

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

*Т. Ф. Боровик-
Романова,
М. М. Фарафонов,
И. Ф. Грибовская*

**СПЕКТРАЛЬНОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В РАСТЕНИЯХ
И ПОЧВАХ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ
ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

*Т. Ф. Боровик-Романова,
М. М. Фарафонов,
И. Ф. Грибовская*

СПЕКТРАЛЬНОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В РАСТЕНИЯХ
И ПОЧВАХ

543.42

580



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1973

В работе изложены основные принципы определения микроэлементов в растениях и почвах методом спектрального анализа. Работа включает следующие разделы: 1) описание спектральных приборов и источников возбуждения спектра; 2) основные принципы полуколичественного и количественного спектрального анализа; 3) влияние валового состава пробы на интенсивность спектральных линий исследуемых элементов; 4) подготовка проб к анализу и приготовление эталонов; 5) основные методы количественного спектрального определения Cu, Mo, Mn, Co, Ni, V, Cr, Zn, B, Pb, Sn, Cd, Bi, Ga, Li, Rb, Sr, Ba в растениях; 6) основные методы количественного спектрального определения указанных элементов в почвах.

Книга предназначена для научных работников, занимающихся изучением химического состава растений и почв, т. е. для биохимиков, агрохимиков, биохимиков, почвоведов, ботаников и т. д.

Ответственные редакторы:

В. В. КОВАЛЬСКИЙ, А. В. КАРЯКИН



Спектральный анализ является очень ценным методом, применяющимся во многих областях науки — геологии, геохимии, металлургии, технике. Метод отличается простотой, быстротой выполнения, позволяет определить одновременно целый ряд элементов. В последние годы методы спектрального анализа начали успешно применять для решения задач биогеохимии, биологии, агрохимии, медицины. В связи с возросшим интересом к микроэлементам вопросы их спектрального определения в почвах и растениях приобрели особо важное значение. В настоящее время методы спектрального анализа растений все более совершенствуются, появился ряд новых методов (просыпка в соединении с воздушным дутьем, струя Стеллвуда, камерный электрод и др.). Все это позволило повысить чувствительность, точность и быстроту выполнения спектрального анализа.

Настоящая книга имеет целью ознакомить исследователей, работающих в этой области (биогеохимиков, химиков, агрохимиков, почвоведов, ботаников, биологов), с главнейшими методами спектрального определения микроэлементов в растениях и почвах. В начале книги приведены краткие сведения об аппаратуре и основных принципах полуколичественного и количественного спектрального анализа, рассчитанные на начинающих спектроскопистов. Во второй главе рассматриваются способы подготовки исследуемого материала к анализу. Даются указания, какие предосторожности должны быть соблюдены при сборе материала, его измельчении, озолении, чтобы не внести нежелательных загрязнений и избежать возможных потерь. При проведении анализов на эти вопросы необходимо обратить особое внимание, так как оп-

ределяемые концентрации элементов очень малы. В главе даны рекомендации по приготовлению эталонов для анализа растений и почв; качество эталонов играет большую роль, так как от них зависит правильность получаемых результатов. В третьей и четвертой главах рассматриваются основные методы количественного спектрального определения микроэлементов в растениях и почвах. При этом особое внимание обращено на влияние валового состава пробы на интенсивность линий исследуемых элементов и способы их устранения. В конце книги рассматриваются методы спектрального анализа растений и почв с предварительным химическим обогащением. Химическое обогащение применяют при определении элементов, входящих в золы растений и почв в концентрациях 10^{-5} — $10^{-6}\%$ и ниже, содержание которых обычными методами невозможно определить. Предварительное химическое обогащение позволяет увеличить чувствительность определения в 200—500 раз.

При написании книги работа между авторами была распределена следующим образом: раздел об аппаратуре и основных положениях качественного и количественного спектрального анализа написан М. М. Фараоновым; раздел о подготовке проб к анализу и приготовлении эталонов — И. Ф. Грибовской; разделы об основных методах спектрального определения микроэлементов в растениях и почвах — Т. Ф. Боровик-Романовой.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Блок-схема спектральной установки и источники возбуждения

Эмиссионный спектральный анализ основан на возбуждении спектров атомов источником возбуждения и регистрации полученного излучения тем или иным способом.

На рис. 1 представлена блок-схема установки для проведения эмиссионного спектрального анализа. Спектр анализируемой пробы возбуждается в источнике возбуждения S . При помощи конденсорной (осветительной) системы L пучок света от источника возбуждения направляется в пределах нужного телесного угла сквозь щель спектрального прибора. Кроме того, в ряде случаев она должна обеспечить равномерную освещенность щели по высоте или освещение различных участков щели различными областями источника возбуждения спектра. Осветительная система может состоять из одной или нескольких линз, но можно освещать щель и без применения каких-либо линз. Правда, в практике спектрального анализа безлинзовое освещение обычно не используется.

Спектральная щель $Щ$ помещается в фокусе коллиматорного объектива K_1 , который посылает параллельный пучок света на диспергирующую систему D , разлагающую пучок в спектр. При падении на нее параллельного пучка качество спектра будет наилучшим. В качестве диспергирующей системы могут быть использованы одна или несколько призм или дифракционная решетка, интерферометр и т. п. Разложенный в спектр свет фокусируется камерным объективом K_2 на фокальную поверхность и регистрируется помещенными на ней фотопластинками или фотоэлектрическими устройствами. В результате взаимодействия света с диспергирующей системой он разделяется на пучки разных длин волн, идущих по разным направлениям. Из-за того, что фокусные расстояния для различных длин волн не совпадают, полученные спектральные линии располагаются на кривой фокальной поверхности. В некоторых случаях она весьма близка к плоскости, как, например, у отечественных спектрографов средней дисперсии ИСП-22, ИСП-28 и ИСП-30.

Наиболее распространенными источниками получения (возбуждения) спектра являются пламя, электрическая дуга переменного или постоянного тока и искра. Если в пламя смеси горючего газа и кислорода или воздуха вводить при помощи распылителя анализируемую пробу в виде раствора или водной суспензии, то в нем возбуждаются в основном лишь спектры щелочных и щелочноземельных элементов, так как температура пламени в большинстве случаев не превышает 3000°C . Для определения микроэлементов в биологических объектах этот источник

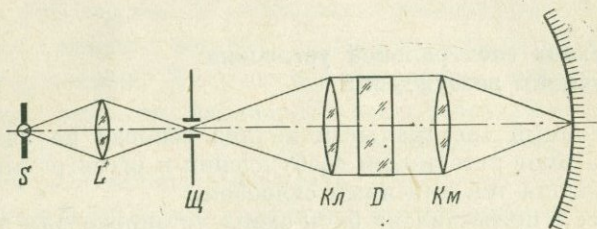


Рис. 1. Блок-схема спектральной установки

применяется сравнительно редко, и мы не будем подробно на нем останавливаться. Отметим, что в последние годы пламя все шире используется для атомно-абсорбционного анализа, основанного на поглощении свободными атомами, находящимися в пламени, излучения постороннего источника. В качестве такого источника обычно используют разрядную трубу с полым катодом или безэлектродную лампу, питаемую высокочастотным генератором.

Искра в качестве источника возбуждения широко применяется для анализа металлов и сплавов, но при анализе биологических объектов этот источник применяется редко, за исключением тех случаев, когда речь идет об анализе растворов.

Для определения микроэлементов в биологических объектах чаще всего применяется дуга постоянного или переменного тока, позволяющая получить аналитические линии большинства интересующих микроэлементов с достаточно высокой чувствительностью.

Дуга постоянного тока служит для испарения пробы и возбуждения спектра анализируемого образца и питается обычно напряжением $220\text{--}300\text{ в}$. Для улучшения стабильности горения дуги в ее цепь последовательно включается дополнительное (балластное) сопротивление. Падение напряжения на клеммах (борнах) дуги составляет $25\text{--}80\text{ в}$, а остальная часть падает на балластном сопротивлении, что приводит к уменьшению влияния изменения сопротивления дугового промежутка на ток дуги.

При горении дуги постоянного тока температура плазмы зависит от поступающего в межэлектродный промежуток вещества и

колеблется от 4000 до 7000° С. Наименьшая температура будет в том случае, когда в плазму поступают вещества с низкими потенциалами ионизации. При поступлении в плазму элементов только с высокими потенциалами ионизации температура повышается и достигает 7000° С при горении чистых угольных электродов.

Температура плазмы практически не зависит от силы тока дуги, особенно при горении ее между угольными электродами, поскольку она определяется плотностью тока, не меняющейся при изменении силы тока. Температура же электродов зависит не только от их теплопроводности и формы, но и от силы тока дуги и доходит в области анодного пятна до 4000° С, быстро спадая по мере удаления от пятна.

Для работы с дугой постоянного тока наша промышленность выпускает комплект АС-1, состоящий из реостата, штатива с держателями электродов и коммутатора для дистанционного управления изменением силы тока. В схеме дуги между дугой и амперметром рекомендуется поместить переключатель направления тока, дающий возможность быстрого изменения полярности.

Дуга переменного тока на сетевой частоте (50 гц) в обычных условиях устойчиво гореть не может. Поэтому для устойчивого горения ее активизируют высокочастотным поджигом малой мощности, применяя для этого колебательный контур, накладывающий колебания высокой частоты на обычную сетевую частоту, причем каждый полупериод дуговой промежуток пробивается высокочастотным импульсом. Такой колебательный контур имеется в выпускавшихся промышленностью генераторах ДГ-1 и ПС-39 и в выпускаемых в настоящее время генераторах ДГ-2 и ГЭУ-1.

Следует отметить, что придаваемые к ДГ-2 штативы ШТ-9 и ШТ-10 неудобны для работы с непроводящими порошкообразными пробами. К тому же трудно найти дополнительный реостат, необходимый для работы с токами выше 10а, ибо обычно используется ток 16—19а. Поэтому и в случае дуги переменного тока от генератора ДГ-1 и ДГ-2 необходимо иметь комплект АС-1. Дуга переменного тока дает несколько более высокую стабильность горения, но в дуге постоянного тока достигаются более высокая температура электродов и чувствительность определения.

Введение анализируемой пробы в зону разряда дуги

От способа введения анализируемой пробы в зону разряда дуги зависит как чувствительность, так и точность анализа. Поэтому выбор способа введения является одним из основных вопросов при разработке методики анализа.

Наибольшее распространение при анализе биологических объектов получил метод испарения навески анализируемого материала из углубления нижнего угольного электрода. На рис. 2 приведены некоторые из обычно применяемых форм нижних и верхних электродов.

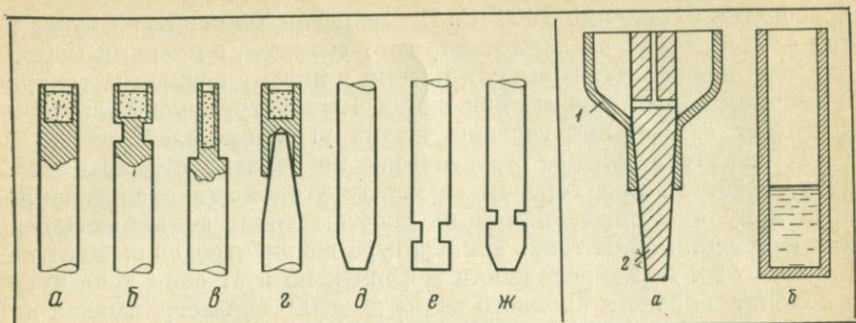


Рис. 2. Наиболее часто употребляемые формы нижних (а — г) и верхних (д — ж) угольных электродов

Рис. 3. Электроды для работы с растворами

а — фульгуратор (1) с электродом (2); б — электрод Фельдмана

Нижние электроды формы б и г обеспечивают более быстрое испарение вещества и уменьшают фракционную разгонку элементов пробы. Глубокие электроды формы а и б увеличивают фракционирование. Верхние электроды е и ж уменьшают «бегание» пламени дуги, что особенно существенно при испарении проб со значительным содержанием кальция. Хорошие результаты по чувствительности и воспроизводимости можно получить при работе с растворами, используя фульгуратор, или метод Фельдмана (Feldman, 1949). В фульгуратор (Боровик-Романова, 1956; Боровик-Романова и др., 1962) помещается угольный электрод с высверленными в нем вертикальным и горизонтальным каналами диаметром 0,8—1 мм (рис. 3) и наливается раствор. В этом случае для возбуждения спектра используется искра или дуга переменного тока. Конец верхнего электрода делается в виде клина, ориентированного в направлении оптической оси. При работе по методу Фельдмана раствор наливается в цилиндр с пористыми стенками, служащий верхним электродом в искровом источнике возбуждения.

В случае малого количества раствора используется метод вкапывания раствора на медный («медная искра») или угольный электрод (Зильберштейн, 1955). Плоский торец нижнего угольного электрода пропитывается раствором полистирола в бензоле; верхний слой полистирола разрушается каплей серной кислоты и после этого капля анализируемого раствора закрепляется в торцевой части электрода. При работе по этому методу раствор не проникает в глубь электрода и сухой остаток быстро и полностью поступает в зону разряда, что сказывается на увеличении абсолютной чувствительности анализа.

При определении микроэлементов в золах почв и растений используется метод прикатодного слоя. Метод заключается в том,

что регистрируется не все излучение плазмы, а только ее прикладной участок, где при малых (не более 10 мг) навесках и больших межэлектродных промежутках (10—15 мм) происходит обогащение элементов с низкими потенциалами ионизации, в результате чего чувствительность повышается до 10 раз.

В последнее время при анализе порошкообразных проб нашли широкое применение различные варианты метода просыпки, предложенного в свое время В. В. Недлером и развитого в работах А. К. Русанова и его сотрудников (1960). Суть метода заключается во введении анализируемого порошка током воздуха в зону между двумя расположенными под небольшим углом к горизонту угольными или медными электродами, причем струя пробы может поступать сверху вниз (в приборе АВР-2) или снизу вверх (АВР-3).

Выбранный участок дуги проектируется на линзу с промежуточной диафрагмой при трехлинзовом освещении или на щель спектрографа при однолинзовом. Можно подобрать участки пламени, где усиливается или ослабляется излучение того или иного элемента, и даже найти такой участок, где не возбуждаются линии элементов, присутствующих в качестве примесей в обычных спектральных углях. Например, М. А. Риш (1960) определял бор, используя обычные электроды, содержащие значительные количества этого элемента.

Метод просыпки дает хорошую воспроизводимость, устраняет фракционное испарение навески (не исключая фракционирование в пределах каждого зерна пробы), но результаты анализа в этом случае очень сильно могут зависеть от размеров зерна пробы и эталона.

Для анализа биологических объектов, таких, как золы растений и животных тканей, метод просыпки применяется реже, чем метод испарения из кратера электрода, из-за того, что при работе по методу просыпки для анализа обычно используются большие навески. При этом из-за комкования зол необходимо обязательно смешивать их с угольным порошком или каким-либо другим буфером. При анализе почв метод просыпки получил довольно широкое распространение благодаря лучшей воспроизводимости результатов анализа.

Осветительная система

Для получения наибольшего общего сигнала или для выделения излучения нужного участка плазмы служит осветительная или конденсорная система. Самой простой и светосильной системой является однолинзовая. Ее главный недостаток заключается в том, что щель спектрографа неравномерно освещается по высоте, что приводит к дополнительным трудностям при проведении количественного спектрального анализа.

Для расчета однолинзовой системы исходят из того, что изображение источника возбуждения S должно при помощи линзы L

с фокусным расстоянием f и диаметром d проектироваться на щель Щ , причем объектив коллиматора K с фокусным расстоянием F_K и диаметром D должен быть заполнен (рис 4). Это значит, что

$$\frac{b}{d} = \frac{F_K}{D}; \quad \frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}.$$

Исходя из этих условий и зная F_K и D , можно подобрать линзу конденсатора L и разместить ее и источник на соответствующих

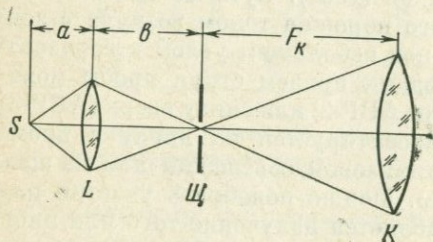


Рис. 4. Однолинзовая осветительная система

расстояниях. В некоторых случаях конденсатор подбирают таким образом, что изображение источника фокусируется не на щели, а в центре коллиматорного объектива.

На практике чаще всего используют трехлинзовую систему (рис. 5), дающую весьма равномерную освещенность щели источником возбуждения, если распределение яркости в нем равномерно. Здесь линза L_1 дает изображение S на L_2 , $L_2 - L_1$ на Щ и $L_3 - L_2$ на L_K . Поскольку на щели получается изображение передней линзы, к качеству поверхности последней предъявляются особые требования, ибо дефект ее поверхности отображается на щель, а

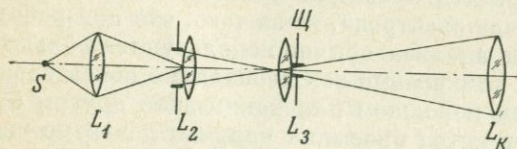


Рис. 5. Трехлинзовая осветительная система

следовательно, проявится на всех линиях спектрограммы. Поэтому на передней линзе помещается защитная пластинка, которую надо менять по мере появления дефектов. Перед линзой L_2 ставится экран с диафрагмой, называемой промежуточной. На экране получается изображение источника возбуждения. Промежуточная диафрагма обрезает изображение концов электродов, так как излучение, дающее аналитические линии, исходит от межэлектродного промежутка, а раскаленные концы электродов дают непрерывное излучение, проявляющееся в фокальной плоскости камерного объектива в виде сплошного фона спектрограммы, мешающего измерению интенсивностей аналитических линий и снижающего чувствительность анализа, определяемую отношением полезного сигнала (интенсивность линии) к шуму (фон). В случае

работы по методу прикатодного обогащения при помощи промежуточной диафрагмы щель освещается нужной частью пламени. При помощи линзы L_3 , расположенной непосредственно перед щелью и называемой антивиньетирующей, обеспечивается передача изображения промежуточной диафрагмы на колиматорный объектив L_k . При правильном подборе параметров трехлинзового конденсора колиматорный объектив равномерно заполнен светом, излучаемым межэлектродным промежутком.

Расчет трехлинзовой системы и подбор параметров конденсорной оптики более сложен и не будет здесь приводиться. Окончательные данные по размещению конденсорной оптики приведены в описаниях всех спектрографов.

Спектрограф

Назначение всякого спектрального аппарата — разложить сложное излучение различного спектрального состава, расположить его в определенном порядке по длинам волн, зарегистрировать на фотопластинке (спектрографы) или на фотоэлектрических устройствах (стилометры, квантометры), рассмотреть глазом (стилоскопы) или же выделить одну из линий на выходе (монохроматоры).

Одной из наиболее важных характеристик любого спектрального аппарата является величина дисперсии. Угловая дисперсия D_φ характеризует угол, на который развернуты лучи, первоначально (до прохождения через диспергирующую систему) идущие в одном направлении:

$$D_\varphi = \frac{d\varphi}{d\lambda},$$

где φ — угол отклонения луча, а λ — длина волны. В случае использования призмы в качестве диспергирующей системы угловая дисперсия монотонно убывает с увеличением длины волны разложенного света. Для дифракционной решетки дисперсия не зависит от длины волны и при нормальном падении пучка света на решетку она зависит от параметра решетки d , т. е. от расстояния между штрихами и порядка спектра K :

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{K}{d}.$$

На практике чаще всего пользуются величиной линейной дисперсии $D_l = dl/d\lambda$, обратная величина которой называется обратной дисперсией, а часто и просто дисперсией, и показывает спектральный интервал в Å , помещающийся на 1 мм спектра в фокальной плоскости камерного объектива:

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{F}{\sin \varepsilon} \cdot \frac{d\varphi}{d\lambda},$$

где ε — угол между осью камерного объектива и касательной плоскостью к фокальной поверхности в точке, где фокусируется свет, данной длины волны λ , а F — фокусное расстояние камерного объектива.

Помимо дисперсии, спектральные аппараты могут сильно отличаться друг от друга по светосиле. Светосила прибора при фотографической регистрации определяется отношением освещенности на фокальной поверхности к яркости источника света, т. е. отношением квадратов диаметра действующего отверстия прибора и фокусного расстояния объектива коллиматора. Обычно для спектрографов малой дисперсии она колеблется от 1 : 2 до 1 : 7, для средней — от 1 : 15 до 1 : 25 и для большой — до 1 : 40.

Наиболее часто применяемыми в спектроаналитической практике приборами являются кварцевые спектрографы средней дисперсии (ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30, Qu-24). Эти приборы надежны в работе, просты в юстировке и полезны в большинстве случаев, когда речь идет о не очень сложном спектре, тем более, что аналитические линии большинства элементов лежат в области 2000—5000 Å, которая надежно регистрируется спектрографами с кварцевой оптикой.

Спектрографы со стеклянной оптикой применяются в настоящее время значительно реже, чем с кварцевой, из-за того, что в видимой области спектра лежат в основном аналитические линии щелочных и щелочноземельных элементов, которые определяются главным образом при помощи пламенного фотометра со светофильтрами или монохроматором.

Спектрографы с дифракционной решеткой применяются главным образом в тех случаях, когда требуется высокая дисперсия, т. е. когда аналитик имеет дело с элементами, дающими многолинейчатый спектр. Увеличение дисперсии помимо уменьшения возможных наложений приводит еще к увеличению чувствительности из-за увеличения отношения интенсивностей сигнала и фона. Это увеличение происходит из-за того, что интенсивность линейчатого спектра не зависит от дисперсии, а интенсивность сплошного спектра обратно пропорциональна дисперсии D .

Из спектрографов с дифракционными решетками наиболее часто используются ДФС-8, ДФС-3 и ДФС-13. Имея преимущества в дисперсии по сравнению с призмными приборами, они обладают некоторыми недостатками, заключающимися в том, что у них интервал длин волн, помещающихся на фотопластинке, существенно меньше, кроме того, необходимо отфильтровывать спектры других порядков. Задача разделения спектров различных порядков разрешена в спектрографе со скрещенной дисперсией СТЭ-1 и в готовящемся к выпуску СТЭ-2. Разделение порядков осуществляется путем прохождения разложенного дифракционной решеткой пучка через призму.

Щель. Щель спектрографа дает изображение спектральных линий. От ширины спектральной щели зависит форма контура спек-

ральной линии. Рабочая ширина щели выбирается в зависимости от типа спектрографа и нужной длины волны света. Часто ширину щели выражают в долях от нормальной ширины щели φ_n , угловой размер которой равен λ/a , где a — диаметр действующего отверстия прибора, а λ — соответствующая длина волны. Не имеет смысла брать ширину щели φ больше, чем величина $2\varphi_n$, так как освещенность в центре линии при $\varphi > \varphi_n$ почти не возрастает с увеличением φ . При $\varphi < \varphi_n$ освещенность в центре линии будет уменьшаться линейно с уменьшением φ , а контур линии и ее ширина практически не зависят от φ и определяются дифракцией на действующем отверстии прибора, каковым обычно является оправа коллиматорного объектива. Качество ножей щели имеет первостепенное значение, поскольку загрязнение ее может привести к появлению горизонтальных полос, ослабляющих отдельные участки спектра. Если при резкой фокусировке линий изображение горизонтальной полосы не очень резкое, то это значит, что дефект находится не на щели, а на передней линзе или защитной пластинке. В этом случае необходимо протереть переднюю линзу и защитную пластинку или сменить ее.

Коллиматор. В некоторых приборах (ИСП-22) щель по отношению к коллиматору уже установлена, но в тех случаях, где она не установлена (ИСП-28, ИСП-30, СТЭ-1, стеклянный спектрограф ИСП-51), необходимо юстировать это положение перемещением щели относительно коллиматорного объектива. Это осуществляется при помощи микрометрического барабанчика и контролируется фотографически или визуалью с помощью зрительной трубы, установленной на «бесконечность» по наибольшей резкости изображения щечек щели.

Призмы и диспергирующая система. Как уже было сказано, в качестве диспергирующей системы используются призмы, дифракционные решетки, интерферометры. В настоящее время для анализа биологических объектов пока используются в основном призмы различной формы, устанавливаемые в спектрографах в различном количестве. В случае прохождения пучка света через треугольную призму в минимуме отклонения, т. е. при симметричном падающем и разложенном пучке, имеется соотношение

$$\frac{d\psi}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{dn}{d\lambda},$$

где n — показатель преломления материала призмы, а α — угол в вершине сечения призмы. Обычно $\alpha \approx 60^\circ$.

Если пучок проходит через несколько призм подряд, то угловые дисперсии складываются. В автоколлимационных установках пучок два раза проходит через одни и те же призмы и дисперсия таким образом удваивается.

В качестве материала для изготовления призм используют стекло (для видимой части спектра), кристаллический кварц (для ультрафиолетовой и инфракрасной частей спектра), флюорит, плавленый кварц, сильвин, фтористый литий и т. п.

Для регистрации ультрафиолетовой части спектра обычно используются призмы кристаллического кварца и наиболее часто призмы Корню, склеенные для компенсации двойного лучепреломления из двух половин, одна из которых вырезана из левовращающего, а другая из правовращающего кварца.

Юстировка спектрографов. Поступающие с завода приборы считаются отюстированными и предполагается, что для установки спектрографа необходимо только установить рельс и отюстировать конденсорную систему. Рельс надо установить так, чтобы его ось составляла продолжение оси спектрографа. В случае юстировки спектрографа ИСП-51 (при рассматривании со стороны кассетной части) при правильном положении рельса в центре действующего отверстия можно увидеть изображение источника. Для кварцевых спектрографов ИСП-29 и ИСП-30, в связи с тем, что призма выведена в минимум отклонения для $\lambda = 2573 \text{ \AA}$, это изображение должно быть чуть смещено вправо.

Установка осветительных линз производится после установки источника по перекрестию на крышке щели и закрепления его на расчетном расстоянии. Сначала ставят линзу L_1 на рельс и добиваются получения на крышке щели уменьшенного изображения источника света, приводя изображение в центр перекрестия с помощью винтов на оправе. Затем перемещают линзу ближе к источнику и получают увеличенное изображение, приводя его к центру перекрестия при помощи регулировочных винтов штатива. Повторяя эту процедуру несколько раз, добиваются того, что линзы оказываются на оптической оси прибора. То же самое делается со второй линзой. После выставления на оптическую ось линзы закрепляются на расчетных расстояниях.

К сожалению, не всегда паспортные данные соответствуют наилучшей юстировке спектрографа. Поэтому часто приходится их юстировать с помощью имеющихся степеней свободы. У ИСП-51 сначала устанавливается коллиматорный объектив таким образом, чтобы щель была в его фокусе. Затем на центр кассетной части выводится нужная длина волны и, перемещая камерный объектив, находят то положение, при котором в центре кассеты получается наиболее резкая фокусировка. После этого при наилучшем неизменном положении камерного объектива поворачивается кассетная часть спектрографа для обеспечения наилучшей фокусировки по краям. Обычно операция повторяется дважды для получения наилучшего качества спектра. При этом ширина щели должна быть около $0,005 \text{ мм}$. Качество спектра контролируется при просмотре фотопластинки с изображением спектров. У спектрографа ИСП-22 имеется две степени свободы, и его юстировка проводится совершенно так же, как и ИСП-51. Модели ИСП-28 и ИСП-30

имеют по одной степени свободы, и юстировка осуществляется только перемещением щели относительно коллиматорного объектива с помощью микрометричного винта. Здесь не описывается юстировка дифракционных и некоторых других спектрографов, которые в практике аналитических лабораторий для анализа биологических образцов используются сравнительно редко. Принципы их юстировки те же.

Выбор типа спектрографа. Спектрограф для решения той или иной аналитической задачи выбирается в зависимости от состава проб, необходимой чувствительности и длин волн аналитических линий. Поскольку спектры биологических проб обычно относительно просты, а аналитические линии большинства определяемых примесей лежат в ультрафиолетовой части спектра, обычно для анализа используется кварцевый спектрограф средней дисперсии (ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30, Qu-24). Если необходимо получить более высокую чувствительность, что имеет место, например, при определении молибдена, часто переходят к спектрографам большой дисперсии. При этом уменьшается светосила, но ее можно компенсировать использованием однолинзовой системы или применением высокочувствительных фотоматериалов.

Фотоматериалы. Обычно тип фотопластинок или фотопленок подбирается экспериментально. Для работы в области длин волн от 2550 до 4800 Å рекомендуется использовать «спектральные, тип II» или менее чувствительные «спектральные», тип I», а также «репродукционные штриховые изоортохроматические». Последние можно применять и в области до 4800—5200 Å. В коротковолновой области (меньше 2350 Å) можно использовать «спектральные, тип III» или тип УФ. Для длин волн больших 5000 Å можно использовать «микро», «инфра», «ортохром», «панхром». Не следует часто прибегать к использованию высокочувствительных фотоматериалов, поскольку последние, как правило, менее контрастны и обладают большим зерном фотоэмульсии. Выбор чувствительности используемого фотоматериала определяется фоном вблизи аналитических линий, величина которого не должно существенно превышать уровень, соответствующий началу прямолинейного участка характеристической кривой.

Полуколичественный анализ

Очень часто для выяснения общей картины распределения микроэлементов или в том случае, когда нет надежных эталонов для данного типа образцов, или если требуется быстрый ответ о примерном содержании примесей, используют методы полуколичественного анализа. При этом очень быстро, с максимальной ошибкой в 2—3 раза, можно определить все имеющиеся примеси. Для полуколичественного анализа обычно экспозицию разделяют на две, причем каждая из них фотографируется на отдельном месте фотопластинки. Первая экспозиция подбирается таким образом,

чтобы зарегистрировать излучение главным образом легколетучих примесей. Для этой экспозиции часто используют пониженную силу тока и время около одной минуты. Съемка спектрограмм для полуколичественного анализа ведется через диафрагму Гартмана, придаваемую к спектрографам. С ее помощью можно, не перемещая кассету, сфотографировать спектры трех образцов и железные спектры встык с ними, что сильно облегчает отыскание необходимых аналитических и контрольных линий в спектре, который может быть иногда весьма сложным. При соответствующем режиме источника возбуждения и удачном подборе формы электродов можно разделить во времени испарение элементов с разной летучестью, имеющих перекрывающиеся линии. Например, можно разделить дублиеты цинка $Zn\ 3302,6/Zn\ 3302,9$ и натрия $Na\ 3302,3/Na\ 3303,0$.

Для рассмотрения спектрограмм используют измерительные микроскопы, например, типа МИР-12, компараторы типа Аббе или ИЗА-2, а чаще всего спектропроекторы типа ПС-18, ДСП-1 или СП-1. Для нахождения нужных линий служат атласы, где помещен спектр железа и встык с ним отмечены места расположения наиболее чувствительных линий анализируемых элементов. Зная чувствительность появления той или иной линии, можно путем визуального просмотра спектрограммы говорить о примерном содержании данного элемента. Более точный метод предложен М. М. Клером и В. В. Хохловым и заключается в ступенчатом ослаблении спектра. Откладывая на оси абсцисс логарифм концентрации эталона, а на оси ординат пропускаемость ступени, на которой пропадает изображение данной линии, можно заранее построить градуировочный график, по которому концентрации определяются с точностью 30—50%. Для анализа можно использовать как десятиступенчатый ослабитель с ослаблением на три порядка, предложенный М. М. Клером и В. В. Хохловым, так и обычный девятиступенчатый, как это делал М. М. Фарафонов. В результате работы, проведенной им совместно с Е. Н. Савиновой, работающей по методу появления линий, был сделан вывод об отсутствии в дуге постоянного тока влияния основы в пределах точности полуколичественного анализа (для гранитов, почв, растений, карбонатов, галенитов, сфалеритов, кварца). Таким образом была составлена таблица чувствительности проявления отдельных линий (табл. 1).

В некоторых случаях действительно наблюдалось влияние основы для некоторых случаев (исследовались эталоны гранитов, почв, растений, карбонатов, кварца, галенитов и сфалеритов). Например, чувствительность определения свинца в чистом кварце существенно хуже, чем в других случаях. Однако для анализа образцов на неизвестной основе такие таблицы весьма полезны. Как показал более чем десятилетний срок использования этого метода в ГЕОХИ АН СССР, грубых ошибок при работе по этому методу не было получено.

