4326,36 (>1%) Fe 3324,54 Ca 3218,94 (>0,3%) Ti 4278,23 (>0,3%) Ca 4318,65
Тулий	II 3131,26 II 3151,02 II 2869,23 II 3462,21	Be 3131,07 Ti 3130,80 Eu 3130,74 и др. Fe 3151,36 Fe 2869,31 Fe 3462,36
Церий	II 4137,65 II 4296,68 II 4391,96 II 3201,71 II 3221,17 II 3063,01	Zr 4296,74 (~3%) Ti 3201,59 (>3%) Sm 3201,79 (>0,3%) Dy 3201,62 (>1%) Cu 3063,41 (>0,3%)
Эрбий	I 4007,97 II 3906,34 3264,78 2910,36 2838,72 2587,03 2587,34	Ti 4008,05 (>3%) Fe 3906,48 Co 3264,84 Zr 2910,25 (0,1%) Gd 2910,53 (>0,3%) Ce 2910,21 (>10%) Sm 2910,27 (>0,3%)
Иттрий	II 4374,94 II 3327,89 II 3242,30 II 3216,70 II 3203,33 II 3195,62 II 2422,19	Mn 4374,95 Ce 3327,90 (>1%) Ti 3241,98 (0,01%) Ti 3195,72 (0,3%)

мезных элементов в пробах рекомендуется пользоваться линиями гадолия $2909,72 \text{ \AA}$ ($<0,003\%$), свободной от наложения линий более распространенных в таких пробах иттрия и церия.

Гольмий. Кларк $0,00017\%$. В спектре, полученном на приборе большой дисперсии, линии гольмия расщепляются на ряд компонент сверхтонкой структуры. При этом чувствительность определения гольмия по линиям $\text{Ho } 3450,00; 3398,98 \text{ и } 4163,03 \text{ \AA}$ достигает $0,001\%$.

Диспрозий. Кларк $0,005\%$. Определение на кварцевом спектрографе из-за многочисленных наложений возможно лишь в отдельных случаях. Для определения на дифракционном спектрографе в ультрафиолетовой области пригодны линии $\text{Dy } 3407,79; 3393,59 \text{ \AA}$ ($>0,001\%$) и $3280,08 \text{ \AA}$ ($0,003\%$). При устранении молекулярных полос (в атмосфере углекислого газа) чувствительность определения диспрозия по линиям $3944,70 \text{ и } 4211,75 \text{ \AA}$ может достигать $0,0005\%$.

Европий. Кларк $0,00013\%$. Определение на кварцевом спектрографе возможно при концентрации $0,01\%$ по одновременному появлению в спектре пробы линий $\text{Eu } 2813,95; 2906,68 \text{ и } 2727,77 \text{ \AA}$. В атмосфере углекислого газа (спектрограф ИСП-51) чувствительность определения по линии $4129,73 \text{ \AA}$ повышается до $0,001\%$, а при определении на дифракционном спектрографе по указанным линиям европий может быть обнаружен при содержании $0,0005\%$.

Иттербий. Кларк $0,00033\%$. По приведенным в табл. 57 линиям иттербий спектральным анализом определяется с большой чувствительностью ($<0,001\%$). Чувствительность его определения на дифракционном спектрографе по линии $3289,36 \text{ \AA}$ составляет $0,00003\%$. Благодаря высокой чувствительности, иттербий (вместе с иттрием) может служить поисковым элементом для редкоземельного оруденения (иттриевой группы).

Лантан. Кларк $0,0029\%$. Определение невысоких концентраций лантана (сотые доли процента в пробах горных пород) может быть выполнено на кварцевом спектрографе по линиям $3245,13 \text{ и } 3337,49 \text{ \AA}$ с чувствительностью около $0,01\%$. На дифракционном спектрографе чувствительность определения лантана по линиям $4333,74 \text{ и } 3988,51 \text{ \AA}$ увеличивается до $0,0003\%$. Относительно большая распространенность лантана при высокой чувствительности его обнаружения может быть использована при поисках редкоземельного оруденения (церковой группы).

Лютеций. Кларк $0,00008\%$. Наиболее интенсивная линия лютеция $2615,42 \text{ \AA}$ появляется в спектре, регистрируемом на кварцевом спектрографе при содержании в пробе этого элемента около $0,001\%$. При этом нужно учитывать, что кроме мешающей линии железа $2615,42 \text{ \AA}$ определению препятствует компонента молекулярной полосы SiO . На дифракционном спектрографе чувствительность

определения лютеция по указанной линии составляет около 0,0001%, по контрольной линии 2963,32 Å — около 0,001%.

Неодим. Кларк 0,0037%. При больших содержаниях кальция в пробах самая чувствительная линия неодима 4303,57 Å маскируется фоном интенсивной линии кальция 4302,53 Å. Определению по этой линии мешает и линия празеодима 4303,59 Å. При подавлении полос цинка рационально пользоваться линией 4156,08 Å, которая свободна от наложения линий кальция. В спектре, полученном на дифракционном спектрографе, указанные линии появляются при содержании неодима в пробах около 0,003%.

Празеодим. Кларк 0,0009%. Наиболее интенсивные линии празеодима расположены в видимой области, в ультрафиолетовой его линии мало чувствительны. Чувствительные линии празеодима 4222,98 и 4225,33 Å появляются в спектре, регистрируемом на дифракционном спектрографе при содержании его в пробе около 0,003%. При большой дисперсии (1 Å/мм) у многих линий празеодима выявляется сверхтонкая структура.

Самарий. Кларк 0,0008%. Сложный спектр и малоинтенсивные линии, перекрываемые линиями многих элементов, затрудняют определение самария на кварцевом спектрографе.

При работе на дифракционном спектрографе рекомендуется использовать линии 4424,34 (~0,003%) и 4329,02 Å (~0,01%), в ультрафиолетовой области — линии 3218,61 и 3152,09 Å. По данным Н. В. Арнаутова и др. [1965], чувствительность определения по линии 4280,78 несколько выше ($\geq 0,001\%$), чем по линии 4256,39 (~0,003%).

Тербий. Кларк 0,00043%. При использовании дифракционного спектрографа наиболее интенсивные линии 4326,47 и 3324,40 Å могут быть обнаружены в спектре при содержании тербия в пробе около 0,003%.

Тулий. Кларк 0,000027%. Наиболее интенсивная линия тулия 3131,26 Å перекрывается интенсивными линиями ванадия, бериллия, вольфрама, титана, циркония и некоторых редкоземельных элементов, поэтому применение кварцевого спектрографа для определения по ней малых концентраций его нецелесообразно. Однозначное определение тулия даже с помощью дифракционного спектрографа затруднительно. Только при дисперсии 1—2 Å/мм становится возможным отделение этой линии от линий большинства мешающих элементов. Чувствительность определения тулия в этом случае может составить 0,0003%. В пробах с повышенным содержанием редких земель и при указанной дисперсии могут мешать определению по линии Tu 3131,26 Å близкорасположенные слабые линии других редкоземельных элементов. Контрольными в этом случае могут быть линии тулия 3151,02 (~0,0003%); 2869,23 Å (<0,001%) и некоторые другие.

Церий. Кларк 0,007%. На всех элементах с многолинейчатым спектром церий содержит самое большое число известных линий — 5755 [Смирнов, Стриганов, Христовский, 1952], по относительно слабой интенсивности. Чувствительность анализа с использованием кварцевого спектрографа, как правило, недостаточна для обнаружения элемента в горных породах.

Наиболее интенсивная линия 4137,65 Å появляется в спектре (дифракционный спектрограф ДФС-13) при содержании церия в пробе около 0,003%, а линии 3201,71 и 3221,17 Å регистрируются при содержании его около 0,01%.

Эрбий. Кларк 0,00033%. Определение малых содержаний с использованием спектрографа средней дисперсии маловероятно. На дифракционном спектрографе определению эрбия по линиям 2910,36; 3906,34 и 4151,10 Å можно проводить начиная с 0,001%.

Иттрий. Кларк 0,0029%. Наиболее чувствительные линии — 3327,89; 3242,28 Å и другие — нередко обнаруживаются в спектре проб горных пород. Чувствительность определения иттрия по указанным линиям (кварцевый спектрограф) составляет около 0,001%. Чувствительность определения на дифракционном спектрографе по наиболее интенсивным линиям иттрия, приведенным в табл. 57, увеличивается до 0,0001%. Однако и при большой дисперсии прибора, особенно при анализе титановых минералов, следует учитывать мешающие линии титана.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, ТРЕБУЮЩИХ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРИЕМОМ АНАЛИЗА

Золото (кларк $4,3 \cdot 10^{-7}\%$) тесно связано с гранитоидами умеренно кислого и кислого состава, реже с породами другого типа. Отмечается преимущественная связь его с пегматитовыми гранитоидами (0,1—1,1 *wt*). Золото может концентрироваться в зоне вторичного сульфидного обогащения в ассоциации с халькозитом и ковеллитом, в пределах железной шляпы и зоны выщелачивания. Самородное золото чаще всего ассоциирует с пиритом, арсенопиритом, блеклыми рудами, халькопиритом, реже с галенитом, пирротитом, молибденитом и другими сульфидами. Химическая устойчивость и высокий удельный вес золота обуславливают образование россыпных месторождений.

Золото может далеко переноситься от источника сноса и давать повышенные концентрации в аллювиальных отложениях. В этих случаях поиски его ведут шлиховым методом. Не всегда рассеянное золото удаляется шлиховым анализом (сульфидные руды, дисперсное самородное золото). Кроме того, в гипергенных условиях оно может находиться в виде химических соединений и продуктов сорбции, а также в коллоидной форме. В растворимой форме оно поглощается почвами или усваивается растениями. Практический интерес

для поисков представляет содержание золота в ореоле рассеяния начиная с $0,01-0,05 \text{ z/m}$, [$(1 \div 5) \cdot 10^{-6} \%$].

Прямое спектроаналитическое определение золота по наиболее интенсивным его линиям I 2675,95 и I 2427,95 Å может быть выполнено с чувствительностью около 0,0001%, поэтому прямой спектральный анализ редко применяется при поисках месторождений золота.

Для достижения необходимой чувствительности определения ($1 \div 3$) · $10^{-6} \%$ используют методы предварительного обогащения пробы: 1) химико-адсорбционный метод, при котором проба весом до 20 г обрабатывается царской водкой, после чего золото из раствора адсорбируется активированным углем, озоляется и анализируется обычными спектроаналитическими приемами [Сафронов, Поликарповичи, Утгоф, 1958]; 2) обработка пробы царской водкой с последующим выделением золота из раствора электролизом на угольном электроде [Гершман, Губанов, 1963]; 3) использование двойной дуги с добавлением флюса, способствующего поступлению золота на увеличенной навески в дуговой разряд [Григорьева, Квятковский, 1963]. Для определения низких содержаний золота используют также сочетание пробирного обогащения и спектрального анализа [Методы анализа. . ., 1960].

В табл. 58 приведены некоторые наложения мешающих линий на наиболее интенсивные линии золота.

ТАБЛИЦА 58
Аналитические линии золота и линии элементов, мешающих определению, Å

Au I 2675,95	Au I 2427,95	Au I 3122,78
W 2675,87 (1%)	Pt 2428,04 (1%)	V 3122,90
Co 2675,98 (1%)	Sr 2428,10 (1%)	Ti 3123,07 (0,1%)
Ta 2675,90	Ta 2427,64	Cr 3122,60
Молекулярный спектр SiO	Молекулярный спектр SiO	Fe 3122,30

Повышенные концентрации золота могут быть определены по линиям II 2748,26; I2700,89 и II2352,65. По данным С. К. Калыгина и Э. Е. Файна [1962], чувствительность определения золота по линии 2675,95 Å на дифракционном спектрографе при испарении пробы в атмосфере аргона составляет 0,00001%.

Группа платины (платина, осмий, палладий, платина, родий, рутений). Платина и элементы платиновой группы геохимически связаны с ультраосновными и основными породами. При этом платина в ассоциации с иридием и осмием наиболее тесно связана с дунитами и перидотитами, а платина и палладий с основными породами.

Среднее содержание этих элементов в литосфере заключено в пределах $n \cdot 10^{-6} \div n \cdot 10^{-7} \%$. Прямое спектроаналитическое определение элементов платиновой группы даже при наиболее благоприятных условиях (дифракционный спектрограф, оптимальные

условия возбуждения спектра) не обеспечивает необходимой чувствительности для обнаружения этих элементов. Для повышения чувствительности определения элементов группы платины необходимо производить предварительное концентрирование их пробы химическим методом [Недлер, 1936; Методы анализа. . ., 1960].

Р. С. Рубинович, Р. Я. Эпштейн и О. Н. Сошальская [1963] предложили спектроаналитический (количественный) метод определения платины, палладия и золота с выделением анализируемых металлов после обработки пробы кислотами на подобранных или адсорбентах. Чувствительность определения составляет при этом $3 \cdot 10^{-7}\%$ из навески, равной 10 г. С. Л. Терехович, Э. Е. Файн и К. Е. Егизбаева [Спектрографическое определение. . ., 1966] увеличили чувствительность прямого определения палладия и родия до сотых долей процента, иридия и рутения — до десятых, платины и осмия — до пяти десятых. Фотографирование спектров они проводили с помощью спектрографа ДФС-13 во втором порядке (решетка 1200 штр./мм) при испарении пробы, смешанной в отношении 1:3 с буферным веществом (угольный порошок и углекислый стронций), из канала угольного электрода (анода) в дуговом разряде постоянного тока. При этом в случае определения осмия из отдельной навески и испарения из камерного электрода чувствительность обнаружения этого элемента повышается до $2 \cdot 10^{-6}\%$.

В качестве внутреннего стандарта при количественных определениях используется рутений или цирконий, вводимые в буферную смесь (для осмия при фракционном испарении из большой навески внутренним стандартом может быть ртуть). В табл. 59 приведены степени селективного испарения элементов в дуге постоянного тока [Ahrens, Taylor, 1961].

ТАБЛИЦА 59
Фракционирование испарения элементов платиновой группы

Интервалы времени, сек	Элементы, в порядке их испарения
0—20	Pb Ag
25—45	Pb Ag Au
50—70	Ag Au Pd
75—95	— Pd Ru Rh Pt
100—120	Pd Ru Rh Pt Ir
125—145	Ru Rh Pt Ir Os
150—170	Rh Pt Ir Os

Как видно из приведенной таблицы, элементы платиновой группы при введении их в разряд из канала электрода дуги постоянного тока характеризуются различной скоростью испарения. Этот фактор служит часто основой для отделения этих элементов друг от друга при анализе.

В табл. 60 приведены аналитические линии элементов платиновой группы и линии элементов, мешающих определению.

ТАБЛИЦА 60
Аналитические линии элементов платиновой группы

Элемент	Длина волны, Å	Мешающие линии, Å
Иридий	I 3220,77	Mo 3220,85 (~0,05%) Rh 3220,78 (>10%) Pb 3220,54 (~1%) Pt 3220,78
	I 2024,79	V 2024,64 (~0,1%)
	I 3068,89	Cu 3068,91 (~1%)
	I 2363,04	
	I 2602,04	
	I 2543,97	Fe 2543,92 (5%) Ru 2543,94
Осмий	I 2909,06	Cr 2909,05 (~0,3%) Ru 2909,22 (1%) V 2908,81 (~0,03%) Fe 2908,86
	I 3058,66	Ir 3058,65 (>1%) Ru 3058,79 (~3%) Ru 3058,66 (~3%) Mo 3058,59 (>1%) Fe 3059,09
	I 2838,63	Cr 2838,78 Ni 2838,95 Ru 2838,85
Палладий	I 3421,24	Cr 3421,21 (~0,1%) Ni 3421,34 (~0,5%)
	I 3242,70	Ni 3243,06 (~0,1%) Ti 3241,98 (~0,1%) Fe 3242,27
	I 3027,92	
	I 2922,49	
Платина	I 2659,45	При содержаниях Al больше 1% определению мешает фон в области 2660 Å Ru 2659,62 (~0,3%)
	I 3064,71	Ni 3064,62 (~0,03%) Ru 3064,84 (~0,1%) Al 3064,30 (~10%)
	I 2830,30	Ir 2830,17 (~1%)
	I 2929,79	Fe 2929,62
	I 2646,89 I 2650,86	Ti 2646,64 (~0,03%)

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 60

Элемент	Длина волны, Å	Меншающие линии, Å
Родий	I 3434,89	Ir 3434,76 (~0,3%) Ru 3435,19 (~0,5%)
	I 3396,85	Fe 3396,99
	I 3474,78	Co 3474,02 (~0,03%)
	I 3263,14	
	I 2968,76	
Рутений	I 3436,74	Ni 3437,28 (~0,1%) Fe 3437,05 (>1%) Ir 3437,01 (~1%) Cu 3436,54 (>1%)
	I 3498,94	Rh 3498,73 (~1%) Os 3498,54 (>0,1%)
	I 3417,35	Co 3417,15
	I 2810,55	
	I 2810,03	

Некоторые замечания по определению отдельных элементов платиновой группы с учетом данных ряда работ приведены ниже [Спектрографическое определение... , 1966; Калинин, Файн, 1962].

