

АТОМНАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ  
И СПЕКТРАЛЬНЫЙ  
АНАЛИЗ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ

И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

535

АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  
И СПЕКТРАЛЬНЫЙ  
АНАЛИЗ

1076

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА»

КИЕВ—1974



УДК 535

Редакционная коллегия:

канд. физ.-мат. наук А.М.БОРБАТ (зам. отв. редактора),  
докт. техн. наук Ю.М.БУРАВЛЕВ, канд. техн. наук  
И.А.ГРИКИТ, канд. техн. наук А.С.ДЕМЬЯНЧУК, канд. хим.  
наук Н.Ф.ЗАХАРИЯ, канд. хим. наук С.А.КОЗАК (отв. секре-  
тарь), канд. хим. наук О.А.КУЛЬСКАЯ (отв. редактор),  
докт. техн. наук О.И.НИКИТИНА, акад. АН УССР Н.С.ПОЛУ-  
ЭКТОВ, канд. физ.-мат. наук И.Л.ЦИКОРА

Редакция информационных изданий

0292 - 529  
А М221(04)-74

© Институт геохимии и физики минералов АН УССР, 1974 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Решения XXIV съезда КПСС ставят задачи дальнейшего развития техники и технологии, создания и внедрения в производство новых процессов, совершенствования контроля технологических процессов. В связи с этим развитие и применение методов атомной и молекулярной спектроскопии становятся особенно актуальными.

В настоящем сборнике представлены материалы Республиканского совещания, состоявшегося в июле 1969 г. в г.Запорожье. Они являются развитием работ Республиканской конференции по спектроскопии (Днепропетровск - Львов, 1966 г.), опубликованных в сборнике "Спектроскопия атомов и молекул".

Рассматриваются физико-химические процессы, происходящие на электродах и в излучающем облаке при использовании различных источников света. Часть статей посвящена теоретическим вопросам, повышению чувствительности и точности методов спектрального анализа отдельных элементов и групп элементов в различных объектах. Исследуются некоторые стороны применения фотоэлектрических способов регистрации спектра, а также использования различных источников света.

В ряде работ обсуждаются вопросы природы влияния "третьих" элементов при спектральном анализе сплавов и порошковых проб, изучаются особенности применения лазерного излучения для спектрального анализа сплавов.

Представлены также сведения, связанные с некоторыми аспектами использования микроэлементов в биохимии и медицине.

Сборник будет способствовать дальнейшему развитию спектроскопии в теоретическом и прикладном направлении, успешному внедрению методов спектрального анализа в лабораториях промышленных предприятий и научно-исследовательских учреждений.

# КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В АЦЕТИЛЕНО-ВОЗДУШНОМ ПЛАМЕНИ

Н.С. Подуэктов, С.Б. Мешкова

Из группы щелочных металлов калий, рубидий и цезий имеют наиболее низкие потенциалы ионизации. Благодаря этому атомы их в значительной степени ионизованы в большинстве пламен, что является причиной различных помех при определении данных элементов методом фотометрии пламени. Ионизация щелочных металлов в пламени приводит к снижению парциального давления нейтральных атомов и связанной с ним интенсивности излучения или оптической плотности [1].

При наложении на электроды, введенные в пламя, постоянного электрического поля в области у катода наблюдается дополнительная, сверх термической, ионизация атомов щелочного металла, обусловленная быстрым обеднением электронами прикатодного пространства [2-4]. Визуально этот так называемый прикатодный эффект мы наблюдали с помощью электронно-оптического преобразователя. На рис. I приведены фотографии пламени с введенным в него раствором соли цезия в отсутствие электрического поля (а) и при напряжении на электродах 500 в (б).

Из рис. I видно, что максимальное снижение интенсивности излучения наблюдается несколько выше верхнего края электрода - факт, свидетельствующий о прохождении ионизации во времени. То обстоятельство, что затемненная зона у катода имеет значительную протяженность, свидетельствует о том, что образовавшиеся под действием электрического поля ионы щелочного металла не мгновенно, а лишь постепенно рекомбинируют с электронами. Применение электронно-оптического преобразователя, как видно, дало возможность провести качественное изучение прикатодного эффекта.

Детально эффект сдвига равновесия ионизации атомов щелочных

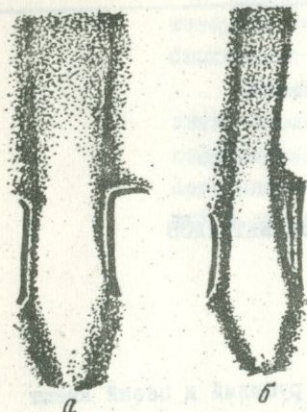


Рис. 1. Изображение ацетилено-воздушного пламени и введенных в него электродов в отсутствие электрического поля (а) и при напряжении на электродах 500 в (б): концентрация вводимого в пламя раствора соли цезия  $5 \cdot 10^{-3} M$ ; катод справа;  $\lambda = 852,1$  нм.

металлов под действием электрического поля был изучен атомно-абсорбционным методом при использовании спектрофотометра на основе монохроматора УМ-2, фотоумножителя ФЭУ-22 и гальванометра М195/3. В качестве источников излучения применялись спектральные дуговые и безэлектродные высокочастотные лампы.

Результаты измерений оптической плотности пламени при введении в него растворов соли  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  одинаковой концентрации графически представлены на рис. 2. На оси абсцисс откладывали отношение оптической плотности пламени при наложении электрического поля ( $D_1$ ) к ее величине ( $D$ ) в отсутствие поля, а на оси ординат — значение расстояния фотометрируемого участка пламени от края заточенного на ребро электрода.

Опыты показали, что снижение поглощения света, свидетельствующее об уменьшении парциального давления атомов металла, вследствие дополнительной их ионизации, наблюдается в случае калия, рубидия и цезия и отсутствует у натрия и лития. Как видно из рис. 2, эффект более выражен у цезия — элемента с наиболее низким потенциалом ионизации, затем следуют рубидий и калий. При увеличении напряженности поля эффект проявляется в областях все более близких к аноду, однако даже в прикатодных областях смещение равновесия ионизации не идет до конца, так как участок газов ацетилено-воздушного пламени, скорость которого около 250 см/сек, быстро выносится из пространства с градиентом потенциала между электродами.

Тот факт, что максимальное снижение оптической плотности пла-

мени (или максимальный сдвиг равновесия ионизации) наблюдается на 5–10 мм выше электродов, может быть обусловлен как конечной скоростью ионизации, так и постепенным обеднением электронами зоны у катода. Об изменении концентрации электронов судили по величине электропроводности пламени, измеренной методом зондов (кривая 4). На оси абсцисс отложены значения электропроводности  $\epsilon$ , представляющие собой отношение электропроводности при введении в пламя раствора соли щелочного металла и накладывании на пламя электрического поля к таковой величине в отсутствие поля. Как видно из рис. 2, максимальное снижение электропроводности наблюдается на 1 мм выше края электрода. На высоте 3–10 мм парциальное давление электронов достигает равновесного. Образовавшиеся при действии электрического поля "дополнительные" ионы металла лишь постепенно рекомбинируют с электронами до величины парциального давления атомов, определяемого термическим равновесием ионизации.

На основании полученных данных об изменении оптической плотности пламени по высоте  $h$ , мм мы попытались вычислить коэффициенты рекомбинации ионов

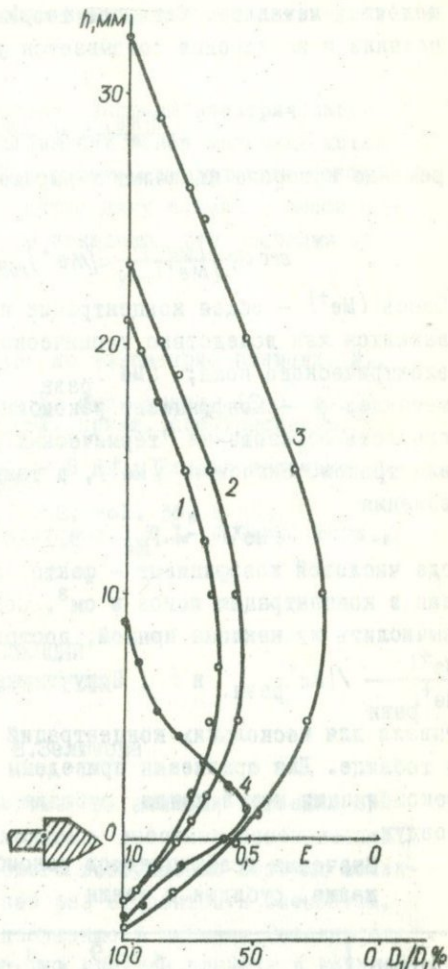


Рис. 2. Распределение вдоль пламени по его высоте  $h$ , мм относительной оптической плотности  $\frac{D}{D_0}$ , % для калия (1), рубидия (2) и цезия (3) и относительной электропроводности  $\epsilon$  для цезия (4); концентрация вводимых в пламя растворов  $K$ ,  $Rb$  и  $Cs$   $5 \cdot 10^{-3} M$ ; напряжение на электродах 500 в;  $\lambda_K = 766,5$ ;  $\lambda_{Rb} = 769,9$  нм;  $\lambda_{Cs} = 852,1$  нм.

щелочных металлов. Согласно теории, рекомбинация ионов щелочного металла и электронов описывается уравнением реакции II порядка [5]

$$\frac{d[Me^+]}{dt} = q - \beta [Me^+][e^-], \quad (1)$$

решение которого приводит к выражению

$$\text{arc ctg} \frac{[Me^+]}{[Me^+]_{\text{равн}}} = [Me^+]_{\text{равн}} \beta t + \text{const}. \quad (2)$$

Здесь  $[Me^+]$  - общая концентрация положительных ионов,  $\text{см}^3$ , образовавшихся как вследствие термической ионизации, так и при действии электрического поля;  $[Me^+]_{\text{равн}}$  - равновесная концентрация ионов металла;  $\beta$  - коэффициент рекомбинации;  $t$  - время;  $q$  - объемная скорость образования "термических" ионов;  $[e^-]$  - концентрация электронов. Значения  $[Me^+]$ , а также  $[Me^+]_{\text{равн}}$  находили из соотношения

$$[Me^+] = P_{Me^+} \cdot 3,1 \cdot 10^{18}, \quad (3)$$

где числовой коэффициент - фактор пересчета парциального давления в концентрацию ионов в  $\text{см}^3$ . Согласно формуле (2),  $\beta$  можно вычислить из наклона прямой, построенной в координатах  $\text{arc ctg}$

$\frac{[Me^+]}{[Me^+]_{\text{равн}}}$  и  $t$ . Полученные значения  $\beta$ , которые рассчиты-

вали для нескольких концентраций каждого элемента, представлены в таблице. Для сравнения приведены также значения коэффициентов рекомбинации ионов калия, рубидия и цезия в пламени пропан-бутан - воздух.

Значения коэффициентов рекомбинации для калия, рубидия и цезия

Элемент	$\beta \cdot 10^9, \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$	
	Пламя ацетилена	Пламя пропан-бутана
Cs	$0,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
Rb	$2,8 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$
K	$6,7 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,1$

Как видно из таблицы, значения коэффициентов рекомбинации не зависят ни от концентрации вводимого в пламя раствора соли щелочного металла, ни от температуры пламени, а только от природы элемента.

Вычисленные значения  $\beta$  для K, Rb и Cs близки к при-

веденным в литературе величинам коэффициентов рекомбинации ионов этих элементов [6].

### В ы в о д ы

При использовании метода наложения на пламя электрического поля изучена кинетика процесса рекомбинации ионов щелочных металлов в ацетилено-воздушном пламени. Рассчитаны коэффициенты рекомбинации ионов калия, рубидия и цезия в случае двух пламен - смеси ацетилена и пропан-бутана с воздухом - и показано, что значения их зависят только от природы элемента.

### Л и т е р а т у р а

1. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., "Наука", 1967.
2. Полуэктов Н.С., Овчар Л.А. - Ж. физ. химии, 1963, т.37.
3. Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С. - Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т.2, № 21.
4. Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С. - В кн.: Редкие щелочные элементы. Новосибирск, "Наука", 1967.
5. King I.R. - J.Chem. Phys., 1962, vol. 36, N 553.
6. Hollander Tj., Kalf P.I., Alkemade C.T.J. - J.Chem. Phys., 1963, vol. 39, N 2558.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РТУТИ

Н.С.Полуэктов, Р.А.Виткун, Ю.В.Зелюкова

Атомно-флуоресцентный метод фотометрии пламени особенно пригоден для определения металлов, обладающих высокими потенциалами возбуждения, интенсивность термического возбуждения которых вследствие этого в пламени мала. Ртуть как раз относится к элементам, не дающим или дающим очень слабое излучение в пламени. Резонансная линия ртути 253,7 нм не наблюдается в спектре пламени, в которое вводится соль ртути, даже при высоких ее концентрациях в растворе.

Однако, если такое пламя освещать излучением ртутной лампы низкого давления, содержащим в спектре линию 253,7 нм, то пламя, вследствие флуоресценции атомов ртути, интенсивно излучает при 253,7 нм и по интенсивности этого излучения можно определить содержание ртути в растворе. В опубликованных до сих пор методах атомно-флуоресцентного определения ртути были получены невысокие значения чувствительности ее определения, всего 0,1 - 0,2 мкг/мл ртути [1 - 6].

В настоящей работе была поставлена задача изучить этот метод определения ртути при использовании одновременной подачи в распылитель раствора восстановителя хлористого олова. Вследствие восстановления в частицах аэрозоля ртути до металла и испарения последнего в камере распыления, поступление ртути в пламя возрастает и чувствительность определения ее увеличивается на полтора - два порядка величины. Этот прием ранее использовался для повышения чувствительности атомно-абсорбционного определения ртути [7 - 9].

Результаты опытов и их обсуждение. Схема установки для атомно-флуоресцентного определения ртути показана на рис. I. На расстоянии 8 - 10 см от входной щели монохроматора спектрофотометра СФ-4 (1), на его оптической оси, устанавливается стеклянная горелка (2) для пламени смеси пропан-бутана с воздухом. Источником возбуждения флуоресценции атомов ртути с  $\lambda = 253,7$  нм служит бактерицидная ртутная лампа низкого давления БУВ-15 (3). Лампа закрыта кожухом, в котором сделано отверстие размером 2 x 4 см для прохождения возбуждающего излучения. Расстояние от лампы до горелки 2 - 2,5 см. Приемником излучения служит фотоумножитель ФЭУ-39А (4), питаемый от высоковольтного стабилизированного выпрямителя ВС-22 (5). Фототок ФЭУ регистрируется микроамперметром М95 (6) с чувствительностью 0,1 мка на 100 делений.

Раствор хлористого олова 0,5 %-ный в 0,15 н соляной кислоте подается из делительной воронки (7). Количество подаваемого раствора (0,2 - 0,3 мл/мин) регулируется винтовым зажимом (8) так, чтобы анализируемый раствор мог засасываться в распылитель (10) через другое колено капиллярного тройника (9).

При выделении монохроматором излучения ртути с длиной волны 253,7 нм регулируют ширину щелей и напряжение на фотоумножителе так, чтобы отсчет находился в пределах шкалы микроамперметра. Максимальная чувствительность была получена в обедненном горючим, едва светящемся пламени. Фотометрировался участок пламени, находящийся непосредственно над внутренним конусом, где наименьший фоновый отсчет. Давление воздуха в распылителе составляло 0,6 ат.

Установлено, что присутствие органических растворителей - бутилового, изобутилового и этилового спиртов; ацетона, эфира, этилацетона при концентрации их 5% в растворах, содержащих 0,5 мкг/мл Hg, не ведет к увеличению интенсивности флуоресценции ртути.

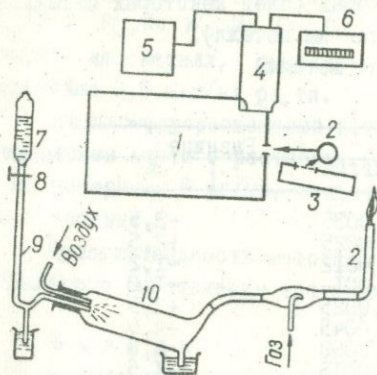


Рис. 1. Схема установки для атомно-флуоресцентного определения ртути:

1 - монохроматор спектрофотометра СФ-4; 2 - горелка; 3 - бактерицидная лампа БУВ-15; 4 - фотоумножитель ФЭУ-39А; 5 - высоковольтный стабилизированный выпрямитель ВС-22; 6 - микроамперметр М 95; 7 - раствор хлористого олова; 8 - зажим; 9 - тройник; 10 - распылитель с камерой распыления.

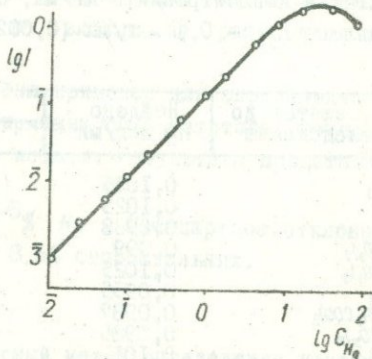


Рис. 2. Зависимость между логарифмом интенсивности атомной флуоресценции ртути и логарифмом концентрации ее в анализируемом растворе, мкг/мл.

Наименьшее обнаруживаемое содержание ртути в растворе, дающее отсчет в два раза превышающий флукутации фона - 0,002 мкг/мл Hg. Собственное излучение пламени соответствует 0,01 мкг/мл ртути.

График зависимости логарифма интенсивности флуоресценции ртути ( $I$ ) от логарифма ее концентрации ( $C$ ) в растворе до концентрации 10 мкг/мл Hg представляет прямую линию с тангенсом угла наклона равным 1, что свидетельствует о наличии прямой пропорциональности между  $lg I$  и  $lg C$  (рис. 2). При более высоких концентрациях линия загибается к оси абсцисс, вследствие концентрационного тушения.

Из кислот фосфорная кислота не оказывает влияния на интенсивность флуоресценции ртути; серная и хлорная - до концентрации 2 н, а уксусная, азотная и соляная - до концентрации 1 и также не из-

Результаты определения ртути в растворах солей некоторых металлов (взятых в концентрации 5 мг/мл, считая на металл).

Добавлено Hg - 0,1 мкг/мл (0,002% на металл)

Соль, взятая до исследования	Найдено Hg мкг/мл	Разница	
		мкг/мл	%
NaNO <sub>3</sub>	0,1035	+0,0035	+3,5
KNO <sub>3</sub>	0,1025	+0,0025	+2,5
CsCl	0,0988	-0,0012	-1,2
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,099	-0,001	-1,0
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1025	+0,0025	+2,5
BaCl <sub>2</sub>	0,0955	-0,0045	-4,5
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,0987	-0,0063	-6,3
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0985	-0,0015	-1,5
CuSO <sub>4</sub>	0,101	+0,001	+1,0
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,099	-0,001	-1,0
Na <sub>2</sub> MO <sub>4</sub>	0,102	+0,002	+2,0
NH <sub>4</sub> WO <sub>4</sub>	0,0965	-0,0035	-3,5
MnCl <sub>2</sub>	0,095	-0,005	-5,0
FeSO <sub>4</sub>	0,095	-0,005	-5,0

Примечание. Коэффициент вариации 3,5%.

меняют отсчетов для ртути. При увеличении концентраций этих кислот наблюдается снижение интенсивности флуоресценции ртути, и при концентрациях 5 н отсчет становится для соляной 20% и для азотной 35% от первоначального. Наиболее сильное гасящее действие оказывает бромистоводородная кислота, при концентрации которой в растворе 0,5 н / ртути снижаются почти до нуля. Такое действие кислот, вероятно, объясняется их способностью связывать в различной степени ионы ртути в комплексные соединения, в результате чего ртуть не успевает восстановиться до металла и полностью поступить в газовую фазу из капелек аэрозоля.

В присутствии 5 мг/мл иона фтора интенсивность флуоресценции Hg (0,5 мкг/мл) снижается на 65%, при 0,5 мг/мл иона иода / составляет лишь 30% от первоначальной, а при 2 мг/мл / она снижается до нуля. Элементы, восстанавливающиеся под действием хлорида ртуть (Ag, Au, Pt, Se, Te), также снижают интенсивность флуоресценции ртути, вследствие связывания ее в соединения (Se, Te) или же образования амальгам (Ag, Au, Pt). Влияние Au и Pt сказывается уже при содержании их в растворе 50 мкг/мл, Ag при 0,2 мг/мл Se и Te - при концентрации более 1 мг/мл.

Соли металлов *Li, Na, K, Cu, Cs, In, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Zr, Pb, V, Bi, Mo, W, Mn, Fe, Co* в концентрации до 5 мг/мл, считая на металл, существенно не влияют на результаты определения 0,5 мкг/мл ртути.

Атомно-флуоресцентный метод был применен для определения содержания ртути в растворах, содержащих соли некоторых металлов в концентрации 5 мг/мл, считая на металл. Результаты представлены в таблице.

Чувствительность метода  $4 \cdot 10^{-5}\%$  Hg. Стандартное отклонение отдельного определения составляет 3,5% относительных.

#### В в о д ы

Разработан атомно-флуоресцентный метод определения ртути с применением низкотемпературного пламени смеси пропан-бутана с воздухом. Для повышения чувствительности ртуть восстанавливается до металла в момент распыления. Чувствительность 0,002 мкг/мл ртути. Выяснено влияние посторонних веществ и показана возможность определения ртути в солях некоторых металлов при содержании ее не менее  $4 \cdot 10^{-5}\%$ .

#### Л и т е р а т у р а

1. Winefordner J.D., Staab R.A. - *Analyt. Chem.*, 1964, vol. 36.
2. Winefordner J.D., Staab R.A. - *Analyt. Chem.*, 1964, vol. 36.
3. Mansfield J.M., Winefordner J.D. - *Analyt. Chem.*, 1965, vol. 37.
4. Veillon C. et al. - *Analyt. Chem.*, 1966, vol. 38.
5. Dagnall R., Thompson K., West T. - *Talanta*, 1967, vol. 14.
6. Vickers T.J., Merrick S.P., *Talanta*, 1958, vol. 15.
7. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А. - *Ж. аналит. химии*, 1963, т. 18.
8. Виткун Р.А., Полуэктов Н.С. - *Уч. записки ЦНИИОлова*, 1963, т. 1, № 63.
9. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В. - *Ж. аналит. химии*, 1964, т. 19.

# ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА В РАЗЛИЧНЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЛАМЕНИ

Н.С.Полуэктов, Л.А.Овчар

Ранее было найдено [1,2], что фосфаты снижают интенсивность излучения  $Ca$ ,  $Sr$ , редкоземельных элементов иттриевой подгруппы и других в пламени, в [3] показано, что причина такого эффекта - образование труднолетучих фосфатов металлов, медленно испаряющихся в пламени.

Для дальнейшего выяснения механизма реакций, протекающих при испарении частиц аэрозоля, изучено влияние фосфора в виде различных его соединений - фосфата, фосфита и гипофосфита на излучение  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Y$  и  $Yb$ , а также трибутилфосфата и ди-2-этилгексилфосфата на излучение  $Ca$  и  $Sr$ .

Аппаратура и техника работы. В работе использовался спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1. Растворы подавались в пламя с помощью углового распылителя и камеры распыления.

Для изучения влияния фосфоросодержащих соединений на интенсивность излучения металлов применяли пламя смеси пропан-бутана с воздухом ( $Ca$ ,  $Sr$ ) или ацетилен с воздухом ( $Y$ ,  $Yb$ ). Изучение влияния эфиров фосфорной кислоты на интенсивность излучения  $Ca$  и  $Sr$  проводили в пламени смеси паров ацетона с воздухом; последнее получали при подаче в распылитель трибутилфосфата или ди-2-этилгексилфосфата в виде 40%-ных ацетоновых растворов; пропан-бутан в горелку при этом не подавался.

Фотометрирование производили по молекулярной полосе  $CaOH$  при 554 нм, линии  $Sr$  460,7, полосе  $YD$  597,2, линии  $Yb$  398,8 нм. Исходные растворы хлоридов  $Ca$  и  $Sr$ ,  $Y$  и  $Yb$ , а также  $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_2$ , трибутилфосфата и ди-2-этилгексилфосфата готовили в концентрации  $5 \cdot 10^{-2}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  М. Фотометрируемые растворы содержали изучаемый элемент в постоянной концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  или  $2 \cdot 10^{-3}$  М и исследуемое фосфорсодержащее соединение в переменной концентрации - от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Для предупреждения выпадения осадков солей фосфорсодержащих кислот фотометрируемые растворы подкисляли соляной кислотой до концентрации ее 0,2 н. Интенсивность излучения элемента  $I$  в пламени выражали в процентах от ее значения в отсутствие  $P$  и строили графики зависимости  $I$  от соотношения концентраций  $P$  и  $Me$  в растворе.

Влияние фосфорорганических кислот на излучение редкоземельных элементов не исследовалось, поскольку их спектры в пламени паров ацетона не возбуждаются.

Результаты опытов и их обсуждение. При изучении влияния фосфорсодержащих кислот на излучение *Ca* и *Sr* были получены одинаковые результаты, на рис. 1 приводятся графики для *Ca*. Как видно из рис. 1, в присутствии анионов  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $H_2PO_4^-$  наблю-

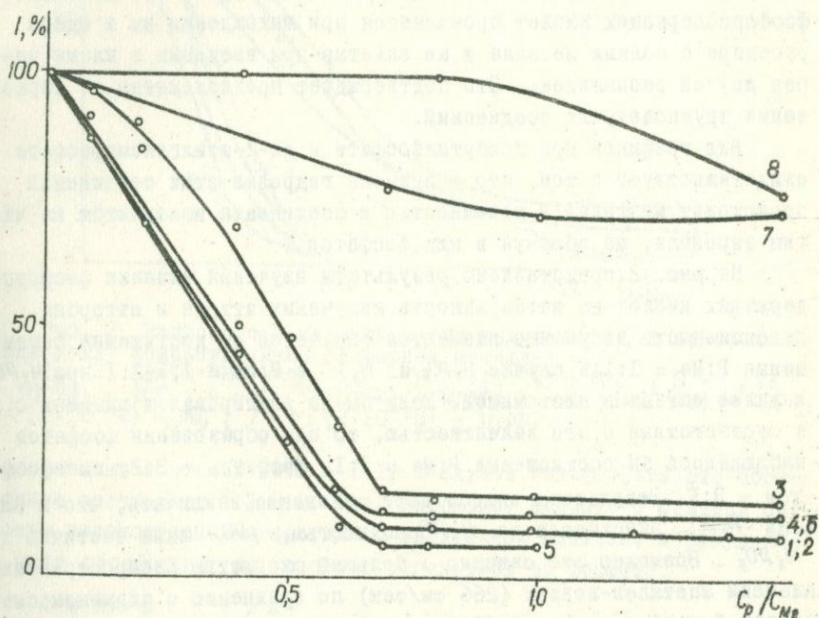


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения *Ca* от соотношения между концентрациями фосфора и кальция в растворе:  
 1 — *Ca* ( $5 \cdot 10^{-3}M$ ) —  $PO_4^{3-}$ ; 2 — *Ca* ( $2 \cdot 10^{-3}M$ ) —  $PO_4^{3-}$ ; 3 — *Ca* ( $5 \cdot 10^{-3}M$ ) —  $H_2PO_4^-$ ; 4 — *Ca* ( $2 \cdot 10^{-3}M$ ) —  $H_2PO_4^-$ ; 5 — *Ca* ( $5 \cdot 10^{-3}M$ ) —  $HPO_4^{2-}$ ; 6 — *Ca* ( $2 \cdot 10^{-3}M$ ) —  $HPO_4^{2-}$ ; 7 — *Ca* ( $5 \cdot 10^{-3}M$ ) — трибутилфосфат; 8 — *Ca* ( $5 \cdot 10^{-3}M$ ) — ди-2-этилгексилфосфат.

дается гашение излучения, возрастающее с увеличением концентрации *P* до соотношения *P*: *Me* = 0,67 — 0,7:1 или 2:3. Начиная с этого соотношения концентраций *P* и *Ca* (*Sr*), интенсивность излучения металлов в пламени заметно не изменяется при увеличении соотношения *P*:*Me*. Это дает основание предположить, что во всех рассмотренных случаях образуется соединение такого же состава, что и в случае фосфатов, т.е.  $Me_2(PO_4)_3$ . Так как фосфористая кислота

двухосновная, а фосфорноватистая одноосновная, то труднолетучие соединения, образованные кальцием и стронцием, должны были бы получиться при соотношениях  $P:Me = 1:1$  (в случае  $H_3PO_3$ ) или  $P:Me = 2:1$  (в случае  $H_3PO_2$ ), что не наблюдается в действительности. Очевидно, при прохождении капелек аэрозоля через пламя и образовании твердых частиц фосфористая и фосфорноватистая кислоты окисляются до фосфорной, что и является причиной наблюдаемого эффекта. Опыты по методу двух распылителей показывают, что действие фосфорсодержащих кислот проявляется при нахождении их в одном растворе с солями металла и не заметно при введении в пламя через другой распылитель. Это подтверждает предположение об образовании труднолетучих соединений.

Вид графиков при трибутилфосфате и ди-2-этилгексилфосфате свидетельствует о том, что в пламени гидролиз этих соединений происходит медленно и неполностью и соединения испаряются из частиц аэрозоля, не образуя в них фосфатов.

На рис. 2 представлены результаты изучения влияния фосфорсодержащих кислот на интенсивность излучения иттрия и иттербия. Интенсивность излучения элементов снижается до достижения соотношения  $P:Me = 1:1$  в случае  $H_3PO_4$  и  $H_3PO_3$  и  $P:Me = 1,5-2:1$  при  $H_3PO_2$  и далее остается постоянной. Если бы Me реагировал в пламени с P в соответствии с его валентностью, то при образовании фосфатов наблюдалось бы соотношение  $P:Me = 1:1$ , фосфитов - 3:2, гипофосфитов - 3:1. Результаты опытов дают основание заключить, что в пламени  $H_3PO_3$  окисляется до  $H_3PO_4$  полностью,  $H_3PO_2$  - лишь частично до  $H_3PO_3$ . Возможно это связано с большей скоростью распространения пламени ацетилен-воздух (266 см/сек) по сравнению с пламенем смеси пропан-бутана с воздухом (82 см/сек) и отсюда с меньшим временем пребывания частиц аэрозоля в пламени.

#### В ы в о ы

Установлено, что неорганические соединения фосфора независимо от его валентности одинаково снижают интенсивность излучения щелочно-земельных элементов вследствие образования труднолетучих соединений с соотношением  $Me:P = 3:2$ . Высказано предположение, что фосфит и гипофосфит окисляются в пламени до фосфата. На излучение Ca и Sr фосфорорганические кислоты почти не оказывают гасящего действия, так как они в пламени гидролизуются медленно и высвобождают незначительное количество фосфорной кислоты.

C Y и Yb фосфат и фосфит образуют труднолетучие соединения

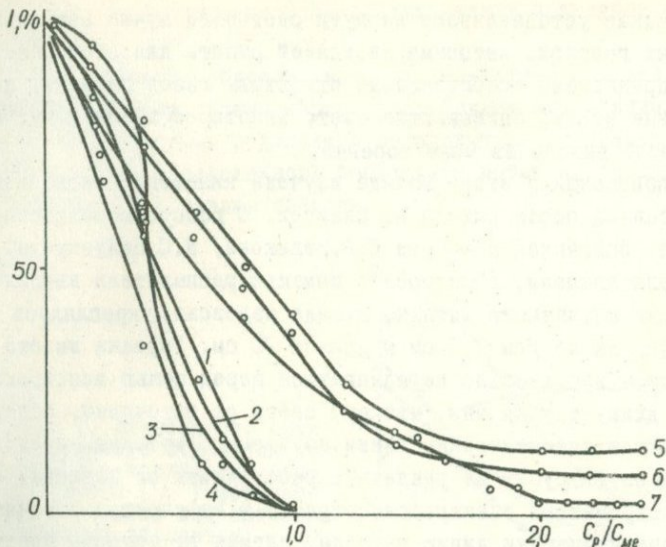


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения  $\gamma, \gamma_b$  от соотношения между концентрациями фосфора и металла:

1 -  $\gamma_b$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) -  $\text{HPO}_3^-$ ; 2 -  $\gamma$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) -  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 3 -  $\gamma, \gamma_b$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) -  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 4 -  $\gamma$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) -  $\text{HPO}_3^-$ ; 5 -  $\gamma$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) -  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; 6 - ( $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ )  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; 7 -  $\gamma_b$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) -  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

с соотношением атомов  $\text{Me:P} = 1:1$ , в случае гипофосфита это соотношение составляет  $1:1,5-2$ , что, вероятно, связано с большой скоростью распространения ацетилено-воздушного пламени, в результате чего гипофосфит не успевает окислиться до фосфата.

#### Л и т е р а т у р а

1. Полуэктов Н.С. - Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1967.
2. Полуэктов Н.С., Овчар Л.А. - Заводская лаборатория, 1960, т.26.
3. Полуэктов Н.С., Никенова М.П. - Ж. аналит. химии, 1960, т. 18.

#### КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН

Н.С.Полуэктов, Ю.В.Зелюкова

Чувствительность атомно-абсорбционного метода определяется длиной поглощающего слоя. Для увеличения ее используют щелевые го-



редки, а также устанавливают на пути светового пучка несколько независимых горелок. Авторами настоящей работы для этой цели, впервые было предложено использование отходящих газов пламени, поскольку свободные атомы, поглощающие свет, некоторое время могут существовать после выхода из зоны горения.

Для обоснования этого метода изучена кинетика рекомбинации атомов металлов после выхода из пламени. В работе использована аппаратура, описанная в работе Ю.В.Зелюкова, Н.С.Полуэктова<sup>1</sup>. Над горелкой для пламени, в которое с помощью распылителя вводился раствор соли изучаемого металла в виде аэрозоля, укреплялась кварцевая трубка диаметром 2,2 см и длиной 70 см. Горелка вместе с трубкой могла вертикально передвигаться перед щелью монохроматора на всю длину трубки так, что луч света от источника, содержащего в спектре аналитические линии изучаемого металла, проходил через кварцевую трубку на различных расстояниях от пламени. При помощи монохроматора спектрофотометра СФ-4 из спектра источника выделяли аналитическую линию металла, сигнал от которой поступал далее на фотоумножитель (ФЗУ-18 или ФЗУ-39). Фототок измеряли с помощью катодного вольтметра ЛВ9-2.

Продолжительность существования свободных атомов ряда металлов ( Na , Cu , Ag , Au , Mg , Cd , Hg , In , Tl , Pb , Ni , Zn , Bi ) после выхода из зоны горения была изучена измерением оптической плотности отходящих газов пламени в различных участках вертикальной кварцевой трубки, укрепленной над горелкой.

Измерением объема газов, проходящих через сечения трубки в единицу времени, и температуры на различных высотах была приблизительно оценена скорость газового потока в различных участках вертикального столба. Полученные значения скорости газов являются приближенными, так как температура газов в трубке неодинакова по ее сечению и уменьшается вблизи стенок.

Было показано, что время, в течение которого число свободных атомов уменьшается вдвое, составляет 20-30 мсек для магния, индия, таллия и натрия; до 100 мсек для меди, свинца, висмута, цинка, никеля; 0,4 сек для серебра; более 1,2 сек для золота, кадмия и ртути как при использовании пламени смеси пропан-бутана с воздухом, так и ацетиленово-воздушного пламени. Для примера на рис. 1 показано распределение свободных атомов свинца, висмута, цинка и кадмия

<sup>1</sup> Зелюков Ю.В., Полуэктов Н.С. - У.аналит.химии, 1963, т.18, № 435.

в отходящих газах пламени  $C_2H_2$ -воздух, внизу приведена шкала времени.

Таким образом, образовавшиеся в результате испарения и термической диссоциации частиц аэрозоля свободные атомы металлов соединяются с различными радикалами отходящих газов пламени не сразу, а в течение определенного промежутка времени, проходя то или иное расстояние с газами пламени.

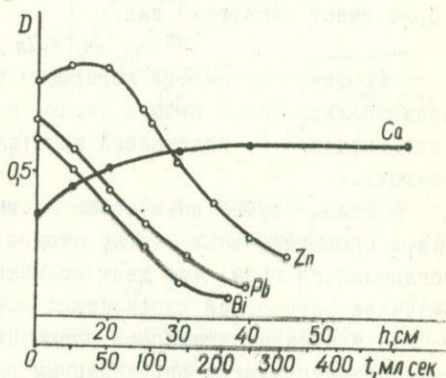


Рис. 1. Зависимость оптической плотности отходящих газов ацетилено-воздушного пламени от высоты ( $h$ ) фотометрируемого участка над пламенем для некоторых элементов:  
 $C_{Zn} = 0,5$  мг/мл;  $C_{Cd} = 0,5$  мг/мл;  
 $C_{Pb} = 2$  мг/мл;  $C_{Bi} = 2$  мг/мл.

Обсуждение результатов. Результаты измерения атомного поглощения на различных высотах над пламенем дают возможность количественно проследить кинетику рекомбинации свободных атомов металлов, образующихся вследствие диссоциации окислов в отходящих газах углеводородных пламен.

Атомы металлов после выхода из зоны пламени попадают в область отходящих газов пламени с более низкой температурой по сравнению с пламенем. Поэтому они связываются с различными молекулами и радикалами, образовавшимися как в пламени, так и после выхода из него ( $H_3O^+$ ,  $O_2, OH$ ,  $O$  и др.), парциальные давления которых на несколько порядков выше парциального давления атомов металлов, вводимых в пламя в виде аэрозоля. Кроме того, в отходящие газы пламени наблюдается постоянная диффузия атмосферного кислорода. Поэтому можно предположить, что в процессе рекомбинации свободных атомов металлов с атомами кислорода парциальное давление последнего практически не изменяется.

Вследствие высказанных соображений процесс рекомбинации свободных атомов можно описать как мономолекулярную реакцию химического превращения отдельных атомов:

A → продукты реакции.

Скорость этой реакции выражается дифференциальным уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x), \quad (1)$$

где  $a$  - начальная концентрация А;  $x$  - количество А, подвергнутое превращению за время  $t$ ;  $k$  - коэффициент пропорциональности. Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна первой степени концентрации атомов металла. Это уравнение в интегральной форме имеет следующий вид:

$$kt = \ln \frac{a}{a-x}. \quad (2)$$

График зависимости логарифма концентрации от времени должен представлять собой прямую линию, по наклону которой можно определить значение  $k$ , являющееся константой скорости данной химической реакции.

В нашем случае оптическая плотность пламени и его отходящих газов пропорциональна числу атомов в основном состоянии  $b$  I см<sup>3</sup> поглощающего газа, что дает возможность использовать вместо  $a$  значение оптической плотности в начальной точке  $D_0$ , а вместо  $a-x$  - значение оптической плотности  $D$  в различных участках трубки, соответствующих определенным значениям времени  $t$ . Тогда уравнение (2) примет вид

$$kt = \ln \frac{D_0}{D}, \quad (3)$$

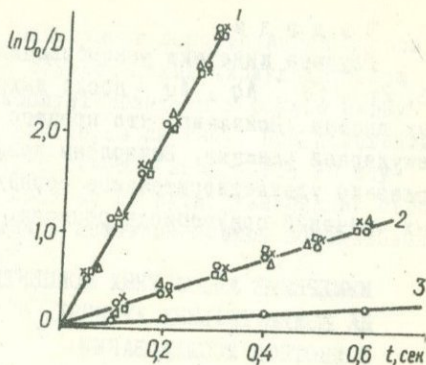
$D_0$  и  $D$  находили экспериментально.

Значения  $k$  вычисляли для 3-4 концентраций каждого элемента, их величины удовлетворительно совпадали между собой, как это показано на рис. 2 для висмута, серебра и золота. Полученные значения констант скорости рекомбинации свободных атомов металлов в отходящих газах углеводородных пламен приведены в таблице.

Коэффициенты рекомбинации атомов  
в отходящих газах углеводородных пламен

Элемент	$k_R$ , сек <sup>-1</sup>		$t$ 0,5, вычисл. сек		$t$ 0,5, эксперим. сек	
	Пламя		Пламя		Пламя	
	пропан-бутан-воздух	ацетилен-воздух	пропан-бутан-воздух	ацетилен-воздух	пропан-бутан-воздух	ацетилен-воздух
Ni	14		0,049		0,05	
Bi	10	11	0,07	0,063	0,06	0,065
Cu	7,2		0,096		0,10	
Pb	7,0	7,8	0,10	0,09	0,10	0,085
Zn	4,0	3,78	0,17	0,18	0,18	0,16
Cd	0,6	0,49	1,17	1,4	-	-
Ag	1,6		0,40		0,33	
Au	0,12		5,8		-	

Рис. 2. Зависимость  $\ln \frac{D_0}{D}$  от  $t$  для  $Bi$  (1);  $Ag$  (2);  $Au$  (3) ( $C_{Bi}$ :  $\Delta - 0,1$ ;  $\square - 0,2$ ;  $\times - 0,5$ ;  $\Delta - 1,0$  мг/мл;  $C_{Ag}$ :  $\Delta - 0,25$ ;  $\square - 0,5$ ;  $\times - 0,75$ ;  $\circ - 1,0$  мг/мл;  $C_{Au}$ :  $0,5$  мг/мл).



В таблице указаны также значения времени, при котором число свободных атомов уменьшается вдвое, т.е. полупериод реакции ( $t_{0,5}$ ), вычисленной по формуле (3) при условии  $D = 0,5 D_0$ :

$$t_{0,5} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,69}{k}, \quad (4)$$

т.е.  $t_{0,5}$  не зависит от концентрации металла в растворе. Для расчета использованы найденные ранее значения  $k$ .