Таблица 1

Аналитические линии и чувствительность определения элементов

Длина волны спектральной линии, Å	Чувствительность определения, %	Длина волны спектральной линии, Å	Чувствительность определения, %
<i>Алюминий</i>		<i>Галлий</i>	
3092,7	0,0005	2943,6	0,0005
3082,1	0,001	2874,2	0,001—0,002
2373,1	0,03—0,05	2500,2	0,01—0,03
2652,5		2500,7	0,05—0,1
2660,4	0,05—0,1	2719,7	0,02—0,03
2373,4	0,1—0,2	2418,7	0,3—0,5
2372,1	0,3	<i>Германий</i>	
3057,2	0,1	3039,4	0,0003—0,0005
3050,1	0,3—0,5	2651,2	0,0005—0,0007
<i>Барий</i>		2651,6	0,001
4934,1	0,003—0,005	2709,6	0,001—0,003
2335,3	0,02—0,03	2592,5	0,001—0,003
2771,4	0,3	2691,3	0,001—0,003
2347,6	2,0	2754,6	0,003—0,004
2634,8	2,5	2498,0	0,05
<i>Бериллий</i>		2417,4	0,03—0,05
2348,6	0,0001	<i>Железо</i>	
3130,4	0,0003—0,0005	3020,5	
3131,4	0,0005—0,001	3021,1	0,0003—0,0005
3321,1/3	0,004—0,006	2599,4/6	0,001
2650,5	0,001—0,003	2483,3	0,001
2350,8	0,5—0,7	2598,4	0,003—0,005
<i>Ванадий</i>		2382,0	0,005
3185,4	0,0005—0,001	2719,0	0,01
3183,3	0,001	3100,3 (7)	0,02—0,03
3184,0	0,001	2399,2	0,05
3110,7	0,003	3019,3	0,04
3118,4	0,003	3017,6	0,04
3102,3	0,003	3016,2	0,1
4379,2	0,003—0,005	2869,3	0,1
<i>Вольфрам</i>		2718,4	0,1—0,3
2947,0	0,003—0,005	2867,8	2,5
2724,4	0,005	3170	7—10
2896,4	0,008—0,01	<i>Индий</i>	
2896,0	0,01—0,03	3039,4	0,0005
2405,7	0,1—0,3	3256,1	0,0005—0,001
2397,1	0,3	3258,6	0,002—0,003
2481,4	0,1—0,3	2932,6	0,03—0,04
<i>Висмут</i>		2560,2	0,03—0,04
3067,7	0,0003—0,0005	2753,9	0,04
2898,0	0,003—0,005	2601,8	0,3
2989,0	0,02	2460,1	0,3—0,5
2628,0	0,1—0,3	<i>Иттрий</i>	
2809,6	0,3—0,5	3216,7	0,003—0,004
2400,9	0,7	3209,3	0,003—0,004
3076,0	0,3—0,5	3200,3	0,003—0,004
		4374,9	0,001—0,003
		3242,3	0,002—0,003
		3195,1	0,003—0,005
		2422,2	0,03

Таблица 1 (продолжение)

Длина волны спектральной линии, Å	Чувствительность определения, %	Длина волны спектральной линии, Å	Чувствительность определения, %
<i>Кадмий</i>		<i>Литий</i>	
3261,1	0,003—0,005	3232,6	0,005
3403,7	0,01—0,03	2741,8	0,03—0,07
2980,6	0,03—0,05	4971,9	0,2
3467,6	0,04—0,07		
4799,9	0,07—0,1	<i>Магний</i>	
5085,8	0,07—0,1	2852,1	0,00005
<i>Кальций</i>		2795,5	0,00005—0,0001
3933,7	0,00005—0,0001	2802,7	0,00005—0,0001
3968,5	0,00005—0,0001	2779,8	0,003—0,005
4226,7	0,00005—0,0001	2776,7	
3179,3	0,005—0,01	2781,4	
3158,9	0,01	2783,0	0,01
2398,3	0,3—0,7	2786,7	
4316,7	0,05—0,1	2790,8	0,08—0,1
2721,6	1—3	2915,5	0,7—1
<i>Кобальт</i>		<i>Марганец</i>	
3453,5	0,0003—0,0005	2794,8	0,0001
2407,3		2796,1	0,0001
2411,6	0,001—0,003	2576,1	0,0002—0,0003
3409,2	0,002—0,003	2593,7	0,0005
3412,3/6	0,003	2949,2	0,003
2521,4	0,003	2933,1	0,004—0,005
3061,8	0,005—0,01	4754,0	0,02—0,05
2424,9	0,003	4823,5	0,02
2383,6	0,07—0,1	2595,7	0,05—0,07
2989,6	0,03	4739,1	0,1
3431,6	0,01		
<i>Кремний</i>		<i>Медь</i>	
2881,6	0,0005	3247,5	0,0001—0,0002
2506,9		3274,0	0,0002
2514,3		2824,4	0,05—0,1
2516,1		2961,2	0,03
2519,2	0,0005—0,001	3010,9	0,2—0,5
2524			
2528,5		<i>Молибден</i>	
2443,4	0,1—0,3	3132,6	0,0002—0,0003
2435,2	0,05—0,08	3170,3	0,0002—0,0003
2452,1	0,3	3193,9	0,0005
<i>Лантан</i>		3208,8	0,005
4333,7	0,005	2816,2	0,01
3245,1	0,01	2472,0	0,3
3249,4	0,02—0,03	<i>Мышьяк</i>	
3104,6	0,1	2349,8	0,03
		2860,5	0,05—0,1

Принципы количественного спектрального анализа

В основу эмиссионного количественного анализа положена зависимость интенсивности излучения линии анализируемого элемента J от его концентрации C в пробе:

$$I = aC^b,$$

где a — константа, зависящая от атомных констант излучаемой линии и температуры дуги; b — коэффициент реабсорбции, зависящий от поглощения излучения в излучающем облаке. При отсутствии поглощения, что имеет место при малых концентрациях анализируемого элемента, $b = 1$. При увеличении концентрации элемента в плазме его пары на основании закона Кирхгофа будут поглощать излучение той же длины волны, что они излучают (самопоглощение). Иногда поглощение аналитической линии в ее центре происходит полностью, и мы имеем дело с самообращением линии. Самообращение происходит благодаря поглощению излучения линии атомами, находящимися в холодных периферических зонах плазмы. Естественно, все аналитики стремятся работать в той области концентраций, где самопоглощение заметно не сказывается. Однако даже при полном самообращении можно использовать линию, если в качестве аналитического параметра взять не интенсивность, а ширину линии. При фотоэлектрической регистрации с увеличением интенсивности падающего на фотоумножитель излучения линии соответственно увеличиваются фототок фотоумножителя, заряд интегрирующего конденсатора и напряжение на конденсаторе. Таким образом, напряжение на интегрирующем конденсаторе зависит от интенсивности излучения аналитической линии определяемого элемента, а следовательно, и от его концентрации в пробе.

При фотографической регистрации на регистрирующем приборе (микрофотометре) измеряется фактически поглощение света изображением линии на фотопластинке, а в качестве аналитического параметра используется величина почернения S , равная логарифму отношения интенсивностей света, прошедшего через незасвеченное место фотопластинки i_0 и через изображение фотометрируемой линии i . При использовании линейной шкалы микрофотометра величины отбросов n гальванометра пропорциональны интенсивностям i прошедшего через фотопластинку света. Таким образом,

$$S = \lg \frac{i_0}{i} = \lg \frac{n_0}{n}.$$

Если знать зависимость $S = f(J)$, то можно найти J и тем самым строить зависимость $J = aC^b$ или после логарифмирования

$$\lg J = b \lg C + \lg a.$$

Это значит, что в координатах $\lg J$, $\lg C$ зависимость будет линейной (это справедливо только в случае $b = \text{const}$). Для построения зависимости $S = f(J)$ обычно служит девятиступенчатый ослабитель с известными заранее пропускаемостями всех его ступеней. Типичный вид такой кривой (характеристическая кривая)

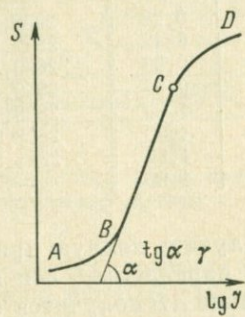


Рис. 6. Характеристическая кривая фотопластинки
 АВ — область недодержек; ВС — область нормальных почернений; СД — область передержек

приведен на рис. 6. На кривой видны пологие участки, соответствующие областям недодержек (АВ) и передержек (СД), но имеется также и линейный участок, характеризуемый уравнением

$$S = \gamma \lg J + \text{const.}$$

Величина γ (фактор или коэффициент контрастности) в интервале длин волн от 2600 до 3400 Å не зависит от длины волны падающего излучения. Фотоэмульсии, для которых $\gamma > 1$, называются контрастными. Они и применяются обычно в спектральном анализе. Из рассмотрения характеристической кривой видно, что если почернения находятся в линейной области, то зависимость S от $\lg C$ тоже будет линейной, т. е. $S = k \lg C + \text{const.}$

Построение характеристической кривой. Ее обычно строят по линиям железа или используют метод ступенчатого ослабления линий.

Для построения характеристической кривой по линиям железа служат группы линий этого элемента, соотношение интенсивностей излучения которых заранее известно. Эти группы приведены в табл. 2.

При построении кривой по методу ступенчатого ослабления спектр фотографируют через девятиступенчатый ослабитель или через вращающийся сектор. В результате этого получаемый на фотопластинке спектр состоит из нескольких ступенек, интенсивность которых определяется пропусканием соответствующих ступенек девятиступенчатого ослабителя или углом вращающегося сектора.

Если построить кривые по спектрам железа, сфотографированным с различной экспозицией или по различным линиям в случае ступенчатого ослабления, то они не совпадут, но если совместить путем переноса вдоль оси абсцисс полученные кривые АВ и Q'D,

Таблица 2

Линии спектра железа для построения характеристической кривой

Длина волны, Å	lg J	Длина волны, Å	lg J	Длина волны, Å	lg J
3163,874	0,28	2950,2	1,50	3153,2	1,10
3168,857	0,49	2872,3	1,00	3157,8	1,17
3165,006	0,62	2869,3	2,13	3157,0	1,30
3165,861	0,83	2840,4	1,08	3160,6	1,36
3166,438	1,00	2838,1	2,30	3205,3	1,60
3175,447	1,30	2828,8	0,76	3200,4	1,68
3180,226	1,56	2804,5	2,59	3222,0	2,05
3196,930	1,80	—	—	3225,7	2,16

то можно получить полную кривую BQ (рис. 7). Если переместить кривую $Q'D$ параллельно оси абсцисс до совмещения точек A' и A , то на кривой AB получится ее продолжение AQ , соответствующее точкам интервала $A'Q'$.

Переход от почернений к интенсивностям может увеличить длину линейного участка градуировочной кривой, так как прямолинейный участок в координатах $\lg J$, $\lg C$ простирается в большем интервале, чем в координатах S , $\lg C$.

Эталоны. Исходя из зависимостей $J = aC^b$ и $S = \gamma \lg J + \text{const}$, можно сделать вывод, что почернение линии анализируемого элемента зависит от его концентрации. По пробам, в которых известно содержание анализируемых элементов, можно построить градуировочный график для анализа проб с неизвестной концентрацией этих элементов. Такие образцы с известными содержаниями примесей называются эталонами, а сам метод — методом трех эталонов, так как для построения прямолинейного участка графика достаточно иметь три эталона. На практике обычно используются и искривленные участки градуировочного графика, поэтому необходимо иметь более трех эталонов.

Интенсивность линии анализируемого элемента при одной и той же концентрации его в пробе или эталоне может довольно сильно меняться в зависимости от случайных изменений в режиме источника возбуждения (неравномерность испарения, изменение напряжения и температуры и т. п.). Для каждого анализируемого элемента можно подобрать такой элемент, что разность почернений или отношение интенсивностей линий этого и анализируемого элементов будет меньше подвержена колебаниям, чем абсолютная интенсивность или почернение анализируемого элемента. Такой элемент называется внутренним стандартом или элементом сравнения. Введение внутреннего стандарта в одинаковых количествах во все пробы и эталоны дает возможность повысить точность анализа, существенно уменьшив влияние колебаний напряжения, температуры и т. п. Естественно, что линии внутреннего стандарта не должны проявляться в спектрах проб, если он не добавлял-

ся. Внутренний стандарт к анализируемому элементу подбирается по следующим принципам:

1) физико-химические свойства (главным образом температуры кипения) элементов должны быть близки;

2) энергии ионизации и возбуждения их атомов также должны быть близки;

3) длины волн, а также интенсивности сравниваемых линий на фотопластинке не должны сильно отличаться.

В случае, когда эти условия соблюдены, говорят, что выбранные линии составляют гомологическую пару. В самом деле, очевидно, что изменение различных параметров дуги и фотопластинки в этом случае будет сказываться меньше, чем при работе по абсолютным почернениям или интенсивностям. При анализе проб, в которых состав основы не меняется, линии основы могут быть использованы в качестве линий внутреннего стандарта.

Рассмотрим принципы подбора внутреннего стандарта. При атмосферном давлении в плазме пламени и электрического разряда имеет место термодинамическое равновесие, т. е. можно говорить о температуре в той или иной зоне плазмы, одинаковой для всех частиц, находящихся в этой зоне. При условии термодинамического равновесия количество возбужденных атомов N_m будет выражаться формулой Больцмана:

$$N_m = N_0 \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m}{kT}}.$$

Интенсивность J_m спектральной линии описывается формулой

$$J_m = A_m h \nu_m \frac{g_m}{g_0} N_0 e^{-\frac{E_m}{kT}},$$

где A_m — вероятность электронного перехода, обуславливающего линию; ν_m — частота линии; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; g_m, g_0 — статистические веса уровней; T — абсолютная температура плазмы; E_m — потенциал возбуждения; N_0 — концентрация атомов в плазме.

Таким образом

$$J_{\text{ан}} = M_1 N_0^{(\text{ан})} e^{-\frac{E_m^{(\text{ан})}}{kT}};$$

$$J_{\text{сп}} = M_2 N_0^{(\text{сп})} e^{-\frac{E_m^{(\text{сп})}}{kT}},$$

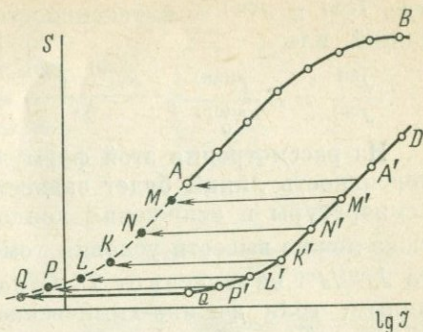


Рис. 7. Построение полной характеристической кривой

где $J^{(ан)}$ и $J^{(сп)}$ — интенсивности аналитической и сравниваемой линий, или

$$\frac{J^{ан}}{J^{сп}} = B \frac{N^{(ан)}}{N_0^{(сп)}} e^{-\frac{E_m^{(ан)} - E_m^{(сп)}}{kT}}$$

Из рассмотрения этой формулы видно, что относительная интенсивность линий будет зависеть от потенциалов возбуждения, температуры и отношения концентраций свободных атомов. Отсюда можно вывести условия гомологичности. Если $E_m^{(ан)} = E_m^{(сп)}$, то $J^{(ан)}/J^{сп}$ не зависит от T . Отношение $N^{(ан)}/N_0^{(сп)}$ остается постоянным, если физико-химические свойства элементов (главным образом $T_{кип}$) близки. Приведенные выше формулы дают возможность определить температуру по измерению интенсивностей линий с известными атомными константами. Действительно,

$$J_m = A_m h \nu_m N_0 \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m}{kT}} = P_m N_0 e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

или

$$\lg \frac{J_m}{P_m} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{E_m}{k} + \lg N_0.$$

Угловым коэффициентом графика в координатах $\lg J_m/P_m$, E_m/k будет в этом случае равен $-1/T$.

Уже первые работы по количественному спектральному анализу показали, что интенсивность линии зависит не только от концентрации и от изменения режима горения дуги, но и от так называемых «третьих» элементов, входящих в состав образца и влияющих на T и N_0 . Поэтому валовой и структурно-минералогический состав эталонов и анализируемых проб должен быть одинаковым. Только в отдельных случаях удается подбором условий введения, испарения и возбуждения устранить эти влияния. На практике довольно трудно бывает подобрать такую группу тщательно проанализированных образцов, которые можно было бы использовать в качестве серии эталонов. Поэтому очень часто готовят искусственную основу, куда вводятся анализируемые примеси в нужных количествах.

Учет фона. Как уже ранее упоминалось, всякая спектральная линия находится на каком-то фоне спектрограммы, обусловленном главным образом температурным излучением частиц пробы или электродов, проходящим в спектрограф. Простое вычитание почернения фона S_ϕ из почернения линии с фоном $S_{л+ф}$ не дает истинное значение почернения линии, ибо $J_\phi = J_{л+ф} - J_\phi$, а $S_\phi \neq S_{л+ф} - S_\phi$.

Действительно, даже в случае работы на линейном участке характеристической кривой

$$S_{л+ф} = \gamma \lg J_{л+ф} + \text{const}, \quad S_\phi = \gamma \lg J_\phi + \text{const}$$

$$\Delta S = S_{л+ф} - S_\phi = \gamma \lg \frac{J_{л+ф}}{J_\phi}.$$

Отсюда видно, что в качестве аналитического параметра правильнее брать $\lg(J_{л+ф} - J_{ф})$, а если фон гомологичен или почти гомологичен линии, то его можно использовать в качестве внутреннего стандарта и брать

$$\lg \frac{J_{л+ф} - J_{ф}}{J_{ф}}$$

или

$$\lg \left(\frac{J_{л+ф}}{J_{ф}} - 1 \right).$$

Если учесть фон, то прямолинейная часть градуировочного графика в координатах $\lg J$, $\lg C$ расширяется.

Учет загрязнения основы. Очень трудно подобрать такие реактивы для приготовления основы, которые не содержали бы некоторые загрязнения анализируемыми элементами. Например, соли кальция практически всегда содержат примеси Ва и Sr. В практике спектрального анализа наиболее распространены два метода определения остаточного загрязнения (методы добавок).

По первому методу строится зависимость аналитического параметра R от введенной концентрации $C_{введ}$. Аналитическим параметром может быть $J_{л+ф}$ (когда $J_{л+ф} \gg J_{ф}$), $J_{л+ф} - J_{ф}$ или $J_{л+ф}/J_{ф} - 1$. Отрезок Δ , отсекаемый прямой, и будет искомой величиной остаточного загрязнения. Метод применим только в случае отсутствия самопоглощения, в противном случае точки A_0 , A_1 и A_2 не будут лежать на прямой (рис. 8).

Во втором методе (рис. 9) используют то обстоятельство, что в координатах $\lg R$, $\lg C_{введ}$ при больших концентрациях $C_{введ}$ практически не отличается от $C_{ист}$ и график должен быть прямолинейным. Действительно, поскольку $C_{ист} = C_{введ} + \Delta$, по мере увеличения $C_{введ}$ можно найти такой участок, где $C_{введ} \gg \Delta$ и где график будет прямолинейным. Проведя через эти точки прямую и продолжив ее в область малых концентраций (прямая A_1B), можно получить в первом приближении истинный график. Отложив на нем точку $\lg R_0$, соответствующую основе, можно получить Δ . Если затем взять любую из точек на изгибе, например A^{VI} , найти соответствующую ей концентрацию $C_{ист}^{VI}$ по линии A_1B , то очевидно, что

$$\Delta = C_{истр}^{VI} - C_{введ}^{VI}.$$

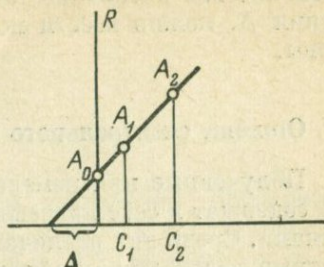


Рис. 8. Определение загрязнения в серии эталонов

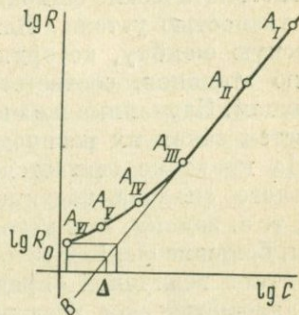


Рис. 9. Определение остаточного загрязнения основы

Используя несколько таких точек и усреднив полученные значения Δ , можно ввести поправку на остаточное загрязнение основы.

Ошибки спектрального анализа

Полученные при измерении концентрации величины неизбежно содержат в себе погрешности, обусловленные различными причинами. Среди них различаются систематические ошибки, обусловленные недостатками метода или показаний прибора, и случайные, обусловленные целым рядом причин, не поддающихся точному учету и действующих каждый раз различным образом.

Систематические ошибки могут быть устранены или с достаточной точностью учтены. Например, влияние основы дает систематическую ошибку, которую можно устранить, взяв для анализа серию эталонов, соответствующую по составу анализируемым образцам. Случайные же ошибки могут быть оценены, только если известен закон их распределения.

На практике считается, что ошибки количественного спектрального анализа подчинены нормальному закону распределения, т. е. закону, при котором ошибки разных знаков равновероятны, большие ошибки встречаются реже, чем меньшие, а наиболее вероятной величиной определяемой концентрации является среднее арифметическое значение \bar{C} . Если непосредственным измерением n раз получены значения C_i , то $\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i$. В соответствии

с двумя источниками ошибок каждый метод характеризуется правильностью и воспроизводимостью. Воспроизводимость метода определяется только случайными ошибками и равна отклонению от среднего арифметического. Правильность определяется не только случайными, но и систематическими ошибками и равна отклонению от истинного значения. Естественно, что при отсутствии систематических ошибок величины воспроизводимости и правильности равны.

Нормальный закон распределения полностью определяется дисперсией σ^2 , определяемой по формуле

$$\sigma^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{c} - c_i)^2}{n - 1}.$$

В настоящее время обычно точность измерений характеризуют средней квадратичной или стандартной ошибкой σ , называемой также еще стандартным отклонением или ошибкой единичного измерения $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$. На практике при ограниченном количестве

измерений конечно определяется не величина σ , а только S_n :

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{c} - c_i)^2}{n-1}}.$$

Эта величина называется выборочной дисперсией. Физический смысл величины σ заключается в том, что 68% всех измерений не превышают по абсолютной величине σ , 95% не превышают 2σ , а 99,7% не превышают 3σ . Некоторые аналитики используют обычно вероятную ошибку $\sigma_{\text{вер}}$:

$$\sigma_{\text{вер}} = \frac{2}{3} \sigma.$$

Половина всех измерений не превышает величины $\sigma_{\text{вер}}$.

Уменьшить случайную ошибку результатов анализа можно путем увеличения числа измерений. Ошибка для n измерений σ_n вычисляется по формуле $\sigma_n = \sigma/\sqrt{n}$. В спектральном анализе обычно используют относительную ошибку S , называя ее коэффициентом вариации:

$$S = \frac{\sigma}{\bar{c}} \cdot 100\%.$$

Зная дисперсию, можно определить доверительную вероятность α нахождения ошибки измерения в пределах определенного доверительного интервала $\bar{c} \pm \Delta C$. Знание этого интервала очень важно для интерпретации полученных данных анализа. Величина σ , фигурирующая во всех предыдущих расчетах, обычно неизвестна, и аналитику приходится пользоваться величиной S_n . В этом случае доверительный интервал представляется в виде

$$\Delta C = \frac{t_{\alpha, n} S_n}{\sqrt{n}},$$

где $t_{\alpha, n}$ — коэффициент Стьюдента. Значения $t_{\alpha, n}$ для различных α и n приведены в руководствах по статистической обработке экспериментальных материалов (Зайдель, 1962).

Таким образом, вероятность α того, что результат измерений отличается от истинного значения на величину, не большую, чем ΔC , может быть записана в виде

$$P\left(\bar{c} - t_{\alpha, n} \frac{S_n}{\sqrt{n}} < C < \bar{c} + t_{\alpha, n} \frac{S_n}{\sqrt{n}}\right) = \alpha.$$

Например, пусть по пяти измерениям получено $S_5 = 0,24$ и необходимо найти доверительную вероятность того, что среднее арифметическое отличается от истинного значения не более чем

на 0,2. Если подставить значения S_n , ΔC и n в формулу, то получится

$$t_{\alpha, n} = \frac{0,2 \cdot \sqrt{5}}{0,24} = 1,86.$$

По таблицам можно найти доверительную вероятность $\alpha = 0,86$. Таким образом, при доверительной вероятности 0,86 искомая концентрация C лежит в пределах $\bar{C} - 0,2 < C < \bar{C} + 0,2$.

Чувствительность определения

Одной из наиболее важных характеристик любого аналитического метода является чувствительность определения, которая представляет собой наименьшую концентрацию, надежно определяемую данным методом. Естественно, что при определении чувствительности или предела обнаружения остается неясным, как определять этот предел. Поэтому очень часто для близких по характеру методик анализа различные авторы приводили довольно резко различающиеся цифры. Под чувствительностью спектрального анализа по Кайзеру понимается такая концентрация, при которой разность почернений линии с фоном и фона равна максимальной ошибке определения этой разности. В качестве максимальной ошибки можно брать, например, 3σ (трехсигмовый критерий) или 2σ (двухсигмовый критерий). Практически предел чувствительности определяют следующим образом. Измеряют почернения линии с фоном $S_{л+ф}$ и фона $S_{ф}$ при какой-либо концентрации C . При этом предполагается, что $S_{ф}$ лежит в нормальной области характеристической кривой. Если квадратичная ошибка определения величины ΔS равна $\sigma_{\Delta S}$, то чувствительность анализа δC будет определяться по формуле

$$\delta C = \frac{KC\sigma_{\Delta S}}{\Delta S}.$$

В зависимости от того, берется двух- или трехсигмовый критерий, K принимает соответственно значение 2 или 3.

Для получения сопоставимых результатов всегда, когда приводятся данные о чувствительности, необходимо оговаривать, по какому критерию она получена. При чтении последующих глав читатель может убедиться в том, что при отсутствии количественного критерия чувствительности можно получить противоречивые данные о чувствительности однотипных методик. При рассмотрении предложенных методик в дальнейшем следует учитывать это и несколько критически относиться к данным, характеризующим чувствительность того или иного аналитического метода.

ПОДГОТОВКА ПРОБ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭТАЛОНОВ

Отбор и подготовка к анализу проб почв

Количественный спектральный анализ биологических проб в большинстве случаев требует некоторой их предварительной подготовки, от правильности проведения которой во многом зависят результаты анализа. При отборе и подготовке проб почв для определения содержания в них микроэлементов должны быть учтены все моменты, могущие в той или иной степени привести к искажению результатов анализа. Отбор проб почв обычно производится с учетом локальной неоднородности почвенного покрова, приводящей к варьированию содержания микроэлементов. Для получения достоверной информации о средней концентрации микроэлементов с вероятной относительной погрешностью не выше 20% рекомендуется (Зырин, 1965) в пределах почвенного контура в плакорных условиях брать не менее 4—5 индивидуальных проб, при этом каждую из них смешанную из пяти — с площади около 1 м². Аналогичным образом проводится отбор проб почв для анализа в Лаборатории биогеохимии Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР.

Отобранные для анализа образцы почв обычно помещают в чистые бумажные пакеты или мешочки из хлопчатобумажной ткани. При этом очень важно соблюдать меры предосторожности и не допускать нежелательных загрязнений проб микроэлементами. Имеются сведения (Зырин и др., 1962), что оберточная бумага может загрязнить пробу бором, а хлопчатобумажная ткань — цинком. Значительно меньше загрязнений вносят восковая бумага и пергамент. В последнее время для упаковки проб все шире используются полиэтиленовые мешочки, дающие наименьшее загрязнение микроэлементами.

Подготовка почвы к анализу сводится к следующему: раздавливают комки, отбирают корни, включения и новообразования; почву просушивают на бумаге (пергамент, восковка) или поливиниле, просеивают через неметаллическое сито с ободками из неметаллических материалов и озоляют.

Митчел (Mitchell, 1948₁) рекомендует высушивать почву на воздухе на чистой бумаге, положенной на алюминий или какой-

либо неметаллический материал, и затем просеивать через алюминиевое сито с диаметром отверстий 2 мм. Некоторые исследователи просеивают почву через сито 1 мм. В работе Е. Сендела (1964) имеются указания, что вместо металлических сит при просеивании нужно использовать шелковые. Почву можно просеивать также в волосяном сите и в сите из капроновой сетки с пластмассовым или деревянным ободком. Просеянную пробу квартуют до 20 г и растирают в механической агатовой ступке в течение 30—60 мин до 100 меш (Mitchell, 1948) или до 200 меш (Андреева, Арнаутов, 1964). Значительно чаще пробу тщательно растирают пестиком в яшмовой или агатовой ступке до состояния пудры. Н. Г. Зырин (1961₂) рекомендует брать среднюю пробу весом 5—10 г, растереть ее в агатовой ступке до состояния пудры и из растертой пробы брать вторую среднюю пробу весом около 3 г. Далее почву в фарфоровых или лучше кварцевых тиглях помещают в муфельную печь. Некоторые исследователи (Зырин и др., 1962₂; Кошейкин, Загарских, 1961) прокаливают почву при 450—500° С в течение 2 час. Однако Митчел (Mitchell, 1948₁), Боровик-Романова и Грибовская (1967) считают наиболее приемлемым прокаливание почв при 450—500° в течение 6—8 час (до полного разрушения органического вещества).

Отбор и подготовка к анализу проб растений

Если для почв неоднородность почвенного покрова в пределах небольшой территории приводит к пестроте содержания в них микроэлементов, то для растений неоднородность концентрирования микроэлементов проявляется в значительно большей степени. Здесь имеют значение и изменение почвенной разности, и фаза развития растения, и его масса и даже при всех прочих одинаковых условиях — индивидуальная природа самого растения. В связи с этим в большинстве случаев в зависимости от характера задачи производится отбор средних проб растений либо по отдельным видам (чаще всего в фазе цветения) с площадок около 10 м², либо смешанных (укосы) с площадок 1 м² в нескольких типичных для исследуемой территории участках.

При отборе проб растений должно быть исключено загрязнение их почвой. Митчел (Mitchell, 1948₁) рекомендует срезать растения, а не вырывать их. У растений должны быть отделены не только корни, но и прикорневые листья, загрязненные почвой. Во многих лабораториях для очищения растений (особенно корней) от почвы их промывают водой (Кветкина, Шлавицкая, 1963; Фарафонов и др., 1967). Для промывания используют также органические растворители или растворы детергентов (Физические методы анализа следов элементов, 1967). Растения транспортируют в чистых бумажных пакетах или в марлевых мешочках.

Сушка и измельчение проб. Первичную сушку растений проводят или на воздухе в марлевых мешочках, или в хорошо провет-

риваемом отапливаемом помещении, или в специальных сушильных установках. Митчелл (Mitchell, 1948₁) рекомендует сушить растения при 80°С в электрической печи с последующим размельчением в молотковой мельнице. Несмотря на возможность некоторого загрязнения проб железом, он считает этот метод одним из лучших. С целью исключения загрязнения измельчаемых растений железом разработана (Palm, Beckwith, 1956) несколько модифицированная мельница типа Кристи-Норрис. Г. Я. Ринькис (1963) предлагает для резки стеблей, листьев, соломы и других образцов растений пользоваться специальным ножом, конструкция которого позволяет регулировать степень размельчения в достаточно широких пределах. Для размельчения зерен, корнеплодов и других аналогичных образцов им сконструирована мельница, устройство которой обеспечивает наименьшее загрязнение образца, поскольку в процессе дробления не происходит трения металла рабочих частей. Предусмотрена удобная чистка мельницы.

Для размельчения растительных образцов многие исследователи пользуются кофейными мельницами. Обычная лабораторная мельница, в которой в процессе измельчения проб происходит трение металла рабочих частей, для определения микроэлементов непригодна.

Проблемы, возникающие при размельчении растений, обсуждены Худом, Парком и Хурвицом (Hood et al., 1944). Так, установлено, что при размалывании образцов на молотковых мельницах системы Вилей вносятся Fe и Cu, на вибромельницах с кремневыми шарами — Fe, Cu, Zn, Co и Ni, при использовании фарфоровых или муллитовых шаров вносятся дополнительно Ca, S и P. Измельчение вручную пестиком¹ в фарфоровых ступках не приводило к заметному загрязнению пробы Fe, Cu, Zn, B, Co, Mn, Mo, Ca, Na, Mg, P, S, K. Сконструирована мельница с нейлоновыми роликами, которая позволяет измельчать растительные образцы без заметного загрязнения микроэлементами (Kretschmer, Randolph, 1954).

Проведенные нами опыты показали, что тонко измельченный растительный материал озоляется значительно хуже, чем, например, целые листья, ветви, крупные части растений. Это объясняется тем, что растительный порошок обычно ложится довольно плотным слоем и, таким образом, доступ кислорода в его нижние части затруднен. Этот факт был отмечен ранее К. К. Бамбергом (1954) и Е. П. Троицким (1957).

Озоление. Преимущества и недостатки сухого озоления. В спектральном анализе почв, растений и других биологических материалов исследователь по большей части имеет дело с озоленным материалом. Обычно применяют либо сухое озоление, либо мокрое (сжигание в кислоте).

Первый метод предполагает разрушение органической части пробы в результате термической обработки (на газовой горелке,

на электрической плитке, в электрических печах). Чаще всего пробу прокаливают в электрических печах-муфелях при 400°C и выше. В некоторых методиках сухого озоления для предотвращения потерь определяемых микроэлементов используют добавки нитрата магния, азотной и серной кислоты.

По второму методу навеску обрабатывают преимущественно сильными неорганическими кислотами-окислителями (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 и др.) в различных пропорциях и комбинациях, а также H_2O_2 и т. д. Оба указанных метода имеют недостатки и преимущества. Горзухом (Gorsuch, 1959) проведено исследование различных методов озоления, сухого и мокрого, для определения микроэлементов в растениях, пищевых продуктах и некоторых животных тканях. Критерием эффективности различных методик являлся выход добавленных радиоизотопов различных микроэлементов.

В работе Миддлтона и Стакки (Middleton, Stuckey, 1953) собрана обширная литература, касающаяся в основном озоления животных тканей и пищевых продуктов, и дан критический обзор существующих методик. Авторы приходят к выводу, что удовлетворительного метода озоления пока не существует. То же самое утверждают и другие исследователи. До сих пор нет единого мнения, какой же метод лучше. Можно лишь отметить, что при подготовке пробы к химическому анализу чаще применяется мокрое озоление и животных тканей, и растений, и почв. При подготовке проб к спектральному анализу метод мокрого озоления менее распространен. Следует, конечно, учитывать, что различные материалы могут требовать различной обработки. Как правило, разложение органических веществ кислотами используют для материалов, трудно озоляющихся сухим способом или для тех, которые дают мало золы. Это в первую очередь относится к животным тканям. Минерализацию же растений и особенно почв чаще проводят методом сухого озоления.

Преимущества этого метода заключаются в том, что он удобен, прост и более доступен. Он не требует особого внимания и не включает никаких реагентов, вносящих загрязнение (Тирс, 1961). Но у этого метода имеются и недостатки. Так, некоторые органические вещества крайне медленно озоляются при температуре $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$ и содержат углеродный остаток даже после 72-часовой обработки (Тирс, 1961). Существует мнение, что при сухом озолении часть элементов (Hg , Cd) теряется в результате улетучивания (Cholak, Hubbard, 1944). Проведенные нами исследования показали, что при сухом озолении проб с предварительным обугливанием их на электрической плитке могут иметь место потери Ni , Cr , V , Fe , Pb и некоторых других химических элементов. К. К. Бамберг (1954) показал, что при температуре свыше 450° происходит потеря цинка. При этом он обратил внимание на тот факт, что недостаточно поддерживать температуру муфеля ниже 450° , а необходимо, чтобы температура в самом образце не превы-

шала 450°, так как при окислении материала происходит дополнительное выделение тепла. Гамбл и Джонс (Gamble, Jones, 1955) нашли, что при некоторых условиях теряются никель и ванадий и, если не добавлять сульфат-ион, улетучивается свинец. Харт (Hart, 1951) не обнаружил потерь свинца при озолении пшеничной муки в кремневой чашке при 450—500°. Феррет и другие исследовали (Ferrett, 1954) также не наблюдали потерь свинца при озолении какао при 500° С.

Имеются указания, что при сухом озолении теряется до 50% меди (Стайлс, 1949). Далее будет показано, что потери некоторых микроэлементов при сухом озолении могут быть связаны с величиной навески озоляемого материала. Не исключена возможность, что какая-то часть определяемых элементов может прореагировать с материалом чашки (Wood, Ault, 1949). Е. Сендел (1964) указывает, что при озолении проб с низким содержанием минеральных веществ в кварцевых или фарфоровых чашках некоторое количество определяемого элемента удерживается на поверхности чашки вследствие образования силиката. Особенно это заметно при пользовании старыми чашками с шероховатой поверхностью. При озолении в платиновой посуде легко окисляемые металлы, такие, как Рb или Сu, могут сплавляться с материалом посуды.