Ридий. Кларк $10^{-7}\%$. Прямое определение по наиболее интенсивной линии Ir 3220,77 Å на дифракционном спектрографе возможно начиная с концентрации 0,0005%. Кроме указанных в табл. 60 для анализа могут быть использованы линии Ir 3133,32 и 2502,98 Å.

Осмий. Кларк $5 \cdot 10^{-6}\%$. Определению по наиболее интенсивным линиям 2909,06 и 3058,66 Å может мешать наложение линий хрома, железа и молибдена.

Для определения малых содержаний ($n \cdot 10^{-6}\%$) в процессе испарения из камерного электрода с независимым подогревом осмий переводят в легколетучие кислородные соединения добавлением буферной смеси $[\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 + \text{PbO}_2]$ в соотношении 1 : 5 и 0,003% ртути (внутренний стандарт). Проба разбавляется буферной смесью в отношении 1 : 9. Для анализа используются спектрографы ДФС-8, ДФС-13 (дисперсия 6 и 4 Å/мм). Количественное определение осмия производится по аналитической паре Os 3058,56 — Hg 2536,52 Å. Определение повышенных концентраций осмия (более 0,0005%) ведется в обычных угольных электродах; буферная смесь — окись свинца и окись железа (1 : 4) с добавлением 0,3% внутреннего стандарта — всмута.

Палладий. Кларк $1,3 \cdot 10^{-6}\%$. Наиболее чувствительная линия палладия 3404,58 Å при работе на кварцевом спектрографе перекрывается линией железа 3404,36 Å и квантом молекулярной полосы

СН 3404,8 Å. При использовании спектрографа ДФС-13 чувствительность определения палладия по этой линии менее 0,0001%. Для определения повышенных концентраций палладия на дифракционном спектрографе могут быть рекомендованы линии 3065,30 и 3142,81 Å.

Платина. Кларк $5 \cdot 10^{-7}\%$. Определению по наиболее чувствительной линии 3064,71 Å мешает линия никеля 3064,62 Å. Чувствительность определения платины на дифракционном спектрографе (4–6 Å/мм) по этой линии составляет 0,0003%, по линии 2997,97 Å — 0,001%.

Родий. Кларк $1,1 \cdot 10^{-7}\%$. Чувствительность определения родия с использованием дифракционного спектрографа (дисперсия 4–6 Å/мм) по наиболее чувствительной его линии 3434,89 Å составляет 0,0001%. В этих условиях при анализе может быть использована также достаточно чувствительная линия родия 3396,85 Å, которая разделяется от мешающей линии железа 3396,99 Å.

Рутений. Кларк $5 \cdot 10^{-7}\%$. Наиболее интенсивная линия 3476,74 Å (дифракционный спектрограф) появляется в спектре при содержании рутения в пробе около 0,0003%. При работе с дифракционным спектрографом может быть использована интенсивная линия рутения 3428,31 Å (разделяется от мешающей линии железа 3428,20 Å).

Бор. Кларк бора 0,0012%. Элемент связан с кислыми гранитными магмами и может концентрироваться в пегматитах и скарнах. В экзогенных условиях концентрируется в виде боратов вместе с солями натрия и магния. Повышенные содержания бора относительно кларка могут наблюдаться в глинах.

Практическое значение имеют бораты — бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ашарит MgHBO_3 , борацит $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{14}\text{Cl}_2$, гидроборацит $\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, силикаты (которые иногда образуют промышленное скопление в скарновых зонах некоторых железорудных и полиметаллических месторождений), датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ и людвигит $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Fe}(\text{BO}_3)_2$.

Чувствительность определения бора для многих методов анализа лежит в пределах от 0,0001 до 0,001% (в изверженных горных породах). Многие силикатные минералы содержат бор примерно в этих же концентрациях.

Спектроаналитическое определение бора представляет интерес не только при поисках месторождений бора, но и при попутных поисках полиметаллических и железорудных месторождений, а также и в тех случаях, когда бор является элементом-индикатором ряда других рудопроявлений.

Наиболее чувствительные линии бора I 2497,72 Å и I 2496,77 Å, как правило, присутствуют в спектре угольных электродов начиная от концентраций порядка тысячных долей процента и выше. Для определения малых концентраций бора необходимо применять электроды высокой чистоты (безборовые угольные) или медные, так как очистка обычных спектральных электродов (углей) даже при 2700° С не

достигает цели. Эталоны для анализа могут быть приготовлены из турмалина путем введения его в известных соотношениях в свободный от бора полевой шпат.

На дифракционном спектрографе чувствительность определения бора по указанным линиям составляет десятитысячные доли процента. В коротковолновой части спектра находятся другие относительно интенсивные линии бора ($1\ 2089,57$; $2088,84\ \text{Å}$ и др.), которые могут быть использованы при наличии фотопластинок, чувствительных для этой области спектра.

Определению бора по линии $2497,73\ \text{Å}$ может мешать молекулярная полоса SiO $2500\ \text{Å}$. Наложение линий других элементов приведено в табл. 61.

ТАБЛИЦА 61
Аналитические линии бора и линии элементов, мешающих определению

λ 2497,73	λ 2496,78
V 2498,04 ($\sim 1\%$)	Fe 2496,99 ($> 3\%$)
Mo 2497,86 ($> 1\%$)	Sn 2496,76 ($> 1\%$)
Fe II 2497,82 ($> 5\%$)	Fe 2496,53 ($> 1\%$)
Sn 2497,72 ($> 1\%$)	Cr 2496,31 ($> 1\%$)
Fe 2497,72 ($> 5\%$)	
Co 2497,50 ($> 1\%$)	

Фтор. Среднее содержание фтора в земной коре $0,066\%$. Он входит в состав ряда минералов, из которых наиболее распространен флюорит CaF_2 . Фтор может концентрироваться в слюдах и полевых шпатах, ассоциировать с гранитами, нефелиновыми спенитами, пегматитами и грейзенами. В гидротермальных жилах ассоциирует с кварцем, баритом. Флюорит образует и самостоятельные месторождения.

Несмотря на относительную распространенность фтора (флюорита), обнаружить его спектральным анализом не всегда удается. Это объясняется тем, что дуговой разряд не обеспечивает оптимальных условий для возбуждения спектральных линий галлоидов вообще, и в частности линий фтора.

Фтор обычно определяется по молекулярным спектрам его соединений [Новохатский, Калинин, 1953 и др.]. Этот метод находит практическое применение при поисках флюоритовых месторождений. Анализ ведется по интенсивной полосе CaF с резким кантом $5291,0\ \text{Å}$. Полоса появляется на спектрограммах при содержании фтора в пробах около $0,05-0,1\%$. Более высокая чувствительность определения фтора по молекулярным полосам CaF обеспечивается при визуальном их наблюдении.

Для определения фтора И. И. Смоляк использовал в качестве источника возбуждения спектра дугу переменного тока сплюсн

16 а. Анализируемые пробы испаряются из капала угольного электрода диаметром 4 мм при глубине 4 и толщине стенок 1 мм. Для повышения интенсивности полос CaF и увеличения чувствительности определений в верхний электрод вводится кальцит, не содержащий фтора. Для этого на угольном электроде диаметром 6 мм и длиной 150 мм пожовочным полотном выпиливается паз глубиной около 4 мм. Его заполняют кальцитом, после чего уголь смачивается водой и высушивается. Положительные результаты дает также применение верхнего электрода, приготовленного путем спрессовки смеси угольного порошка с 30% кальцита. Электрод, изготовленный таким образом, используется для большого количества определений. Чувствительность визуального определения флюорита по полосе CaF составляет около 0,001%. Поступление в дуговой разряд кальция, влияющего на интенсивность спектра (CaF), контролируется по яркости полосы CaO 5473,0 Å.

Приближенно-количественное определение содержания флюорита производится сравнением с эталоном по появлению и усилению полос молекулярного спектра CaF 5291,0; 5830,0; 6064,4 и 6265 Å. Для визуального наблюдения спектра может быть использован кварцевый спектрограф с окуляром (лупой) в фокальной плоскости, стилоскоп, стилометр (СТ-7), фотоэлектрический стилометр ФЭС-1 (может быть и с регистрацией), спектрограф СТЭ-1 (стеклянная оптика).

Определению фтора по полосам CaF может мешать наложение полос некоторых соединений (табл. 62).

Для определения фтора используют также полосу молекулярного спектра SrF с кантом 5772,0 Å, чувствительность определения по которой того же порядка, что и при анализе по полосе CaF.

Хлор. Определение хлора при спектральном анализе порошковых проб может проводиться по молекулярным полосам спектра CaCl. Длина волны кантов полосы соответствует 6211,6 и 5934,0 Å. При этом по полосе 5934,0 Å удобно определять небольшие концентрации хлора. Для регистрации молекулярного спектра CaCl в пробу, как и при определении фтора, дополнительно вводится кальций, если она бедна им. При этом чаще всего используется двойной электрод, в нижнюю часть которого помещается проба, смешанная с кальцием, а в верхнюю кальций [Abrens, Taylor, 1961]. При зажигании электрической дуги дуговой промежуток заполняется атомами кальция. Нижняя часть электрода разогревается и хлор через небольшое отверстие поступает в зону разряда, где после взаимодействия с атомами кальция образуется CaCl. При силе тока, равной 20—25 а, полоса CaCl 5934 Å появляется после 2 сек

ТАБЛИЦА 62
Молекулярные полосы соединений, мешающих определению фтора

CaF 5291,0 к	CaF 5830,0 ф
BaO 5349,7 к CN 5354,1 к MnO 5359,4 к	CuO 5832,7 CN 5858,2 BaO 5864,3 MnO 5859,6

горения дуги и наблюдается в течение 6—10 сек. Фотографирование спектров в этом случае может проводиться на стеклянном спектрографе с помощью фотопластинок УФШ-ОРТО, выпускаемых экспериментальной лабораторией НИКФИ, и на других специальных фотопластинках.

Углерод концентрируется в осадочных породах, где он находится в виде карбонатов, графита или гидрокарбонатов. Обычно углерод определяют при введении пробы в разряд из отверстия в металлическом электроде или вдувании в разряд электрической дуги между металлическими электродами. При этом чаще всего используется искровой способ возбуждения спектра.

Идентифицировать углерод можно, пользуясь головным кантом полосатого спектра CN 3883 Å (потенциал возбуждения которого равен 3,2 в). При дуговом способе возбуждения испарение из катода характеризуется большей интенсивностью полосатого спектра CN, чем испарение из анода.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТОЧНОСТИ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ТОЧНОСТИ

Учитывая многообразие процессов, влияющих на интенсивность спектральной линии, зависимость интенсивности от концентрации элемента в пробе можно представить в форме

$$I = f(C, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n), \quad (37)$$

где α_i — параметры, величина которых определяется действием различных факторов, влияющих на интенсивность линии. К таким факторам относятся, например:

- а) общий химический состав пробы и форма химической связи определяемого элемента;
- б) неоднородность пробы, характер распределения в ней элементов;
- в) подготовка проб к анализу;
- г) способ введения материала в разряд;
- д) режим источника возбуждения спектра;
- е) условия регистрации спектра и расчет результатов измерений.

В результате действия различных факторов на измерения, проводимые при спектральном анализе, возникают ошибки, которые, в известной мере условно, можно разделить на две основные группы:

- а) случайные, определяемые различными неконтролируемыми вариациями условий анализа;
- б) систематические, обусловленные какой-либо постоянно действующей причиной и приводящие к систематическому завышению или занижению результатов анализа.

Такое разделение ошибок позволяет руководствоваться следующими положениями. Случайные ошибки практически неустраняемы, но величина их зависит от стандартизации и совершенствования операций анализа. Систематические ошибки можно устранить изменением методики проведения анализа.

Причинами систематических ошибок служат закономерные, неизбежные изменения параметров α_i при переходе от одних условий анализа к другим или от одного типа проб к другому и несовершенство методики анализа, не учитывающей эти изменения. Таковы,

например, ошибки, связанные с влиянием химического состава проб на интенсивность линий. При приближенно-количественном спектральном анализе причинами систематических ошибок может быть недостаточное число эталонов, используемых при анализе, а также несоответствие истинного содержания с серединой интервала концентраций.

Отсутствие систематических или методических ошибок служит признаком правильности методики анализа. Но применяя правильную методику, аналитик не гарантирован от получения неверных результатов. Вследствие статистических флуктуаций параметров α , на различных этапах анализа возникают случайные ошибки, величина которых, характеризующая стабильность условий анализа, определяет воспроизводимость методики. Уменьшение их требует снижения уровня шума или случайных помех на всех этапах анализа.

§ 2. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ

Повышение качества работы аналитической лаборатории связано с решением ряда задач, из которых наиболее важными являются:

- 1) оценка величины случайных и систематических ошибок;
- 2) поискание оптимальных условий определения, при которых систематические ошибки отсутствуют или исключаются, а случайные достигают наименьшей, но рациональной в отношении скорости выполнения анализов величины.

Текущий контроль точности определений

Обоснование и обосложение способов решения этих задач можно найти в работах по применению математической статистики к анализу вещества и руководствах по спектральному анализу [Налпмов, 1960; Doerffell, 1962; Лопчих, Мешалкин, 1964 и др.]. Мы ограничимся только кратким описанием некоторых приемов, используемых с этой целью.

Величина случайных ошибок анализа зависит от степени рассеяния значений параметров в формуле (37). Мерой рассеяния случайной величины в математической статистике служит генеральная дисперсия

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum (x_i - \mu)^2. \quad (38)$$

При проведении измерений в практике, когда число их n ограничено, пользуются выборочной дисперсией

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2 = \sum_i x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}, \quad (39)$$

причем $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$; а $n-1$ определяет число степеней свободы.

Выборочная дисперсия определяет рассеяние величин только с некоторым приближением и тем точнее, чем больше степеней свободы. За меру точности или воспроизводимости измерений принимают среднеквадратичное отклонение (или среднеквадратичную ошибку), равное положительному значению квадратного корня из дисперсии σ_x^2 или S_x^2 :

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (40)$$

Квадратичное отклонение или ошибка, выраженная в процентах от среднего значения случайной величины, называется коэффициентом вариации

$$v_x = \frac{S_x}{\bar{x}} \cdot 100, \%. \quad (41)$$

Важным свойством дисперсии является ее аддитивность. Если x и y независимые случайные величины, то дисперсия суммы равна дисперсии каждой из слагаемых величин:

$$\sigma^2(x+y) = \sigma^2(x) + \sigma^2(y).$$

Из этого свойства следует закон сложения случайных ошибок:

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2}. \quad (42)$$

Аддитивность дисперсии используется в дисперсионном анализе, позволяющем находить компоненты дисперсии и устанавливать факторы, оказывающие наибольшее влияние на рассеяние результатов измерений.

Указанные способы оценки точности позволяют судить об ошибках отдельных измерений. Если результат выдается как среднее из нескольких определений, то ошибка среднего

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{S_x^2}{n}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}. \quad (43)$$

Например, увеличение числа измерений до четырех повышает точность в два раза и т. д. Поэтому в ряде случаев имеет смысл увеличивать число параллельных определений до разумного предела и повышать точность измерений. Таким образом, ускоренные приближенно-количественные методики анализа при решении определенного рода задач за счет экспрессности и меньшей стоимости анализа позволяют получить необходимую для практики точность измерений. Совершенно очевидно, что все эти соображения относятся лишь к измерениям, при которых точность результатов целиком определяется случайной ошибкой. Для полной характеристики рассеяния случайной величины недостаточно знать величину квадратичной ошибки, так как, оценив дисперсию, мы еще не можем характеризовать этим надежность методики измерений.