Из таблицы видно, что  $k$  в приведенном ряду металлов изменяется от 14 для  $Ni$  до 0,12 для  $Au$ . Расчетные значения  $t_{0,5}$  удовлетворительно совпадают с экспериментальными. Это подтверждает предположение о том, что процесс рекомбинации свободных атомов металлов в отходящих газах углеводородных пламен описывается схемой мономолекулярной реакции.

Значения коэффициентов  $k$  не зависят ни от температуры среды (так как значения  $k$  в пропан-бутановом и в ацетиленовом пламенах совпадают), ни от концентрации элемента в растворе, а определяются лишь природой элемента. По-видимому, способность атомов металлов находиться в свободном состоянии при низких температурах связана со степенью их сродства к кислороду. К числу долгоживущих относятся атомы благородных, платиновых металлов и ртуть, атомы которой существуют в свободном состоянии и при комнатной температуре. Однако сопоставление с имеющимися данными об энергии диссоциации молекул  $E_0$  не дает возможности установить однозначную корреляцию между значениями  $E_0$  и константами рекомбинации ввиду слишком малого числа проверенных величин  $E_0$  для различных элементов.

## В ы в о д ы

Изучена кинетика рекомбинации атомов металлов Ni, Bi, Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Au после выхода из зоны горения углеводородных пламен. Показано, что процесс описывается уравнением мономолекулярной реакции. Вычислены коэффициенты скорости рекомбинации. Показано удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений полупериода реакции.

## ИЗМЕРЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МОЛЕКУЛ $N_2$ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЯХ $V^3\pi g$ СОСТОЯНИЯ В АЗОТНОМ ИССЛЕДОВАНИИ

Е.Д.Бугрим, А.И.Лютый, Л.Д.Мельникова, И.Л.Цикора

Изучался квантовый выход полос I + системы переход ( $V^3\pi g - A^3\Sigma_u^+$ ) в молекуле  $N_2$  в области  $\lambda = (5700 \div 8000) \text{ \AA}$ . Получена абсолютная концентрация молекул азота на колебательных уровнях  $V^3\pi g$  состояния. Измерены температуры возбуждения в спектре активного азота при изменении давления газа в пределах  $P = (2 \div 26) \text{ мм Hg}$ .

Поток молекулярного азота, возбужденный электрическим разрядом, сохраняет длительное время значительный запас внутренней энергии, следствием чего является азотное послесвечение.

Изучение физических и химических свойств активного азота указывает на то, что свойства этой системы связаны с существованием значительного числа молекулярных и атомных фракций молекулы  $N_2$ , обладающих определенным запасом энергии (колебательно-электронно-возбужденные молекулы  $N_2$ , атомы азота, свободные электроны) [1].

Количественное изучение состава активного азота может выполняться, в частности, спектроскопическими методами по абсолютной интенсивности эмиссий исследуемых частиц. Из информации об абсолютных населенностях электронно-колебательных уровней молекулы азота можно судить о величине ее внутренней энергии.

Азотное послесвечение находит применение в газодинамике для визуализации газовых потоков люминесцентными методами [2].

Послесвечение наблюдалось при пропускании газообразного азота через зону высокочастотного разряда. Генератор высокой частоты, собранной на двух генераторных лампах ГУ-150, обеспечивал необходимую мощность 300 вт при напряжении питания до 2,5 кв. Рабочая частота генератора составляла  $2,85 \cdot 10^7$  гц.

На рис. I представлена вакуумная установка, сконструированная

ная из молибденового стекла за исключением пароструйного насоса ДРН-50, введенного в систему для осуществления циркуляции газа в ней. Данную установку можно эксплуатировать и в режиме циркуляции газа, и в режиме прокачки его через систему. При положении кранов К, как показано на рис. 1, с помощью насоса РВН-20 осуществлялась прокачка газа через систему по пути, указанному стрелками. При проведении экспериментов с активным азотом использовался режим непрерывной прокачки.

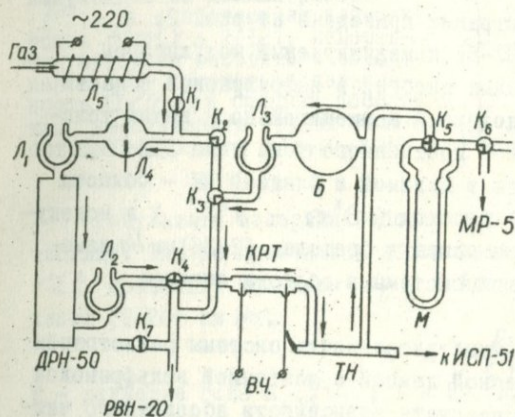


Рис. 1. Вакуумная система:  
 Л<sub>1-4</sub> - ловушки для вымораживания примесей; Л<sub>5</sub> - ловушка для выжигания кислорода; К<sub>1-5</sub> - вакуумные краны; К<sub>6,7</sub> - накататели; КРТ - кварцевая разрядная трубка; ТН - трубка наблюдения; Б - буферный объем; М - манометр; ДРН-50 - пароструйный насос.

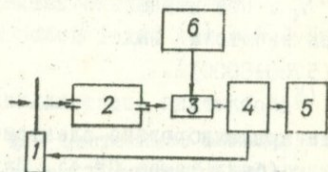


Рис. 2. Блок-схема фотоэлектрической системы регистрации спектра:  
 1 - модулятор; 2 - спектрограф ИСП-51; 3 - ФЭУ; 4 - "ИМЭИК-1"; 5 - самописец ЭПП-09; 6 - высоковольтный выпрямитель ВС-22.

Необходимым требованием к эксперименту с азотным послесвечением является чистота используемого газа. Для очистки газа на пути его прохождения расставлены ловушки. Ловушки Л<sub>1</sub>Л<sub>2</sub>Л<sub>3</sub> заполнились жидким азотом для вымораживания примесей. От кислорода азот очищался, проходя через Л<sub>5</sub>, представляющую собой кварцевую трубку, наполненную медной стружкой и разогреваемую посредством муфельной печи.

В кварцевой разрядной трубке (КРТ) азот подвергался воздействию высокочастотного поля. Азотное послесвечение наблюдалось по следующему пути от КРТ.

Давление в системе фиксировалось масляным манометром М, откачиваемым насосом типа МР-5.

Трубка наблюдения (ТН) отнесена от КРТ на расстояние 400 мм во избежание попадания в нее свечения от разряда. ТН имеет штиф со впаянными в него проводниками для подключения термодпары.

Излучение активного азота из ТН поступало в спектрограф ИСП-51 с камерой УФ-85. Спектр послесвечения сканировался с постоянной скоростью.

Блок-схема системы регистрации приведена на рис. 2.

Сигнал, регистрируемый ФЭУ-51 и модулируемый модулятором I, попадал на вход измерителя малых энергий в инфракрасной области спектра "ИМЭИК-1", переоборудованный применительно к нашим условиям, а затем - на потенциометр постоянного тока типа ЭПП-09.

Излучение активного азота в видимой и ближней ИК - области спектра состоит из системы I+ переход ( $B^3\pi g - A^3\Sigma_u^+$ ) в молекуле  $N_2$ . При изменении давления азота в пределах (2-26)мм Hg измерен квантовый выход полос этой системы в области спектра  $\lambda = (5700\div 8000)\text{Å}$ .

Абсолютная спектральная чувствительность системы регистрации была прокалибрована электрической лампой с ленточной вольфрамовой нитью (банд-лампа СИ-4). Для подсчета зависимости абсолютного числа фотонов от длины волны использовались таблицы [3] с учетом коэффициента излучательной способности вольфрама от длины волны [4]. Абсолютная интенсивность индивидуальных полос определялась сравнением излучения банд-лампы в соответствующей спектральной области с интегральной интенсивностью полосы, за которую принималось произведение пикового ее значения на полуширину.

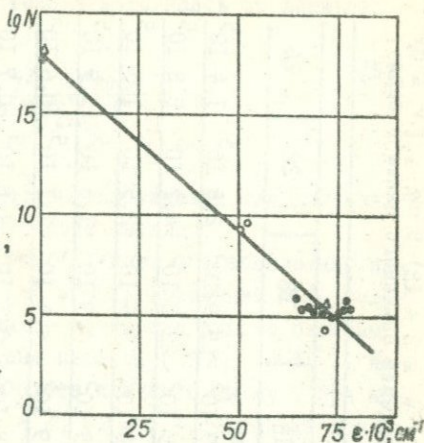
Абсолютные населенности колебательных уровней  $v' = (2\pm 12) B^3\pi g$  состояния молекулы  $N_2$  измерялись по формуле (1) с использованием факторов Франка-Кондона [5] и радиационных времен жизни колебательных уровней  $B^3\pi g$  состояния молекулы [6].

$$N_{abc} = \frac{I_{abc} \tau_{v'}}{q_{v'v''}} \quad (1)$$

где  $I_{abc}$  - квантовый выход ( $\frac{\text{Фотон}}{\text{см}^3 \text{сек}}$ ) квантов полос колебательных переходов  $v' = (2\pm 12) B^3\pi g$  состояния молекулы  $N_2$ ;  $\tau_{v'}$  - радиационное время жизни колебательных уровней  $v' = (2\pm 12)$  состояния молекулы азота;  $q_{v'v''}$  - фактор Франка-Кондона соответствующего перехода ( $B^3\pi g - A^3\Sigma_u^+$ ) в спектре I+ системы  $N_2$ .

Рис. 3. Электронно-колебательное распределение по уровням  $\chi'\Sigma_g^+$  и  $B^3\Pi_g$  состояний молекулы азота при  $P=22$  мм Hg:

○ - абсолютная населенность  $B^3\Pi_g$  ( $v=7$ ),  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0, I$ ), полученная из данных работы [7]; ● - абсолютная населенность  $B^3\Pi_g$  ( $v=2\div 12$ ), измеренная авторами настоящего сообщения; Δ - абсолютная населенность  $\chi'\Sigma_g^+$  ( $v=0$ ) и средняя абсолютная населенность группы колебательных уровней  $B^3\Pi_g$  ( $v=2\div 12$ ).



Результаты измерения абсолютных населенностей приведены в таблице. Там же приводится абсолютная населенность уровня ( $v=0$ )  $\chi'\Sigma_g^+$  состояния молекулы  $N_2$ , найденная по формуле (2) для давлений (2-26) мм Hg.

$$N = \frac{p}{k T}, \quad (2)$$

$p$  - давление газа в  $\frac{dy}{cm^2}$ ;  $T = 300^{\circ}K$ ;  $k$  - постоянная Больцмана.

Следует отметить непрерывное уменьшение абсолютной населенности колебательных уровней  $B^3\Pi_g$  состояния с ростом давления после 4 мм Hg (максимальное свечение активного азота в наших условиях наблюдалось при  $P = 4$  мм Hg). По абсолютным населенностям  $B^3\Pi_g$  состояния методом, описанным ниже, было проведено измерение температуры возбуждения молекулы азота при изменении давления.

На рис. 3 представлена зависимость логарифма абсолютной населенности колебательных уровней  $B^3\Pi_g$  ( $v=2\div 12$ ) и  $\chi'\Sigma_g^+$  ( $v=0$ ) от электронно-колебательной энергии при давлении 22 мм Hg. Пирометрический график строился по двум точкам  $lg N_{\chi'\Sigma_g^+}$  ( $v=0$ ) и  $lg N_{B^3\Pi_g}$ . Среднее значение абсолютной населенности  $B^3\Pi_g$  состояния для ряда давлений (2-26) мм Hg определялось по формуле

$$\bar{N}_{B^3\Pi_g} = \frac{\sum_{v=2}^{12} N_v}{11}. \quad (3)$$

Средняя энергия наблюдаемой группы колебательных уровней состояния рассчитывалась из соотношения

$$\bar{E}_{B^3\Pi_g} = \frac{\sum_{v=2}^{12} E_v N_v}{\sum_{v=2}^{12} N_v}. \quad (4)$$

Абсолютная населенность колебательных уровней ( $v = 2 \div 12$ )  $B^3 \pi g$ , ( $v = 0$ )  
 $A^2 \Sigma_g^+$  состояний молекулы азота; температура возбуждения активного азота в зави-  
 симости от давления газа в системе

Со- стоя- ние	Уро- вень	Давление, мм Hg									
		2	4	6	8	10	14	18	22	26	
Абсолютная населенность											
	12	$2,9 \cdot 10^5$	$18,2 \cdot 10^5$	$14,3 \cdot 10^5$	$12,6 \cdot 10^5$	$12,7 \cdot 10^5$	$10,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	
	11	$6,8 \cdot 10^5$	$40,7 \cdot 10^5$	$32,6 \cdot 10^5$	$23,0 \cdot 10^5$	$28,7 \cdot 10^5$	$25,5 \cdot 10^5$	$22,0 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$	
	10	$1,9 \cdot 10^5$	$12,9 \cdot 10^5$	$12,0 \cdot 10^5$	$11,9 \cdot 10^5$	$11,2 \cdot 10^5$	$10,0 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	
	9	$1,2 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	
$B^3 \pi g$	8	$1,2 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	$0,6 \cdot 10^5$	
	7	$1,4 \cdot 10^5$	$9,7 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^5$	$6,8 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	$0,7 \cdot 10^5$	
	6	$2,7 \cdot 10^5$	$24,2 \cdot 10^5$	$16,6 \cdot 10^5$	$14,4 \cdot 10^5$	$14,9 \cdot 10^5$	$14,4 \cdot 10^5$	$11,1 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	
	5	$2,3 \cdot 10^5$	$12,7 \cdot 10^5$	$10,5 \cdot 10^5$	$10,2 \cdot 10^5$	$10,1 \cdot 10^5$	$9,4 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	
	4	$2,5 \cdot 10^5$	$16,5 \cdot 10^5$	$15,0 \cdot 10^5$	$13,9 \cdot 10^5$	$12,8 \cdot 10^5$	$11,4 \cdot 10^5$	$10,1 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	
	3	$2,6 \cdot 10^5$	$15,8 \cdot 10^5$	$13,2 \cdot 10^5$	$11,8 \cdot 10^5$	$11,4 \cdot 10^5$	$10,5 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	
	2	$7,6 \cdot 10^5$	$49,7 \cdot 10^5$	$50,7 \cdot 10^5$	$46,6 \cdot 10^5$	$44,9 \cdot 10^5$	$39,7 \cdot 10^5$	$35,7 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^5$	
	$X^2 \Sigma_g^+$	0	$0,6 \cdot 10^{17}$	$1,2 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{17}$	$2,5 \cdot 10^{17}$	$3,2 \cdot 10^{17}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	$5,7 \cdot 10^{17}$	$7,0 \cdot 10^{17}$	$8,3 \cdot 10^{17}$
	$T^0 K$		4030	4175	4020	3980	3940	3900	3790	3600	3520

Температура возбуждения  $B^3\pi g$  состояния находилась по формуле

$$T_{\text{возб}} = \frac{0,4343 \bar{E}_{B^3\pi g}}{k \lg \frac{N x' \Sigma_g^+ (v=0)}{N B^3\pi g}}, \quad (5)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Результаты измерения температуры возбуждения для давлений (2–26) мм Hg приводятся в нижней строке таблицы.

На пиromетрический график (рис. 3) нанесена абсолютная населенность  $B^3\pi g$  ( $v = 7$ ) и  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v = 0, I$ ) состояний  $N_2$ , полученная из экспериментальных данных о квантовом выходе системы  $I +$  и системы полос Вегарда-Каплана переход ( $A^3\Sigma_u^+ - x'\Sigma_g^+$ ), измеренном Ноксоном [7] в активном азоте при  $P=20$  мм Hg. При нахождении абсолютной населенности  $A^3\Sigma_u^+$  ( $v=0, I$ ) состояния использовалось радиационное время жизни, измеренное авторами работы [8]. Результаты расчета, как видно из рис. 3, удовлетворительно укладываются на пиromетрический график.

Абсорбционные измерения в области вакуумного ультрафиолета в активном азоте [9] обнаружили значительную населенность возбужденных колебательных уровней основного электронного состояния  $x'\Sigma_g^+$  ( $v \leq 29$ ) молекулы азота.

Приведенные факты позволяют считать, что температурой возбуждений можно характеризовать электронные состояния, лежащие ниже  $B^3\pi g$ , и что по этой температуре можно судить о запасе внутренней энергии активного азота.

## Л и т е р а т у р а

1. Wright A.N., Winkler C.A. Active Nitrogen, New York-London, 1968.
2. Физические измерения в газовой динамике и при горении. М., ИЛ, 1957.
3. Апанасевич П.А., Айзенштейн В.С. Таблицы распределения энергии фотонов в спектре равновесного излучения. Изд-во АН БССР, Минск, 1961.
4. Гейдон А.Г., Вольфгард Х.Г. Пламя его структура излучения и температура. М., Научно-техн. изд-во по черной и цветной металл. 1959.
5. Jain D.C., Sahni R.C. — J.Q.S.R.T., 1967, vol. 7.
6. Jeunehomme M. — J.Chem. Phys., 1966, vol. 45.
7. Noxon J.F. — J.Chem. Phys., 1962, vol. 36.
8. Wentink T., Isaakson — J.Chem. Phys., 1967, vol. 4.
9. Tanaka Y. et al. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42.

## РЕЛАКСАЦИЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ В АКТИВНОМ АЗОТЕ

Е.Д.Бугрим, А.И.Лютый, Л.Д.Мельникова, И.Л.Цикора

Процессы обмена энергией между различными степенями свободы в молекулярных газах представляют интерес для различных отраслей знаний.

Сведения о вероятностях обмена энергией между поступательными внутренними степенями свободы в двухатомных газах используются в аэромеханике сверхзвуковых скоростей для изучения взаимодействий летательных аппаратов с атмосферой (аэродинамическое торможение и нагрев аппарата, структура и параметры ударных волн и т.п.).

В связи с развитием квантовой электроники, с появлением молекулярных квантовых генераторов, определения констант скоростей элементарных процессов, протекающих в рабочем теле ОКГ, является необходимой предпосылкой в поисках новых активных сред и улучшения параметров существующих генераторов, так как величина инверсии и длительность генерации зависит от соотношения скоростей населения и дезактивации рабочих уровней при соударении атомов и молекул в газе.

В работах [1,2] сообщалось об импульсном лазере, генерация у которого происходит на некоторых колебательно-вращательных переходах в системе  $I^+$  полос молекулярного азота.

Изучение процессов обмена энергией между различными степенями свободы в молекулярном азоте, активированном электрическим разрядом [3], является актуальной проблемой. Экспериментальному изучению спектра активного азота посвящено значительное число работ, однако мнения о длительности свечения в литературе разное (порядка секунды и более).

В работе [4] спектроскопическим методом измерены абсолютная концентрация молекул  $N_2$  на колебательных уровнях  $V^3\Pi_g$  состояния и температура возбуждения для ряда давлений (2-26) мм  $Hg$ . Как показал эксперимент, с ростом давления непрерывно понижалась температура возбуждения, характеризующая запас внутренней энергии активного азота. Это явление связано, по-видимому, с ударным механизмом, являющимся причиной преобразования внутренней энергии возбужденного азота в любой другой ее вид, допустим в энергию поступательного движения сталкивающихся частиц. К числу ударных процессов, преобразующих энергию, относятся колебательная релак-

сация [5], превращение части внутренней энергии в поступательную при нерезонансном обмене [6] и пр.

Время  $\tau$ , характерное для колебательной релаксации гармонического осциллятора, определяется из уравнения

$$\tau = [Z_0 N \rho (1 - e^{-\theta})]^{-1}, \quad (1)$$

где  $N$  - число молекул,  $\text{см}^3$ ;  $\rho$  - вероятность ударной дезактивации;  $\theta = \frac{hcw}{kT}$ ;  $T$  - конечная температура колебательного распределения;  $w$  - колебательная частота,  $\text{см}$ ;  $Z_0 = \tau \left(\frac{\theta kT}{\pi \mu}\right)^{1/2}$  число столкновений, испытываемых частицей (сек) при единичной концентрации, в  $\text{см}^{-3}$ ;  $\tau$  - газокинетическое сечение столкновения,  $\text{см}^2$ ;  $\mu$  - приведенная масса партнеров столкновения, г.

Проследим, можно ли наблюдаемое понижение температуры возбуждения в активном азоте при возрастании давления описать терминами релаксации температуры.

Будем моделировать молекулярную систему простым гармоническим осциллятором. В этом случае релаксация температуры выражается законом [7]

$$\frac{hcw}{kT(t)} = \ln \frac{e^{-r}(1 - e^{\theta - \theta_0}) - e^{\theta}(1 - e^{-\theta_0})}{e^{-r}(1 - e^{\theta - \theta_0}) - (1 - e^{-\theta_0})}, \quad (2)$$

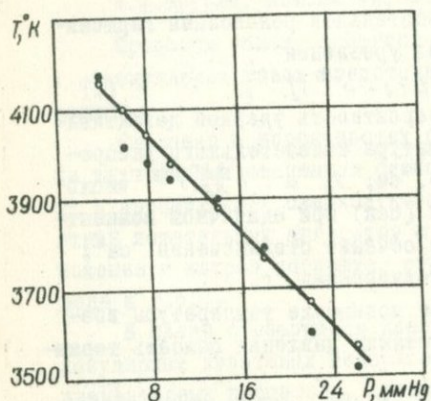
где  $\Gamma = \frac{t}{\tau}$  ( $t$  - время после начала процесса);  $\theta_0 = \frac{hcw}{kT_0}$  ( $T_0$  - начальная температура колебательного распределения).

В условиях эксперимента [4] промежуток времени  $t$ , в течение которого молекулярный азот следовал из области разряда в участок проточной системы, подверженный регистрации, не изменялся во всем диапазоне давлений и был равен примерно 0,2 сек.

Если полагать, что температура газа  $T$  (в расчетах  $T=300^\circ\text{K}$ ) и начальная температура  $T_0$ , определяющая запас внутренней энергии, приобретаемой азотом в зоне разряда, при изменении давления остаются постоянными, то уравнение (2) после подстановки в него (1) содержит два параметра ( $\theta_0 = \frac{hcw}{kT_0}$  и  $P$ ).

На рисунке проведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных температуры возбуждения. Расчетные точки соответствуют параметрам  $T_0 = 4300^\circ\text{K}$  и  $P = 3,02 \cdot 10^{-9}$ . Результаты эксперимента удовлетворительно описываются с позиции теоретических предполож-

лок. С ростом давления процесс превращения внутренней энергии в энергию поступательного движения ускоряется и естественно ожидать повышения температуры газа. Наблюдение за температурой с помощью



Зависимость температуры возбуждения азота от давления:

○ - расчет по формуле (2);  
● - экспериментальные точки [4].

натных температур данных, полученных на ударных трубах [9]. Подобная экстраполяция с привлечением результатов, полученных методом акустических измерений при температурах около 500°K, дала для комнатных температур значение  $P_{10} = 5 \cdot 10^{-9}$  [10], что почти совпадает с величиной  $P_{10} = 3,02 \cdot 10^{-9}$ , полученной нами.

Сравним расчетные значения концентраций атомов азота и электронов, которые можно получить, используя закон действующих масс для диссоциации и ионизации молекул  $N_2$  при  $T_{\text{возб}} = (4500 \pm 3500)^\circ\text{K}$ , с данными эксперимента. Расчет проводился для  $P=20$  мм Hg, соответствующие константы равновесия получены с помощью [11], молекулярные постоянные заимствованы из работы [12].

Концентрации атомов азота и электронов в зависимости от температуры возбуждения

$T_{\text{возб}}, ^\circ\text{K}$	$N_N, \text{см}^{-3}$		$N_e, \text{см}^{-3}$	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
3500	$2,04 \cdot 10^{14}$		$2,34 \cdot 10^8$	
4000	$1,43 \cdot 10^{15}$	$\sim 10^{15} \div 10^{16}$	$5,80 \cdot 10^9$	$\sim 10^7 \div 10^9$
4500	$7,10 \cdot 10^{15}$	[13, 14]	$6,30 \cdot 10^{10}$	[15]

Из таблицы следует, что оценки концентраций свободных атомов и электронов в активном азоте можно производить термодинамическими

медно-константановой термомпары подтвердило наши предположения, однако в теоретических расчетах температуры возбуждения факт повышения температуры газа не учитывался. Следовательно, найденные параметры нужно рассматривать как эффективные характеристики внутренней энергии азота, полученной от разряда ( $T$ ), и вероятности ее диссипации ( $\rho$ ).

Вероятность колебательной дезактивации молекулы азота при комнатных температурах определялась квантово-механическими методами [8] и составила  $P_{10} \sim 10^{-12}$ . Малые значения  $P_{10} \sim (10^{-13})$  следуют из экстраполяции до комнатных температур данных, полученных на ударных трубах [9].

расчетами, используя температуру возбуждения, измеренную спектроскопическим методом по абсолютной интенсивности системы I+ полос молекулы  $N_2$  в азотном послесвечении.

### Л и т е р а т у р а

1. Matthias L.E.S., Parker I.T. - Appl. Phys. lett. 3, 16, 1963.
2. Князев И.Н. - Ж. прикл. спектроскопии, 1966, № 5.
3. Wright A.N., Winkler C.A. Aktive Nitrogen. New York-London, 1968.
4. Бугрим Е.Д. и др. См. статью в настоящем сборнике.
5. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., "Наука", 1965.
6. Rapp D., Englanger - Golden P. - J.Chem. Phys., 1964, vol. 40.
7. Montroll F., Shuler K.E. - J.Chem. Phys., 1957, vol. 26.
8. Schwartz R.N., Hertfeld K.F. - J.Chem. Phys., 1954, vol. 22.
9. Millican R.C., White D.R. - J.Chem.Phys., 1963, vol. 39.
10. Parker J.G. - J.Chem. Phys., 1964, vol. 41.
11. Мензел Д. Основные формулы физики. М., ИЛ, 1957.
12. Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
13. Berkowitz I., Chupka W.A., Kistiakowsky - J.Chem.Phys., 1956, vol. 25.
14. Jackson D.S., Schiff H.I. - J.Chem.Phys., 1955, vol. 23.
15. Kunkel W.B., Lardner A.L. - J.Chem.Phys., 1962, vol. 37.

### О РЕЛАКСАЦИОННОЙ ЗОНЕ ИОНИЗАЦИИ ЗА ФРОНТОМ ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ПЛАМЕНИ

Н.А.Нестерко, Э.Н.Таран, В.И.Твердохлебов

В реакционной зоне углеводородных пламен имеет место значительное отклонение от равновесия, так как выделяющаяся в быстрых химических реакциях энергия распределяется неравномерно по различным степеням свободы. Установление равновесия по степеням свободы происходит неодновременно. Равновесие по поступательным и вращательным степеням свободы устанавливается практически мгновенно. Время релаксации неравновесной ионизации является наибольшим.

В настоящей работе определена релаксационная зона ионизации за фронтом горения разреженного ацетилено-воздушного пламени без присадок и с присадками щелочных металлов, свинца и висмута.

Релаксация неравновесной ионизации определяется двумя процессами: релаксацией электронной температуры и релаксацией концентрации положительных ионов. Электроны, образующиеся в резуль-

тате химических реакций, могут иметь энергию, превышающую температуру газов пламени [1,5]. Релаксация электронной температуры будет происходить за счет потери энергии электронами при упругих и неупругих столкновениях I-го рода. Если пренебречь неупругими столкновениями, то время релаксации  $\tau_T$  можно определить из выражения

$$\tau_T = (2m \sum \frac{v_i}{M_i})^{-1}, \quad (1)$$

где  $m$  и  $M_i$  - масса электрона и масса  $i$ -й молекулы газа;  $v_i$  - частота упругих столкновений электронов с обменом энергией с компонентой  $i$ .

Частота соударений электронов с  $i$ -й компонентой находилась из выражения

$$v_i = \bar{C} \sum n_i Q_{ei}, \quad (2)$$

где  $\bar{C}$  - тепловая скорость движения электронов;  $n_i$  - плотность частиц  $i$ -й компоненты;  $Q_{ei}$  - сечение столкновения электрона с этой компонентой.

В ацетилено-воздушном пламени преобладают молекулы  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ . Принимая сечение  $Q_{ei}$ , равным  $3 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> для  $N_2$  [2] и  $1,8 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> для  $CO_2$  и  $H_2O$  [2,3], а их плотности соответственно 0,7, 0,1 и 0,08 от общего состава смеси [4], находим  $\tau_T \approx 10^{-4}$  сек. За это время электроны сместятся вдоль потока газа пламени от места их образования на расстояние  $\Delta x (v_{diff} + v_n) \tau_T \approx 120 \cdot 10^{-4} \approx 10^{-2}$  см, где  $v_{diff}$  и  $v_n$  - скорость диффузии и скорость потока газа пламени. Так как толщина реакционной зоны пламени, горящем при давлении (10-20) мм рт.ст., равна (20-10) мм, то выравнивание электронной температуры произойдет практически уже в реакционной зоне пламени.

Наши экспериментальные результаты по измерению электронной температуры показали, что температура свободных электронов близка к температуре газов пламени по всему профилю пламени [6].

Рассмотрим процесс релаксации ионной концентрации. Уравнение баланса положительных ионов можно представить в виде

$$D_\alpha \frac{d^2 n}{dx^2} - v_n \frac{dn}{dx} - \alpha n^2 + q = 0, \quad (3)$$

где  $D_\alpha$  - коэффициент амбиполярной диффузии;  $n$  - концентрация положительных ионов;  $\alpha$  - коэффициент рекомбинации;  $q$  - скорость ионизации.

Так как в условиях наших опытов потери ионов за счет диффузии с последующей рекомбинацией на стенках ничтожно малы [7], то основным процессом, стремящимся к установлению ионизационного равновесия, будет рекомбинация. Тогда время релаксации положительных ионов

$$\tau_{\text{рек}} \approx \frac{1}{\alpha n} \quad (4)$$

В ацетилено-воздушном пламени, горящем при давлении  $p = (10 \pm 20)$  мм рт.ст.,  $\alpha = 2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup> сек<sup>-1</sup> и  $n \approx 5 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup> [6].

Тогда  $\tau_{\text{рек}} \approx 10^{-3}$  сек, а расстояние ионизационной релаксации  $\Delta x \approx 0,25$  см.

Таким образом, релаксация неравновесной ионизации в углеводородном пламени без присадок металлов наступает сразу же по выходу газов из зоны реакции.

Введение в пламя присадок металлов приводит к перезарядке молекулярных ионов на атомах вводимого металла. Уравнение баланса положительных молекулярных ионов для пламени с присадками металлов можно записывать в следующем виде:

$$D_{\alpha} \frac{d^2 n_i}{dx^2} - v_n \frac{dn_i}{dx} - \alpha_i n_i n_e - k_i n_i n_A = 0, \quad (5)$$

где  $n_i$ ,  $n_e$  и  $n_A$  - концентрации положительных молекулярных ионов, электронов и атомов;  $\alpha_i$  - коэффициент электрон-ионной диссоциативной рекомбинации, равный  $\alpha_i = 2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup> сек<sup>-1</sup> [6];  $k_i$  - константа скорости превращения молекулярных ионов в атомные, равная  $k_i \approx 10^{-9}$  см<sup>3</sup> сек<sup>-1</sup> [8].

Если  $k_i n_A / \alpha_i n_e > 1$ , т.е.  $n_A > 10^2 n_e$ , то процесс перезарядки будет преобладать над рекомбинационным уничтожением молекулярных ионов. В условиях наших опытов  $n_A = (10^3 - 10^5) n_e$ , поэтому членом  $\alpha_i n_i n_e$  можно пренебречь по сравнению с членом  $k_i n_i n_A$ . При этом решение уравнения (5) будет иметь следующий вид:

$$n_i = n_{i0} \exp \frac{\sqrt{v_n^2 + 4k_i n_A D_{\alpha}} - v_n}{2D_{\alpha}} x, \quad (6)$$

где  $n_{i0}$  - концентрация положительных молекулярных ионов при  $x=0$ . Расстояние ионизационной релаксации

$$\Delta x \approx \frac{2D_{\alpha}}{\sqrt{v_n^2 + 4k_i n_A D_{\alpha}} - v_n} \quad (7)$$

В ацетилено-воздушном пламени, горящем при 14 мм рт.ст., с концентрацией атомов вводимого металла  $n_A \approx 10^{13}$  см<sup>-3</sup>, расстояние

ионизационной релаксации положительных молекулярных ионов равно  $\Delta x \leq 1$  мм. Это означает, что превращение молекулярных ионов в атомные практически завершается в зоне реакции пламени. В зоне сгоревших газов пламени атомные ионы в основном уничтожаются в электрон-ионной рекомбинации тройным соотношением. Уравнение баланса положительных ионов для зоны сгоревших газов пламени будет

$$D \alpha \frac{d^2 n_2}{dx^2} - v_n \frac{dn_2}{dx} - \alpha_2 n_2 n_e + k_1 n_1 n_A = 0, \quad (8)$$

где  $n_2$  - концентрация атомных ионов;  $\alpha_2$  - коэффициент рекомбинации тройным столкновением.

Так как для зоны сгоревших газов пламени с молярной концентрацией вводимой присадки более 0,01% членом  $k_1 n_1 n_A$  можно пренебречь, то время релаксации

$$\tau \approx \frac{1}{\alpha_2 n_2}. \quad (9)$$

И расстояние ионизационной релаксации для наших условий опыта  $\Delta x = 30$  см.

Однако действительная длина релаксационной зоны неравновесной ионизации будет значительно меньше, так как атомные ионы  $A^+$ , взаимодействуя с частицами газа пламени В ( $H_2O$ ,  $OH$ ,  $O$  и др.), могут образовывать молекулярные ионы  $AB^+$  [9], которые уничтожаются в диссоциативной рекомбинации со значительно большей скоростью, чем при рекомбинации тройным столкновением.

#### Л и т е р а т у р а

1. Engel A., Cozens J.R. - Proc. Phys. Soc., 1963, vol. 82.
2. Мессе Г., Бархон Е. Электронные и ионные столкновения. М., ИЛ, 1968.
3. Зимин Э.П., Попов В.А. Conf. Intern. sur les Phenomena d' Ionisation dans les Gaz Paris, 1963.
4. Гейдон А., Вольфгардт Х. Пламя, его структура, излучение и температура. М., Металлургиздат, 1959.
5. Engel A., Cozens I.R. - Nature, 1964, vol. 202.
6. Таран Э.Н., Твердохлебов В.М. - ТВТ, 4, № 2, 1966.
7. Таран Э.Н. Автореф. канд. дисс. Днепропетровск, Госуниверситет, 1967.
8. Таран Э.Н., Твердохлебов В.И. III Всесоюзная теплофизическая конференция. М., "Наука" (в печати).
9. Лейхорст А., Сагден Т. Низкотемпературная плазма. М., "Мир", 1967.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТНОЙ  
И ВОДОРОДНОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ СРЕДНИХ ДАВЛЕНИЯХ

С.В.Родэ, С.С.Васильев

В работе [1] было установлено, что интенсивность характеристического излучения, собираемого от всего сечения разрядной зоны, можно представить следующей формулой:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^{\circ} \frac{a_{ki} e^{-\frac{E_{ki}}{kT_e}}}{\sqrt{\chi T}} i, \quad (1)$$

где  $I_{\lambda}$  — интенсивность данной спектральной линии или полосы;  $E_{ki}$  — энергия возбуждения уровня  $k$  с нормального уровня  $i$ ;  $T_e$  — электронная температура;  $i$  — ток разряда;  $\chi$  — доля энергии, которую теряет электрон в среднем при каждом соударении с частицей газа;  $T$  — температура газа в зоне разряда;  $a_{ki}$  — предэкспоненциальный множитель уравнения Арениуса для частоты эффективных столкновений электронов с частицами газа, приводящих к квантовому переходу последних с уровня  $i$  на уровень  $k$ . При этом в константу  $I_{\lambda}^{\circ}$  включены соответствующие величины, характеризующие вероятности излучающих переходов, которые для данной линии или полосы не меняются с изменением условий осуществления разряда.

Целью настоящей работы являлась детальная проверка формулы (1) при условии определения электронной температуры непосредственным ее измерением двухзондовой методикой [2 — 6].

Исследовался разряд в азоте и водороде на постоянном и переменном токе при давлениях 1 — 50 мм рт.ст. Расстояние между охлаждаемыми электродами — 4 см. Зонды изготовлялись из платиновой проволоки диаметром 0,02 см и располагались в области положительного столба исследуемого разряда вдоль оси трубки. Применялась автоматическая запись зондовых характеристик [7]. Одновременно определялась температура газа в разряде по методике, описанной в [8].

Разряд осуществлялся в кварцевой трубке диаметром 10 мм при расположении разрядной зоны перпендикулярно входной щели спектрографа ИСП-51 с фотоприставкой ФЭП-1; интегральная интенсивность полосы определялась как площадь под кривой интенсивности, вычерчиваемой самописцем фотоприставки.

Если положить

$$I_{\lambda}^* = I_{\lambda} \frac{\sqrt{\chi T}}{a_{ki} i}, \quad (2)$$

то из (I) и (2) получается

$$\lg I_{\lambda}^* = \lg I_{\lambda}^0 - \frac{0.65 \varepsilon_{k1}}{\zeta} \quad (3)$$

Тогда, нанося на оси ординат значения  $\lg I_{\lambda}^*$ , а на оси абсцисс величины  $\frac{0.65}{\zeta}$  и проводя через опытные точки прямую линию, легко по тангенсу угла наклона ее к оси абсцисс найти значение  $\varepsilon_{k1}$ . Отрезок же, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает значение величины  $\lg I_{\lambda}^0$ . Нами были сняты интенсивности пяти полос второй положительной группы азота и по этим данным определены по формуле (3) соответствующие значения  $\varepsilon_{k1}$ . Величины  $\chi$  и условное значение  $\sigma_{k1}$  рассчитывались, как и в [9, 10]. Результаты всех определений представлены в табл. I, в которой также приведены значения  $\varepsilon_{k1}$  [II], определенные по схеме спектральных термов молекулы азота, а также значения  $\varepsilon_{k1}$  [I2], полученные методом электронного удара.

Т а б л и ц а I

Определение величины потенциалов возбуждения  $\varepsilon_{k1}$  для полос второй положительной группы азота

$\lambda, \text{Å}$	$v' - v''$	$\varepsilon_{k1}$	$\varepsilon_{k1}$ [II]	$\varepsilon_{k1}$ [I2]
3998	I-4	II,6	II,3	II
4059	0-3	II,2	II,0	II
4094	4-8	IO,8	I2,0	-
4141	3-7	IO,6	II,7	-
4200	2-6	II,7	II,5	II

Из этих данных видно, что полученные величины  $\varepsilon_{k1}$  оказались близкими величинам  $\varepsilon_{k1}$  [II, I2], определенным совершенно иными методами, что доказывает справедливость формулы (I).

Наши измерения проводились параллельно и в разряде в атмосфере водорода, но обработка полученных данных представляет дополнительные трудности, так как здесь процессы возбуждения осложняются тем, что они могут сопровождаться диссоциацией молекулы водорода на атомы. Однако с учетом данных, приведенных в [I3, I4], была составлена схема процессов, приводящих к появлению возбужденных атомов водорода на уровнях 5d и 4d при разряде в молекулярном водороде. Эти уровни являются источниками излучения  $H_{\gamma}$  и  $H_{\beta}$  линий серии Бальмера.

В итоге были получены выражения для интенсивностей линий  $H_{\gamma}$  и  $H_{\beta}$  в следующем виде:

$$T_e = 11000^{\circ}\text{K}.$$

$\Gamma \frac{\chi}{\zeta}$  - вольтаэквивалент электронной температуры, причем при  $\zeta = 1$

$$I_Y = I_Y^0 \frac{a_Y e^{-\frac{\epsilon_{31} + \epsilon_Y}{kT}}}{\chi T \rho'} ; \quad (4)$$

$$I_\rho = I_\rho^0 \frac{a_\rho e^{-\frac{\epsilon_{31} + \epsilon_\rho}{kT}}}{\chi T \rho'} ,$$

где  $\epsilon_{31}$  - потенциал возбуждения уровня  $2S^2\Sigma$ , молекулы водорода,  $\epsilon_Y$ ,  $\epsilon_\rho$  - потенциалы возбуждения уровней  $5d$  и  $4d$  атома водорода соответственно.

Определение величины  $\epsilon_{31} + \epsilon_Y$  ;  $\epsilon_{31} + \epsilon_\rho$  , а также значений величины  $lg I_Y^0$  и  $lg I_\rho^0$  производилось так же, как и для случая азота (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Результаты зондовых и спектроскопических измерений при разряде в водороде

Линия	$\rho$	$T$	$\zeta_s$	$I$	$I^*$	$\epsilon_{31} + \epsilon_{Y,\rho}$	$lg I_{Y,\rho}^0$
$H_Y$	5	485	4	20,2	574	теор.	5,8
	10	565	3,38	19,2	495	24,5	
	15	545	2,99	10,2	3,80	опыт	
	30	610	2,6	1,4	50	21,7	
$H_\rho$	5	485	4	19,2	550	теор.	5,8
	10	565	3,38	18,5	485	24,2	
	15	545	2,99	10,0	380	опыт	
	30	610	2,6	1,4	50	21,7	

Близость значений  $\epsilon_{k1}$  , полученных экспериментально, и теоретических [15] опять указывает на правильность формул (4) и формулы (1).