Некоторые условия и способы метода сухого озоления.

В процессе сухого озоления происходит вначале обугливание озоляемого материала, а затем его полная минерализация. При бурном протекании обугливания вместе с выделением дыма и газов могут произойти механические потери определяемых элементов. Поэтому ряд исследователей рекомендуют помещать пробы в холодную муфельную печь и затем постепенно доводить температуру до 450° С (Mithcell, 1948₁; Ринькис, 1963; Боровик-Романова, Грибовская, 1966 и др.). В начале озоления необходимо создавать небольшой приток воздуха, чтобы предотвратить скопление углерода в золе и ускорить переход некоторых металлоорганических соединений в труднолетучие окислы. При сухом сжигании имеется некоторая опасность загрязнения проб веществами, возгорающимися с внутренней поверхности печи (Wijkstrom, 1935). В связи с этим Р. Митчелл (1961) рекомендует проводить озоление в муфельной печи, выложенной изнутри кварцем, а платиновые тигли или чашки с озоляемым материалом, во избежание потерь микроэлементов, прикрывать кварцевыми часовыми стеклами.

Исследованиями К. К. Бамберга (1954) установлено, что потеря Сu и Zn с продуктами сухой перегонки почти не происходит. Он предположил, что они имеют место при более высокой температуре обугливания и прокаливания в муфельной печи.

Опыты, проведенные в спектральной лаборатории Иркутского государственного университета (Шипицын, 1967), показали, что при озолении листьев в процессе нагревания до 200—300° С теряется часть меди, а при озолении каменного угля теряется часть

германия при температуре порядка 200—400° С. Оставшийся германий испаряется при более высокой температуре. При озолении проб не обнаружено потерь марганца, магния и железа.

Г. Я. Ринькис (1963) сравнил содержание Cu, Zn, Co и Mo в навесках растений при различных способах обугливания — при медленном и быстром, с пламенем. Он пришел к выводу, что обугливание вполне можно проводить и ускоренными темпами. В предложенном им ускоренном способе озоления парами азотной кислоты, на котором мы остановимся ниже, для быстрого обугливания пробы чашку с навеской нагревают на электрической плитке и при появлении дыма поджигают. Проведенное нами сравнение нескольких способов сухого озоления растений показало, что наибольшие потери микроэлементов (Ni, Cr, V, Fe, Pb и др.) происходят при обугливании проб на электроплитке. В отдельных случаях, что, видимо, связано с составом органической основы растений, наблюдаются небольшие потери Cu и Mn. Предварительное обугливание проб на электроплитке или газовой горелке применяли Д. П. Малиуга (1960), Б. И. Сойбельман и Д. М. Ружицкий (1965), Х. Г. Виноградова (1950), Г. Я. Ринькис (1963) и др. Некоторые исследователи для лучшего окисления после обугливания добавляют азотную или серную кислоту или нитрат магния. Гейдж (Gage, 1955) проводил сухое озоление, пропуская пары азотной кислоты и воздуха над анализируемым образцом, обработанным нитратом Mg. Смачивание золы к концу прокаливания азотной кислотой не только ускоряет озоление, но и, по мнению Бергман (1950), уменьшает потери меди и цинка.

Большинство исследователей рекомендуют проводить озоление проб почв и растений при температуре 450—500° до полного окисления всего углерода озольяемого материала до CO₂. Однако известны случаи, когда озоление проводится при указанной температуре строго ограниченное время, например, в течение одного часа, двух часов и т. д.

Следует отметить, что при совершенно одинаковых условиях для озоления растений из разных семейств или из разных районов требуется неодинаковое количество времени. При правильном озолении полученная зола имеет белый, кремоватый, розоватый или охристый цвет. Количество времени, необходимое для полного озоления пробы, в каждом конкретном случае разное.

Вторым важным условием озоления является поддержание в муфеле строго определенной температуры. Как уже отмечалось выше, большинство исследователей рекомендует озольять пробы при температуре не выше 500° С. Вместе с тем в ряде случаев озоление проводится при 600° (Swamy, 1964) и даже 800—900° (Rosa, Adell и др., 1964).

Даже при строгом соблюдении температурного режима возможны потери некоторых химических элементов. К. К. Бамберг (1954) обнаружил, что при сжигании пробы растения весом 20 г потери меди достигают 71%, а цинка — 50% по сравнению с ца-

терями этих элементов при сжигании пробы в 2,5 г. На величину потери меди и цинка влияет содержание в растениях кремния и фосфора, причем наличие кремния увеличивает, а наличие фосфора уменьшает потери. Для устранения потерь К. К. Бамберг предлагает озолять небольшие навески растений до 2 г, распределяя озоляемый материал тонким слоем. При соблюдении этих условий К. К. Бамберг получил близкие результаты при сухом и мокром способе озоления. Для определения кобальта вполне допустимо сухое озоление от 10 до 20 г вещества, так как, по мнению К. К. Бамберга, потери его при этом невелики. Автор отмечает, что совершенно недопустимо озоление навесок биологического материала в 50—100 г, так как при таком приеме возможны большие потери некоторых микроэлементов.

Метод мокрого озоления. Метод мокрого озоления биологических объектов описан во многих работах (Методы определения микроэлементов в почвах и растениях, 1958; Сендел, 1964; Piper, 1947; Middleton, Stuckey, 1954; Scharrer, Eberhardt, 1956 и др.). Он состоит в том, что проба обрабатывается кислотами-окислителями, после чего подвергается нагреванию. Чаще всего в качестве окислителей применяют HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и другие кислоты в различных пропорциях и комбинациях, а также H_2O_2 . Единого мнения о лучшем способе мокрого озоления до сих пор нет. Пожалуй, это можно объяснить спецификой обрабатываемого материала. В методах мокрого озоления довольно часто применяется смесь HNO_3 и H_2SO_4 . При работе с HClO_4 необходимо соблюдать особую осторожность из-за возможного взрыва при контакте HClO_4 с органическим веществом.

Преимуществом метода мокрого озоления является отсутствие потерь определяемых химических элементов. Однако это относится не ко всем элементам. Так, исследования Хатчера (Hatcher, 1960) показали, что мокрое озоление растительного материала приводит к потерям бора по сравнению с сухим озолением. При этом отмечено, что степень понижения зависит от вида растения. Особенно сильное снижение наблюдалось для образцов тутового дерева, для которых концентрации бора, полученные мокрым озолением, достигали лишь половины величины, полученной сухим озолением. К тому же сходимость повторных определений была невысока. Сделан вывод, что мокрое озоление растительного материала непригодно для определения содержания бора.

Метод мокрого озоления требует гораздо больше времени и внимания по сравнению с сухим озолением. Применяемые окислители почти всегда вносят загрязнение химическими элементами, и поэтому требуется их тщательная очистка. Так, по имеющимся данным (Сендел, 1964), в некоторых кислотах, используемых при мокром озолении, содержатся следующие микроэлементы (в γ/g): в HNO_3 (ч.д.а.) — Cd (0,001—0,002), Pb (0,01—0,03), HNO_3 (х.ч.) — Fe (0,4—1,5); в H_2SO_4 (ч.д.а.) — Fe (0,1) и Cd (0,01—0,02, возможно, цифры завышены); в H_2SO_4 (х.ч.) — Cu (1—2); в HCl

(ч.д.а.) — Pb (0,01—0,03) и поддающиеся оценке следы Hg; в HF — Fe (0,05—0,3) и Pb. Кроме того, эти кислоты оказывают выщелачивающее действие на сосуды, в которых озоляется проба (Сендел, 1964).

В связи с этим для определения содержания микроэлементов при массовых анализах, особенно полуколичественных, метод мокрого озоления растений применяют сравнительно редко. В ряде случаев для более точных определений тех химических элементов, которые могут в значительном количестве теряться при сухом озолении, этому методу все же следует отдать предпочтение.

Ускоренный метод озоления. Г. Я. Ринькис (1963) разработал и предложил новый, ускоренный метод озоления органического вещества, по которому биологический материал предварительно обугливается, а затем подвергается воздействию паров азотной кислоты. Метод позволяет провести быстрое озоление органического материала и сводит к минимуму потери микроэлементов, обусловленные длительностью нагревания. Однако, на наш взгляд, потери микроэлементов могут иметь место на стадии обугливания пробы. Возможность загрязнения материала устраняется тем, что на озоляемый материал поступают только пары азотной кислоты. Во время поступления паров температура озоляемой навески поддерживается около 400° С. В условиях такой сравнительно низкой температуры и кратковременного нагревания не происходит реакции между пробой и материалом посуды, в связи с чем озоление можно проводить и в фарфоровой посуде.

Озоление предварительно обугленного пробы проводится в специальной установке в течение 6—10 мин. Несмотря на достоинства метода, он все же не получил широкого распространения. При этом методе исключена возможность следить за ходом озоления. Для проверки полноты озоления материала необходимо приостановить перегонку кислоты, охладить прибор, вынуть конец отводной трубки, раскрыть чашки, перемешать золу и повторить обработку парами кислоты.

Подготовка проб к анализу без озоления. Представляет интерес спектральный анализ растительного материала без предварительного озоления. Преимуществами этого метода являются экспрессность, предупреждение потерь легколетучих элементов в процессе озоления, исключение возможности загрязнения лабораторной посудой и реактивами. Разработкой этого метода занимались Мунц и Мелстед (Muntz, Melsted, 1955), В. К. Яценко и В. И. Ищенко (1964), Я. М. Приев (1966) и др. Дж. Мунц и С. Мелстед определяли В, Р, Mn, Mg, Ca, Cu, Zn, К в неозоленных растениях, брикетирова их с Li_2CO_3 .

В. К. Яценко и В. И. Ищенко предложили методику спектрального определения Cu, Mn, Al, Fe, Mo и P в неозоленных растениях и продуктах их переработки. Подготовка проб сводится к следующему. Навеску 1 г мелкоизмельченного растительного порошка смешивают с 1 г спектрально-чистого хлористого натрия,

добавляют для равномерности смешения спирт, растирают в агатовой ступке, высушивают и снова тщательно растирают. Навески полученной смеси по 30 мг помещают в кратер угольного электрода. Стандарты готовят из спектрально чистых солей и угольного порошка. Анализ порошкообразных фитопрепаратов проводится аналогично пробам растений. Жидкие фитопрепараты предварительно концентрируют путем упаривания до половинного объема, после чего на каждые 10 мл препарата добавляют по 0,5 г спектрально чистых NaCl и угольного порошка, смесь упаривают, высушивают, тщательно растирают и анализируют аналогично порошкам растений.

Я. М. Приев (1966) разработал метод папиросных гильз, также предполагающий анализ растительного материала без предварительного озоления. По этому методу навеску воздушно-сухого измельченного растения от 0,2 до 1 г (в зависимости от содержания анализируемого элемента) набивают в папиросную гильзу, пропитанную насыщенным раствором сернокислого аммония, высушивают и вводят при помощи универсального штатива в горизонтальную дугу переменного тока аппарата АВР-2. Метод папиросных гильз может быть применен для качественного, полуколичественного и количественного определения Mo, Cu, Mn, Sr, Ba, Pb, Sn, La, Ca, Cr, V, Ni, Co, Si, Ag, Ti, B, Fe, P, Mg, Zn в растительном материале.

Проводятся исследования по разработке лазерного метода количественного спектрального анализа растений без их предварительного озоления (Карякин, Кайгородов, 1967). Анализу подвергают растения, высушенные и истолченные в ступке. Полученный порошок брикетирован на гидравлическом прессе при давлении 300 атм в таблетки весом 2 г, диаметром 22 мм и толщиной 4 мм. Ошибка определения железа и марганца указанным методом составляет 15—20%.

Приведенный далеко не полный обзор показывает, насколько важен вопрос правильной подготовки проб к анализу. Тщательное соблюдение мер предосторожности, удачно выбранный метод озоления (в соответствии со спецификой обрабатываемого объекта), учет и устранение всевозможных влияний будут во многом способствовать повышению качества анализа и уменьшению ошибок. В настоящее время нами проводится экспериментальная работа в этом направлении.

Приготовление эталонов для спектрального анализа

Правильное приготовление эталонов для спектрального анализа растений и почв на микроэлементы в значительной мере определяет успех анализа. При этом важно, чтобы эталоны по макро-составу и физико-химическим характеристикам соответствовали исследуемым образцам. Исследованиями ряда авторов (Боровик-

Романова, Грибовская, 1966, 1967; Приев, 1965) показано, что при изменении валового состава проб могут значительно изменяться интенсивности линий определяемых элементов, что приводит к ошибкам результатов анализа в 2—4 раза. Это относится в первую очередь к растениям. Влияние валового состава при анализе почв проявляется в меньшей степени, так как преобладающая во всех типах почв окись кремния оказывает буфирующее действие. Тем не менее при пользовании одной серией стандартов для анализа проб резко различных почвенных типов результаты определения некоторых химических элементов, например меди, молибдена, могут быть завышены или занижены до двух раз.

Серьезного внимания заслуживает вопрос о формах химических соединений определяемых элементов в пробе и об их изменении в процессе озоления. К сожалению, имеющиеся в настоящее время сведения пока немногочисленны.

Чтобы достигнуть соответствия эталонов и проб по макросоставу и физико-химическим свойствам, некоторые авторы в качестве эталонов рекомендуют использовать образцы растений или почв, в которых содержание интересующих их микроэлементов определено химическими или спектральными методами в нескольких лабораториях (Беляев, Павленко, 1954; Приев, 1965; Шишицын, 1967). Но и в этом случае полностью не исключается возможность неблагоприятных влияний, так как растения различных семейств несколько различаются по валовому составу. В некоторых случаях эталоны готовят на образцах почв и растений, близких по составу к анализируемым и не содержащих определяемых элементов. Но такие пробы, как правило, подобрать и произвести их очистку от всех микроэлементов довольно трудно. В связи с этим большинство исследователей предпочитает готовить эталоны на смеси реактивов или, как ее называют, на искусственной основе (Farmer, 1950; Mitchell, 1948₁; Cottenie, 1962; Беляев и др., 1964; Боровик-Романова, Грибовская, 1966, 1967; Фарафонов и др., 1967, 1968; Приев, 1965). Реактивы, составляющие основу, должны быть свободны от примесей определяемых элементов, для чего их подвергают тщательной очистке (Таудиць, 1958; Гирс, 1961; Farmer, 1950). Если основа все же содержит следы элементов, их определяют либо химическим, либо пламеннофотометрическим методом, либо спектрально методом добавок, после чего вносят соответствующие поправки.

В работе Коттени (Cottenie, 1962) приведено несколько составов основ, рекомендуемых некоторыми авторами для биологических объектов. Нами на основании собственных исследований, а также путем привлечения литературных данных по макросоставу почв и растений (Томмэ и др., 1948; Виноградов, 1957; Родин, Базилевич, 1965) предложены искусственные смеси для разных типов почв и групп растений. В табл. 3 приведен состав искусственных смесей, предлагаемых разными исследователями. Наряду с искусственными смесями, приближающимися по составу к ис-

следуемым объектам, некоторые авторы применяют в качестве основы для приготовления стандартов угольный порошок (Ипагов и др., 1960) или окись кремния (Копейкин, Загарских, 1962). При этом для уменьшения влияния валового состава пробы смешиваются с угольным порошком или окисью кремния в различных соотношениях.

Приготовление основы из смеси реактивов производится следующим образом. Навески реактивов, взятые на аналитических весах, тщательно растираются в агатовой или яшмовой ступке. Вначале перемешивают реактивы, входящие в основу в наибольших количествах, затем постепенно вводят все остальные. После введения каждого последующего реактива смесь растирается 5—10 мин, а после введения всех составных частей растирание 10—15 г смеси продолжается еще полтора — два часа. Добавление небольшого количества спирта в процессе растирания значительно улучшает и облегчает перемешивание. Следует отметить, что для приготовления основы для почв SiO_2 желателно вводить в виде чистого кварцевого песка (Mitchell, 1948₁; Боровик-Романова и др., 1962). Тщательно перемешанную основу используют в качестве разобавителя для приготовления эталонов различных концентраций.

Фармер (Farmer, 1950) рекомендует, прежде чем вводить в основу исследуемые элементы, оставить ее открытой на 7—10 дней, чтобы она пришла в равновесие с атмосферной влагой. Многие исследователи прокаливают основу в электрической муфельной печи с последующим растиранием. Митчел (Mitchell, 1948₁) рекомендует прокаливать основу для почв при 1250° в течение 12 час, Зырин и др. (1962) — при $1100\text{—}1200^\circ$ в течение 10—12 час. Нами рекомендуется прокаливать основу для почв и растений при 450° в течение 7—8 час, т. е. примерно такое же количество времени, как и пробы.

Вначале обычно готовится головной эталон с большим содержанием определяемых элементов. Митчел (Mitchell, 1948₁), чтобы предупредить потери малых количеств следов элементов, считает более подходящим приготовление серии смесей микроэлементов. Он предлагает 4 группы таких эталонных смесей (табл. 4). В общем весе каждой смеси каждый элемент содержится по 0,1 г. В наших исследованиях обычно применяется две серии эталонов (табл. 5), где каждый элемент содержится тоже либо по 0,1, либо по 0,2 г. Приготовление эталонов может производиться введением микроэлементов в основу либо в виде порошков (Боровик-Романова и др., 1962; Боровик-Романова, Грибовская, 1966, 1967; Фарафонов и др., 1967, 1968; Mitchell, 1948₁), либо в виде истинных растворов их солей, кислот или оснований (Зырин и др., 1962; Кветкина, Шлавицкая, 1963).

Остановимся на первом способе. Он заключается в следующем. Навески соответствующих соединений микроэлементов берутся на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Расчет вводимых кон-

Таблица 3. Химический состав основ для приготовления эталонов

Типы растений, почвы	Компоненты основы, %												Автор, год		
	KH ₂ PO ₄	K ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	KCl	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	CaCO ₄	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃	
Разнотравье (для средней полосы СССР)	18,0	19,0	14,0			7,0		19,0		4,0	19,0			Боровик-Романова, Грибовская (1966, 1967)	
Злаки (для средней полосы СССР)	13,3	15,0	7,1	11,5	—	7,0	—	16,7	—	3,1	25,0	—	—		
Растения с большим содержанием NaCl (типа <i>Artemisia maritima</i>)	10,0	9,0	13,0	—	41,5	11,0	—	—	8,5	2,0	5,0	—	—		
Бобовые (для средней полосы СССР)	12,2	3,6	17,0	8,2	—	8,6	—	38,0	—	4,4	8,0	—	—		
Дерново-подзолистая почва*	—	2,5	—	—	—	2,5	—	5,0	—	2,0	72,0	13,0	3,0		
Каштановая и черноземная* почва (слабозасоленная)	1,5	0,5	3,0	—	—	1,5	1,0	8,0	1,0	1,5	70,0	10,0	3,0		
Карбонатная черноземная почва	—	0,4	3,0	—	—	1,4	—	21,0	—	2,2	54,9	13,0	4,1		
Сероземная почва (карбонатное засоление)	0,3	2,2	—	1,0	—	2,4	—	22,0	—	3,0	57,0	9,0	3,1		Приев (1965)
Мясистые солянки	0,678	—	4,844	—	36,821	24,225	21,317	8,721	—	2,422	0,484	0,291	0,194		
Сухие солянки	2,488	—	11,940	—	9,950	49,750	8,955	9,950	—	2,985	2,985	0,597	0,398		
Злаки	13,017	14,237	11,390	—	6,780	11,525	—	12,203	—	3,390	27,119	0,203	0,135		
Бобовые и полыни	9,045	11,055	16,080	—	15,075	2,010	—	21,155	—	8,040	10,050	0,502	1,005	Фарафонов и др. (1968)	
Растения (преимущественно разнотравье) со слабо засоленных каштановых почв и дерново-подзолистых почв с повышенным содержанием кальция и щелочей	15,0	20,0	—	7,0	—	15,0	—	20,0	—	5,0	18,0	—	—		
Почва, Казахстан	—	5,4	—	0,98	—	2,94	—	5,4	—	1,96	63,72	14,70	4,90	Кветкина, Шлавицкая (1963)	

* Примечание. При определении микроэлементов в различных горизонтах почвенного разреза в случае больших отклонений от предлагаемой основы (при значительном засолении или ожелезнении горизонта) состав основы должен быть приведен в соответствии с исследуемой пробой.

Таблица 4

Состав эталонных смесей для количественного анализа по Митчелу (Mitchell, 1948)

А		В		С		D	
реактив	вес, мг	реактив	вес, мг	реактив	вес, мг	реактив	вес, мг
Li F	373,8	Co ₃ O ₄	136,2	SnO ₂	127,0	As ₂ O ₃	132,1
RbCl	141,4	NiO	127,2	PbO	107,7	Sb ₂ O ₃	119,7
CsCl	126,6	CuO	125,2	Il ₂ O ₃	111,6	SeO ₂	140,3
BaO	111,7	MoO ₃	150,0	JhO ₃	113,8	FeO ₂	125,1
SrO	118,2	K ₂ Cr ₂ O ₇	282,4	ZnO	124,5	BeO	277,3
CeO	122,8	Ag ₂ O	107,4	CdO	114,2	HgO	108,0
H ₂ WO ₄	135,0	Y ₂ O ₅	178,4	Bi ₂ O ₃	111,4	GeO ₂	144,1
TiO ₂	166,6	ZrO ₂	135,1	Ga ₂ O ₃	134,4		
Mn ₂ O ₃	143,6	Y ₂ O ₃	127,1				
		La ₂ O ₃	117,3				
С у м м а	1440,6		1486,3		944,6		1046,6

центраций можно вести двумя способами. Первый состоит в том что, исходя из заданного содержания какого-либо элемента в головном эталоне (например, 0,1 г), рассчитывается количество вводимого в эталон соединения. Получив сумму всех соединений, определяют концентрацию головного эталона или (что одно и то же) каждого элемента в этом эталоне. В данном случае вес эталона получают путем сложения всех введенных соединений.

По второму способу, подробно описанному в работе Катченко-ва (1957), задаются целью приготовить головной эталон, допустим весом 10 г, с тем, чтобы в нем содержание какого-либо элемента составило 1%, и, исходя из этого, производят расчет количества вводимых соединений химических элементов. Если в 10-граммовый эталон вводится несколько элементов, то сначала рассчитывается количество каждого соединения, затем от 10 г вычитается сумма введенных соединений.

В инструкции по металлотрической съемке (1957) предложена формула расчета количества смешиваемых компонентов для приготовления эталонов.

Головной эталон и каждый последующий разбавляют соответствующей объекту основой либо в 3 раза (Боровик-Романова и др., 1962), либо в 3,333 раза (Ипатов и др., 1960), либо в $\sqrt[3]{10}$ (Фарафонов и др., 1967) либо в $\sqrt{10}$ раза (Mitchell, 1948).

На наш взгляд, наиболее целесообразно разбавление в $\sqrt[3]{10}$ ($\approx 2,16$) раза для изогнутых участков градуировочного графика,

Таблица 5

Состав эталонных смесей, применяемых в лаборатории биогеохимии

I серия эталонов		II серия эталонов	
реактив	вес, мг	реактив	вес, мг
AgNO ₃	157,40	Al ₂ O ₃	188,88
BeO	277,80	BaCO ₃	143,80
Co ₂ O ₃	140,70	Fe ₂ O ₃	142,86
CuO	125,20	MnO	129,10
Cr ₂ O ₃	146,15	SrCO ₃	168,48
Ga ₂ O ₃	134,30	TiO ₂	166,66
Li ₂ CO ₃	528,60	ZnO	124,47
Mo ₃	150,00		
Ni ₂ O ₃	140,70		
PbO	107,70		
SnO ₂	126,89		
V ₂ O ₅	178,43		
ZrO ₂	135,20		
Bi ₂ O ₃	111,50		
CaCO ₃	153,60		
Sb ₂ O ₃	119,70		

построенного в логарифмических координатах, и вполне достаточно разбавление в $\sqrt{10}$ ($\approx 3,16$) раза — для прямолинейных участков.

По Фармеру (Farmer, 1950), в основу вводятся Sr и Ba в виде карбонатов, а Mn, Fe и Cu — в виде окислов в таких количествах, чтобы в 1 г эталона содержалось 1% Sr, Ba и Mn, 3,16% Fe и 0,316% Cu. Затем приготавливается несколько эталонов меньшей концентрации по методу разбавления, описанному Митчеллом (Mitchell, 1948). Н. Г. Зырин и др. (1962) рекомендуют для определения микроэлементов в почвах готовить серию эталонов с содержанием в первом эталоне Cu, Ni, Co, B, Mo — 0,01%, Cr и V — 0,03%, Mn — 0,5%, Zn — 0,1%, Ti — 2%.

Каждый из трех последующих эталонов имеет концентрацию элементов в 2 раза меньше, чем предыдущий. Пятым эталоном для ряда микроэлементов служит основа, так как вследствие загрязнения реактивов она содержит некоторое количество этих микроэлементов (определяемое методом добавок).

При повышенном (или пониженном) содержании микроэлементов в анализируемых почвах содержание микроэлементов в

эталоне соответственно изменяется при сохранении соотношения концентраций 1 : 2 : 4 : 8 и т. д.

Смешивание соединений химических элементов производят в агатовой ступке либо вручную в течение 15 мин (Mitchell, 1948₁), в течение 1—2 час (Боровик-Романова и др., 1962), либо в механической агатовой ступке (Farmer, 1950). После приготовления головного эталона готовится серия эталонов с меньшими концентрациями с таким расчетом, чтобы содержащиеся в них химические элементы охватывали весь интервал концентраций, встречающихся в анализируемых пробах. После каждого растирания эталона (в течение 1—2 час) агатовую ступку и пестик тщательно промывают слабым раствором соляной кислоты, протирают фильтровальной бумагой, снова промывают раствором кислоты, споласкивают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

Как уже отмечалось, некоторые авторы считают более целесообразным вносить микроэлементы в виде истинных растворов их солей, кислот или оснований (Зырин, 1962; Кветкина, Шлавицкая, 1963). Для приготовления эталонных растворов в качестве исходных веществ используют спектрально чистые соединения соответствующих элементов. Приготовление эталонных растворов сводится к растворению взятой на аналитических или микроаналитических весах навески исходного вещества в точно известном объеме воды или в случае не растворимых в воде веществ — раствора кислоты (или щелочи). Для полного растворения веществ берут в качестве исходных либо сами металлы, либо их соли — сульфаты и нитраты, а содержимое мерной колбы тщательно перемешивают опрокидыванием колбы до 50 раз. И соли и растворители должны быть проверены на отсутствие в них микроэлементов и при обнаружении последних подвергнуты очистке. Н. Г. Зырин и др. считают, что ошибки, связанные с введением раствором микроэлементов в основу, а также затраченное время будут меньшими, если эталонные растворы объединить в отдельные группы и готовить смешанный раствор каждой такой группы в одном растворителе и в одной колбе. К первой группе они относят Ni, В, Со, Мо, Сu, ко второй — V и Cr; для третьей группы элементов (Mn, Zn, Sn) раствор готовится для каждого элемента в отдельности.

Основу с прибавленными к ней растворами нужной концентрации перемешивают кварцевой (стеклянной) палочкой, выпаривают при частом помешивании на водяной бане (предварительно добавив в чашку 5—6 капель чистого глицерина), высушивают в сушильном шкафу при 105—120° С, прокаливают при 450—500° С в течение 2 час и тщательно растирают в агатовой ступке. Эталоны с меньшей концентрацией элементов получают путем последовательного разбавления головного эталона чистой основой.

Анализ неозоленных проб растений несколько затруднен, так как образцы растений содержат большое количество органическо-

го вещества. Чтобы приблизить состав эталонов к составу образцов, предлагаются различные способы. Так, В. К. Яценко и В. И. Ищенко (1964) при определении микроэлементов без предварительного озоления готовили эталоны с высоким содержанием хлористого натрия и угольного порошка. При этом исследуемые пробы сухого растительного порошка смешивали также с большим количеством хлористого натрия и угольного порошка. Основу составляли из NaCl — 51% (по весу), угольный порошок — 45%, CaO — 1,09%, K_2CO_3 — 1,06%, MgCO_3 — 0,76%. В основу вводили P, Mn, Mo, Al, Cu, Fe в виде NaH_2PO_4 , MnO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, Al_2O_3 , CuSO_4 , FeS. В головном эталоне концентрация P — 0,8%, Fe и Al — 0,08%, Mo и Cu — 0,0004% и Mn — 0,08%. Три последующих эталона готовятся путем разбавления каждого предыдущего эталона чистой основой (1 : 1).

При анализе растений методом папиросных гильз (Приев, 1966) в качестве эталонов используют либо растения, проанализированные химическими методами, либо искусственные эталоны, полученные путем втирания в круглый беззольный фильтр минеральной основы для растений в количестве 10% от веса фильтра. Приготовленный таким образом фильтр должен соответствовать по весу и составу исследуемому веществу. Затем его вставляют в папиросную гильзу, предварительно пропитанную серноокислым аммонием, и равномерно смачивают раствором, содержащим микроэлементы в концентрациях, встречающихся у растений.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ

Наиболее важными микроэлементами для растений являются В, Сu, Fe, Mn, Mo, Zn, реже встречаются Ва, Со, Cr, Li, Ni, Pb, Rb, Sr, V и в очень малых количествах присутствуют Ag, Bi, Ga. Примерные содержания этих микроэлементов в растениях и почвах приведены в табл. 6.

Содержание микроэлемента, а также основной состав растений изменяется в зависимости от вида растений, местонахождения, стадии роста.

Значительная часть данных о содержании указанных элементов в растениях и почвах была получена с помощью спектрального анализа. Исследуемые образцы могут поступать на анализ в виде порошка (зола растений, растертого сухого растения, почвы) или в виде раствора (переведенные в раствор зола, экстракты). В настоящем обзоре будут рассматриваться методы спектрального анализа порошкообразных проб.

Таблица 6

Содержание микроэлементов в растениях и почвах (Виноградов, 1952; Малуга, 1963; Cottenie, 1962)

Элемент	Содержание, мг/кг		Элемент	Содержание, мг/кг	
	в золе растений	в почвах		в золе растений	в почвах
Fe	2000—10000	50 000	B	100—400	10
Mn	1000—7000	200—1000	Ni	10—50	100—40
Zn	500—900	50—100	Cr	10—30	200
Ba	300—3000	500	V	10—60	100
Cu	100—800	20—50	Pb	10	10
Sr	100—800	300	Mo	5—20	1—3
Rb	100—600	60—200	Zi	5—50	300
			Co	1—15	5—20

Влияние валового состава пробы на интенсивность линий определяемых элементов

При определении содержания микроэлементов методом спектрального анализа могут встретиться затруднения в связи с влиянием валового состава пробы на интенсивность линий искоемых элементов. Эти влияния иногда довольно значительны, и их недооценивание может привести к ошибкам в 30—50% и более.

Примеры влияния валового состава. Можно привести ряд примеров, показывающих, что изменение валового состава пробы влияет на интенсивность линий исследуемых микроэлементов. Так, нами (Боровик-Романова, Грибовская, 1966, 1967) при анализах растений наблюдалось смещение градуировочных графиков для эталонов, приготовленных на различных основах для разнотравья, злаков (повышенное содержание SiO_2 и польней с большим количеством NaCl (типа *Artemisia maritima* L.). Было отмечено, что большие количества NaCl понижают интенсивность линий Cu , Mo и Co . Градуировочный график в этом случае (рис. 10—12) расположен ниже графиков для эталонов, приготовленных на других основах, а графики для злаков смещены вверх по сравнению с графиком для разнотравья. При анализе почв также обнаружены сдвиги градуировочных графиков для Cu и Ni для эталонов, приготовленных для сероземов и дерново-подзолистых почв (рис. 13 и 14).

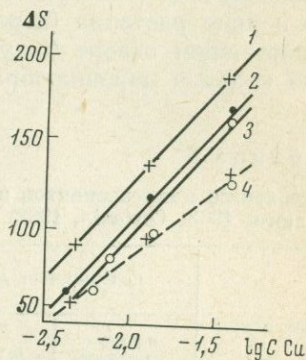
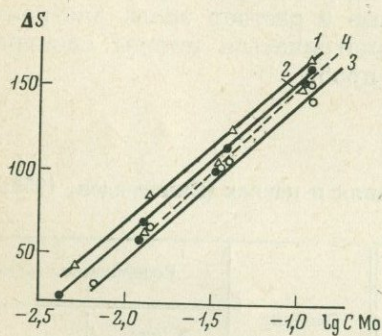


Рис. 10. Градуировочные графики для определения молибдена в золе растений для различных основ

1—3 — без буфера; 4 — с буфером; ▲ — злаки (1); ● — разнотравье (2); ○ — польни с большим содержанием NaCl (3). Буфер в виде смеси LiF и угольного порошка (1 : 3) помещается предварительно на дно электрода

Рис. 11. Градуировочные графики для определения меди в золе растений для различных основ

1—3 — без буфера; 4 — с буфером; + — злаки; (1); ● — разнотравье (2); ○ — польни с большим количеством NaCl (3)

Я. М. Приев (1966) при анализах растений отметил сдвиги градуировочных графиков для определения Mo, Sn, Pb, Li, Co, Ni, Cr, Mn, В для эталонов, приготовленных на различных основах (мясистые солянки, сухие солянки, злаки, разнотравье, бобовые). При этом в зависимости от способа введения пробы в пламя дуги (вертикальная дуга, прощпка, папиросные гильзы) сдвиги графиков были различны. Меньшие влияния были отмечены при использовании папиросных гильз. Фармер (Farmer, 1950) указал на влияние различных количеств кальция в пробе на интенсивность линий исследуемых элементов при спектральном анализе зол растений.

Скотт (Scott, 1945) обнаружил изменение интенсивности линий исследуемых элементов (Co, Ni, Y, Mo, Zr, Ag, Cu, Ga, Sn, Pb, Zn, Cd, Bi, La и V) и внутреннего стандарта (Fe) при сравнении эталонов, приготовленных на основе Al_2O_3 , SiO_2 , $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Na_4P_2O_7$, $NaCl$, Na_2CO_3 . Было отмечено, что интенсивности линий Cu, Ag, Zn, Bi, Cd значительно ослабляются в хлористом натрии; интенсивности линий Cr, Ni, Mo ослабляются в кремневой основе и повышаются в эталонах на основе солей кальция. Наблюдалось повышение интенсивности для большинства указанных элементов в окиси алюминия.

В литературе имеются еще многочисленные указания на изменения интенсивности линий исследуемых элементов при изменении валового состава пробы (Ahrens, Taylor, 1961; Brode, Hodge, 1941; Brode, Timma, 1949; Mitchell, 1964; Боровик, Боровик-Романова, 1937, 1948; Вайнштейн, Павленко, 1956).