Для характеристики методики анализа необходимо как оценить величину случайной ошибки (или доверительный интервал), так и величину определенной величины доверительной вероятности (или статистической уверенности). Поясним это на примере. Если известно истинное значение измеряемой величины x , ее средне арифметическое значение, получаемое в результате измерений \bar{x} , а погрешность измерения σ , то вероятность того, что результат измерения отличается от истинного значения на величину не большую, чем $k\sigma$, можно записать в следующем виде:

$$p(\bar{x} - k\sigma < x < \bar{x} + k\sigma) = \alpha.$$

Вероятность α носит название доверительной вероятности, или коэффициента надежности, а интервал значений $\bar{x} \pm k\sigma$ называется доверительным интервалом, или областью рассеяния. В противоположность σ , которая, как характеристика способа измерения, ничего не говорит об отдельном измерении, доверительный интервал может при заданном α характеризовать надежность результатов анализа. Например, если принято, что доверительная вероятность $\alpha = 0,95$, то $k = 2$ и результат какого-либо измерения x будет считаться удовлетворяющим допустимым требованиям, если он находится в доверительном интервале, равном $\bar{x} \pm 2\sigma$.

Простейший способ оценки точности определений в спектральной лаборатории сводится к нахождению квадратичного отклонения для групп или серий анализов. С этой целью многократно (20—30 раз) регистрируют спектры параллельных навесок одной и той же пробы и, выполнив расчеты, вычисляют квадратичную ошибку S_x или коэффициент вариации v_x .

Эта величина представляет собой сумму случайных ошибок, обусловленных флуктуациями параметров на различных этапах анализа. Характеризуя воспроизводимость процесса анализа, она еще не является объективной мерой точности методики. В ее состав не входят ошибки, вызываемые действием факторов, медленно изменяющихся во времени. Такого рода вариации можно учесть, которая процесс анализа в течение более или менее длительного времени и применяя дисперсионный анализ по схеме, приведенной в работе В. В. Налимова [1969]. Такой прием был использован в ЦНИГРИ для проверки точности методик определения вольфрама. Схема дисперсионного анализа давала возможность вычитать общую ошибку методики и ее составляющие $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, характеризующие соответственно точность аналитического процесса, временную ошибку и ошибку, связанную с влиянием случайных изменений химического состава проб.

Результаты исследования при характеристике точности определения вольфрама приведены в табл. 63 (Беренштейн и др., 1961). Полученные ошибки показали, что если коэффициент вариации для самого аналитического процесса лежит в пределах 6—14%, то в целом для методики он возрастает до 20—50%. Таким образом,

ТАБЛИЦА 63

Характеристика точности спектральных и химических методов определения содержания в рудах

Методика	Ошибки (коэффициент вариации), %					Число анализов в день
	σ_1	σ_2	σ_3	σ	Систематическая	
Спектральный анализ Методика №1 (Иргпиредмет)	12,0	18,9	—	22,2	7,2	15—20
	12,4	16,4	17,3	27,0	11,2	
Методика №2 (Красноярское ГУ)	8,1	16,5	22,9	29,0	-16,6	20—25
	7,6	9,0	49,0	49,5	-8,9	
Методика №3 (ВИМС)	13,8	8,4	25,3	28,6	11,8	10—12
	6,4	10,0	17,7	21,0	-1,5	
Методика №3 (ИОНХ АН УССР)	19,5	—	10,7	22,6	10,0	10—12
	9,0	—	29,0	30,0	7,7	
Методика №4 (ЦНИГРИ)	11,2	19,0	—	22,0	12,1	6—8
	7,4	9,9	22,4	25,5	-8,8	
Методика №3 (ЦНИГРИ)	5,0	18,5	—	19,0	6,8	15—20
	16,0	—	25,0	30,0	2,0	
Химический анализ						
Фотокolorиметрический метод (ЦНИГРИ)	9,7	—	13,2	16,0	-9,0	6
	3,3	17,4	—	18,8	-29,0	
Химическое определение (Иргпиредмет)	16,5	—	—	16,5	-21,0	6
	14,5	—	16,5	20,0	-6,6	
Химическое определение (Киевский геол. трест)	12,8	37,6	—	39,0	4,1	6
	7,2	33,6	39,2	52,0	10,0	

Примечание. В числителе приведены значения для синтетических проб, в знаменателе — для рудных.

оценка точности по результатам одного опыта (одной пластинки) далеко не достаточна. Одновременно были выявлены преимущества и недостатки отдельных методик. Как следует из табл. 63, количественный спектральный анализ горных пород не уступает по точности химическому, значительно превосходя его по скорости выполнения определений и производительности.

Дисперсионный анализ требует, как правило, постановки специальных опытов с большим количеством измерений. В аналитической лаборатории, выполняющей массовые определения, желательно иметь упрощенные способы оценки качества методик, позволяющих обрабатывать статистический материал, получаемый при текущей аналитической работе. Один из таких способов основан на расчете

расхождений d_i — результатов параллельных анализов одних и тех же проб. В этом случае воспроизводимость оценивается с помощью формулы

$$S = \sqrt{\frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n d_i^2}. \quad (44)$$

Для того чтобы результаты анализа параллельных проб были независимыми, навески должны быть отобраны предварительно, до передачи их аналитику, и зашифрованы по системе случайных чисел.

Систематические или методические ошибки выявляют, анализируя образцы с известным содержанием определяемой компоненты C . Образцы подвергают многократному анализу и находят среднее значение концентрации \bar{x} из n параллельных определений. Затем решают вопрос, является ли расхождение $(\bar{x}-C)$ случайным, или оно обусловлено наличием систематической ошибки. Доверительные пределы рассеяния случайной величины при небольшом числе измерений n устанавливаются с помощью коэффициента Стьюдента [Налимов, 1960].

Если принять доверительную вероятность, равной 0,95, то при случайном характере расхождения $\bar{x}-C$ выполняется условие

$$\frac{\bar{x}-C}{\frac{S_x}{\sqrt{n}}} = t' < t_{0,95},$$

где $t_{0,95}$ устанавливается из таблиц. В противном случае можно утверждать, что имеет место систематическое расхождение. Порядок выполнения расчета показан в табл. 64 на примере определения лития в стандартном образце, содержащем 0,98% оксид лития.

При расчете получено, что

$$\frac{\bar{x}-C}{\frac{S_x}{\sqrt{n}}} = 0,6 < 2,26,$$

а следовательно, наблюдаемое различие среднего результата (0,94%) от истинного (0,98%) объясняется случайными погрешностями.

Часто возникает необходимость сравнить результаты приближенно-количественных определений с данными различных количественных методов (химическим, спектрографическим и др.).

В этом случае может быть использован прием, предложенный С. В. Лонцихом и Л. Д. Мешалкиным [1964] для оценки результатов приближенно-количественных определений (гл. V, § 7). Рекомендуемый прием основан на том, что при обработке наблюдений случайных величин в статистике применяют группирование результатов измерений. В основу группирования, как уже указывалось, были положены шкалы постоянной кратности, т. е. шкалы, кратность

ТАБЛИЦА 64
Оценка правильности определения лития в стандартном образце (0,98 Li₂O)

Найдено Li ₂ O, %	$x_i - C$	$(x_i - C)^2$
0,98	0,00	0
0,80	0,18	0,0324
1,00	0,02	0,0004
0,97	0,01	0,0001
0,98	0,00	0
0,88	0,10	0,0100
0,85	0,13	0,0170
0,89	0,09	0,0081
0,98	0,00	0
1,05	0,07	0,0049
$\bar{x} = 0,94$	$\bar{x} - C = 0,04$	$\sum (x_i - C)^2 = 0,3645$

$$\text{Вычисление: } \frac{1}{\sqrt{n}} S_x = \sqrt{\frac{0,3645}{10 \cdot 9}} = 0,064;$$

$$t = \frac{\bar{x} - C}{\frac{1}{\sqrt{n}} S_x} = \frac{0,04}{0,064} = 0,6; \quad t_{0,95}(n=10) = 2,26$$

которых $C = \frac{k}{\sqrt{10}}$, где k — целое число, большее или равное единице. Использование для группировки таких шкал соответствует сохранению постоянной величины логарифма отношения концентраций определяемых элементов, и ошибки анализа, выраженные в единицах интервалов концентраций шкал постоянной кратности, описываются с помощью приближенного нормального распределения. Следовательно, при оценке результатов анализа, сгруппированных по шкалам постоянной кратности, могут быть применены все статистические критерии, разработанные для нормального распределения.

Известно также, что шаг группировки выбирается с учетом дисперсии наблюдаемой случайной величины σ^2 [Митропольский, 1961]. При этом, если шаг группировки h мал по сравнению с σ , то группировка в среднем не влияет на оценку математического ожидания наблюдаемой случайной величины и приводит лишь к некоторому увеличению оценки для дисперсии. Последнее учитывается с помощью поправки Шешарда, равной $h^2/12$, которую обычно вычитают из оценки, полученной для дисперсии. Такой подход «в среднем» может быть применим, если группировка не приводит к значительному смещению в оценке ошибок.

Л. Д. Мешалкин оценил порядок смещения математического ожидания в зависимости от шага группировки. Он показал, что этим смещением можно пренебречь, даже при сравнительно грубой группировке, когда интервал ее не превышает σ . При этом абсолют-

$$z \approx 0,116^{\circ} \text{C}^{-1}$$

Таблицы для группировки смещений и абсолютных, а относительных величин, т. е. $\beta = \frac{\mu}{\sigma}$. Из выражения (15) получим, что для нормального распределения при $h = 1/\sqrt{2} |\beta| = 0,0707$, а при $k = \sigma/|\beta| = 0,707$, т. е. величина смещения больше вероятности и ее будет легче на оценку математического ожидания. Рассмотрим пример сравнения результатов определений. При разработке метода определения мышьяка в вольфрамовых рудах проведено сравнение результатов спектрального и химического методов анализа. Методом спектрального анализа разрабатывалась для области концентраций от сотых долей до 3%. В табл. 15 приведены результаты сравнения.

В качестве основы для группировки возьмем шкалу кратную $\sqrt{10}$ (т. е. $C = 1,47$). Для удобства представления результатов анализа в условных единицах этой шкалы запишем ее в виде

1	0,01—0,015	9	0,22—0,32
2	0,015—0,022	10	0,32—0,47
3	0,022—0,032	11	0,47—0,69
4	0,032—0,047	12	0,69—1,0
5	0,047—0,069	13	1,0—1,5
6	0,069—0,10	14	1,5—2,2
7	0,10—0,15	15	2,2—3,2
8	0,15—0,22	16	3,2—4,7

С помощью таблицы результаты анализа, выраженные в весовых процентах, легко трансформировать в условные единицы интервалов концентраций. Такой таблицей удобно пользоваться при проведении подобных сравнений. Легко можно показать, что выбор для группировки шкалы, кратной $\sqrt{10}$, не вносит существенных изменений в оценку величин a и σ .

Для расчета параметров a и σ из таблицы выписывается экспериментальное распределение ошибок анализа:

i	n_i
0	34
-1	6
-1	3
	$n=43$

При подсчете a и σ используются формулы (25) и (26) [гл. V, § 7].

$$a = \frac{1}{n} \sum i n_i = \frac{1}{43} [1 \cdot 6 + (-1) \cdot 3] = 0,07;$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \left(\sum i^2 n_i - n a^2 \right) = \frac{1}{42} = \frac{1}{42} [(1)^2 \cdot 6 + (-1)^2 \cdot 3 - 43 (0,07)^2] -$$

$$- \frac{1}{42} = 0,13;$$

$$\sigma = 0,36.$$

ТАБЛИЦА 65

Сравнение результатов химического и спектрального анализов

Результаты анализа, * %		Результаты анализа, усл. ед.		Ошибка анализа
Спектральный	Химический	Спектральный	Химический	
0,12	0,11	7	7	0
0,05	0,07	5	6	-1
0,15	0,15	8	8	0
0,06	0,06	5	5	0
0,072	0,07	6	6	0
0,10	0,10	7	7	0
0,096	0,10	6	7	-1
0,08	0,08	6	6	0
0,08	0,08	6	6	0
0,06	0,04	5	4	+1
0,11	0,10	7	7	0
0,22	0,17	10	9	+1
0,32	0,27	10	9	+1
0,43	0,40	10	10	0
2,2	2,0	15	14	+1
1,12	1,08	13	13	0
1,60	1,70	14	14	0
0,54	0,52	11	11	0
0,12	0,12	7	7	0
0,15	0,16	8	8	0
0,11	0,10	7	7	0
0,09	0,08	6	6	0
0,10	0,10	7	7	0
0,10	0,12	7	7	0
0,13	0,13	7	7	0
0,14	0,17	7	8	-1
0,47	0,54	11	11	0
0,18	0,16	8	8	0
0,09	0,07	6	6	0
1,15	1,30	13	13	0
0,09	0,08	6	6	0
0,10	0,08	7	6	+1
0,07	0,07	6	6	0
0,14	0,08	7	6	+1
0,16	0,17	8	8	0
0,08	0,08	6	6	0
2,57	2,42	15	15	0
0,075	0,07	6	6	0
0,13	0,13	7	7	0
0,15	0,17	8	8	0
0,10	0,10	7	7	0
0,52	0,51	11	11	0
0,10	0,10	7	7	0

Оценка: $a=0$; $\sigma=0,36$

* Для оценки величины систематического расхождения методов анализа за основу при сравнении принимались результаты спектрографических определений.

Проверка азначимости с помощью t -критерия дает

$$t = \frac{\sqrt{n} a}{\sigma} = \frac{\sqrt{43} \cdot 0,07}{0,36} = 1,3 < 2 + \frac{1,4}{43-5} \approx 2,03.$$

Следовательно, систематическое расхождение в результатах спектрального и химического анализов, равное $a = 0,07$, незначимо. Таким образом, систематические расхождения в результатах определения отсутствуют и точность методики характеризуется с помощью ошибки воспроизводимости $\sigma = 0,36$.

Принятый способ обработки результатов, не внося сколько-нибудь существенной ошибки в оценку точности метода (при $h \leq \sigma$), значительно облегчает и ускоряет расчеты. Способ применим к любым интервалам сравниваемых концентраций. Универсальность его заключается в том, что он пригоден для оценки точности как количественных, так и приближенно-количественных методов спектрального анализа, что особенно важно при использовании метода в геологии и геохимии. С помощью указанного приема весьма просто оценить систематические ошибки (или систематические расхождения) методики спектрального анализа.

§ 3. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА АНАЛИЗОВ ОТДЕЛЬНЫХ ПРОБ

Описываемый способ контроля применяется в том случае, когда аналитик производит определение одного или нескольких элементов в различных пробах, более или менее однотипных по общему химическому составу. В этом случае для контроля подбирается соответствующий контрольный образец (КО), удовлетворяющий двум требованиям.

1. Содержание определяемых компонентов в КО известно заранее с большой степенью достоверности.
2. По общему химическому составу и физико-химическим свойствам КО близок к анализируемым пробам.

Желательно, чтобы содержание определяемого элемента в КО соответствовало среднему значению интервала концентрации, в котором ведутся определения. Необходимо, чтобы количество КО было достаточно большим и он был вполне однороден. С помощью КО определяют воспроизводимость методики анализа, характеризуя ее величиной расхождения двух параллельных определений размахом R .

$$R = x_1 - x_2,$$

где x_1 и x_2 — значения концентрации, полученные соответственно при первом и втором определении элемента в КО.

Анализ КО повторяют в течение некоторого времени (не менее 10 раз) и находят средний размах

$$\bar{R} = \frac{\sum R_i}{n},$$

где n — число определений.

Квадратичная ошибка связана со средним размахом соотношением, которое в случае двух параллельных определений имеет вид

$$\sigma = 0,89\bar{R}^*.$$

С достаточной уверенностью можно считать, что если методика анализа находится под контролем, то встречающиеся расхождения между параллельными определениями x_1 и x_2 не будут превышать 3σ . Поэтому допустимые пределы для таких расхождений составляют

$$g_x = \pm 3\sigma = \pm 3 \cdot 0,89\bar{R} = \pm 2,66\bar{R}.$$

При выполнении определений КО анализируют вместе с пробами, причем каждый раз производится два параллельных определения содержания металла в КО. Текущие же пробы подвергаются как одно-, так и двукратному анализу.

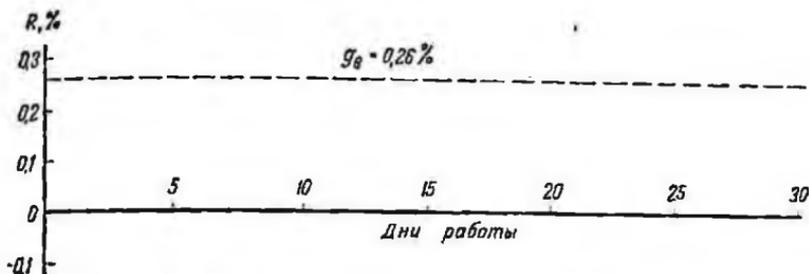


Рис. 74. Карта для контроля воспроизводимости определений.