На основе полученных результатов был выполнен также следующий расчет:

положим

$$I_\lambda^{**} = I_\lambda \frac{\sqrt{T}}{a_{k1} t} , \quad (5)$$

тогда, сопоставляя (2), (3) и (5), получим

$$lg I_\lambda^{**} = lg I_\lambda^0 - \frac{1}{2} lg \chi - \frac{0,65 \epsilon_{k1}}{\zeta} . \quad (6)$$

В эту формулу можно подставить ряд произвольно взятых значений  $\zeta$  и соответствующих им значений  $\chi$  , а также соответствующие условиям рассматриваемых опытов значения  $\epsilon_{k1}$  и  $lg I_\lambda^0$ . Тогда, вычисляя значения  $I_\lambda^{**}$ , легко построить график, который выражает зависимость  $lg I_\lambda^{**}$  от  $\zeta$ . На рисунке представлен график для усредненного значения  $lg I_\lambda^0 = 6,73$ , по которому для любого значения  $I_\lambda^{**}$ , найденного из (5) по опытным величинам  $I$  ,  $T$  ,  $t$  и известному зна-

чению величины  $Q_{kl}$ , легко найти величину  $\zeta$ ; будем ее обозначать  $\zeta_{сп}$  и называть вольтэквивалентом "спектроскопической электронной температуры".

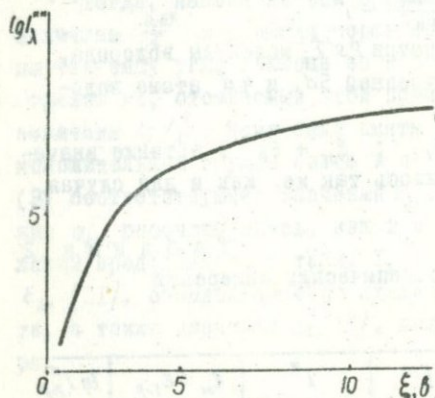


График зависимости  $lg I_{\lambda}^{**}$  от  $\zeta$ .

В табл. 3 приведено сравнение зондовых и спектроскопических значений  $\zeta$  для разряда в азоте и в водороде.

Т а б л и ц а 3

Сопоставление зондовых и спектроскопических значений величины  $\zeta$ , полученных при разряде в азоте и водороде

$\rho$	Азот		Водород	
	$\zeta_s$	$\zeta_{сп}$	$\zeta_s$	$\zeta_{сп}$
10	3,21	3,15	3,38	3,6
20	3,10	3,07	2,6	2,9
30	2,40	2,52	2,6	2,6

Как видно из табл. 3  $\zeta = \zeta_s$ ;  $\zeta = \zeta_{сп}$  весьма близки друг к другу.

Ранее исследовался вопрос о смысле понятия температуры возбуждения  $T_a$  — квантовых переходов в электрических разрядах и сделан вывод о том, что в стационарных разрядах температура возбуждения  $T_a$  должна равняться электронной температуре  $T_e$ . Это положение учитывается формулой (I) и подтверждается результатами нашего эксперимента.

Таким образом, указанные выше значения зондовых электронных температур соответствуют понятию "температура возбуждения".

Следует учесть, что, как показывают наши дополнительные опыты, электронная температура весьма медленно спадает от центра разряда

к периферии, поэтому измеряемая нами вблизи геометрической оси разряда электронная температура практически является средней температурой той области столба разряда, которой соответствует большая часть измеряемого излучения.

### Л и т е р а т у р а

1. Сергиенкова Е.А., Васильев С.С. - ЖФХ, 1967, т.41.
2. Johnston E.O., Malter L. - Phys. Rev., 1950, vol.80.
3. Биберман Л., Панин Б. - ЖТФ, 1951, т.21, № 8.
4. Твердохлебов В.И. - ЖТФ, 1957, т.27, № 4.
5. Вагнер С.Д. - ЖТФ, 1958, т.28.
6. Твердохлебов В.И. - ЖТФ, 1958, т.28.
7. Голубовский Ю.В., Каган Ю.М., Лагущенко Р.И. - Опт. и спектр., 1966, т.20.
8. Пантелеев В.В., Разинова С.М., Васильев С.С. - ЖФХ, 1967, т.41.
9. Васильев С.С., Родэ С.В. - ЖТФ, 1969, т.43.
10. Родэ С.В., Васильев С.С. - ЖТФ, 1969, т.43.
11. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., ГИОМА, 1962.
12. Запесоцкий И.П., Кишко С.М. - Изв. АН СССР, сер. физ., 1960, т.24, 958.
13. Рожанский Д.А. Физика газового разряда, 1937, ОНТИ.
14. Месси Г., Бархон Е. Электронные и ионные столкновения. М., 1958.
15. Шпольский Э.В. - В кн.: Атомная физика, т.2. М., 1958.

### КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛ АЗОТА И ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

О.Н.Глаголева, С.С.Васильев

В современной литературе распространено понятие "колебательная температура", для вычисления которой используется формула

$$I = C \nu_{00}^4 q_{V'V''} n_0 \theta^{-\frac{\epsilon_{k1}}{kT_{кол}}}, \quad (I)$$

где  $\nu_{00}$  - частота нулевой ротационной линии в молекулярной полосе;  $q_{V'V''}$  - фактор Франка-Кондона для данной полосы;  $n_0$  - концентрация молекул в нормальном состоянии;  $\epsilon_{k1}$  - энергия возбуждения соответствующего колебательного уровня  $V'$  электронного состояния  $k$ , отсчитанная от электронного состояния  $I$  невозбужденной молекулы;  $k$  - константа Больцмана;  $C$  - коэффициент пропорциональности.

Строя график зависимости  $I q \frac{1}{\nu_{00}^4 q_{V'V''}} = f(\epsilon_{k1}^V)$ , можно определить  $T_{кол}$ . Таким образом, были экспериментально определены  $T_{кол}$  моле-

кул азота в разряде, осуществляемом в широкой (диаметр 1,1 см) трубке при давлениях 5 - 50 мм рт.ст. и токе  $i \sim 25$  ма. С другой стороны, для этих условий ранее [6] были измерены значения электрон-ной температуры  $T_{eS}$  на оси разряда двухзондовой методикой. При сопоставлении этих значений

P, мм рт.ст....	5	10	15	20	30	40	50
$T_{кол}, ^\circ K$ .....	3300	3300	3300	3040	3040	2800	2800
$T_{eS}, ^\circ K$ .....	2800	27600	23000	21600	21600	19500	18500

отчетливо видно, что во всех случаях  $T_{кол} < T_e$ . Подобные выводы можно найти и в других публикациях, посвященных исследованию колебательной температуры.

Однако ни у одного автора нет физической интерпретации понятия "колебательная температура". Нами сделан вывод, что это понятие основано на недостаточно четком определении величины  $I$ , которая дается формулой (1). В эту формулу входит величина  $\nu_{00}^4 q_{\nu\nu'}$ , определяющая вероятность излучательного перехода  $\nu' \rightarrow \nu$ , но одновременно (1) предполагает, что концентрация молекул в возбужденном состоянии пропорциональна величине  $e^{-\frac{0,43 E_{Kl}}{kT_{кол}}} = 10^{-\frac{0,43 E_{Kl}}{kT_{кол}}}$ . Однако такое допущение является произвольным. Даже если бы  $T_{кол}$  была близка к термодинамически равновесной температуре среды, в которой находятся излучающие молекулы, то и в этом случае заполнение энергетических уровней возбуждения должно было бы производиться с учетом статистических весов этих уровней. Например, известно, что  $T_{вр}$  за редким исключением [7] близка к  $T_{среды}$ , и поэтому заполнение вращательных уровней осуществляется в соответствии с их статистическими весами. Но так называемая "колебательная температура", вычисляемая по формуле (1), всегда оказывается значительно выше вращательной температуры. В связи с этим использование статистических весов в исследовании возбуждения колебательных термов в условиях термодинамически неравновесных разрядов необоснованно.

Для такого типа разрядов при средних давлениях теперь можно считать достаточно обоснованной формулу, справедливую при отсутствии ступенчатых и каскадных переходов

$$I = I^0 \alpha_{Kl}^{\nu'} \frac{10^{-\frac{0,43 E_{Kl}^{\nu'}}{kT_e}}}{\sqrt{\lambda T}} i, \quad (2)$$

где  $I^0$  - постоянная для данной полосы величина, зависящая от способа измерения интенсивностей;  $\alpha_{Kl}^{\nu'}$  - предэкспоненциальный множитель, соответствующий функции возбуждения колебательного уровня

$v'$ ;  $i$  - ток разряда;  $T$  - температура газа в разрядной зоне;  $\chi$  - доля энергии, отдаваемой электроном в среднем при столкновении. Эта формула применялась впервые в [1,2] и использована в [6].

Таким образом, если вести расчет интенсивности излучения различных колебательных уровней со строгим учетом величин, определяющих как излучение, так и заполнение этих уровней, необходимо соединить формулы (1) и (2), т.е.

$$I = K v_{00}^4 q_{v'v'} a_{k'l}^{v'} \frac{10^{-\frac{0.43 \epsilon_{k'l}}{kT_e}}}{\sqrt{\chi T}} i \quad (3)$$

Тогда, используя опытные значения  $I$ ,  $v_{00}$  и расчетные  $q_{v'v'}$  [8],  $a_{k'l}^{v'}$  и полагая

$$\hat{I} = \frac{I \sqrt{\chi T}}{v_{00}^4 q_{v'v'} i a_{k'l}^{v'}}, \quad (4)$$

получим

$$\lg \hat{I} = \lg K - \frac{0.43 \epsilon_{k'l}^{v'}}{kT_e} \quad (5)$$

При этом надо учесть, что значения  $a_{k'l}^{v'}$  связаны с максимумом  $f_{k'l}^{v'}$  соответствующей функции возбуждения соотношением

$$a_{k'l}^{v'} = f_{k'l}^{v'} \cdot \frac{\epsilon}{\eta_{k'l}^{v'} - 1} \quad (6)$$

Значения  $f_{k'l}^{v'}$  в условных единицах для трех колебательных уровней электронного состояния  $C^3\Pi_u$ , излучающих исследуемые полосы с  $\lambda_k$ , можно найти в работах [3-5]. Из данных этих работ можно вычислить и соответствующие значения  $\eta_{k'l}^{v'}$ , которые выражают отношение энергии электронов  $\epsilon_{(m)}$  в максимуме функции возбуждения к энергии возбуждения  $\epsilon_{k'l}^{v'}$  данного уровня. Таким образом, на основании [3-5] имеем

$\lambda_k, \text{Å}$	$v' C^3\Pi_u$	$\epsilon_{(m)}$	$\eta_{k'l}^{v'}$	$f_{k'l}^{v'}$	$a_{k'l}^{v'}$
3998	1	17,3	1,51	3,5	18,6
4059	0	17,3	1,54	2,8	14,1
4200	2	17,3	1,48	1,6	9,08

Строя графики, выражающие зависимость  $\lg \hat{I} = f(\frac{1}{T_{es}})$ , легко определить как значения  $\lg K$ , так и значения  $\epsilon_{k'l}^{v'}$ . Графики здесь не приведены, а даны результаты выполненного по ним расчета.

$\lambda_k, \text{Å}$	$\lg K$	$\epsilon_{k'l}^{v'}$ опыт, эВ	$\epsilon_{k'l}^{v'}$ эВ [9]
3998	4,71	11,0	11,45
4059	4,73	10,8	11,21
4200	4,48	11,1	11,70

Как видно, значения  $\lg K$  оказываются достаточно близки между собой, а значения  $\epsilon_{ki}^{v'}$ , определенные графически, близки к литературным данным.

Этот результат имеет большое значение для суждения о смысле так называемой "колебательной температуры", так как он показывает, что если пользоваться строгой формулой (3), то "температура возбуждения" рассмотренных колебательных уровней состояния  $S^3\text{N}_2$  молекулы азота - электронная температура.

Состояние молекулы азота  $S^3\text{N}_2$  имеет пять колебательных уровней, которые дают в области 3900 - 4200 Å пять молекулярных полос. Две из этих полос, соответствующих  $v'=3$  и  $v'=4$ , пока оставляем без внимания, так как для них в литературе нет данных, требуемых для расчета  $a_{ki}^{v'}$ . Теперь же, воспользовавшись полученным средним значением  $\lg K = 4,67$ , можно и для этих колебательных состояний, согласно формулам (4) и (5), найти искомые значения  $a_{ki}^3$  и  $a_{ki}^4$ . Полагая в (5) для  $v' = 3$   $\epsilon_{ki}^{v'} = 11,94$  эв, при различных значениях  $T_e$  легко рассчитать соответствующие величины  $l$ . Тогда, подставив последние в (4) и воспользовавшись опытными значениями  $l$  и соответствующими значениями  $\chi$ ,  $T$ ,  $\nu_{v'v''i}$  и  $\nu_{00}$ , можно вычислить  $a_{ki}^3$ . В результате такого расчета были получены следующие величины:

$\lg l_{T_e}^{T_e}$ °K ...	27600	28000	21600	21600	19500	18500
$\lg l_{T_{ki}}^3$ ...	2,45	2,07	1,90	1,90	1,60	1,44
$\lg l_{T_{ki}}^3$ ...	2,88	2,69	2,61	2,44	2,38	2,28
$a_{ki}^3$ ...	2,70	4,17	5,18	3,47	6,00	9,20

Среднее из приведенных значений  $a_{ki}^3 = 5,08$  может быть принятым за искомую величину. Аналогично было определено и  $a_{ki}^4 = 2,40$ .

Использованные нами величины  $a_{ki}^{v'}$  вычислены в условных единицах. Поскольку в формулу (3) входит константа  $K$ , выраженная тоже в условных единицах, важно лишь относительное значение  $a_{ki}^{v'}$ , которое, как видно из приведенных данных, может изменяться в 6-9 раз. Учитывая это обстоятельство и замечая, что при сравнительном исследовании интенсивностей разных полос в одних и тех же условиях разряда значения  $\chi$ ,  $i$ ,  $T$  являются одинаковыми, можно положить

$$\frac{K_i}{\nu_{00}^{v'}} = K^* \quad (7)$$

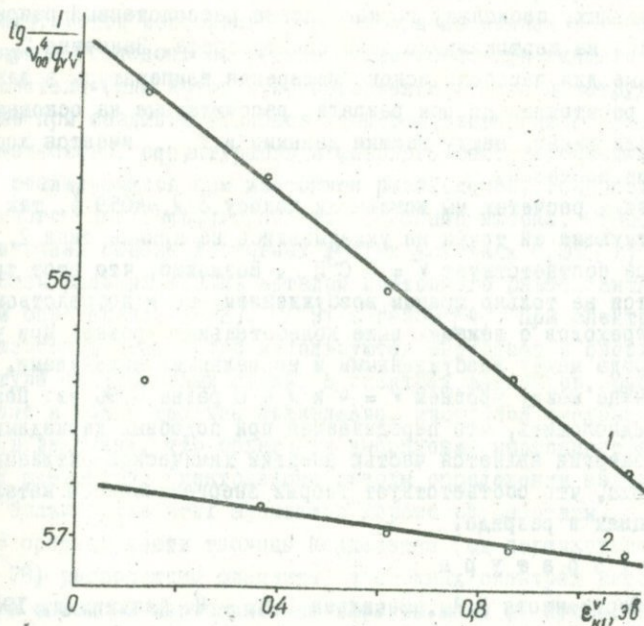
Тогда из (1), (3) и (7) получим

$$\lg l = \lg C - \frac{0,43 \epsilon_{ki}^{v'}}{k T_{\text{non}}} = \lg K^* + \lg a_{ki}^{v'} \frac{0,43 \epsilon_{ki}^{v'}}{k T_e} \quad (8)$$

Вычитая из обеих частей равенства найденные значения  $a_{KI}^{V'}$ ,  
имеем

$$\lg l - \lg a_{KI}^{V'} = \lg K'' - \frac{0,43 \epsilon_{KI}^{V'}}{k T_{\theta}} \quad (9)$$

На основании (9) ясно, что откладывая на оси ординат левую часть равенства, а на оси абсцисс потенциалы возбуждения колебательных уровней  $\epsilon_{KI}^{V'}$ , получим прямую, по тангенсу угла наклона которой можно определить  $T_{\theta}$ . На рис. 1 приведено описанное выше



Определение электронной и колебательной температур при  
 $p=5$  мм рт.ст и  $i = 25$  ма:  
1 -  $T_{\text{кол}} = 3500^{\circ}\text{K}$ ; 2 -  $T_{\theta} = 19600^{\circ}\text{K}$ .

построение для случая осуществления разряда при  $p=5$  мм рт.ст. и  $i = 25$  ма. Прямая 1 показывает ход зависимости  $\lg l = f(\epsilon_{KI}^{V'})$ . Ей соответствует значение  $T_{\text{кол}} = 3500^{\circ}\text{K}$ ; прямая 2 показывает зависимость  $\lg l - \lg a_{KI}^{V'} = f(\epsilon_{KI}^{V'})$ . Ей соответствует  $T_{\theta} = 19600^{\circ}\text{K}$ . Подобным образом можно по значениям  $T_{\text{кол}}$  для различных условий разряда найти соответствующие им значения  $T_{\theta}$ . Так были определены  $T_{\theta}$  по значениям  $T_{\text{кол}}$  для условий, приведенных в начале данного сообщения. Теперь полу-

ченые значения  $T_e$  можно сопоставить с  $T_{es}$  и  $T_{e\text{ ср}}$ :

$r$ , мм рт.ст. ...	5	10	15	20	30	40	50
$T_{es} \cdot 10^{-3}, \text{K} \dots$	28,0	27,6	23,0	21,6	21,6	19,5	18,5
$T_{e\text{ ср}} \cdot 10^{-3}, \text{K} \dots$	18,8	18,3	15,4	14,5	14,5	13,1	12,2
$T_e \cdot 10^{-3}, \text{K} \dots$	19,6	18,5	17,6	16,1	12,6	12,1	12,1

Из приведенных данных видно, что значения  $T_e$ , определенные описанным выше способом, который будем называть спектральным, несколько ниже соответствующих  $T_{es}$ . Это связано с тем, что фиксировалось излучение исходящее как от осевых участков разряда, так и периферийных, поскольку горизонтально расположенный разряд проектировался на вертикальную щель спектрографа. Значения  $T_{e\text{ ср}}$ , усредненные для параболического измерения температуры в зависимости от расстояния до оси разряда, рассчитанные на основании  $T_{es}$  [6]. Как видно, между нашими данными и  $T_{e\text{ ср}}$  имеется достаточно хорошее согласие.

В наших расчетах мы исключили полосу с  $\lambda_k = 4059 \text{ \AA}$ , так как соответствующие ей точки не укладывались на прямые типа 2, рис. 1. Эта полоса соответствует  $V' = 0 \text{ C}^3\text{P}_u$ . Возможно, что этот уровень заполняется не только прямым возбуждением, но и посредством каскадных переходов с лежащих выше колебательных уровней при ударах второго рода между возбужденными и нормальными молекулами. Например, разница между уровнем  $V' = 4$  и  $V' = 0$  равна 0,96 эв. Поэтому можно предположить, что передаваемая при подобных каскадных переходах энергия является частью энергии химической активации молекул азота, что соответствует теории энергетического катализа при реакциях в разряде.

#### Л и т е р а т у р а

1. Сергеевкова Е.А., Васильев С.С. - Ж. физ.химии, 1967, т.41, № 8.
2. Сергеевкова Е.А. Автореф. канд. дисс. М., 1968.
3. Кишко С.М., Кучинья М.Ю. - Опт. и спектр., 1959, т.6.
4. Запесочный И.П., Кишко С.М. - ДАН СССР, 1960, т.134, № 2.
5. Запесочный И.П., Скубенич В.В. 5-я международная конференция по физике электронных и атомных столкновений. Л., 1967.
6. Рода С.В., Васильев С.С. - Ж. физ.химии, 1969, т.43, № 8.
7. Глаголева О.Н., Васильев С.С. Межвузовская конференция по физике и химии низкотемпературной плазмы. М., 1967.
8. Zare R.N., Larsson E.O., Berg R.A. - J. Molec. Spectrosc., 1965, vol.15.

О ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТОВ  
СРЕДНЕЙ ЧАСТИ ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА  
МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

А.Г. Жиглинский, В.А. Полянский, Ю.И. Туркин,  
Э.Н. Фафурина, Т.Н. Хлопина

При применении метода изотопного разбавления практически исключается искажение результатов спектрального анализа элементов, обусловленное влиянием третьих компонентов, потерями при химическом обогащении и нестабильностью условий разряда в источнике света. Метод изотопного разбавления не связан с необходимостью применения эталонов. Последнее существенно при анализе проб сложного состава (для которых приготовление эталонов затруднительно), а также при создании эталонов непосредственно из образцов сложного химического, структурного и фазового состава. Именно в условиях, реализующихся при изотопном разбавлении, точность метода изотопного спектрального анализа особенно высока. Относительная квадратичная ошибка достигает в этих условиях 0,3% [1].

Спектральный анализ методом изотопного разбавления применялся при определении Sr [2], U [3] и газов [4]. При спектральном анализе изотопов чаще всего используются изотопная и сверхтонкая структура спектральных линий. В спектрах элементов, расположенных в начале и конце таблицы Менделеева, изотопное смещение имеет большую величину, что облегчает выполнение изотопного анализа указанных элементов. Спектральные методы определения изотопного состава большинства этих элементов хорошо разработаны.

В средней части таблицы Менделеева (от порядкового номера 10 до 78) расположены элементы, в атомных спектрах которых массовый и объемный изотопические эффекты малы и, кроме того, частично компенсируют друг друга. Возможность определения изотопного состава этих элементов проблематична. В то же время среди них находится большое число важных в прикладном отношении элементов, поэтому интересно оценить возможность распространения спектральных методов анализа изотопного состава, а значит и метода изотопного разбавления на эту часть Периодической системы. Такая оценка должна включать в себя выбор критерия разрешения изотопных линий, учет зависимости разрешения сверхтонкой структуры (с.т.с.) от изотопного состава образца, корректный расчет формы контура изотопных линий. Оценки, выполненные без учета этих обстоятельств, недостаточно достоверны [5].

В связи с тем, что при определении химического состава методом изотопного разбавления яркости сравниваемых линий изотопов целесообразно иметь соизмеримыми [2], то в дальнейшем будем считать их равными. В этом случае в качестве критерия разрешения линий изотопов может служить критерий Релея. Пусть уширение линий обусловлено в равной мере эффектом Допплера и аппаратным уширением. Тогда можно показать, что линии, удовлетворяющие критерию Релея, будут разрешаться и в том случае, когда их концентрация отличается друг от друга до двух раз.

Из 68 элементов средней части Периодической системы по два и более изотопа имеет 51 элемент. Из них для десяти элементов ( $Si$ ,  $S$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $Fe$ ,  $Zr$ ,  $Mo$ ,  $Ag$ ,  $La$ ,  $Hf$ ) мы не имели исчерпывающих данных о с.т.с. спектральных линий. Для оставшихся 41 элемента, для которых, согласно выбранному критерию, изотопный анализ возможен, составлена табл. I, в которой указаны аналитические линии с удобным для выполнения анализа расположением компонент с.т.с. (обширная библиография работ, относящихся к исследованию с.т.с. спектральных линий, содержится в работах [6 - 9]).

Из табл. I следует, что из 41 рассмотренного элемента нет противопоказаний для определения изотопного состава 27 элементов. Наши оценки выполнены для определенных условий (контур линии доплеровский при температуре  $300^{\circ}K$ , аппаратный контур-Эри при коэффициенте отражения 94%, критерий разрешения Релея), которые являются далеко не единственными, поэтому выводы о возможности изотопного анализа элементов средней части таблицы Менделеева, представленные в табл. I, в конкретных условиях могут пересматриваться.

Обсуждались также возможные материалы катода и носителей разряда. Материал катода должен выбираться таким образом, чтобы устранить опасность наложения на аналитическую линию мешающих линий его спектра. Оказалось, что в большинстве случаев хорошо удовлетворяют этому требованию такие вакуумные материалы, как алюминий и медь, а из числа носителей разряда - инертные газы аргон и неон.

Для некоторых элементов вопрос о возможности разрешения изотопических линий и о возможности определения изотопного состава изучался экспериментально. Исследовались с.т.с. предложенных в табл. I аналитических линий шести элементов:  $Ne$  I  $\lambda$  6599 Å,  $Cu$  I  $\lambda$  5782 Å,  $Zn$  II  $\lambda$  5894 Å,  $Nb$  I  $\lambda$  4202 Å,  $Cd$  II  $\lambda$  4415 Å,  $Eul$  I 5765 Å. Кроме того, исследовались с.т.с. линии  $Tl$  I  $\lambda$  5331 Å. При этом медь,

цинк, кадмий, таллий вводились в полный катод в виде металла, рубидий азотнокислый, европий - в виде окиси. Аналитические линии меди, европия и таллия возбуждались в атмосфере аргона, рубидия -

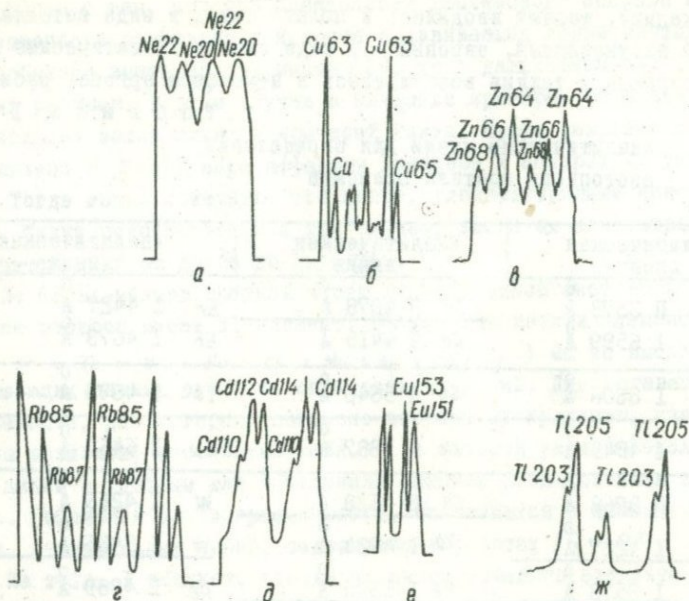
Т а б л и ц а I

Аналитические линии для определения  
изотопного состава элемента

Аналитическая линия		Аналитическая линия		Аналитическая линия	
Ne	П 3378 $\overset{0}{\text{A}}$	<u>Sr</u>	П 4078 $\overset{0}{\text{A}}$	Er	I 4427 $\overset{0}{\text{A}}$
Ne	I 6599 $\overset{0}{\text{A}}$	Cd	П 4415 $\overset{0}{\text{A}}$	Er	I 4673 $\overset{0}{\text{A}}$
Mg	I 8806 $\overset{0}{\text{A}}$	Sb	П 5640 $\overset{0}{\text{A}}$	Yb	I 4673 $\overset{0}{\text{A}}$
Ar	I 4545 $\overset{0}{\text{A}}$	Xe	П 7887 $\overset{0}{\text{A}}$	Lu	П 6463 $\overset{0}{\text{A}}$
Ca	П 3968 $\overset{0}{\text{A}}$	<u>Ce</u>	П 4628 $\overset{0}{\text{A}}$	W	I 4269 $\overset{0}{\text{A}}$
Ca	I 4227 $\overset{0}{\text{A}}$	Nd	I 4924 $\overset{0}{\text{A}}$	W	I 5435 $\overset{0}{\text{A}}$
Ni	I 3573 $\overset{0}{\text{A}}$	Nd	I 5526 $\overset{0}{\text{A}}$	Re	I 4889 $\overset{0}{\text{A}}$
Cu	I 5782 $\overset{0}{\text{A}}$	Sm	5321 $\overset{0}{\text{A}}$	Re	I 5275 $\overset{0}{\text{A}}$
Zn	П 7479 $\overset{0}{\text{A}}$	Eu	I 5765 $\overset{0}{\text{A}}$	Os	I 4361 $\overset{0}{\text{A}}$
Zn	П 5894 $\overset{0}{\text{A}}$	Gd	I 4092 $\overset{0}{\text{A}}$	Ir	I 4116 $\overset{0}{\text{A}}$
Ca	I 6456 $\overset{0}{\text{A}}$	Dy	I 6257 $\overset{0}{\text{A}}$	Pt	I 5369 $\overset{0}{\text{A}}$
Rb	I 4202 $\overset{0}{\text{A}}$			Pt	I 6026 $\overset{0}{\text{A}}$

в атмосфере неона, а цинка и кадмия - в гелии. Материалом полого катода служил технический алюминий. При возбуждении Ne, Cu, Rb, Cd, Tl сила разрядного тока составляла 2-20 ма, при возбуждении Eu и Zn достигала 60 ма. Коэффициент отражения зеркал интерферометра равнялся 86-90%. В качестве приемника излучения служил фотоумножитель ФЭУ-64.

Регистраграммы с.т.с. исследованных линий приведены на рисунке. Для некоторых элементов полученные регистраграммы были использованы в целях определения изотопного состава исследованных образцов. Переход от измеренных яркостей изотопических компонент к концентрациям изотопов осуществлялся безэталоном методом [10-12].



Регистрограммы с.т.с. спектральных линий:

а -  $Ne$  I  $\lambda$  6599 Å; б -  $Cu$  I  $\lambda$  5782 Å; в -  $Zn$  II  $\lambda$  5894 Å;  
 г -  $Rb$  I  $\lambda$  4202 Å; д -  $Cd$  II  $\lambda$  4415 Å; е -  $Eu$  I  $\lambda$  5765 Å; ж -  $Tl$  I  $\lambda$  5881 Å.

Таблица 2

Сравнение результатов определения изотопного состава спектральным и масс-спектрометрическим методами

Изотоп	Концентрация изотопа, %	
	Масс-спектрометрический метод	Спектральный метод
$Ne$ 20	50,0	49,3
$Ne$ 22	50,0	50,7
$Cu$ 63	68,9	68,3
$Cu$ 65	31,1	31,7
$Rb$ 85	72,2	72,8
$Rb$ 87	27,8	27,2
$Eu$ 151	47,8	47,7
$Eu$ 153	52,2	52,3
$Tl$ 203	29,5	29,4
$Tl$ 205	70,5	70,6

Из табл.2 следует, что результаты спектральных и масс-спектрометрических определений отличаются друг от друга на величину 2% (относительных). Результаты, представленные на рисунке и в табл. 2, являются подтверждением выводов, содержащихся в табл.1, о возможности изотопного спектрального анализа элементов средней части Периодической системы.

Таким образом, можно утверждать, что в настоящее время нет противопоказаний для спектрального анализа большинства элементов методом изотопного разбавления.

### Л и т е р а т у р а

1. Александрук В.М. и др.—Геохимия, 1967, № 5.
2. Александрук В.М., Жиглинский А.Г., Хлопина Т.Н. — Ж. аналит. химии, 1967, т.22.
3. Иванов Н.П. — В кн.: Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т.2. Львов, 1958.
4. Борисов В.П., Немец В.М., Петров А.А. — Ж. прикл. спектроскопии, 1967, т.7.
5. Мосичев В.И. Разработка методов эмиссионного спектрального анализа изотопного состава для контроля технологических процессов в изотопной промышленности. Автореф. канд.дисс., ЛГУ, 1966.
6. Стриганов А.Р., Донцов Ю.Н. — Успехи физ. наук, 1955, т.55.
7. Головин А.Ф., Стриганов А.Р. — Успехи физ. наук, 1967, т.93, вып.1.
8. Stacey D.N. — Report on Progress Physics, 1966, vol.29.
9. Калитеевский Н.И., Чайка М.П. — ДАН СССР, 1959, т.126, № 157.
10. Зайдель А.Н., Жиглинский А.Г., Чайка М.П. — Чехословацкий физический журнал, 1958, т.8.
11. Жиглинский А.Г., Фафурина Э.Н. — Ж. прикл. спектроскопии, 1966, т.5.

### ПРИМЕНЕНИЕ ШИРОКОПОЛОСНЫХ ИНТЕРФЕРОМЕТРОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Нгуен Ван Бьу, А.Г.Жиглинский, Э.С.Путилин, Ю.И.Туркин

В последние годы в практике спектрального анализа успешно применяются источники света низкого давления (полый катод, высокочастотный разряд и др.), излучающие очень узкие линии. Разрешающая способность спектральной аппаратуры, пригодной для реализации аналитических возможностей этих источников, должна составлять  $10^5 - 10^6$ . Такая разрешающая сила обычно не реализуется в спектроаналитических установках, а при использовании интерферометра Фаб-

ри-Перо, скрещенного со спектральным прибором средней дисперсии, достигается легко. Ряд авторов применял ранее интерферометр Фабри-Перо для целей спектрального анализа [1-4], оказалось, что его применение бывает целесообразно также и с такими источниками, как пламя и дуга.

Обычное возражение против использования интерферометра Фабри-Перо в спектральном анализе основывается на сравнительно малой рабочей области спектра интерферометров с диэлектрическими четвертьволновыми зеркалами. Металлические же и металл-диэлектрические покрытия обладают значительно большим поглощением.

Мы попытались получить диэлектрические отражатели, пригодные для работы в широкой области спектра, комбинируя два или три четвертьволновых зеркала на одной подложке. Эти зеркала изготовлялись таким образом, чтобы спектральная область пропускания одного зеркала совпадала с областью наибольшего отражения другого. При подобной комбинации полос пропускания взаимодействие четвертьволновых зеркал должно быть мало. Действительно, в той области спектра, где отражает одно зеркало - не отражает другое, и наоборот. Поэтому можно ожидать, что кривая спектрального пропускания такого отражателя должна определяться как результат перемножения кривых пропускания составляющих его зеркал, т.е. результирующая область малого пропускания (большого отражения) должна расширяться.

Для проверки высказанного предположения был изготовлен ряд двух- и трехзеркальных систем. Кривые отражения полученных отражателей приведены на рис. 1, из которого видно, что можно построить интерферометры, пригодные для работы во всей видимой области спектра. Нет противопоказаний для распространения изложенного способа на изготовление широкополосных интерферометров для ультрафиолетовой области спектра. Поглощение широкополосных зеркал составляет 0,5 - 0,8%. При эксплуатации зеркал в течение двух лет их свойства менялись незначительно.

Ранее [4] было показано, что применение интерферометра Фабри-Перо позволяет устранить влияние мешающих линий и увеличить относительную чувствительность анализа. В излагаемой работе изучалось изменение точности анализа при применении интерферометра. Определялся стронций и вольфрам в кварцевом песке с помощью известных методик [5-6]. Каждый образец анализировался 10 раз на установке со спектральным прибором ИСП-30 (ширина щели равнялась

0,04 мм) и столько же раз на том же спектрографе, скрещенном с интерферометром (расстояние между зеркалами 0,5 мм). Коэффициент отражения зеркал последнего равнялся 85%. По результатам анализов составлена таблица. Прочерки в таблице соответствуют случаям, когда линия при малых концентрациях анализируемого элемента теряется в фоне, и анализ без интерферометра становится невозможен. Из таблицы следует, что при заданной концентрации с интерферометром можно получить в несколько раз большую точность.

Элемент	Концентрация, %	Относительная квадратичная ошибка анализа, %	
		Анализ без интерферометра	Анализ с интерферометром
W	$1 \cdot 10^{-4}$	-	22
	$1 \cdot 10^{-3}$	35	15
	$3 \cdot 10^{-2}$	20	10
	$1 \cdot 10^{-2}$	6	5
Sr	$1 \cdot 10^{-5}$	-	12
	$1 \cdot 10^{-4}$	-	7
	$3 \cdot 10^{-4}$	30	6
	$1 \cdot 10^{-3}$	15	5
	$1 \cdot 10^{-2}$	8	5

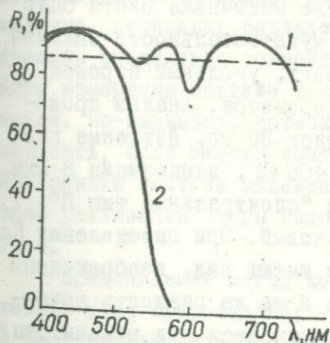


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения  $R$  диэлектрических отражателей от длины волны: 1 - двухзеркальный широкополосный отражатель; 2 - четвертьволновое зеркало.

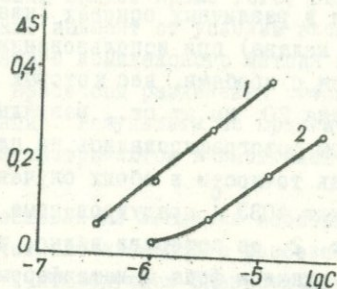


Рис. 2. Градуировочные графики для определения галлия, полученные с полым катодом и с интерферометром (1), без интерферометра (2).

При интенсивности линии меньше интенсивности фона и работе в области нормальных почернений увеличение воспроизводимости определений должно происходить в

$$N_{эфф} = \sqrt{\frac{(S_{\phi})_{без\ интерф.}}{H}} \cdot \left(\frac{S_{\phi}}{H}\right)_{с\ интерф.} \text{ раз.}$$

Здесь  $N_{эфф}$  - эффективное число интерферирующих пучков;  $S_{\phi}$  - почернение фона;  $H$  - высота фотометрируемого участка.

Из оценки членов полученной формулы следует, что основное увеличение точности происходит за счет сомножителя  $N_{эфф}$ . Для современных интерферометров  $N_{эфф} = 10 \div 50$ . Эти выводы относятся к малым концентрациям элемента. При больших концентрациях, когда линия становится ярче фона, точности в обоих случаях становятся соизмеримыми друг с другом. При этом применение интерферометра нецелесообразно.

Применявшийся интерферометр по нашим расчетам должен иметь пропускание в максимуме интерференционных полос примерно 80%, поэтому наблюдавшееся при его постановке резкое уменьшение сплошного и молекулярного фона, а также устранение мешающих линий должно было приводить к возрастанию не только относительной, но и абсолютной чувствительности анализа. На той же спектральной установке с полым катодом в качестве источника света было экспериментально определено изменение чувствительности анализа галлия в различных основах (кварц, гранит, угольный порошок, окись железа) при использовании интерферометра. Анализ производился с пробами, вес которых составляет 30 мг. Давление газа носителя 20 мм рт.ст., разрядный ток 400 ма, экспозиция 8 мин. Спектры фотографировались на пластинки "спектральные тип П". Уровень точности в обоих случаях одинаковый. При определении Ca на линии 4033 Å градуировочные графики имеют вид, изображенный на рис. 2, из которого видно, что одна и та же разность почернений линии и фона с интерферометром получается при концентрациях на порядок меньших чем без интерферометра. Почернение линейчатого спектра при постановке интерферометра практически не изменялось, поэтому можно утверждать, что абсолютная чувствительность тоже растет не менее чем на порядок.

1. Собо́тович Э.В. и др.—Изв. АН СССР, серия физ., 1963, № 10.
2. Беляев Ю.И., Иванцов Л.М. — В кн.: Проблема повышения точности, правильности и чувствительности эмиссионного спектрального анализа, I. Московский ДНТП, 1964.
3. Александрук В.М., Жиглинский А.Г., Хлопина Т.Н. — Ж.аналит. химии, 1967, № 6.
4. Нгуен Ван Бьу, Жиглинский А.Г., Туркин Ю.И. — Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т.9.
5. Катченков С.М. Спектральный анализ горных пород. Л., "Недра", 1964.
6. Боровик-Романова Т.Ф. и др. Спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Изд-во АН СССР, 1962.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ  
И МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ

А.Б.Игнатов, В.М.Немец, А.А.Петров, Б.А.Шабдукаримов

Сочетание разделения анализируемой смеси газов и измерения состава выделенных фракций в едином аналитическом методе не всегда приводит к желаемому повышению чувствительности и точности анализа, поскольку разделение практически всегда не полное, а степень разделения зависит от условий опыта. Кроме того, результаты измерения состава фракций также зависят от условий эксперимента. По-видимому, возможности такого комплексного метода можно повысить, если ввести контроль за процессом разделения смеси и измерением состава выделенных фракций. Результаты по практической реализации этого положения рассматриваются в настоящей работе.

Предлагаемый метод контроля основан на введении изотопной метки, т.е. представляет собой сочетание изотопного разбавления с разделением анализируемой смеси и последующим спектральным анализом изотопного состава разделенных фракций.

Была решена задача повышения чувствительности спектрально-изотопного метода определения водорода, азота и кислорода в смесях, содержащих  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  и He. Анализ в целом включает в себя следующие основные моменты.

1. Изотопное разбавление. Для осуществления контроля в анализируемую смесь вводились изотопные метки определяемых элементов ( $D$ ,  $O^{18}$  и  $N^{15}$ ). Разбавление проводилось на вакуумной установке в соответствии с правилами эталонирования газовых проб.

Экспериментально определялась величина относительной концентрации изотопов в разделенных фракциях ( $SN_2^{14}/SN_2^{15}$ ,  $SN_2/SD_2$ ,  $Co^{16}/Co^{18}$ ), которая затем использовалась для расчета концентрации определяемого элемента по обычным формулам изотопного разбавления [1 - 3].

2. Разделение смеси. Разделение определяемых элементов проводилось либо диффузионным методом (диффузия водорода через палладиевый фильтр), либо сожжением на платине или палладию с последующим вымораживанием высококипящих компонентов (выделение водорода и кислорода). Объемы реакционных сосудов см. в табл. 3; максимальные давления разделяемой смеси составляли 500-600 мм рт.ст.