Было отмечено, что наиболее сильное действие оказывает добавление соединений элементов с низким ионизационным потенциалом.

С. А. Боровик и Т. Ф. Боровик-Романова (1946) при разработке метода определения лития в почвах провели серию опытов по влияниям, добавляя к пробе почвы (с содержанием лития 0,004%) различные соли натрия: $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $Na_2C_2O_4$, CH_3COONa .

Было отмечено, что эффект влияний был неодинаков. Так, добавление Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $Na_2C_2O_4$, CH_3COONa почти не изменяло интенсивности линии 6707,8 А, несмотря на разбавление пробы в два раза; добавление Na_2SO_4 ослабляло, а добавление $NaCl$ заметно повышало интенсивность. Результаты получились

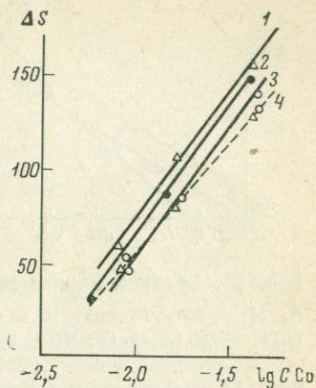


Рис. 12. Градуировочные графики для определения кобальта в золе растений для различных основ

1—3 — без буфера; 4 — с буфером; + — злаки (1); ● — разнотравье (2); o — полынни (3)

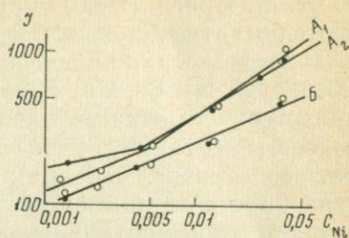
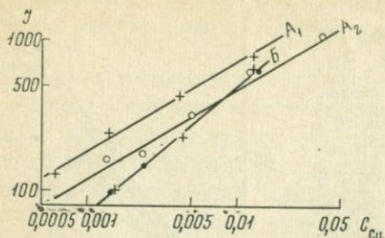


Рис. 13. Градуировочные графики для определения меди в разных типах почв
 A₁, A₂ — без буфера; B — с буфером; + — карбонатный чернозем; o — дерново-
 подзолистая почва. (Буфер — смесь равных количеств SrCO₃, Li₂CO₃ и угольного порошка)

Рис. 14. Градуировочные графики для определения никеля в различных типах почв

A₁, A₂ — без буфера; B — с буфером; o — дерново-подзолистая почва; ● — серозем,
 (Буфер в виде смеси равных количеств SrCO₃, Li₂CO₃ и угольного порошка подмешивался
 к пробам в отношении 1 : 1)

тождественными при использовании как дуги переменного тока, так и постоянного тока.

В связи с тем, что наибольшее усиление получалось при подмешивании хлористого натрия, были исследованы действия добавок других металлов, а именно KCl, CuCl, CuCl₂. Выяснилось, что подмешивание к пробе почвы KCl усиливает интенсивность линии лития даже несколько больше, чем NaCl; подмешивание CuCl или CuCl₂ значительно ослабляет интенсивность линии Li.

Возможные причины влияний и способы их устранения. Вопрос о влияниях очень важен, поэтому многие исследователи занимались их изучением и старались выяснить вызывающие их причины.

Интегральную интенсивность линии (I) можно выразить следующим соотношением (Райхбаум, 1959):

$$J = cn\gamma\tau(1 - x)e^{-E/kT},$$

где n — количество атомов, поступающих в плазму дуги за единицу времени; γ — доля атомов, поступающих в зону возбуждения; m — масса испарившегося элемента; x — среднее значение степени ионизации за время испарения; T — температура столба дуги в °К; τ — время пребывания атома в плазме дуги; E — энергия возбуждения линии; c — постоянная.

При добавлении к пробе элементов с более низкими потенциалами ионизации (например, соли Na и K) произойдет понижение температуры пламени дуги, а изменение температуры может вызвать изменение интенсивности линии исследуемых элементов (Мандельштам, 1938; Русанов, 1945; Райхбаум, 1959; Семенова, 1946; Ильина, 1963; Гольфарб, Ильина, 1963; Зайдель и др., 1952, 1960). При этом изменяется электронная концентрация, что также

может сказаться на интенсивности линий исследуемых элементов (Ильина, Гольфарб, 1963; Семенова, Дуркина, 1957).

Кроме того, при изменении химического состава пробы меняется скорость диффузии и конвекционного уноса атомов из плазмы, т. е. время их пребывания в плазме дуги (τ), а также пространственное распределение атомов в столбе дуги (Райхбаум, Малых, 1961; Русанов и др., 1960; Зайдель и др., 1960; Гольфарб, Ильина, 1961; Беляев и др., 1959; Вайнштейн, Беляев, 1958; Вайнштейн, Павленко, 1956).

Все это оказывает влияние на интенсивность линий изучаемых элементов и вызывает сдвиг градуировочных графиков. Но все сказанное касается влияний, которые происходят вследствие изменения процессов возбуждения спектра. Еще большую роль играют процессы испарения элементов из пробы в пламя дуги, на которые также влияют изменения состава пробы. Может произойти взаимодействие исследуемых элементов с вводимыми веществами, и исследуемый элемент будет поступать в пламя дуги в виде другого соединения с другой температурой кипения и упругостью паров. Так, в приведенном выше примере при добавлении NaCl к почве, в которой литий, по-видимому, входит в состав силиката или алюмосиликата, могла произойти при высоких температурах реакция обмена по схеме $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ и литий начал поступать в пламя дуги в виде более летучего соединения LiCl. Изменение порядка поступления лития в пламя дуги при добавлении NaCl хорошо иллюстрируется кривыми испарения, приведенными на рис. 15.

Вместе с тем приведенные нами ориентировочные измерения температуры пламени дуги по падению напряжения на борнах дуги, по О. П. Семеновой (1946) и А. К. Русанову (1945), показали, что температура пламени дуги при испарении почвы составляет $\sim 5600^\circ \text{K}$, при добавлении же NaCl она падает до $\sim 4300^\circ \text{K}$.

С. Л. Мандельштам (1938) показал, что при увеличении температуры пламени дуги интенсивность линий неионизированных атомов растет вследствие увеличения числа возбужденных атомов, однако это повышение происходит лишь до некоторого предела. При дальнейшем повышении температуры интенсивность линий нейтральных атомов может начать уменьшаться в связи с быстрым уменьшением их числа вследствие ионизации последних; интенсивность каждой линии будет иметь максимум при определенной температуре. Литий имеет низкий потенциал ионизации ($5,396 \text{ e}$), линия $6707,8 \text{ \AA}$ обладает низким потенциалом воз-

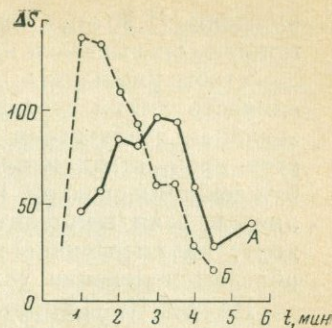


Рис. 15. Кривые испарения Li из почвы без подмешивания других веществ (А) и с подмешиванием NaCl (Б)

буждения (1,90 эв), и температура плазмы $\sim 4300^\circ \text{K}$ будет благоприятно сказываться на ее интенсивности.

Чтобы уменьшить влияние валового состава пробы на интенсивность линий исследуемых элементов, добавляют к пробам и эталонам разбавители и буферные смеси, которые усредняют состав проб, стабилизируют условия испарения элементов и возбуждения их спектра. Влияние валового состава несколько ослабляется, если применять хорошо подобранный внутренний стандарт, на интенсивность линий которого действует одинаковым образом изменение условий испарения и возбуждения спектра.

На рис. 10—14 приведены примеры ослабления влияния основы при использовании буфера для определения Mo, Cu и Co в растениях и почвах (Боровик-Романова, Грибовская, 1967; Боровик-Романова, 1967).

Методы с дугой постоянного и переменного тока с испарением пробы из углубления в электроде

Методы с твердыми порошкообразными образцами различаются в основном по источникам возбуждения спектра и по способам введения пробы в разрядный промежуток.

Наиболее распространенным методом при анализе зол растений является метод с использованием дуги постоянного или переменного тока с испарением пробы из углубления электрода. При этом можно определять одновременно целую группу элементов.

Из перечисленных выше элементов Mn, Fe, Cu, Cr, Sr, Ba, Ni, Pb могут быть определены без больших затруднений обычными спектральными методами. Определение В, Zn и Mo представляет некоторые трудности; существует ряд особых методов для определения этих элементов как отдельно, так и вместе с другими элементами. При определении бора необходимо использовать или особо чистые безборные угольные электроды (марки В-3) или медные электроды, так как обычные угольные электроды, выпускаемые для спектрального анализа, содержат большие количества бора.

Определение Zn в растениях затруднено тем, что на аналитическую линию Zn с длиной волны $3345,02 \text{ \AA}$ накладывается линия кальция, а на линию с длиной волны $3302,94 \text{ \AA}$ — линия натрия. Линия цинка $3282,33 \text{ \AA}$, которую иногда используют для анализа, совпадает с линией титана II $3282,33 \text{ \AA}$. Наиболее подходящей аналитической линией цинка при анализе растений является наиболее чувствительная линия Zn $2138,56 \text{ \AA}$, но она лежит в крайней ультрафиолетовой области и для ее использования необходимо иметь особые пластинки типа УФС-4 или УФ-1. При этом необходимо иметь в виду, что эта линия отличается сильным самопоглощением уже начиная с $0,01\%$. Проведению анализа по этой линии может мешать содержание в пробе Cu более $0,3\%$ и Fe более 1% .

Необходимо сделать некоторые замечания об определении молибдена.

Имеются три линии Mo, которые используются для анализа, соответствующие длинам волн 3170,35 3132,59 и 3193,97 Å. На аналитическую линию Mo 3170,3 Å накладываются слабая линия Fe 3170,35 Å и полоса кальция при больших его содержаниях, которая мешает определению Mo на спектрографе средней дисперсии при содержаниях его менее $4 \cdot 10^{-3}\%$. В растениях же содержание Mo в большинстве случаев меньше $1 \cdot 10^{-3}\%$. На линию Mo 3132,59 Å также накладывается линия Fe 3132,51 Å. Определение молибдена по этой линии можно проводить при небольших содержаниях железа в образце, о чем можно судить по отсутствию второй, более интенсивной линии Fe 3134,11 Å. Линия Mo 3193,97 Å также может быть использована для анализа при концентрациях молибдена, больших $3 \cdot 10^{-3}\%$. В тех случаях, когда указанные выше обстоятельства мешают определению молибдена обычным способом, прибегают к предварительному химическому концентрированию или же используют методику с введением буфера CuCl_2 .

Определение лития и рубидия в золе растений проводится по линиям, лежащим в видимой и инфракрасной областях спектра на стеклянном спектрографе ИСП-51 с камерой с фокусным расстоянием 270 мм или на спектрографах с дифракционными решетками с большой дисперсией.

В табл. 7 приводится характеристика аналитических линий рассматриваемых элементов, применяемых при анализе растений и почв.

Сведения о концентрациях мешающих элементов приводятся по нашим данным, а также по данным С. К. Калипина и Э. Е. Файна (1962), Н. В. Арнаутова и др. (1965).

Изучаемые элементы отличаются различной летучестью и при испарении из кратера электрода поступают в пламя дуги в различные моменты горения, вследствие чего наблюдается явление фракционной дистилляции. Ряд исследователей (Русанов, 1948; Ahrens 1961) изучали явление фракционной дистилляции различных соединений, производя фотографирование спектров на пластинке, перемещающейся во время экспозиции. На основании этих исследований элементы (применительно к окислам, сульфатам, карбонатам, силикатам и фосфатам) были разделены на три группы: летучие (Pb, Bi, Ag, Zn, Cu, Ga, Sn, Rb, Li) средней летучести (Mn, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, V), труднолетучие (Ti, Be, B).

При испарении элементов из зол растений сохраняется примерно тот же порядок (Vanselow, Braedford, 1957; Кветкина, Шлавицкая, 1963). А. Ванселов, Г. Брэдфорд помещают бор в число летучих компонентов, так как окись бора имеет довольно низкую температуру кипения. Но в процессе испарения окислов бора некоторое количество его восстанавливается в угольной дуге до свободного бора, который образует с графитом электрода малолет-

Таблица 7

Аналитические линии некоторых элементов, используемые при анализе растений и почв

Элемент	Длина волны, А	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эв	Длина волны и концентрации мешающих элементов, А	Потенциал ионизации атомов, эв
		дуги	искры			
Ag	3282,89 I	1000 R	700 R	3,66	Zn 3382,90 (>1,0%) Cr 3382,68 (>0,3%) Fe 3280,26 Mn 3280,76 (≥3%)	7,574
	3280,68 I	2000 R	1000 R	3,78		
Ba	4934,09 II	400	400	2,51		5,210
	2335,27 II	60 R	100 R	6,83		
Bi	3067,72 I	3000 R	2000	4,04	Fe 3067,244 (1%) Fe 3068,175	8,8
B	2497,73 I	500	400	4,96	Fe 2497,82 (>0,3—1%) Fe 2496,53	8,296
	2496,78 I	300	30	4,96		
Co	3453,50 I	3000 R	200	4,02	Cr 3453,33 (>1%) Cr 3453,74 Ni 3453,89 (~0,1%)	7,876
	2421,93 I	250 R	—	5,41		
Cr	3014,92 I	300 R	100	5,09	Mo 3014,78 (>10%) Mo 3014,69 (>10%) Mn 3014,67 (>0,5%)	6,761
	3014,76 I	300 R	100	5,08		
	4289,72 I	3000 R	800 R	2,89		
	4274,80 I	4000 R	800 R	2,90		
Cu	3273,96 I	3000 R	1500 R	3,78	Fe 3247,297	7,723
	3274,96 I	5000 R	2000 R	3,82		
Ga	2944,18 I	10	15 R	4,29	Ni 2943,91 (>0,01%) Fe 2943,57 (>10%)	5,997
	2943,64 I	10	20 R	4,29		
Fe	3020,64 I	1000 R	600 R	4,09	Cr 3020,67 (0,1%)	7,86
	2413,31 I	60	100	5,26		
	2598,37 II	700	1000	4,82		
Li	6707,84 I	3000 R	200	1,90	Ti 3232,79 (>0,05%)	5,390
	3232,61 I	1000 R	500	3,83		
Mn	2949,21 II	100	30	5,37		7,429
	2576,10 II	300 R	2000 R	4,81		

Таблица 7 (окончание)

Элемент	Длина волны, А	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ	Длина волны и концентрации мешающих элементов, А	Потенциал ионизации атомов, эВ
		дуги	искры			
Mo	3170,31 I	1000 R	25 R	3,91	Fe 3170,35 (>10%) Ca (полоса) Fe 3132,51 (>1%) V 3132,59 (~0,03%)	8,296
	3132,59 I	1000 R	300 R	3,96		
	3193,97 I	1000	50 R	3,88		
Ni	3414,77 I	1000 R	50	3,65	Co 3414,74 (~1%) Zr 3414,66 (>0,3%) V 3050,89 (>0,1) Co 3050,93 (~3%)	7,860
	3050,82 I	1000 R	—	4,09		
Pb	2833,1 I	500 R	80	4,40		7,415
Rb	7800,23 I	9000 R	—	1,59		4,176
	7947,60 I	500 R	—	1,56		
Sn	2839,99 I	300 R	300 R	4,78	Cr 3840,01 (≥0,03%) Mn 2839,99 (≥0,3%) Fe 3174,95 (>10%)	7,332
	3175,62 I	500 R	300 R	4,33		
Sr	4607,33 I	1000 R	50 R	2,69	Yb 3464,37 (0,003%)	5,210
	3464,46 II	200	200	6,62		
V	4379,24 I	200 R	200 R	3,13	Cr 3183,32 (>0,03%) Ca (полосы)	6,738
	3183,41 I	200 R	100 R	3,19		
Zn	3345,02 I	800	300	7,78	Ca Ti 3282,33 (>0,01%) Fe 2138,59 (>1%) Cu 2138,51 (>0,3%)	9,342
	3282,33 I	500	300	7,78		
	2138,56 I	800	500	5,80		

тучий карбид, и поэтому в некоторых случаях бор идет вместе с труднолетучими элементами.

Изучение порядка поступления исследуемых элементов из пробы важно для правильного выбора экспозиции и других условий анализа, а также для проверки одинаковости испарения исследуемых элементов из эталонов и изучаемых образцов.

На рис. 16 приведены полученные нами кривые испарения Ag, Cu, Ga, Ni и Mo из эталона для анализа злаков, разнотравья и полынй.

При применении спектральных методов с дугой переменного и постоянного тока с испарением пробы из углубления в электро-

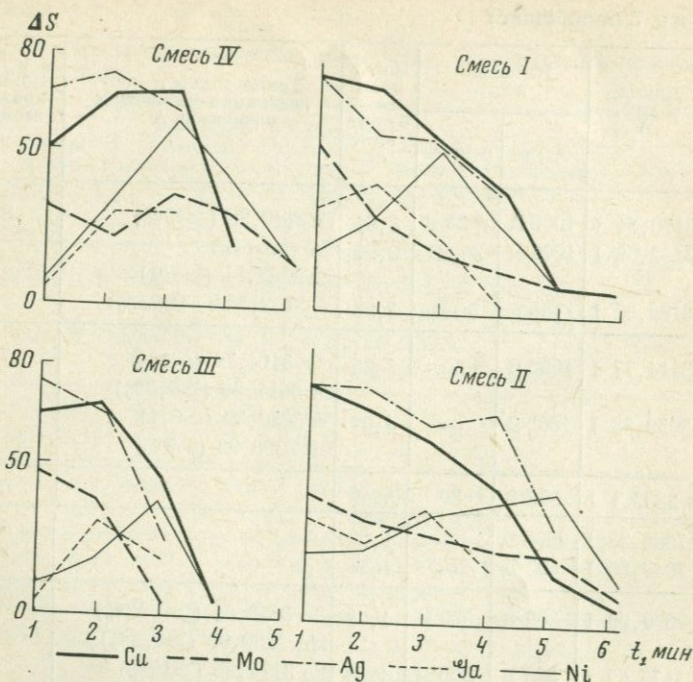


Рис. 16. Кривые испарения Cu, Mo, Ni, Ag, Ga из эталонов для анализа растений на различных основах

I — разнотравье; II — злаки; III — растения с большим количеством NaCl; IV — бобовые

де необходимо принимать во внимание возможность изменения интенсивности линий изучаемых элементов при изменении основного состава пробы и стараться достигнуть идентичности в составе образцов и стандартов. Для этого пробы разбивают на группы, близкие по составу, и для каждой группы готовят соответствующие эталоны. Так, в наших анализах исследуемые пробы были разбиты на четыре группы: разнотравье, бобовые, злаки, полыни, с большим количеством NaCl типа *Artemisia maritima* L. (Боровик-Романова, Грибовская, 1966). Я. М. Приев (1966) разделял исследуемые образцы на пять групп: мясистые солянки, сухие солянки, разнотравье, злаки, бобовые.

Можно также к пробам и эталонам предварительно добавлять разбавители и буферные смеси, которые уравнивают состав и условия испарения исследуемых элементов пробы из углубления электрода и стабилизируют условия возбуждения спектра. При хорошем подборе буферной смеси можно пользоваться одной серией эталонов при анализе разнотипных проб.

Методы без применения буферных смесей

Методы без применения буферных смесей используются при массовых анализах зол растений в тех случаях, когда анализируются пробы, близкие по составу, и когда точность определения 10—15% является удовлетворительной. При этом оказывается возможным определять одновременно целую группу элементов: Cu, Mn, Cr, Ni, Pb, Ba, Sr, V. Дополнительного элемента сравнения не вводится, а в качестве внутреннего стандарта используется фон вблизи аналитических линий исследуемых элементов. Источником возбуждения служит активизированная дуга переменного тока или дуга постоянного тока. Спектрограммы фотографируются в большинстве случаев на кварцевом спектрографе средней дисперсии (ИСП-28, ИСП-22) с трехлинзовой системой освещения.

В наших работах этим методом были приняты следующие условия анализа. В качестве источника возбуждения спектра служила активизированная дуга переменного тока, получаемая от генератора ДГ-1 (напряжение 220 в). Сила тока в первую минуту равнялась 8а, после чего она повышалась до 12 а и экспозиция продолжалась до полного испарения пробы (~ 5,5 мин). Electroдами служили угольные стержни диаметром 6 мм (или 5,5 мм). Верхний электрод затачивался на усеченный конус с площадкой 1,5 мм. Нижний электрод имел углубление 4 × 4 мм (иногда 3,6 × 4 мм). Для лучшего испарения пробы при использовании дуги переменного тока на дно кратера предварительно помещался угольный порошок в количестве 0,01 г, далее помещалось 0,02 г исследуемой пробы. Спектрограммы регистрировались на кварцевом спектрографе ИСП-28. Ширина щели спектрографа 0,01 мм, величина промежуточной диафрагмы 3,2 мм, пластинки репродукционные, штриховые чувствительностью 2 ед. (или 1,4 ед) по ГОСТ. Проявление проводилось проявителем Д-19. Определялись Cu, Mn, Cr, Ni, Pb, Ba, Mo (Со при содержаниях больших 0,001%). Исследуемые пробы и эталоны фотографировались на одной пластинке с двух- или трехкратной повторностью. Аналитические линии исследуемых элементов приведены в табл. 8. Измерение почернений линий исследуемых элементов и прилегающего фона проводилось на микрофотометре МФ-2. Градуировочные графики строились в координатах $\Delta S \lg C$. При определении очень малых концентраций исследуемых элементов вводилась поправка на фон. Этим методом можно было определять следующие элементы (в мг/кг): 5—400 Cu, 5—1000 Mo, 10—2000 Mn, 10—5000 Ni, 10—5000 Ba, 10—5000 Pb, 10—100 Cr (по линии Cr 4274,8 Å) и от 100 до 3000 Cr (по линии Cr 3014,76 Å). Определение стронция в большинстве случаев проводилось на спектрографе ИСП-51 с камерой $F = 270$. По линии Sr 4607,8 Å в золе растений можно определять Sr от 2 до 1000 мг/кг.

Средняя квадратичная ошибка воспроизводимости (коэффициент вариации), найденная из повторных определений, состав-

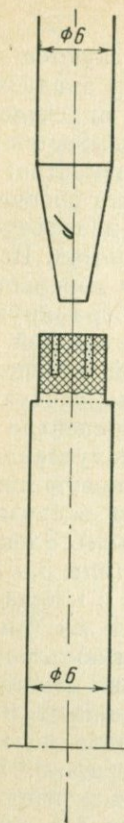


Рис. 17. Фигурный электрод с угольным стержнем посередине

ляет 10—12%. Сравнение результатов определения Cu и Mo , полученных спектральным методом, с результатами химического анализа дало хорошее совпадение.

Н. Г. Зырин, Г. Д. Белицина, А. И. Обухов (1965) проводили определения ряда микроэлементов этим методом в золе растений, испаряя 15—20 мг пробы из кратера нижнего электрода в активированной дуге переменного тока (сила тока 15 а). Авторы предпочитали фигурный электрод со стержнем посередине (рис. 17), указывая, что при этом получается хорошая воспроизводимость результатов. В тех случаях, когда элемент сравнения не применялся, графики строили по абсолютным почернениям или в координатах $\lg I$, $\lg C$ (или ΔS , $\lg C$). Ошибка воспроизводимости в среднем 10% с колебаниями от 5 до 20%. С применением таких же фигурных электродов проводила полуколичественный спектральный анализ зол растений В. С. Перевалова (1966), предварительно помещая угольный порошок. Автор использовал в работе явление фракционной дистилляции и при фотографировании спектра для каждой пробы делал две экспозиции: первая 45 сек при силе тока 12 а для определения легколетучих компонентов, вторая 20 а для труднолетучих элементов. Погрешность однократного определения равна ± 40 —100%, четырехкратно — 14—36%.

На целесообразность применения для каждой пробы двух или трех экспозиций при качественных и полуколичественных анализах зол растений почв и других биологических объектов указывал С. А. Боровик (1940), считая, что этим методом можно получить более полные данные о составе анализируемой пробы; кроме того, появление линий в той или другой спектрограмме и изменение их интенсивности облегчало расшифровку спектрограмм.

Используя в качестве источника возбуждения дугу постоянного тока напряжением 300 в, М. М. Фарафонов, В. Э. Крауя, Г. Н. Саенко, А. В. Карякин (1967) определяли Mn , Fe , Cu , Zn , Ni , Cr , V в золе растений, исследуя распределение указанных элементов в различных частях растений. В связи с более высокой температурой электродов при использовании дуги постоянного тока не было необходимости в угольной подстилке. Сила тока первые 10 сек равнялась 7 а, далее она поднималась до 10 а. Экспозиция продолжалась до полного испарения пробы, что составляло

4 мин. Спектрограммы снимались на мозаичных пластинках. Область до 3500 Å фотографировалась на репродукционных, штриховых, изоортохроматических пластинках чувствительностью 1,4 ед. по ГОСТ; область спектра выше 3500 Å снималась на диапозитивных пластинках чувствительностью 0,7 ед. по ГОСТ. Ванадий и хром определялись по линиях, расположенным в длинноволновой области спектра Cr I 4254 Å и V I 4379,2 Å. Цинк определялся по линии Zn I 3282,3 Å никель — по Ni 3050,8 Å медь — по Cu 3274,0 Å, марганец — по Mn I 2595,7 Å (в табл. 8 для марганца приведена другая линия). Градуировочные графики строились в координатах ΔS , $\lg C$. Средняя относительная квадратичная ошибка равнялась 10—15%. Нижние пределы определяемых концентраций микроэлементов в золе растений составляют 200 мг/кг Fe, Mn и Zn, 500 мг/кг для V, 10 мг/кг для Ni и Co и 20 мг/кг для Cu.

Аналогичным методом, но с применением квантометра типа ARL с регистрирующим блоком от квантометра Хильгера М. М. Фарафонов и др. (1968), Ю. И. Беляев и др. (1965) определяли Cu, Mo, V, Pb, Ni, Cr, Sr, Ba, Mn в золе растений, а также в почвах и сапропелях. При этом получалась примерно та же чувствительность определения микроэлементов, что при фотографической регистрации спектра. Коэффициент вариации равен 10—20%.

Т. А. Парибок и Н. Алексеева (1963) проводили полуколичественные определения Mn, Ba, Cu, Fe, Ni, Cr, Sr, Pb, Ti и Sn в золе растений тундры и лесотундры, используя дугу постоянного тока с испарением пробы из электрода. Для полуколичественной оценки применялся метод Клера с применением ослабителя, понижающего интенсивность линий излучаемых элементов на три порядка (Парибок, Алексеева, 1963; Клер, 1965). Ю. И. Беляев и Л. И. Павленко (1954) применили метод испарения пробы из электрода с использованием дуги постоянного тока 250в при силе тока 8а для определения хрома в растениях.

Методы с применением буферных смесей и элементов сравнения

В тех случаях, когда необходимо анализировать разнотипные образцы растений и желательно пользоваться одним общим градуировочным графиком, применяют буферные смеси. Эти смеси обычно содержат в большом количестве угольный или графитовый порошок, присутствие которого благоприятно сказывается на испарении исследуемых элементов из зола растений. Из других соединений используют K_2SO_4 , смесь K_2SO_4 и $CaCO_3$, Li_2CO_3 , LiF , Na_2SO_4 , $NaCl$, SiO_2 смесь $CaCO_3$ и Li_2CO_3 . В некоторых случаях пробы разбавлялись основой, служащей для приготовления эталонов.

В большинстве случаев в буферные смеси вводятся внутренние стандарты. При правильном подборе внутренних стандартов вос-

Таблица 8

Характеристика наиболее распространенных буферных смесей

Состав разбавителя	Количество анализируемой смеси		Условия съемки и определяемые элементы	Автор
	зола	разбавителя		
K_2SO_4 1 часть, графит — 2 части	15 мг	45 мг	Дуга постоянного тока, катодное возбуждение, испарение из углубления электрода (Mn, Cu, Fe, Sr, Ba)	Farmer, (1950)
Li_2CO_3 — 1 часть, графит — 1 часть	10 мг	100 мг	Дуга постоянного тока, анодное возбуждение (Mn, Fe, Cu)	Pienaar (1955)
Графит — 7 частей, K_2SO_4 — 1 часть, целлюлоза — 2 части	100 мг	500 мг	Работа с прессованными дисками с искровым разрядом или дугой переменного тока (Zn, B, Fe, Mn, Cu, Al)	Mitchell, Scott (1960, 1964)
Na_2SO_4 или $CaSO_4$	4 г	1 г	Дуга постоянного тока, анодное возбуждение	Vanselov, Braeoford (1957)
Na_2SO_4	4 г	1 г	Дуга переменного тока (Ag, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, V, Zn) Дуга постоянного тока	Кветкина, Шлавская (1963)
Li_2CO_3 — 1 часть, $CaCO_3$ — 1 часть	1 г	5 г	Анодное возбуждение (Fe, Mn, Zn, Ba, Cu, Pb, Mo, Co, Li, Ag, Ni)	Cottenie, Gabriels, (1965)
Графит — 3 части, K_2SO_4 — 1 часть			Дуга постоянного тока, нижний электрод — анод (Zn)	Eastmond, Williams, (1948)
LiF — 1 часть, графит — 3 части	20 мг	30 мг	Буферная смесь помещалась на дно электрода перед насыпанием пробы. Дуга активизированная переменного тока (Mo, Cu, Co, Mn, Cr, Pb)	Боровик-Романова, Грибовская, (1967)
K_2SO_4 — 1 часть, графит — 1 часть	1 г	3 г	Высоковольтная дуга переменного тока (B, Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Mo, Al)	Connor, Bass, (1962)

Таблица 8 (продолжение)

Состав разбавитель	Количество анализируемой смеси		Условия съемки и определяемые элементы	Автор
	зола	разбавителя		
SrCO ₃ или угольный порошок, или смесь угольного порошка и SrCO ₃ (1:1)	1 часть	1 часть	Дуга постоянного тока, квантометр, 12 элементов (Ag, Cu, Mn, Pb, Be, Co, Mo, Ni, V, Zn, Zr)	Roca, Adell, Alvarez и др. (1964)
K ₂ SO ₄ — 1 часть, угольный порошок — 2 части	1 часть	3 части	Дуга постоянного тока, анодное возбуждение, с обдуванием воздухом по типу Стеллвуда (Cu, Zn, B, Fe, Al, Ba, Ni, Cr)	Thomson, (1961)
K ₂ SO ₄ — 1 часть, CaCO ₃ — 4 части графит — 10 частей	1 часть	9 частей	Дуга постоянного тока, анодное возбуждение, применялась струя Стеллвуда. Определялся цинк	Strasheim, Eve, (1960)
SiO ₂	1 часть	9 частей	Дуга переменного тока с введением пробы в пламя током воздуха (Fe, Ni, Pb, Co, Mn, Sr, Zn, Mo, Co)	Копейкин и другие (1961)
K ₂ SO ₄ — 7 частей графит — 20 частей	1 часть	3 части	Дуга постоянного тока	VangerWalf, Rossouw, Schutte, Preez, (1961)
K ₂ SO ₄ — 75 частей графит — 450 частей	150 мг	525 мг	Высоковольтная искра, образцы брикетировались (B, P, Mn, Cu, Zn)	Muntz, Malsted, (1955)
Угольный порошок	10 мг (концентрация зола)	10 или 20 мг угля	Дуга постоянного тока, катодный слой (Co, Ni, Mo, Sn, Pb, Zn, Ti, V, Cr, Ga, Ge, Be, Ag, Au)	Mitchell, Scott, (1948, 1957 ₂)
Графит	1 г (концентрация зола)	1 часть графита	Дуга постоянного тока, катодный слой	Pickett и др. (1958)
Стандартная смесь с 4% окиси олова	1 г	0,25 г	Горизонтальная дуга переменного тока, введение пробы на бумажных полосках (B)	Оболенская, (1957, 1965)

Таблица 8 (окончание)

Состав разбавитель	Количество анализируемой смеси		Условия съемки и определяемые элементы	Автор
	золы	разбавителя		
Li_2CO_3 — 4 части, графит — 20 частей	1 часть	24 части	Дуга постоянного тока, анодное возбуждение (Al, Pb, Fe, Ca, Si, Na)	Beintema, Kroonen, (1955)
Li_2CO_3 — 9 мг	10 мг	10 мг	Дуга постоянного тока, анодное возбуждение	Weager, Bra- ttain, (1949)
GeO_2 — 1 часть, графит — 3 части	1 часть или 30 частей	9 частей или 400 частей		Smith, (1953)
CaCO_3 — 1 часть, графит — 1 часть	1 часть	2 части	Дуга постоянного тока в атмосфере гелия (31 элемент)	Valle, Peat- tie, (1952)
NaCl	1 часть сухого растения	1 часть	Дуга постоянного тока, испарение из электрода (Mn, Mo, Cu, Fe, Al)	Яценко, Иценко, (1964)
CuCl_2	20 мг	10 мг	Дуга постоянного тока (Mo)	Фарафонов, Крауля, Са- енко, Каря- кин, (1967)
KCl	1 часть	1 часть	Дуга переменного тока (Li, Rb)	Боровик-Ро- манова, Гри- бовская, (1966)
NaCl	1 часть	1 часть	Дуга постоянного тока (Li) Дуга постоянного тока	Риш, Езда- кова (1960) Риш, Приев (1960)

производительность результатов повышается. В табл. 8 приведены характеристики наиболее распространенных буферных смесей.

Из приведенных буферов наибольшее распространение нашли смесь K_2SO_4 и графита или угольного порошка, а также смеси солей лития с графитом. Фармер (Farmer, 1950), который предложил этот буфер, считает большим его преимуществом то обстоятельство, что K_2SO_4 не содержит кристаллизационной воды и дуга горит при этом достаточно стабильно. В то же время сульфат калия менее летуч по сравнению с другими его солями (карбона-

ты, хлориды, фосфаты и сульфаты). Страсхейм и Ив (Strasheim, Eve, 1960) при определении содержания цинка в растениях на основании ряда опытов нашли, что лучшие результаты получаются при использовании в качестве буфера смеси из 10% K_2SO_4 и 40% $CaCO_3$ в графите. Смесью K_2SO_4 и графитового порошка пользовались также Истмонд и Уильямс (Eastmond, Williams, 1948), Томпсон (Thompson, 1961) и многие другие авторы. Соли лития обладают способностью понижать температуру дуги и таким образом повышать интенсивность линий с низкими потенциалами возбуждения. Вместе с тем они менее летучи по сравнению с солями других щелочных элементов, которые испаряются часто быстрее, чем исследуемые элементы.