Чтобы следить за тем, не выходят ли результаты анализа КО за пределы g_x , составляют контрольную карту воспроизводимости анализов, представляющую собой график (рис. 74), на котором по горизонтальной оси наносят время (дни работы аналитика или другие интервалы), а по вертикальной оси величину расхождения между параллельными определениями $R = x_1 - x_2$. На карте пунктиром указывают также вычисленные по формуле контрольные пределы (границы). Получаемые при текущей работе значения расхождения отмечают точками на контрольной карте и оценивают положение этих точек относительно контрольных границ.

Аналогичным путем осуществляется контроль правильности анализов, мерой которой служит расхождение между истинным значением концентрации a и найденным средним по двум параллельным содержаниям компонента в КО

$$\bar{x} = \frac{x_1 - x_2}{2}.$$

Если анализы производятся правильно и систематическое расхождение отсутствует, то \bar{x} не должно отличаться от истинного значения больше, чем на величину $\frac{3\sigma}{\sqrt{2}}$. Соответственно этому для правильных

* Если ошибки распределяются по нормальному закону.

определенный найденное среднее содержание в КО должно лежать в пределах

$$\bar{x} = a \pm \frac{3\sigma}{\sqrt{2}} = a \pm \frac{2,66\bar{R}}{\sqrt{2}} = a \pm 1,88\bar{R}.$$

Контрольная карта правильности анализов составляется так же, как и в случае текущего контроля воспроизводимости определенный (рис. 75). При этом по горизонтальной оси откладываются соответствующие интервалы времени (дни работы аналитика), а по вертикальной — найденные величины \bar{x} . Контрольные границы составляют

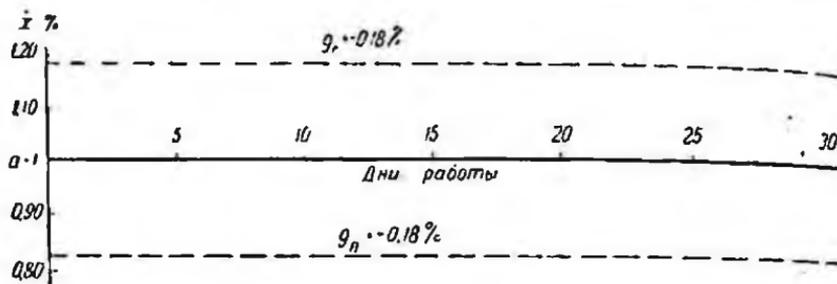


Рис. 75. Карта для контроля правильности определенных.

для такой карты $\pm 1,88 \bar{R}$, и наносят их пунктиром вверх и вниз от истинного содержания компонента a в КО. Средние значения \bar{x} , найденные при текущих анализах КО, наносятся на контрольную карту точками.

ТАБЛИЦА 66

Оценка результатов спектрального определения иобила в КО

Номер определения	Результаты анализа КО		Размах $R = x_1 - x_2$
	x_1	x_2	
1	0,97	0,96	0,01
2	0,95	1,03	0,08
3	1,10	1,01	0,09
4	0,99	1,17	0,18
5	1,00	0,91	0,09
6	1,05	1,11	0,06
7	0,98	1,00	0,02
8	1,11	0,90	0,21
9	1,03	0,89	0,14
10	1,01	0,92	0,09

$$\bar{R} = \frac{\sum R}{10} = 0,097\%; \quad g_u = 2,66\bar{R} = 0,26\%;$$

$$g_n = 1,88\bar{R} = 0,18\%.$$

В качестве примера рассмотрим построение контрольных карт при спектроаналитическом определении сравнительно больших концентраций ниобия в рудах. Контрольным образцом служила руда, содержащая ниобия в которой было определено различными методами и составляло $a = 1,03\%$. В течение ряда дней этот образец подвергался анализу, причем выполнялось два параллельных определения. Результаты анализов представлены в табл. 66. По ним были вычислены значения среднего размаха и контрольные границы.

Построенные по этим данным контрольные карты представлены на рис. 74 и 75.

§ 4. ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Чувствительность анализа и его точность определяют совокупность получаемых сведений о содержании элемента в пробе. Эти характеристики метода в известной мере связаны друг с другом, так как снижение точности ограничивает возможность обнаружения элемента и приводит к уменьшению чувствительности определений. Спектральную установку можно рассматривать как некоторый канал связи, по которому передаются сведения о содержании элемента. Проводя измерения, о концентрации элемента судят по величине аналитического сигнала — интенсивности соответственно выбранной линии анализируемого элемента.

$$I = I_{\lambda+\phi} - I_{\phi}, \quad (46)$$

где $I_{\lambda+\phi}$ — измеренная интенсивность линии в спектре; I_{ϕ} — интенсивность фона вблизи линии.

При количественном анализе обычно переходят к измерению относительных интенсивностей, что позволяет исключить влияние ряда факторов и повысить точность определений. В этом случае величина сигнала (аналитического параметра) находится по формуле

$$x = \frac{I_{\lambda+\phi} - I_{\phi}}{I_{\phi}}$$

или

$$x = \frac{I'_{\lambda+\phi} - I'_{\phi}}{I'_{\lambda+\phi} - I'_{\phi}},$$

где $I'_{\lambda+\phi}$ и I'_{ϕ} — соответствующие интенсивности линии и фона для внутреннего стандарта.

Величина определенного таким путем сигнала x связана с концентрацией элемента градуировочным графиком $C = f(x)$, получаемым с помощью эталонов. Во многих случаях для интервала концентраций, в котором производятся определения, график с достаточной степенью приближения выражается уравнением

$$\lg x = \lg a + b \lg C, \quad (47)$$

где a и b — постоянные величины, или

$$\lg C = \frac{\lg x - \lg a}{b}. \quad (48)$$

Предельную концентрацию элемента, соответствующую границе его обнаружения для рассматриваемой методики, можно найти на выражения (48), учитывая условие распознавания аналитического сигнала среди флюктуаций, возникающих вследствие различного рода помех, имеющих место при выполнении анализа. Это условие заключается в том, что величина сигнала должна в определенное число раз превосходить стандартное отклонение S_{ϕ} для флюктуаций [Недлер, 1966; Kaiser, 1965a, б].

$$x \geq k S_{\phi}. \quad (49)$$

Выбор коэффициента k в известной мере условен и зависит от величины статистической уверенности, с которой предполагается установить границу обнаружения. В большинстве случаев k выбирается равным 3 (статистическая уверенность 0,997), тогда

$$x \geq 3 S_{\phi}. \quad (50)$$

Условие (50) означает, что существует некоторая граничная концентрация определяемого элемента $C_{г}$, от которой с вероятностью 99% будет отличаться любая проба, не содержащая этого элемента. По определению Кайзера, такая концентрация названа границей чувствительности обнаружения. Таким образом, чувствительность спектрального анализа можно определить как минимальную концентрацию элемента, которую возможно обнаружить в веществе в количествах, позволяющих при проведении анализов получить воспроизводимость, удовлетворяющую условию (50). Ориентировочно можно считать, что спектральная линия обнаруживается при визуальном просмотре, если при почернении фона не более 0,1—0,2, разница в почернении линии и фона составляет приблизительно 0,02—0,04. Для некоторых элементов, определяемых при приближенно-количественном анализе, величина концентрации, равная приблизительно $10^{-4}\%$, соответствует границе обнаружения.

При нахождении предельной величины сигнала следует производить измерения для длины волны аналитической линии путем статистической обработки результатов «холостого» опыта [Недлер, 1966; Kaiser, 1965a, б]. С этой целью используют пробу, «не содержащую» определяемого элемента. Выбор такой пробы может представить известные затруднения. Во многих случаях достаточно, чтобы в спектре пробы при многократном измерении при визуальном просмотре или на регистрограммах, полученных с помощью регистрирующего микрофотометра, не обнаруживалось линий определяемого элемента. Палочке в пробе элемента можно контролировать также, применяя метод добавок или используя другие достаточно чувствительные методы анализа. Пробу подготавливают к анализу в соответ-

ствии с требованиями методики, и спектр ее фотографируют не менее 20 раз. По результатам измерения вычисляется среднее значение сигнала для «холостого» опыта:

$$\bar{x}_x = \left(\frac{I_x - I_\phi}{I_\phi} \right)$$

или

$$\bar{x}_x = \left(\frac{I_x - I_\phi}{I_{x+\phi} - I_\phi} \right).$$

I_x представляет интенсивность спектра для длины волны аналитической линии. Место измерения I_x устанавливается с помощью репера или применением при фотографировании спектров ступенчатой диафрагмы. Одновременно с \bar{x}_x находят для него среднеквадратичное отклонение S_x , соответствующее S_ϕ в условии (50).

Наличие сигнала в спектре «холостой» пробы может быть обусловлено следующими причинами: 1) присутствием в пробе остаточной концентрации элемента; 2) неполным учетом фона; 3) наложением слабых линий других элементов, молекулярных полос или «духов» дифракционной решетки.

Если первая из этих причин устранена достаточно тщательным выбором пробы для опыта, то условие (50) принимает форму

$$\underline{x} - \bar{x}_x \geq 3S_x$$

или, ограничиваясь знаком равенства,

$$\underline{x} = \bar{x}_x + 3S_x, \quad (51)$$

где \underline{x} — представляет собой искомое предельное значение сигнала.

Концентрация элемента C , соответствующая границе обнаружения, находится непосредственно по градуировочному графику или с помощью

$$\lg C = \frac{\lg x}{b} - \frac{\lg a}{b} \quad (52)$$

при подстановке в нее значений \underline{x} .

Так как для построения графика применяются эталоны с содержанием элемента, большим C , график экстраполируют в область низких концентраций. Эта операция должна производиться достаточно обоснованно. Более уверенно она выполняется при линейной форме графика. Проверку линейности проводят до возможно низких концентраций, используя метод добавок и соответствующие эталоны.

В выражении (51) учитывается как влияние шумов S_x и наложенный \bar{x}_x , так и свойства самого сигнала (аналитической линии). Оно позволяет не только оценивать границу обнаружения, но и устанавливать причины ее изменения. Так, например, возрастание параметра a приводит к уменьшению C , т. е. повышению чувствительности.

Учитывая, что $C = kN$, где N — число атомов элемента в пробе, можно показать, что выражение (52) состоит из двух слагаемых. Одно из них (положительное) уменьшается с увеличением наклона графика b , а другое остается неизменным. Вследствие этого, уменьшение b приводит к возрастанию C , т. е. снижению чувствительности. Аналогичное влияние оказывают на аналитическую линию, благодаря которым не только увеличивается \bar{x} , но и уменьшается эффективное значение наклона графика b .

Для численной характеристики границы обнаружения удобно также пользоваться величиной, обратной предельной концентрации [Kaiser, 1965].

$$n = \frac{100}{C}$$

причем концентрация выражается в процентах.

В качестве примера, в табл. 67 приведены предельные концентрации таллия, рассчитанные указанным способом, для проб различного типа [Кузнецова, Райхбаум, 1967]. Определение таллия производилось при следующих условиях: спектрограф ДФС-13, решетка 600 *штр./мм*, первый порядок, щель 30 *мк*, освещение щели с помощью трехлинзовой системы. Проба в плазму дуги постоянного тока ($I = 5$ *а*) вводилась из канала угольного электрода ($3,5 \times 5 \times 0,75$ *мм*). Фотопластинки спектральные тип III, 5,5 ед. ГОСТ. Время экспозиции 1 *мин*. Аналитическая пара линий Tl 2767,87 — Bi 2897,98 *А*. Пробы перед анализом разбавлялись угольным порошком (в отношении 2 : 1), содержащим 0,1% Bi_2O_3 .

ТАБЛИЦА 67
Граница обнаружения таллия в пробах различного состава

Проба	Параметры графика		\bar{x}_x	S_x	$C \cdot 10^4, \%$	$n \cdot 10^{-4}$
	$\lg a$	b				
Пирит	1,85	0,93	0,034	0,017	7,2	1,4
Слюда	2,22	0,84	0,029	0,046	2,7	3,7
Графит	2,23	0,77	0,17	0,042	2,7	3,7
Галенит	2,31	0,89	0,003	0,012	0,55	18,2

Рассмотренный способ оценки границы обнаружения может быть использован при проведении методических исследований в области спектрального анализа, например при сравнении и выборе способа, позволяющего получить наибольшую чувствительность определений. Указанный способ расчета чувствительности определений может быть применен при оценке предела обнаружения как количественных, так и приближенно-количественных методов анализа. При этом в обоих случаях интенсивность спектральных линий должна измеряться с помощью микрофотометра. Известные затруднения здесь могут быть связаны с выбором «холостой» пробы. Поэтому для лабо-

раторий, занимающихся приближенно-количественным спектральным анализом металлометрических проб, может быть рекомендован упрощенный прием оценки (Лонцих, Райхбаум, 1965). Предельная концентрация элемента примеси C определится в этом случае из уравнения [Зайдель и др., 1960]

$$C = \frac{3C\sigma \Delta S}{b \Delta S}, \quad (53)$$

где C — концентрация, выбранная так, чтобы почернение спектральной линии лежало в области нормальных почернений; $\sigma \Delta S$ — квадратичная ошибка, которая оценивается по формуле (26); b — коэффициент, при визуальной оценке его величина принимается равной единице.

Расчет границы обнаружения по формуле (53) весьма прост, он не требует дополнительной проверки нормальности распределения, так как при представлении результатов приближенно-количественного анализа в единицах шкалы постоянной кратности вопрос о распределении ошибок достаточно обоснован [Лонцих, 1964б].

В табл. 68 приведены в качестве примера результаты расчета границы обнаружения вольфрама, висмута и олова при анализе однопятных металлометрических проб по указанному способу.

ТАБЛИЦА 68
Граница обнаружения для вольфрама, висмута и олова, установленная в результате обработки 25 спектрограмм

Элементы и аналитические линии, Å	C		ΔS , усл. ед.	σ , усл. ед.	b	Предельная концентрация	
	%	усл. ед. *				усл. ед.	
						усл. ед.	%
W 2946,98	0,01	7	7,1	0,53	0,50	3,5	0,003
Bi 2897,97	0,01	7	6,9	0,45	1,21	1	0,001
Sn 2839,99	0,01	7	7	0,40	1,4	1	0,001

* Условные единицы интервалов концентраций приведены по шкале, кратной $\sqrt{10}$.

Такая схема расчета предельной концентрации применима как при использовании для измерения почернений микрофотометра, так и при визуальной оценке почернения спектральных линий.

§ 5. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Работы, выполненные В. В. Налимовым, В. В. Недлером и другими, позволяют сделать вывод, что разработка проблемы «сигнал — шум» в спектральном анализе позволяет иначе подойти к интерпретации чувствительности метода и заметить пути ее повышения. Исследования в этом направлении должны сопровождаться уточне-

нием наших сведений о закономерностях процессов, протекающих в источнике возбуждения спектра и определяющих формирование самого сигнала — спектральной линии.

Ориентировочные расчеты, выполненные С. Л. Мандельштамом и В. В. Недлером [1961], показывают, что возможности спектрального анализа в этом отношении также далеко не исчерпаны. По их данным, ориентировочная минимальная концентрация элементов, обнаруживаемая при спектральном анализе, должна составлять примерно $10^{-8}\%$.

Практически достигаемый предел чувствительности спектрального анализа значительно отличается от этой величины, несмотря на то, что за последние годы границу обнаружения и определения многих элементов удалось переместить на несколько порядков в сторону малых концентраций. Как следует из проведенных нами расчетов, число атомов в источнике возбуждения спектров на много порядков меньше их количества в анализируемом материале, что указывает на малую эффективность процессов перевода атомов в зону возбуждения и удержания атомов в ней. По-видимому, одним из основных резервов повышения чувствительности спектрального анализа является усовершенствование этих звеньев спектрально-аналитических методик. В то же время большое расхождение между расчетной ($10^{-8}\%$) и практически реализуемой границей обнаружения (10^{-4} — $10^{-6}\%$) заставляет предполагать наличие других факторов, снижающих чувствительность анализа.

Как было показано Н. В. Аддинком [Addink, 1959], существенную роль может играть коэффициент использования паров, образующихся в разряде. Величина коэффициента в некоторых случаях, по-видимому, уменьшается до 0,1 и ниже. При выходе паров из канала электрода только небольшая часть их поступает в зону возбуждения. Повышению чувствительности анализа способствует снижение потерь атомов разрядом и увеличение среднего времени пребывания их в зоне возбуждения.