3. Измерение изотопного состава. Изотопный состав элементов определялся с помощью градуировочных графиков (рис. 1) по измеренным значениям относительной интенсивности компонент изотопной структуры в спектре излучения в.ч. разряда (табл. 1).

Разряд возбуждался с помощью в.ч. генератора ВГ-5 в кварцевой, закрытой с одного конца, разрядной трубке, диаметром примерно 1 мм, непосредственно сочлененной с ртутным компрессором.

Регистрация спектра осуществлялась сканирующим фотоэлектрическим фотометром.

Т а б л и ц а 1

Линии и полосы, используемые для спектроскопического определения изотопного состава

Определяемый элемент	Аналитическая линия или полоса	$\lambda$ (А)
Водород	$H_{\beta}$	4861
Азот	II положит. система	3159
Кислород	Система Ангстрема CO	5198

График для определения изотопного состава кислорода смещен относительно начала координат из-за неточного учета переложения аналитических полос CO. Положение градуировочных графиков для определения изотопного состава водорода в газообразном водороде и в

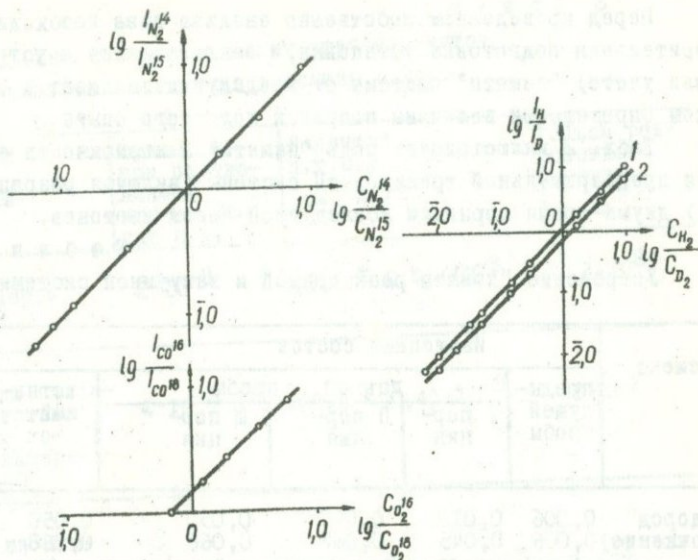


Рис. 1. Градуировочные графики для определения изотопного состава ( $P = 5-6$  мм рт.ст.):  
 1 - смесь  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $HDO$ ; 2 - смесь  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $HDO$ .

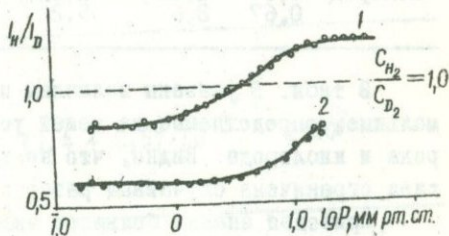


Рис. 2. Зависимость величины  $I_H / I_D$  от давления:

1 - смесь  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $HDO$ ; 2 - смесь  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $HDO$ .

парах воды различно и зависит от условий возбуждения, в первую очередь - давления в трубке (рис. 2). Эта зависимость объясняется наличием изотопных эффектов в обменно-рекомбинационных процессах. С учетом зависимости  $I_H / I_D$  от давления определение  $CH_2 / CD_2$  можно проводить и без градуировочного графика.

Перед проведением собственно анализа газа необходима предварительная подготовка установки, заключающаяся в устранении (или учете) "памяти" системы от предыдущих анализов и периодическом определении величины поправки холостого опыта.

Табл. 2 иллюстрирует роль "памяти" и возможность ее устранения предварительной тренировкой системы (включая разрядную трубку) двумя-тремя порциями исследуемой смеси изотопов.

Т а б л и ц а 2

Устранение "памяти" реакционной и вакуумной системы

Элемент	Изотопный состав				истинный	Кол-во изотопов в каждой порции, см <sup>3</sup> при н.у.
	предыдущей пробы	данной пробы				
		I порция	II порция	III порция		
Водород (сожжение)	0,006	0,013	0,040	0,050	0,050 0,068	0,40 0,42
	0,006	0,045	0,063	0,068		
Водород (диффузия)	0,006	0,014	0,019	0,021	0,020 0,035	0,36 0,40
	0,006	0,027	0,032	0,034		
Азот	0,053	0,073	0,081	0,083	0,080 0,15	0,02 0,04
	0,053	0,09	0,13	0,15		
Кислород	0,67	1,12	1,34	1,40	1,35 5,7	0,03 0,10
	0,67	3,6	5,2	5,7		

В табл. 3 указаны величины поправок холостого опыта и минимальные, определяемые на нашей установке, количества азота, водорода и кислорода. Видно, что во всех случаях чувствительность анализа ограничена случайным разбросом поправки холостого опыта.

Приведен анализ большого числа эталонных смесей. Расхождение между введенными и измеренными (не минимальными) количествами определяемого элемента составляет в среднем 6 отн. % для водорода, 9 - для азота и 12 - для кислорода и носит случайный характер. За минимальные приняты те концентрации, которые измеряются с ошибкой единичного определения около 30 отн. %.

В табл. 4 приведены сравнительные данные по чувствительности анализа спектрально-изотопным методом без разделения смеси и с разделением ее. Как видно, чувствительность в последнем случае выше на 2 - 3 порядка, что вполне оправдывает предлагаемую методику.

Таблица 3

Минимальные, измеряемые количества элементов  
и результаты измерения величины п.х.о.

Определяемый элемент; метод отделения	Минимальное определяемое кол-во, см <sup>3</sup> при н.у.	Величина п.х.о., см <sup>3</sup> н.у.	Объем реакционного сосуда, см <sup>3</sup>
Водород (диффузия через палладиевый капилляр)	$2 \cdot 10^{-3}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^3$
Водород (сжигание на платине в присутствии кислорода с последующим вымораживанием H <sub>2</sub> O)	$4 \cdot 10^{-3}$	$(8,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^3$
Водород (сжигание на палладиевом капилляре в присутствии кислорода с последующим вымораживанием H <sub>2</sub> O)	$5 \cdot 10^{-3}$	$(14,3 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^3$
Азот (при диффузионном отделении водорода)	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$(0,4 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^3$
Кислород (уравнивание с CO <sub>2</sub> на разогретой платине с последующим вымораживанием CO <sub>2</sub> )	$3 \cdot 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^2$

Исследования возможности дальнейшего повышения чувствительности и универсальности метода, по-видимому, следует проводить в направлении снижения роли "памяти", уменьшения величины разброса поправки холостого опыта, распространения метода на более широкий круг газовых смесей.

Сравнительные характеристики спектрально-изотопного метода с применением разделения и без разделения смеси

Определяемый элемент	Минимальное содержание элемента, определяемое спектрально-изотопным методом, об.%	
	с разделением	без разделения
Водород	$(2 \div 4) \cdot 10^{-4}$	$10^{-1}$
Кислород	$(4 \div 7) \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Азот	$(3 \div 5) \cdot 10^{-5}$	

## Л и т е р а т у р а

1. Зайдель А.Н., Немец В.М., Петров А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т.2.
2. Немец В.М., Петров А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1966, т.4.
3. Борисов В.П., Немец В.М., Петров А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1967, т.7.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И ПАРОВ ВОДЫ  
В АРГОНЕ И ГЕЛИИ В ПОТОКЕ ГАЗА  
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

О.П.Бочкова, Л.Е.Гардашников, Ю.И.Туркин

Разработана методика эмиссионного спектрального определения микроконцентраций кислорода и паров воды в бинарных смесях с аргонном или гелием в потоке газа при атмосферном давлении.

Диапазон определяемых концентраций кислорода от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $10^{-1}\%$  по объему, паров воды от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-1}\%$  по объему. Коэффициент вариации анализов при десяти определениях не превышает 10%.

Источником света для анализа был безэлектродный разряд в кварцевом капилляре диаметром 1 мм и длиной 100 мм. Возбуждение разряда в аргоне и гелии при атмосферном давлении осуществляли с помощью генераторов как на частоте 6 мгц, так и на частоте 10 кгц [1]. Могут быть использованы генераторы типа ВГ, выпускаемые мастерскими НИФИ ЛГУ (Ленинград), причем поджиг разряда в этом случае должен производиться от трансформатора Тесла [2].

Содержание паров воды определяли по интенсивности полосы гидроксила для  $\text{OH } \lambda = 306 \text{ нм}$ , содержание кислорода – по интенсивностям линий для  $\text{O } \lambda = 777$  и для  $\text{O } \lambda = 844 \text{ нм}$ . Для регистрации излучения применяли фотоумножители ФЭУ-39 в ультрафиолетовой и ФЭУ-51 в инфракрасной области спектра. Измерения фототоков производили регистрирующим прибором ЭППВ-60МЗ. В качестве спектрального прибора использован спектрограф типа ДФС-3 с приставкой для фотовольтрической регистрации.

Для эталонных смесей при определении кислорода и паров воды при построении градуировочных графиков (рис. 1 и рис. 2) применяли газы аргон (МРТУ-6-02-337-66) и гелий (МРТУ-51-77-66) высокой частоты.

Для составления газовых смесей в поток вводили количества

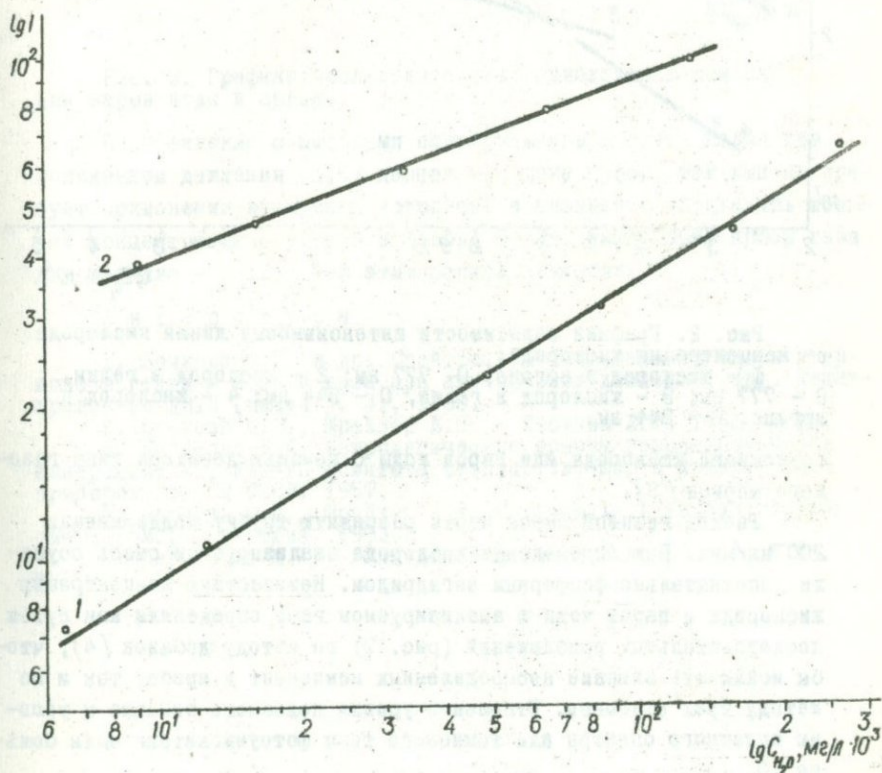


Рис. 1. Графики зависимости интенсивности от полосы  $\text{OH}-306 \text{ нм}$  от концентраций паров воды:

1 - в аргоне; 2 - в гелии.

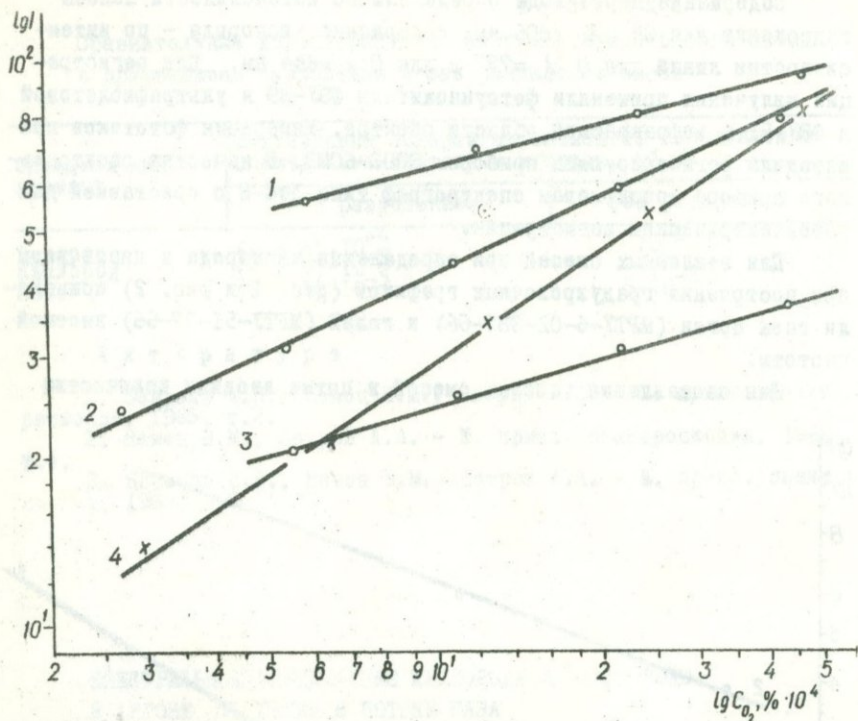


Рис. 2. Графики зависимости интенсивности линий кислорода от концентрации кислорода:

1 - кислород в аргоне,  $\lambda = 777$  нм; 2 - кислород в гелии,  $\lambda = 777$  нм; 3 - кислород в гелии,  $\lambda = 344$  нм; 4 - кислород в аргоне,  $\lambda = 344$  нм.

осушенного кислорода или паров воды с помощью дозатора типа газового шприца [3].

Расход газовой смеси через разрядную трубку поддерживали 200 мл/мин. При определении кислорода анализируемую смесь осушали дополнительно фосфорным ангидридом. Неизвестную концентрацию кислорода и паров воды в анализируемом газе определяли как путем последовательных приближений (рис. 3) по методу добавок [4], чтобы исключить влияние неопределенных компонент в пробе, так и по методу трех эталонов. Отношения уровня полезного сигнала к уровню сплошного спектра или темнового тока фотоумножителя были больше 10.

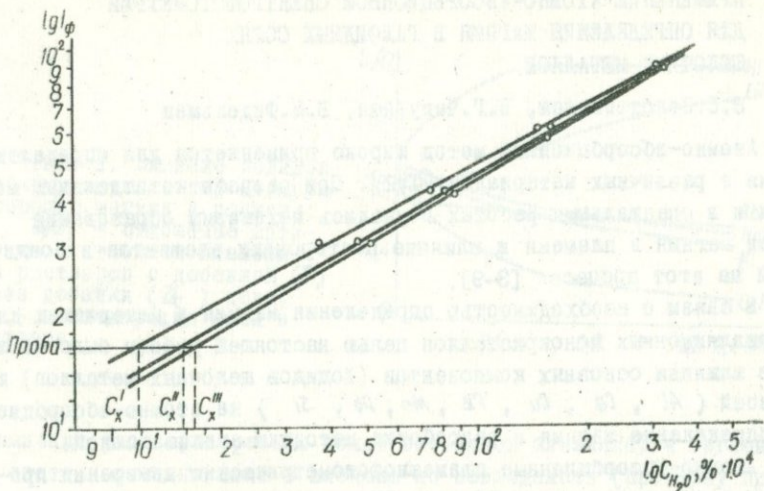


Рис. 3. Графики последовательных приближений при определении паров воды в аргоне.

По сравнению с методами спектрального анализа газов при пониженном давлении [5,6] данная методика проще, так как не требует применения вакуумных устройств и позволяет определять меньшие концентрации примесей в пробе. Необходимый объем пробы газа для анализа - I литр при атмосферном давлении.

#### Л и т е р а т у р а

1. Бочкова О.П. и др. Спектральное определение азота в аргоне и гелии в потоке газа при атмосферном давлении. Изд. Ленинградского ДНТИ (плакат). Л., 1968.
2. Бочкова О.П., Шрейдер Е.Я. - Вестник ЛГУ, 1956, № 16.
3. Коллеров Д.К. Метрологические основы газоаналитических измерений. М., Изд-во Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при СМ СССР, 1957.
4. Бочкова О.П., Шрейдер Е.Я. Спектральный анализ газовых смесей. М., Физматгиз, 1963.
5. Черминова Ж.П. - Заводская лаборатория, 1967, т. XXXIII, № 9.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ В ГАЛОИДНЫХ СОЛЯХ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э.С.Золотовицкая, В.Г.Чепурная, Б.М.Фидельман

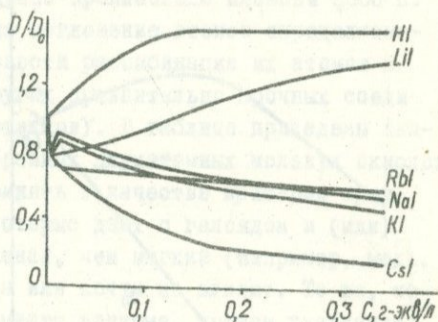
Атомно-абсорбционный метод широко применяется для определения магния в различных материалах [1,2]. При разработке отдельных методик и в специальных работах изучались механизмы образования атомов магния в пламени и влияние посторонних элементов и соединений на этот процесс [3-9].

В связи с необходимостью определения магния в материалах для стинтилляционных монокристаллов целью настоящей работы было исследование влияния основных компонентов (йодидов щелочных металлов) и примесей ( $Al$ ,  $Ca$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Pb$ ,  $Si$ ) на атомно-абсорбционное определение магния и разработка методики анализа солей.

Атомно-абсорбционные пламеннотометрические измерения проводили с помощью прибора "Спектр-1" для линии магния 285,2 нм [10]. Источником излучения служила лампа с полым катодом. Пламя - воздушнопропановое. Горелка металлическая, длина поглощающего слоя 12 см. Приемник излучения - ФЭУ-39А. Регистратор сигнала ФЭУ - электронный самопишущий потенциометр ПСР1-09.

Для исследования влияния йодидов щелочных металлов на поглощение магния проводили измерения оптических плотностей пламени для растворов, содержащих одну и ту же концентрацию магния (например, 1 мкг/мл) и различные добавки солей (0 - 0,4 г-экв/л). Подобные измерения провели для растворов  $HJ$ , чтобы проверить влияние йодида на магний. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что поглощение магния возрастает в присутствии избытка  $LiJ$  и заметно уменьшается в присутствии остальных солей по ряду  $NaJ$ ,  $RbJ$ ,  $KJ$ ,  $CsJ$ . Такая же последовательность наблюдается и в расположении калибровочных графиков зависимости  $D$  от  $C_{Mg}$ , полученных для 2%-ных растворов этих солей. Влияние макрокомпонента на поглощение микропримеси обычно проявляется в изменении физических свойств раствора, скорости испарения твердых частиц, а также в неселективном поглощении света частицами соли или ее парами. Сопоставление полученных результатов с температурами кипения и другими свойствами исследуемых йодидов показало, что на поглощение магния главным образом влияет характер испарения основного вещества и природа его частиц. Физические свойства и скорость

Рис. 1. Влияние йодидов щелочных металлов на атомную абсорбцию магния в пламени:  $D/D_0$  - отношение оптических плотностей пламени для растворов с добавкой ( $D$ ) и без добавки ( $D_0$ ) соли;  $C$  - концентрация соли в растворе.



распыления растворов разных солей оказались близкими, а поглощения света частицами соли в пламени не наблюдалось (проверку проводили в области, близкой к линии магния - 285,2 нм).

Для исследования влияния обычно присутствующих в щелочно-галогидных солях примесей на оптическую плотность пламени, содержащего магний, фотометрировали растворы с определенным содержанием магния (I или 0,1 мкг/мл) и различными добавками каждого из элементов. Такие измерения провели для всех элементов в присутствии основы и без нее. На рис. 2,а и 2,б приведены обобщенные результаты, которые свидетельствуют о том, что все элементы в той или иной степени влияют на абсорбцию магния, а основные компоненты не изменяют характер влияния примесей.

Для объяснения действия посторонних элементов на абсорбцию определяемого обычно рассматривают реакции, ведущие к образованию атомного пара, и взаимодействие посторонних атомов, молекул, радикалов с определяемым элементом или его соединениями. Основными в пламени являются реакции гидролиза и термической диссоциации солей, а также рекомбинации свободных атомов с атомами и радикалами, присутствующими в газах пламени. Если предположить, что в течение короткого времени в пламени устанавливается равновесие между исходными и конечными продуктами реакций, то для такой системы при данной температуре можно рассчитать изменение изобарно-изотермического (термодинамического) потенциала  $\Delta Z$  и по его знаку и абсолютной величине судить о возможности протекания данной реакции [11,12]. Полученные значения  $\Delta Z$  для реакций галогенидов магния и других элементов показали, что в отсутствии посто-

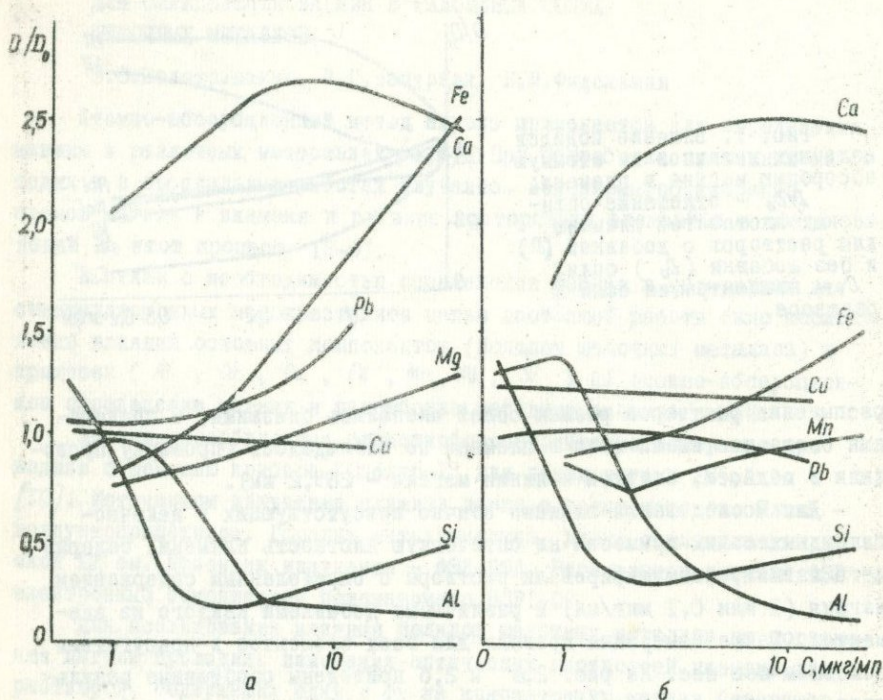
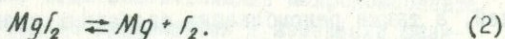
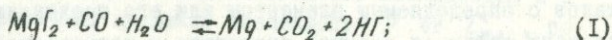


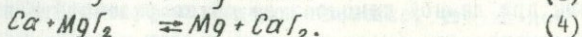
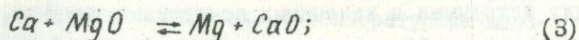
Рис. 2. Влияние различных элементов на атомную абсорбцию магния в пламени:

а - водные растворы; б - 2%-ные растворы Йодида натрия.

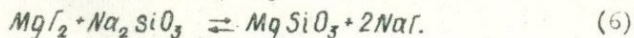
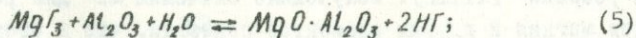
ронных элементов основным источником атомов магния в низкотемпературном пламени являются следующие реакции:



В присутствии кальция содержание магния увеличивается за счет реакций



Al и Si уменьшают содержание магния вследствие протекания реакций



Принимаем, что температура воздушно-пропанового пламени  $2000^{\circ}\text{K}$ . О влиянии различных элементов на поглощение атомов определяемого можно судить также по вероятности рекомбинации их атомов с образованием кислородных или других сравнительно прочных соединений (например, галогенидов металлов). В таблице приведены значения теплот образования газообразных двухатомных молекул окислов и галогенидов, которые можно принять в качестве критерия прочности. Вероятно, те элементы, которые дают с галогидом и (или) кислородом менее прочные соединения, чем магний (например, медь, свинец), на его абсорбцию совсем или почти не влияют. Те же, которые дают более прочные — оказывают влияние, причем увеличивая или уменьшая его поглощение в зависимости от того, идет ли реакция обмена с освобождением атомов магния (как в случае  $\text{Ca}$ ) или магний дает тугоплавкое соединение (в случае  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ). Эти пред-

Теплоты образования газообразных окислов  
и галогенидов некоторых элементов [13]

Элемент	в $\text{H}_{298}$ , ккал/моль		
	окисел	хлорид	йодид
<i>Si</i>	-22	-	-
<i>Al</i>	-39	-12	+14
<i>Ca</i>	-14	-	-43
<i>La</i>	-30	-60	-
<i>Sr</i>	-14	-65	-49
<i>Mg</i>	-7 (+4)	-26(+1)	-39
<i>Fe</i>	разл.	-	-
<i>Mn</i>	разл.	-	-
<i>Pb</i>	разл.	+3	+25
<i>Cu</i>	разл.	-	-
<i>Li</i>	-20	-47	-19

положения хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании влияния различных элементов на атомно-абсорбционное определение магния с применением высокотемпературных пламен [6, 7], а также объясняют влияние лития на поглощение магния. Ясным становится исключение влияния на абсорбцию магния алюминия и кремния с помощью конкурирующих элементов — кальция, стронция, лантана [5-7]. Для исключения погрешностей в результатах определения магния за счет посторонних элементов иногда применяют органические реагенты (окислы, трилон Б и др.) [5-7, 9]. В низкотемпературном пламени реакция диссоциации окиси магния маловероятна, поэтому эти реагенты изменяют абсорбцию незначительно.

При анализе особо чистых йодидов щелочных металлов авторами настоящей работы было проверено действие оксина, трилона Б, лимонной и щавелевой кислот. Установлено, что с помощью этих комплексообразователей влияние кальция, алюминия, кремния устранить невозможно. В то же время 100-кратный избыток кальция по отношению к магнию, содержание которого обычно до  $10^{-3}\%$ , полностью устраняет влияние других примесей. В случае больших содержаний  $Ca$ ,  $Al$ ,  $Si$  (более  $5 \cdot 10^{-3}\%$ ), что не характерно для препаратов высокой чистоты, необходимо увеличить концентрацию кальция или проводить определение методом добавок.

Определение магния проводят по калибровочному графику зависимости  $D$  от  $C_{Mg}$ , построенному по эталонам. Содержание магния в эталонах изменяется от 0,01 до 1,0 мкг/мл раствора. В эталонные и анализируемые растворы вводят кальций так, чтобы его содержание составляло 20 мкг/мл.

Оценку точности метода проводили по результатам определения известных добавок магния в растворы йодидов натрия. Установлено, что коэффициент вариации изменяется от 15 до 6% при изменении содержания магния от  $(0,2-5,0) \cdot 10^{-11}\%$  до  $(0,5-5,0) \cdot 10^{-3}\%$  к соли.

#### Л и т е р а т у р а

1. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный анализ. М., "Наука", 1966.
2. Slavin W. - Appl. Spectroscopy, 1966, vol. 20.
3. Firman R.J. - Spectrochim. Acta, 1965, vol.21.
4. Allan J.E. - Analyst, 1958, vol.83.
5. Halls D.J., Townsheng A. - Anal.chim.Acta, 1966, vol.36.
6. Ramakrishna T.V., Robinson J.W., West P.W. - Anal.chim. Acta, 1968 vol.36.
7. Ramakrishna T.V., West P.W., Robinson J.W. - Anal.chim. Acta, 1968, vol.40.
8. Robinson J.W., Kevan G.J. - Anal.chim.Acta, 1963, vol.28.
9. Rubeška J., Moldan B. - Anal.chim. Acta, 1967, vol.37.
10. Гинзбург В.Л., Лившиц Д.М., Сатарина Г.И. - Ж. аналит. химии, 1964, т.19.
11. Фришберг А.А., Недлер В.В. Спектральный анализ в цветной металлургии. М., Metallurgizdat, 1960.
12. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.
13. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., "Химия", 1968.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ФЕРРОГРАНАТАХ ИТТРИЯ

М.З. Несанелис, Э.С. Золотовицкая, В.К. Шевченко

Искусственные монокристаллы ферроиттриевых гранатов ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) широко применяются в современной радиоэлектронике. При выращивании гранатов возникает опасность вхождения в кристалл компонентов растворителя, а также некоторых элементов, присутствующих в сырье и аппаратуре для выращивания. Для изучения влияния примесей на оптические и электромагнитные свойства кристаллов необходимо было разработать методики определения  $Al$ ,  $B$ ,  $Cu$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Pb$  и  $Si$  в этих монокристаллах.

Определение примесей в редкоземельных феррогранатах в литературе освещено очень мало [1,2]. Спектральное определение микропримесей в соединениях такого типа можно проводить методами фракционной дистилляции в присутствии химически активных веществ [3-6].

В настоящей работе исследовано влияние этих веществ на характер испарения пробы и интенсивности линий  $Al$ ,  $B$ ,  $Cu$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Pb$  и  $Si$  в феррогранате иттрия.

Регистрацию спектров проводили с помощью дифракционного спектрографа СТЭ-1. Для исследования условий испарения примесей использовали смесь окислов железа ( $Fe_2O_3$ ) и иттрия ( $Y_2O_3$ )<sup>I</sup>, взятых в стехиометрическом соотношении. При прямом испарении такой шихты из качалов угольных электродов в дуге переменного тока даже при большой силе тока чувствительность определения оказалась низкой ( $Al$ ,  $B$ ,  $Si$  -  $1 \cdot 10^{-3}\%$ ;  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Pb$  -  $5 \cdot 10^{-4}\%$ ). Для повышения чувствительности использовали добавки  $AgCl$ ,  $NaCl$ , мелкодисперсных порошков фторопласта-4 и графита. Как показано в работах [3-6], в угольной дуге при введении галогенирующих добавок и графита в пробу происходит химическое взаимодействие их с определяемыми примесями.

Оптимальное содержание вводимых в пробу добавок галогенидов составляло 4%, отношение фторопласта, угольного порошка и пробы соответственно 1:5; 1:3. Для создания наиболее благоприятных условий возбуждения атомов в канал верхнего электрода вводили смесь угольного порошка со щелочными галоидами.

Результаты влияния различных добавок на интенсивности спектральных линий определяемых элементов приведены в табл. I, из ко-

<sup>I</sup> Окись железа получена из карбонильного железа особой чистоты. Окись иттрия - квалификации У-000, предварительно прокаленная при 1200°С.

торой видно, что наибольший эффект усиления интенсивности линий получен при введении  $AgCl$  для  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Si$ . Фторирование пробы с помощью фторопласта-4 и восстановление угольным порошком не привели к увеличению интенсивности спектральных линий примесей. Особенность определения бора заключается в том, что в угольной дуге окись бора легко образует с углем тугоплавкий карбид бора, вступающий в химические реакции при температуре выше  $2500^{\circ}C$  [7]. Фториды металлов препятствуют карбидообразованию, разлагаясь при высокой температуре и выделяя элементарный реакционноспособный фтор [8]. Как показали опыты, при введении  $NaF$  или  $LaF_3$  интенсивность линии бора значительно увеличивается. Полученные данные хорошо согласуются с термодинамическими константами определяемых элементов, их окислов, галогенидов (табл. 2) [9, 10], а также значениями изменений изобарно-изотермических потенциалов химических реакций между определяемыми примесями и вводимыми добавками, которые рассчитывались с помощью первого приближения Улиха [11].

Т а б л и ц а I

Влияние различных добавок на интенсивность спектральных линий различных примесей в шихте для ферроиттриевого граната

Определяемый элемент	Аналит. $\sigma$ линий, А	Коэффициент усиления ( $I_p/I_0$ ) <sup>I</sup>					
		$AgCl$	$NaCl$	$NaF$	$LaF_3$	фторопласт I:5	угольн. порошок I:3
Алюминий	3082,15	10	8	-	-	1,2	1,7
Бор	2496,78	1,2	1,2	3	2	1	0,3
Магний	2802,69	9	8	-	-	1,6	2
Марганец	2801,06	20	20	-	-	1	3
Медь	3278,96	-	2	-	-	1	1
Кремний	2881,58	8	7	-	-	1	1,2
Свинец	2838,07	-	5	-	-	1	0,8

<sup>I</sup> Отношение интенсивности линии примеси в присутствии добавок ( $I_p$ ) к интенсивностям без них ( $I_0$ ).

В связи с тем, что интенсивные линии серебра создают значительный фон в области аналитических линий свинца и меди, для одновременного определения  $Al$ ,  $Cu$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Pb$  и  $Si$  был выбран  $NaCl$ .

На рисунке представлены кривые испарения  $B$ ,  $Cu$ ,  $Mg$ ,  $Pb$ ,

Т а б л и ц а 2

Температура кипения и значения теплот образования металлов, их окислов, галогенидов [9, 10]

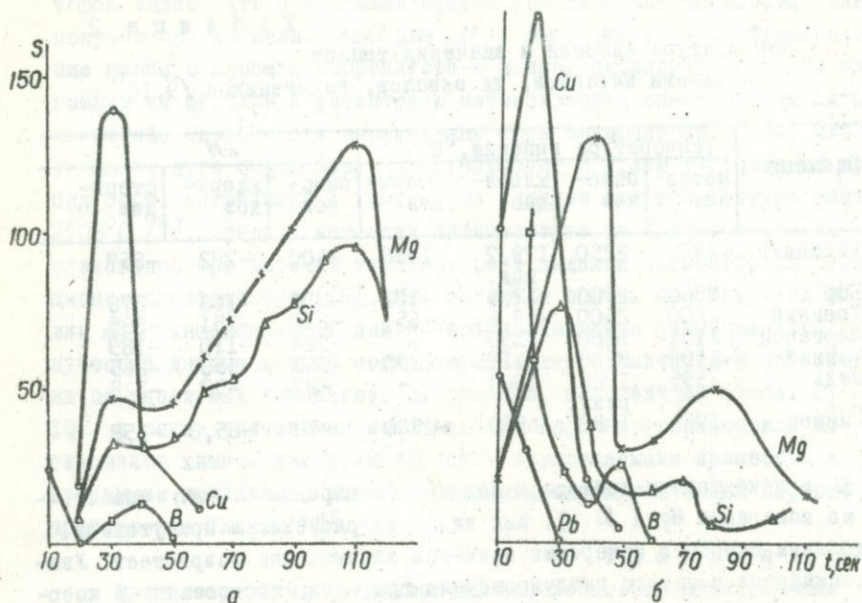
Элемент	Температура кипения, °С				ΔH		
	метал- лов	окис- лов	хлори- дов	фтори- дов	окис- лов	хлори- дов	фтори- дов
Алюминий	~2470	2250	179,7	1256	-400	-282	-357
Бор	3860	2700	вод. 12,5	-101	-302	-103	-273
Кремний	2600	2600	-59,6	-65	-210	-151	-385
Марганец	2151	3100	1190	-	-124	-110	-189
Магний	~1100	3100	1417	~2250	-143	-153	-265
Медь	2595	1026	1000	-	-87	-53	-128
Свинец	1744	разл. 1420	950	~1300	-52	-85,8	-158

Si в присутствии добавок и без них (испарение Al, Mn аналогично испарению Mg и Si). Как видно из рисунка, в присутствии добавок скорость испарения примесей значительно возрастает. Увеличивается и наклон градуировочных графиков, построенных в координатах  $\Delta S - T^{\circ}C$ .

В результате проведенного исследования были установлены оптимальные условия анализа феррограната иттрия. Определение основано на испарении образцов в дуге переменного тока из тонкостенного электрода с каналом глубиной 3 мм и диаметром 4 мм в присутствии  $AgCl$  для определения Al, Mg, Mn, Si;  $NaCl$  - для одновременного определения Al, Cu, Mg, Mn, Pb, Si и  $NaF$  - для определения бора. Канал верхнего электрода, сточенного до диаметра 3 мм на глубину 5 мм с диаметром канала 2 мм, заполняют смесью угольного порошка с 2%  $NaCl$  ( $NaF$ ).

Для построения калибровочных графиков используют следующие аналитические линии:

Al	3082,15	U	- фон;	
B	2496,78	A	- фон;	
Cu	3273,96	U	- фон;	
Mg	2802,69	A	- Fe 2799,15	U
Mn	2798,27	A	- Fe 2799,15	A;
Mn	2801,06	A	- Fe 2799,15	K;
Si	2881,06	A	- Fe 2883,72	A;
Pb	2833,07A		- фон.	



Кривые испарения примесей из шихты ферроиттритиевого граната:  
 а - испарение без добавок; б - в присутствии  $NaCl, NaF$ .

Чувствительность определения при этом увеличилась в 5-10 раз по сравнению с прямым испарением проб и составляет для  $Cu - 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $Mn, Pb - 7 \cdot 10^{-5}$ ;  $B - 1 \cdot 10^{-4}$ ;  $Mg - 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $Al, Si - 5 \cdot 10^{-4}$ %. Чувствительность определения  $Al, Mg, Si$  ограничивается содержанием этих примесей в шихте и вспомогательных материалах. Средняя квадратичная ошибка составляет 15-25 отн.%.

#### Л и т е р а т у р а

1. Дутов А.Г., Лобанов Е.М. - Изв. АН УзССР, серия физ.-мат. наук, 1967, № 1.
2. Борзов В.П., Плющ Г.В., Лукьянова Г.Ф. - В кн.: Тезисы докладов II Межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них в г.Донецке, 6-10 июня, 1968 г. Донецк, 1968.
3. Захария Н.Ф. и др. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Тбилиси, 1968.
4. Дегтярева О.Ф., Пермякова Т.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1967, т.УП, вып.4.
5. Карякин А.В., Павленко Л.И., Лактионова Н.В. - В кн.: Те-

зисы докладов Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Горький, 1968.

6. Фришберг А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1967, т.У1, вып.2.
7. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1962.
8. Schroll E. - Z. analyt. Chem, 1963, vol 198, N 1.
9. Справочник химика, т.11. Л., М., "Химия", 1964.
10. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., "Химия", 1968.
11. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.-Л., Госхимиздат, 1953.

### ОБ УСТРАНЕНИИ МАТРИЧНОГО ЭФФЕКТА ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Н.Ф.Захария, О.П.Турулина

Ранее [1-5] были предложены методы спектрального определения примесей в угольном порошке и высокочистых окислах тугоплавких редких металлов. Оптимизация условий испарения и возбуждения спектров примесей в этих методах основана на применении химических реагентов и спектроскопических буферов. Наиболее высокая чувствительность анализа достигнута при определении элементов, отгоняющихся селективно от матрицы в пламя угольной дуги. В этом случае примеси концентрируются в большей степени в аналитической зоне разряда, с одной стороны, благодаря селективному и ускоренному их выносу в направленном газовом потоке из кратера электрода и, с другой стороны, вследствие повышения электронной концентрации в плазме за счет ионизации буфера [5]. В результате становится возможной оценка концентраций отдельных примесей, начиная от десятых долей микрограмма или  $10^{-6}\%$  при аналитической навеске, равной 50 мг и более.

Матричный эффект обусловлен как первичными процессами, протекающими в электроде, так и вторичными - в плазме дуги. Установлено, что при разных элементах IV и V групп влияние матриц в первом случае неодинаково, что объясняется различием их химических свойств, а во втором - почти не наблюдается вследствие незначительной летучести их окислов. Матричный эффект может быть уменьшен или подавлен в случае применения специфических реагентов, образующих легколетучие соединения с примесями и инертных по отно-

нению к матрице (например,  $AgI$ ). Это служит предпосылкой для нахождения условий определения в разных матрицах некоторых примесных элементов по общим градуировочным графикам, построенным по эталонам на основе одной из них. Изучение этой возможности представляет, кроме теоретического интереса, и практическое значение.

Разработка универсального метода позволила бы значительно упростить решение проблемы эталонирования, которое бывает нередко затруднено, в частности вследствие отсутствия достаточно чистых препаратов матричных элементов. Одновременно при этом облегчается и выбор коллектора для концентрирования примесных элементов в случае химико-спектрального анализа этих матриц. Ниже изложены результаты исследований, проведенных для практической реализации перечисленных возможностей изучаемого метода. Исследованы образцы окислов  $Zr$ ,  $Hf$ ,  $Nb$  и  $Ta$ , в которых присутствовали как примеси  $Ni$ ,  $Cd$ ,  $Ga$ ,  $In$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Bi$ , испаряющиеся селективно из всех матриц в присутствии иодистого серебра.

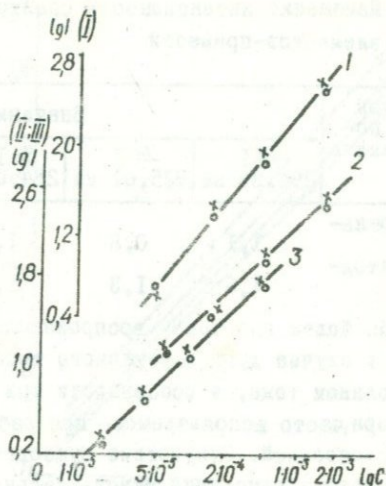
Показано [4], что добавление  $AgI$  способствует ускорению отгонки более трудно летучего олова от перечисленных выше матриц. Другие примеси полностью отгоняются и без реагента, но в присутствии  $AgI$  испарение примесей имеет более направленный характер и сопровождается повышением их концентрации в плазме дуги. Концентрированию свободных атомов примесей в аналитической зоне разряда способствует также буферный эффект, реализуемый при повышенной концентрации свободных атомов серебра в плазме.