При использовании буфера условия работы примерно те же, что и без введения буферных смесей. Большое число работ по определению микроэлементов в золе растений было выполнено с дугой постоянного тока, отличающейся более высокой чувствительностью. При этом одни исследователи предпочитают пользоваться анодным возбуждением (проба помещается в углубление нижнего электрода, который служит анодом), другие же считают более чувствительным и точным метод прикатодного слоя (Strock, 1936; Mitchell, Scott, 1948, 1957; Farmer, 1950). Последние указывают на следующие преимущества метода прикатодного слоя: 1) увеличение чувствительности благодаря усилению интенсивности линий ряда элементов в прикатодном слое; 2) уменьшение интенсивности фона, в связи с чем также увеличивается отношение интенсивности линии к интенсивности фона, что увеличивает чувствительность определения; 3) уменьшение самопоглощения, что позволяет использовать для анализа линии основных состояний; 4) более ровное горение дуги; 5) меньшая фракционная дистилляция. Аренс и Тэйлор (Arens, Taylor, 1961) указывали, что при анодном возбуждении благодаря большому количеству материала (20—100 мг) относительная чувствительность получается примерно та же, а для летучих элементов даже выше, чем при использовании катодного слоя. Подробное сравнение результатов анализа растений с катодным и анодным возбуждением было проведено Страсхеймом и Камерером (Strasheim, Camerer, 1955), которые пришли к заключению о преимуществе анодного возбуждения при анализе зол растений.

При использовании метода прикатодного слоя применяется дуга постоянного тока (250 в, 9а). Исследуемая проба помещается в нижний электрод, служащий катодом. Нижний электрод имеет внешний диаметр 4 мм, кратер 4,5 × 2,4 мм (иногда используют электроды глубиной 8 мм с внутренним диаметром 0,8 мм и внешним 2 мм). Верхний электрод 5 мм. Вначале электроды сводят вместе и при слабом токе (3а) прогревают пробу, затем разводят электроды, чтобы промежутки равнялся 10 мм, увеличивают силу тока до 9а и продолжают экспозицию до полного испарения пробы (3 мин). Фотографирование спектров производится на спектрографе

Таблица 9

Характеристика аналитических линий исследуемых элементов и элементов сравнения (Farmer, 1950)

Элемент	Аналитическая линия, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Линия внутреннего стандарта	Потенциал возбуждения, эВ	Предел содержания в золе, мг/кг	Стандартное отклонение, %
Sr	4607,33 I	2,69	Cr4254,35 I	2,91	30—1000	6,3
Sr	3464,57 II	6,62	Cr3593,49 I	3,44	1000—10000	—
Ba	4554,07 II	2,72	Cr4254,35 I	2,90	30—1000	4,6
Mn	4034,49 I	3,08	Cr4254,49 I	2,91	30—10000	3,7
Fe	3440,61 I	3,65	Cr3593,49 I	3,44	100—30000	4,5
Cu	3273,96 I	3,78	Ag3280,68 I	3,78	10—3000	4,8

с большой дисперсией. Щель освещается прикатодным участком, длина дуги 6—10 мм. Этим методом Фармер (Farmer, 1950), Митчелл (Mitchell, 1964) и другие определяли в золе растений Ba, Cu, Fe, Mn, Sr, Na, Mg, Ca. К пробам и эталонам подмешивался в равных количествах K_2SO_4 , служащий буфером. Полученная смесь смешивалась с угольным порошком в отношении 1 : 2. Внутренними стандартами служили Cr и Ag.

Применяемые Фармером аналитические линии и линии элементов сравнения, а также пределы определяемых концентраций и стандартные отклонения даны в табл. 9.

Автором была получена хорошая воспроизводимость результатов (стандартное отклонение от 3,7 до 6,8%), чему способствовал отчасти удачный подбор внутренних стандартов, линии которых, за немногим исключением, имели потенциалы возбуждения, близкие к потенциалам исследуемых элементов. Потенциалы ионизации атомов исследуемых элементов и элементов сравнения также были сравнительно близки (в эВ): Sr — 5,69, Ba — 5,21, Mn — 7,43, Fe — 7,86, Cr — 6,78, Cu — 7,72 и Ag — 7,57. Исследуемые элементы и элементы сравнения сходны также по своим физико-химическим свойствам.

Таким же методом Митчелл (Mitchell, 1964) определял содержание микроэлементов в золе растений. Используя электроды с углублением $4,5 \times 2,4$ мм, можно было определять микроэлементы в следующих концентрациях (в мг/кг): Cu 5—3000, Mn 30—10 000, Sr 30—10 000, Ba 30—1000 и Fe 100—30 000. О методе определения микроэлементов в золе растений с использованием прикатодного слоя имеются также указания у Строка (Strock, 1936, 1961) и Энгельгарда (Engelhard, 1936).

При работе с анодным возбуждением наиболее распространенные размеры электродов 4×4 , 4×6 , иногда $4 \times 2,5$ мм. При определении цинка используют иногда более глубокие электроды (до 7 мм). Щель освещается в этом случае средней частью дугового промежутка. Используется дуга постоянного тока при напряже-

Таблица 10

Характеристика аналитических линий исследуемых элементов и элементов сравнения (Pienaar, 1955)

Элемент	Длина волны линий исследуемых элементов, Å	Потенциал возбуждения, эв	Длина волны линий элементов сравнения, Å	Потенциал, эВ		Коэффициент вариации, %
				возбуждения	ионизации	
Fe	3020,64 I	4,11	Sn 3034,12 I	4,30	Fe 7,86 Sn 7,33	4,65
Mn	4034,49 I	3,08	Cr 4254,35 I	2,91	Mn 7,43	5,3
Mn	4030,76 I	3,08	Cr 4254,35 I	2,91	Cr 6,76	4,10
Cu	3273 96 I	3,78	Sn 3262,33 I	4,87	Cu 7,23 Sn 7,33	2,34

нии 220—250 в и силе тока 9—10а (иногда до 17а). Обычно первые 10—15 сек сила тока небольшая, а затем она поднимается до указанных выше значений. Экспозиция подбирается так, чтобы излучаемые элементы испарились полностью. При определении группы элементов экспозиция может составлять от 2,5 до 5 мин. Во многих работах одновременно определяются в золе растений и макроэлементы K, Na, Ca, Mg. Так, Пинар (Pienaar, 1955) предложил метод количественного определения Mn, Fe и Cu вместе с указанными выше макроэлементами с дугой постоянного тока (с анодным возбуждением). Чтобы обеспечить равномерное горение, 10 мг золы смешивались с 50 мг Li_2CO_3 и 50 мг графита. В качестве внутреннего стандарта использовались Pb, Sn и Cr, которые вводились предварительно в порошок графита. Характеристики исследуемых пар линий и получаемых ошибок даны в табл. 10.

Применение буфера в виде смеси Li_2CO_3 и графита и подходящих внутренних стандартов при работе с дугой постоянного тока также позволяет получить хорошую воспроизводимость результатов.

Несколько иной метод применяли при работе с дугой постоянного тока с анодным возбуждением Ванселов и Брэдфорд (Vanselow, Braedford, 1957). Они старались развить общий метод для определения возможно большего числа элементов (33) в золе растений.

Исследуемые образцы и эталоны смешивались с сульфатом натрия в отношении 50 : 12,5. Сульфат натрия ослаблял полосы циана. В сульфат натрия предварительно вводились четыре элемента сравнения: 0,25% Tl (в виде сульфата таллия), 0,5% Be (в виде BeO), 0,5 Pd (в виде дихлорида палладия) и 1% Ge (в виде GeO_2).

Для анализа в три электрода с глубиной канала 3,2 мм помещалось по 20 мг пробы; применялись три экспозиции. Для определения легколетучих элементов (Ag, B, Cd, Cu, Ga, Hg, In, Li, Mo, Pb, Sn, Sb, Zn) спектр фотографировали с экспозицией 20 сек; для получения спектрограмм среднелетучих элементов (Ba, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Sr и V) экспозиция была взята 60 сек; для труднолетучих элементов (Al, Ce, Nb, Si, Ta, Ti, W, Zr и др.) применялась экспозиция 2,5 мин (в течение этого времени происходило полное испарение пробы). При этом для легколетучих элементов внутренним стандартом служил Ge (за исключением наиболее летучих Bi, Cd, Pb, Zn, для которых использовались в качестве линий сравнения линии Tl), для элементов средней летучести — Pd и для элементов труднолетучих — Be. Этим методом были получены следующие чувствительности (в мг/кг): Ag, Cu — 1; Co, Cr, Ga, In, Mn — 2; Bi, Mo, Ni, Pb — 4; Al, Ba, Sn, Sr, Fe — 10; Li, TiV — 20; B — 100; Cd, Zn — 200.

Ошибку количественного определения авторы считают $\pm 10\%$ почти для всех элементов; для B и Sr ошибка достигает $\pm 20\%$. Этим методом из рассматриваемых элементов обычно определяют Ba, Li, Sr и Mo; однако содержание в золе растений других редких элементов часто ниже указанных пределов.

Развивая этот метод, А. А. Кветкина и З. И. Шлавицкая (1963) подобрали более подходящие линии для элементов сравнения (табл. 11). Они применяли активизированную дугу переменного тока (17—18а), нижний электрод имел канал 4,5 × 6 мм для определения летучих элементов и 4,5 × 2 мм для определения менее летучих элементов. Для первых экспозиция была 60 сек., для вторых она велась до полного испарения пробы.

При выбранных условиях авторы проводили анализы со средней квадратичной ошибкой $\pm 14\%$. С активизированной дугой переменного тока (8—12а) Т. Ф. Боровик-Романова, Н. Л. Чепурко, Г. А. Андрианова (1968) определяли B, Cu, Mn, Mo, Fe, Sr и Ba в золе растений; при этом применялся буфер в виде смеси K_2SO_4 (1 часть) и угольного порошка (2 части). Этот буфер подмешивался к пробам и стандартам в отношении 1 : 1 (или 1 : 3). Электродами служили угольные стержни диаметром 5,5 мм, свободные от бора (марки В-3). В нижнем рюмочном электроде имелось углубление размером 4 × 4 мм, в которое помещались 0,01 г угольного порошка и 0,02 г исследуемой пробы, смешанной с буферной смесью. Спектры фотографировались на мозаичных пластинках. Для области спектра от 2590 до 5100 Å применялись пластинки спектральные тип I чувствительностью 1,4 ед. по ГОСТ, для области спектра меньше 2590 Å в соответствующем месте кассеты помещался кусок пластинки «микро» чувствительностью 22 по ГОСТ. Градуировочные графики строились в координатах ΔS , $\lg C$, где ΔS — разность почернений линий исследуемого элемента и элемента сравнения. Для бора элементом сравнения служило олово, которое вводилось в угольный порошок в виде

Таблица 11

Характеристика аналитических линий исследуемых элементов и элементов сравнения (Кветкина, Шлавицкая, 1963)

Искомый элемент	Длина, волны, Å	Потенциал, эВ		Элемент сравнения	Длина, волны, Å	Потенциал, эВ	
		возбуждения	ионизации			возбуждения	ионизации
Ag	3280,68 I	3,78	7,57	Ge	3269,49 I	4,67	8,13
B	2497,73 I	4,96	8,30	Ge	2497,06 I	—	8,13
Co	3453,50 I	4,02	7,88	Pd	3421,24 I	4,58	8,33
Cr	3014,76 I	5,08	6,76	Pd	3027,91 I	5,05	8,33
Cu	3273,96 I	3,78	7,72	Ge	3269,49 I	4,67	8,13
Fe	3440,61	3,60	7,86	Pd	3421,24 I	4,58	8,33
Fe	3025,84 I	—	7,86	Pd	3114,04 I	4,94	8,33
Mn	2798,27	—	7,43	Pd	3114,04 I	4,94	8,33
Mn	2949,21 II	5,37	7,43	Pd	3114,04 I	4,94	8,33
Ni	3414,77 I	3,65	7,63	Pd	3421,24 I	4,58	8,33
Ni	3050,82 I	4,09	7,63	Pd	3027,91	5,05	8,33
Pb	2833,07 I	4,40	7,42	Tl	2767,87 I	4,44	6,11
Sn	2839,99 I	4,78	7,30	e	2754,59	—	8,13
V	3185,40 I	3,96	6,74	Pd	3114,04	4,94	8,33
Zn	3282,30 I	7,78	9,39	Tl	2767,87	4,44	6,11

SnO₂ (в количестве 1% Sn); измерялись пары В 2497 Å — Sn 2495 Å и В — 2496 Å — Sn 2495 Å. Для других элементов в качестве элемента сравнения был использован фон вблизи аналитической линии исследуемого элемента. Этим методом можно определять искомые микроэлементы в интервалах концентраций (в мг/кг): В 5 — 300 (по линии 2497, 2496 Å), Cu 2 — 500 (3273,96 Å), Mn 50 — 5000 (2949,2 Å), Fe 60 — 10 000 (2947,88 Å), Mo 4 — 500 (3132,59 Å); Sr 300 — 5000 (3464,46 Å). Ba 100 — 1000 (2335,27 Å). Средняя квадратичная ошибка составляла 6—10%. Хорошим буфером при анализах растений оказалась смесь LiF и угольного порошка (1 : 3) (Боровик-Романова, 1967; Боровик-Романова, Грибовская, 1967). При этом буферная смесь не подмешивалась к исследуемым пробам и эталонам, а помещалась предварительно на дно кратера электрода в количестве 0,03 г, далее помещалось 0,02 г исследуемого образца. Нижний «ромочный» электрод, в который помещалась проба, имел углубление диаметром 3,6 мм и глубиной 5 мм. В верхней части внешний диаметр стачивался до 4,6 мм. Верхний электрод стачивался на конус. Источником возбуждения спектра служила активизированная дуга переменного тока, питаемая от генератора ДГ-1 (220 в). В первую минуту сила тока равнялась 8а, затем поднималась до 12а. Общая экспозиция

4,5 м.м. При таком способе введения буфера градуировочные графики для Cu, Mo, Mn, Pb, Cr, построенные на различных основах (злаки, разнотравье, полныи с большим количеством NaCl), практически совпадали между собою (см. рис. 10—12).

Такое действие буфера объясняется главным образом тем обстоятельством, что литий поступает в разряд в течение всей экспозиции; атомы лития находятся в разрядном промежутке в большом количестве, на что указывает значение интенсивности линии лития 2741,3 Å при фотографировании спектра на пластинке, перемещающейся во время экспозиции. Это способствует стабилизации разряда, особенно температуры пламени дуги. Спектрограммы, полученные на движущейся пластинке, показали также выравнивание характера испарения отдельных элементов при таком способе введения буфера, что также способствовало ослаблению влияний.

Некоторые авторы при определении группы элементов с дугой постоянного или переменного тока с испарением пробы из углубления электрода применяли фотоэлектрическую регистрацию спектра, что позволяет значительно укоротить время анализа. Описание работы с квантометром можно найти в публикациях ряда исследователей. Ю. И. Беляев и др. (1965), М. М. Фарафонов и др. (1968), Коттени и Габриэлс (Cottenie, Gabriels, 1965), применяя прерывистую дугу (анодное возбуждение), определяли в золе растений одновременно микроэлементы Fe, Mn, Zn, Ba, Cu, Pb, Mo, Co, Li, Ag, Ni. Образцы растений или почв (1 часть) смешивали с буферным порошком $[Li_2CO_3 - CaCO_3 - \text{графит} (1 : 1 : 3)]$ — 5 частей. Расстояние между электродами 3 м.м. Использовался монохроматор с дифракционной решеткой и фотоэлектрической регистрацией спектров. Наименьшие определяемые концентрации следующие (в мг/кг): Fe — 90, Mn — 20, Zn — 12, В — 37, Cu — 20, Pb — 27, Mo — 45, Co — 105.

Некоторые специальные методики определения отдельных элементов

Молибден. В начале нашего обзора было указано, что определению молибдена по обычно используемой при анализах линии 3170,35 Å мешает появление полос кальция при больших его концентрациях. Чтобы избежать это затруднение, М. М. Фарафонов и др. (1967) применили реакции хлорирования, добавляя к пробам и стандартам $CuCl_2$ (10 мг на 20 мг навески пробы), как это было рекомендовано Г. Ф. Ивановой (1966), Н. Ф. Захария и Н. А. Фуга (1958), В. Л. Гинзбург, Н. П. Глуховецкой (1963).

При испарении этой смеси из электрода $CuCl_2$ очень быстро разлагается по реакции $CuCl_2 \rightarrow Cu + Cl_2$, а Cl_2 в газообразном состоянии действует на MoO_3 , переводя молибден в летучие хлориды и оксихлориды $MoCl_5$, $MoOCl_3$, которые очень летучи и испаряются в течение короткого времени; благодаря малым экспозици-

ям увеличивается отношение интенсивности линий молибдена к интенсивности фона. Наличие слабого фона позволило также фотографировать пробу на одно и то же место фотопластины два раза. Все это позволило повысить чувствительность определения Mo в золе растений и дало возможность определять его, начиная с концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}\%$. При этом не наблюдалось наложения на линию молибдена полос кальция. В работе в качестве источника возбуждения спектра была использована дуга постоянного тока (300*в*, 9*а*). Спектры фотографировались на дифракционном спектрографе (фирмы Baird) с дисперсией во втором порядке $2,75 \text{ \AA}$. Ошибка анализа ± 8 — 10% .

Л. И. Оболенская (1957) при определении Mo в золе растений и в почвах применяла дугу переменного тока 15—20 *а* с межэлектродным промежутком 2 *мм*. Проба 20—25 *мг* помещалась в кратер нижнего электрода глубиной 4 *мм*, экспозиция 4,5 *мин*. Метод позволял определять концентрации молибдена в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}\%$ со средней квадратичной ошибкой 9,2%. Сравнение результатов с результатами химического анализа показало хорошую сходимость (сравнение проводилось для концентраций от $2 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$). Однако автор отмечает, что определение Mo в образцах почв затруднено вследствие фона, создаваемого линиями других элементов (кремния, кальция и магния).

Литий, рубидий, цезий. Редкие щелочные элементы в золе растений в большинстве случаев определяют отдельно с другими элементами в связи тем, что наиболее чувствительные линии этих элементов расположены в видимой и инфракрасной областях спектра и фотографирование этих линий производится на стеклянных спектрографах ИСП-51 (камера F-270 или F-800) или на дифракционных спектрографах на пластинках, чувствительных для этих областей («инфрахрам 760 и 840»).

В последние годы определение щелочных элементов успешно может быть проведено на пламенном фотометре, но применяются также методы эмиссионного спектрального анализа. Мы определяли литий и рубидий, используя трехпризмный спектрограф ИСП-51 с камерой F-270. Применялась трехлинзовая система освещения (ширина щели 20 *мк*, величина промежуточной диафрагмы 2 *мм*). Перед щелью помещался трехступенчатый ослабитель. Применялась активизированная дуга переменного тока (генератор ДГ-1). Сила тока в первую минуту 8*а*, после чего она повышалась до 12*а*, общая экспозиция равнялась 5 *мин*. Нижний электрод имел форму рюмки с каналом диаметром 3,6 *мм* и глубиной 4 *мм*. Верхний электрод представлял собой угольный стержень диаметром 6 *мм*, снизу он стачивался на усеченный конус с диаметром меньшего основания 1,5 *мм*. В углубление нижнего электрода предварительно помещалось 0,01 *г* угольного порошка, а затем 0,02 *г* пробы. Исследуемые пробы и эталоны предварительно смешивались в отношении 1 : 1 с хлористым калием (потенциал ионизации атомов калия 4,34 *эв*), добавление которого по-

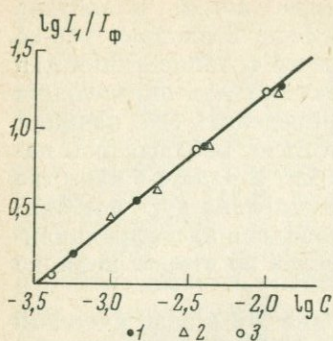


Рис. 18. Градуировочный график для определения Li в растениях, буфер-KCl

1 — для злаков; 2 — для растений; 3 — для попынки с большим содержанием NaCl

рубидия проводились по средней ступени ослабителя. Фон, употребляемый в качестве внутреннего стандарта, измеряли по неослабленному спектру. Зола растений с содержанием от $3 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-1}\%$ Li анализировалась на спектрографе ИСП-28 по линии Li 3232,61 Å.

Градуировочные графики строились в координатах ΔS , $\lg C$ или $\lg \frac{I_{л+ф} - I_ф}{I_ф}$, $\lg C$. Пример такого графика для определения лития по эталонам, приготовленным на разных основах, приведен на рис. 18.

Более высокую чувствительность при определении Li, Rb и Cs получили П. А. Степанов, Е. А. Сергеев и М. В. Белобрагина (1959), разработавшие метод полуколичественного спектрального анализа металлотрических пород на редкие щелочные элементы, который применили также и для анализа зол растений. Они использовали для анализа спектрограф ИСП-51 с камерой УФ-84, при этом применяли большой ахроматический конденсор F-90 без диафрагмы: ширина щели равна 18 мм. Электроды угольные диаметром 6 мм. Нижний электрод имел канал диаметром 4 мм и глубиной 3 мм. Верхний стачивался на конус с площадкой диаметром 2 мм. В канал помещалось 60—70 мг пробы. После набивки на торцевую поверхность заполненного пробой электрода наносится капля спирта (ректификата). После впитывания спирта наносятся две капли раствора хлористого калия по 0,025 мл каждая (или три капли по 0,017 мл). После полного впитывания раствора на торец наносится еще капля цапон-лака, и электроды около часа просушиваются на воздухе (цапон-лак готовится растворе-

нижает температуру столба дуги до $\sim 4200^\circ \text{C}$, что благоприятно сказывается на увеличении интенсивности линий лития и рубидия. Рядом исследователей (Русанов и др., 1960; Степанов и др., 1959; Боровик-Романова и др., 1962) было показано, что добавление солей калия уничтожает также влияние со стороны других элементов. Анализ проводился по линии Li 6707,84 Å, Rb 7800 и 7947 Å. В качестве внутреннего стандарта использовался фон, прилегающий к линиям исследуемых элементов. При определении малых концентраций лития и рубидия вводилась поправка на фон. Определение содержания лития от $2 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-3}\%$ проводили по средней ступени ослабителя, а от $4 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-2}\%$ — по наиболее ослабленному спектру. Определения

нием очищенной от светочувствительной эмульсии киноплёнки в ацетоне).

Источником возбуждения спектра служила дуга переменного тока 20 а. Межэлектродный промежуток 4 мм, экспозиция 40 сек. Этим методом авторы могли определять до $1 \cdot 10^{-6}\%$ Li; $1 \cdot 10^{-5}\%$ Rb и $2 \cdot 10^{-4}\%$ Cs.

Использовались следующие аналитические линии: Li 2—30 мг/кг — 6707,8 Å; Li 30—1000 мг/кг — 8126,5 Å; Rb 2—500 мг/кг — 7947,6 или 7800,2 Å; Cs 2—5000 мг/кг — 8943,5.

Авторы указывают, что анализ может быть выполнен также на спектрографе меньшей дисперсии ИСП-51 с камерой F-270 или на кварцевом спектрографе средней дисперсии ИСП-28. Но при этом чувствительность определения снижается до $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$. При использовании спектрографа ИСП-28 кассету сдвигают на 16 мм в длинноволновую сторону, что допускается конструкцией камерной части прибора. Просвет, образующийся при этом с другой стороны, следует закрыть специально изготовленной пленкой.

Бор. Для бора были предложены отдельные методики в связи с тем, что обычные спектральные углы содержали большие количества этого элемента. Чтобы обойти это затруднение, исследователи пользовались медными электродами. Исследуемые пробы помещались в углубление в электроде или наносились на плоскую поверхность медного электрода при помощи каллодия, растворенного в ацетоне. В некоторых случаях (Оболенская, 1965) применялась горизонтальная дуга постоянного тока с медными электродами, между которыми вдвигались пропитанные сернистым аммонием полосы из фильтровальной бумаги (1×20 см), на которые наносились ровным слоем исследуемые пробы. Пробы предварительно смешивались с буфером, который состоял из искусственной смеси, сходной по составу с основной, приготовленной для эталонов с добавкой на каждый грамм 0,25 г примеси олова (в виде SnO₂). Приготовленные бумажки складывались, закладывались в ложбинки из фильтровальной бумаги и постепенно вводились в пламя дуги.

Для анализа использовались пара линий В 2497,7 Å — Sn 2495,7 Å. Коэффициент вариаций $\pm 12\%$. Несколько отличный метод для определения бора в неозоленных растениях был предложен Я. М. Приевым и М. А. Ришем (1965, 1966), о котором будет подробно сказано в дальнейшем.

Цинк. Выше указывалось, что при определении цинка в растениях встречается ряд трудностей. В последние годы при анализах растений применяют линию цинка 2138 Å, которая расположена в крайней ультрафиолетовой области, при использовании пластинок УФШ-4, УФ-1 и УФШ-3.

В большинстве случаев при этом используют однолинзовую систему освещения. Уже О'Коннор (O'Connor, 1941) при анализе удобрений получил высокую чувствительность определения цинка

($2 \cdot 10^{-4}\%$), используя линию Zn 2138,6 Å и применяя электроды с глубоким каналом (глубина 10 мм, диаметр 4 мм). Последнее обстоятельство способствует фракционному поступлению элементов пробы в пламя дуги и этим повышает чувствительность определения цинка.

В золе растений содержание цинка значительно больше — $2 \cdot 10^{-2}$ — $9 \cdot 10^{-2}\%$, поэтому линия 2138,6 Å была бы достаточна по чувствительности, но она отличается сильным самопоглощением, что начинает сказываться уже начиная с 0,01% Zn. Поэтому при работе по этой линии необходимо было найти способы ослабить самопоглощение.

Истмонд и Уильямс (Eastmond, Williams, 1948) предложили для избежания влияния самопоглощения линии цинка 2138,6 Å при больших концентрациях применять метод измерения ширины спектральных линий, что позволило проводить определение цинка в диапазоне $4 \cdot 10^{-3}$ —10%. В качестве источника возбуждения спектра использовало

К пробам и эталонам подмешивалась буферная смесь из K_2SO_4 и графита, в которую добавлялись Ba и Cd, служившие элементами сравнения. Спектры фотографировались на спектрографе с большой дисперсией. Для анализа использовались линия Zn 2138,6 Å и линии элементов сравнения Ba, 2255 Å и Cd 2288 Å. Микрофотометром регистрировался контур линии цинка, ее ширина измерялась на уровне наибольшего почернения линий элементов сравнения. Коэффициент вариации при внутреннем стандарте Ba был равен $\pm 4\%$, а при внутреннем стандарте Cd $\pm 5\%$. Авторы сравнили полученные результаты с результатами, в которых измерения были проведены обычным способом и градуировочные графики построены в координатах $\lg C$, $\lg (I_{Zn}/I_{Ba(Cd)})$. В этом случае определения цинка можно проводить лишь в интервале от $4 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}\%$, при этом увеличивалась средняя квадратичная ошибка до ± 10 и $\pm 14\%$ соответственно.

Дуга постоянного или переменного тока не отличается высокой стабильностью. Исследователями были предложены различные методы для увеличения стабильности разряда. Один из приемов был предложен Стеллвудом (Stallwood, 1954). Это — возбуждение спектра в присутствии струи воздуха. Вертикальный восходящий вверх ток воздуха (~ 5 л/мин) окружает электрод с пробой, охлаждает его и стабилизирует дугу (рис. 19). При таком способе отмечено уменьшение влияния основы, увеличение точности и воспроизводимости результатов. Ток воздуха удаляет холодные части пламени, благодаря чему значительно ослабляется самопоглощение и для анализа можно употреблять линии основных состояний даже при высоких концентрациях. Падение напряжения вдоль дугового промежутка при этом увеличивается. Увеличивается также температура дугового промежутка, хотя температура электродов уменьшается, поэтому могут возбуждаться ионные и атомные линии с высокими потенциалами возбуждения.

Особенно удобен метод со струей Стеллвуда для определения цинка в растительном материале по линии в ультрафиолетовой области спектра $2138,6 \text{ \AA}$. Страсшейм и Ив (Strasheim, Eve, 1960) применили метод со струей Стеллвуда для определения цинка в золе растений. Они использовали дугу постоянного тока (анодное возбуждение 220 в , 10 а .), стабилизированную током воздуха, обдувающего снизу электрод с пробой (ток воздуха 5 л/мин , экспозиция $3,5 \text{ мин}$). Нижний угольный электрод имел углубление 8 мм диаметром 2 мм . Пробы и эталоны предварительно смешивались в отношении $1 : 9$ с буферной смесью ($10\% \text{ K}_2\text{SO}_4$ и $40\% \text{ CaCO}_3$ в графите). В качестве внутреннего стандарта использовался теллур, который близок по физико-химическим свойствам цинку. Линия сравнения $\text{Tl } 2148,2 \text{ \AA}$ близко расположена к линии $\text{Zn } 2138,6 \text{ \AA}$; оба элемента имеют близкие потенциалы возбуждения ($5,81 \text{ эв}$ для Zn и $5,8 \text{ эв}$ для Tl) и потенциалы ионизации атомов. Коэффициент вариации (из 30 определений) составляет $9,3\%$.

В дальнейшем Дж. Томпсон развил этот метод для одновременного определения с хорошей точностью Cu , Zn , V , Fe , Al , Ba , Ni , Cr , а также макроэлементов Ca , Mg , Na , P в золах растений. Определять Zn , V , P и макроэлементы оказалось возможным в связи с тем, что в этом методе интенсивность линий Zn , V , P усиливается, тогда как интенсивность линий Ca , Na и Mg ослабляется. Условия эксперимента были следующие. Использовалась дуга постоянного тока (200 в , 9 а , анодное возбуждение), электродами служили безборные угли диаметра $5,5 \text{ мм}$. Нижний электрод имел канал глубиной 7 мм и диаметром $3,9 \text{ см}$; скорость тока воздуха составляла $\sim 5 \text{ л/мин}$.

Электрод должен был на 2 мм (иногда 1 мм) возвышаться над отверстием, из которого выходит струя воздуха. Электродный промежуток равен 8 мм , но проектировалось только 4 мм . Исследуемый образец или эталон (1 часть) смешивался с 1 частью K_2SO_4 и 2 частями угольного порошка ($1 : 1 : 2$). В качестве внутренних стандартов в угольный порошок добавлялось $0,1\% \text{ Sn}$ в виде SnO_2 (для определения Cu , Te , Mn , Ni и Cr), $0,1\% \text{ Be}$ в виде BeO (для определения V и Al), Te , как окись, для определения Zn и P .

Для анализа брались 30 мг зола и 90 мг угольного порошка с сульфатом калия; экспозиция $\sim 3,25 \text{ мин}$.

Для определения Ca , Mg , Na внутренним стандартом служил

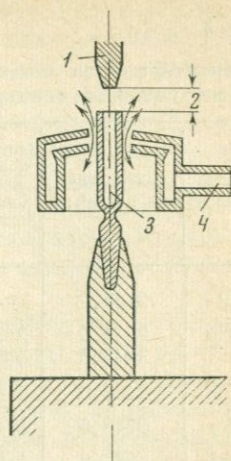


Рис. 19. Устройство для обдувания электрода по методу Стеллвуда

1 — верхний графитовый электрод; 2 — межэлектродный промежуток (3 мм); 3 — образец; 4 — отверстие для сжатого воздуха

Таблица 12

Характеристика аналитических линий исследуемых элементов и элементов сравнения (Thompson, 1961)

Элемент	Аналитическая линия, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Линия внутреннего стандарта, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Пределы определяемых концентраций, мг/кг	Коэффициент вариации, %
P	2136,0	—	Te 2142,8	5,80	10 000—35 000	3,2
Cu	3274,0 3247,5	3,78 3,82	Sn 3262,2	4,87	10—3000 1—3000	2,2
Zn	2138,6	5,80	Te 2142,8	5,80	3—3000	5,0
Fe	2719,0	4,16	Sn 2706,5	4,78	100—10 000	4,4
Al	3082,2	4,02	Be 3321,3	6,41	60—10 000	6,1
Mn	2801,1 2593,7	— 4,77	Sn 2840,0 2706,5	4,78 4,78	60—10 000 100—10 000	2,3
B	2497,7	4,96	Be 2494,7	7,68	30—1000	10,9

литий, сульфат которого вводился в угольный порошок. Ниже приведена таблица линий определяемых элементов и элементов сравнения (табл. 12).

Воспроизводимость метода хорошая (коэффициент вариации от 2,2 до 10,9%); чувствительность определения цинка значительно повышена. Несколько больше ошибка при определении бора, что, может быть, объясняется менее близкими потенциалами возбуждения.

Т. Ф. Боровик-Романова и Е. А. Белова (1968) для определения Cu, Mo, Cr, B, Co и Zn применили активизированную дугу переменного тока в присутствии струи воздуха по методу Стеллвуда. Было отмечено улучшение воспроизводимости определения и увеличение чувствительности определения цинка по линии 2138,6 Å.

Методы с введением пробы способом просыпки—вдувания в пламя дуги переменного тока

В 1938 г. В. В. Недлер предложил другой прием введения пробы в разрядный промежуток, а именно просыпку пробы через пламя горизонтальной дуги переменного тока. В дальнейшем А. К. Русанов и В. Г. Хитров (1957) усовершенствовали этот метод, добавив принудительное вдувание пробы в пламя дуги переменного тока потоком воздуха. Такой способ введения пробы отличается рядом особенностей: отмечена высокая стабильность горения дуги, не наблюдается фракционного испарения, скорости

поступления отдельных элементов мало отличаются друг от друга. Исследуемые пробы равномерно вводятся в зону разряда, и в пламени дуги концентрация элементов все время остается постоянной, не изменяется и температура пламени дуги, а также интенсивность линии изучаемых элементов. Все это способствует увеличению воспроизводимости результатов; коэффициенты вариаций редко превышают $\pm 5\%$. Отмечено также повышение чувствительности для летучих и элементов средней летучести; для труднолетучих в некоторых случаях наблюдается понижение чувствительности. В этом методе используются сравнительно большие навески пробы.

Метод с вдуванием пробы в разрядный промежуток с успехом применяется для анализа почв, несколько меньше — для анализа зол растений. В некоторых случаях встречаются затруднения в связи с неполнотой испарения просыпающегося в разрядный промежуток порошка, что особенно наблюдается в тех случаях, когда в пробах есть вещества, вызывающие увлажнение и слипание частичек пробы.