Действие этого фактора проявляется при работе с полым катодом [David, 1960] и с применением носителей [Scribner, 1946]. Носители успешно используются для определения ряда элементов в рудах, горных породах, металлотметрических пробах. Носитель (Ca_2O_3 , NaCl , AgCl , NaF и другие соединения) вводится в пробу в количестве нескольких процентов, и 50—100 мг смеси помещается в канал анодного электрода дуги, при этом сила тока не должна быть большой, чтобы испарение вещества имело хорошо выраженный фракционно-проводанный характер. Когда в состав носителя входит галоид, в капале электрода могут образовываться летучие галоидные соединения определяемых элементов, благодаря чему обеспечивается одновременное их полное испарение из больших навесок за сравнительно короткое время [Фришберг, Недлер, 1959].

Как показали исследования, проведенные в спектральной лаборатории Иргипредмета, действие носителя, как и предполагалось ранее, связано с увеличением времени пребывания атомов τ в зоне

возбуждения, но это возрастание τ обусловлено изменением не только термических, но и электрических параметров в столбе дуги [Райхбаум, 1962]. Увеличение чувствительности спектрального анализа может быть также достигнуто за счет возрастания скорости струй паров [Костюкова, 1966].

При спектральном анализе порошковых проб горных пород, минералов и руд применение воздушной струи, вращающегося электрода, двойной дуги, камерного электрода позволило проводить определение ряда металлов начиная с 10^{-4} — $10^{-5}\%$ вместо 10^{-2} — $10^{-3}\%$.

Это достигалось главным образом за счет увеличения навески для анализа и повышения полноты испарения элемента из нее. Такой способ повысил чувствительности дает положительные результаты, когда элемент или его соединения легко испаряется в разряде. Для менее летучих элементов, таких как тантал, ниобий цирконий, золото, некоторые лантаноиды и актиноиды, граница обнаружения по-прежнему составляет 10^{-2} — $10^{-3}\%$ и не удовлетворяет требованиям практики. В таких случаях используется предварительное химическое или спектрографическое обогащение проб, повышающее иногда относительную чувствительность до 10^{-6} — $10^{-4}\%$. Примером может служить методика определения золота в допсковых пробах, получившая распространение в спектральных лабораториях геологических организаций [Сафронов, 1955].

Регистрация спектров прибором большой дисперсии исключает возможность мешающих линий на чувствительные линии некоторых элементов и приводит к снижению границ обнаружения их примерно на один порядок. Как показал опыт работы спектральной лаборатории КазНИМС, используя спектрограф ДФС-3 с решеткой 1200 штр./мм, определение тантала измерением интенсивности линии Ta 2963,32 Å можно проводить начиная с тысячных долей процента. При анализе порошковых проб повышение чувствительности дает способ добавок. Для определения малых концентраций, например, тантала и ниобия, в пробы вместе с буферной смесью вводят небольшие известные количества этих металлов. Содержание металла в пробе вычисляется по разности найденной и добавленной концентрации.

Для повышения чувствительности выбирают условия, при которых непрерывное излучение по возможности менее интенсивно. В известных пределах увеличения чувствительности достигают изменением условий регистрации спектра, времени экспозиции, ширины щели спектрального прибора, применением приборов большой дисперсии. Не менее важную роль играет выбор самого сигнала, т. е. аналитической линии. Наибольшую чувствительность обеспечивают резонансные линии с малой энергией возбуждения (гл. IV, § 6).

Повышение чувствительности может быть достигнуто специальными приемами введения вещества в разряд, такими как использование гарсельчатого [Сергеев, 1947] и камерного [Сергеев, Степанов,

1958] электродов, двойной дуги [Шоу, 1959; Schaw, Joensuu, Ahrens, 1950], двойной дуги с добавлением флюсов [Григорьева, Квятковский, 1963], метода испарения [Зайдель и др., 1960], угольной дуги с полым катодом [Строк, 1961, Митчелл, 1961]. В этих и аналогичных приемах кроме различной летучести элементов используются и особенности, связанные с протеканием различных химических реакций, когда летучесть может изменяться в связи с происходящими в источнике возбуждения спектра химическими превращениями (в одних случаях более летучими могут быть металлы, в других — их окислы). Добавлением к исследуемой пробе определенных веществ удастся влиять на ход химических реакций в источнике возбуждения спектра и в определенной степени направлять процесс испарения, благоприятствующий увеличению чувствительности определения некоторых элементов. В отдельных случаях для достижения высокой чувствительности определения при геохимических поисках применяется атомно-абсорбционный метод анализа, например при определении ртути [Кузнецов, Чабовский, 1965].

Чувствительность спектроаналитических определений можно увеличить и особыми приемами измерения интенсивности (почернения) спектральных линий, например фотометрированием предельно слабых линий с помощью электронно-регистрирующей схемы [Недлер, 1966; Материалы семинара. . ., 1964 (Майоров)].

§ 6. ДОКУМЕНТАЦИЯ И ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Геохимические поиски рудных месторождений охватывают обширные территории и базируются помимо геологических и геофизических предпосылок на большом аналитическом материале. В этих условиях особенно важное значение имеет документация отбора проб, их обработки и выполнения анализа. Все этапы процесса исследования материала от отбора пробы до получения окончательного результата поисков должны быть надежно связаны единой системой учета исследуемых проб. На отдельных этапах и в целом документация должна гарантировать полное соответствие аналитических данных геологической характеристике пробы (месту отбора пробы).

Если учитывать, что при поисках рудных месторождений отбирается и исследуется большое количество проб и каждый этап такого исследования выполняется разными исполнителями, то становится очевидной сложность организации последовательности изучения сотен, тысяч, десятков тысяч образцов горных пород, рудных образований и отдельных минералов. В этом случае весьма важное значение имеет хорошо организованный учет, четкая документация на всех этапах поисков. Особое место при изучении состава пробы занимает документация анализа, выдача (представление аналитических данных), изображение результатов анализа и их связи с геологическим строением и изученностью района поисков.

Ведение геологической документации и основные требования к анализу предусматриваются Инструкцией по геохимическим методам поисков рудных месторождений [1965]. Эти требования в определенной степени связаны с задачами поисков и зависят в первую очередь от масштаба и геологии района поисков. Так, например, большее число химических элементов определяется при мелко-масштабных работах; число анализируемых элементов сокращается с увеличением детальности поисков. Метод анализа выбирается в соответствии с требуемой точностью определений, которая зависит от конкретных геологических условий и объекта поисков (уровня геохимического фона, контрастности ожидаемой аномалии).

Рассмотрим общие вопросы, связанные с ведением документации при обработке и оформлении результатов анализа. Процесс анализа любых исследуемых проб включает, как известно, три последовательных этапа.

1. Подготовка пробы к анализу. Первую операцию этого этапа составляет регистрация поступившей пробы на анализ. Здесь кроме номера пробы записывается ее характеристика, связанная с отбором, ориентировочным составом и др. В зависимости от метода анализа фиксируется процесс подготовки пробы (измельчение, разбавление рабочей смесью, введение внутреннего стандарта и др.). Рационально для уменьшения возможности возникновения погрешностей при регистрации проб все записи, связанные с этими операциями анализа, производить в одном журнале.

2. Получение спектра пробы. Здесь документируется контроль процесса введения пробы в разряд, условий возбуждения спектра и получения спектрограмм.

3. Оценка интенсивности спектральных линий и определение содержания элемента (расчет концентраций). Запись результатов визуального или объективного фотометрирования рационально выполнять в том же журнале (бланке), в котором регистрировалось поступление проб. Установленное по градуировочным графикам (таблицам) содержание записывается также в журнал.

В случае разделения операций между различными исполнителями в лаборатории (бригаде) должно быть несколько пронумерованных журналов анализа.

Кроме рабочего журнала анализа в лаборатории ведется отдельно журнал регистрации и обработки (спектров) эталонных образцов с записью данных для построения градуировочных графиков или таблиц. Такой журнал может быть у каждого исполнителя, аналитика или в каждой бригаде.

В отдельном журнале проводится регистрация всех повторных и контрольных анализов. Материалы записи могут быть использованы для характеристики точности применяемых методов анализа, а в ряде случаев и для оценки качества работы исполнителей.

Для систематического контроля всех условий процесса анализа целесообразно вести график (карту) качества анализа путем ежедневного контрольного определения ряда элементов в стандартной

(сталинный) прибор и нанесения результата определения на график (рис. 75).

В зависимости от числа определяемых элементов и метода анализа форма рабочих журналов может несколько изменяться, но она должна быть удобной и способствовать надежности результатов определения. Все лабораторные журналы подлежат строгому учету и обязательному хранению со всей отчетной документацией.

Правильно поставленная обработка результатов анализов и их графическое изображение эффективно способствуют выявлению металлогенических особенностей региона и выделения перспективных площадей в районе поисков. Основные положения, связанные с обработкой данных анализа и их графическим изображением,

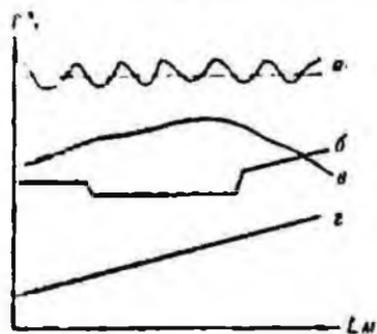


Рис. 76. Основные типы распределения фонового содержания в горных породах (по Г. И. Расеману).

определяются Инструкцией по геохимическим поискам рудных месторождений и сводятся к оценке точности анализа, статистической обработке результатов определений, графическому представлению аналитических данных, интерпретации выделенных геохимических закономерностей. Способы оценки точности анализа подробно рассмотрены в предыдущих параграфах этой главы. Важнейшим результатом статистической обработки данных анализа для конкретной исследуемой площади является определение геохимического

фона, под которым понимается среднее содержание химических элементов в горных породах (рыхлых образованиях) в пределах территорий, не связанных с конкретным месторождением. По Г. И. Расеману [Сивябург и др., 1966], фоновые содержания в горных породах могут характеризоваться различными типами распределения (рис. 76):

а — устойчивый уровень фоновых содержаний для однородных горных пород;
 б — фоновые содержания в породах отличаются на постоянные величины, например скачок фоновых содержаний конкретного элемента в разрезе при переходе от пород кислого состава к породам основного состава;

в — непрерывное закономерное изменение фоновых содержаний в пространстве (для пород, которые испытали наложение различных эволютивных процессов);
 г — закономерный рост фоновых содержаний отдельных элементов по мере приближения к контактам некоторых интрузивов.

В общем случае для характеристики фона кроме уровня средних значений необходимо выявить характер распределения концентратов химических элементов относительно этого уровня. Более точная оценка местного геохимического фона путем вариационно-статистической обработки данных анализа (Раздел 7 Инструкции...

1965] необходима для выделения слабых геохимических аномалий. Оценку местного фона производит для каждого из участков, отличающихся по геологическому строению. Как указывает Г. И. Рассман [Гинзбург и др., 1966], геохимические аномалии могут быть представлены в виде ранжированного статистического ряда (ряды с упорядоченной концентрацией); вариантом этого ряда является концентрация элемента, а частотой — число проб. Такой подход к оценке геохимической аномалии позволяет применить ряд числовых характеристик (ореольных показателей). Отметим некоторые из них, имеющие наибольшее значение при интерпретации аналитических данных (аномалий).

Нижнеаномальное значение целесообразно вычислять в соответствии с теоретическим распределением, с помощью которого аппроксимируется эмпирическое распределение при заданном уровне значимости. Поэтому в ряде работ за нижнеаномальное принимается значение, равное 2—3 величинам фона (Г. И. Рассман [Гинзбург и др., 1966]).

Коэффициент корреляции служит мерой связи между различными признаками. Предполагается, что с помощью коэффициента корреляции можно выделить элементы-индикаторы рудных месторождений и их ассоциации, уточнить зональность строения ореолов, различие типов аномалий и др. Может использоваться множественная корреляция между тремя и большим количеством элементов [Катченков, 1964].

Показатель относительной концентрации — степень концентрации элемента относительно выбранного начального уровня (кларка, фона или нижнеаномального содержания).

Кларк концентрации, по А. Е. Ферсману [1939], — отношение содержания элемента в объекте исследования (в ореоле) к кларковым содержаниям.

Вариационный размах — отношение максимальной и минимальной концентрации в ореоле; важный показатель для ориентировочной характеристики контрастности ореолов.

Коэффициент вариации выражает изменчивость распределения ореольных концентраций; находит практическое применение при сопоставлении признаков неодинаковой размерности.

Показатель контрастности (по А. П. Соловову)

$$\eta = \frac{C_{\max} - C_{\phi}}{C_{\phi} + 3S},$$

где $C_{\phi} + 3S$ — нижнеаномальное содержание; C_{ϕ} — медианная величина концентрации; S — стандартное отклонение.

Средний коэффициент аномальности, по А. А. Саукову [1960], — отношение средних концентраций элемента в пределах рудных полей и за их пределами.

Кроме статистической (цифровой) обработки аналитических данных при интерпретации геохимических аномалий важное значение имеет их графическое представление. Для крупномасштабных

съемок более наглядно представление данных анализа в виде графиков содержания по профилям отбора проб. Результаты работ средних и мелкомасштабных поисков могут быть представлены в виде графиков и в виде данных, нанесенных на геохимическую карту или геохимический профиль.

При составлении геохимических карт (графиков различной детальности) на профиль или карту в первую очередь наносятся элементы, представляющие объект поисков (ореолообразующие элементы), например для ореола с редкометалльным оруденением — молибден, вольфрам, олово или отдельные группы ореолообразующих элементов [Гинзбург и др., 1966]. В зависимости от детальности работ (масштаба), объема аналитического материала и геологической обстановки обозначение химических элементов на карте и их количественное содержание может быть выполнено различными приемами (методом изолиний, векторов, в виде условных знаков и др.).

Наиболее прост метод изолиний и штриховки. Он позволяет нанести на карты большое число аналитических данных. Выбор сечения изолиний зависит от точности метода получения аналитических данных.

Метод значков позволяет отразить содержание химических элементов в точках опробования (например окраской значка) и ассоциации ореолообразующих элементов (формой значка). Другие данные могут быть обозначены, например, химическим символом с индексами и др. Контур аномалий выделяется с учетом геологической обстановки.

Геохимические карты составляются на отдельных листах с сохранением координатной сетки и гидрографической сети. Выделение на геохимических картах геохимической аномалии интерпретируется с учетом общих геологических особенностей района поисков.

Кроме графического представления аналитических данных производится также и их статистическая обработка. Результаты статистической обработки, если она проведена в соответствии с необходимыми требованиями к данным анализа, могут способствовать выявлению количественной закономерности распределения химических элементов по типам пород, отдельным структурным элементам, изменчивым зонам и др. [Гинзбург и др., 1966]. Отсюда становится совершенно очевидным тот факт, что для успешного проведения поисков полезных ископаемых весьма важно унифицировать как способы представления результатов спектрального анализа, так и способы их статистической обработки с целью извлечения максимальной информации.

ЛИТЕРАТУРА

- Албул С. П. Перспективы применения гидрохимического метода при поисках рудных месторождений глубокого залегания. Бюлл. научн.-техн. информ., № 1 (35). МГ и ОН СССР, 1962.
- Алимари И. П. Количественный микрохимический анализ минералов, руд и горных пород. Зав. лаб., № 4, 365, 1940.
- Ален К. У. Астрофизические величины. ИЛ, 1960.
- Альмонд Х., Моррис Х. Т. Геохимическая техника, использованная при недавних исследованиях в округе Тинтик, Юта. В сб. Геохим. методы поисков руд. месторождений. ИЛ, 1954.
- Аполцкий В. П. Приставка к микрофотометру МФ-2. Тр. Иргиредмета, вып. 22, 1967.
- Арнаутов Н. В. и др. Справочные таблицы спектральных линий. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1965.
- Аронов М. И. Лабораторная эксцентриковая вибротомельница. Приборы и техника эксперимента, № 1, 153, 1959.
- Барсуков В. Л., Павленко Л. И. Распределение олова в гранитоидных породах. ДАН СССР, т. 109, № 3, 1956.
- Батова И. Т. Особенности количественного спектрального анализа с вдуванием порошков в плазму дугового разряда. Автореф. канд. дисс. М, ВИС, 1967.
- Беренштейн Л. Е. Статистическое планирование эксперимента с целью выявления ошибок количественного анализа геологических проб и контроля качества работы. Автореф. канд. дисс. М., ВИС, 1966.
- Берман Е. Л. Спектрографическое определение основных элементов в геологических материалах. Физ.-техн. пробл. разработки полезных ископаемых, № 4, 1966, стр. 105—110.
- Бетехтин А. Г. О генетических типах марганцевых месторождений. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1944.
- Бус А. А. Принципы геохимической прогнозной оценки потенциальной рудоносности магматических комплексов. В сб. Вопр. прикл. геохимии, вып. 1. М., Недр, 1966.
- Блинов В. А., Квятковский Е. М. Геохимические особенности гранитоидов Халчерангинского района. Зап. ЛГУ, т. 45, вып. 2, 1963.
- Боровик С. А., Филиппов А. Н. Спектральный анализ. В сб. Современные физ.-хим. методы анализа, вып. 2. Госхимтехиздат, 1932.
- Боровик-Романова Т. Ф. и др. Спектральное определение редких и рассеянных элементов (в минералах и породах, почвах, растениях и природных водах). Изд-во АН СССР, 1962.
- Брихлюэн Л. Наука и теория информации. Физматгиз, 1960.
- Брицке Э. М. Прерыватель тока. Зав. лаб., № 10, 1950.