Для повышения электронной концентрации в плазме, необходимого для подавления ионизации примесных элементов с низким значением ионизационного потенциала ( $Ga$ ,  $In$ ,  $Ni$ ), в пламя дуги дополнительно вводили натрий, который испарялся независимо в виде  $NaCl$  из кратера противозлектрода.

С целью получения более надежных результатов при разных матрицах примеси добавляли к ним в виде предварительно паспортизированных вспомогательных стандартов на угольном порошке. В камерный электрод помещали 65 мг общей смеси, состоящей из 50 мг окисла (матрицы), 5 мг вспомогательного стандарта и 10 мг  $AgI$ . Было установлено, что небольшая добавка угольного порошка не оказывает неблагоприятного влияния на характер отгонки примесей и на интенсивность их спектральных линий ( $I_n$ ) (рис. 1).

Исследовали эффективность применения дуги постоянного и пере-

Рис. 1. Градуировочные графики определения олова (1), свинца (2) и висмута (3) в двуокиси циркония при наличии (0) и в отсутствие (x) угольного порошка.



менного тока. Нижним электродом (с пробой) в первом случае был обычный угольный стерженек (диаметром 6 мм) с кратером (4 x 7 мм) — анод; во втором случае — электрод рюмочной формы с кратером тех же размеров. Верхний электрод, заточенный на конце конусообразно, имел отверстие (1,8 x 15 мм), которое заполнялось смесью (15:1) угольного порошка и хлористого натрия. Спектры фотографировали при силе тока дуги равной 8 а. В этих условиях за 50 сек (время экспозиции) из всех матриц примесные элементы отгонялись полностью и в пламя дуги поступало около 1 мг  $NaCl$ .

Пользовались спектрографом ДЭС-18 с решеткой 1200 штр/мм. С помощью градуировочных графиков (в координатах  $lg I_n$ ,  $lg C$ ) определяли концентрации примесей от  $5 \cdot 10^{-6}$  или, соответственно от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-4}\%$ .

Изучая интенсивности спектральных линий, полученных при стигматическом отображении источника на щели спектрографа, установили (таблица), что при пользовании дугой постоянного тока, даже в присутствии  $NaCl$ , интенсивность линий элементов с низким потенциалом ионизации ( $Ca$ ,  $In$ ,  $Tl$ ) в прикатодной области больше, чем в центральной и у анода. При возбуждении в дуге переменного тока в присутствии  $NaCl$  не наблюдается увеличения суммарной интенсивности линий в приэлектродных областях. Этим объяс-

Изменение интенсивности спектральных линий  
элементов-примесей

Участок дуги по- стоянного тока	Значения $I_{\rho} I_{\rho}$				
	$Ga I$ 294,36 нм	$In I$ 325,61 нм	$Sn I$ 284,0 нм	$Pb$ 283,31 нм	$Bi$ 306,77 нм
Централь- ный	1,1	0,8	1,1	1,4	0,8
Прикатод- ный	1,6	1,3	1,2	1,6	0,8

няется более высокая воспроизводимость результатов измерения  $I_{\rho}$  в случае дуги переменного тока в сравнении с полученной при постоянном токе, в особенности при однолиновом освещении щели прибора, часто используемой при работе со спектрографами с небольшой светосилой. Отсутствие существенных преимуществ дуги постоянного тока в отношении чувствительности анализа иллюстрируется соответствующими градуировочными графиками (рис. 2), полученными в описанных выше условиях эксперимента.

На рис. 2 отмечается незначительное взаимно параллельное смещение графиков определения  $Sn$ ,  $Ga$  и  $Bi$  при возбуждении спектров в дуге постоянного и переменного тока. Аналогичный эффект был отмечен и для других примесных элементов, а также при всех изучавшихся матрицах.

В последующем изучали матричный эффект при перечисленных окислах и при угольном порошке. Был накоплен соответствующий материал, достаточный для статистической оценки погрешностей, характеризующих анализ отдельных веществ. Коэффициент вариации для отдельных примесных элементов составляет около 15%.

Как видно из рис. 3, при определении галлия смещение графиков при разных матрицах невелико. Оно незначительно, хотя и не однозначно, также и при определении других элементов.

Сравнение полученных результатов с применением  $F$ -критерия показало, что вычисленные дисперсии различаются незначительно при разных матрицах. На основании этого можно было сопоставить соответствующие линии регрессии, пользуясь  $t$ -критерием [6]. Было установлено, что различия значений аналитического параметра, найденные практически при разных матрицах, обусловлены в основном случайными ошибками и не связаны с природой отдельных матриц. Таким образом, была практически подтверждена возможность применения

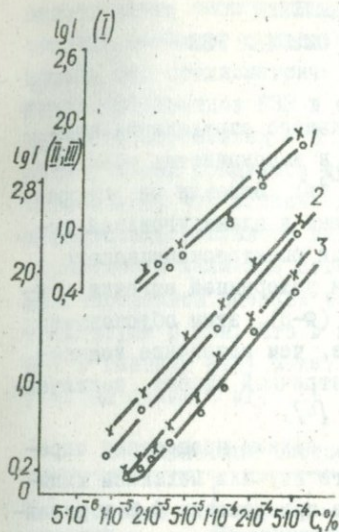


Рис. 2. Градуировочные графики для определения олова (I), галлия (2) и висмута (3) в дуге постоянного (x) и переменного (o) тока.

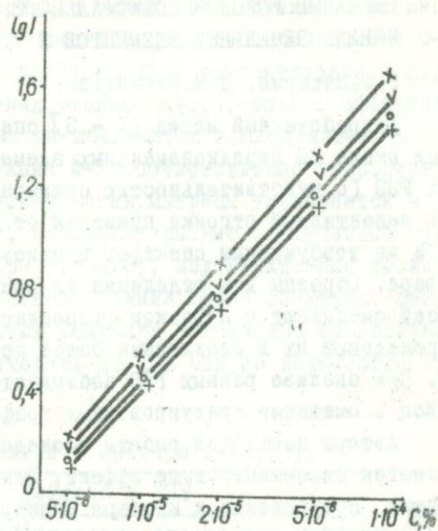


Рис. 3. Градуировочные графики для определения галлия в разных матрицах: в угольном порошке (o),  $ZrO_2$  (v), в  $Nb_2O_5$  (x) и в  $Ta_2O_5$  (+).

общего набора стандартных образцов при анализе тугоплавких окислов, основанном на селективной отгонке примесных элементов в пламе дуги.

### Л и т е р а т у р а

1. Захария Н.Ф., Турулина О.П. — В кн.: Спектральный анализ в цветной металлургии. Труды III Совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии, М., Металлургиздат, 1960.
2. Захария Н.Ф., Назарова Т.Ф., Шегольков С.В. — В кн.: Спектроскопия атомов и молекул. Труды республиканской конференции по атомной спектроскопии и спектральному анализу. К., "Наукова думка", 1969.
3. Захария Н.Ф., Пшетаковская Н.А. — Труды VI Сибирского Совещания по спектроскопии. Томск, 1968.
4. Захария Н.Ф., Назарова Т.Ф. — В кн.: Спектроскопия. Методы и приложения. — Труды IV Сибирского Совещания по спектроскопии. М., "Наука", 1969.
5. Захария Н.Ф., Назарова Т.Ф., Шегольков С.В. — В кн.: Прикладная спектроскопия, т.1. Материалы XVI совещания. М., "Наука", 1969.
6. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.

# ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕРЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЧИСТЫХ ОКИСЛАХ РЗЭ

Н.Ф.Захария, Д.Н.Измайлова

Разработанный метод [1 - 3] спектрального определения примеси около 20 редкоземельных элементов в высокочистых препаратах РЗЭ (с чувствительностью примерно  $10^{-5}\%$ ) основан на ускоренной селективной отгонке примесей от матрицы в пламя угольной дуги и на возбуждении спектров в присутствии спектроскопического буфера. Образцы для отделения от основы и ускоренной отгонки примесей смешивают с порошком фторопласта-3 (Ф-3), этим обусловлено переводение их в соединения более летучие, чем матричное вещество. При анализе разных РЗЭ наблюдается матричный эффект, заключающийся в смещении градуировочных графиков [4].

Авторы настоящей работы исследовали, какими процессами определяется отмеченный выше эффект. Для этого изучали механизм химических превращений в кратере электрода в присутствии Ф-3 и угольного порошка и изменения интенсивности спектральных линий примесных элементов при разных матрицах, обусловленные соответственно первичными или вторичными процессами. Для установления механизма влияния матриц в первичных процессах (в кратере электрода) отождествляли молекулярную форму и определяли количественно содержание соединений РЗЭ в остатках после отгонки продуктов деструкции Ф-3 и примесей методами порошковой рентгенографии и фазового химического анализа. При этом пользовались дифрактометром УРС-50 и с медным излучением и никелевым фильтром. Количественный анализ был основан на различии растворимости идентифицированных соединений РЗЭ в воде ( $TRCl_3$ ), разбавленной азотной ( $TR_2O_3$ ) и концентрированной серной ( $TRF_3$ ,  $TROF$ ) кислотами. Содержание РЗЭ в растворах определяли весовым (оксалатным) методом. Степень отгонки примесей вычисляли на основании соответствующих данных количественного анализа остатков.

Исследовали смеси отдельных РЗЭ и Ф-3 в соотношении 1:1; 1:0,5 и 1:0,25. Ниже иллюстрируются результаты опытов данными, полученными при окислах иттрия и церия (4+), отличающихся в наибольшей степени по химическим свойствам друг от друга.

После отгонки примесей в условиях методики [1] (при температуре 1400 - 1500<sup>0</sup>С в кратере), согласно данным рентгеновского анализа, в остатках преобладают фториды и в подчиненных количествах

присутствуют оксифториды, хлориды и окислы РЗЭ. Данные о фазовом составе остатков приведены в таблице. Видно, что при избытке Ф-3, против его стехиометрического количества<sup>1</sup>, относительное содержание галогенидов РЗЭ в остатках увеличивается, однако эффективность использования Ф-3 в реакции понижается и, следовательно, объем газообразных продуктов деструкции Ф-3 соответственно возрастает. Отмечается, что степень галогенирования матрицы уменьшается и в присутствии угольного порошка. Косвенные данные (полученные путем определения величины потерь при отгонке), подтвержденные также количественной оценкой интенсивности линий РЗЭ в спектрах, свидетельствуют о том, что в принятых условиях независимо от количества Ф-3 в газовую фазу может переходить до 10% общего количества РЗЭ, т.е. не более 4 мг.

### Молекулярный состав осадков в кратере электрода

Соотношение окислов РЗЭ/Ф-3	Найдено в РЗЭ		
	Молекулярная форма	Количество окисла при наличии (1) и в отсутствие (2) угольного порошка,	
		I	2
<b>1. Иттрий (3+)</b>			
I:0,25	Оксид	60,9	-
	Фториды	29,2	-
	Хлорид	7,0	-
I:0,5	Оксид	39,2	-
	Фториды	41,6	-
	Хлорид	14,7	-
I:1	Оксид	32,5	27,6
	Фториды	49,9	55,3
	Хлорид	9,1	13,3
<b>2. Церий (4+)</b>			
I:1	Оксид	31,0	11,3
	Фториды	60,9	71,6
	Хлорид	1,7	6,0

Зависимость степени отгонки примесей от количества Ф-3 в отсутствие угольного порошка, с одной стороны, и от количества угольного порошка при оптимальной добавке Ф-3 с другой, показана на рис. 1, а и 1, б соответственно. Данные о степени отгонки примесей

<sup>1</sup> Стехиометрическое отношение окисла и Ф-3 составляет: при  $U_2O_3$ , ориентировочно, 1:0,8; при  $CeO_2$  - 1:0,5.

в определенной мере позволяют судить о закономерностях при их галогенировании. Отгонка, или переход одной группы примесей в галогениды, осуществляется при минимальном количестве Ф-3 и не обусловлены предварительным галогенированием матриц. Для галогенирования же других примесей, наоборот, необходимы повышенные количества Ф-3, т.е. максимальное галогенирование матрицы и, кроме того, присутствие в смеси угольного порошка. На рис. I первая группа примесей представлена  $Co$  и  $Ni$ <sup>1</sup>, вторая -  $V$ ,  $Ti$ ,  $Mo$ ,  $Si$ <sup>2</sup>

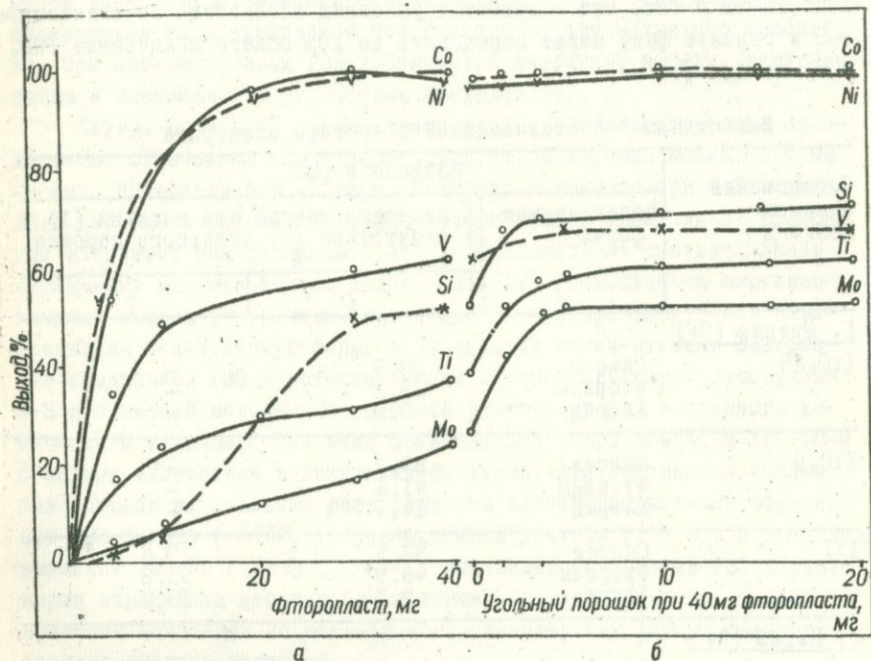


Рис. I. Зависимость выхода примесных элементов из окиси иттрия от:  
 а - количества фторопласта (в отсутствие угольного порошка);  
 б - количества угольного порошка (при соотношении окиси иттрия и фторопласта 1:1).

<sup>1</sup> В нее входят, кроме того,  $Pb, Sn, Fe, Ge, In, Ga, Cu, Mn, Cr, Be$ .  
<sup>2</sup> К этой группе принадлежат также  $W, Nb, Ta, Zr, Hf$ .

Таким образом, установлена определенная последовательность галогенирования примесей и матриц, согласно которой примеси можно разделить на две аналитические группы и соответственно выбрать оптимальные условия их определения. Закономерности, отмеченные в первичных процессах, определяют изменение состава паров дуги и скорости истечения газов из кратера электрода.

О влиянии состава газовой фазы во вторичных процессах судили на основании данных, полученных в результате изучения изменений относительной интенсивности линий примесных элементов при их испарении раздельно от матриц из противоэлектрода и в особенности при совместном испарении в присутствии различных количеств Ф-З. В первом случае заметных изменений интенсивности линий примесных элементов ( $I_r$ ) не было, что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы непосредственно во вторичных процессах.

Данные, полученные во втором случае, представлены графически на рис. 2 в виде зависимости относительной интенсивности линий  $I/I_0$  ( $I_0$  - интенсивность линии при соотношении 1:0,25 РЗЗ/Ф-З в кратере) кобальта и ванадия от количества Ф-З. Видно, что с увеличением количества Ф-З  $I/I_0$  элементов первой группы (кобальт) убывает монотонно, причем удельная их концентрация в плазме не изменяется,  $I/I_0$  элементов второй группы (ванадий), концентрация которых в плазме повышается, происходит через максимум.

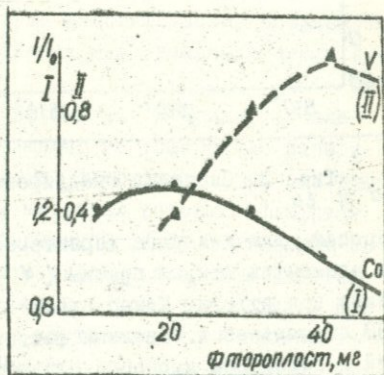


Рис. 2. Изменение  $I_r$  в зависимости от количества фторопласта.

Таким образом, отмеченные во вторичном процессе закономерности обусловлены в основном изменением объема, молекулярного состава и скорости истечения из кратеров газообразных продуктов деструкции Ф-3. Так как эффективный расход Ф-3 в реакции при разных матрицах неодинаков, соответственно изменяются и указанные выше параметры, что приводит к изменению режима дугового разряда и времени пребывания определяемых элементов в зоне возбуждения, т.е. к изменению их  $I_L$ . Следовательно при одинаковом количестве Ф-3 в кратере градуировочные графики для  $\text{CeO}_2$  смещены вправо относительно графиков для  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , причем величина этого смещения больше для примесных элементов второй группы.

Градуировочные графики при других трехвалентных РЗЭ занимают среднее положение между графиками для  $\text{Y}$  и  $\text{Ce}$  (рис. 3). При

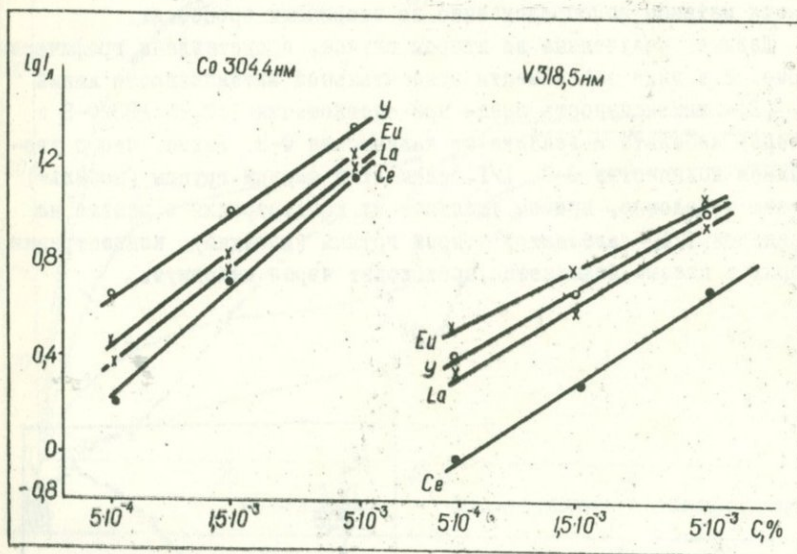


Рис. 3. Смещение градуировочных графиков при  $\text{Y}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{La}$  и  $\text{Eu}$ .

европии, для которого характерно двухвалентное состояние, графики элементов второй группы ( $\text{V}$ ) смещены влево относительно графиков при иттрии. Можно сделать вывод, что матричный эффект при РЗЭ обусловлен в основном факторами, определяющими кинетику реакций в первичном процессе, зависящими от различий в химических свойствах этих элементов.

## Л и т е р а т у р а

1. Измайлова Д.Н., Захария Н.Ф. - Укр. хим. ж., 1968, № 1.
2. Измайлова Д.Н., Захария Н.Ф. - Сб. докл. IУ Всесоюзн. научно-техн. конф. молодых ученых, М., Гиредмет, 1967.
3. Захария Н.Ф., Измайлова Д.Н. - В кн.: Тезисы докл. У1 научно-техн. конф. по синтезу, анализу и изучению свойств чистых соединений редких металлов. Новосибирск, 1968.
4. Захария Н.Ф., Измайлова Д.Н., Стайков А.И. - Сб. трудов Всесоюзн. конф. по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Горький, 1968.

### УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ МЕТОДЫ ПРЯМОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРЕПАРАТОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Н.А.Шетаковская, Н.Ф.Захария

Цирконий, гафний и их препараты можно классифицировать условно по ассортименту и содержанию примесей на три группы: технические, чистые и особоочиные. К первой группе относятся препараты (окислы), в которых подлежит определению небольшое число примесей при концентрациях от 1-2% до сотых долей процента; ко второй - препараты, анализируемые на большое число примесей при концентрациях  $10^{-3}\%$  и к третьей - препараты, в которых следует определять значительное число (20-25) элементов при содержании  $10^{-4}$  -  $10^{-6}\%$ .

Для решения задач аналитического контроля производства исследовались общие закономерности, характеризующие процессы при прямом спектральном анализе окислов циркония и гафния дугowymi методами. В соответствии с приведенной выше классификацией предложены методы анализа, пригодные для определения значительного числа элементов различных концентраций.

Для определения приблизительно от  $3-5 \cdot 10^{-4}\%$  примесных элементов и выше разработан метод, основанный на ускоренном испарении в пламя угольной дуги всей пробы. Это достигается при сжигании в дуге тонких угольных электродов, в кратерах которых находится небольшая навеска (2 мг) двуокиси, смешанной (1:3) с угольным порошком. Для повышения чувствительности анализа к пробам примешивают спектроскопический буфер (галогениды натрия или калия). При эффективном испарении пробы, т.е. при соответствующем выборе величины навески и режима дуги, данным методом получают довольно высокую абсолютную чувствительность определения примесей и хорошую

Т а б л и ц а I

Условия спектрального анализа	Методы*			
	I	2	3	4
Спектрограф	ДФС-8		ДФС-13	
Освещение щели прибора	3-линзовое		2-линзовое	
Источник возбуждения	Активизированная дуга переменного тока			
Сила тока, а	10	10	9	14
Расстояние между электродами, мм		3	3	
Время экспозиции, сек	75	60	50	50
Размеры электродов, мм				
(диаметр - $d_1$ , высота заточки - $l$ ; диаметр - $d_2$ , глубина кратера - $h$ )	Загоченные		Рюмочные	
Нижний электрод	$d_1 - 2,6$ ; $d_2 - 1,3$ ; $l - 10$ ; $h - 2$ ; конусный		$d_1 - 6$ ; $l - 8$ ; $d_2 - 3,8$ ; $h - 5$ ; конусный $d_2 - 1,8$ ; $h - 15$	
Верхний электрод				
Марка электродов	С-3	СП4 (В-3)	СПЧ (В-3)	
Состав анализируемой пробы:	вес. частей		миллиграммов	
двуокись ( $Zr, Hf$ )	1	1	50	50
угольный порошок	3	3	-	-
хлористый натрий	0,03 <sup>жж</sup>	0,03 <sup>жж</sup>	1	-
хлористое серебро	-	-	5	-
кобальт (окись) - внутр. стандарт	0,01 <sup>жж</sup>	-	-	-
Проба находится в кратерах электродов	Нижнего и верхнего		Нижнего <sup>жжж</sup>	
Координаты градуировочных графиков	$S_{л+с} - S_{сo}$ ; $I_{\rho C}$	$S_{л+с} - S_{\phi}$ ; $I_{\rho C}$	$I_{\rho I}, I_{\rho C}$	
Коэффициент вариации результатов	13-15	15-17	15-20	

\* Методы I-4 для анализа соответственно технических, чистых, особоистых (определение 25 примесей и отдельно 9 примесей) препаратов.

жж. Примешиваются к угольному порошку.

жжж При методе 4 в кратер противозлектроде помещают угольный порошок, содержащий 6%  $NaCl$ .

воспроизводимости результатов, так как матричные элементы в этом случае не снижают интенсивности спектральных линий примесных элементов [1].

Анализ более чистых препаратов основан на селективной ускоренной отгонке примесей от основы и на использовании буферного эффекта (в присутствии галогенидов натрия). Первое условие реа-

## Аналитические линии и определяемые концентрации

Аналитические линии, нм	Интервал определяемых концентраций, %
-------------------------	---------------------------------------

## Метод 1. Анализ технических препаратов

<i>Mg</i> - 278,14 - Co 276,41	0,03 - 0,3
<i>Ca</i> - 317,93 - Co 314,93	0,045-0,9
<i>Al</i> - 266,03 - Co 266,35	0,045-0,9
<i>Si</i> - 251,43 - Co 253,03	0,045-0,9
<i>Tl</i> - 307,86 - Co 308,26	0,03-0,3
<i>Tl</i> - 264,66 - Co 266,35	0,15-3,0
<i>Hf</i> - 264,14 - Co 266,52	0,15-3,0
<i>Fe</i> - 259,94 - Co 266,35	0,03-0,3

Аналитические линии, нм	Интервал определяемых концентраций, %	Аналитические линии, нм	Интервал определяемых концентраций, %
-------------------------	---------------------------------------	-------------------------	---------------------------------------

## Метод 2. Анализ чистых препаратов

<i>Al</i> 308,21*	$1 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-2}$	<i>Sl</i> 288,16	$1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$
<i>Al</i> 266,04	$3 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	<i>Si</i> 251,49	$5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$
<i>Be</i> 313,04	$1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$	<i>Mg</i> 277,98	$3 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$
<i>V</i> 318,54	$5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	<i>Mg</i> 280,11	$1 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-2}$
<i>Di</i> 306,77	$3 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	<i>Mo</i> 317,04	$5 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-1}$
<i>Ga</i> 294,36	$3 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	<i>Cu</i> 324,75*	$1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$
<i>Hf</i> 282,02	$1 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-1}$	<i>Ni</i> 300,24	$3 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$
<i>Hf</i> 264,14	$2 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-1}$	<i>Sn</i> 317,51*	$1 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-2}$
<i>Fe</i> 305,91	$5 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-1}$	<i>Pb</i> 280,20	$3 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$
<i>Fe</i> 259,94	$5 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-1}$	<i>Tl</i> 307,87	$3 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$
<i>Ca</i> 317,93	$1,5 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-1}$	<i>Cr</i> 302,16	$3 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$

\* При определении примесей в гафнии пользуются линиями *Al* - 309,2; *Cu* - 327,40; *Sn* - 284,00.

лизуется либо путем повышения температуры электрода (для легколетучих элементов) при одновременном использовании некоторых веществ, повышающих направленность газового потока из кратера в пламя дуги, либо используя эффект химических реакций в присут-

## Аналитические линии и интервалы определяемых концентраций

Аналитические линии, нм	Интервал определяемых концентраций, %	Аналитические линии, нм	Интервал определяемых концентраций, %
Метод 3			
<i>Al</i> 308,21 <sup>ж</sup>	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$	<i>Mg</i> 277,98	$1 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-3}$
<i>Bc</i> 313,04	$2 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$	<i>Mn</i> 280,11	$1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-4}$
<i>B</i> 249,77	$2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$	<i>Cu</i> 324,75 <sup>ж</sup>	$5 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$
<i>V</i> 318,54 <sup>жж</sup>	$3 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$	<i>Mo</i> 317,04	$5 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-3}$
<i>Bi</i> 306,77	$2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$	<i>Ni</i> 300,25	$3 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-2}$
<i>Ga</i> 294,36	$3 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$	<i>Nb</i> 309,42 <sup>ж</sup>	$5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-2}$
<i>Hf</i> 282,02	$1 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-1}$	<i>Sn</i> 317,51 <sup>ж</sup>	$3 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$
<i>Fb</i> 259,94	$3 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-2}$	<i>Pb</i> 283,31	$3 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$
<i>In</i> 325,61	$3 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$	<i>Sb</i> 259,81	$2 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$
<i>Cd</i> 326,10	$2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$	<i>Ta</i> 271,47	$5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$
<i>Ca</i> 317,93	$1 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$	<i>Ti</i> 334,90	$5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-2}$
<i>Co</i> 345,35	$1 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$	<i>Ti</i> 307,87	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$
<i>Si</i> 251,49	$1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$	<i>Cr</i> 425,43	$1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$
		<i>Cr</i> 302,16	$3 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$
Метод 4			
<i>Be</i> 313,04	$1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$	<i>Mn</i> 280,11	$1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$
<i>Bi</i> 206,77	$1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$	<i>Pb</i> 283,31	$1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-3}$
<i>Ga</i> 294,36	$5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$	<i>Sb</i> 259,81	$5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$
<i>In</i> 325,61	$1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-3}$	<i>Sn</i> 317,51 <sup>ж</sup>	$1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$
<i>Cd</i> 316,10	$2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$		

<sup>ж</sup> При определении алюминия, меди, олова в препаратах гафния используются аналитические линии, указанные в табл. 2.

<sup>жж</sup> Содержание ванадия в образце больше  $1 \cdot 10^{-3}\%$  мешает определению.

ствии галогенидов серебра (для более труднотлетучих элементов). В обоих случаях достигается высокая абсолютная чувствительность анализа и одновременно представляется возможность увеличения аналитической навески до 50 мг и более, что открывает пути существенного повышения относительной чувствительности определения примесей. Обоснование и условия оптимизации первичных и вторичных процессов при анализе окислов циркония и гафния более подробно изложены в работах [2-4]. На основе отдельных из указанных работ были предложены методики анализа [5-7], нашедшие применение в практике и улучшенные в дальнейшем, как описано ниже.

В [5-7] не использованы полностью открытые нами возможности максимального увеличения чувствительности дугового анализа: не

были выбраны оптимальные (для некоторых примесей) условия реализации буферного эффекта (применение галогенидов щелочных металлов) и увеличения аналитической навески. Несоответствие условий анализа поставленной цели (определению минимальных количеств примесей) характеризует и другие методики, основанные на аналогичных принципах. Так, в методике [8,9] не оптимизированы условия испарения примесей и использования буферного эффекта, вследствие этого при большой аналитической навеске получена низкая абсолютная чувствительность анализа.

При выборе условий анализа препаратов циркония и гафния были использованы эффект химических реакций и буферирования как в отдельности, так и в совокупности. На этой основе соответственно оптимизированы условия анализа большого ассортимента продукции различной квалификации.

В табл. I приведены усовершенствованные условия спектрального определения примесей в цирконии и гафнии при различных методах дугового анализа.

В табл. 2 и 3 перечислены аналитические линии элементов с указанием метода, при котором они используются.

Описанные выше методы прямого спектрального анализа циркония и гафния предлагаются к изданию в форме технических условий или ГОСТов на соответствующие виды продукции.

## Л и т е р а т у р а

1. Захария Н.Ф., Назарова Т.Ф., Щегольков С.В. Прикладная спектроскопия, т. I (Материалы XVI совещания). М., "Наука", 1969.
2. Захария Н.Ф., Фуга Н.А. - В кн.: Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. II. Изд-во Львовского ун-та, 1958.
3. Захария Н.Ф., Турулина О.П., Фуга Н.А. - Изв. АН СССР, серия физ., 1963, т. XXVII, № I.
4. Пшетаковская Н.А., Захария Н.Ф. - Труды УИ Сибирского совещания по спектроскопии. Томск, 1968.
5. Захария Н.Ф., Фуга Н.А. - В кн.: Труды комиссии по аналитической химии, т. XII. М., Изд-во АН СССР, 1960.
6. Захария Н.Ф., Турулина О.П., Фуга Н.А. - В кн.: Методы определения и анализа редких элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
7. Захария Н.Ф., Фуга Н.А. - Хімічна промисловість, 1962, т. 2.
8. Дегтярева О.Ф. - Ж. аналит. химии, 1965, т. XX.
9. Певцов Г.А. и др. - В кн.: Методы анализа хим. реактивов и препаратов, вып. 15. М., 1968.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ЧИСТОМ АЛЮМИНИИ И НЕКОТОРЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЕГО СПЛАВАХ

Н.Ф.Захария, И.С.Анбиндер, Л.И.Пашкова

Спектральный анализ алюминия и его сплавов на содержание легирующих и примесных элементов сопряжен с известными трудностями, связанными с эталонированием и неоднородностью распределения определяемых элементов в исследуемых образцах. Во избежание этих затруднений при определении бора, бериллия, РЗЭ, титана, циркония, ниобия и тантала в алюминиевых сплавах предварительно окисляли небольшие порции (100 мг) средней лабораторной пробы исследуемого металла (в форме тонкой стружки) и затем анализировали полученные смеси окислов (состоящие в основном из окиси алюминия) спектрографически.

Образцы обрабатывали разбавленной (1:2) азотной кислотой при нагревании до полного окисления в платиновой чашке<sup>\*</sup>; упаривали досуха и прокаливали при 800°C до постоянного веса. При этом не наблюдалось потери определяемых элементов, в том числе бора, на этом остановимся подробнее несколько ниже.

Для спектрального анализа окисленных таким образом образцов применяли два метода, основанные на испарении из кратеров угольных электродов в дуге переменного тока. Определение легирующих элементов (в том числе бора) при их содержании от сотых до десятых долей процента<sup>жж</sup> вели методом полного испарения малых аналитических навесок окиси алюминия (до 10 мг) в смеси с угольным порошком, содержащим внутренний стандарт (молибден); при определении субмикросколичеств бора (как примеси) использовали метод ускоренной отгонки этого элемента из увеличенной аналитической навески (до 50 мг) в присутствии спектроскопического буфера (окиси галлия) и реагента (фторопласта-3). Ранее разработаны [1-3] указанные методы для определения циркония, ниобия и тантала в рудах и аналитических концентратах этих элементов, выделенных на

<sup>\*</sup> При определении бора химическую обработку образцов вели, пользуясь очищенными, соответственно проверенными азотной кислотой и дистиллированной водой.

<sup>жж</sup> Бериллий определяют при концентрациях от тысячных долей процента.

оксида алюминия. В настоящей работе методы [1,2] были уточнены применительно к анализу оксида алюминия, содержащей дополнительно бериллий, отдельные РЗЭ (*La*, *Ce*, *Pr* и *Nd*), титан и относительно большие (выше одной сотой процента) концентрации бора, а метод [3] уточнен для определения малых содержаний последнего.

Определение легирующих элементов. 50 мг анализируемой окиси смешивают (1:1) с угольным порошком, содержащим при определении бериллия, титана, циркония, ниобия и тантала 0,35%, а при РЗЭ — 0,1% трехоксида молибдена. При определении бора пользуются чистым безборным угольным порошком без добавления внутреннего стандарта и безборными угольными электродами. Смеси помещают в кратеры нижнего и верхнего электродов, которые располагают вертикально в дуговом штативе. Для фотографирования спектров применяют спектрограф ДФС-8. В качестве эталонов используют смеси (1:1) высокочистой окиси алюминия, не содержащей определяемых элементов, с вспомогательными стандартными образцами — специально приготовленными угольными порошками, содержащими известные концентрации определяемых элементов. Условия анализа и аналитические линии приведены в табл. 1 и 2.

Для проверки надежности разработанных методов проводились контрольные анализы стандартных образцов алюминия (СО ВНИИСО, содержащих известные концентрации бериллия, титана и циркония) и образцов, легированных соответственно всеми определяемыми элементами за исключением РЗЭ. Контрольные анализы заключались в многократном определении легирующих элементов различными методами: разработанным спектральным, непосредственно и способом добавок\*, а также химическими методами. Контрольное определение РЗЭ проводилось только способом добавок. На основании статистической обработки значительного экспериментального материала было установлено, что при пользовании разработанными методами можно получить вполне удовлетворительные результаты. Стандартная ошибка определения всех элементов составляет 10-15%.

Проверка надежности способа химической обработки образцов при определении бора. Упаривание кислых растворов обычно сопряжено с потерями бора. Для того чтобы установить, в каких условиях

\* Добавляли известные количества отдельных элементов, включая РЗЭ, в виде растворов при химической подготовке металлических образцов.

возможны эти потери при обработке проб разбавленной азотной кислотой, были проведены опыты с образцами окиси алюминия и металлического алюминия с известными добавками бора. Образцы подвергались обработке азотной кислотой повторно (несколько раз) после упаривания. В отдельных опытах повторное упаривание проводилось в присутствии металлического алюминия и раствора азотнокислого алюминия. Было установлено, что обработка азотной кислотой прокаленной

Т а б л и ц а I

Условия определения легирующих элементов

Условия	Определяемые элементы		
	<i>Be, Ti, Zr, B</i>	<i>Nb, Ta</i>	РЗЭ
Используемый порядок отражения решетки	Первый	Второй	Первый
Ширина щели прибора, мм	0,02	0,02	0,015
Размеры заточенных электродов,* мм: <i>d</i> и <i>l</i> заточенной части	2,6 и I2	2,6 и I2	2,6 и I2
<i>d</i> и <i>h</i> кратера	I,3 и 2	I,3 и 5	I,3 и 3
Высота выреза промежуточной диафрагмы, мм	5*	5	2
Фотопластинки	Спектральные, т.П, 16-22 вд. ГОСТ	УФШ-3	УФШ-3
Режим дуги переменного тока: сила тока, а	10	10	10
Расстояние между электродами, мм	2	2	2
Время экспозиции	90 сек	2 мин 15 сек	I мин 45 сек

\* При определении бора применяют безборные электроды и на промежуточном конденсоре устанавливают диафрагму высотой 2 мм.

## Аналитические линии и определяемые концентрации

Аналитические линии определяемого элемента и внутреннего стандарта, нм		Интервал концентраций, определяемых по прямолинейным участкам градуировочных графиков ( $\Delta S$ , $I_{9C}$ ), %
Be	234,86 - Al 266,92	$2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$
Be	265,05 - Al 266,92	$1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$
Be	249,47 - Al 266,92	$5 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$
Ti	316,85 - Mo 321,51	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$
Ti	327,16 - Mo 321,51	$8 \cdot 10^{-2}$ - $8 \cdot 10^{-1}$
Zr	327,93 - Mo 321,51	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$
Zr	267,86 - Mo 268,41	$8 \cdot 10^{-2}$ - $8 \cdot 10^{-1}$
B	249,77 - Al 266,92	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$
B	249,68 - Al 266,92	$4 \cdot 10^{-2}$ - $4 \cdot 10^{-1}$
Nb	316,34 - Mo 311,21	$4 \cdot 10^{-2}$ - $4 \cdot 10^{-1}$
Nb	290,82 - Mo 293,05	$8 \cdot 10^{-2}$ - $8 \cdot 10^{-1}$
Ta	271,47 - Mo 268,32	$4 \cdot 10^{-2}$ - $8 \cdot 10^{-1}$
La	423,84 - Mo 427,72	
Ce	422,26 - Mo 427,72	
Pr	423,0 - Mo 427,72	$7 \cdot 10^{-2}$ - $4 \cdot 10^{-1}$
Nd	430,4 - Mo 427,72	

окси алюминия приводит к потере приблизительно 30% введенного бора. В том случае, если при такой обработке в растворе находится избыток азотнокислого алюминия (добавленного в виде раствора или полученного в результате растворения металла) потери бора не наблюдаются. Полученные результаты иллюстрируются градуировочными графиками на рис. 1. График, смещенный параллельно в сторону больших концентраций, получен при обработке эталонов окиси алюминия кислотой. Второй график соответствует образцам окиси, не подвергавшейся обработке или обработанной в присутствии азотнокислого алюминия. Таким образом, была установлена надежность принятого способа окисления алюминия при определении бора.

Определение субмикросколичества бора в чистом алюминии. Для повышения чувствительности определения бора в окиси алюминия был применен спектральный метод, основанный на ускоренной отгонке бора из увеличенной навески и на возбуждении спектров в угольной дуге переменного тока в присутствии буфера, стабилизирующего условия испарения и возбуждения. Для этого в кратер ( $\phi$  4 мм,  $h$  10 мм)

электрода  $d$  6 мм помещали 80 мг смеси окиси алюминия, фторопласта-3 и безборного угольного порошка (содержащего 17% окиси галлия) в соотношении соответственно 10 : 5:1.

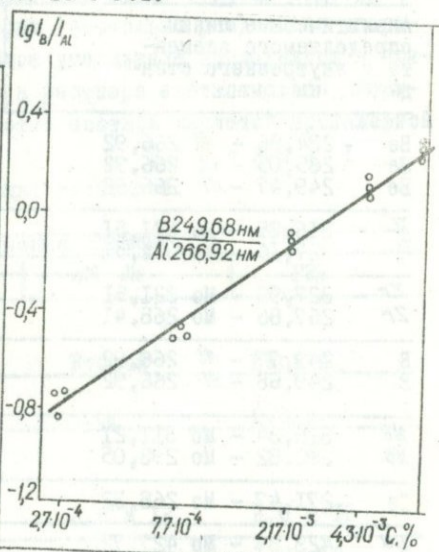
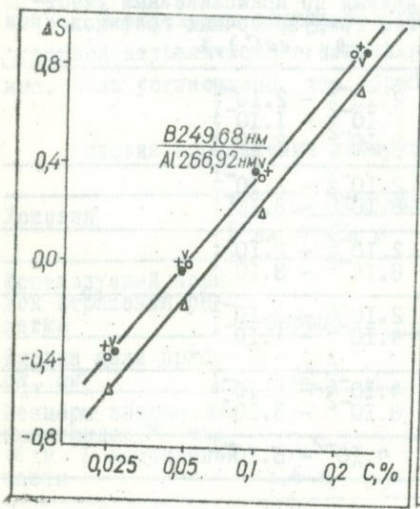


Рис. 1. Градуировочные графики для определения бора при различных условиях обработки образцов азотной кислотой:

значение  $\Delta S$  — для образцов окиси алюминия:  $v$  — не подвергавшейся обработке  $HNO_3$ ;  $x$  — полученной из металла путем его обработки  $HNO_3$  и прокаливанию;  $\Delta$  — полученной после обработки  $HNO_3$  при отсутствии в растворе алюминия;  $o$  — то же при добавлении в раствор азотнокислого алюминия;  $\bullet$  — то же при добавлении в раствор металлического алюминия.