Чтобы ослабить эти помехи, Ю. А. Копейкиным и др. (1964) было предложено устройство, в котором проба вводилась в пламя дуги равномерной струей с помощью специально сконструированного электромагнитного вибратора, создающего сильные токи воздуха, хорошо распыляющие порошкообразные пробы. Это способствовало более полному испарению вещества, в связи с чем повышалась чувствительность и при определении труднолетучих соединений. Авторы провели указанным методом многочисленные анализы зол растений, почв и животных организмов. Предварительно золы смешивались с SiO_2 в отношении 1 : 10. Авторы считали, что при таком разбавлении они могли анализировать любые порошкообразные пробы, применяя одну серию эталонов, приготовленных на кремневой основе, в которую добавлялось немного щелочных элементов. Условия работы были следующие: источником возбуждения служила дуга переменного тока, стабилизированная током воздуха, как указано выше. Сила тока 18—20 а. Спектр фотографировался на спектрографе ИСП-28 (ширина щели 0,015 мм), экспозиция 30 сек (фотопластинки спектрального типа 1 чувствительностью 0,8 ед. по ГОСТ). Этим методом одновременно определялись Fe, Ni, Pb, Co, Mn, Sr, Zn, Mo, Cd, а также Al, Mg, P и U. Градуировочные графики строились в координатах ΔS , lg C. Средняя квадратичная ошибка около 10%. Автор отмечает, что такое сильное разбавление пробы окисью кремния при условиях, выбранных для работы, не вызывает снижения чувствительности.

При разработке метода анализа растений М. А. Риш и Я. М. Приев (1966) применили метод введения пробы в пламя дуги потоком воздуха в несколько измененном виде. Они помещали воздушно-сухое растение, растертое в порошок на мельнице типа «Экспецельсюр», в папиросную гильзу: набитую гильзу погружали на

2 сек в насыщенный раствор сернокислого аммония и высушивали, закрепляя ее в специальном штативе. Далее гильзу вставляли в универсальный штатив и медленно вводили в горизонтальную дугу. Положение пламени очень устойчиво благодаря воздушной тяге (сила отсоса 30—40 мм вод. ст.). Авторы очень успешно проводили этим методом анализ на целый ряд элементов, в том числе на бор. В последнем случае применялись медные электроды; было показано, что анализ на бор можно проводить и с угольными электродами, содержащими некоторое количество бора, если применить на промежуточной линзе треугольную диафрагму. Излучение атомов бора, присутствующего в угольных электродах и содержащегося в пробе, происходит в разных участках дуги, и такая диафрагма пропускает лишь свет, излучаемый областью дуги в непосредственной близости от пробы; излучение атомов бора, присутствующего в углях, не попадает на щель спектрографа. Наиболее подходящие навески — пробы 200—500 мг растертого сухого растения. При силе тока 16 а, экспозиция равнялась 1,2 мин при навеске пробы 200 мг и 2,5 мин при навеске в 500 мг.

В качестве внутреннего стандарта использовался фон вблизи линии исследуемого элемента. Графики строились в координатах ΔS , $\lg C$ или $\lg (I_{\lambda}/I_{\phi})$, $\lg C$. Этим методом можно было определять бор, начиная с концентраций $5 \cdot 10^{-5}\%$ (в расчете на сухое вещество). Средняя квадратичная ошибка воспроизводимости $\pm 10\%$.

Некоторые другие методы, используемые для определения микроэлементов в растениях

Ряд исследователей (Mitchell, 1964; Scott, 1960) предложили метод с использованием в качестве нижнего электрода вращающегося прессованного диска из золы растений, графитового порошка, целлюлозы и спектрографического буфера. Были приняты следующие соотношения компонентов: 300 мг золы, 100 мг CaCO_3 и 500 мг смеси (350 мг графитового порошка, свободного от В, 50 мг K_2SO_4 , содержащего 1,5% Li в виде Li_2CO_3 и 0,5% Cr в виде $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 100 мг целлюлозы). Смесь прессовалась в диск 1/2 дюйма диаметром и 1/6 дюйма толщины при помощи гидравлического пресса. Источником возбуждения служила низковольтная дуга переменного тока, конденсируемая разрядом (12 мкф, 0,8 мвн, 1 ом). Экспозиция равнялась 48 сек. Предварительно проводилось обискривание пробы в течение 13 сек. Этим методом определялись Zn, В, Fe, Mn, Cu, Ca, а также Si, Mg, Al. Литий и хром служили элементами сравнения; коэффициент вариации в этом методе составлял для Zn 1,9, В 2,8, Mn 3,3, Cu 5,4%. Методика с вращающимся диском, но при работе с растворами была также употреблена Кентворси (Kentworthy, 1960), который обрабатывал золы растений 15% HCl. Возбуждение полученных экстрактов производилось на вращающемся графитовых дисках с прерывистой дугой, подобной искровому разряду. Определялись В, Fe, Mo, Mn, Al,

Zn, Cu, а также P, Mg, Ca; внутренними стандартами служили Li и Co, добавляемые в количестве 0,5% Li, 1 и 0,02% Co. Коэффициент вариации $\pm 10\%$.

Страсхейм и Ив (Strasheim, Eve, 1960) при определении Zn, Cu и Pb в растениях также применяли метод с использованием в качестве нижнего электрода вращающегося диска диаметром 28 мм из графита (4 г) и Na_2CO_3 (1 г), на который при помощи распылителя от пламенного фотометра Бэкмана распылялся хлороформовый раствор дитизонатов исследуемых металлов. Исследуемые металлы предварительно выделялись путем экстракции дитизоном из раствора растительного материала. Авторы считали необходимым раствор вводить на вращающийся диск путем распыления, так как при контакте вращающегося диска с раствором наблюдалось закипание раствора. В качестве источника возбуждения спектра была взята прерывистая дуга постоянного тока. При такой методике наблюдалось достаточно постоянное испарение и возбуждение элементов. Линией внутреннего стандарта служила линия Cd 3261,1 Å. Употреблялись аналитические пары линии Zn 2138,6 Å — Pb 2833,1 Å, Cu 3247,8 Å — Cd 3261,1 Å. Применялся кварцевый спектрограф средней дисперсии с фотоэлектрической регистрацией. Коэффициенты вариации для Zn 5,1, для Cu 7,3 и для Pb 6,1%. Работы с вращающимися дисками проводились также Харвеем (Harvey, 1950) и Юнгом (Young, 1962).

Ряд работ по определению микроэлементов в растениях был проведен с высоковольтной дугой переменного тока, отличающейся высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью.

Коннор и Басс (Connor, Bass, 1962) применяли высоковольтную дугу переменного тока при напряжении 2400 в и силе тока 5,5 а. Образцы и эталоны смешивались с буфером, состоящим из сульфата калия и графита. Пробы помещались в углубление нижнего электрода 3×3 мм. Межэлектродный промежуток был равен 1 мм. Этим методом определялись Fe, Mn, Cu, а также Ca, Mg, P.

Внутренними стандартами служили Co, In, Pd, Ge, иногда Mo. Внутренние стандарты вводились в графит: на 20 г графита и 7 г K_2SO_4 брались 0,05 г Co_2O_3 , 0,02 г Ge_2O_3 и 0,02 г $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$. Коэффициент вариации колеблется от 4 до 8% при силе тока 5,5 а и от 9 до 18% при силе тока 2,5 а.

С высоковольтной дугой переменного тока (2400 в, 2,2 а) Н. Шимп и др. (Shimp, 1957) проводили определения Mn, Cu, Sr, Fe, Al, а также K, Mg, Ca в растениях и почвах, переведенных в раствор. Исследуемые образцы подвергались мокрому озоленю, к ним добавлялся NaNO_3 в количестве в 6—20 раз большем, чем зола. Смеси растворялись в дистиллированной воде с добавлением HNO_3 (0,5 мл HNO_3 на 10 мл воды). В раствор добавлялся также молибденовокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (в расчете на Mo 2 мг на 10 мл раствора). Молибден служил внутренним стандартом. Одна капля полученного раствора помещалась на плоскую по-

верхность графитовых электродов и высушивалась. Предварительно поверхность электрода делалась водонепроницаемой путем смачивания 10% раствором парафина в CCl_4 . Межэлектродный промежуток равнялся 1 мм, экспозиция 2 мин. Спектрограммы снимались на спектрографе большой дисперсии с дифракционной решеткой 3,4 м. Для анализа использовались следующие пары линий: Mn 2794,82 Å — Mo 3112,12 Å (пределы концентраций 20—400 мг), Cu 3247,54 Å — Mo 3170,35 Å (1—100 мг/кг), Fe 3020,64 Å — Mo 3170,35 Å (100—200 мг/кг), Sr 4077,71 Å — Mo 4070,00 Å. Средняя квадратичная ошибка $\pm 10\%$.

Методы, в которых переведенная в раствор проба вводилась в графитовый (или угольный) порошок, помещенный в углубление электрода, отличаются высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью. В качестве источников возбуждения при этом применяют искровой разряд (Mathis, 1953) или конденсированную дугу постоянного тока (Braun, 1958). Последний автор применял графитовые электроды с углублением 5×5 мм в нижнем электроде. Кратер наполнялся чистым графитовым порошком от 45—50 до 200 мг. После этого 0,1 мл раствора образца постепенно вводят в порошок и высушивают при $100^\circ C$ по крайней мере 4 час. Экспозиция 20 сек.

Этим способом определялись микроэлементы Fe, Mn, Cu и В (а также Mg, Ca, P). Воспроизводимость метода хорошая, коэффициент вариации 4—8%. Нижние пределы определяемых концентраций (в мг/кг): Cu — 10, В — 20, Mn — 25, Fe — 75.

Таким же методом Матис (Mathis, 1953), используя в качестве источника возбуждения спектра искровой разряд, определял Mo, Zn и другие элементы. Чувствительность определения молибдена 5 мг/кг, а цинка 0,5 кг/кг. Средняя квадратичная ошибка для большинства элементов $\pm 4\%$.

При анализах проб, переведенных в раствор, применяют также методы с пористым электродом и с фьюльгуратором.

Существует ряд методов, в которых авторы анализируют сухой растительный материал, минуя озоление, чтобы избежать возможных при этом потерь. Мильбурн (Milbourn, 1937) анализировал неозоленные растения, изготовляя из них таблетки. Манц и Мальстед (Muntz, Malsted, 1955) проводили анализ неозоленных растений, смешивая их предварительно с Li_2CO_3 и графитом. В качестве источника возбуждения использовалась высоковольтная искра. Определялось восемь элементов. Средняя квадратичная ошибка $\pm 9\%$. Имеется некоторое расхождение с результатами химического анализа.

С мелкоизмельченными сухими растительными пробами (без озоления) проводили определения Mn, Mo, Cu, Fe и Al В. К. Яценко и В. И. Ищенко (1964). Они смешивали пробы со спектрально чистым хлористым натрием для уменьшения влияния третьих компонентов. Источником возбуждения спектра служила дуга переменного тока 12 а. Электроды угольные, в нижнем электроде вы-

сверливается канал диаметром 3,5 мм, глубиной 4 мм, в который помещают по 30 мг пробы. Время экспозиции 2 мин. Эталоны готовятся с большим содержанием NaCl (51% по весу) и угля (45%). Соотношения Ca, Si, K и Mg выбраны на основании среднего содержания в растениях. Для анализа использовались следующие аналитические линии: Mn 2576,1 Å, Mo 3170,34 Å, Cu 3273,96 Å и Fe 2483,2 Å. В качестве внутреннего стандарта был использован фон вблизи аналитических линий исследуемых элементов. Ошибка воспроизводимости $\pm 3\%$. Было отмечено хорошее совпадение с результатами химического анализа для Cu и Mn.

Этим методом можно определять следующие концентрации микроэлементов (в мг/кг): Cu 5—40, Mn 10—80, Fe и Al 100—800, Mo 5—40.

Зиман и Котцер (Zeeman, Coetzer, 1961) предложили иной способ введения неозоленного растительного материала в разрядный промежуток. Растертое растение закрепляется ровным слоем на непрерывно движущейся липкой ленте. Лента с пробой проходит непрерывно через искровой промежуток с такой скоростью, чтобы каждый цуг искры всегда бил в новый материал. В качестве буфера к пробам и эталонам добавлялся угольный порошок (1 : 1), в который предварительно был введен внутренний стандарт — олово (4500 мг/кг). При стандартизации условий воспроизводимости метода была исключительной хорошей. Для Mn, В, Р и Mg коэффициент вариации 1,04—4,23%. Было также отмечено хорошее схождение полученных результатов с результатами химического анализа. Пределы определяемых этим методом концентраций для Mn $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}\%$, для В $1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}\%$.

Работа с неозоленными растениями очень перспективна, так как все авторы подчеркивают хорошую воспроизводимость. В наших опытах также было отмечено улучшение воспроизводимости результатов при определении Cu, Mn, Fe, Ti, Ba. По-видимому, здесь играет роль наличие большого количества органического вещества.

Затруднение при работе состоит в приготовлении эталонов. Вопрос о приготовлении соответствующих искусственных эталонов еще не совсем решен. Так, Зиман и Котцер (Zeeman, Koetzer, 1961) пытались приготовить искусственные эталоны, употребляя крахмал в качестве органической части основы. Но при сравнении с другими методами оказалось, что такие эталоны были пригодны для определения фосфора и не годились для определения меди и марганца. Несколько удачнее были эталоны, приготовленные М. А. Ришем и Я. М. Приевым (1966), применившими в качестве органической части фильтровальную бумагу, как это было рекомендовано Митчеллом (Mitchell, 1947). Хорошие результаты отмечают В. К. Яценко и В. И. Ищенко (1964) при использовании угольного порошка в качестве органической основы, но в этом случае необходимо вводить в пробы и эталоны большие количества буфера NaCl. Наиболее надежно, по-видимому, исполь-

зовать при работе с неозоленными образцами в качестве эталонов тщательно проанализированные другими методами образцы растений.

В последние годы А. В. Карякин и В. А. Кайгородов (1967) исследовали возможность применения оптического квантового генератора для количественного спектрального анализа неозоленных растительных материалов, поступающих на анализ в виде брикетов. Был выбран вариант двухступенчатого способа возбуждения спектров с применением вторичного спектрального источника в виде низковольтного импульсного разряда. Брикетки укреплялись на специальном столике. Излучение оптического квантового генератора с помощью линзы собиралось на цилиндрической поверхности таблетки. В точке фокуса происходил локальный взрыв; продукты взрыва попадали в зону импульсного разряда, где происходило дальнейшее возбуждение атомов. Свет от вторичного источника направлялся на щель спектрографа. Определялось содержание Fe и Mn в растениях, составляющее $\sim n \cdot 10^{-2}\%$. Эталонами служили брикетки из растений, проанализированных химическим путем.

Воспроизводимость результатов анализа, полученная на основании 20 измерений, при таком способе анализа дается коэффициентом вариации 8—17%; расхождение с данными химического анализа лежит в пределах 15—25%.

Анализ почв может преследовать две основные цели:

1) определение валового химического состава почв для установления их генетических особенностей, характера миграции в почвенном профиле отдельных химических элементов. В этом случае анализу подвергается минеральная часть почв;

2) изучение соотношений концентраций искомых элементов в почвах, находящихся в более подвижных формах, что достигается анализом различных экстрактов из почв солянокислых, уксуснокислых, щелочных и других. Полученные экстракты анализируются непосредственно или подвергаются предварительному концентрированию.

Определение содержания микроэлементов в почвах без предварительного концентрирования

При спектральном анализе почв применяются в основном те же методы, что и при анализе растений, но необходимо пользоваться эталонами, соответствующими составу почв, так как характер испарения и возбуждения изучаемых элементов из проб растений и почв несколько различен.

Исследования характера и скорости испарения различных элементов из образцов почв в дуге переменного тока были проведены Н. Г. Зыриным, Г. Д. Белицкой, А. И. Обуховым (1961) путем фотографирования спектров изучаемых элементов при передвижении кассеты во время экспозиции на 1 мм через каждые 30 сек и построения кривых испарения. Они составили следующие ряды летучестей: (Zn, Pb, Sn), Mg (Mn, Cu) (Fe, Co, Ni, V), Ca, Al, Cr, Ti, Mo.

Последовательность поступления сходных по летучести элементов, приведенных в скобках, при испарении из разных почв может несколько меняться в связи с различием в химическом и минералогическом составе почв.

Найденный порядок поступления элементов из образцов почв и эталонов в пламя дуги переменного тока в основном сходен с рядами летучестей, полученными А. К. Русановым (1948) для окислов. Он несколько отличается для Mo, Mn, Cr от данных,

полученных при испарении зол растений (Vanselow, Bradford, 1957; Кветкина, Шлавицкая, 1963).

Остальные элементы, входящие в состав почв — Si (67—82%) и Al (9—19%), — имеют довольно высокие потенциалы ионизации (8,15 и 5,99 *e*) в связи с чем средний ионизационный потенциал разрядного промежутка и температура пламени дуги будут значительно выше, чем при испарении золы растений, в состав которых в большом количестве входят соли калия (потенциал ионизации 4,34 *e*), что скажется на условиях возбуждения спектра исследуемых элементов.

При спектральном анализе почв в большинстве случаев в качестве источника возбуждения используется дуга постоянного или переменного тока. При этом применяются следующие способы введения пробы в пламя дуги: 1) испарение пробы почвы из канала электрода в дуге постоянного или переменного тока (без применения буфера или с подмешиванием буферной смеси) и 2) просыпка пробы в пламя горячей между горизонтальными электродами дуги в соединении с воздушным дутьем. Для определения легколетучих элементов, входящих в пробы в очень малых количествах, применяют камерный электрод с использованием реакций хлорирования, иодирования или фторирования. В некоторых исследованиях в качестве источника возбуждения использован искровой разряд с особым способом введения пробы в разрядный промежуток.

Методы с применением дуги постоянного или переменного тока с испарением пробы из канала электрода

Методы определения группы элементов с применением дуги постоянного или переменного тока с испарением пробы из канала электрода наиболее распространены при проведении массовых анализов.

Нами при определении в почвах Cu, Mo, Mn, Cr, Ni применялся тот же метод, что и для анализа растений с активированной дугой переменного тока с угольными электродами, питаемой от генератора ДГ-1 (220 *e*, 12 *a*), кварцевый спектрограф ИСП-28 с трехлинзовой системой освещения (щель 0,01 мм, величина промежуточной диафрагмы 3,2 мм). Отличия в методе состояли в том, что применялись эталоны, близкие к составу почв, а количество пробы, вводимое в углубление электрода (4 × 4 мм), увеличивалось до 0,03 г; количество угольного порошка, помещаемого на дно электрода, оставалось таким же (0,01 г). Экспозиция подбиралась до полного испарения пробы, что составляло 5—5,5 мин. Буферная смесь не подмешивалась. Исследуемые пробы были разбиты на группы: сероземы, дерново-подзолистые, карбонатно-черноземные. Для каждой группы готовились отдельные эталоны. Пробы и эталоны фотографировались на одной и той же пластинке

(репродукционные штриховые, 2 ед. по ГОСТ, сверхконтрастные). Для анализа применялись те же аналитические линии, что и при анализе растений: Cu 3247,54 и 3273,96 Å, Mo, 3170,35 Å, Mn 2933,06 Å, Cr 4274,80 и 3014,76 Å, Ni 3414,76 Å. В качестве элемента сравнения был использован фон вблизи аналитических линий исследуемых элементов. Градуировочные графики строились в координатах $\Delta S, \lg C$. Интервалы определяемых концентраций были следующие: $4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}\%$ Cu, $5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}\%$ Mo, $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}\%$ Mn, $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}\%$ Cr, $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}\%$ Ni. Коэффициент вариаций составляет 10—15%.

При анализах нормальных почв (некарбонатных и незасоленных) и их горизонтов Н. Г. Зырин и др. (1962₁, 1962₂, 1965) нашли, что можно пользоваться эталонами, приготовленными на одной основе (SiO₂ — 75%, Al₂O₃ — 15%, Fe₂O₃ — 5%, CaO — 1,5%, MgO — 1%, K₂O — 1,5% и Na₂O — 1%), так как окись кремния и окись алюминия, встречающиеся в почвах в больших количествах, оказывают буферирующее действие на процессы испарения элементов и возбуждения их аналитических линий. Остальные элементы в почвах содержатся в небольших количествах, в связи с чем оказывают меньшее влияние на результаты анализа.

Н. Д. Зырин, Г. Д. Белицына, А. И. Обухов (1962, 1965) определяли В, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn и некоторые другие элементы. При этом применялась активизированная дуга переменного тока (от генератора ДГ-1 или ДГ-2). Вначале, чтобы избежать выброса пробы из электрода, сила тока составляла 5 а, далее она повышалась до 15 а, а экспозиция продолжалась до полного испарения пробы около 3 мин.

Авторы употребляли более высокую чем обычно силу тока (15 а), так как они нашли, что при этом ускоряется испарение пробы, повышается чувствительность определения и снижается влияние различий в составе проб и эталонов. Электродами служили угольные стержни. Нижний электрод имеет фигурную форму со стержнем посередине углубления (см. рис. 17). Глубина углубления 2 мм, ширина концентрической канавки 1 мм, навеска пробы 0,02 г. Такая форма электродов исключает выбрасывание пробы и обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов. Спектры фотографировались на спектрографе средней дисперсии (ИСП-28, ИСП-22) с трехлинзовой системой освещения (ширина щели 0,01 мм, величина промежуточной диафрагмы 3,2 мм). Аналитические линии те же, что в табл. 7. Определения проводились по методу трех эталонов по абсолютным почернениям. Коэффициент вариации 10—12%.

Определение 9 микроэлементов (Ba, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V) в почвах проводили М. М. Фарафонов и др. (1967), а также Ю. И. Беляев и др. (1965) с дугой постоянного тока (анодное возбуждение) и фотоэлектрической регистрацией спектра, используя примерно те же условия анализа, что и для зол растений. Приме-

нялись эталоны, соответствующие среднему составу почв. Коэффициент вариации 8—22%.

Чувствительность определения примерно та же, что и при фотографической регистрации спектра. Производительность работы с квантометром примерно в 3—4 раза выше производительности фотографических методов анализа.

Во многих работах при анализах различных почв применяются буферные смеси, чтобы выравнять условия испарения и возбуждения спектра исследуемых элементов. При анализах почв в качестве буфера используется смесь угольного или графитового порошка с карбонатами лития, стронция и кальция; в некоторых случаях в качестве буфера применяется эталонная смесь.

Так, Коттени и Габриэлс (Cottenie, Gabriels, 1965) при анализе почв на квантометре с прерывной дугой постоянного тока (анодное возбуждение) смешивали образцы и эталоны со смесью Li_2SiO_3 (1 часть), CaCO_3 (1 часть) и графита (3 части) в отношении 1 : 5¹. Эталонные смеси были близки к составу почв.

В остальных условиях проведения анализа были одинаковы с условиями, принятыми для анализа растений. Определялись Cu, Mn, Fe, Ni, Ba, Pb, Sr.

Рока и др. (Roca, Adell и др., 1964) при определении в почвах (и растениях) Ag, Cu, Mn, Pb, Be, Co, Mo, Ni, V, Zn, Zr смешивали пробы и эталоны в отношении 1 : 1 с графитовым порошком или с SrCO_3 (или со смесью графита с SrCO_3). Определения проводились на квантометре с дугой постоянного тока 10—13 а при экспозиции 40 сек. Средняя квадратичная ошибка 4—20%. Наименьшие концентрации для Ag, Cu, Mn, Pb $1 \cdot 10^{-4}\%$, для Be, Mo, Ni, V, Zn $1 \cdot 10^{-3}\%$, для Zr $1 \cdot 10^{-1}\%$.

В наших работах (Боровик-Романова, Грибовская, 1967) применялась буферная смесь, состоящая из равных частей SrCO_3 , Li_2CO_3 и особо чистого угольного порошка. Пробы и эталоны смешивались с буферной смесью в отношении 1 : 1. Применение этого буфера снимает влияние для меди, никеля и значительно ослабляет его для молибдена.

Митчелл и др. (Mithcell и др., 1955, 1957, 1964) для определения микроэлементов (Ba, Cu, Cr, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V) в почвах применяли метод с дугой постоянного тока с использованием прикатодного слоя. Сила тока 10—15 а. Пробы предварительно смешивались с угольным порошком и помещались в кратер электрода.

Экспозиция до полного испарения пробы равнялась 3,5 мин. Щель освещалась участком дуги, расположенным вблизи катода. Работа проводилась на кварцевом спектрографе большой дисперсии Хильгера. Во многих случаях проводились полуколичественные определения с ошибкой ± 30 —50%. При количественных

¹ Коттени (Cottenie, 1962) разбавлял пробы почв буферной смесью в отношении 1 : 6, а пробы растений 1 : 4; буферная смесь состояла из 1 части Li_2CO_3 , 1 части CaCO_3 и 2 частей графитового порошка.

определениях вводился внутренний стандарт и делалась поправка на фон. Так при определении Cr и Co Давидсон и Митчелл (Davidson, Mitchell, 1940) в качестве внутреннего стандарта применяли окись железа. Средняя квадратичная ошибка 10%. Были получены следующие чувствительности: $1 \cdot 10^{-4}\%$ В, $3 \cdot 10^{-4}\%$ Cu, $5 \cdot 10^{-4}\%$ Ag, $1 \cdot 10^{-3}\%$ Cr, Ga, Mo, Ni, Co, V, $3 \cdot 10^{-3}\%$ Mn, Rb, Sr, Ti, Be, Zr, Ba, $1 \cdot 10^{-1}\%$ Zn.

При определении микроэлементов в почвенных экстрактах Митчелл (Mitchell, 1964) и Скотт (Scott, 1960) применяли пористый электрод Фельдмана и в качестве источника возбуждения искровой разряд.

Несколько особых метод был применен в работе Шимпа и др. (Shimp и др., 1957), которые проводили определения Cu, Fe, Mn, Sr в почвах с применением высоковольтной дуги переменного тока (2400 в, 2,2 а). Они применяли метод с использованием буфера, взятого в избытке; образец почвы, предварительно обработанный, буферировался химическим чистым NaNO_3 в отношении 1 : 20. Обработка образца почвы (2 г) проводилась прогреванием пробы с концентрированной HNO_3 и HClO_4 для разрушения органического вещества и удаления SiO_2 с помощью HF. Смеси растворялись в дистиллированной воде с добавлением HNO_3 (0,5 мл HNO_3 на 10 мл H_2O). В раствор добавлялся также $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Молибден служил внутренним стандартом. Одна капля этого раствора помещалась на плоскую поверхность графитового электрода, предварительно обработанного парафином, растворенным в CCl_4 (чтобы сделать поверхность электрода водонепроницаемой). Капля раствора медленно высушивалась под инфракрасной лампой. Дальнейшие условия анализа те же, что и при анализе растений. Средняя квадратичная ошибка составляет $\pm 10\%$.

Методы определения отдельных микроэлементов в почвах с испарением пробы из электрода в дуге постоянного или переменного тока

В некоторых случаях требуется определять лишь один или два элемента. Рядом исследователей были развиты методы спектрального определения в почвах хрома, молибдена, лития, рубидия, бора, цинка, меди и некоторых других элементов.

Хром. Содержание хрома в почвах составляет от $3 \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-1}\%$. При содержаниях хрома, составляющих тысячные и сотые доли процента, для анализа используется линия $\text{Cr}4254,3 \text{ \AA}$, при более высоких содержаниях хрома используют линию $\text{Cr} 2677,16$ или $3976,67 \text{ \AA}$. Хром относится к элементам средней летучести, и при его определении экспозицию ведут до полного испарения пробы.

Метод полного испарения пробы из углубления электрода в дуге постоянного тока был применен Ю. И. Беляевым и Л. И. Пав-

ленко (1954) при определении валового содержания хрома в почвах. Они использовали анодное возбуждение (8 а, 220 в). Исследуемые пробы помещались в кратер нижнего электрода глубиной 4 мм и испарялись в течение 3,5 мин. Буферные смеси не применялись. Работа проводилась на кварцевом спектрографе средней дисперсии (ширина щели 0,015 мм). Спектры фотографировались на пластинках спектральных тип 3. Для анализа использовалась линия Cr 2677,16 Å. В качестве внутреннего стандарта служил фон, прилегающий к линии хрома. Эталоны снимались на одной и той же пластинке. Градуировочные графики строились в координатах ΔS , $\lg C$. Пределы определяемых концентраций от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}\%$. Коэффициент вариации $\pm 16\%$.

Давидсон и Митчелл (Davidson, Mitchell, 1940) проводили определения Cr в почвах с дугой постоянного тока (катодное возбуждение). Авторы подмешивали угольный порошок в отношении 1 : 1 и применяли железо как элемент сравнения. При содержаниях Cr ниже $1 \cdot 10^{-1}\%$ авторы для анализа использовали линию Cr 4254,3 Å, при более высоких содержаниях хрома ($1 \cdot 10^{-1} - 1\%$) измерения проводились по линии 3976,67 Å. Средняя квадратичная ошибка метода составляет $\sim 10\%$.

Молибден. Определение Mo в почвах с дугой постоянного тока методом полного испарения пробы из канала угольного электрода (анода) проводили Николс и Роджерс (Nicols, Rodgers, 1944). В качестве внутреннего стандарта служил бериллий; анализ проводился на паре линий Mo 3170 Å — Be 3131 Å. Этим методом авторы могли определять в почвах молибден при содержаниях его начиная с $5 \cdot 10^{-4}\%$, ошибка единичного определения $\pm 10\%$. Применяя метод полного испарения пробы из канала электрода в дуге постоянного тока, Л. И. Павленко (1962) могла определять Mo, начиная с $1 \cdot 10^{-4}\%$. В качестве внутреннего стандарта она использовала фон; средняя квадратичная ошибка несколько выше $\pm 18\%$.

Цинк. Содержание цинка в почвах составляет $2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}\%$. Цинк отличается высокой летучестью, и при его определении можно использовать короткие экспозиции. Так как на линии Zn 3345 и 3282 Å накладываются линии других элементов, исследователи стараются отделить их от наложений, используя фракционную дистилляцию. Мента, Дакшинамурти (Menta, Dakshinamurti, 1955) применяли в качестве источника возбуждения спектра дугу постоянного тока между медными электродами (220 в, 5 а). Электрод с пробой служил катодом. К пробам и эталонам подмешивалась в отношении 1 : 1 окись алюминия с содержанием 1,09% Bi и 1,86% Cd, служившими внутренними стандартами. Для анализа использовалась пара линий Zn 1 3345,0 Å — Cd 13403,6 Å.

По летучести оба элемента очень близки. Чувствительность определения Zn при этом $1 \cdot 10^{-2}\%$. Более совершенный метод определения цинка, позволяющий получить более высокую чувстви-

тельность, был предложен Е. А. Пометуном и В. И. Бояровой (1964) с применением камерного электрода. Н. Н. Гончарова и др. (1967) разработали метод определения цинка в почвах и растениях с использованием испарительной установки ИГУ.

Литий и рубидий. Содержание лития в почвах составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ — $6,0 \cdot 10^{-3}\%$, а рубидия $6 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}\%$. При определении таких содержаний, так же как и при анализе растений, используются наиболее чувствительные линии, расположенные в красной и инфракрасной области спектра. Обычно применяются спектрографы со стеклянной оптикой (ИСП-51, КСА-1) или дифракционные спектрографы. В некоторых случаях для определения лития используется кварцевый спектрограф средней дисперсии, но при этом, чтобы получить линию $6707,8 \text{ \AA}$, кассетную часть сдвигают вправо на 16 мм (Степанов и др., 1960; Приев и др., 1965).

Нами (Боровик-Романова, Грибовская, 1966) проводилось определение лития и рубидия на спектрографе ИСП-51 с камерой F-270 с использованием в качестве источника возбуждения активированной дуги переменного тока, питаемой от генератора ДГ-1. Пробы и эталоны смешивались с KCl в отношении 1 : 1. Нижний угольный электрод имел форму рюмки с углублением диаметром 3,6 мм и глубиной 4 мм. На дно электрода предварительно помещались 0,01 г угольного порошка и далее 0,03 г пробы. Экспозиция составляла 5 мин и подбиралась так, чтобы за это время происходило полное испарение лития и рубидия. При этом сила тока в течение первой минуты равнялась 8 а, а затем повышалась до 12 а.

Перед щелью (ширина 0,02 мм) помещался трехступенчатый ослабитель, чтобы охватить возможно больший диапазон концентраций. Для анализа использовались линии Li $6707,8 \text{ \AA}$ и Rb $7800,3$ и $7947,6 \text{ \AA}$, экспонируемые на фотопластинки «инфрахрам 760» (иногда «инфрахрам 840» для рубидия). В качестве внутреннего стандарта применялся калий¹. Использовались пары линий Li I $6707,8 \text{ \AA}$ — K $6711,3 \text{ \AA}$ и Rb $7800,3 \text{ \AA}$ — K $6711,3 \text{ \AA}$. Было показано, что испарение Li, Rb и K из пробы происходит примерно одинаково. При малых концентрациях лития и рубидия в образцах учитывался фон. Этим методом можно было определить $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ Li и $3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}\%$ Rb. Коэффициент вариации ± 5 —10%.

М. А. Риш и Я. М. Приев (1965) при определении лития в почвах использовали кварцевый спектрограф средней дисперсии, сдвигая кассету вправо, как указано выше. Пробы предварительно смешивались с NaCl. В качестве внутреннего стандарта использовался фон вблизи линии Li $6707,8 \text{ \AA}$. Они использовали дугу

¹ Содержание калия в почвах по сравнению с добавляемым количеством мало и мы его не учитывали. На нескольких образцах, в которых калий был определен пламенным фотометром, было показано, что это делать можно.

постоянного тока (анодное возбуждение) с узкими электродами. Нижний электрод был сточен в верхней части до диаметра 4 мм и имел канал диаметром 2 мм и глубиной 6 мм. Авторы могли этим методом определять содержание лития в почвах в пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}\%$ со средней квадратичной ошибкой $\pm 10\%$.

Бор. По определению бора в почвах имеется сравнительно большое число работ, так как до появления безборных углей определения бора проводили отдельно от других элементов, используя медные электроды.

Н. Г. Зырин, Г. Д. Белицына и др. (1962) проводили определения бора с медными электродами диаметром 6 мм. Электроды имели углубление 2 мм. При этом использовались небольшие соли тока (2 а). Определения проводились по линии В 2496,6 Å по абсолютным интенсивностям. Средняя квадратичная ошибка $\pm 10\%$.

С медными электродами проводила анализы на бор Л. И. Оболенская (1965), вдвигая вручную полоски фильтровальной бумаги с нанесенными на них пробами между медными электродами горизонтальной дуги, аналогично тому, как это делалось для растений. Внутренним стандартом служило олово. Средняя квадратичная ошибка $\pm 9\%$.