Брохский А. А. Гидрохимические методы поисков рудных месторождений. В кн. Геохим. поиски рудных месторождений в СССР. М., Гостехиздат, 1957.

Буристанов М. П. Разработка и применение фотографических методов регистрации слабых спектральных линий для повышения чувствительности спектрально-аналитических определений. Автореф. канд. дисс. М., Гиредит, 1953.

Буристанов М. С., Недлер В. В. О значении некогерентных спектров при фотометрировании слабых спектральных линий. ЖАХ, т. 20, вып. 12, 1963.

Валлис Т. С. Фотографический практикум. Изд. МГУ, 1967.
Введенский Л. Е. Метод фотометрического интерполирования. АН ССР, № 4541, 31. XII 1935.

Верховов Б. Н. и др. Спектрохимическое определение некоторых металлов на спектрографе ДФС-3. Тр. ИГи АН КазССР, т. 4, 1961.

Воскресенский А. А. Железо в растениях как элемент-указатель медленности роста растений. Бюлл. научн.-техн. информ., № 1 (35). МГ и ОН СССР, 1962.

Ретров А. Г., Добряков В. Н. Об использовании кумулятивной кривой кривой при обработке наблюдений. В сб. Вопр. развед. геофизики, вып. 1. М., Гостехиздат, 1962.

Тимоградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. Геохимия, № 1, 1956.

Эвеноградов А. П. Поиски рудных месторождений по растениям в природе. Тр. Бийского лаб., т. 10. Изд. АН СССР, 1954.

Эвеноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, № 7, 1962.

Болков П. Д. К вопросу о поисковых возможностях металлометрической съемки в условиях Норильского района. Тр. НИИГА, т. 12, вып. 18, 1952.

Варунов П. С., Хохлов В. В. Содержание некоторых химических элементов в горных породах Восточной Антарктиды. В кн. Жизнь Земли в древние времена МГУ, № 3). Изд-во МГУ, 1965, стр. 262—272.

Герасимов Г. Д., Шейнина Г. А. О некоторых причинах ошибки при спектральном анализе по методу Клаера. Журн. прикл. спектроскопии, т. 2, № 6, 1965.

Гердманн Д. М., Губанов В. А. Повышение чувствительности спектрального определения элементов. ЛДНТП, № 31, вып. 2, 1963.

Гинзбург П. П. Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков руд цветных и редких металлов. М., Гостехиздат, 1957.

Гинзбург П. П. и др. Применение геохимических методов при металлогенетических исследованиях рудных районов. М., Недра, 1966.

Городицкий С. М. и др. Санитарные условия труда в лабораториях спектрального анализа. Гигиена и санитария, № 3. М., Медгиз, 1951.

Гороховский Ю. Н. Спектральные исследования фотографическим способом. Физматгиз, 1960.

Гравезский В. Л. Электрический ток в газах, т. 1. Гостехиздат, 1933.

Григорьева О. А., Квятковский Е. М. Высококочувствительный флуориметрический метод спектрального анализа на золото и некоторые редкие элементы. Зап. ЛПИ, т. 45, вып. 2, 1963.

Гришина Т. П. Определение в опущенных препаратах РЗЭ малых количеств РЗЭ методом эмиссионного спектрального анализа. В сб. Редкоземельные элементы. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Добрецов Н. Л., Арнаутов Н. В., Пономарева Л. Г. К геохимии «глаукофанового» метаморфизма. Геохимия, № 8, 1967.

Дубов Р. Н. Вычисление погрешностей при геохимических исследованиях. В сб. Спектральный анализ в геологии и геохимии. М., Наука, 1971.

- Дубов Р. И. Дисперсионный анализ ошибок. Тр. Ин-та геохимии АН СССР, 1967г.
- Дубов Р. И. Влияние дискретности записей на точность результатов измерений. Там же, 1967г.
- Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. М.—Л., Наука, 1965.
- Зайдель А. Н. и др. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Физматгиз, 1960.
- Зайдель А. Н. и др. Таблицы спектральных линий. Физматгиз, 1962.
- Захария Н. Ф., Фуга Н. А., Лейдерман Ц. А. Применение химических реакций в процессах спектрального анализа. Зав. лаб., № 11, 1956.
- Илджаченко Л. Н. Спектральный анализ минеральных веществ. Изд. АН СССР, 1960.
- Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. Недра, 1965.
- Калинин С. К. Об эталонах для спектрального анализа. Вести. АН КазССР, № 7 (52), 1949.
- Калинин С. К. и др. Атлас спектральных линий. ГИТЛ, 1952.
- Калинин С. К. и др. Спектрографическое определение редких земель в минералах. Тр. Ин-та ядерной физики АН КазССР, т. 1, 1958.
- Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Файн Э. Е. Спектральные линии для анализа минерального сырья. Изд. АН КазССР, 1957.
- Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектральный анализ минерального сырья. Алма-Ата. Изд-во АН КазССР, 1962.
- Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л., Гостоптехиздат, 1959.
- Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. Изд. 2, перераб. и доп. Л., Недра, 1964.
- Квятковский Е. М. Полевая точность геофизических наблюдений. Зап. ЛГИ, т. 26, вып. 2, 1952.
- Квятковский Е. М. Первичные ореолы рассеяния кварц-золоторудных жил Любавинского рудного поля (Восточное Забайкалье). Зап. ЛГИ, т. 45, вып. 2, 1963.
- Квятковский Е. М. Оценка точности полуколичественного спектрального анализа по шкале вероятностей. Зап. ЛГИ, т. 50, вып. 2, 1966.
- Кибисов Р. И. Спектральный количественный анализ веществ методом вдувания. Инж.-физ. журн., т. 2, № 3, 1959.
- Клер М. М. Методика приближенного количественного спектрального анализа. ЛДНТП, № 72 (413), 1952.
- Клер М. М. Экспериментальное исследование метода приближенного количественного спектрального анализа руд и минералов, основанного на применении специальных ступенчатых ослабителей. Автореф. канд. дисс. Изд. ЛГУ, 1954.
- Клер М. М. Методы спектрального анализа проб при геологосъемочных и поисковых работах. В кн. Геохим. поиски рудных месторождений в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, стр. 313—323.
- Клер М. М. Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья (Таблицы спектральных линий). Изд-во ЛГУ, 1960.
- Клер М. М., Хохлов В. В. Применение полного спектрального анализа в геологических экспедиционных условиях. Зап. ЛГИ, т. 29, вып. 2, 1953.
- Кока П. А., Чиркина З. А., Кочубей Л. Ф. Количественное спектрохимическое определение редкоземельных элементов. Тр. КазШМС, вып. 2, 1960.
- Колокольникова Р. П., Райхбаум Я. Д. Спектральные определения Nb и Ta в продуктах обогащения руд. Мат-лы 2 Уральск. совещ. по спектроскопии. Metallurgizdat, 1959, стр. 176.

Костюкова Е. С. Исследование струйного движения паров в электрической дуге и влияние его на интенсивность линий при спектральном анализе. Автореферат канд. дисс., Иргредмет, 1966.

Красвицкий В. И. К вопросу о месте и роли гидрохимического метода в рациональных комплексах геологопоисковых работ. В кн. Опыт разработки гидрохим. методов поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1959а, стр. 20—36.

Красвицкий В. И. Рациональные поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1959б.

Куба И. и др. Таблицы совпадений по атомной спектроскопии. Прага, Над-но Чехосл. АН, 1964.

Кузнецова А. И., Райхбаум Я. Д. Расчет и экспериментальная оценка графиты обнаружения элементов при эмиссионном спектральном анализе горных пород. Мат-лы XIV междунар. коллоквиума по спектроскопии. Будапешт, 1967.

Кузнецов Ю. И. Изучение причин ошибок при спектральном анализе и поиске способов повышения точности и чувствительности определения редких металлов. Зав. лаб., № 7, 1961.

Кузнецов Ю. И. Некоторые высокопроизводительные методы спектрального анализа порошковых проб. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1966.

Кузнецов Ю. И., Чабовский Л. П. Автоматизированный метод экспрессного определения ртути в порошковых пробах. Зав. лаб., № 9, 1965.

Куставович И. М. Спектральный анализ. М., Высшая школа, 1967.

Легайдо В. А., Огнева Э. Я., Кузнецова А. И. Одновременное спектрографическое определение свинца, олова, цинка и таллия в гранитоидах. Тр. Ин-та геохимии СО АН СССР, 1967.

Ломовкин Б. А. Количественный спектральный анализ висмута в медь. Тр. ВНИИМ, вып. 2 (18), 1932 (Z. anorg. und allg. Chem., 187, № 1, 1930).

Лонцих С. В. Опыт изготовления эталонов для количественного спектрального анализа цветных и редких металлов. Тр. Иргредмет, вып. 8, 1959.

Лонцих С. В. Информационное сообщение об изготовлении эталонов для спектрального анализа руд редких и цветных металлов. В сб. Спектральный анализ в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1960.

Лонцих С. В. Исследование точности полуколичественного спектрального анализа. Автореф. канд. дисс. Иркутск, изд. ИГУ, 1964а.

Лонцих С. В. Представление результатов и оценка точности при полуколичественном спектральном анализе геологических проб. В сб. Пробл. повышения точности, правильности и чувствительности эмиссионного спектрального анализа, вып. 1. МДНТП, 1964б.

Лонцих С. В. К оценке точности спектрального анализа металлометрических проб. В сб. Технология добычи и обработки руд, вып. 12. М., Недра, 1965.

Лонцих С. В. К вопросу об оценке правильности спектрального анализа. Тр. Ин-та геохим. СО АН СССР. М., 1967.

Лонцих С. В., Мешалкин Л. Д. Оценка результатов полуколичественного спектрального анализа. Зав. лаб., № 7, 1964.

Лонцих С. В., Мешалкин Л. Д. Оценка точности полуколичественных методов анализа. В кн. Спектральный анализ в геол. и геохим. М., Наука, 1967.

Лонцих С. В., Райхбаум Я. Д. Применение спектрального анализа при поисках и разведке цветных и редких металлов. Мат-лы конф. по методике поисковых работ. Чита, ИТО Цветмет, 1958.

Лонцих С. В., Райхбаум Я. Д. Изготовление эталонов для спектрального анализа порошковых проб. Мат-лы семинара Пробл. повышения точности, правильности и чувствительности эмиссионного спектрального анализа, сб. 2, МДНТП, 1964а.

Лонцих С. В., Райхбаум Я. Д. К вопросу о влиянии водорода на интенсивность линий при спектральном анализе порошковых проб. Спектроскопия. Методы и применение. Изд. АН СССР, 1964б.

- Лонцих С. В., Райхбаум Я. Д. Оценка точности и чувствительности методики полуколичественного анализа. Мат-лы XIV Международн. коллоквиума по спектроскопии. Будапешт, 1967.
- Лонцих С. В., Райхбаум Я. Д., Смоляк З. М. Точность визуального фотометрирования спектрограмм. В сб. Геология и вещества. М., Недра, 1967.
- Лонцих С. В., Райхбаум Я. Д., Смоляк З. М. Об оценке результатов анализов. Тр. Иргипредмета, вып. 20, 1968.
- Лосев Н. Ф. Методические аспекты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Автореф. докт. дисс. Иргипредмет, 1967.
- Лукашев К. И., Лукашев В. К. Геохимические поиски элементов в зоне гипергенеза, кн. 2. Наука и техника, 1967.
- Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., Наука, 1966.
- Магакьян И. Г. Рудные месторождения. (Промышленно типы месторождений металлических полезных ископаемых), пад. 2, доп. Изд. АН АрмССР, 1961.
- Майоров И. А. Методы повышения чувствительности спектрального анализа с применением автоматического фотометрирования. Мат-лы семинара по колич. спектральн. анализу минер. сырья. М., Госгеолком, 1964.
- Майоров И. А. Применение вычислительной техники в оптическом спектральном анализе (обзор). Зав. лаб., № 12, 1965.
- Майоров Н. Ф. Методика определения цинка и свинца из одной навески методом капельного анализа. Зап. ЛГИ, т. 36, вып. 2, 1959.
- Майоров Н. Ф. О методике анализа проб растительной подстилки при биохимической съемке. Зап. ЛГИ, т. 45, вып. 2, 1963.
- Макулов Н. А. Спектральный анализ в цветной металлургии. Металлургияздат, 1960.
- Малюга Д. П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. Изд. АН СССР, 1963.
- Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. Гостехиздат, 1946.
- Мандельштам С. Л. Некоторые вопросы теории спектрального анализа. Изв. АН СССР, сер. физ., 26, 7, 1962.
- Мандельштам С. Л., Недлер В. В. О чувствительности эмиссионного спектрального анализа. Оптика и спектроскопия, № 10, 1961.
- Материалы семинара по количественному спектральному анализу минерального сырья. Госгеолком, 1964.
- Мезенцев О. К., Ратников В. М., Скороспелкин С. А. Статистическая обработка данных геохимических поисков. Разведка и охрана недр, № 10, 1964.
- Меламед Ш. Г., Поляков С. М., Замскова М. Г. Спектральный анализ редкоземельных элементов. Зав. лаб., № 5, 1960.
- Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. М., Metallurgиздат, 1960.
- Мешалкин Л. Д. Выбор шкалы для представления результатов полуколичественного спектрального анализа. Зав. лаб., № 7, 1964.
- Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. Физматгиз, 1961.
- Митчелл Р. Л. Эмиссионный спектральный анализ. Определение следов элементов в растениях и других биологических объектах. В сб. Анализ следов элементов. ИЛ, 1961.
- Мищенко В. С. К распределению ошибок приближенных методов спектрального анализа. Зав. лаб., № 3, 1965.
- Нагибина И. М., Прокофьев В. К. Спектральные приборы и техника спектроскопии. Машиностроение, 1967.
- Надимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.

Найшов В. В., Недзер В. В. Оценка результатов полуквантитативного спектрографического анализа при помощи распределения Пауссона. ЖАХ, т. 13, вып. 4, 1958.

Найшов В. В., Недзер В. В., Аракелян Н. А. Проблемы анализа чистых металлов. Мат-лы XIV совещания по спектроскопии. Горький, Изд. АН СССР, 1961.

Найшов В. В., Недзер В. В., Меньшова Н. П. Метрологические оценки при обнаружении малых концентраций методом эмиссионного спектрального анализа. Зав. лаб., № 7, 1961.

Недзер В. В. Спектральный анализ олова и никеля в рудах. Зав. лаб., № 12, 1956.

Недзер В. В. Спектральный анализ штейнов и руд на олово, вольфрам и молибден. Зав. лаб., № 1, 1938.

Недзер В. В. О влиянии состава пробы на точность количественного спектрального анализа вольфрама в рудах. Изв. АН СССР, сер. физ., № 1, 1940.

Недзер В. В. К вопросу о причинах ошибок при спектральном анализе руд. Зав. лаб., № 3, 1955а.

Недзер В. В. Спектральный анализ рудных и металлургических проб. Зав. лаб., № 12, 1955б.

Недзер В. В. Некоторые приемы повышения чувствительности эмиссионного спектрального анализа. Автореф. докт. дисс. М., ГЕОХИ АН СССР, 1956.

Новохатский И. П., Калинин С. К. О содержании фтора в водных растворах гидротермальных вод Казахстана по данным спектрального анализа. ДАН СССР, т. 98, № 2, 1953.

Овечкин Г. В. Интенсивность излучения спектральных линий плазмы дуговых и искровых разрядов с учетом реабсорбции. ЖАХ, т. 19, вып. 1964.

Озерова Н. А. К методике поисков полиметаллических, сурьмяных и стурьмяных месторождений по первичным ореолам рассеяния руты. В сб. Вопр. изучения и методы поисков скрытого оруденения. М., Гостеолтехиздат, 1964.