Рис. 2. Градуировочный график для определения бора в чистом алюминии.

Эталонами служили смеси (10:1) осебочистой окиси алюминия и угольных порошков с известным содержанием бора. Испарение вели в активизированной дуге переменного тока (15а). Время экспозиции составляло 45 сек. Спектры фотографировали, пользуясь спектрографом ДФС-8 (в первом порядке) на фотопластинках УФСШ-3. Градуировочные графики ( $lg I_B / I_{Al}$ ,  $lg c$ ) строили по линиям  $B$  249,68 нм -

$\lambda$  266,92 нм для интервала концентраций бора от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}\%$  (рис. 2). Коэффициент вариации при этом варианте был равен 20%. Нижний предел определения бора в анализах был ограничен присутствием его в основе, применявшейся при изготовлении эталонов. Чувствительность определения примеси бора, согласно критерию Кайзера, составляет приблизительно  $3 \cdot 10^{-5}\%$ .

#### Л и т е р а т у р а

1. Захария Н.Ф. - Труды Гиредмета, т.П. М., Metallurgizdat, 1959.

2. Русанов А.К., Алексеева В.М., Хитров В.Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Госгеолтехиздат, 1960.

3. Захария Н.Ф., Измайлова Д.Н. - В кн.: Спектроскопия. Методы и приложения. Труды 1У Сибирского совещания по спектроскопии. Томск, 1965. М., "Наука", 1969.

### СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ФОРСИРОВАННОГО ИСПАРЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

А.И.Стайков

В работе [1] для анализа  $V_2O_5$  высокой чистоты предложен дуговой метод спектрального определения более 20 примесей при содержаниях приблизительно от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-3}\%$ . При контроле производственных процессов и в исследовательской работе необходимы и менее чувствительные методы, позволяющие достаточно надежно и быстро определять до  $10^{-2}$  -  $10^{-1}\%$  отдельных примесей. Подобенный дуговой метод, разработанный [2] для анализа ниобия и тантала, основан на форсированном испарении пробы в целом из кратеров обоих электродов и на использовании буферного эффекта в присутствии  $NaCl$  для возбуждения спектров. Примеси испаряются наиболее эффективно при помещении небольших количеств (5-10 мг) образца в смеси с угольным порошком в кратеры обоих тонких угольных электродов. Абсолютная чувствительность метода довольно высока и при малой аналитической навеске достигается требуемая относительная чувствительность определения.

Задача настоящего исследования - найти оптимальные условия применения указанного метода при анализе  $V_2O_5$ . Для ее решения необходимо было изучить характер изменения матричного эффекта

при разном содержании угольного порошка в аналитических смесях и на основании полученных данных выбрать в них оптимальное соотношение этих компонентов. Было показано [1,2], что в присутствии угольного порошка улучшаются условия испарения примесей, так как он препятствует образованию в кратере электрода общего бурно кипящего расплава, увеличивая поверхность испарения массы образца.

Изучали смеси при соотношении матрицы и угольного порошка 1:9; 1:4; 1:2; 1:1; 1:0,5. Примеси были предварительно примешаны в известных количествах к угольному порошку. Смеси помещали в кратеры заточенных угольных электродов, имеющих следующие размеры: диаметр и длина заточки 2,6 и 10 мм, диаметр и глубина кратера 1,3 и 3 мм соответственно. Электроды, расположенные вертикально, сжигали в дуге переменного тока при расстоянии между ними, равном 2 мм, и силе тока 12а. Спектры фотографировали на фотопластинках УФС-3 или тип П, пользуясь спектрографом ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм при трехлинзовом освещении щели. Время экспозиции составляло 90 сек.

На спектрограммах измеряли почернения спектральных линий, перечисленных в таблице; затем, пользуясь характеристической кривой фотоэмульсии, находили значения интенсивности линий. При изучении матричного эффекта (при разных соотношениях основных компонентов смесей) концентрация примесей в кратере электрода составляла: алюминия, бариллия, висмута, галлия, германия, железа, индия, магния, марганца, меди, олова, свинца, титана и хрома по 0,1 мкг; кальция, кобальта, кремния, молибдена, никеля, ниобия, сурьмы, цинка и циркония — по 0,5 мкг.

В результате изучения зависимости интенсивности спектральных линий ( $I_{\lambda}$ ) примесей от состава смесей в кратерах было установлено, что определяемые элементы по характеру изменения  $I_{\lambda}$  можно разделить на три группы, представителями которых являются: кобальт (I), молибден (II) и титан (III). Полученные зависимости представлены на рис. 1 и 2. Рис. 1 иллюстрирует изменение  $I_{\lambda}$  или абсолютной чувствительности определения представительных примесных элементов при разном соотношении в смеси  $V_{2O_5}$  и угольного порошка соответственно; кривые на рис. 2 показывают, как изменяется относительная чувствительность определения примесей с увеличением количества матрицы в аналитической смеси. За единицу  $I_{\lambda}$  (рис. 1) принята интенсивность линий при максимальном исследовавшемся содержании  $V_{2O_5}$  в смеси (соотношение 1:0,5). Относительная чувст-

вительность в процентах (рис. 2) рассчитывалась соответственно на основании данных об абсолютной чувствительности и содержании в смеси  $V_2O_5$ .

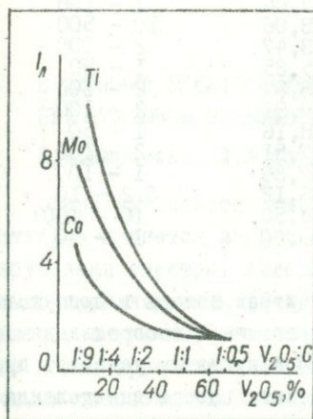


Рис. 1. Зависимость интенсивности спектральных линий примесей от доли  $V_2O_5$  в аналитической смеси.

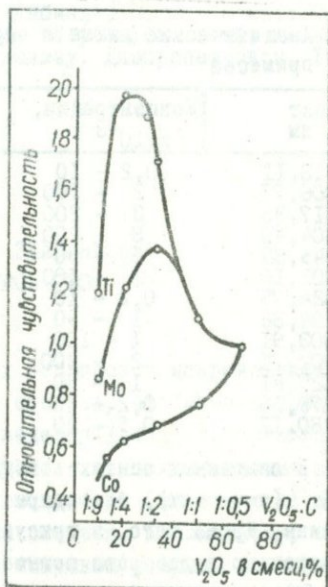


Рис. 2. Зависимость относительной чувствительности определения примесей от содержания  $V_2O_5$ .

Видно, что абсолютная чувствительность определения примесей с увеличением доли  $V_2O_5$  уменьшается при элементах, принадлежащих всем трем группам примесей. Характер этого изменения для них, однако, различен. Так, с возрастанием количества  $V_2O_5$  при элементах группы I уменьшение  $I_d$  сравнительно невелико, при элементах группы II оно значительно больше, а при элементах группы III становится особенно резким. Соответственно этому (рис. 2) с увеличением количества  $V_2O_5$  относительная чувствительность определения элементов группы I возрастает, а элементов группы II и III проходит через максимум при содержании 35 и 25%  $V_2O_5$  соответственно. Таким образом, для определения примесей из разных групп с максимальной относительной чувствительностью необходимо пользоваться смесями с разным соотношением компонентов. Для решения

большей части аналитических задач было выбрано соотношение  $V_2O_5$  и угольного порошка 1:2 (~33%  $V_2O_5$ ). При этом определялись концентрации примесей, указанные в таблице\*.

Аналитические линии и определяемые концентрации примесей

Элемент $\lambda$ , нм	Концентрации, %. $10^{-3}$	Элемент $\lambda$ , нм	Концентрации %. $10^{-3}$
Be 313, II	0,2 - 10	Mo 317,04	1 - 100
Bl 306,77	2 - 100	Nb 313,08	10 - 500
Ca 317,93	3 - 200	Ni 313,47	2 - 100
Co		Pb 345,85	1 - 50
(304,40)	3 - 200	Pb 283,31	2 - 100
(345,85)	1 - 50	Sb 259,81	2 - 100
Cr 302,16	2 - 100	Si 288,16	1 - 50
Cu 324,75	0,2 - 10	Sn 317,51	2 - 100
Ga 294,36	1 - 50	Ti 307,86	1 - 100
Ce 303,91	1 - 100	V 336,12	0,2 - 10
Fe 302,11	2 - 200	Zn 334,50	10 - 500
In 325,61	1 - 50	Zr 339,20	1 - 50
Mg 279,55	0,2 - 10		
Mn 280,11	0,5 - 20		

В описанных опытах возбуждение спектров велось в присутствии 1% NaCl (в смесях), благодаря чему была повышена воспроизводимость анализа. Кроме того, в присутствии NaCl в принятых условиях приблизительно в два раза повышается чувствительность определения (с помощью дуговых линий) элементов с низким потенциалом ионизации, испаряющихся с той же скоростью, как и буфер. Чувствительность определения элементов с высоким потенциалом ионизации, например, бериллия (с помощью искровой линии) уменьшается также приблизительно в два раза. Коэффициент вариации результатов в указанных выше условиях составляет 10-15%.

Предложенный метод вместе с описанным в работе [1] обеспечивает контроль производства чистой и особоочиной пентаоксида ванадия.

\* При анализе образцов спектры фотографируют при двухлинзовом освещении щели спектрографа в двух областях: 250-300 и 300-350 нм на фотопластинках соответственно тип П и ЭС.

## Л и т е р а т у р а

1. Захария Н.Ф., Измайлова Д.Н., Стайков А.И. Труды Всесоюзн. конф. по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Горький, 1968.

2. Захария Н.Ф., Стайков А.И., Анбиндер И.С. - В кн.: Спектроскопия атомов и молекул. Сб. докладов на республ. конф. по атомной спектроскопии и спектральному анализу. Днепропетровский, 1966г. К., "Наукова думка", 1969.

### О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРОПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ИСКРОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ СПЕКТРОВ РЗЭ

Л.И.Карпенко, Л.А.Фадеева

Одним из недостаточно изученных вопросов в искровом анализе растворов является вопрос о влиянии состава, особенно в процессах возбуждения спектра. Литературные сведения довольно ограничены и подчас противоречивы [1-4]. Это относится к оценке влияния элементов с пониженным ионизационным потенциалом (щелочных металлов) и др. Противоречивость суждений связана, по-видимому, с различными способами подачи раствора в искровой разряд, используемыми исследователями. Это, в частности, отмечено в работе [1].

В настоящем исследовании изучались закономерности, обуславливающие возбуждение спектров РЗ микрокомпонентов, потенциалы ионизации которых изменяются от 5,5 (для  $La$ ,  $Ce$ ,  $Nd$ ) до 6,5 эв (для  $Yb$ ,  $Lu$ ,  $Y$ ), в присутствии "третьих" составляющих. Использовались описанные ранее условия анализа и техника введения раствора в разряд в виде тонкой пленки на поверхности пористого электрода [5].

Изучено влияние большого числа электроположительных компонентов - элементов первой ( $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ), второй ( $Zn$ ,  $Ca$ ,  $Be$ ,  $Mg$ ,  $Co$ ) и других групп ( $Mn$ ,  $Fe$ ) Периодической системы, потенциалы ионизации которых превышают значение его для РЗЭ ( $Zn$  - 9,4,  $Be$  - 9,3,  $Ca$  - 8,99 эв), примерно равны ( $Sr$  - 6,1,  $Mn$  - 5,98 эв) и значительно меньше их ( $Rb$  - 4,2,  $Cs$  - 3,9 эв).

Работа выполнялась с помощью нескольких серий синтетических растворов с постоянной атомной концентрацией одного из определяемых РЗ микрокомпонентов и переменной (от 0,01 до 1,0 мг-ат/мл) "третьего" элемента, введенном в преобладающем количестве, прев-

шающем содержание первого на один-два порядка. Для сравнения, кроме указанных выше, в качестве главных составляющих системы испытаны также некоторые из РЗ (*Gd*, *Y*).

Главные компоненты вводились двумя способами: совместно с РЗ из верхнего пористого электрода, а также для более корректной оценки их влияния раздельно - из противоиэлектрода фугуризатором.

Установлено, что введение в зону искрового разряда значительных количеств перечисленных электроположительных компонентов вызывает в общем случае, несмотря на различие их свойств, усиление линий, принадлежащих нейтральным атомам РЗ микрокомпонентов, и некоторое ослабление их искрового спектра. Наибольшее влияние оказывают компоненты с пониженным потенциалом ионизации - *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*. Присутствие элементов второй группы (*Zn*, *Ba*, *Cd*, *Mg*, *Ca*, *Be*) сказывается лишь при содержании 0,2 мг-ат/мл и более. Одна из основных причин наблюдаемого явления состоит в снижении температурных условий возбуждения спектров РЗ в зоне искрового разряда в присутствии рассматриваемого ряда "третьих" составляющих. Это подтверждается данными табл. I о величине относительной интенсивности линий однократно ионизированных и нейт-

Т а б л и ц а I

Влияние натрия и кадмия на относительную интенсивность линий лютеция и европия

Содержание натрия или кадмия в растворе, мг/мл	Отношение значений интенсивности фиксгар <i>Lu</i> и <i>Eu</i> в присутствии "третьих" элементов к значениям, полученным в их отсутствие			
	<i>Lu</i> II 3254,32		<i>Eu</i> II 3369,05	
	<i>Lu</i> I 3312, I2		<i>Eu</i> I 3334,32	
	<i>Na</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>
0,0	I,0	I,0	I,0	I,0
1,0	0,77	0,97	0,70	0,99
5,0	0,47	0,87	0,45	0,96
10,0	0,31	0,83	0,32	0,84
20,0	0,16	0,77	0,13	0,78

ральных атомов *Lu* и *Eu* в присутствии различных количеств кадмия ( $V = 8,99$  эв) и особенно натрия ( $V = 5,14$  эв). В том же направлении на условия искрового возбуждения спектров РЗ микрокомпонентов влияет и изменение концентрации РЗ микрокомпонента, что иллюстрируется графиками зависимости отношения интенсивности фиксгары от концентрации *Gd* (рис. I).

Следовательно, увеличение в зоне искрового разряда содержания

Влияние "третьих" элементов на относительную  
интенсивность линий РЗЭ

## а) щелочных металлов

"Третий" компонент, потенциал ионизации, эВ	Отношение значений интенсивности линий РЗЭ в присутствии щелочных металлов (0,15 мг-ат/мл) к значениям, полученным для растворов, не содержащих их			
	Li П 3254,32	Li П 3254,32	Eu 3054,93	Eu П 3369,05
	Li I 3312,12	Li I 3359,58	Eu I 3111,43	Eu I 3334,32

В отсутствие  
"третьего"

компонента	I,0	I,0	I,0	I,0
Литий - 5,4	0,40	0,45	0,50	0,50
Натрий - 5,1	0,40	0,45	0,60	0,50
Калий - 4,3	0,34	0,36	0,50	0,42
Рубидий - 4,1	0,30	0,33	0,40	0,42
Цезий - 3,9	0,20	0,32	0,20	0,25

## б) элементов второй группы

"Третий" компонент, потенциал ионизации, эВ

Отношение значений интенсивности линий РЗЭ, полученной в присутствии "третьих" компонентов (0,25 мг-ат/мл) к значениям, полученным для растворов, не содержащих их

Yb П 3476,3	Li П 3701,8
Yb I 3464,4	Li I 3717,9
I	II

В отсутствие  
"третьего"

компонента	I,0	I,0	I,0	I,0
Цинк - 9,4	0,87	0,80	0,83	0,74
Кадмий - 9,0	0,86	0,90	0,75	0,81
Бериллий - 9,3	0,86	0,89	0,90	0,95
Магний - 7,6	0,76	0,68	0,72	0,76
Иттрий - 6,5	0,67	0,72	0,61	0,59
Кальций - 6,1	0,55	0,50	0,61	0,54
Барий - 5,2	0,47	0,36	0,55	0,46

Примечание: I - "третий" компонент поступает из пористого электрода, совместно с РЗЭ; II - "третий" компонент поступает из фульгуратора, раздельно от РЗЭ.

компонента со сравнительно невысоким потенциалом ионизации независимо от природы его способствует снижению температурных условий искрового возбуждения спектров РЗ микрокомпонента и тем больше, чем выше концентрация главного компонента и чем ниже потенциал его ионизации. При одинаковой же атомной концентрации эффективность влияния возрастает от *Li* к *Cs*, для первой группы элементов и от *Zn*, *Ca*, *Be* к *Ba* - для второй. Это положение иллюстрируется данными, приведенными в табл. 2, об относительной интенсивности линий однократно ионизированных и нейтральных атомов *Lu*, *Eu*, *Yb* и *Tu* для различного состава растворов.

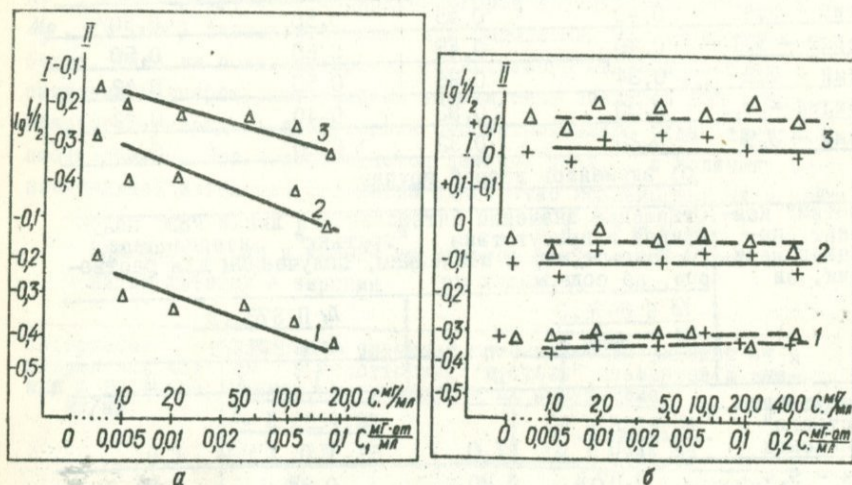


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности линий РЗ от концентрации гадолиния:  
 а - гадолиний поступает совместно с РЗ из пористого электрода ( $\Delta$ ):

$$\frac{Lu \text{ П } 3077,61 - 5,6}{Lu \text{ I } 3312,12 - 3,7} \text{ (I) шкала I; } \quad \frac{Er \text{ П } 3372,7 - 3,7}{Lu \text{ I } 3312,12 - 3,7} \text{ (3) шкала II;}$$

$$\frac{Lu \text{ П } 3254,32 - 5,6}{Lu \text{ I } 3312,12 - 3,7} \text{ (2) шкала I;}$$

б - гадолиний поступает из пористого электрода ( $\Delta$ ) совместно с РЗ и из фульгуратора (+), отдельно от РЗ:

$$\frac{Yb \text{ П } 3305,74 - 7,7}{La \text{ П } 3265,67 - 4,1} \text{ (I) шкала I; } \quad \frac{Yb \text{ П } 3458,28 - 8,5}{La \text{ П } 3265,67 - 4,1} \text{ (2) шкала I;}$$

$$\frac{Yb \text{ П } 3305,74 - 7,7}{Sc \text{ П } 3372,15 - 3,4} \text{ (3), шкала II.}$$

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности линий

$Yb \text{ II } 3476,3-3,6$  (1)

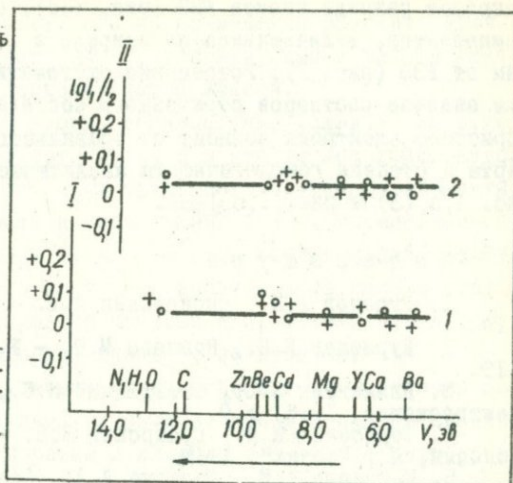
$La \text{ II } 3265,7-4,12$   
шкала (1);

$Tu \text{ II } 3701,4-3,3$  (2)

$La \text{ II } 3921,5-3,4$

шкала (2)

от ионизационного потенциала "третьего" компонента. "Третий" компонент (0,25 мг-ат/мл) поступает из фульгуратора (+) или пористого электрода (0).



Сопоставление результатов свидетельствует о том, что легко ионизируемые элементы первой группы оказывают большее влияние, чем элементы второй группы, даже будучи введенными в меньшем количестве (0,15 мг-ат/мл) по сравнению со вторыми (0,25 мг-ат/мл). В табл. 2,6 приведены данные по иттрию ( $V = 6,5$  эв), относимому к группе РЗЭ. Аналогичные результаты были получены для  $Al$  ( $V = 5,98$  эв) и  $Fe$  ( $V = 7,87$  эв).

Таким образом, удалось установить, что величина атомной концентрации микрокомпонента в растворе, вызывающая одинаковое изменение относительной интенсивности фикспары РЗ микрокомпонента, находится в прямой зависимости от ионизационного потенциала первого. Все эти результаты получены как при совместном, так и раздельном введении в разряд определяемых РЗЭ и "третьих" компонентов.

Сравнительное изучение состава на возбуждение спектров отдельных лантаноидов позволило установить отсутствие значимых различий в характере их возбуждения при изменении состава, включая изменение концентрации растворенного вещества, ассоциации РЗЭ и присутствие микрокомпонентов, не относящихся к лантаноидному ряду. Это подтверждается данными о постоянстве величины относительной интенсивности линий однократноионизированных атомов РЗЭ начала и конца лантаноидного ряда и  $Sr$  при различной концентрации в

искровом разряде атомов РЗЭ (рис. 1,б), а также в присутствии компонентов, отличающихся по природе и физико-химическим свойствам от РЗЭ (рис. 2). Устранение систематических ошибок при искровом анализе растворов переменного состава с подачей их с помощью пористого электрода зависит от правильного выбора внутреннего стандарта и степени гомологичности аналитических линий (сп.графики рис. 1,а (3) и рис. 1,б (1-3)).

#### Л и т е р а т у р а

1. Русанов А.К., Сосновская Л.И. - Ж. аналит. химии, 1959, т.14.
2. Муравлев Г.Н., Немцева М.Ф. - Ж. аналит. химии, 1964, т.19.
3. Давлетшин Э.Д., Свентицкий Н.С., Таганов К.И. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т.9.
4. Тарасевич Н.И., Гусарский В.В. - В кн.: Прикладная спектроскопия, М., "Наука", 1969.
5. Карпенко Л.И., Фадеева Л.А., Бельтюкова С.В. - Ж. аналит. химии, 1966, т.21.

#### СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И КАДМИЯ В ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

А.Я.Видишева, З.В.Перфильева

В люминофорной пятиокиси ванадия  $Zn$  и  $Cd$  необходимо определять при концентрациях, выраженных десяти- и стотысячными долями процента. Известный спектральный метод [1], применяющийся при определении в  $V_2O_5$  других примесей, такой возможности не представляет.

Для повышения чувствительности определения  $Zn$  и  $Cd$  целесообразно пользоваться их резонансными линиями в области 210-230 нм при работе со спектрографами с большой светосилой. В данных исследованиях возможность реализации оптимальных условий определения  $Zn$  и  $Cd$  в указанной области проверялась при работе со спектрографом КУ-12 фирмы Цейс. Одновременно уточнялись условия селективной отгонки примесей  $Zn$  и  $Cd$  от основы. Испарение вели как в

условиях метода [1], основанного на применении реагента  $AgCl$ , так и при замене последнего  $AgI$ , используемым в работе [2-4] для определения группы легколетучих примесей.

Так как  $Zn$  и  $Cd$  весьма легколетучи, условия их отгонки изучали не только в присутствии, но и в отсутствие галогенидов серебра. Учитывая, что  $Zn$  и  $Cd$  трудноионизирующиеся элементы, проверяли целесообразность использования при их определении буферного эффекта в присутствии  $NaCl$ . В этом случае испарение буфера велось из кратера противозэлектрода, наполненного смесью угольного порошка с 5%  $NaCl$ . Характер испарения примесей изучали спектрографически способом развертки спектров во времени.

Выбор оптимальных условий количественного определения был сделан на основании результатов опытов, проведенных со смесями  $3:1:1$   $V_2O_5$ , угольного порошка и хлорида или иодида серебра и со смесью  $3:1$   $V_2O_5$  и угольного порошка. Испарение вели в дуге переменного тока (9 а) при помещении анализируемых смесей (75 мг) в кратер (3,8 x 7 мм) нижнего угольного электрода (6 x 10 мм) рюмочной формы с шейкой (2 x 6 мм). В опытах с  $NaCl$  противозлектрод (6 мм), заточенный конусообразно, имел отверстие (1,8 x 7 мм) для наполнения буферной смесью. Спектры фотографировали на фотопластинках СП-3 или УФШ-0 при двухлинзовом освещении щели спектрографа. Время экспозиции составляло 60 сек. Аналитические линии:  $Zn$  213,86 и  $Cd$  228,80 нм.

Установлено, что оптимальные (по скорости, селективности и полноте отгонки) условия испарения цинка и кадмия реализуются при смесях, содержащих  $AgI$ . Наименее благоприятные условия отгонки и возбуждения спектров цинка и кадмия отмечены при смесях с  $AgCl$ . Как видно из диаграммы (рис. 1), иллюстрирующей полученные результаты измерения  $I_n$  цинка и кадмия ( $I_n = I_{n,ф} - I_{ф}$ ) при концентрациях  $1 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-4}\%$  каждого, максимальное значение  $I_n$  получено при  $AgI$  (2) и минимальное при  $AgCl$  (3). Кроме того, при  $AgI$  самая высокая воспроизводимость результатов определения  $Zn$  и  $Cd$ . Одновременно найдено, что дополнительное поступление в пламя дуги хлористого натрия не приводит к повышению воспроизводимости и чувствительности анализа.

В качестве эталонов при анализе пентоксида ванадия пользовались смесями наиболее чистого препарата  $V_2O_5$  со вспомогательными стандартами - аттестованными угольными порошками с известным содержанием примесных элементов.

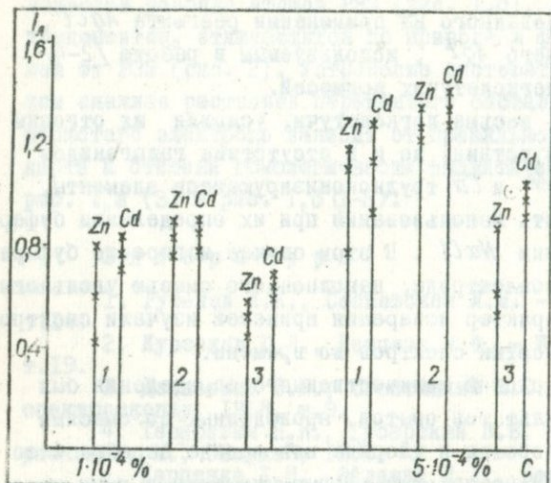


Рис. 1. Изменение аналитического сигнала ( $I_A$ ) при разном составе смесей: 1 -  $V_2O_5$  + угольный порошок; 2 -  $V_2O_5$  + угольный порошок +  $AgI$ ; 3 -  $V_2O_5$  + угольный порошок +  $AgCl$ .

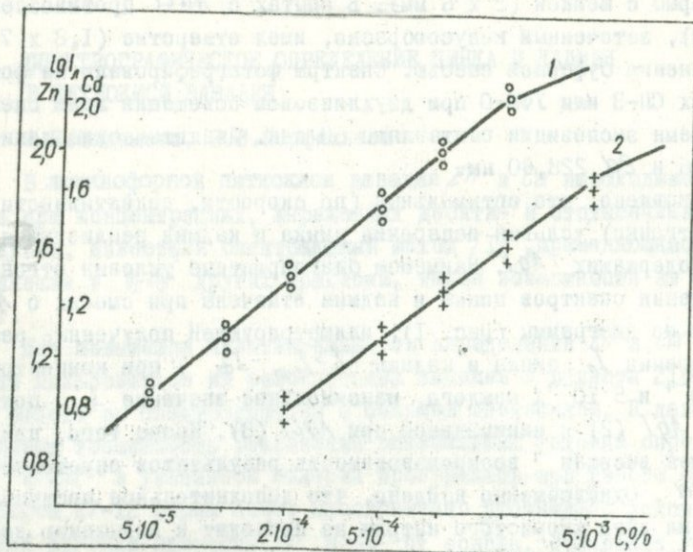


Рис. 2. Аналитические графики определения кадмия (I) и цинка (2).

На основании результатов исследований установлены оптимальные условия более чувствительного количественного определения  $Zn$  и  $Cd$  в люминофорной пятиокиси ванадия. Как видно из аналитических графиков, построенных в координатах  $I_{9I_n}$ ,  $I_{9C}$  (рис. 2), в найденных условиях можно производить оценку концентраций от  $3 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-3}\%$  кадмия и от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}\%$  цинка. Точность анализа характеризуется коэффициентом вариации 15-20%.

Метод применяется при контроле производства чистых и высоко-чистых препаратов пятиокиси ванадия.

### Л и т е р а т у р а

1. Захария Н.Ф., Измайлова Д.Н., Стайков А.И. - Труды по химии и химической технологии Горьковского университета им. Н.И.Лобачевского, вып.3. Горький, 1969.
2. Захария Н.Ф., Турулина О.П. - В кн.: Спектральный анализ в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1960.
3. Захария Н.Ф., Назарова Т.Ф. - В кн.: Спектроскопия. Методы и приложения. Труды IV Сибирского совещания по спектроскопии. М., "Наука", 1969.
4. Захария Н.Ф., Стайков А.И., Анбиндер И.С. - В кн.: Спектроскопия атомов и молекул. Сб. докладов респ. конф. по атомной спектроскопии. Днепропетровск, 1966 г. К., "Наукова думка", 1969.

### МЕТОДИКА СПЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

#### В РУДАХ И ПОРОДАХ

О.А.Кульская, Л.А.Орлова

Неравномерное распределение золота в поступающих на анализ породах и рудах чрезвычайно осложняет его определение. Поэтому при спектрохимическом, радиоактивационном и других методах его анализа ошибки скорее всего не методические, а происходят из-за неоднородности проб. Последнее можно объяснить как следствие физико-химических свойств золота и его элементной формы нахождения в природе. В связи с этим определение золота из небольших навесок приводит к ошибкам.

Современная аналитическая химия определения следовых количеств золота располагает рядом следующих методов.

1. Пробирный [1-3, 14] - используется в основном при изучении ореолов рассеяния золота, в которых содержание превышает наличие его в земной коре в 10 раз.

2. Химические: сорбция на органических сорбентах [4, 7]; осаждение с различными металлами [8, 10] и экстракционные [11, 13]. Из литературных данных следует, что из химических сорбционных метод больше других применяется в практике [15, 16].

3. Нейтронактивационный [17,19] - один из наиболее чувствительных методов определения ряда элементов, в том числе и золота, однако до сих пор не нашел еще достаточного распространения в связи со сложностью требуемой аппаратуры.

4. Спектрохимические методы-наиболее эффективные для определения следовых содержаний золота [20-23].

Экспериментальная проверка изложенных выше методов подтвердила надежность сорбции золота на активированном угле [20,4].

Учитывая, однако, геолого-геохимические особенности изучаемых объектов, проведены дополнительные исследования, на основании которых предлагается более портативная и точная методика определения малых количеств золота.

Приготовление эталонных растворов Для приготовления основного раствора [20] 40 мг чистого золота растворяют в "царской водке" при нагревании до 70-75°C в эрленмейеровской колбе. После этого объем раствора доводят "царской водкой" до 200 мл. Полученный исходный раствор имеет концентрацию золота  $2 \cdot 10^{-2}\%$ . Последовательным разбавлением этого раствора "царской водкой" с понижением концентраций от  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $3 \cdot 10^{-7}\%$  золота в растворе готовят серию эталонных растворов (табл. I).

В отдельные колбы загружается по 10 г пустой породы, близкой по составу к анализируемым образцам и спектрально свободной от золота. Туда же наливается по 10 мл эталонного раствора и по 30 мл свежеприготовленной "царской водки".

Дальнейшие операции производятся в соответствии с общепринятой методикой.

Аппаратура, источник возбуждения спектра, режим фотографирования и аналитические линии. Фотографирование спектров золота из золы образцов осуществляется на спектрографе СТЭ-I на фотопластинках типа Ш. Источником света служит дуга переменного тока 10-12а, которая затем доводится до 18а. Испарение пробы производится из угольных электродов с кратером конусной формы (глубина 5-6, ширина 3 мм).

Использованы аналитические линии: Au 2675,95 Å и Au 2427,96 Å. Элементом сравнения является фон. Содержание золота устанавливается по градуировочным графикам, построенным в координатах  $\Delta S / I_{\text{гC}}$  (рисунок).

Методика анализа. Измельченную до 200 меш среднюю пробу золотосодержащей породы обжигают в муфельной печи при 500-600°C

## Приготовление эталонных растворов [20]

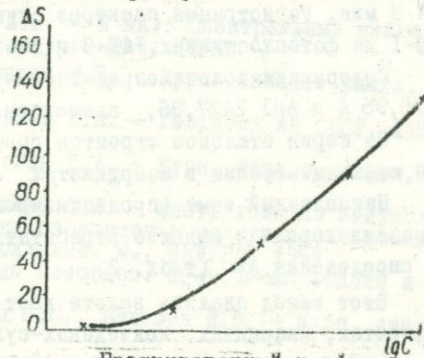
Концентрация исходного раствора, %	Количество исходного раствора, мл	Количество "царской водки", мл	Концентрация полученного эталонного раствора	Количество полученного эталонного раствора, мл
$2 \cdot 10^{-2}$	25	25	$10^{-2}$	50
$10^{-2}$	12	28	$3 \cdot 10^{-3}$	40
$10^{-3}$	4	36	$10^{-3}$	40
$3 \cdot 10^{-3}$	4	36	$3 \cdot 10^{-4}$	40
$10^{-4}$	4	36	$10^{-4}$	40
$3 \cdot 10^{-4}$	4	36	$3 \cdot 10^{-5}$	40
$10^{-5}$	4	36	$10^{-5}$	40
$3 \cdot 10^{-5}$	4	36	$3 \cdot 10^{-6}$	40
$10^{-6}$	4	36	$10^{-6}$	40
$3 \cdot 10^{-6}$	4	36	$3 \cdot 10^{-7}$	40
*	-	30		30

\* Холостая проба - "царская водка" для проверки чистоты воды и реактивов.

Т а б л и ц а 2

## Результаты анализа золота

Номер пробы	Г/Т Au
1/674	0,4
1/674	0,4
1/674	0,47
1/674	0,5
1/674	0,4
Среднее	0,44



Градуировочный график для определения золота.

## Сравнение результатов определения золота

Т а б л и ц а 3

Спектрохимический	Радиоактивационный	Пробирный
0,3	0,243	-
3	3,18	2,5
0,42	0,3	0,35
0,29	0,3	-
0,02	0,01-0,03	-
0,045	0,03	-
0,17	0,15	-
1,0	1,10	1,0
3	2,5	3,10
9,8	-	10,0

в течение одного-двух часов. Навеска (10 г) анализируемой пробы переносится в эрленмейеровскую колбу емкостью 200-300 мг, смачивается 10 мл воды, заливается 30 мл свежеприготовленной "царской водки" и подогревается на песчаной бане при температуре 70-75<sup>0</sup>С в течение часа при непрерывном помешивании. При этом золото из породы переходит в раствор в виде золотохлорводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$ .

В раствор доливается 30 мл теплой воды, засыпается 200 мг гранулированного активированного угля марки БАУ и дальше при той же температуре и перемешивании в течение часа золото адсорбируется на угле. Полученные гранулы отделяются от жидкости и нерастворимого осадка фильтрованием на воронке Бюхнера, промываются два-три раза водой, высушиваются и озоляются при температуре 500-600<sup>0</sup>

Полученная таким образом зола полностью набивается в канал угольного электрода и сжигается в дуге переменного тока вначале при силе тока 10-12а, которая в конце доводится до 18а, экспозиция 3 мин. Регистрация спектров осуществляется на спектрографе СТЭ-1 на фотопластинках УФС-3 и типа Ш.

Содержание золота определяется по аналитическим линиям  $\text{AuI}$  2675,95 Å и  $\text{AuI}$  2427,96, элементом сравнения служит фон.

По серии эталонов строится график зависимости почернения линий от концентрации в координатах  $\Delta S / I_{9C}$  (см. рисунок).

Накопленный опыт (проанализировано свыше 15 тыс. образцов) позволил хорошо и надежно отработать все этапы спектроскопического определения Au (табл. 2).

Этот метод анализа золота дает возможность определять его в пиритах, кварцитах, колчеданах-сульфидах, кварцевых амфиболитах, меднокварцевых рудах и др. Границы определяемых концентраций лежат в пределах  $3 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-2}\%$ . Правильность результатов подтверждена полученными данными радиоактивационного и пробирного анализов (табл. 3).

#### Л и т е р а т у р а

1. Воскресенская Н.Т., Зверева Н.Ф., Рывкина Л.Л. - Журн. аналит. химии, 1965, т. XX, вып. 12.
2. Ковальчук В.А., Степанов Н.Т. - Бюлл. научно-техн. информ. М-во геол. и охр. недр СССР, 1960, № 4 (28).
3. Неддер В.В., Золотухин Г.Е., Помытовый К.Л. - В кн.: Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. М., Металлургияздат, 1960.
4. Сафронов Н.И., Поликарпочкин В.В., Утгоф А.А. - Труды Всесоюз. ин-та методики и техники разведки, вып. 36, серия Обмен опытом, М., 1960.

5. Миллер А.Д., Каравайкова А.Г., Муликовская И.П. - Труды Всесоюз. ин-та методики и техники разведки, вып.41, серия Обмен опытом. М., 1961.
6. Шашкин М.А. - Заводская лаборатория, 1961, № 27.
7. Рубинович Р.С., Энштейн Р.Я., Сошальская О.Н. - Журн. аналит. химии, 1963, т.18.
8. Лифшиц Д.М., Калининская С.Э. - Журн. аналит. химии, 1957, т.12.
9. Блюм И.А., Ульянова И.А. - Труды казах.ин-та минерально-го сырья, вып. 3. Алма-Ата, 1960.
10. Синьков П.А. - Труды совещ. спектроскопистов аналитиков-в цветной металлургии. Металлургиздат, М., 1960.
11. Черников Ю.А., Биржкова Е.Я. - Научн. труды Гиредмета, т.2. М., Metallurgizdat, 1959.
12. Нахомова К.С., Высоцкая Т.А. - Труды Якутского филиала СО АН СССР, серия геол., вып. 16. Якутск, 1963.
13. Горюшина В.Г., Гайлис Е.Я. - Заводская лаборатория, 1953, № 19.
14. Попова Н.Н., Лифшиц Д.М. - Инструкция по спектральной методике определения  $Pt$ ,  $Rd$ ,  $Ac$ ,  $Ag$  в сульфидных медно-никелевых рудах. М., ЦНИГРИ, 1965.
15. Кропачев Г.К. - Советская золотопромышленность, 1935, № 8.
16. Шварц О.М., Портнова В.В. - В кн.: Спектральный анализ в цветной металлургии. М., Metallurgizdat, 1960.
17. Перенсогин Г.А., Алимарин И.П. - Журн. аналит. химии, 1965, т.XX, вып. 8.
18. Щербаков Ю.Г., Перенсогин Г.А. - Геохимия АН СССР, 1963, № 9.
19. Алимарин И.П., Перенсогин Г.А. - Журн. аналит. химии, 1965, т.XX, вып.1.
20. Беренштейн Л.Е., Фалькова О.Б. - Инструкция по полуколичественному химико-спектральному определению золота при поисках и разведке золоторудных месторождений. М., ЦНИГРИ, 1964.
21. Сальмакова В.А. - Труды Всесоюз. н.-и. ин-та золота и редких металлов, вып. 1. М., 1966.
22. Ларина Н.К., Беленкова Н.С., Салкова Н.Ф. - Журн. аналит. химии, 1967, т. XXI, № 5.
23. Поликарпочкин В.В., Коротаева И.Я., Сарапулова В.Н. - Заводская лаборатория, 1967, № 4.

### СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА, СВИНЦА И СУРЬМЫ В ПОРОДАХ И РУДАХ

О.А.Кульская, О.Ф.Яцок

В земной коре среднее содержание олова составляет  $4 \cdot 10^{-3}$  вес.%, свинца -  $1,6 \cdot 10^{-3}$  и сурьмы  $4 \cdot 10^{-5}$  вес.%. Чувствительность обычного спектрального анализа находится в пределах  $1 \cdot 10^{-2}\%$ , -  $1 \cdot 10^{-3}\%$ , реже  $1 \cdot 10^{-4}\%$ .

Приведенный уровень чувствительности определения в ряде случаев бывает недостаточен, поскольку содержание указанных элементов в горных породах и минералах нередко бывает значительно ниже усредненных величин кларков.

Были проведены исследования возможности повысить чувствительность определения этих элементов до необходимого уровня при условии сохранения удовлетворительной точности, что возможно за счет увеличения навески, разрешающей способности спектрографа, введения в анализируемую пробу активных реагентов, буферных смесей и ряда других факторов.