Методы определения общего содержания бора в почве и воднорастворимого бора были предложены О. И. Алихановой (1964). В качестве источника возбуждения спектра использовалась дуга переменного тока 10 а с медными электродами, на которые наносилась проба с помощью силикатного клея.

К пробам и эталонам предварительно подмешивали сурьмянокислый калий. Экспозиция равнялась 1 мин. Эталоны готовились на почвенной основе, свободной от бора, с введением его в виде датолита $\text{Ca}_2\text{B}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ с содержанием 21,8% B_2O_3 . Для работы применялся кварцевый спектрограф ИСП-28 с трехлинзовой системой освещения. Спектры фотографировались на фотоплёнках ФТ-30 (или ФТ 1-31) с темно-красным противоореольным слоем.

Для анализа использовались линии В I 2496,8 и 2497,7 Å; внутренним стандартом служила сурьма. Средняя квадратичная ошибка $\pm 10\%$. Чувствительность определения $1 \cdot 10^{-4}\%$.

При работе с воднорастворимой вытяжкой, взятой по С. Бергеру и Е. Тронгу, авторы выпаривали ее непосредственно на торец медного электрода. В раствор предварительно вводился сурьмянокислый калий (0,5 мл насыщенного раствора на 10 мл раствора). Испарение образца проводилось в дуге переменного тока, как это делалось и для твердых образцов.

Метод испарения пробы с торца медного электрода в дуге переменного тока при определении бора в почвах применялся также И. Д. Черных (1964). Предварительно смешанные с буфером (1 : 1), состоящий из окиси сурьмы, углекислого натрия и калия — натрия виннокислого (2 : 1 : 1). Пробы приклеивались к поверхности медного электрода жидким стеклом.

Выбранный буфер уничтожал влияния при изменении валового состава пробы, и можно было работать по одному графику для всех типов почв. Для анализа применялась пара линий В, I 2497,73 Å — Sb I 2480,44 Å. Градуировочные графики строились в координатах $\lg I_B / I_{Sb}$, $\lg C$. Коэффициент вариации 9%.

Хорошие результаты при определении бора в почвах могут быть получены при использовании метода просыпки — воздушного дутья.

Медь. В большинстве случаев определение меди в почвах проводится вместе с другими элементами, но имеются также отдельные работы по методам определения меди. Так, В. А. Алексеева и Д. Н. Иванов (1939) разработали метод определения валового содержания меди с использованием воздушно-ацетиленового пламени в качестве источника возбуждения спектра. Спектр пламени очень прост; пламя является очень стабильным источником возбуждения. В спектре появляются две линии меди 3247,54 и 3273,9 Å свободные от наложения линий других элементов. Проба (200 мг) вводилась в пламя в виде порошка при помощи особого вдувателя (рис. 20). Проба помещалась в сосуд, откуда струей воздуха (от компрессора) частицы почвы переносились в горелку, а из горелки потоком воздуха и ацетилена поступали в пламя. Для лучшего поступления пробы в пламя по сосуду с почвой непрерывно ударяет молоточек электрического звонка. К пробам почв предварительно подмешивался хлористый кадмий из расчета 30 мг на 1 г почвы. Кадмий служил элементом сравнения, по линии Cd 3261 Å. Интенсивность линий Cu 3247 Å и Cd 3261 Å определялась методом фотографического фотометрирования при помощи диафрагм. Пределы определяемых концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ Cu, средняя квадратичная ошибка $\pm 10\%$.

Е. А. Пометун (1961) проводил определения Cu и Pb в дуге переменного тока. Применялся буфер K_2SO_4 , содержащий сурьму как элемент сравнения. Метод позволял определять $3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-2}\%$ Cu и $1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}\%$ Pb с коэффициентом вариации 7 и 3,5% соответственно.

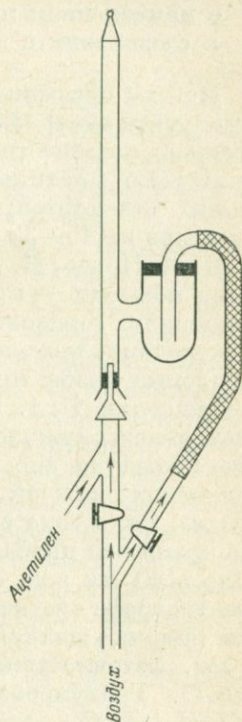


Рис. 20. Вдуватель пробы в воздушно-ацетиленовое пламя, по Д. Н. Иванову (1939)

Методы определения микроэлементов в почвах с применением просыпки в пламя дуги в соединении с воздушным дутьем

Методы просыпки пробы в пламя дуги в соединения с воздушным дутьем очень целесообразны при анализе почв. При этом значительно повышается воспроизводимость результатов; благодаря отсутствию фракционной дистилляции облегчается выбор внутренних стандартов; значительно укорачивается время анализа (экспозиция 15—30 сек).

Я. М. Приев, М. А. Риш, Ю. П. Шалимов (1965) использовали метод просыпки — вдувания при определении бора в почвах. Они применяли горизонтальную дугу переменного тока с медными электродами, межэлектродное пространство равнялось 5 мм. Исследуемые пробы предварительно смешивались с буфером SrCO_3 в отношении 1 : 1. В углекислый стронций было введено 0,16% SnO_2 , олово служило элементом сравнения. Пробы через воронку током воздуха вносились в межэлектродное пространство. Для получения каждой спектрограммы использовалась навеска в 100 мг. Сила тока составляла 15 а, время экспозиции 15 сек. За это время вся проба поступала в пламя дуги. Давление тяги равнялось 40 мм вод. ст. Спектрограммы снимались на кварцевом спектрографе средней дисперсии с трехлинзовой системой освещения (ширина щели 0,018 мм, величина промежуточной диафрагмы 5 мм, фотопластинки тип СП-3 чувствительностью 5,5 ед. по ГОСТ). Градуировочные графики строились в координатах $\lg J_B/I_{\text{Sn}}, \lg C$.

Для анализа использовались пары линий В 2497,7 Å — Sn 2495,7 Å. Средняя квадратичная ошибка метода 5,6—10%. Этим методом можно было проводить определения бора в почвах начиная с $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Для более равномерного введения пробы в пламя дуги Добранский и др. (Dobranski и др., 1966) использовали стеклянный контейнер, в который помещалось 50—150 мг исследуемой пробы почвы. Определялись 12 микроэлементов. При этом использовались очень короткие экспозиции: 7 сек при силе тока 5 а (для определения Sr, Mn, Ti), 10 сек при 7 а (для Ba, Ni, Pb, Sr, V) и 15 сек при 7 а (для B, Co, Mo, Zn). Авторы отмечают повышение чувствительности анализа в 10 раз по сравнению с катодным и анодным возбуждением. Коэффициент вариации не превышает 10%.

Ю. А. Копейкин и др. (1961) применили для получения более мелкого распыления и уменьшения спекания частиц специальный электромеханический вибратор. При этом пробы тонкой струей вводились в пламя. Авторы смешивали пробы с SiO_2 в отношении 1 : 10 и проводили анализ на Fe, Ni, Pb, Co, Mn, Sr, Zn, Mo, Cd, так же как это делалось и при анализе растений.

Таким же методом вдувания пробы в пламя дуги с электромеханическим вибратором определяла содержание бора в почвах

В. И. Симонова (1963). Применялись безборные угли марки С-1. Расстояние между электродами 4—5 мм, сила тока 18—19 а, давление воздушной струи 25—30 мм вод. ст. Для ослабления влияний применялся буфер — смесь SrCO_3 и 10% Na_2SO_4 . К буферной смеси добавлялась окись олова, которая служила внутренним стандартом. Буферная смесь подмешивалась к пробам и эталонам в отношении 1 : 1. Время экспозиции 30 сек. Градуировочные графики строились в координатах $\lg_B I_B / I_{\text{Sn}}$, $\lg C$. Использовалась аналитическая пара линий В 2497,73 Å — Sn 2546,55 Å.

С помощью полуавтоматического устройства Л. Н. Андреевой и Н. В. Арнаутовым (1964) была разработана методика одновременного определения целого ряда элемента Ti, Mn, Ni, Co, Cr, V, Cu, Pb, Zn, Ga и Mo) в различных почвах, глинах, песчаниках.

Почва измельчалась до 200 меш, использовалась навеска 150 мг. Расстояние между электродами 4 мм. Источником возбуждения служила дуга переменного тока, питаемая от генератора ДГ-2, при силе тока 18 а. Спектрограф дифракционный ДФС-8. Определение проводилось по методу трех эталонов — на каждой фотопластинке (СП-1, 1,2 ед. по ГОСТ) экспонировались по несколько раз исследуемые пробы и три (или более) эталона. Коэффициент вариации 8—15%. Авторы отмечают очень высокую производительность этого метода — 150 количественных определений за один рабочий день. Интервалы определяемых концентраций были следующие: для Ni, Co, Ga, Cr, Pb, $3 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$, для Mo $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$, для Mn, Ti $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-1}\%$, для Zn $3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}\%$ и для Cu $3 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-1}\%$.

Методы с применением камерного электрода и использованием реакций йодирования, хлорирования и фторирования

Следующая группа методов — это методы с применением камерного электрода и использованием реакций йодирования, хлорирования и фторирования — в последние годы широко используется для определения малых содержаний легколетучих соединений. При этом используются электроды с очень глубоким каналом (20 мм) диаметром 3,5 мм. Общая длина электрода составляет 25 мм, а внешний диаметр 6—6,3 мм. Вверху электрод сточен на усеченный конус, в котором имеется узкое отверстие для возгонки газов (рис. 21).

Таким методом Е. А. Пометун и В. И. Боярова (1961) определяли валовое содержание цинка в почвах. Пробы и эталоны предварительно смешивались в отношении 1 : 1 с рабочей смесью (угольный порошок с 10% CdI_2). Подготовленные таким образом пробы в количестве 100 мг помещались в камерный электрод, дно которого закрывали тампоном ваты, пропитанным раствором сульфата аммония и высушенным до постоянного веса; тампон из ваты

22

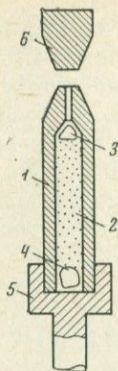
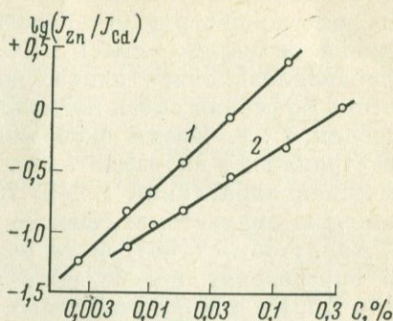


Рис. 21. Камерный электрод, по Е. А. Пометуну и В. И. Бояровой (1961)

1 — камерный электрод; 2 — анализируемая проба; 3 — тампон из ваты для предупреждения выбрасывания пробы; 4 — тампон-пробка из ваты; 5 — держатель электрода; 6 — верхний электрод.

Рис. 22. Градуировочный график для определения цинка в почве

1 — по паре линий Zn I 3345,02 — Cd I 3133,17 Å; 2 — по паре Zn I 3282,33 — Cd I 3133,17 Å с применением камерного электрода (Пометун, Боярова, 1961)



23

помещался также перед узким отверстием для предупреждения выбрасывания частичек пробы.

В камерном электроде при горении дуги создается йодидно-восстановительная среда, в которой происходит переход цинка почвы в легколетучий йодид цинка. Этот позволяет значительно повысить чувствительность определения этого элемента. Е. А. Пометун и В. И. Боярова пользовались в качестве источника возбуждения спектра активизированной дугой переменного тока (220 в, 12 а), спектрограммы снимались на кварцевом спектрографе средней дисперсии ИСП-28 с трехлинзовой системой освещения. Экспозиция составляла 30 сек, фотопластинки спектральные тип I чувствительностью 0,8 ед по ГОСТ. Элементом сравнения служил кадмий. Для анализа использовались пары линий Zn I 3345,02 Å — Cd I 3133,17 Å и Zn I 3282,33 Å — Cd I 3133,17 Å. Потенциалы ионизации атомов цинка и кадмия 9,39 и 8,99 в соответственно. Коэффициент вариации 8%. Интервал определяемых концентраций лежит в пределах $2 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$ %. Полученные авторами этим методом результаты хорошо совпадают с определениями цинка химическим методом (рис. 22).

Аналогичным методом проводил определение цинка в почвах Я. М. Приев (1965) и получил ту же чувствительность и воспроизводимость.

Е. И. Капская (1966), применяя такой метод для определения цинка в биологических объектах, получила относительную ошибку определения ± 16 %.

Е. А. Пометун и В. Г. Синякова (1967) применили камерный электрод также и для определений молибдена в почвах. При определении его в почвах по линии $\text{Mo } 3170 \text{ \AA}$ встречается затруднение в связи с наложением на линию $\text{Mo } 3170,3 \text{ \AA}$ линии $\text{Fe } 3170,35 \text{ \AA}$. Авторы подмешивали к пробам CuF_2 , при этом происходила реакция фторирования, в результате которой образовывалось более летучее соединение MoF_6 . Так как опытом было установлено, что образование MoF_6 более вероятно при избытке фторирующего агента, в нижнюю часть камерного электрода помещался дополнительно фторсодержащий реагент — фторпласт-4, который, кроме того, играл роль носителя. Выяснилось также, что образующиеся фториды железа малолетучи, железо не поступает вместе с молибденом в пламя дуги и их линии не перекрываются.

При работе использовались навески 100 мг исследуемого порошка и 50 мг фторпласта-4. Работа проводилась с дугой переменного тока (20 а, 220 в) с экспозицией 60 сек. Спектрограф дифракционный ДСФ-8, пластинки спектральные тип I, чувствительностью 1 ед. по ГОСТ. Можно было определять молибден в пределах $1,7\text{--}2 \cdot 10^{-4}\%$ со средней квадратичной ошибкой однократного определения 12%.

Метод определения микроэлементов в почвах с применением искрового разряда и особого способа введения пробы в искровой промежуток

В методе с применением в качестве источника искрового разряда хорошо растертые пробы воздушной струей подаются снизу на электроды искрового разряда. Такой метод был применен в работе А. С. Самбуевой и С. А. Шипицына (1963) для определения содержания Са, Ва, Мп, В, Fe, Ti и других элементов в почвах и золе растений, а также в работе Р. С. Фридмана и О. А. Ивашевской (1966) для определения Си, Мп, Ti в почвах.

Пробы в количестве 200—300 мг помещаются в камеру из латунных цилиндров высотой 20 мм и диаметром 12 мм. Дно камеры затянуто резиновой мембраной, а в крышке толщиной 3—5 мм имеется отверстие 0,5—0,7 мм. Пробы заполняют 1/4 камеры. При помощи электромагнитного вибратора мембрана сотрясается и проба тонкой струей попадает в зону разряда, горящего между двумя горизонтально расположенными электродами (рис. 23). Источником возбуждения служил искровой генератор ИГ-3. Экспозиция 20 сек. Воспроизводимость лучше по сравнению с дуговым методом; меньше влияют примеси, содержащиеся в электродах. Однако влияние основных компонентов остается, поэтому авторы очень рекомендуют применять метод добавок и проводить измерения с одной добавкой. На результаты анализа влияет степень измельчения пробы. Наилучшие результаты получаются при размерах частиц меньше 0,05 мм.

Пробы и эталоны смешиваются в отношении 1 : 1 с рабочей смесью, состоящей из CaO (Самбуева, Шипицын, 1963) и Al₂O₃ (Фридман, Ивашевская, 1966). Внутренними стандартами служили Cr и Sn. Хром был использован при определении Cu, Mn и Ti; при определении бора в качестве внутреннего стандарта служило

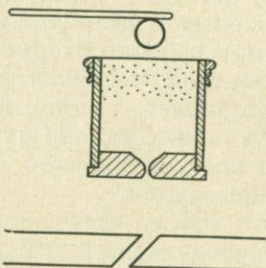


Рис. 23. Расположение камеры, в которую помещаются пробы, и молоточка электромагнитного вибратора при искомом возбуждении спектра (Самбуева, Шипицын, 1963)

олово. Анализ проводился по следующим парам линий: Cu 3273,96 Å — Cr 3295,43 Å; Mn 2939,30 Å — Cr 2934, 5 Å B 2497,73 Å — Sn 2495,72 и 2421,69 Å. Градуировочные графики строились в координатах $\lg C$, $\lg I_{\text{л.ан}}/I_{\text{л.ср}}$. Эталоны готовили на основе почвы с малым содержанием искоемых элементов, определяемых методом добавок.

При определении меди в золе растений в качестве внутреннего стандарта использовалось олово, а для определения Mn, Fe и B — кобальт (Самбуева, Шипицын, 1963).

Методы с предварительным химическим обогащением проб растений и почв

При определении содержания элементов, входящих в состав растений и почв в очень малых количествах (Bi, Cd, Co, Ga, Mo, Pb, Sn и др.), необходимо проводить предварительное химическое обогащение, благодаря чему оказывается возможным увеличить чувствительность определения микроэлементов в 200—500 раз. Вместе с тем ослабляется эффект влияния основы, так как после концентрирования получается или искусственно вводится новая основа, одинаковая для всех исследуемых образцов.

В большинстве случаев при концентрировании подбираются такие реагенты, чтобы можно было определять одновременно группу элементов.

Наибольшее распространение получил метод, предложенный Митчеллом и Скоттом (Mitchell, Scott, 1957₂, 1948; Mitchell, 1957₁, 1964), в котором обогащение производится путем смешанного осаждения 8-оксихинолином, танниновой кислотой и тионалидом. При этом удаляются щелочноземельные элементы, фосфаты и другие анионы, а также марганец. При концентрировании осаждаются искоемые микроэлементы, а также алюминий и железо. Этот метод

употребляется для определения следов элементов в золе растений и в уксуснокислотных и аммониевоацетатных вытяжках из почв. Митчелл и Скотт предлагают следующий порядок проведения анализа.

Предварительная подготовка проб перед осаждением.

1. Для растений. Исследуемые растения (20—40 г) озоляются при температуре не выше 450° С; зола обрабатывается разбавленной кислотой (10 мл 6 н. HCl), высушивается и вновь растворяется в 3 н. HCl. Отфильтрованный осадок переозоляется, сплавляется с карбонатом натрия и еще раз обрабатывается 25 мл 3н. HCl, после чего разбавляется в 25 мл воды и фильтруется. Фильтраты соединяются, и объем раствора доводится до 150 мл.

2. Для почвенных экстрактов. Почвы (20—50 г) обрабатываются экстрагирующими смесями, содержащими 2,5% уксусной кислоты, 1 н. уксуснокислый аммоний и соляную кислоту. Полученные экстракты высушиваются, органические вещества удаляются 5 мл концентрированной HNO₃, осадок растворяется в HCl. Азотнокислые соли удаляются повторным выпариванием. Раствор доводится до 150 мл.

Полученные растворы после обработки растений и почв содержат алюминий (~30 мг Al₂O₃), железо (1—4 мг Fe₂O₃) и кадмий (0,4 мг), добавляемый в качестве внутреннего стандарта при определении цинка; для других элементов внутренним стандартом служит железо; алюминий играет роль носителя. Обычно при анализе растений в раствор надо добавлять алюминий, а для уксуснокислых вытяжек для почв — железо. При комнатной температуре производится обогащение 8-оксихинолином, танниновой кислотой и тионалидом при pH 5,1—5,2 (буфер уксуснокислый аммоний). В полученный раствор объемом 150 мл добавляют 10—15 мл 5% раствора 8-оксихинолина в 2н. уксусной кислоте и затем по каплям прибавляют 10 н. раствор аммиака, пока раствор не изменит окраску от желтой до изумрудно-зеленой (при этом pH 1,8—1,9). Далее при перемешивании добавляют 30 мл 2н. уксуснокислого аммония; при этом выпадает большой осадок оксидов алюминия и железа, который быстро коагулирует. Затем при непрерывном перемешивании добавляют 2 мл 10% танниновой кислоты в 2н. уксуснокислом аммонии и 2 мл 1%-ного раствора тионалида в ледяной уксусной кислоте. После этого добавляют аммиак в количестве, достаточном для нейтрализации уксусной кислоты, и доводят общее количество уксуснокислого аммония до 50 мл (pH 5,1—5,2). Раствор хорошо перемешивают, дают отстояться в течение ночи, отфильтровывают и промывают водой. Полученный осадок подсушивают, озоляют вместе с фильтром при 450° С и выдерживают при комнатной температуре 1—2 час. Вес осадка 30—40 мг. Если он весит меньше, его разбавляют окисью алюминия до 40 мг.

Этим методом можно определять Co, Ni, Mo, Sn, Pb, Zn, Ti, V, Cr, Ga, Ge, Be, Ag и Au. Добавление танниновой кислоты позво-

ляет осаждать Cr, V, Be, Ge, Sn и Cd, а тионалида — Pb. Остальные элементы осаждаются оксихинолином.

Полученная зола поступает на спектральный анализ для определения микроэлементов; содержание железа определяется в ней колориметрически. При использовании этого метода полностью извлекаются Co, Ni, Mo, Cr, V, Be, Ge, Sn, Pb, Ti, Zn, Cd и, вероятно, Ga, Tl, Ag. Следует отметить, что танниновая кислота и тионалид должны быть свежеприготовленными.

В качестве источника возбуждения спектра используются дуга постоянного тока (220 в, 9 а) и метод прикатодного слоя. Размеры электрода: внешний диаметр 2,8 мм, глубина канала 8 мм и диаметр углубления 1 мм. Длина дуги 10 мм, экспозиция 2,5—3 мин. Авторы получили хорошую воспроизводимость результатов. Так, средняя квадратичная ошибка для Mo 3,5%, для Zn 5,8%, для Sn 7,9% при использовании в качестве внутреннего стандарта железа и 4,5% при использовании в качестве внутреннего стандарта кадмия. При сравнении полученных результатов с результатами определений, проведенными различными авторами другими методами, было получено хорошее совпадение. Коэффициент обогащения в этом методе удается довести до 500.

Таблица 13

Данные о чувствительности определения некоторых редких элементов при применении химического обогащения (Mitchell, Scott, 1957)

Элемент	Длина волны линий искомого элемента, Å	Определяемая концентрация, %		Длина волны линий внутреннего стандарта, Å
		в концентрате	в пересчете на образец	
Zn	3345,0	$1 \cdot 10^{-1}$ — 10	$2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	3261,3 3196,9 3116,6 3116,6 2929,0 2838,1
Mo	3170,4	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-4}$	
Be	3130,4	$3 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-4}$	
Ge	3039,1	$1 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-4}$	
Ga	2943,6	$1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-4}$	
Sn	2840,0	$5 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$	$1,10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-4}$	

В табл. 13 приведены данные о чувствительности определения некоторых редких элементов при применении химического обогащения (Mitchell, Scott, 1957). Метод концентрирования, предложенный Митчеллом и Скоттом, используется с небольшими изменениями очень многими исследователями.

В некоторых работах для концентрирования микроэлементов использовали и другие реагенты: купферон (Burriel-Marti, 1951), раствор дитизона в хлороформе после сплавления пробы с карбонатом натрия (Wark, 1954), раствор диэтилдикарбамата, 8-оксихинолина и дитизона в хлороформе (Phol, 1953, 1954). Высо-

кий коэффициент обогащения получили Шаррер и Юдель (Scharrer, Yudel, 1957) для солянокислых экстрактов почвы при обработке их пирролидиндителиокарбонатом натрия.

Употребление ионообменных смол для концентрирования следов элементов в почвах приведено в работе Г. Е. Пашневой и В. В. Серебряникова (1967).

В последние годы Д. Н. Иванов и Л. П. Орлова (1966) предложили для определения следов микроэлементов в почвах метод предварительного концентрирования органическими соосадителями: дитизонатов металлов с 2,4-динитроанилином и таннаатов металлов с красителем Стенгауза (окисленным), синтезированным В. И. Кузнецовым и Л. И. Большаковой. Краситель Стенгауза является солью дианилида оксиглутаконового альдегида. Перед осаждением пробы прокаливают при 400—450° С, разлагают смесью HF и H₂SO₄ и остаток растворяют в соляной кислоте.

При использовании указанных соосадителей оказывается возможным получить обогащение в 400—500 раз (исходная навеска 1 г, а полученный концентрат составляет 2 мг). В состав осадка, полученного после концентрирования, входят определяемые микроэлементы, некоторое количество алюминия и щелочных металлов. Полученный концентрат поступает на спектральный анализ. В качестве источника возбуждения используется дуга переменного тока. Нижний угольный электрод диаметром 3 мм имеет кратер глубиной 5 мм и диаметром 2 мм, внешний диаметр стачивается до 3 мм. Кратер закрывается угольной крышечкой с отверстием 0,5 мм.

Пробы предварительно смешиваются с 50 мг основы, состоящей из 16% Fe₂O₃, 8% Al₂O₃, 24% K₂CO₃, 52% графита и JnCl₃; полученные смеси помещаются в три электрода. Экспозиция продолжается до полного испарения проб, что составляет 5 мин.

Спектры фотографировались на дифракционном спектрографе ДФС-8 (пластинки СП-2). Перед щелью помещался трехступенчатый ослабитель, чтобы охватить больший интервал концентраций микроэлементов. In и Fe являлись внутренними стандартами. Применялся метод постоянного графика, градуировочные кривые строились в координатах $\lg I_{\text{л.ан}}/J_{\text{л.ср}}$, $\lg C$. Воспроизводимость метода ± 10 — $\pm 15\%$, чувствительность $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Для анализа на Cu, Zn и Co использовались следующие пары линий: Cu I 3247,54 Å — Fe I 3265,05 Å, Cu I 3273,96 Å — Fe I 3265,05 Å, Zn I 3345,02 Å — Fe I 3355,23 Å, Co I 3453,50 Å — Fe I 3452,28 Å. Сравнение результатов определения Cu, Zn и Co, полученных этим методом, с данными химического анализа показали хорошее схождение.

Предлагаемый прием соосаждения применим для определения микроэлементов в растениях, в ряде почвенных вытяжек и природных водах.

Рассмотренный в работе материал позволяет заключить, что методами спектрального анализа можно определять в растениях и почвах целый ряд микроэлементов: медь, марганец, молибден, железо, никель, кобальт, ванадий, свинец, стронций, барий, бор, цинк, литий, рубидий с чувствительностью (в *мг/кг*) для Cu 1—5; Mo 5; Ni, Cr, Mn, Co, Pb, Sr и Ba 10; Zn, B 50; Fe 100; Li 2—400; Rb 10—1000 с коэффициентом вариации 4—15% в зависимости от определяемых элементов и их концентраций. При этом при определении бора используются безборные угольные электроды марки В-3 или медные электроды; при определении лития и рубидия работа проводится на стеклянном спектрографе ИСП—51 с камерой $F = 270$ (или $F = 800$) с использованием пластинок для красной и инфракрасной области спектра «Инфрахром 760» и «Инфрахром 840».

Для повышения чувствительности определения и ослабления помех со стороны других элементов при определении таких элементов, как Zn, Mo, применяют камерный электрод с использованием реакций иодирования, фторирования и хлорирования, что позволяет повысить чувствительность определения на порядок. В тех случаях, когда требуется более значительное повышение чувствительности (в 200—500 раз), для определения Sn, Cd, Ga, Ge, Zn, Bi, Co, Mo, Pb, Be применяют методы с предварительным химическим обогащением.

Из числа предложенных спектральных методов непосредственного определения микроэлементов при анализах растений наиболее разработаны и удобны методы с использованием дуги постоянного или переменного тока с испарением пробы из кратера электрода с применением буферной смеси (зола растений, K_2SO_4 графитовый или угольный порошок 1 : 1 : 2) и хорошо подобранных внутренних стандартов. При этом можно одновременно определять содержание 6—10 микроэлементов с коэффициентом вариации 4—10%. Применение буфера при анализе растений очень полезно, так как состав растений довольно значительно изменяется в зависимости от вида растений и от места, где растение произрастает. Для включения в число определяемых в растениях элемен-

тов цинка по линии 2138 Å можно рекомендовать обдувание нижнего электрода вертикально восходящим вверх потоком воздуха по типу Стеллвуда. При этом спектрограммы регистрируются на пластинках для крайней ультрафиолетовой области УФС-4 и УФС-3. Применяется однолинзовая система освещения щели.

При определении лития и рубидия в качестве буфера применяется KCl, который подмешивается к пробам и стандартам в отношении 1 : 1. Очень перспективны методы анализа с неозолненными растениями, отличающиеся хорошей воспроизводимостью результатов, но вопрос о приготовлении стандартов в этом случае до конца не решен.

При анализе почв изменение состава пробы меньше сказывается на интенсивности линий изучаемых микроэлементов, так как почвы содержат большие количества SiO_2 и Al_2O_3 , которые оказывают буферирующее действие на процессы испарения исследуемых элементов из пробы почвы и процессы возбуждения линий исследуемых элементов.

При анализах разнотипных почв — засоленных, карбонатных, дерновоподзолистых, черноземных и других — желательно применять буфер в виде смесей Li_2CO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 и графитового или угольного порошка. Кроме метода с использованием дуги постоянного или переменного тока с испарением пробы из кратера электрода, который позволяет получить хорошую чувствительность и воспроизводимость результатов, очень распространен при анализах почв метод с просыпкой — вдуванием пробы в разрядный промежуток потоком воздуха, отличающийся быстротой (экспозиция 15—20 сек); работа в большинстве случаев проводится с дугой переменного тока 17—18 а. В этом методе для анализа требуются более значительные количества исследуемого вещества (100—300 мг); для ряда элементов отмечено повышение чувствительности. При использовании этого метода также необходимо обращать внимание на влияние основы на интенсивность линий определяемых элементов.

- Алексеева В. Г., Иванов Д. Н.* Количественный спектральный анализ при помощи диафрагм.— Зав. лаб., 1939, 8, № 9.
- Алиханова О. И.* Спектральное определение валового и воднорастворимого бора в почвах.— Почвоведение, 1964, № 11.
- Андреева Л. Н., Арнаутов Н. В.* Количественное спектральное определение микроэлементов в почвах, глинах и песчаниках.— Сб. «Микроэлементы в Сибири» (информ. бюлл.), № 3. Улан-Удэ, Бурятское кн. изд., 1964.
- Арнаутов Н. В.* и др. Справочные таблицы основных спектральных линий для полуколичественного анализа минерального сырья. Новосибирск, 1965.
- Бамберг К. К.* Озоление биологических материалов для определения микроэлементов.— Изв. АН Латв.ССР, 1954, № 7.
- Баркан Я. Г., Химич Г. Г.* Возможность применения спектрального метода для анализа почв и растений.— Тр. Алтайск. с.-х., ин-та, 1966, вып. 10.
- Беляев Ю. И., Павленко Л. И.* Определение малых количеств хрома в почвах и растениях методом спектрального анализа.— Тр. Биогеохим. лаб. Ин-та геохимии и аналитической химии АН СССР, 1954, 10.
- Беляев Ю. И., Вайнштейн Э. Е., Королев В. В.* Сравнительное исследование пространственного распределения элементов в дуге постоянного тока и импульсной дуги при помощи радиоактивных изотопов.— Ж. анал. химии, 1959, 14, вып. 2.
- Беляев В. И., Костин Б. И., Тамонтьев В. П.* Применение квантометра для анализа почв и растений.— Агрохимия, 1965, № 5.
- Бергман Г. Г.* Определение малых количеств цинка в почвах, растениях и животных организмах.— Сб. «Методы определения микроэлементов». М.— Л., 1950.
- Боровик С. А.* Применение спектрального анализа в биогеохимии.— Изв. АН СССР, серия физ., 1940, 4, № 1.
- Боровик С. А.* Использование фона для количественных спектральных анализов минерального сырья.— Докл. АН СССР, 1942, 36, № 6.
- Боровик С. А.* Некоторые новые приемы спектрального анализа минерального сырья.— Изв. АН СССР, серия физ., 1945, 9, № 6.
- Боровик С. А., Боровик-Романова Т. Ф.* Изменение интенсивности линий титана и ванадия при введении в дугу солей Na и K.— Докл. АН СССР, 1937, 15, № 9.
- Боровик С. А., Боровик-Романова Т. Ф.* О влиянии валового состава на интенсивность линий в спектре анализируемой пробы.— Ж. анал. химии, 1946, 1, вып. 1.
- Боровик С. А., Боровик-Романова Т. Ф.* Исследование влияния валового состава пробы на интенсивность спектральных линий при спектральном анализе минерального сырья.— Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 2.
- Боровик С. А., Боровик-Романова Т. Ф.* Некоторые приемы спектрального анализа в применении к геохимии.— Изв. АН СССР, серия физ., 1950, 14, № 5.

- Боровик-Романова Т. Ф.* Количественное спектроскопическое определение бария в золе растений.— *Тр. Биогеохим. лабор.*, 1939, 5.
- Боровик-Романова Т. Ф.* Рубидий в биосфере.— *Тр. Биогеохим. лабор.*, 1946, 8.
- Боровик-Романова Т. Ф.* Методика количественного спектроскопического определения лития в почвах.— *Ж. анал. химии*, 1948, 3, вып. 6.
- Боровик-Романова Т. Ф., Королев В. В., Куценко Ю. И.* Спектроскопическое определение стронция и лития в природных водах.— *Ж. анал. химии*, 1954, 9, вып. 5.
- Боровик-Романова Т. Ф.* и др. Некоторые приемы применения активированной дуги переменного тока для анализа щелочных и щелочноземельных элементов.— *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1955, 19, № 2.
- Боровик-Романова Т. Ф.* Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных элементов. Изд-во АН СССР, 1956.
- Боровик-Романова Т. Ф.* и др. Спектральное определение редких и рассеянных элементов. Изд-во АН СССР, 1962.
- Боровик-Романова Т. Ф., Грибовская И. Ф.* О спектральном определении лития, меди и молибдена в растениях.— *Агрохимия*, 1966, № 9.
- Боровик-Романова Т. Ф., Грибовская И. Ф.* Влияние валового состава пробы на интенсивность линий исследуемых элементов при спектральном анализе растений.— *Агрохимия*, 1967, № 5.
- Боровик-Романова Т. Ф.* О влиянии валового состава пробы на интенсивность линий определяемых элементов при спектральном анализе растений и способах их устранения.— *V Уральское совещание по спектроскопии (тезисы докладов)*. Свердловск, «Уральский рабочий», 1967.
- Боровик-Романова Т. Ф., Чепурко Н. Л., Андрианова Г. А.* Спектральное определение бора, меди, молибдена, марганца, железа, стронция и бария в растениях.— *Сб. «Методы определения микроэлементов в природных объектах. Тезисы научных докладов Межвузовского симпозиума 23—26 апреля 1968 г. МГУ*, 1968.
- Боровик-Романова Т. Ф., Белова Е. А.* Спектральное определение цинка в растениях.— *Сб. «Методы определения микроэлементов в природных объектах. Тезисы научных докладов на Международном симпозиуме. МГУ*, 1968.
- Боровик-Романова Т. Ф.* К вопросу влияния валового состава пробы на интенсивность линий исследуемых элементов.— *Ж. анал. химии*, 1969.
- Вайнштейн Э. Е., Павленко Л. И.* Влияние валового состава пород на результаты количественного определения молибдена в гранитоидах.— *Ж. анал. химии*, 1956, 11, вып. 4.
- Вайнштейн Э. Е., Беляев Ю. И.* Применение радиоактивных изотопов для исследования пространственного распределения элементов в плазме дуги постоянного тока при спектральном определении примесей в уране.— *Ж. анал. химии*, 1958, 13, вып. 4.
- Виниченко Э. Н., Зайдель А. Н., Якимов П. П.* Определение кобальта в почвах.— *Сб. «Применение методов спектроскопии в промышленности, продовольственных товарах и сельском хозяйстве»*. ЛГУ, 1957.
- Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд-во АН СССР, 1957.
- Виноградов А. П.* Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой.— *Сб. «Микроэлементы в жизни растений и животных»*. Изд-во АН СССР, 1952.
- Виноградова Х. Г.* Определение малых количеств молибдена в почвах, растительных и животных организмах.— *Сб. «Методы определения микроэлементов»*. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1950.
- Власюк П. А.* Изучение избирательных свойств у растений с помощью спектрального анализа.— *Сб. «Применение методов спектроскопии в промышленности, продовольственных товарах и сельском хозяйстве»*. ЛГУ, 1957.
- Гинзбург В. Л., Глушовецкая Н. П., Лернер Л. А.* Фторирование проб при спектральном анализе.— *Зав. лаб.*, 1963, 29, № 6.