Павленко Л. И. Химико-спектральное количественное определение малых количеств молибдена и вольфрама в изверженных горных породах. ЖАХ, вып. 4, 1960.

Перечень стандартных образцов химического состава и эталонов для спектрального анализа. Свердловск, Металлургиздат, 1963.

Петров Л. Л. Влияние состава пробы на результаты спектрального определения берилла при геохимических исследованиях. Тр. Ин-та геохимии СО АН СССР, Иркутск, 1967.

Поликарпочкин В. В. Распределение концентраций рудообразующих элементов на склонах при самопроизвольном движении рыхлых масс и вблизи склоновых водных потоков. В сб. Математич. методы геохим. исследований. Наука, 1966.

Поликарпочкин В. В. и др. Геохимические поиски месторождений полиметаллов в Восточном Забайкалье по планам гидросети и водам. М., Гостеолтехиздат, 1958.

Полиферов Д. В. Геохимические поиски месторождений медно-никелевых сульфидных руд. Бюлл. научн.-техн. информ., № 1. МГ и ОН СССР, 1962.

Поскоткин Д. Л., Любимова М. В. Применение биохимических методов при поисках меднокобальтовых месторождений. Геохимия, № 6, 1963, стр. 603—611.

Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья (Под ред. Клера М. М.). М., Гостеолтехиздат, 1959.

Прокофьев В. К. Возможности спектрального анализа редких и малых металлов в породах и рудах. Пробл. сов. геологии, т. 7, № 8, 1936.

Прокофьев В. К. Применение спектрального анализа в исследовании минералов и руд. Изв. АН СССР, № 2, 1937.

Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. 1—2. Гостехиздат, 1951.

Прохоров В. Г. Применение метода вдувания и просыпки при выполнении массовых металлометрических анализов. Разв. и охр. недр., № 6, 1958.

Пукарев С. Ю. Полуколичественный спектральный анализ геохимических проб с повышенной чувствительностью определению методом просыпки с применением сильноточной трехфазной дуги и методом испарения на канале угольного электрода с применением больших токов. В сб. Вопр. прикл. геохимии, вып. 1, М., Недра, 1966.

Райхбаум Я. Д. Количественное определение вольфрама в минеральных фракциях и минералах методом сравнения спектральных энергий. Зав. лаб., № 6, 1939.

Райхбаум Я. Д. О кинетике паробразования вещества в электрической дуге. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 19, вып. 1, 1955, стр. 70.

Райхбаум Я. Д. Спектральный анализ при обогащении руд редких металлов. Мат-лы II Всесоюз. совещ. спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957.

Райхбаум Я. Д. Некоторые физические проблемы спектрального анализа руд. Автореф. докт. дисс. Изд. Томск. ун-та, 1962.

Райхбаум Я. Д. и др. Измерение скорости паробразования элементов и их соединения в электрической дуге. Мат-лы X совещ. по спектроскопии, сб. 2. Изд. Львовск. ун-та, 1958, стр. 285.

Райхбаум Я. Д., Лужнова М. А. О количественном спектральном анализе руд с введением проб в разряд воздушной струей. Зав. лаб., № 12, 1959.

Райхбаум Я. Д., Малых В. Д., Лужнова М. А. Сцинтилляционный метод спектрального анализа тантала и ниобия в рудах. Зав. лаб., № 6, 1963.

Райхбаум Я. Д., Стахеев Ю. И. Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа. ЖАХ, т. 20, вып. 3, 1965, стр. 299.

Рацбаум Е. А. Способ уточнения результатов спектрального анализа олова в полевой разведке. Разведка недр., № 8, 9, 1938.

Рацбаум Е. А. Полевая спектроаналитическая лаборатория для обслуживания поисковых партий. Разведка недр., № 1, 1939.

Рубинович Р. С., Эпштейн Р. Я., Сошальская О. Н. Спектрохимическое определение платины, палладия и золота в горных породах. ЖАХ, т. 18, вып. 2, 1963.

Рубо М. Быстрый анализ пород при помощи квантометра. Приложение геохимических исследований к нескольким гранитным массивам Франции. В кн. Химия земной коры, 1963.

Рубо М., Юделя Рош, Говандаражу К. Квантометрический свдкатный анализ пород и его контроль при помощи эталонов пород. Геохимия, № 8, 1965.

Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолгиздат, 1948.

Русанов А. К. Спектральный анализ вдуванием порошков в плазму разряда. Мат-лы XIV междунар. коллоквиума по спектроскопии. Будапешт, 1967.

Русанов А. К., Тарасова Т. И. Спектральный анализ порошкообразных веществ с введением порошков воздухом в зону разряда. ЖАХ, т. 10, вып. 5, 1955.

Русанов А. К., Хитров В. Г. Спектральный анализ руд с введением порошков воздухом в дуговой разряд. Зав. лаб., № 2, 1957.

Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. Госгеолтехиздат, 1960.

Русанов А. К., Алексеева В. М., Плясова Н. В. Спектральный определение германия и других элементов в рудах с сульфидизацией последних в процессе их испарения. ЖАХ, вып. 3, 1961.

Русанов А. К., Хитров В. Г. Экспрессное определение германия в окисных железных рудах. Зав. лаб., № 7, 1961.

- Гуров А. К., Батова Н. П. Об особенностях метода внутреннего анализа в плане дуг при спектральном анализе гуд. В сб. Спектральный анализ в металлах и сплавах. Изд. СО АН СССР, 1947.
- Сурков А. А. Методы химического анализа как основа гостеметрии металлов. В сб. Госд. результаты работы гостеметрии и гостеметрии. Гостеметрия, 1963.
- Сурков А. А. Гостеметрические методы анализа нестороняющей повязки металлов. Изд-во МГУ, 1963.
- Суровов Н. П. Материалы по гостеметрии и полезным ископаемым. Изд-во МГУ, 1955.
- Суровов Н. П., Полинарочкин В. Е., Утгофф А. А. Спектрально-металлургическая связь как метод повязки водотрусовых металлов и спектрально-химический анализ металлов. Тр. БИПР, вып. 1, 1958.
- Суровов Н. П., Соловьев А. П. Применение спектрального анализа для повязки в разном элементарном металле. Разведка недр., № 24, 1952.
- Суровов Н. П., Соловьев А. П. Проблемы спектрального анализа в металловедении. Пробл. сов. гостеметрии, № 8, 1956.
- Суровов Н. П., Соловьев А. П. Экспериментальные методы качественного спектрального анализа. М., Стройиздат, 1961.
- Суровов Н. П., Соловьев А. П. Методы анализа металлов на гостеметрической повязке. Изд-во МГУ, 1955.
- Суровов Н. П. Способы повязки металлов в дуговой дуге при спектральном анализе. Изд. МГУ, № 4, 1956.
- Суровов Н. П. Гостеметрический метод повязки рудных месторождений. Металл. БИПР, гостеметрия, сб. 9-11, 1961.
- Суровов Н. П. Спектральный анализ металлов в дуговой дуге с использованием методов анализа. Изд. МГУ, № 2, 1947, стр. 221.
- Суровов Н. П., Сурганов П. А. Спектральный анализ металлов-металлов гуд. В сб. Госд. результаты работы гостеметрии. Гостеметрия, 1963.
- Суровов Н. П., Сурганов П. А. Методы спектрального анализа металлов-металлов гуд на гуд. Металл. X совещ. по гостеметрии, т. 2, вып. 1, 1955.
- Суровов Н. П. в сб. Бюллетень гостеметрической спектральной связи металлов-металлов гуд на гуд. Металлургические аппараты. Тр. БИПР, вып. 11, 2, БИПР, 1958.
- Суровов А. Р. Работа гостеметрии в объединенном году. Разведка недр., № 1, 1967.
- Суровов В. П. Гостеметрические основы анализа и разведки рудных месторождений. Изд-во МГУ, 1954.
- Суровов В. П. Проблемы повязки рудных месторождений, их решение исходя из возможности связи. Сов. гостеметрия, № 49, 1955.
- Суровов В. П., Сурганов П. А., Хрипановский С. А. Организация и оборудование типовой спектральной лаборатории. Изд-во АН СССР, 1962.
- Суровов В. П. Способ и устройство измерения точности спектрального анализа металлов-металлов гуд на гуд. Металлургические аппараты. Металлургические аппараты для лабораторий гостеметрии и анализа. М., БИПР, 1963.
- Соколова Л. Н. Применение микрофотометра МФ-4 с синхронным фотометром ФМФ-49 для регистрации спектров. Изд. МГУ, № 2, 1964.
- Соловьев А. П. Бюллетень металловедения. Сов. гостеметрия, № 49, 1955.
- Соловьев А. П. Вступительные материалы к металловедению. Гостеметрия, 1967.
- Соловьев А. П., Дубов Р. П. Применение метода гостеметрического анализа при гостеметрической повязке. Изд-во АН СССР, 1963.

Спектрографическое определение малых количеств элементов платиновой группы в рудах, минералах и технических продуктах. Алма-Ата, 1966. (ИГи АН КазССР).

Стариккин Ю. Г. Эндеогенные полезные ископаемые западной части Сибирской платформы. Сов. геология, № 1, 1959.

Стахеев Ю. П. Исследования в области методов количественного измерения химической неоднородности дисперсного вещества. Автореф. канд. дис. М., ГЕОХИ, 1966.

Степанов П. А., Сергеев Е. А. Рациональная методика полуколичественного спектрального анализа металлометрических проб. Тр. лабораторий геол. управлений. Л., ВНИГ, 1954.

Строк Л. В. Эмиссионный спектроскопический анализ. Основные принципы и применение. В сб. Анализ следов элементов. ИЛ, 1961.

Тарасов К. И. Спектрограф со скрещенной дисперсией, построенной по новой оптической схеме. Оптика и спектроскопия, т. 11, вып. 5, 1961.

Тарасов К. И., Хохлов В. В. Новый дифракционный спектрограф со скрещенной дисперсией СТЗ-1 и его спектроаналитические возможности. ДДНП, т. 6, вып. 1, 1963.

Тарьян Р. Измерительная техника и теория информации. Ж. Измерит. техника, 2, 1957.

Теляков В. Г. Способ попеременного фотографирования спектров исследуемого вещества и эталона в процессе одной экспозиции. (Артемовская геологическая экспедиция). Мат-лы семинара по колич. спектральн. анализу минералов, сырья, Гостеолком. М., 1964.

Техническая инструкция по геохимическим методам поисков твердых полезных ископаемых. М., Недра, 1964.

Толмачев Ю. М. Применение спектрального анализа при геологических работах. Природа, № 1—2, 1936, стр. 28.

Толстикова М. М., Хохлов В. В. Особенности распределения некоторых химических элементов в древних осадочных отложениях крупных структур Русской платформы. Тр. ВСЕГЕИ, нов. серия, т. 91, 1963.

Топор Н. Д. Спектральный анализ минералов, руд и горных пород. Изд-во МГУ, 1963.

Туманова И. А. Оценка местного геохимического фона и выделения аномалий. В сб. Глубинные поиски рудных месторождений. Гостеолтехиздат, 1963.

Фалькова О. Б., Фришберг А. А. Исследование постоянства характеристики на различных участках поверхности фотографических пластинок. Зав. лаб., № 3, 1955.

Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1939.

Филимонов Л. Н. О закономерностях, определяющих связь между составом пробы и составом излучающего облака при спектральном анализе. Зав. лаб., т. 15, 1949, стр. 919 и 1178.

Филимонов Л. Н. О некоторых принципиальных и организационных вопросах, связанных с выпуском эталонов для спектрального анализа. Мат-лы II Всесоюз. совещ. спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1957.

Филимонов Л. Н., Полякова В. В. Об эталонах для спектрального анализа. Зав. лаб., № 8, 1959.

Фраткин З. Г. О связи чувствительности определений с параметрами спектрального аппарата. Зав. лаб., № 8, 1960.

Фришберг А. А., Неджер В. В. О возможности повышения чувствительности спектрального определения некоторых элементов. В сб. Исследования по эксперимент. и теоретич. физике. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Хокс Х. Е., Уэбб Дж. С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. Мир, 1964.

Хохлов В. В. Об ускоренном спектральном количественном определении меди в колчеданных рудах. Зап. ЛГИ, т. 27, вып. 2, 1952.

- Хохлов В. В. О количественном определении главных химических элементов при полном спектральном анализе горных пород. Зап. ЛГИ, т. 46, вып. 2, 1963.
- Хохлов В. В., Григорьева О. А., Ривлина Н. Я. О точности спектрального определения содержания ряда элементов в металлометрических пробах. Зап. ЛГИ, т. 39, вып. 2, 1961.
- Хохлов В. В., Головинич Н. Я., Губанов В. А. О спектральном анализе горных пород при геохимических поисках. Зап. ЛГИ, т. 51, вып. 2, 1966.
- Черников О. Ф. Использование низковольтного импульсного разряда в практике работы спектральной лаборатории. Спектроскопия. Методы в промышленности. М., Наука, 1964.
- Черников О. Ф., Копейкин Ю. А. Усовершенствованные методы определения проб в спектральном анализе. Зав. лаб., № 12, 1958.
- Черников О. Ф., Сухивевич В. С. Спектральный метод определения содержания в порошковых пробах. Зав. лаб., № 12, 1960.
- Шаевич А. В., Сидин А. И. Метрологические особенности спектроанализа в применении стандартных образцов для спектрального анализа. Изв. вузов. Техника, № 6, 1967.
- Швабманг М. Л. Спектральный анализ ртути в горных породах. Зап. ЛГИ, № 1, 1956.
- Шварцевков Н. В. Аналитические методы в лаборатории, база для проведения геохимических поисков. Мат-лы II конф. по геол. методам поисков в рудных бассейнах. Москва, М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Шуу Д. М. Геохимия талая. В сб. Геохимия редких элементов. П. 2, 1964.
- Александровский Е. М. Поиски рудных месторождений по эндогенным (тепловым) гидротермальным ореолам (краткие рекомендации). Вопр. прикл. геологии, вып. 1, М., Недра, 1966.
- Александровский Е. М. и др. Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений. М., Гостехиздат, 1963.
- Мичковская З. А. Статистические методы изучения георазветов. М., Недра, 1966.
- Adams N. W. Spectrochim. Acta. 5, 343, 1953.
- Adams N. W. H. Spectrochim. Acta, № 1, 1955.
- Adams L. E. Quantitative spectrochemical analysis of silicates. Pergamon Press, London, 1954.
- Adams L. H. Spectrochemical analysis. Cambridge, 1959.
- Adams L. H., Taylor S. R. Spectrochemical analysis. Pergamon Press, London - Paris, 1961.
- Barnett P. R. An evaluation of whole order, 1st order and 1st order overlap in semiquantitative spectrographic analysis. U. S. Geol. Surv. Bull., № 1166-G, 1961, стр. 153.
- Barnett P. R., Barnett E. B., Murata K. L. Method for the quantitative spectrochemical analysis of rock, minerals, ores and other materials by a double beam technique. (U. S.) Geol. Surv. Bull., № 1084-G, 1960, стр. 145-151.
- Bickford E. L., Rowe W. A., Yates K. P. Anal. Chem. 12, 177, 1960.
- Brown E. Stand. 21, № 6, 1961.
- Brown S. и др. Stand. - Handbook, Vol. 27, № 9, 1967, стр. 579-582.
- Brooks R. E., Adams L. E., Taylor S. R. The determination of trace elements in silicate rocks by a combined spectrochemical and x-ray fluorescence method. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967.
- David C. L. The analysis. Sci. Tech. 174, 1960.
- Decker W. H., Fowler W. C. Spectrographic analysis by use of the standard addition method. Bull. Geol. Surv. Amer., № 655, 1959.
- Decker W. H. Spectrographic analysis by the standard addition method. Bull. Geol. Surv. Amer., № 655, 1959.