Авторы [1], применяя в качестве "носителя"  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KI}$ , пришли к выводу, что йод, образуя легколетучие соединения с железом, свинцом и оловом, повышает интенсивность их спектральных линий в два-три раза.

При изучении скорости испарения ряда элементов, в том числе и олова [2], было показано, что в зависимости от типа основы ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KPO}_3$ ) максимум интенсивности в одних и тех же условиях колеблется в 10-100 раз. Разбавление пробы графитовым порошком значительно снижает эти колебания.

Для определения олова в горных породах и продуктах их обогащения авторы применяли различные буферные смеси, состоящие из угольного порошка и углекислого натрия [3], углекислого кальция или фтористого натрия [4]. Некоторые исследователи определяют олово непосредственно в породах и пещвах обычным методом из канала угольного электрода [5], другие - применяя камерный электрод [7].

Повышение чувствительности определения олова осуществляли [8], используя реакции галогенирования, а также спеканием проб и эталонов с плавнем спецсостава - перекись натрия, буры и графита (1:8) при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение трех минут.

Сущность и особенности метода. В приведенной выше литературе в основном освещены методики определения олова, а методы анализа свинца и сурьмы в природных объектах почти совершенно отсутствуют. В то же время эти элементы геохимически связаны между собой и обладают близкими химическими свойствами, благодаря чему можно их выделить в одну аналитико-геохимическую группу. Интересно, что при определении одного из них два других используются рядом авторов в качестве элементов сравнения.

Таким образом, есть основание предполагать, что условия, подобранные для спектрального определения любого из них, будут подходить и для других. В этом направлении и были проведены исследования.

Наиболее целесообразно при разработке общей методики анализа свинца, олова, и сурьмы применение химических реагентов, с помощью которых изучаемые элементы могут быть переведены в более легколетучие формы соединений. Это может быть достигнуто методами галогенирования и сульфидирования проб в ходе анализа за счет введения  $\text{NaCl}$  или серы в исследуемую пробу. Образующиеся хлориды или сульфиды олова, свинца и сурьмы фракционно отгоняются при испарении проб в дуге. Исследования показали, что в случае анализа сурьмы, олова и свинца перевод их в сульфиды дает значительно больший эффект, чем в хлориды.

#### Аппаратура, источник возбуждения и условия получения спектров.

Фотографирование спектра олова осуществлялось на спектрографах средней [3,6] и большой дисперсии [4,5] на пластинках "спектральные" типов I и II. Для количественного определения олова, свинца и сурьмы использовался спектрограф СТЭ-I с дифракционной решеткой 600 штр./мм в первом порядке. Испарение анализируемых проб выполнялось в вертикальной угольной дуге, питаемой переменным током при силе тока I2-I6а, напряжении 220 в. Регистрация образцов выполнялась на пластинках "микро" с чувствительностью 22.

Навеска пробы помещалась в канал угольного нижнего электрода (внешний диаметр 4,2 мм; внутренний - 3; глубина 5 мм). Ширина щели 0,005 мм, экспозиция 3 мин.

Приготовление основы эталонов и элементы сравнения. Для приготовления эталонов в качестве основы служит порода или руда, по составу близкая к исследуемым образцам и спектрально свободная от анализируемых элементов. Основа готовилась из подобранных гранита и ультрабазита, взятых в равных пропорциях, куда добавлялся чистый  $\text{SiO}_2$ , смешанный в отношении 1:1 (гранит, ультрабазит +  $\text{SiO}_2$ ).

Основной эталон готовится из  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  с содержанием 1,0% олова, свинца и сурьмы. Остальная серия эталонов разбавляется последовательно основой в три раза с таким расчетом, чтобы содержание искомых элементов убывало от 1,0 до 0,0001%.

В качестве внутреннего стандарта использован висмут, который по своим свойствам идентичен с исследуемыми элементами. Для этого готовится 5%-ный водный раствор  $\text{Bi/NO}_3/3$ , который вводится

в буферную смесь, состоящую из 25 г угля, 25 г гранит-ультрабазита с кварцем и 25 г серы. Назначение буфера - связать основные компоненты проб в более труднолетучие соединения и по возможности усреднить влияние основы. Приготовленная таким образом смесь тщательно растирается и высушивается.

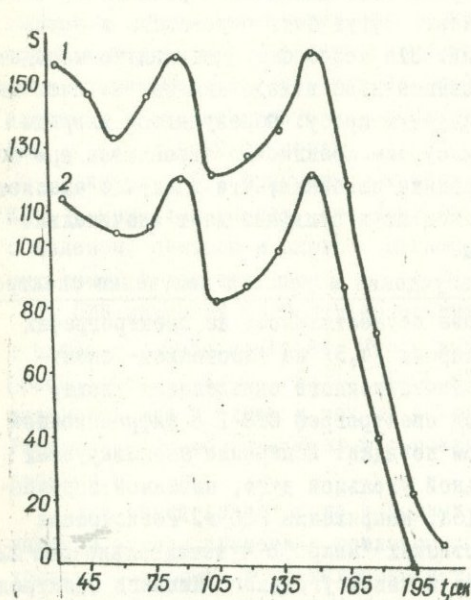


Рис. 1. Испаряемость 0,1%-ного Sn, разбавленного внутренним стандартом (3:1):

1 - Sn 3175,05; 2 - Sn 2840,00 Å.

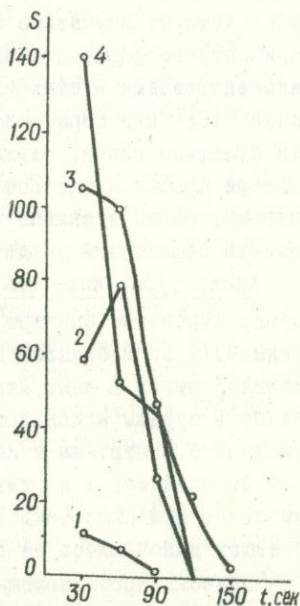


Рис. 2. Испаряемость 0,1% Sn, Sb, Pb без разбавления внутренним стандартом:

1 - Sb 2598,05 Å; 2 - Pb 2833,06 Å; 3 - Sn 2840,00 Å; 4 - Sn 3175,05 Å.

Все пробы и эталоны смешиваются с внутренним стандартом в отношении 3:1 (3 части эталона или пробы + 1 часть внутреннего стандарта).

Характер испарения олова, свинца и сурьмы в зависимости от формы соединений и разбавления буферной смесью. Скорость и последовательность испарения олова, свинца и сурьмы в значительной мере зависят от химической формы их соединений, общего состава анализируемого образца и ряда других факторов.

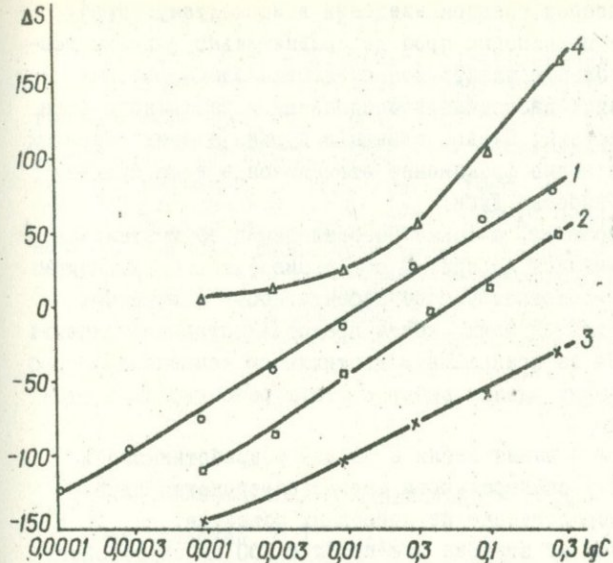


Рис. 3. Градуировочные графики для определения Sn, Sb, Pb по Bi (в Å):

1 -  $\frac{Sn\ 3175,05}{Bi\ 2993,34}$ ;

2 -  $\frac{Sn\ 2840,00}{Bi\ 2993,34}$ ;

3 -  $\frac{Pb\ 2833,06}{Bi\ 2897,975}$ ;

4 -  $\frac{Sb\ 2598,05}{Bi\ 2627,90}$ .

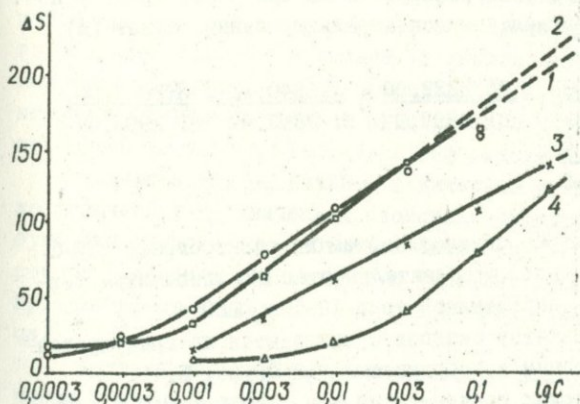


Рис. 4. Градуировочные графики для определения Sn, Sb и Pb по фону (в Å):

1 -  $\frac{Sn\ 3175,05}{фон}$ ;

2 -  $\frac{Sn\ 2840,00}{фон}$ ;

3 -  $\frac{Pb\ 2833,06}{фон}$ ;

4 -  $\frac{Sb\ 2598,05}{фон}$ .

В анализируемых образцах исследуемые элементы редко встречаются в форме, удобной для анализа, поэтому необходимо переводить их в соответствующие соединения. В данном случае это было

осуществлено при непосредственном введении в исследуемую пробу серы. При нагревании порошковых проб до сравнительно высоких температур в кратере угольных электродов создаются благоприятные условия для термической диссоциации соединений и различного рода химических взаимодействий. Олово, свинец и сурьма в этих условиях сравнительно легко и полно фракционно отгоняются в виде сульфидов в первые минуты горения дуги.

Метод сульфидирования, а также разбавления проб и эталонов буферной смесью оценивался по кривым испарения (рис. 1,2). Полученные результаты свидетельствуют об эффективности химических реакций, особенно в тех случаях, когда представляется возможность активного воздействия на фракционную дистилляцию компонентов проб. На основании этих данных сделан выбор состава разбавителя и степени разбавления.

Проведенные исследования легли в основу разработанного и внедренного в практику спектрального метода определения олова, сурьмы и свинца непосредственно из природных объектов.

Ход анализа. 300 мг эталона или пробы и 100 мг внутреннего стандарта растирается в течение 15 мин со спиртом, из этой смеси отвешивается 35 мг и помещается в канал нижнего электрода с отверстием диаметром 3 мм, глубиной кратера 5 мм, толщиной стенок 1,2 мм. Серия стандартов фотографируется по три раза, пробы  $\frac{0}{0}$  по два. Аналитическими парами спектральных линий служат (А)

Sb 2598,05; Pb 2833,06; Pb 2833,06; Sn 2840,00; Sn 2840,00;  
 В1 2627,9; В1 2993,34; В1 2897,97; В1 2897,97; В1 2993,34;  
Sn 3175,05; Sn 3175,05;  
 В1 2993,34; В1 3076,66

Регистрация спектров осуществляется на спектрографе СТЭ-1 на фотопластинках "микро", чувствительностью 22. Источником возбуждения служит дуга переменного тока I2-16а, 220 в.

Вычисление результатов анализа производится по градуировочным графикам, построенным в координатах  $\Delta S/\lg C$  (рис. 3,4).

Границы определяемых концентраций для Sb 0,001 - 0,3; Pb 0,001 - 0,3; Sn 0,0001 - 0,03.

Квадратичная ошибка определений для олова 9 - 12%, свинца 17-19; сурьмы 15-20.

## Л и т е р а т у р а

1. Петух М.Л. - Ж. прикл. спектроскопии, 1966, т.У, № 4.
2. Сахан Сисеро. - Реф. Химия, 1967, № 12.
3. Тарасова Т.И., Русанов А.К. - Инструкция ВИМС. Изд. Госгеолкомитета СССР, М., 1964.
4. Сукнева Л.С., Сукнев В.С. Спектральный анализ в геологии и геохимии. М., "Наука", 1967.
5. Cadion P. - Реф. Химия, 1960, т.1, № 14.
6. Рывкина М.А. - Заводская лаборатория, 1955, № 21.
7. Сергеев В.А., Марголин Л.С., Степанов П.А., Белообрагина М.В. - В кн.: Высокочувствительный спектральный анализ металлургических проб на халькофильные элементы. Л., 1964.
8. Иванова Г.Ф. - Геохимия, 1966, № 2.
9. Рябова О.Д., Скукова Л.А., Каткова Д.Е. - Труды Уральского н.-и. проектн. ин-та, вып. П. Свердловск, 1969.

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

О.А.Кульская, С.А.Козак

Проблема разработки методов спектрального анализа минеральных проб с удовлетворительной точностью и чувствительностью вызвала необходимость проведения исследований физико-химических и химико-термодинамических процессов, происходящих в пробе, находящейся при высокой температуре в электроде дуги и в плазме дугового разряда. Основное внимание уделяется изучению кинетики испарения отдельных компонентов природных образцов, условий поступления паров в межэлектродное пространство и влияния состава исходной пробы на условия получения информации о содержании элемента.

Значительные различия в химическом составе образцов, а также физических и химических свойствах определяемых элементов требуют для каждого типа объектов выяснения возможных влияний со стороны основных компонентов и "третьих составляющих" проб на протекание отдельных звеньев спектрально-аналитического процесса.

Условия нагревания проб в кратере электрода, поступления их паров в дуговое облако разряда и возбуждения в нем задаются в основном химическим и минералогическим составом образца. Роль "третьих составляющих", к которым относятся не только компоненты проб, но и всевозможные специальные добавки - буферные смеси, сводится к изменению этих условий на том или ином этапе.

Смысл введения специальных добавок заключается в направленном изменении скоростей поступления в разряд определяемых примесей либо термических условий возбуждения спектров, т.е. факторов, которые в конечном счете и устанавливают изменение интегральной интенсивности аналитических линий компонентов проб.

С точки зрения количественной оценки содержания в образцах переменного состава предельно малых концентраций различных элементов наиболее эффективным является метод испарения проб из катода электрода угольной дуги, поскольку анализируемые металлы в природных образцах в большинстве случаев приурочены к конкретным типам пород или минералов, состав которых известен и ограничен относительно небольшим числом компонентов, что значительно сужает круг исследований возможных влияний.

Проведенные работы связаны с изучением роли влияющих микрокомпонентов как петрогенных -  $Si$ ,  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Fe$  и  $Ca$ , редкоземельных -  $Ce$ ,  $Y$ ,  $La$ , так и ряда других в спектральном анализе природных образцов и с разработкой приемов и методов повышения точности и чувствительности определения отдельных или геохимически связанных групп элементов в породах и минералах.

Возможность повышения чувствительности зачастую ограничена действием целого ряда причин: проявления влияния дисперсности порошков, скорости вхождения частиц в зону возбуждения, различия валового и минералогического составов проб, химической формы вхождения элемента и т.д. весьма специфичны для различных модификаций анализа.

Эффект повышения чувствительности, обусловленный возрастанием интенсивности аналитических линий, определяется возможностью увеличения концентраций возбужденных атомов в единице объема облака разряда в единицу времени. Это может быть достигнуто введением в анализируемые пробы различных добавок.

Взаимодействие химически активных реагентов с компонентами пробы приводит к повышению скоростей испарения последних за счет перевода их в иную аналитическую форму, упругость паров которой значительно выше, чем у исходных. Гораздо реже добавки подобного типа используются для образования труднолетучего продукта при взаимодействии с основой проб.

Детальные исследования влияния аналитической формы компонентов проб и вводимых специальных добавок на результаты определения тех или иных элементов тесно связаны с изучением кинетики хи-

мических взаимодействий и возможности использования химических реакций в специфических условиях спектрального анализа.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности химических реакций, особенно в тех случаях, когда представляется возможность активного воздействия на фракционную дистилляцию компонентов проб. С этой точки зрения целесообразно использование реакций галогенирования, азотирования, сульфидизации и в ряде случаев восстановления и карбидизации.

При разработке методов количественного анализа необходимо выяснить роль химических факторов, действие которых превалирует в отдельных звеньях спектрально-аналитического процесса.

Эффективность химических реакций и образования химической формы как фактора, влияющего на величину интенсивности спектральных линий, проявляется в изменении концентрации свободных атомов элементов в излучающей плазме. Изменения эти возникают как следствие различия в летучести и термоустойчивости химических соединений. При этом чувствительность анализа повышается с увеличением летучести и уменьшением термоустойчивости соединений. Последнее можно осуществить или предварительной химической обработкой изучаемых соединений химически активными веществами, или непосредственным введением (в ходе спектрального анализа) в исследуемую пробу тех или иных реагентов.

Использование этого приема в практике спектрального анализа вполне закономерно, поскольку при нагревании порошковых проб до сравнительно высоких температур в кратере угольных электродов создаются благоприятные условия для термической диссоциации соединений и различного рода химических взаимодействий.

Экспериментальные данные позволили установить существенные различия в скоростях испарения редкоземельных элементов, обусловленные их аналитической формой. Наиболее отчетливо это выражается в случае фторидов.

Таким образом, влияние аналитической формы компонентов проб и вводимых специальных добавок на результаты анализа свидетельствуют об эффективности химических реакций, особенно в тех случаях, когда возможно активное воздействие на фракционную дистилляцию компонентов проб. Учитывая сложный характер влияния специальных добавок на ход всего аналитического процесса, эффективность применения химически активных реагентов (реакции галогенирования и сульфидизации) рассматривали как с точки зрения их реакционной

способности, так и термодинамической вероятности предполагаемого химического взаимодействия и его кинетики.

Воздействие спектроскопических буферов, вводимых в рабочие смеси для уменьшения влияния валового состава на результаты определений, связано в основном с их способностью понижать и стабилизировать температуру разряда. Проведены исследования влияния концентрации и химической формы этих соединений на скорость и продолжительность их поступления в зону возбуждения, т.е. факторов, определяющих эффективность действия спектроскопических буферов в течение необходимого для испарения примесей промежутка времени. Эксперименты с галогенидами, ацетатом, фосфатом и сульфатом натрия показали, что при выборе соответствующего спектроскопического буфера следует руководствоваться физико-химическими константами не исходных соединений, а продуктов их диссоциации.

Перспективно дальнейшее изучение и использование разработанного нового аналитического приема — длительного буферирования, основанного на своеобразии эффекта поступления в дугу отдельных компонентов природных образований, например щелочных алюмосиликатов. В этом случае равномерное испарение буферирующего агента (натрия) происходит достаточно длительное время, почти до полного выгорания пробы. Следовательно, появляется возможность стабилизации условий возбуждения практически для всех малых компонентов природных образцов, независимо от их летучести, даже для таких труднолетучих, как вольфрам и молибден.

Результаты законченного цикла исследований спектрально-аналитических свойств ряда соединений как специальных добавок, так и макрокомпонентов проб нашли свое практическое применение в разработанных методиках количественного спектрографического определения отдельных или геохимически связанных групп элементов в природных объектах. Разработка конкретных методов производилась с учетом физико-химических свойств определяемых элементов и валового состава анализируемых образцов  $Zr$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ,  $Ba$ ,  $Sc$ ,  $Th$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $V$ ,  $Sn$ ,  $Pb$ ,  $Sb$ ,  $Ge$ ,  $Zn$ ,  $F$  и др).

Составленные методики позволили на высоком аналитическом уровне выполнять большие объемы работ по количественному определению указанных элементов в различных породах и минералах Украинского щита.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ  
С.А.Козак

Одним из узловых пунктов теории и практики эмиссионного спектрального анализа является установление сущности процессов, происходящих в дуговом облаке, в приповерхностных слоях образцов при обжиге или обыскривании, а также и в кратере электрода при нагревании. Как частный случай этой проблемы рассматривается матричный эффект в целом, а также роль и влияние индивидуальных макрокомпонентов на ход отдельных звеньев аналитического процесса.

Результаты спектроскопических исследований плазмы разряда позволили описать процессы, происходящие в источниках света, и дать количественную оценку изменения температуры светящегося облака источника при добавлении вспомогательных веществ, изменения степени его результирующей ионизации и среднего времени пребывания атомов или ионов в разряде.

Относительно меньше внимания уделено теории вопроса о влиянии отдельных макрокомпонентов на условия испарения микропримесей металлов из природных образцов. Механизм сложных физико-химических взаимодействий, которые протекают при высоких температурах в многокомпонентных системах и именно являются источником этого влияния, изучен далеко не полностью, а возможные фазовые превращения, происходящие в природных образцах при непрерывном энергетическом воздействии, вообще не рассматривались. Вместе с тем в работе [1] показано, какое важное значение для оценки результатов количественного спектрального анализа металлов и сплавов приобретает учет фазовых изменений в исходных образцах в зоне обыскривания (обжига). Решение подобных вопросов в отношении порошковых проб создало бы определенные предпосылки для разработки методов анализа пород и минералов различного валового состава.

Ранее [2] были рассмотрены закономерности поступления в дуговой разряд макро- и микросоставляющих природных образцов; при этом отмечалось, что для выяснения природы влияния отдельных основных (петрогенных) элементов на характер испарения малых количеств металлов необходим учет энергетических взаимодействий между компонентами, связанными в кристаллическую решетку.

Учитывая сложность минералогического состава природных образцов, нельзя сводить все те изменения, которые претерпевает исход-

ная проба до поступления в зону возбуждения, только к процессам нагревания, плавления и испарения отдельных ее компонентов. Можно рассмотреть динамику взаимодействий в сложных многокомпонентных силикатных системах при высоких температурах с точки зрения положений, принятых в кристаллохимии для описания процессов образования минералов при термальной дифференциации магмы.

В процессе постоянного нагрева образца создаются благоприятные условия для протекания реакций в твердой фазе, которые приводят к нарушению закономерного пространственного расположения атомов, слагающих кристаллическую структуру, и образованию новых промежуточных фаз, термически более устойчивых при этих температурах. Эти фазы, вследствие разницы в строении кристаллических решеток, обладают отличными от исходных термодинамическими параметрами. При сохранении постоянства механизма твердофазных реакций с возрастанием температуры процессы перестройки происходят до тех пор, пока новообразования не будут обладать минимальными из возможных при заданной температуре значениями внутренней энергии. Конфигурации структур высокотемпературных новообразований определяются минералогическим составом исходной пробы.

С точки зрения правила Оствальда, метастабильные фазы следует рассматривать как промежуточные на пути установления в системе истинного равновесия, в то же время повышение температуры как раз и способствует возникновению стабильных фаз.

Поскольку зависимость реакции  $K$  от температуры  $T$  описывается уравнением Аррениуса  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{kT^2}$  (где  $E$  — энергия активации, рассчитанная на один акт реакции;  $k$  — постоянная Больцмана), образование промежуточных структур ("активированных комплексов" в терминологии химической кинетики) следует ожидать в первую очередь в приповерхностных слоях образца. Следовательно, физико-химические свойства промежуточных фаз и должны предопределять либо поступление компонентов пробы в разряд, либо их участие в дальнейших реакциях в расплаве.

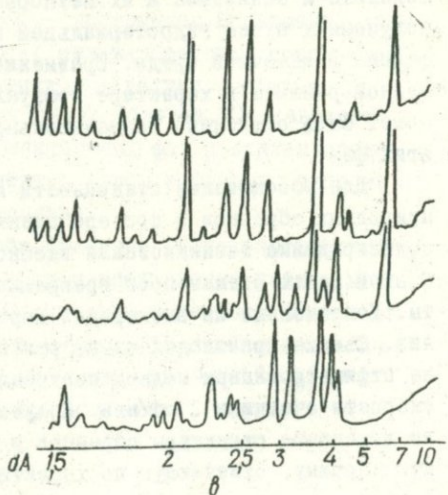
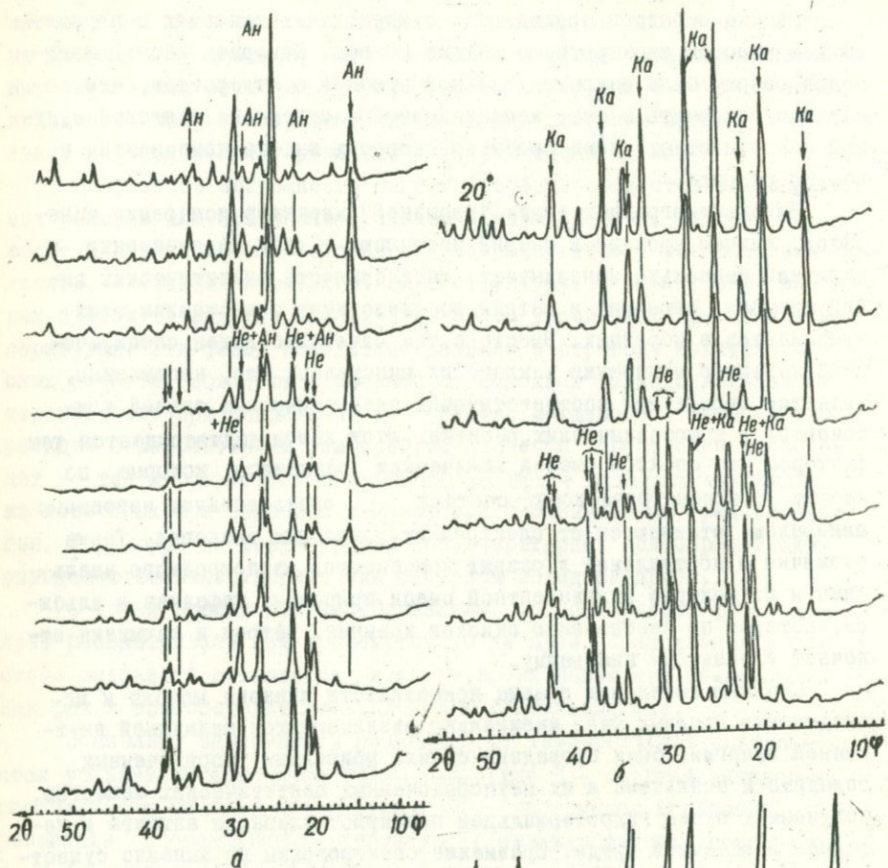
Для выяснения влияния исходного фазового (минералогического) состава на последовательность и характер поступления компонентов в разряд была выполнена следующая серия экспериментов. Объектами исследования были выбраны щелочные каркасные алюмосиликаты — нефелин  $NaAlSi_3O_8$ , альбит  $NaAlSi_3O_8$ , анальцит  $Na(AlSi_3O_8) \cdot H_2O$  и содалит  $Na_8(AlSi_3O_8)_6 Cl_2$ , которые при одном и том же мотиве структуры обладают различными соотношениями кремния, алюминия и натрия в анионном каркасе.

Съемка образцов проводилась в идентичных условиях с перемещением кассеты спектрографа каждые 30 сек. Камерная часть электродов сверху была закрыта угольной пробкой с отверстием, что позволило исключить эффект влияния непосредственного контакта с другой поверхностных слоев пробы на скорость выхода компонентов в облако разряда.

На спектрограммах виден "взрывной" характер испарения минералов, причем кремний и натрий поступают в дугу одновременно, а алюминий несколько запаздывает. Интенсивность аналитических линий кремния, алюминия и натрия соответствует содержаниям этих компонентов в образцах. Вместе с тем отчетливо виден специфический характер испарения каждого из минералов, что, несомненно, является отражением соответствующих энергетических связей компонентов в кристаллических решетках. Этот вывод подтверждается тем фактором, что спектры смесей химических реактивов, которые по своему стехиометрическому составу соответствуют названным минералам, отличаются от спектров их природных аналогов. Также различно и поступление в разряд компонентов из природного аналцита и из молярно эквивалентной смеси природных нефелина и альбита, которая по соотношению окислов кремния, натрия и алюминия отвечает идеальному аналциму.

С целью выявления границ применимости данного метода к исследованию сходных фаз, минимально различающихся величиной внутренней энергии, были проведены съемки природных упорядоченных содалита и аналцита и их неупорядоченных синтетических аналогов, полученных путем гидротермальной перекристаллизации альбита и нефелина в целочной среде. Сравнение спектрограмм не выявило существенной разницы в характере поступления компонентов в дугу, что может быть объяснено незначительными энергетическими различиями этих фаз.

Для обоснования стадийности протекания процессов нагрева природных образцов в кратере электрода получено экспериментальное подтверждение возникновения высокотемпературных новообразований. С этой целью съемка проб прекращалась через одну, две и три минуты. Извлеченные из электродов корольки поступали на фазовый анализ. Съемка производилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 на отфильтрованном медном излучении ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ ) при угловой скорости счетчика 2 об/мин. Полученные дифрактограммы подтвердили изменение структуры образцов в процессе нагрева. На дифракционную картину, отвечающую по характеру интенсивностей и межплоскост-



Дифрактограммы перехода  
 андалязита (а), каякринита (б),  
 содалита (в) в нефелин.

ных расстояний исходной фазе, неизменно накладывались интерференции новообразований как аморфных, так и кристаллических.

С увеличением времени сжигания королька интегральная площадь, соответствующая диффузному гало, возрастала, что свидетельствует о дальнейшей аморфизации исходной фазы. Одновременно с этим возрастали отражения промежуточных кристаллических фаз, так, например, на диффрактограмме нефелина наряду со свойственными ему отражениями проявляются рефлексы альфа-корнегита, а в смеси альбита с нефелином зафиксирован анальцим. На рисунке показан постепенный переход анальцима, канкринита и содалита в нефелин.

Проведенные исследования позволили установить перераспределение интенсивностей рефлексов исходных и промежуточных фаз в пользу последних, что находится в строгом соответствии с литературными данными о структурных превращениях щелочных алюмосиликатов, происходящих в условиях стационарного термического нагрева [3].

#### Л и т е р а т у р а

1. Буравлев Ю.М. Автореф. докт. дисс. К., 1968.
2. Козак С.А., Олексенко С.П. - ДАН УРСР, 1970, т.2, № 32.
3. Шпигун А.А. - В кн.: Конституция и свойства минералов. К., "Наукова думка", 1967.

#### СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

С.А.Козак, А.Б.Фомин

Успех решения ряда задач, связанных с рудообразованием, определением генетических связей месторождений полезных ископаемых, корреляцией геологических объектов в значительной мере зависит от возможности определения очень малых количеств элементов, близких к кларковым.

Высокая интенсивность аналитических линий никеля и кобальта обеспечивает требуемый уровень чувствительности их количественного определения почти во всех типах горных пород. В связи с этим оригинальные публикации в основном посвящены лишь методическим вопросам определения никеля и кобальта в различных природных образованиях, установлению типов их рудопроявления и геохимических соотношений Ni:Co.

Массовые определения никеля и кобальта в породах и минералах проводились по общепринятой схеме, в качестве групповых стандартов были использованы искусственные смеси, имитирующие граниты, биотиты, пириты, магнетиты, ультра- и метабазиты. Уменьшение влияния валового состава образцов на результаты определений достигалось введением в анализируемые пробы соответствующих вспомогательных веществ, например 20% раствора окиси железа в угольном порошке (для пиритов, биотитов и магнетитов) либо угольного порошка, разбавленного 3:1 хлористым натрием. Эти методики, а также приемы повышения воспроизводимости определений изложены в работах [1-3].

На основании аналитических данных были установлены различные типы рудопроявлений никеля и кобальта, генетически связанные с главнейшими разновидностями пород осадочно-вулканогенных формаций центральной части Украинского щита.

Необходимость повышения чувствительности и точности определений никеля и кобальта связана с проводимыми в широких масштабах исследованиями возможности получения рудных концентратов этих металлов, удовлетворяющих требованиям промышленной переработки сырья *Ni - Co* месторождений Украины. Изучение условий концентрации элементов в процессе обогащения проб представляет практический интерес, так как нередко породы с содержанием никеля до десятых и сотых долей процента, кобальта до тысячных и сотых долей процента дают концентраты с процентными содержаниями этих элементов.

Обогащение изучаемых проб велось методом флотации и разделения шлихов на магнитную, I и II электромагнитные и тяжелую фракции. Малые количества исследуемого вещества, низкие содержания элементов в породах, сложный минералогический состав фракций потребовали разработки специальных методик анализа. Для проведения расчета балансов никеля и кобальта в процессе разделения и обогащения проб необходимо установление с высокой точностью содержаний искоемых элементов в каждой фракции, особенно в исходной пробе.

Разработка методики повышения чувствительности количественного определения никеля и кобальта в ультраосновных породах была направлена по пути выбора вспомогательных веществ и оптимальных условий проведения анализа. На основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов в качестве достаточно эффективной специальной добавки предложена хлорная медь.

Анализы проводились в следующих условиях: пробы смешивались

в отношении 3:1 с хлорной медью, навеска 35 мг помещалась в кратель конусного электрода диаметром 3,5 мм и глубиной 5 мм. Съёмка образцов выполнялась на спектрографе ДФС-13 с дифракционной решёткой 600 штр/мм в первом порядке, щель 25 мк, промежуточная диафрагма 3,2. Пластинки "Спектральные", тип I, чувствительность в относительных единицах 4, обработка пластинок - в стандартных условиях, дуга переменного тока I8a, межэлектродный промежуток 2,5 мм. Чувствительность определения кобальта по линии  $\text{Co I } 3453,5 \text{ \AA}$  составляет  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , а никеля по линии  $\text{Ni I } 3050,8 \text{ \AA}$  -  $5 \cdot 10^{-4}\%$ .

Как показал опыт работы, проведение анализов в условиях, обеспечивающих такую высокую чувствительность определений, не всегда оправдано, поскольку в ряде случаев почернения аналитических линий никеля и кобальта, соответствующие их содержаниям в исходных пробах порядка последних тысячных - первых сотых долей процента, оказывались за пределами прямолинейных участков градуировочных графиков. Поэтому в дальнейшем для съёмки проб устанавливалась ширина раскрытия щели спектрографа всего 15 мк; градуировочные графики выравнивались, а чувствительность определения кобальта ( $5 \cdot 10^{-4}\%$ ) и никеля ( $8 \cdot 10^{-4}\%$ ) в ультрабазитах, разбавленных хлорной медью, приближалась к чувствительности определения этих металлов в гранитах.

Определение никеля и кобальта во фракциях производилось по градуировочным графикам, построенным по эталонным образцам, также подвергнутым обогащению, с контролем по реперным точкам для содержаний, установленных химическими методами.

Разбавление проб хлорной медью снижает влияние валового состава, что позволяет проводить определения содержаний никеля и кобальта в одноклассовых горных породах (минералах) по единым градуировочным графикам. Это подтверждается хорошей сходимостью результатов спектрального и химического анализов (табл. I). Результаты контрольных определений никеля и кобальта в различных горных породах по соответствующим сериям стандартов, точность и воспроизводимость количественных определений предельно малых их концентраций приведены в табл. 2 и 3.

Описанная методика позволила контролировать баланс никеля и кобальта в процессе обогащения (табл. 4) с точностью до 30 отн. %.

В результате проведенных исследований было выявлено зоны распределения Ni-Co-металлоносности и проведен расчет баланса

Т а б л и ц а 1

Сопоставление результатов спектрального и химического определения никеля и кобальта в породах и минералах

Анализируемые пробы	Содержания определяемых элементов, %			
	никель		кобальт	
	хим.	спектр.	хим.	спектр.
Дунит	0,32	0,32	0,023	0,021
Гарцбургит	0,17	0,18	0,019	0,016
Оливиновый пироксенит	0,041	0,06	0,01	0,008
Оливин	0,32	0,31	-	-
Бронзит	0,08	0,06	0,016	0,017
Диопсид	0,05	0,04	0,007	0,008
Актинолит	0,03	0,04	-	-
Серпентинит	0,31	0,30	0,01	0,009
Серпентинит	0,066	0,062	0,009	0,007

Т а б л и ц а 2

Результаты контрольных определений никеля и кобальта в различных горных породах (содержания в  $10^{-3}\%$ )

Элемент	Граниты				Основные				Карбонаты				Железистые			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Никель	1	1	1,6	1,20	14	6	9	2,8	2	0,8	2	1,3	1	1,6	1	1
Кобальт	4,6	-	-	сл.	10	4	3	0,9	-	-	1	-	-	-	сл.	сл.

П р и м е ч а н и е. 1 - результаты рядовых спектральных определений (среднее из 30); 2 - количественного спектрального анализа контрольных проб; 3 - химических анализов контрольных проб, в ИГи АН УССР; 4 - химических анализов контрольных проб в лаборатории треста "Киевгеология".

Т а б л и ц а 3

Точность и воспроизводимость количественного определения никеля и кобальта в горных породах в диапазоне содержаний  $10^{-3} - 10^{-4}\%$ 

Элемент	Граниты			Карбонаты			Ультраосновные		
	$\bar{x}$	s	v	$\bar{x}$	s	v	$\bar{x}$	s	v
Никель	9,7	0,57	5,9	28	2,8	10	190	21	11
Кобальт	4,6	0,65	14	9,4	1,3	14	100	26	2,6

П р и м е ч а н и е.  $\bar{x}$  - среднее содержание из 30 ( $10^{-3}\%$ ); s - стандартное отклонение, %; v - коэффициент вариации, %.

Исходная проба и фракции	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Ni	Co	Ni	Co
Исходная проба		0,023	0,011		
Шлам	39,0	0,023	0,009	39,0	32,0
Легкая фракция	59,4	0,020	0,09	51,5	48,5
Магнитная "	0,15	0,40	0,08	2,6	1,1
I электромагнитная фракция	1,19	0,05	0,03	2,5	4,05
II электромагнитная фракция	0,10	0,03	0,03	0,13	0,33
Тяжелая фракция	0,11	0,12	1,0	0,56	12,5

этих элементов в процессе разделения и обогащения проб, что дало возможность контролировать процесс обработки образцов и увеличивать процент извлечения полезного компонента.

#### Л и т е р а т у р а

1. Козак С.А., Олексенко С.П. - В кн.: Полезные ископаемые Украины. К., "Наукова думка", 1966.
2. Стульчиков В.А., Козак С.А. - Геол. журн. АН УССР, 1967, т.27, № 2.
3. Козак С.А. - В кн.: Спектроскопия атомов и молекул. К., "Наукова думка", 1969.

#### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПО МЕТОДУ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СТАНДАРТА

В.В.Хохлов

Спектр стандартной пробы, фотографируемый одновременно с синхронно возбуждаемым спектром исследуемой пробы, может при количественном анализе служить спектром сравнения. Проба сравнения в этом случае выполняет роль промежуточного стандарта. Примером может быть использование в металлургии спектра свечения у электродов при большом разрядном промежутке, где сравнивается интенсивность линии анализируемого элемента, входящего в состав подставного электрода (метод Раку [1,2]).

Для анализа порошковых проб промежуточный стандарт был применен В.Г.Тепляковым при автоматизации фотографирования спектра и процесса введения пробы в дуговой разряд током воздуха (метод

"Попеременного фотографирования" [3]). Автоматическое устройство фотографирует спектр исследуемой пробы рядом со спектром стандартной пробы поочередно, через короткие промежутки времени. Предполагается, что за 3-5 сек условия возбуждения спектра существенно не изменятся. Возможное же изменение некоторых параметров дугового разряда за суммарное время экспозиции одинаково отразится на спектре анализируемой пробы и пробы сравнения, отношение же интенсивности в сравниваемых спектрах должно сохраниться. Практические результаты применения способа свидетельствуют о его высокой воспроизводимости.

Этот принцип можно осуществить и при испарении пробы из канала электрода (при стабилизации разряда), если в процессе одной экспозиции одновременно фотографировать спектры исследуемой пробы и пробы сравнения, получаемых синхронно в разных источниках возбуждения - дуговом разряде. Синхронизация достигается последовательным включением источников питания (дуговой, искровой разряд) и конструкцией держателей электродов.

Свет от дугового разряда между электродами с анализируемой пробой и пробой сравнения (стандарта) при помощи вспомогательной оптической схемы одновременно попадает на разные участки щели спектрографа. Граница раздела световых потоков от электродов с исследуемой пробой и пробой сравнения резкая и проходит по средней части щели спектрографа. На спектрограмме фиксируется два спектра, получаемых при максимально близких условиях возбуждения. Это дает возможность выбрать любую удобную линию сравнения в спектре стандартной пробы или сравнивать интенсивность одной и той же линии определяемого элемента в спектре исследуемой и стандартной пробы (промежуточного стандарта).

Подбор пробы сравнения (промежуточного стандарта) с содержанием исследуемых элементов не сложен, это упрощает определение концентрации элемента по разности почернений аналитической линии в исследуемом спектре и в спектре сравнения. В случае отсутствия в стандартной пробе или недостаточной концентрации в ней интересующих элементов не ограничивается их введение в эту пробу. Этим упрощается и оптимальный выбор аналитических линий, что дает возможность получать и фотометрировать близкие почернения линий в сравниваемых спектрах.

Для получения оптимальных почернений в широком интервале определяемых концентраций спектр исследуемой пробы и спектр пробы

сравнения (каждый в отдельности) фиксируется через трехступенчатый ослабитель. Общая высота участка щели для двух спектров с ослабителями — около 4 мм, что дает возможность получать эти спектры на спектрографе СТЭ-1 (и на других приборах) в широком диапазоне длин волн. Ступенчатое ослабление спектров расширяет возможности фотометрирования линий, обладающих фотографическим насыщением (продление прямолинейной части градуировочного графика). Градуировочные графики строятся по разности почернений аналитических линий в спектрах эталонных проб и в спектре стандартной пробы, по логарифму концентрации элемента в эталонных пробах ( $\Delta S - I_0 C$ ). Соответственно и определение содержания исследуемых элементов выполняется по разности почернений той же аналитической линии в спектре анализируемой и стандартной пробы (промежуточного стандарта).