- Голубев С. Н. К методике спектрального анализа микроэлементов в почвах.— Сб. «Микроэлементы и естественная радиоактивность почв». Ростов, 1962.
- Гольдфарб В. М., Ильина Е. В. Определение среднего времени жизни атомов и коэффициента диффузии в плазме дугового разряда.— Оптика и спектроскопия, 1961, 11, № 4.
- Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л., «Наука», 1967.
- Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. Таблицы спектральных линий. М.— Л., Гостехиздат, 1952.
- Зайдель А. Н. и др. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Физматгиз, 1960.
- Захария Н. Ф., Фуга Н. А. Применение химических реакций в твердом состоянии в спектральном анализе.— Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. II. Львовск. гос. ун-та, 1958.
- Зырин Н. Г. и др. Организация спектральной лаборатории и определение микроэлементов в почве, природных водах и золе растений.— Сб. «Межвузовское совещание по микроэлементам в почвах СССР». Тезисы и методические указания. М., 1957.
- Зырин Н. Г., Белицина Г. Д., Обухов А. И. Характер и последовательность поступления элементов в пламя угольной дуги при спектральном анализе почв.— Почвоведение, 1961, № 10.
- Зырин Н. Г., Белицина Г. Д. Принципы эталонирования при спектральном анализе почв на микроэлементы.— Сб. «Микроэлементы и естественная радиоактивность почв». Ростов, 1962.
- Зырин Н. Г., Белицина Г. Д., Обухов А. И. Указание к определению валового содержания микроэлементов в почвах спектральным методом. М., 1962.
- Зырин Н. Г. и др. Вопросы методики спектрального определения микроэлементов в почве.— Агрохимия, 1964, № 5.
- Зырин Н. Г., Белицина Г. Д., Обухов А. И. Вопросы методики спектрального анализа.— Сб. «Микроэлементы и естественная радиоактивность», ч. 3. Тезисы докладов. Петрозаводск, 1965.
- Зырин Н. Г. и др. Физико-химические (инструментальные) методы анализа содержания микроэлементов.— Сб. «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине», т. 1. Тезисы докладов V Всесоюзного совещания. Улан-Удэ, Бурятское кн. изд-во, 1966.
- Зильберштейн Х. И. Некоторые вопросы спектрального анализа растворов.— Изв. АН СССР, серия физ., 1955, 11, № 2.
- Иванов Д. Н. Количественное определение меди в почвах спектральным методом.— Почвоведение, 1939, № 11.
- Иванов Д. Н. Применение спектрального анализа в почвоведении.— Изв. АН СССР, серия физ., 1940, 4, № 1.
- Иванов Д. Н. Методы спектрального анализа почв.— Сб. «Современные методы исследования физико-химических свойств почвы», 1947, 4, вып. 2.
- Иванов Д. Н. Эмиссионный спектральный анализ почв.— В кн. «Физико-химические методы исследования почв». Изд-во «Наука», 1968.
- Иванов Д. Н., Иванова Н. Н., Орлова А. П. Применение органических осадителей при определении микроэлементов в почвах.— Почвоведение, 1965, № 1.
- Иванов Д. Н., Орлова Л. П. Спектрохимический метод определения микроэлементов в почвах и растениях.— Сб. «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине», т. 1. Тезисы докладов V Всесоюзного совещания. Улан-Удэ, Бурятское книжное изд-во, 1966.
- Иванов Д. Н., Орлова Л. П., Филиппов А. П. Спектрохимический метод определения некоторых микроэлементов в почвах, растениях и водах.— Агрохимия, 1966, № 12.
- Иванова Г. Ф. О влиянии состава проб на интенсивность линий молибдена, вольфрама и олова при спектральном определении в горных породах и минералах.— Анал. химия, 1966, 21, вып. 11.

- Ильина Е. В., Гольдфарб В. М.* Взаимные влияния элементов при спектральном анализе порошковых проб в угольной дуге. Изд. Ленингр. дома научно-технической пропаганды, серия «Методы и средства контроля, испытания материалов, деталей и механизмов», вып. 5. Л., 1963.
- Ильина Е. В.* Исследование зависимости интенсивности спектральных линий от условий возбуждения и концентрации атомов в плазме дуги постоянного тока. Л., 1963.
- Инструкция по металлометрической съемке. Госгеолтехиздат, 1957.
- Ипатов П. П.* и др. Методика количественного спектрального анализа порошкообразных биологических проб.— Сб. «Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии». Красноярск, 1960.
- Калинин С. К.* и др. Атлас спектральных линий. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1952.
- Калинин С. К., Файн Э. Е.* Спектральный анализ минерального сырья, Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1962.
- Капская Е. И.* Спектральное определение цинка в биологических субстратах.— Сб. «Методы количественного определения микроэлементов и методы изучения их физической роли». Тезисы докладов. Ивано-Франковск, 1966.
- Карякин А. В., Кайгородов В. А., Азманова М. В.* Исследование двухступенчатого способа возбуждения спектров.— Ж. прикл. спектр., 1965, 2, вып. 4.
- Карякин А. В., Кайгородов В. А.* О влиянии основы при спектральном анализе с использованием лазера.— Ж. анал. химии, 1967, 22, № 4.
- Катченков С. М.* Спектральный анализ горных пород. Гостехиздат, 1967.
- Кветкина А. А., Шлавицкая З. И.* Спектральный метод определения микроэлементов в почве и золе растений.— Вестник сельскохозяйственной науки, № 3. Алма-Ата, 1963.
- Кветкина А. А.* Некоторые особенности определения микроэлементов в растении методом спектрального анализа.— Сб. «Микроэлементы и естественная радиоактивность». т. 3. Тезисы докладов. Петрозаводск, 1965.
- Клер М. М.* Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1965.
- Копейкин Ю. А., Загорских Т. И.* О применении окиси кремния в качестве основы при количественном спектральном анализе растений, почв и тканей животных.— Сб. «Микроэлементы в почвах, водах и организмах Восточной Сибири и Дальнего Востока и их роль в жизни растений, животных и человека». Труды конференции. Улан-Удэ, 1961.
- Литовченко Т. Д., Шипицын С. А.* Результаты изучения содержания микроэлементов в почве и организмах спектральным методом.— Сб. «Микроэлементы в почвах, водах и организмах Восточной Сибири и Дальнего Востока и их роль в жизни растений, животных и человека». Труды конференции. Улан-Удэ, 1961.
- Малюга Д. П.* Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. Изд-во АН СССР, 1963.
- Малюга Д. П.* Определение малых количеств меди в почвах, растениях и животных организмах.— Сб. «Методы определения микроэлементов». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1960.
- Мандельштам С. Л.* Интенсивность спектральных линий в дуге между угольными электродами.— Докл. АН СССР, новая серия, 1938, 18, № 8.
- Мандельштам С. Л.* Введение в спектральный анализ. М.— Л., ОГИЗ — Гостехиздат, 1957.
- Митчелл Р. Л.* Эмиссионный спектральный анализ (Определение следов в растениях и других биологических объектах).— В кн. «Анализ следов элементов». ИЛ, 1964, гл. 14.
- Налимов В. В.* О применении математической статистики для анализа веществ. Физматгиз, 1960.
- Оболенская Л. И.* Спектральный метод количественного определения бора в золе растений.— Сб. «Исследования по прикладной химии». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1965.

- Оболенская Л. И. Применение методов спектроскопии в промышленности продовольственных товаров и сельском хозяйстве. ЛГУ, 1957.
- Парибок Т. А., Алексеева-Попова Н. В. Содержание химических элементов в растениях Полярного Урала в связи с проблемой серпентинитовой растительности. — Бот. журн., 1966, 51, 3.
- Пашиева Г. Е., Серебрянников В. В. Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях, 1967.
- Перевалова В. С. Полуколичественный спектральный анализ биогеохимических проб. — Сб. «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине», т. 1. Тезисы докладов. Улан-Удэ, 1966.
- Пометун Е. А. Количественное определение содержания меди и свинца в почвах спектральным методом. — Докл. АН Тадж. ССР, 1961, 4, № 13.
- Пометун Е. А., Боярова Е. И. Количественное определение цинка в почвах спектральным методом. — Ж. анал. химии, 1961, 16, вып. 1.
- Пометун Е. А., Сияякова В. Г. Спектрографическое определение молибдена. — Ж. анал. химии, 1967, 22, вып. 3.
- Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. I и II. М. — Л., Гостехиздат, 1951.
- Приев Я. М. Спектральные методы определения микроэлементов в растительном материале. — Сб. «Микроэлементы в сельском хозяйстве». Ташкент, изд-во «Наука», 1965.
- Приев Я. М., Риш М. А., Шалимов Ю. П. Спектральные методы определения бора, цинка, фтора в почвах. — Сб. «Микроэлементы в сельском хозяйстве». Ташкент, «Наука», 1965.
- Приев Я. М. Разработка и применение методов спектрального анализа для изучения содержания микроэлементов в почвах и растениях каракулеводческих пастбищ. Ташкент, 1966.
- Райхбаум Я. Д. Влияние химического состава пробы на интенсивность линий при спектральном анализе руд. — Изв. вузов, Физика, 1959, № 3.
- Райхбаум Я. Д. Чувствительность и точность эмиссионного спектрального анализа. — Сб. «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине», т. 1. Улан-Удэ, 1966.
- Райхбаум Я. Д., Малах В. Д. О возможной причине действия «носителя» при спектральном анализе. — Оптика и спектроскопия, 1961, 10, вып. 4.
- Риньякс Г. Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1963.
- Риш М. А., Ездакова Л. А. К вопросу химической экологии березы (*Lycium ruthenicum*). — Тр. Биогеохим. лабор., 1960, 11.
- Риш М. А., Приев Я. М. Спектрально-аналитическое определение растительного материала без предварительного озоления. — Тр. Ин-та каракулеводства, т. 10. Самарканд, 1966.
- Родин Л. Е., Базилевич Н. И. Динамика органического вещества и биологический круговорот в основных типах растительности. М. — Л., изд-во «Наука», 1965.
- Русанов А. К. Влияние летучести компонентов руды на температуру пламени и электродов угольной дуги. — Докл. АН СССР, 1945, 18, 559; Изв. АН СССР, серия физ., 1945, 9, 707.
- Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолтехиздат, 1948.
- Русанов А. К., Тарасова Т. И. Спектрографический анализ порошкообразных веществ при введении порошка в зону разряда струей воздуха. — Ж. анал. химии, 1955, 10, № 5.
- Русанов А. К., Хитров Ц. Г. Спектральный анализ руд с введением порошка в дугу струей воздуха. — Зав. лаб., 1957, 23, № 2.
- Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов в рудах и минералах. Госгеолтехиздат, 1960.
- Самбуева А. С., Шипицын С. А. Определение микроэлементов в биологических материалах при искровом возбуждении спектра. — Сб. «Микроэлементы в Сибири», вып. 2 (информ. бюллетень). Улан-Удэ, 1963.

- Семенова О. П.* К вопросу о механизме дугового разряда.— Изв. АН СССР, серия физ., 1945, 9, № 6; Докл. АН СССР, 1946, 51, № 9.
- Семенова О. П., Дуркина А. В.* Влияние состава газа на интенсивность спектральных линий при термическом возбуждении.— Оптика и спектроскопия, 1957, 2, вып. 1.
- Симонова В. И.* Количественное спектральное определение бора в почвах.— Сб. «Микроэлементы в Сибири», вып. 2 (информ. бюлл.). Улан-Удэ, 1963.
- Сендел Е. Б.* Колориметрические методы определения следов металлов. ИЛ, 1964.
- Сойбельман Б. И., Ружицкий Д. М.* Упрощенный прибор для озоления биологического материала парами азотной кислоты.— Лабораторное дело, 1965, № 12.
- Сойбельман Б. И.* Полумикрометод экстракции тяжелых металлов из зола биологического материала и полярографическое определение.— Лабораторное дело, 1966, № 4.
- Стайлс В.* Микроэлементы в жизни растений и животных. М., 1949.
- Строк Л. В.* Эмиссионный спектрохимический анализ (основные принципы и применение). Анализ следов элементов. ИЛ, 1964, гл. 13.
- Степанов П. А., Сергеев Е. А., Белобрагина М. В.* Скоростной спектральный анализ металлометрических проб на редкие щелочи, бор, фтор и другие элементы.— Изв. АН СССР, серия физ., 1959, 23, № 9.
- Тауцинь Э. Я.* Определение минеральных веществ (макро- и микроэлементов) в биологических объектах.— Изв. АН Латв. ССР, 1958, № 3 (128).
- Тирс Р. Е.* Отделение, концентрирование и очистка.— В кн. «Анализ следов элементов». М., 1961.
- Томма М. Ф., Ксандопуло О. И., Сементовская Н. М.* Минеральный состав кормов СССР. ОГИЗ—Сельхозгиз, 1948.
- Фарафонов М. М.* и др. Количественное спектральное определение Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Mo, Cr и V в растениях.— Агрохимия, 1967, № 4.
- Фарафонов М. М.* и др. Опыт применения квантометра с цифропечатающим регистрирующим выходом для спектрального определения элементов в почвах.— Агрохимия, 1968, № 1.
- Физические методы анализа следов. Под ред. Дж. Моррисона, «Мир», 1967.
- Фридман Р. С., Исавешевская О. В.* Количественное спектральное определение некоторых микроэлементов в почвах.— Сб. «Методика количественного определения микроэлементов и их физиологической роли». Тезисы докладов I Межвузовской конференции. Ивано-Франковск, 1966.
- Фришберг А. А., Недлер В. В.* О возможности повышения чувствительности спектрального определения некоторых элементов.— Сб. «Исследование по экспериментальной и теоретической физике». Памяти Г. С. Лансберга. Изд-во АН СССР, 1959.
- Чебаевская В. С.* Исследование кормов на микроэлементы спектральным методом.— Доклады Московской с. х. академии им. К. А. Тимирязева, 1956, вып. 22.
- Черных И. Д.* Количественное спектральное определение бора в почвах и растительных объектах.— Сб. «Макроэлементы в Сибири», вып. 3 (информ. бюлл.). Улан-Удэ, 1964.
- Шипицын С. А.* Спектральный анализ биологических материалов.— Изв. АН СССР, серия физ., 1950, 14, № 5.
- Шипицын С. А., Литвиненко Г. Д.* Спектрографические определения отношения содержанияй строения и кальция в биологических объектах.— Изв. АН СССР, серия физ., 1959, 23, № 9.
- Шипицын С. А.* О применении спектральных методов анализа в биогеохимии.— Сб. «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине», т. 1. Улан-Удэ, 1966.
- Шипицын С. А.* Особенности спектрального определения микроэлементов в биогеохимии.— Сб. «Спектральный анализ в геологии и геохимии». Материалы Второго Сибирского совещания по спектроскопии. «Наука», 1967.

- Яценко В. К., Ищенко В. И.* Эмиссионный спектральный анализ лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов.— Сб. «Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях». Минск, 1964.
- Alexander G. V., Nusbaum R. E.* Emission spectrographic analysis of organic solids for inorganic constituents.— *Anal. Chem.*, 1952, v. 24, N 5.
- Ahrens L. H.* Spectrochemical analysis. Cambridge, 1950.
- Ahrens L. H., Taylor S. R.* Spectrochemical analysis. London-Paris, Pergamon Press, 1961, ed. 2.
- Beintema J., Krooken J.* Eine allgemeine Methode zur spectrochemischen Analyse von nichtleitenden Stoffen.— *Microchimica Acta*, 1955, 2—3, 345.
- Bertrand G., Bertrand D.* Microdetermination of alkalies in material of biological origin.— *Microchimie ver. Microchimica Acta*, 1951, 36/37, Zweites H.
- Bertrand G., Bertrand D.* The presence and determination of rubidium in arable soils.— *Compt. rend.*, 1946, 223, № 4.
- Braun H. E.* Condensed direct-current arc excitation for spectrochemical analysis of plant materials.— *Anal. Chem.*, 1958, 30, N 6.
- Brode W. R., Hodge E. S.*, The influence of extraneous elements on line intensity III. The effect of anions.— *J. Opt. Soc. Am.*, 1941, 31, N
- Brode W. R.* Chemical Spectroscopy. N. Y. John Wiley and Sons, 1943, ed. 2.
- Brode W. R., Timma D. L.* Influence of Extraneous Elements on Line Intensity IV. Extraneous Element Effects in the Direct-Current Arc.— *J. Opt. Soc. America*, 1949, 39, № 6.
- Burriel-Marti F., Ramirez-Muñoz J.* Enrichment methods prior to the spectrochemical determination of traces elements.— *Microchimie ver. Microchimica Acta*, 1951, 36/37, Erste Hälfte.
- Butler J. R.* Spectrographic estimation of lead in twig samples.— *Analyst*, 1954, 79, N 935.
- Cholak J., Hubbard D. M.* Determination of cadmium in biological material.— *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944, 16, № 5.
- Connor J. Bass S. T.* Use of high-voltage arc source for the spectrochemical analysis of plant tissue.— *Appl. Spectros.*, 1962, 16, N 5.
- O'Connor R. T.* Spectrochemical analysis of trace elements in fertilizers (zinc).— *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1941, 13, N 9.
- Cottenie A. C.* L'analyse spectrographique par lecture directe appliquee aux problemes agricoles.— *Publ. Groupem. avancem. methodes spectrogr.* Juill sept., 1962, 227.
- Cottenie A. C., Gabriels R.* Simultaneous Determination of Biologically Important Trace Elements by Direct Reading Spectrography. Die Naturwissenschaften, 1965, 52, N 15. Jahroug, Berlin, Heidelberg, New-York.
- Davidson A. M. M., Mitchell R. L.* The spectrographic determination of trace elements in soils II. The variable internal standard method applied to the determination of chromium in the cathode layer arc.— *J. Soc. Chem. Ind.*, 1940₁, 59, N 9.
- Davidson A. M. M., Mitchell R. L.* The determination of cobalt and chromium in soils.— *J. Soc. Chem. Ind.*, 1940₂, 59, 10
- Dobrzanski B., Glinski J., Magierski J., Malicki M.* Quantitative direct spectrographic determination of trace elements in soils.— *Agrochimica*, 1966, 10, N 3.
- Engelhardt W.* Die Geochemie des Barium.— *Chemie der Erde*, 1936, Zweite Heft, 10.
- Eastmond E. J., Williams B. E.* Wide range analysis for zinc using spectrographic line widths.— *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, 38, N 9.
- Farmer V. O.* The spectrographic analysis of plant ash in the carbon arc.— *Spectrochimica Acta*, 1950, 4, N 3.
- Feldman C.* Direct spectrochemical analysis of solutions. *Anal. Chemie*, 1949, 21, N 9.
- Ferret D. J. Milner, G. W. C., Smales A. A.* The determination of lead in cocoa with a square-wave polarograph.— *Analyst*, 1954, 79, N 945.

- Gage J. C.*, The determination of lead in organic material.— *Analyst*, 1955, 80, N 956.
- Gamble L. W.*, *Jones W. N.* Determination of trace metals in petroleum wet ash-spectrographic method.— *Anal. Chem.*, 1955, 27, N 9.
- Gorsuch T. T.* Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological material.— *Analyst*, 1956, 84, N 996.
- Gruft E. F.* Trace element determinations in soils and stream sediments by an internal standard spectrographic.— *Econ. Geol.*, 1964, 59, N 3.
- Hart H. V.* The lead content of wheaten flour and its determination.— *Analyst*, 1951, 76, N 909.
- Harvey C. E.* *Spectrochemical Procedures*. Glendall, Calif.— *Appl. Res. Laboratories*, 1950.
- Hatcher J. T.* Wet digestion of plant material gives low boron values.— *Analyt. Chem.*, 1960, 32, N 6.
- Hood S. L.*, *Parks R. Q.*, *Hurwitz C.* Mineral concentration resulting from grinding plant samples.— *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944, 16, N 3.
- Kentworthy R.* Photoelectric spectrometer analysis of plant materials.— *Proc. 36th Ann. Meet. Council. Fertiliser Appl.*, 1960, 30.
- Kretschmer A. E.*, *Rondolph J. W.* Noncontaminating nylon slip-roll pulverizer for grinding dry plant samples.— *Anal. Chem.*, 1954, 26, N 11.
- Mathis W. T.* Spectrochemical analysis of plant material using spark excitation.— *Anal. Chem.*, 1953, 25, N 6.
- Menta S. C.*, *Dakshinamurti C.* Spectrographic analysis of soils in the copper arc.— *Current Sci.*, 1955, 24, N 12.
- Middleton G.*, *Stuckey R. E.* The preparation of biological material for the determination of trace metals. Part I. A critical review of existing procedures.— *Analyst*, 1953, 78, N 930.
- Middleton G.*, *Stuckey R. E.* The preparation of biological material for the determination of trace metals. Part II. A method for the destruction of organic matter in biological material.— *Analyst*, 1954, 79, N 936.
- Milbourn M.* The spectrographic analysis of soils and plant materials particularly for minor elements.— *J. Soc. Ind.*, 1937, 56, 205.
- Milton R.*, *Hoskins J. L.*, *Jackman W. H. F.* The Determination of the Mineral Content of foods by Wet oxidation and Absorptiometric Methods.— *Analyst*, 1944, 69, N 823.
- Mitchell R. L.* Spectrographic analysis of plants and soils.— *Biol. Rev.*, 1947, 22, N
- Mitchell R. L.*, *Scott R. O.* Application of chemical concentration by organic reagents to spectrographic analysis.— *Spectrochimica Acta*, 1948, 8, N 3/4.
- Mitchell R. L.* The spectrographic determination of trace elements in rocks, minerals and soils.— *Microchemie ver. Microchimica Acta*, 1951, 36/37, Zweite Hälfte.
- Mitchell R. L.* Spectrochemical analysis of plants and soils.— *Proc. Soil. Sci. Soc. Florida*, 1955, 15, N
- Mitchell R. L.* Spectrochemical methods in soil investigations.— *Soil. Sci.*, 1957, 83, N 1.
- Mitchell R. L.*, *Scott R. O.* The application of spectrochemical methods to agricultural problems.— *Appl. Spectros.*, 1957, 11, N 6.
- Mitchell R. L.* Spectrographic analysis of soils, plant and related materials.— *Commonwealth Bur.-Soil Sci. Techn. Commun.*, 1964, 44.
- Mitteldorf A. J.* The emission spectrograph in agriculture and biology.— *Appl. Spectroscopy*, 1951, 6, N 1.
- Muntz J.*, *Malsted C. B.* Spectrographic analysis of briquetted unashed plant material.— *Anal. Chem.*, 1955, 27, N 5.
- Nicols N. L.*, *Rogers L. H.* Determination of small amounts of molybdenum in plants and soils.— *Industr. Engng Chemie (Anal. ed.)*, 1944, 16, N 3.
- Palm A. W.*, *Beckwith R. S.* Modification of Christy and Norris Mill to avoid iron contamination of ground plant materials.— *Anal. Chem.*, 1956, 28, N 10.

- Parks R. Q.* A spectrochemical method for the determination of boron in synthetic mixtures of soil materials.— *J. Opt. Soc. Am.*, 1942, 32, N
- Pelíšek J.* Distribution of lithium in Moravian soils.— *Sbornik Česchoslov. Akad. Zemědělski*, 1940, 15, N 4.
- Pickett E., Hankins B.* Carrier precipitation of trace elements-radioisotopic evaluation of efficiency.— *Anal. Chem.*, 1958, 30, N 1.
- Pieraar W. J.* Quantitative spectrographic analysis of plant material by the direct-current arc.— *Union of S. Afr. Dept. Agric. Sci. Bull.*, 1955, 355.
- Piper C. S.* Soil and plant, analysis, Interscience. N. Y., 1947.
- Pohl E. A.* Methoden zur spektrochemischen Spuranalyse. II. Zur Spurenanalyse von pflanzlichen Materialien.— *Z. Anal. Chem.*, 1953, 139, H. 4.
- Pohl E. A.* Methoden zur spektrochemischen Spuranalyse. III. Zur Spurenanalyse von Gestunen und Bodenprobe.— *Z. Anal. Chem.*, 1954, 141, Zweites Heft.
- Roca Adell M., Alvarez Ganza'lr F., Fernandez Cellini R., Burriel Marti F.* Analisis espectroquimico de lectura directa de suelos y cenizas de plantas.— *An. Real Soc. esp. fis y quim*, 1964, 60, N 6. (*Analiz. abstr.*, 1964, N 12).
- Rogers L. H.* Spectrographic microdetermination of zinc, preliminary note.— *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1935, 7, N
- Scharrer K., Eberhardt W.* Zur quantitative Bestimmung Kleinesten Mengen Molybdän in der agrikultur.— *Chem. Anal. Z. 1, Pflanz. Düng Bodenk.*, 1956, 73, N 2.
- Scharrer K., Yudel G. K.* A spectrochemical analytical procedure for quantitative determination of trace elements in soils, fertilizers and biological materials.— *Z. Anal. Chem.*, 1957, 156, H. 5.
- Scott R. O.* The effect of extraneous elements on spectral line intensity in the cathode-layer arc.— *J. Soc. Chem. Ind.*, 1945, 64, N 7.
- Scott R. O.* Application of direct photometry to agricultural analysis.— *J. Sci. Food. Agric.*, 1960, 11, N
- Shimp N. F., Connor J., Prince A. L., Bear F. E.* Spectrochemical analysis of soils and biological materials.— *Soil. Sci.*, 1957, 83, N 1.
- Smith J., Smith J. A.* Spectrochemical cobalt, molybden and copper determination in plants.— *Anal. Chim. Acta*, 1953, 8.
- Stallwood B. J.* Air colled electrodes for the spectrochemical analysis of powders.— *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, 44, N 2.
- Strasheim A., Camerer L.* The spectrographic analysis of trace elements in plant materials: a comparison between the anode arc and cathode layer arc methods of excitation.— *J. S. African. Chem. Inst.*, 1955, 8, N 1.
- Strasheim A., Keddy R. J.* The spectrographic analysis of certain macro and micro elements in plant ash using a constant current generator.— *J. S. African. Chem. Inst.*, 1958, 11, N 1.
- Strasheim A., Eve D. J.* Direct reading spectrometric determination of zinc, copper and lead in plant material.— *Appl. Spectroscopy*, 1960, 14, N 4.
- Strasheim A., Eve D. J.* Spectrometric determination of zinc in plant materials (ashes), using 2138, 6A.— *J. S. African. Chem. Inst.*, 1960, 13, N 1.
- Strock L. W.* The geochemistry of lithium.— *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-Phys.*, 1936, 1, 171.
- Swamy P. M., Rao J. M.* Chromatographic detection of some trace elements in leaves of sunflower (*Helianthus annus*) plant.— *Current Res.*, 1964, 33, N 3.
- Thompson J. W.* An improved procedure for the direct spectrographic analysis of plant ash.— *Analyst*, 1961, 86, N 1029.
- Valle B. L., Peattie R. W.* Volatilization rates of elements in helium D. C. arc.— *Anal. Chem.*, 1952, 24, N 3.
- Van der Merwe J. H.* Spectrographic determination of zinc in plant material.— *Union of S. Afr. Dept. Agric. Sci., Bull.*, 1949, 277.
- Van der Walt C. F. J., Rossouw J. H., Schutte C. E. G., du Preez P.* The analysis of plant material with a direct reading spectrograph.— *S. Afr. Agric. Sci.*, 1961, 4, 385.

- Vanselow A. P., Braedford G. R.* The techniques and applications of spectroscopy in plant nutrition studies.— *Soil Sci.*, 1957, 83, N 1.
- Weager J. R., Brattian Q. R. A.* Common-matrix system spectrochemical analysis.— *Anal. Chem.*, 21, 1949, N 9.
- Wijkstrom T.* Methode för Undersökning av Fodermedelless Minerable Ständelar, Svänbak. Stockholm, 1935.
- Wood E. C., Ault E. M.* Notes on the determination of copper in Foods by Highs method.— *Analyst*, 1949, 74, N 884.
- Zeeman P. B., Coetzer F. J.* Application of the tape shechnique to the spectrographic determination of Mg, Mn, B in unashed plant material.— *Appl. Spectroscopy*, 1961, 15, N 6.
- Young L. G.* Emission spectroscopy of solutions.— *Analyst*, 1962, 87, N 1030.

Дополнительная литература

- Боровик-Романова Т. Ф., Чепурко Н. Л., Андрианова Г. А.* Спектральное определение бора, меди, молибдена, марганца, железа, стронция и бария в растениях.— В сб. «Методы определения микроэлементов в природных объектах», 1968.
- Боровик-Романова Т. Ф., Белова Е. А.* Спектральное определение цинка в растениях.— В сб. «Методы определения микроэлементов в природных объектах», 1968.
- Боровик-Романова Т. Ф.* Влияние валового состава пробы на интенсивность определяемых элементов.— *Ж. аналит. химии*, 1969, 24, № 7.
- Грибовская И. Ф.* Подготовка проб почв и растений для спектрального определения содержания в них микроэлементов.— Научные доклады высшей школы, биол. науки, 1968, № 1.
- Грибовская И. Ф., Карякин А. В., Фарафонов М. М.* Влияние условий озолнения на результаты спектрального анализа растений.— *Агрохимия*, 1969, № 7.
- Грибовская И. Ф., Ладан А. И.* Новый способ озолнения биологических проб.— *Агрохимия*, 1970, № 8.
- Грибовская И. Ф.* Спектральное определение содержания микроэлементов в почвах, илах, растениях и других природных объектах.— *Агрохимия*, 1971, № 12.
- Ковальский В. В., Грибовская И. Ф.* Дифференцированный аналитический подход к изучению объектов биосферы спектральными методами анализа.— В кн. «Материалы VII Уральской конференции по спектроскопии», вып. 4. Свердловск, 1971.
- Пименов П. К., Грибовская И. Ф.* Эмиссионно-спектрографическое определение кобальта в биопробах с трехступенчатым ослабителем.— В кн. «Материалы VII Уральской конференции по спектроскопии», вып. 4. Свердловск, 1971.
- Grosuch T. T.* The destruction of organic matter. Pergamon Press, Oxford—New York—Toronto—Sydney—Branschweig, 1970.

Предисловие	5
Основные принципы эмиссионного спектрального анализа	7
Блок-схема спектральной установки и источники возбуждения	7
Введение анализируемой пробы в зону разряда дуги	9
Осветительная система	11
Спектрограф	13
Полуколичественный анализ	17
Принципы количественного спектрального анализа	22
Ошибки спектрального анализа	28
Чувствительность определения	30
Подготовка проб почв и растений для спектрального анализа и пригот-	
товление эталонов	31
Отбор и подготовка к анализу проб почв	31
Отбор и подготовка к анализу проб растений	32
Приготовление эталонов для спектрального анализа	39
Методы определения микроэлементов в растениях]	47
Влияние валового состава пробы на интенсивность линий определя-	
емых элементов	48
Методы с дугой постоянного и переменного тока с испарением	
пробы из углубления в электроде	52
Методы без применения буферных смесей	57
Методы с применением буферных смесей и элементов сравнения	
Некоторые специальные методики определения отдельных эле-	
ментов	68
Методы с введением пробы способом просыпки — вдувания в пла-	
мя дуги переменного тока	74
Некоторые другие методы, используемые для определения мик-	
роэлементов в растениях	76
Спектральный анализ почв	81
Определение содержания микроэлементов в почвах без предвари-	
тельного концентрирования	81
Методы с применением дуги постоянного или переменного тока	
с испарением пробы из канала электрода	82
Методы определения отдельных микроэлементов в почвах с испа-	
рением пробы из электрода в дуге постоянного или переменного	
тока	85
Методы определения микроэлементов в почвах с применением	
просыпки в пламя дуги в соединении с воздушным дутьем	90

Методы с применением камерного электрода и использованием реакций йодирования, хлорирования фторирования	91
Методы определения микроэлементов в почвах с применением искрового разряда и особого способа введения пробы в искровой промежуток	93
Методы с предварительным химическим обогащением проб растений и почв	94
Литература	100

*Т. Ф. Боровик-Романова, М. М. Фарафонов,
И. Ф. Грибовская*

**Спектральное определение микроэлементов
в растениях и почвах**

*Утверждено к печати
Ордена Ленина институтом
геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского*

Редактор В. В. Дистлер
Редактор издательства И. А. Климова
Художественный редактор С. А. Литвак
Технический редактор Ф. М. Хенох

Сдано в набор 22/VIII 1972 г.
Подписано к печати 28/XII 1972 г. Формат 60×90¹/₁₆.
Усл. печ. л. 7. Уч.-изд. л. 7,6.. Т-20502. Тираж 2100 экз.
Бумага № 2. Тип. зак. 1171.

Цена 51 коп.

Издательство «Наука», 103717 ГСП,
Москва К-62, Подсосенский пер., д. 21
2-я типография издательства «Наука»,
121099. Москва Г-99, Шубинский пер., 10

51 коп.

580

20



ИЗДАТЕЛЬСТВО .НАУКА.