- Fairbairn H. W., Schlecht W. G. и др. A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and metal analysis of silicate rocks. U. S. geol. survey bull., № 980, 1951.
- Fassel V. Josa, 39, № 2, 181, 1949.
- Fry D. L. и др. (Task Group VI, Subcommittee II ASTM Committee E-2), Report of progress in obtaining a universal method of spectrochemical analysis for ASTM. Amer. soc. testing materials bull., 216, 1956, стр. 29—32.
- Gerlach W., Schweitzer E. Die chemische Emissions-spektralanalyse, T. I. Leipzig, Voss, 1930.
- Goldschmidt V., Bermann H., Hauptmann H., Peters Cl. Nachr. Ges. Wiss., Göttingen. Mat.-Physik. Kl. 3, 1933; Chem. Z., 1, 1933.
- Goldschmidt V., Bauer H., Witte H. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl. 4, 1934.
- Gollyng E. Revue Universelle des Mines, 15, 5, 308, 1959.
- Gramont Analyse spectrale directe des mineraux. Paris, 1895.
- Harrison G. R. Wavelength tables of 100 000 spectrum lines. New York, Willy, 1939.
- Hartley N. N. Philosophical transactions of the Royal society of London, vol. 175, 1884.
- Harvey C. E. Spectrochemical procedures, Glendale. Calif. Applied research labs., 1950.
- Hobbs D. J., Smith D. M. The evaluation and application of the «Limit of detection» in quantitative spectrographic analysis. Reprinted from Canadian spectroscopy, vol. 2, № 1, Jan., 1966.
- Holman R. H. C., Burham C. C. A mobile spectrographie laboratory. Par. Geol. surv. Canada, Ottawa, 1967, № 66—35.
- Hodge E. S., Baer W. K. A rapid matching technique for semiquantitative spectrochemical analysis. Appl. spectroscopy, vol. 10, 1956, стр. 150.
- James W. A., Riddell J. E. The Canad. min. a. metall. bull., 56, 727, 1963.
- Jost W. Diffusion in solids. Liquids, Cases, № 4, 1952.
- Kaiser H. Spectrochem. Acta, 3, 40, 1947.
- Kaiser H. Z. Anal. chem., 209, 1, 1965a.
- Kaiser H. Z. Anal. chem., 210, 1965b.
- Leininger R. K., Taylor S. R. Scheme for the analysis of silicate rocks. Spectrochim. acta, 6, 251, 1954.
- Leuchs A. Spectrochim. acta, 4, 3, 237, 1950.
- Mankopf R., Peters Cl. Über quantitative Spectralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. Phys., 70, 444, 1931.
- Makenzie R. M. Spectrochem. acta, 2, 8, 1956.
- Mercy E. L. P. The accuracy and precision of «rapid methods» of silicate analysis. Geochim. et cosmochim. acta, 9, 161, 1956.
- Mitchell R. L. The spectrographic analysis of soils. Planst a. related materials, 1949.
- Moенке H. Spektralanalyse von Mineralien und Gesteinen. Leipzig, 1962.
- Moенке H., Moенке L. Einführung in die Laser-Mikro-Emissions-spektralanalyse. Akad. Verl. Gust Portig K.—G., Leipzig, 1968.
- Myers A. T., Havens R. G., Dunton P. I. A spectrochemical method for the semiquantitative analysis of rocks. Minerals a. ores, U. S. geol. survey bull., 1084-II, 207, 1961.
- Peterson A., Visual-arc spectroscopy analysis. U. S. bureau of mines bull., № 520, Washington, Coven, 1953.
- Report of Nonmetallic standards committee Canadian association for applied spectroscopy. Appl. spectroscopy, 15, 6, 159, 1961.
- Rollin E. M., Stevens A. и др. U. S. Geol. survey bull., 1113, 1960.
- Scribner B., Mullin h. J. Res. Nat. bur. standards, 37, 379, 1946.
- Severo N. C. Technometrics, 1, 101, 1959.

- Shapiro L., Braunock W. W. Rapid analysis of silicate rocks. U. S. Geol. Surv. Bull. 1006-C, 1956.
- Shaw D. M. *Canad. spectrosc.*, 10, № 1, 3, 1965.
- Shaw D. M., Joensuu O. I., Abrens L. H., A double-arc method of spectrochemical analysis of geological materials. *Spectrochem. acta*, 4, 1950, стр. 233.
- Sherman I. Physical methods in chemical analysis. vol. 1, № 4, 1950.
- Slatin M. Quantitative analysis based on spectral energy. *Ind. eng. chem. analyt. Ed.* 10, 8, 407, 1938.
- Smith D. M., Hobbs D. J. The application of statistics to trace analysis by emission spectrography. Intern. sym. Reinststoffe in Wissenschaft und Technik. Dresden. Akad. Verl., Berl., 1966.
- Tbriche H., Salfati P. *Compt. Rend.*, 238, 16, 1659, 1954.
- Török T. *Chem. analit.*, 7, № 1, 47-60, 1962.
- Török T. *Acta chem. acad. sci. Hung.*, 33, 39, 1965.
- Waring C. L., Annel C. S. Semiquantitative spectrographic method for analysis of minerals, rocks and ores. *Anal. chem.*, vol. 25, 1953, стр. 1174.
- Wickman F. E. *Arkiv. mineral. och. geol.*, 3, 2, 13, 1963.
- Yaycox. *Anal. chem.*, 27, 3, 1955.
- Youden W. J., Connor W. S., Severo N. C. Measurements made by matching with known standards. *Technometrics*, № 1, № 2, 1959, стр. 104-109.
- Zentai P., Rassa Zr. A spectral method for complete rock analysis. XIV colloquium spectroscopicum inter., 7-12 Aug. Debrecen, Hungary, 1967.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРЕДРЕДМЕТ
ЛАБОРАТОРИИ
СПЕКТРАЛЬНОГО
АНАЛИЗА

286

ОБРАЗЦЫ СТАЛОНОВ ДЛЯ АНАЛИЗА
СРАВНЕНИЯ

о химическом составе сталов для спектрального анализа порошковых проб № 31
(для отхода калификации изделий)
Содержание стандартизованных элементов

Элементы	Результаты определений, %										Среднее содержа- ние, %
	Предмет		РОНТГЕНО- СПЕКТР. АНАЛИЗ	ИОНХ (г. Одесса)	ИМГРЭ (г. Москва)	КАНИМГ (г. Алма-Ата)	ЦЕНТР. ЛАБ. СНТУ (г. Де- нязевск)	Гиредмет (г. Москва)			
	Хим. анализ	Спектр. анализ						Хим. анализ	Хим. анализ		
Германий	0,23	0,21	0,20	0,24	0,13	Ио опр.	0,23	0,19	0,22		
	0,15	0,16	0,21	0,13	0,13	Ио опр.	0,10	Ио опр.	0,16		
Галлий											

Характеристика общего химического состава сталов, %

1. SiO₂ — 54,6
2. Al₂O₃ — 13,0
3. Fe₂O₃ — 10,8
4. CaO — 8,0
5. Na₂O — 3,3
6. K₂O — 0,8
7. MgO — 2,4
8. Pb — 1,8
9. Zn — 1,0
10. TiO₂ — 0,4
11. MnO — 0,08
12. Sn — 0,24
13. Cr — 0,02
14. Cu — 0,03

ИРГПРЕДМЕТ
ЛАБОРАТОРИИ
СПЕКТРАЛЬНОГО
АНАЛИЗА

СПРАВКА

о химическом составе эталона для спектрального анализа порошковых проб М 33
(моновалитовый концентрат)

СОДЕРЖАНИЕ ЭТАЛОНИРУЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Элементы	Установленное содержание, %
Торий	6,50
Церий	19,85
Лантан	11,60
Иттрий	0,84

I. При эталонировании использованы результаты химических, рентгено-спектральных анализов, проведенных в лабораториях Иргпредмета, ИОНХ АН УССР (г. Одесса), ИМГРЭ (г. Москва), КазИМС (г. Алма-Ата), Центральной лаборатории СЗТУ (г. Ленинград).

II. Химический состав эталона по другим (не эталонируемым) элементам, %.

1. $\Sigma R_2O_2 + ThO_2 - 59,2$, в том числе: $Pt_2O_3 - 2,85$; $Nd_2O_3 - 7,65$; $Sm_2O_3 - 1,25$;
 $Gd_2O_3 - 0,76$; $Dy_2O_3 - 0,40$; $Er_2O_3 - 0,10\%$

2. $P_2O_5 - 16,3$ 7. $MnO - 0,19$ 12. $Pb - 1,40$

3. $Fe_2O_3 - 6,75$ 8. $CaO - 2,00$ 13. $As - 0,77$

4. $SiO_2 - 7,38$ 9. $MgO - 1,18$ 14. $Zn - 1,65$

5. $Al_2O_3 - 1,67$ 10. $Sn - 0,1$

6. $TiO_2 - 1,30$ 11. $Cu - 0,02$

Определяемый элемент	Состав буферной смеси	Интервал концентрации, %	Степень разведения	Аналитические пары линий	Условия анализа	Примечание
В. Определение элементов с умеренной угарностью паров						
Олово	Угольный порошок 50%; окись кальция 50%; азотнокислый кобальт (раствором) 2 г на 100 г смеси	0,001—0,5 > 0,5	1:4 1:9	Sb 2839,90 — Co 2886,45	Спектрограф ИСП-28 или ДФС-8; пластинки спектральные тип I или II; дуга постоянного тока 15—20 а; испарение из канала анодного электрода	Если содержание марганца в пробах мало (меньше 0,1%), то при определении олова используется линия сравнения Mn 2822,55; марганец вводится в виде раствора KMnO ₄ (2,88 г на 100 г смеси)
Моль		0,03—0,5	1:1	Cu 2824,37 — Co 2886,45		
Вападий		0,003—0,1 0,1—1 0,5—10	1:1 1:4 1:4	V 3185,39 — Co 3154,79 V 2765,67 — Co 2886,45 V 2889,62 — Co 2886,45		
Бориллий		0,0005—0,03 0,03—10	1:4 1:9	Be 2348,61 — Co 2411,62 Be 3321,34 — Co 3334,14		
Скандий		0,001—0,1 0,1—50	1:1 1:9	Sc 3368,95 — Co 3334,14 Sc 2974,01 — Co 2989,59 Sc 2988,95 — Co 2989,59		
Титан		0,01—0,5 0,5—30	1:4 1:9	Ti 3162,57 — Co 3185,40 Ti 2884,11 — Co 2886,45		
Молибден		0,001—0,5 0,5—5	1:4 1:9	Mo 3170,35 — Co 3154,78 Mo 2871,50 — Co 2886,45		

Г. Определение урана, тория и редкоземельных элементов

Иттрий	Смесь для разведения проб 1:1; графитовый порошок 60%; окись кальция 40%; CoCl ₂ · 6H ₂ O 3 г на 100 г смеси	0,001—0,1% > 0,1%	1:1 1:9	Y 3327,875 } — Co 3154,68 Y 3185,615 } Y 2422,19 — Co 2415,30	Спектрограф ДФС-13; решетка 600 штр./мм, или ДФС-8; пластинки спектральные тип II, 16—22 ед. ГОСТ для определения малых концентраций; спектральные тип I, 1 ед. ГОСТ для определения больших концентраций; дуга постоянного тока 20—25 а; время экспозиции — до полного испарения пробы из канала электрода	При больших содержаниях тория в пробах вместо линии 3154,68 используется Co 3044,01
Иттербий		0,0005—0,01% > 0,01	1:1 1:9	Yb 3289,85 — Co 3154,68 Yb 2891,38 — Co 2886,44		
Лантан	0,005—0,1% > 0,1	1:1 1:9	La 3245,12 — Co 3154,68			
Церий	0,01—0,3% > 0,3%	1:1 1:9	Ce 3201,10 } — Co 3154,68 Ce 3068,38 }			
Гадолиний	0,01—0,3% > 0,3%	1:1 1:9	Gd 3027,612 } — Co 3154,68 Gd 3032,85 } Gd 3034,059 }			
Торий	Графитовый порошок 50%; барий азотнокислый 25%; аммоний азотнокислый 25%; (NH ₄) ₂ MoO ₄ 170 мг на 50 г смеси	0,01—0,5 > 0,5	1:1 1:4	Th 2870,413 } — Mo 2871,508 Th 2837,299 }		
Уран		0,05—1%	1:1	U 2865,679 } — Cr 2865,63 U 2906,913 }		

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие	3
Введение	5
Глава I. Применение спектрального анализа при поисках рудных месторождений	7
§ 1. Требования к аналитическим методам	8
§ 2. Сравнительная характеристика аналитических методов	9
§ 3. Спектральный анализ при литогеохимической съемке	11
§ 4. Гидрохимические и биогеохимические поиски и другие поисковые задачи	16
§ 5. Изучение региональных закономерностей распределения химических элементов	24
Глава II. Физические основы эмиссионного спектрального анализа	27
§ 1. Возбуждение спектра и свойства спектральных линий	—
§ 2. Электрическая дуга	36
§ 3. Испарение вещества и перенос паров в дуговом разряде	43
§ 4. Влияние химического состава проб на интенсивность линий	49
Глава III. Организация работы спектральной лаборатории	54
§ 1. Типы спектральных лабораторий	—
§ 2. Оборудование и его размещение	55
§ 3. Спектральные приборы	59
§ 4. Освещение щели спектрографа	66
§ 5. Микрофотометры	70
§ 6. Приборы для питания источников света при эмиссионном спектральном анализе	71
Глава IV. Основные операции при спектральном анализе	75
§ 1. Порядок проведения анализа и схема операций	—
§ 2. Подготовка проб к анализу	77
§ 3. Приготовление и выбор эталонов	86
§ 4. Фотографирование спектров	91
§ 5. Фотографический процесс и фотографическая фотометрия линий	93
§ 6. Расшифровка спектрограмм	99
Однозначность определения принадлежности линий элементам	—

	Стр.
Учет геохимических закономерностей	100
Чувствительность определения химических элементов	103
§ 7. Операции, связанные с интерпретацией спектрограмм	108
Глава V. Методы приближенно-количественного спектрального анализа	116
§ 1. Сравнение со спектрами эталонов	118
§ 2. Метод появления и усиления спектральных линий	119
§ 3. Метод ослабления интенсивности спектральных линий	122
§ 4. Метод появления и усиления спектральных линий в комплексе со ступенчатым ослаблением	131
§ 5. Другие приемы, используемые при интерпретации спектрограмм	134
§ 6. Представление результатов анализа	136
§ 7. Оценка точности результатов приближенно-количественного спектрального анализа	141
Глава VI. Количественный спектральный анализ	147
§ 1. Принципы анализа	—
§ 2. Градуировочные графики	—
§ 3. Некоторые практические приемы	150
Глава VII. Способы анализа горных пород, рыхлых образований, минералов и руд	154
§ 1. Спектральный анализ с испарением пробы из углубления в электроде	—
§ 2. Введение пробы в разряд воздушной струей	166
Устройства для введения пробы в зону дугового разряда	—
Поочередное фотографирование спектра исследуемой пробы и пробы сравнения	173
Сравнительная характеристика устройств для введения пробы в разряд	178
Некоторые особенности способа	183
§ 3. Применение фотоэлектрического способа регистрации спектральных линий	185
§ 4. Применение вращающегося электрода в других специальных приемах анализа	188
§ 5. Сцинтилляционный метод спектрального анализа	190
Глава VIII. Определение химических элементов	194
§ 1. Определение распространенных химических элементов	195
§ 2. Определение элементов при поисках полуметаллических месторождений	203
§ 3. Определение элементов при поисках месторождений цветных и редких металлов	212
§ 4. Определение редкоземельных элементов	233
§ 5. Определение элементов, требующих применения специальных приемов анализа	240

	Стр.
Глава IX. Некоторые вопросы точности и чувствительности спектрального анализа	249
§ 1. Основные понятия о точности	—
§ 2. Оценка точности	250
§ 3. Текущий контроль точности определений	—
§ 3. Контроль качества анализов отдельных проб	258
§ 4. Оценка чувствительности спектрального анализа	261
§ 5. Некоторые вопросы повышения чувствительности	265
§ 6. Документация и графическое представление результатов анализа	268
Литература	273
Приложения	285

**САМУИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ ЛОНЦИХ
ВСЕВОЛОД ВАСИЛЬЕВИЧ НЕДЛЕР
ЯКОВ ДАВЫДОВИЧ РАЙХБАУМ
ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ ХОХЛОВ**

**СПЕКТРАЛЬНЫЙ
АНАЛИЗ
ПРИ ПОИСКАХ
РУДНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Ведущий редактор А. П. Павлов
Технический редактор И. П. Старостина
Корректоры Г. С. Бураев, Л. К. Быстрова
Череплет художника И. А. Гордона

М-50621. Сдано в набор 5/II 1969 г. Подписано к печати 2/VI 1969 г.
Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага № 1. Печ. л. 18¹/₂. Усл. л. 18,5. Уч.-изд. л. 19,88.
Индекс 1-3-1-Л. Тираж 3700 экз. Изд. № 15. Заказ № 301.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение. Ленинград, Ф-2, ул. Ломоносова, 22.
Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник» Главолиграфприма
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Московский проспект, 91.

Цена 1 р. 23 к.