Рассматриваемая схема использования промежуточного стандарта проста, представляет новую модификацию технологии спектрального анализа и в отличие от обычных приемов количественных определений увеличивает число одновременно определяемых химических элементов, которое ограничивается только условиями возбуждения и фиксируемым диапазоном спектра (допускается маневрирование условиями анализа). Отпадает необходимость введения в навеску пробы элемента сравнения, что составляет неотделимое условие метода внутреннего стандарта, ставшего сейчас классическим, при анализе порошковых проб.

Введение внутреннего стандарта связано с дополнительными затратами труда. Кроме того, введение в пробу элемента сравнения может вносить в ход анализа определенные трудности (неравномерное распределение в исследуемых пробах введенного элемента, мешать определению других элементов и пр.). Вместе с тем исключается определение элементов, которые вводятся в анализируемую пробу в качестве внутреннего стандарта. Чаще внутренний стандарт соответствует определению только конкретного элемента, так как для удовлетворения гомологичности линии в спектре пробы определяемого элемента и элемента сравнения (внутреннего стандарта) должны принадлежать нейтральным атомам или ионам, иметь небольшое различие в длинах волн и близость потенциалов возбуждения.

При использовании промежуточного стандарта требования, относящиеся к гомологичности линий, полностью отпадают — сравнивается относительное почернение одной и той же линии определяемого

элемента в синхронно-фиксируемых спектрах. Требование идентичности процессов в источниках света поддерживается как синхронизацией, так и стабилизацией разряда (применением тонкостенных электродов, установкой их по теневому изображению, разбавлением проб угольным порошком или другими буферными веществами).

При анализе по методу промежуточного стандарта заметно снижается влияние временных факторов, что подтверждается воспроизводимым определением содержания ряда элементов, выполненных при заведомо изменяемых условиях анализа (изменение экспозиции, фототехнических параметров, ширины щели и др.). Это позволяет выдвигать количественный анализ одновременно на ряд химических элементов без сопровождающих эталонов в течение длительного времени.

#### Л и т е р а т у р а

1. Paksy L. *Agfa chimica*, 1961, t. 28.
2. Paksy L. *Chem. analit. (Polska)*, 1962, t. 7, N 1.
3. Тепляков В.Г. Поперечное фотографирование спектра исследуемой пробы и пробы сравнения. - В кн.: *Спектральный анализ при поисках рудных месторождений*. М., "Недра", 1969.

### ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПРОБ, НЕ ПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК, НА РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

И.К.Майборода, К.Х.Магомедов

Исследование возможности спектрального эмиссионного количественного анализа порошковых проб показало, что результаты определений в основном зависят от степени и характера измельчения пробы [1-5], однако особенностям измельчения проб уделяется неоправданно мало внимания. Анализ ряда законов измельчения, предложенных зарубежными и отечественными исследователями показывает, что степень измельчения пробы находится в сложной зависимости от предела прочности, модуля Юнга измельчаемого материала, коэффициента упругости, выражающего отношение работы упругого деформирования твердого тела к общей работе его разрушения, к.п.д. удара и других величин [6-8].

Было предложено [7] определить степень измельчения материала как отношение диаметра частиц исходного сырья к диаметру час-

тиц продукта. Опыты показали, что форма частиц измельченного материала различна (рис. 1). Это зависит от структуры пробы, а также прочности ее отдельных минералов и характера усилий при измельчении. Вероятно, степень измельченности пробы правильнее определять как  $S_0 - S$  — разность удельных поверхностей исходного и измельченного материала и из уравнения  $S_0 - S = Vt$ , где  $V$  — скорость, а  $t$  — время измельчения.

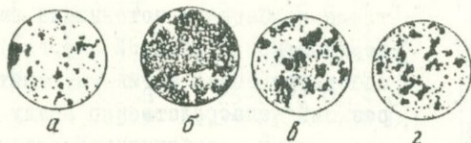


Рис. 1. Микрофотография пробы бокситовой шихты, измельченной при различных условиях:

а — измельчение в яшмовой ступке: зерна боксита окатанные; б, в, г — измельчение виброистирателем соответственно 30 сек, 2 и 5 мин: зерна боксита угловатые и изометрические; черные зерна — боксит, прозрачные —  $CaCO_3$  и  $Na_2CO_3$ ; свет проходящий, увеличение в 200 раз.

Различие в структуре пробы усложняет процессы измельчения и, следовательно, действует на воспроизводимость значений интенсивности спектральных линий компонентов пробы. Форма и размеры частиц значительно влияют на условия возбуждения в излучающем облаке разряда. Поэтому интенсивность спектральных линий при данных условиях возбуждения является сложной функцией многих переменных, в том числе размера и формы частиц, степени деформации кристаллической решетки и смешиваемости компонентов пробы, а также степени возможных реакций, которые имеют место при измельчении. В общем виде интенсивность спектральных линий имеет вид:  $I = K\alpha^B$ , где  $K$  — определяет условия поступления измельченного материала, зависит от времени измельчения пробы и является функцией  $S_0 - S$ . Приблизительно  $K$  определяется как  $\frac{N_1}{N_2}$ , где  $N_1$  — содержание мелкой фракции в данном объеме пробы, а  $N_2$  — средней фракции. Как показали микроскопические исследования  $N_1 + N_2 \cong 80-90\%$ .

На рис. 2 представлена зависимость  $\Delta S$  от  $K$ . Крутизна изменения кривой постепенно уменьшается с увеличением  $K$ , а  $K$  увеличивается с уменьшением некоторого узкого интервала распределения частиц по размерам. При отсутствии износа материала истирателя, его нагревания при измельчении до высоких температур, а также слипания частичек, указанная зависимость сохраняется неопределен-

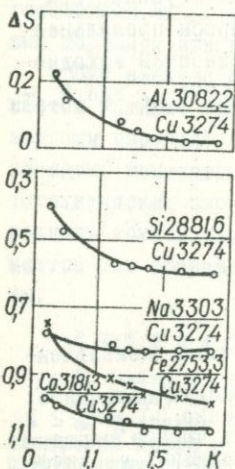


Рис. 2. Зависимость  $\Delta S$  от коэффициента измельчения пробы бокситовой шихты.

$\Delta S$  от  $K$  может быть выражена как  $\Delta S = \sqrt{Kt}$ .

Если при фотографической регистрации спектра  $S = KQ$ , где  $S$  — плотность почернения спектральных линий;  $Q$  — объем материала, поступающего в облако разряда за время экспозиции, то при  $K \cong \text{const}$   $S$  будет зависеть только от  $Q$ .

Установлено, что с изменением времени измельчения отношение  $P/Q$  (где  $P$  — вес пробы в мг) может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от измельчаемого материала [10].

По средним значениям отдельной набавки в кратер электрода при десятикратном повторении опыта были получены данные, представленные в таблице, отражающие зависимость абсолютных почернений аналитических линий от веса пробы, поступающего из углубления в угольном электроде объемом  $9,42 \text{ мм}^3$  при 5-кратном экспонировании.

Данные таблицы указывают, что интенсивность линий зависит от количества пробы в кратере электрода (генератор ИГ-3 при  $C = 0,01 \text{ мкф}$  и  $\alpha = 0,01 \text{ мн}$ ). При использовании различных добавок как качественная, так и количественная картина будет меняться.

но долгое время. Особенно это заметно при анализе полуморфных и аморфных тел, где указанные процессы проявляются значительно меньше, а интервал частиц по размерам сужается значительно быстрее. Для таких тел крутизна зависимости  $\Delta S$  от  $K$  будет менее выражена.

Увеличение поверхности вызывает возрастание изобарного потенциала системы (поверхностной свободной энергии), что способствует более активному протеканию реакций непосредственно между твердыми частичками, особенно при сверхтонком измельчении, когда происходит значительная геометрическая локализация зерен порошка. Это вызвано значительным разрушением кристаллической структуры пробы и предельного перемешивания ее составляющих. Кроме того, измельчение пробы сопровождается нагревом, расшатывающим кристаллическую решетку отдельных структурных составляющих пробы [9]. В общем виде, зависимость

Зависимость между весом пробы, поступающим в зону разряда за время экспозиции, и абсолютными почернениями линий ( $S$ )

Материал	Вре- мя измель- чения, мин	$\frac{P_{\text{мг}}}{V_{\text{мм}^3}}$	Значения по элементам							
			Ti	Zr	V	Cr	Na	Al	Si	Fe
Титановый шлак	1	0,00196	1,38	0,84	0,29	0,82				
То же	3	0,00152	1,22	0,66	0,20	0,67				
"	5	0,0017	1,26	0,77	0,23	0,70				
"	8	0,0015	1,20	0,75	0,21	0,63				
"	1	0,00161	1,28	0,64	0,12	0,65				
"	3	0,0018	1,30	0,76	0,24	0,70				
"	5	0,00163	1,25	0,72	0,24	0,69				
"	8	0,00159	1,24	0,73	0,23	0,69				
Шихта бок- ситовая	1	0,00092					0,20	1,29	0,78	0,72
То же	3	0,0011					0,28	1,37	0,81	0,79
"	5	0,00117					0,31	1,40	0,83	0,79
"	8	0,00127					0,33	1,40	0,84	0,82

Из изложенного выше следует, что при выборе оптимальных условий измельчения, при которых получаются значения  $\Delta S$ , удовлетворяющие уравнению количественного анализа, необходимо учитывать:

1) состояние пробы (кристаллическое, аморфное, полуморфное);  
2) метод измельчения (струйный виброполос, шаровой, измельчение вручную в ступке и др.);

3) состав пробы (возможность изменения молекулярного состава при измельчении);

4) степень смешиваемости измельчаемых материалов, особенно при использовании различных добавок в качестве реагентов или интенсификаторов измельчения, а также при изготовлении синтетических эталонов;

5) исходную дисперсию и вес измельчаемой пробы;

6) материал измельчителя и степень его износа, а также атмосферу и температуру, при которых происходит измельчение.

#### Л и т е р а т у р а

1. Райхбаум Я.Д., Лужкова М.А. - Заводская лаборатория, 1959, № 25.
2. Русанов А.К., Батова Н.Т. - Заводская лаборатория, 1961, № 24.
3. Русанов А.К., Батова Н.Т. - Ж. аналит. химии, 1965, № 20.
4. Кибисов Г.И., Кубасова Н.Б. - Ж. аналит. химии, 1961, № 16.

5. Давлетшин Э.Ю., Свентицкий Н.С., Таганов К.И. - Ж. прикл. спектроскопии, 1969, т.Х, № 61.
6. Kick F. Das Fiesel der Proportionalen. Leipzig, 1885.
7. Bond C. Matem of crushing and grinding. - Symposium on Mineral Dressing, Sept. 23-25, 1952.
8. Rumpf. - Chem. Ing. Techn., 1960, N 32 (1).
9. Майборода И.К. - УФЖ, АН УССР, отд. физ.-мат. наук, 1961, т.УІ № 6.
10. Майборода И.К. Некоторые особенности спектрального анализа порошковых проб сложного состава с применением искрового возбуждения спектра. Автореф. канд. дисс. Днепрпетровск, 1965.

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Ю.М.Буравлев, Э.И.Буряк, С.И.Рябова

Формирование спектра металлов и сплавов связано с особенностями процессов поступления материала пробы в излучающее облако. В результате этого интенсивность спектра зависит от ряда факторов, различным образом проявляющихся в процессе воздействия электрических разрядов на поверхность пробы. Временные изменения интенсивности спектральных линий элементов, составляющих сплав, получили наименование эффекта обыскривания или обжига<sup>ж</sup>.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению этого явления [2-5 и др.], сложность процессов затрудняет получение экспериментальных данных, на основе которых можно было бы дать достаточно полную теорию эффекта обыскривания. Основную трудность представляет недостаток опытного материала о температурных условиях в зоне воздействия электрических разрядов на поверхность металлической пробы, что не позволяет оценить роль эрзионных и диффузионных процессов в явлениях обыскривания.

Для проведения такой оценки в случае искрового возбуждения общепринятых параметров необходимо было вычислить среднюю температуру тонких (около 10 мк) поверхностных слоев при длительном обыскривании. Расчеты, проведенные с учетом основных уравнений диффузии, показали [6], что при обыскривании стальной пробы температура поверхностного слоя составляет около 900<sup>0</sup>С, что удовлетворительно согласуется с имеющимися в литературе сведениями.

<sup>ж</sup> Термин "эффект обыскривания" был впервые применен в 1931 г. в работе Топельмана и Шукнехта [1].

Учитывая эти данные и исходя из особенностей окисления железа по параболическому закону, для случая анализа сталей с применением искрового возбуждения в обычных условиях была рассчитана толщина окисных слоев при разном времени обсыхания. Было также вычислено отношение материала пробы, поступившего в межэлектродный промежуток из окисных слоев, ко всему материалу, выброшенному из пробы. Оказалось, что если в первую минуту обсыхания это отношение составляет около 4%, то к концу второй минуты оно достигнет уже 15-20% от общего количества поступившего из пробы металла [7].

Рассматривая особенности окислообразования под воздействием электрических разрядов А. Кайль [8] указывал на возможность реализации в двух случаях. В первом температура разряда выше температуры диссоциации окислов, поэтому окисление возможно только на периферии пятна обсыхания (обжига), при перемещении же туда разрядов идет разложение окислов и очищение от них поверхности пробы (медные сплавы); во-втором температура диссоциации окислов лежит выше температуры дуги или искры, при этом окисляется вся поверхность электрода (алюминиевые и магниевые сплавы).

Физико-химические свойства окислов зависят от свойств отдельных элементов, композиции и структуры конкретного сплава, а также условий окисления. Это дает основание полагать, что образующиеся при обсыпании (обжиге) окислы могут оказывать значительное сопротивление прохождению тока, причем для некоторых окислов характерно исключительно сильное изменение удельного электросопротивления при минимальных отклонениях их состава от стехиометрического значения. Так, например, если удельное сопротивление чистого вольфрама равно  $5 \cdot 10^{-6}$  ом/см для  $WO_3 \sim 10^{12}$ , то при небольшом отклонении по содержанию кислорода от стехиометрического значения  $WO_3$  удельное сопротивление падает до  $10^6$ , а при сильном - составляет 1 ом/см [9]. Исходя из этого, можно ожидать, что при спектральном анализе сплавов вариация состава окислов может стать причиной изменения характера разряда и соответственно поступления материала пробы в межэлектродный промежуток. В конечном итоге изменение атмосферы, в которой производится обсыпание, является причиной существенного изменения скорости электрической эрозии пробы под воздействием разрядов (рис. 1). Оценка температуры излучающего облака показала, что она также значительно меняется при вариации вида и состава атмосферы.

Рис. 1. Изменение скорости эрозии стальной пробы при обсыривании в атмосфере воздуха (в), кислорода ( $O_2$ ) и аргона (Ar).

Искровое возбуждение:  $C = 0,01$  мкф,  $Z = 0,01$  мри; подставные электроды: угольный (а) и вольфрамовый (б).

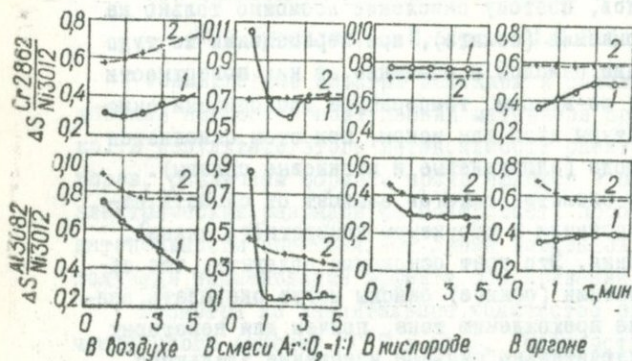
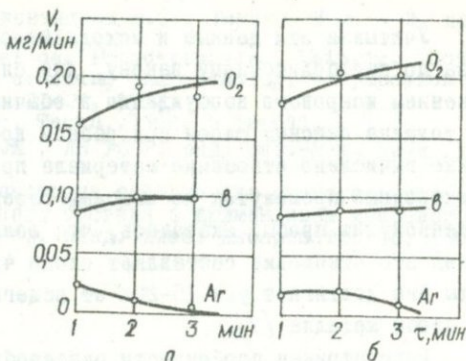


Рис. 2. Кривые обсыривания по хрому и алюминию для двух образцов жаропрочного никелевого сплава с разной структурой (отличаются также содержанием алюминия), полученные в разной атмосфере.

Искровое возбуждение:  $C=0,01$  мкф,  $Z=0,01$  мри; подставной электрод - уголь.

Для рассмотрения роли диффузионных процессов было использовано соотношение, применяемое для нестационарного потока диффузии в одном измерении в бесконечно твердом теле [10]. Примерные расчеты показали, что при анализе сталей с применением искрового возбуждения влияние диффузии на поступление материала пробы в излучающее облако возможно только при определении элементов с очень высокими коэффициентами диффузии (бор, углерод, водород и азот), а для большинства легирующих элементов-металлов существенно проявиться не может [6, II]. Следовательно, окисление и диффузия играют определенную роль в эффекте обсыривания, однако в ранее опубликованных работах им придавалось неоправданно завышенное значение.

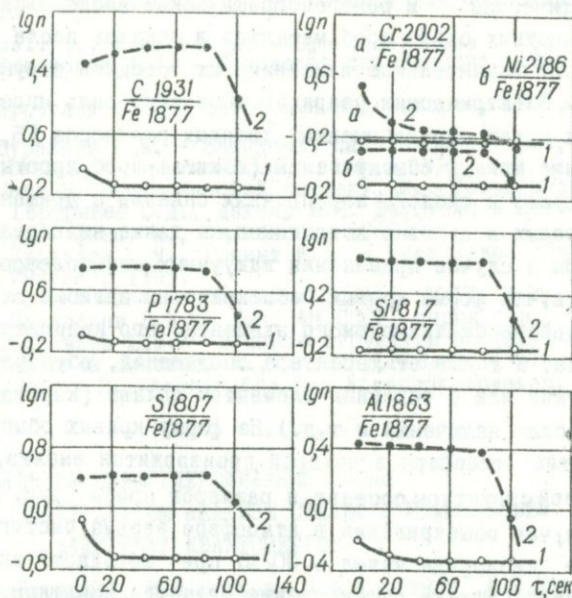


Рис. 3. Кривые обсыживания обычных (1) и цементованных (2) проб среднелегированной стали.  
 Квантометр "Поливак Е 600":  $C = 20$  мкф;  $L = 60$  мкГн;  
 $R = 3$  ома;  $U = 500$  в; подставной электрод - серебро.

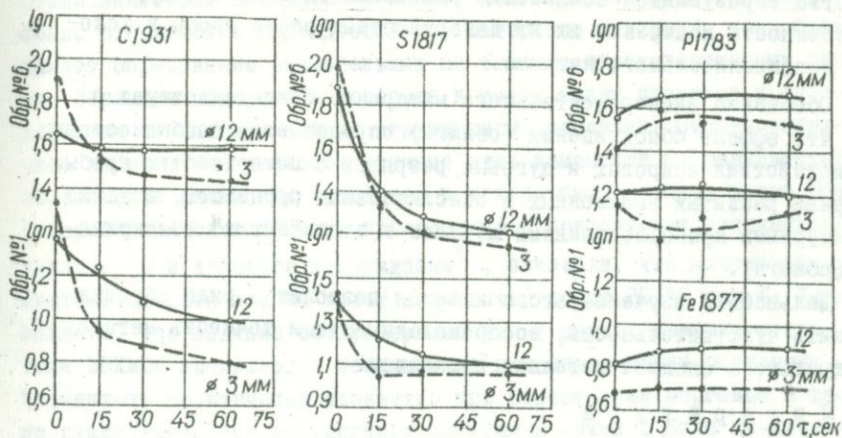


Рис. 4. Измерение интенсивности спектральных линий углерода, серы, фосфора и железа при обсыживании стальных проб разного диаметра (3 и 12 мм).  
 Квантометр "Поливак Е = 600":  $C = 20$  мкф;  $L = 60$  мкГн;  
 $R = 3$  ома;  $U = 500$  в; подставной электрод - серебро.

Металлографические и рентгенографические исследования строения поверхностных слоев проб металлов и сплавов после обсыхания показывают значительные изменения их исходной структуры под воздействием электрических разрядов. Основную роль играет образование в этих слоях перенасыщенных твердых растворов [5,12-15]

Сопоставление кривых обсыхания (обжига) проб простых и легированных чугунов и сталей, жаропрочных сплавов с применением стандартных искровых и дуговых источников, а также низковольтной униполярной искры в случае применения вакуумных квантометров позволяет заключить, что форма кривых обсыхания зависит от физико-химических свойств анализируемого элемента, его концентрации, композиции сплава, а также от характера соединений, образуемых этим элементом с другими или с основным элементом сплава (карбиды, сульфиды, неметаллические включения и т.д.). На форму кривых обсыхания влияет состав и тип атмосферы, в которой производится анализ, а также изменение исходной структуры, состава и размеров пробы (рис. 2-4). Однако даже в случае обсыхания в атмосфере весьма чистого аргона (содержание кислорода менее 0,002%) при "катодном" включении стальной пробы эффект обсыхания остается заметным, особенно при определении углерода, серы, фосфора и малых количеств алюминия (рис. 3). По-видимому, основную роль при этом играют свойства образующихся соединений указанных элементов с другими и особенности испарения их из поверхностных слоев пробы в условиях безокислительного нагрева.

Обобщение экспериментального материала свидетельствует о том, что эффект обсыхания (обжига) определяется особенностями взаимодействия искровых и дуговых разрядов с поверхностью пробы, степенью развития эрозионных и окислительных процессов, а также структурными преобразованиями металла в зоне "пятна" обсыхания (обжига).

Дальнейшее изучение этого явления позволит в ряде случаев повысить чувствительность, воспроизводимость и точность методов спектрального анализа металлов и сплавов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Töpelmann H., Schuhknecht W. - Zs.analyt.Chemie, 1931, vol.86.
2. Бажулин П.А., Баскаков А.А., Стриганов А.Р. - Журн. техн. физики, 1934, № 3.

3. Scheibe G., Schöntag A. - Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1935, N 12.
4. Wall D., Strasheim A. - Spectrochimica Acta, 1948, N 2.
5. Филимонов Л.Н. - Заводская лаборатория, 1949, № 8; 1949, № 10.
6. Буравлев Ю.М. - Заводская лаборатория, 1965, № II.
7. Буравлев Ю.М. - Заводская лаборатория, 1966, № 5.
8. Keil A. - Spectrochimica Acta, 1956, vol. 6.
9. Мерл В. Электрический контакт, М., Госэнергоиздат, 1962.
10. Герцрикен С.Д., Дехтяр И.Н. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М., Физматгиз, 1960.
11. Буравлев Ю.М., Грикит И.А. - Прикладная спектроскопия, т. I. М., "Наука", 1969.
12. Winter H. Zs. - für Metallkunde, 1937, N 29.
13. Прокофьев В.К. - Изв. АН СССР, серия физ., 1941, № 2-3.
14. Буравлев Ю.М. - Влияние структуры на результаты спектрального анализа сплавов. М., Metallurgizdat, 1963.
15. Mayer H. - Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1969, N 8.

О ВЛИЯНИИ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ ПРОБЫ  
ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ СТАЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ВАКУУМНЫХ КВАНТОМЕТРОВ

Ю.М.Буравлев, Н.В.Буянов, В.Ф.Коротков, А.В.Титовец

При нагреве слитков и заготовок металла в их поверхностных слоях существенно изменяется химический состав за счет взаимодействия некоторых элементов с кислородом воздуха. В частности, особенно это явление наблюдается при выгорании углерода, что обуславливает образование значительных по толщине обезуглероженных слоев. Вариация содержания углерода в таких слоях приводит к определенным изменениям и в их структурном состоянии. Отсюда возникает вопрос, как скажется влияние этих изменений на результатах определения различных элементов в тех пробах, которые имеют обезуглероженные слои. Опыты, проведенные с применением стандартной аппаратуры и дугового возбуждения<sup>I</sup>, показали, что максимальная систематическая ошибка может достигать иногда 20-40 отн.%. Установлено, что влияние обезуглероживания в случае анализа стали типа З8ХМЮА проявляется неодинаково при определении различных элементов: практически незаметно при определении марганца и весьма существенно при определении кремния и никеля. Было высказано мнение, что причиной наблюдаемого влияния является суммарный эф-

<sup>I</sup> Буравлев Ю.М. Влияние структуры на результаты спектрального анализа сплавов. М., Metallurgizdat, 1963.

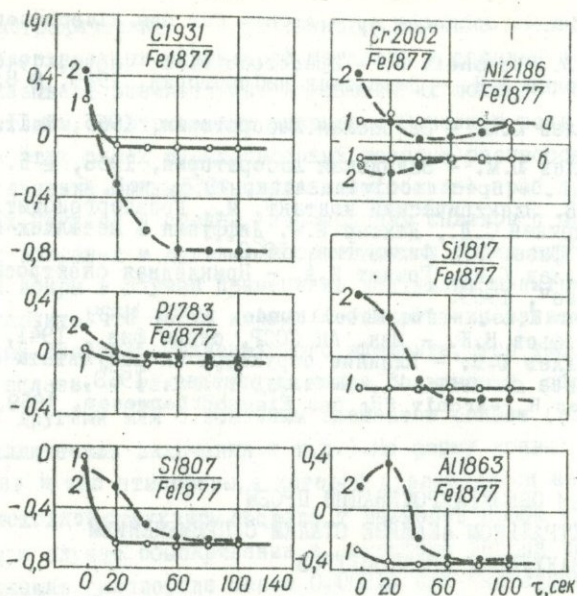


Рис. 1. Кривые обыскривания обычных (1) и обезуглерожанных (2) проб среднелегированной стали.

факт, обусловленный изменением структуры вследствие обезуглероживания, воздействием последнего на поступление других элементов в излучающее облако и, возможно, некоторым перераспределением концентраций других элементов в поверхностных слоях в результате окисления и обезуглероживания.

Однако, несмотря на данные работы [1], оставалось неясным, как будет проявляться влияние этого фактора при анализе сталей с применением вакуумных квантометров, которые все шире применяются в промышленности. С целью выяснения этих вопросов производилось изучение кривых обыскривания образцов сталей, полученных с использованием вакуумного квантометра типа "Поливак Б600". Объектом исследования служили образцы среднелегированных сталей, обезуглерожанные при нагреве в водороде и имеющие на поверхности обезуглерожанный слой толщиной до 0,5 мм. Образцы имели форму квадратных листов со стороной квадрата 60 и толщиной 15 мм. Обыскривание производилось как с обезуглерожанной поверхности пробы, так и с ее обратной стороны, где обезуглерожанный слой был удален.

Аппаратура и условия исследования: вакуумный квантометр типа "Поливак Б600"; генератор низковольтной искры ( $C = 20 \text{ мкф}$ ,  $L =$

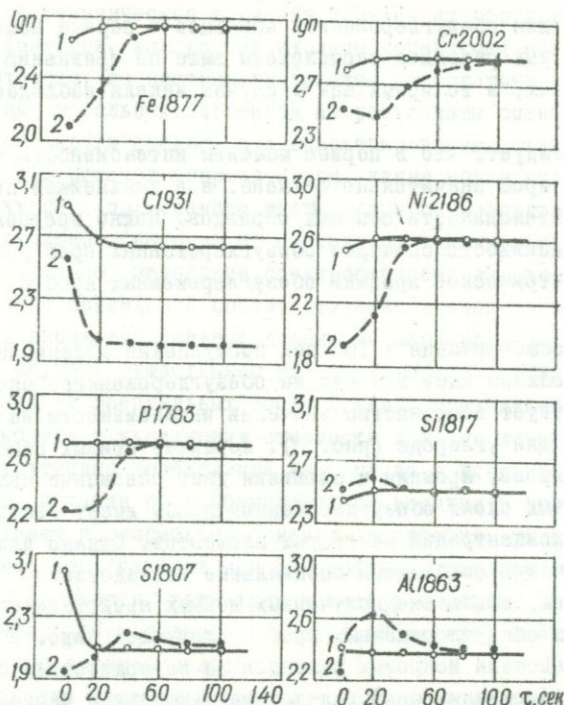


Рис. 2. Кривые обыскривания обычных (1) и обезуглероженных (2) проб среднелегированной стали, построенные по "абсолютным" интенсивностям спектральных линий легирующих элементов и железа.

60 мкгн,  $R = 3$  ома,  $U = 500$  в), подставной электрод - серебряный стержень диаметром 6 мм, заточенный на конус под углом  $120^\circ$ . Аналитический промежуток - 5 мм; скорость продувки аргоном 2 л/мин; время регистрации спектров - 20 сек.

На рис. 1 кривыми обыскривания показаны особенности влияния обезуглероживания. Степень влияния в значительной мере зависит от времени предварительного обыскривания. Так, например, если в случае определения серы, хрома, кремния и алюминия расхождения между начальными участками кривых обыскривания достигают 20-60 отн. % и более (с учетом наклона соответствующих градуировочных кривых), то после обыскривания длительностью 40-60 сек происходит значительное их сближение, а при определении фосфора, серы, никеля и алюминия - практически полное совпадение. Кроме этого, форм кривых обыскривания, а также их взаимное расположение неодинаковы для разных элементов. Для фосфора, серы, хрома и других

элементов кривые для обезуглероженных образцов в первые моменты воздействия искровых разрядов расположены выше по сравнению с кривыми для обычных, в то время как в случае никеля наблюдается обратная картина.

Из рис. 2 следует, что в первые моменты интенсивность спектра обезуглероженных проб значительно снижена, а в дальнейшем повышается до значений интенсивности обычных образцов. Можно предположить, что меньшая интенсивность спектров обезуглероженных проб связана с пониженной электрической эрозией обезуглероженных проб при их обыскривании.

Даже после обыскривания в 100 сек поступление материала пробы в излучающее облако идет все еще из обезуглероженного слоя, о чем свидетельствует постоянство значений интенсивности на кривых обыскривания для углерода (рис. 2). Характер кривых обыскривания для серы, хрома, кремния и алюминия дает основание полагать, что в поверхностных слоях обезуглероженной пробы имеет место перераспределение концентраций некоторых элементов. Однако для более уверенного заключения необходимы специальные исследования.

Таким образом, обобщение полученных данных представляет процесс обыскривания обезуглероженных проб в следующем виде. В первые моменты воздействия искровых разрядов на поверхностные слои обычных и обезуглероженных проб вследствие наибольшей разницы как в их структурном состоянии, так и по содержанию углерода различие в поступлении максимально. Затем, по мере продолжения обыскривания структурное различие стирается и, несмотря на то, что содержание углерода в обезуглероженном слое остается минимальным, кривые обыскривания обычных и обезуглероженных проб начинают все более сближаться и для некоторых элементов в дальнейшем совпадают практически полностью. Можно полагать, что уменьшения влияния обезуглероживания на результаты спектрального анализа сплавов можно достичь также и за счет увеличения мощности искровых разрядов.

#### О ВЛИЯНИИ ХРОМА И ВОЛЬФРАМА НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА, КРЕМНИЯ И НИКЕЛЯ В НЕКОТОРЫХ СПЛАВАХ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ

З.И.Буряк, Ю.М.Буравлев, А.М.Гайсинская, И.И.Зотов,  
В.Д.Доронина

В связи с широким внедрением спектральных методов анализа в металлургическую и металлообрабатывающую промышленность необхо-

димо систематическое изучение влияния на результаты определений ряда факторов, иногда значительно искажающих получаемые данные. В частности, до настоящего времени недостаточно изучен вопрос о влиянии отдельных элементов на результаты спектрального анализа широкого круга средне- и высоколегированных сталей. Вследствие этого при решении вопроса о том, какие новые сплавы могут анализироваться с применением имеющихся в производственных лабораториях эталонов (которые по составу от первых иногда отличаются незначительно) заводские спектроскописты затрачивают значительные усилия на проведение соответствующих исследований. Отсутствие надежных экспериментальных данных по влиянию ряда элементов в некоторых случаях существенно усложняет производство эталонов, так как требует специальных исследований, приводящих к удлинению сроков выпуска и увеличению стоимости каждого комплекта. Кроме этого, отсутствие необходимой информации о влиянии отдельных элементов, а также об особенностях их влияния в значительной мере сдерживает и разработку приемов подавления, уменьшения или учета влияния этого фактора при спектральном анализе сплавов.

В частности, хотя хром и вольфрам весьма широко применяются для легирования сплавов на железной основе, вопрос о влиянии этих элементов освещен недостаточно [1-6].

Задача настоящей работы - получение надежной фактической картины влияния хрома и вольфрама (при изменении его концентрации от 5 до 20%) на результаты спектрального анализа сплавов на железной основе с применением квантометров типа ДФС-Ю. Объектом исследования служили специально приготовленные сплавы, состав которых приведен в таблице.

Методика исследования заключалась в сопоставлении градуировочных кривых, соответствующих различным группам образцов, и оценке систематического расхождения, обусловленного введением различных содержаний хрома и вольфрама.

В качестве допуска, принятого за основу при оценке средней величины систематических расхождений между соответствующими градуировочными кривыми, была принята величина, равная утроенной величине средней квадратичной ошибки результата сравнения. При шестикратной регистрации спектра каждого образца, эта величина составляла в среднем около 4 отн.%. В случае, если рассматриваемое расхождение не превышало указанной величины, считалось, что влияние невелико и находится в пределах ошибки опыта. Этот допуск, по

## Химический состав сплавов

Группа сплавов	Содержание элементов, вес. %		
	марганец	кремний	никель
I Cr~0,5%	0,09	0,67	0,13
	0,80	0,40	1,20
	0,55	1,15	0,38
	0,28	0,48	0,71
II Cr~5%	0,32	0,75	0,14
	0,42	1,15	0,32
	0,83	0,81	1,45
	0,30	0,47	0,65
III Cr~5%, W~5%	0,40	0,95	0,05
	0,43	0,99	0,36
	0,30	0,57	0,62
IV Cr~5%, W~10%	0,19	1,20	0,05
	0,32	0,42	0,61
	0,46	1,20	0,34
V Cr~5%, W~20%	0,35	1,25	0,22
	0,34	0,40	0,61
	0,56	0,86	0,05

нашему мнению, удовлетворял решению поставленной задачи, хотя и являлся не совсем строгим с точки зрения метрологических положений [7,8].

Аппаратура и условия исследования: квантометр ДФС-10, генератор ГЗУ-1 в дуговом режиме (ток 3а, фаза поджига 90°), подставной электрод - медный стержень, диаметром 8 мм, заточенный на полусферу. Время регистрации спектра - 30 сек., градуировочные кривые строились без обжига и с обжигом в 10 сек.

На рис. 1 и 2 представлены градуировочные кривые для определения марганца, никеля и кремния, построенные как в обычных координатах, так и с учетом разбавления основного элемента сплава.

Рассмотрим особенности влияния хрома и вольфрама при определении указанных выше элементов.

Определение марганца. Введение в сплавы 5% хрома существенно не влияет на результаты определения марганца, о чем свидетельствует удовлетворительная согласованность точек, соответствующих сплавам первой и второй группы. Добавление в сплавы 5 и 10% вольфрама является причиной завышения определяемых концентраций марганца. Величина систематических расхождений достигает в среднем 15-20 отн.% (по отношению к основной кривой, построенной с использо-

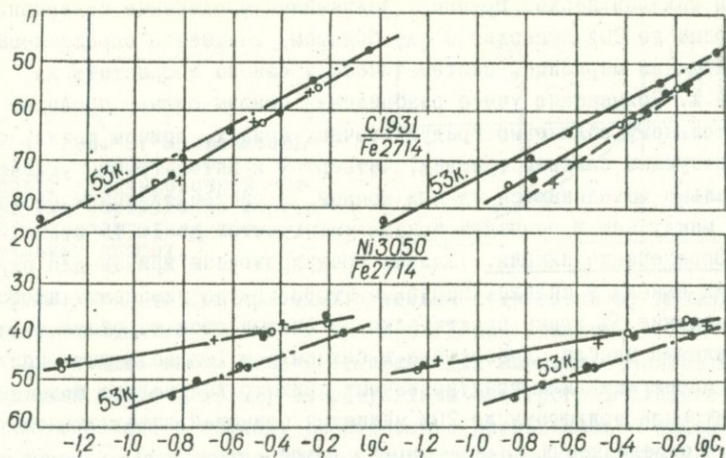


Рис. 1. Градуировочные кривые для определения марганца и никеля, полученные при регистрации спектров стальных проб с разным содержанием хрома и вольфрама:

o - основная группа; ● - сплавы с 5% хрома; + - сплавы с 5% хрома и 5% вольфрама; Δ - сплавы с 5% хрома и 10% вольфрама; □ - сплавы с 5% хрома и 20% вольфрама (ГЗУ-I, ток 3а, обжиг 10 сек). Справа - с учетом разбавления основы сплава.

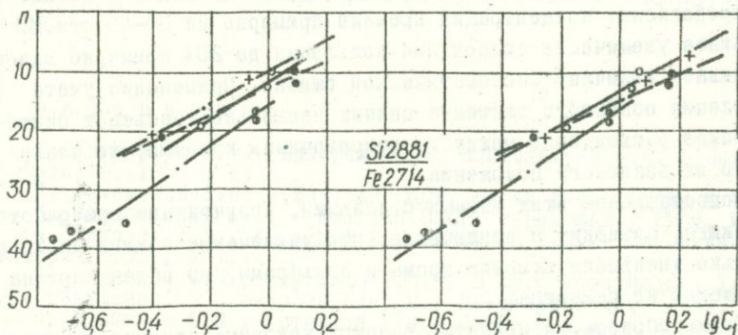


Рис. 2. Градуировочные кривые для определения кремния, полученные при регистрации спектров стальных проб с разным содержанием хрома и вольфрама. Обозначения групп сплавов и рабочие условия те же, что и на рис. 1.

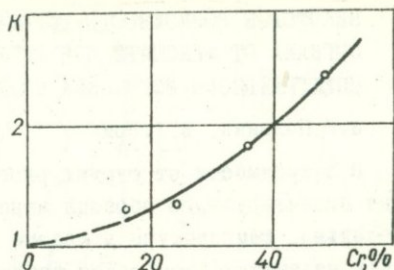
ванием сплавов первой группы). Дальнейшее увеличение содержания вольфрама до 20% приводит к еще большему завышению определяемых концентраций марганца, систематическая ошибка возрастает до 40 отн.%. Применение учета разбавления основы сплава приводит к значительному сближению градуировочных кривых, причем точки, соответствующие сплавам третьей, четвертой и пятой групп, удовлетворительно объединяются единой кривой, а систематическое расхождение между ней и основной кривой уменьшается до 10-15 отн.%.  
Определение никеля. Единая градуировочная кривая для определения никеля в сплавах первой и второй групп указывает на то, что введение 5% хрома практически не сказывается на результатах определения никеля. Добавление в сплавы 5 и 10% вольфрама приводит к переkreщиванию градуировочных кривых, дальнейшее повышение концентрации вольфрама до 20% является причиной значительного завышения определяемых концентраций никеля - расхождение между кривыми достигает 40-50 отн.%.  
Применение учета разбавления основного элемента сплава существенно не меняет картину взаимного расположения кривых; расхождение между кривыми для образцов групп третьей и четвертой, с одной стороны, и пятой - с другой, уменьшается в полтора - два раза.

Определение кремния. Удовлетворительная согласованность между собой точек, соответствующих сплавам первой и второй групп, говорит о практическом отсутствии влияния хрома при определении кремния. Введение в сплавы 5 и 10% вольфрама приводит к завышению определяемых концентраций кремния примерно на 30-40 отн.%. Дальнейшее увеличение содержания вольфрама до 20% примерно вдвое увеличивает величину систематической ошибки. Применение учета разбавления основного элемента сплава несколько уменьшает систематическое расхождение между градуировочными кривыми, не меняя заметно их взаимного положения.

Сопоставление этих данных с данными, полученными при работе без обжига, приводит к заключению, что увеличение обжига до 10 сек несколько уменьшает влияние хрома и вольфрама, но общая картина существенно не меняется.

Таким образом, в принятых рабочих условиях влияние хрома в указанных концентрациях на результаты определения марганца, никеля и кремния практически незаметно. Введение в сплавы содержаний

Рис. 3. Зависимость величины коэффициента  $K$  (сдвиг градуировочной кривой для определения марганца) от содержания хрома в стальных пробах.



вольфрама от 5 до 20% приводит к весьма существенному влиянию, которое необходимо учитывать при проведении анализа.

Дальнейшие опыты были поставлены для изучения влияния высоких содержаний хрома (15–50%) на результаты спектрографического определения марганца в сталях. Исследование проводилось с использованием дугового (генератор ГЗУ-I в дуговом режиме: сила тока – 2,6а, обжиг – 30 сек) и искрового (генератор ИГ-3:  $C=0,01$  мкф,  $L=0,01$  мгн, обжиг – 60 сек) возбуждения; подставной электрод – угольный. Установлено, что влияние высоких содержаний хрома существенно как в первом, так и во втором случаях. Величина влияния уменьшается при переходе к искровому возбуждению.

При использовании дугового возбуждения влияние хрома может быть учтено с помощью коэффициента  $K$  (рис. 3). Для этого значение концентрации марганца, полученное в бинарных сплавах железо – марганец, делится на величину этого коэффициента. Однако этот прием ограничивается определенными рабочими условиями и структурой образцов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Гегечкори Н.М., Еднерал Т.Б., Мандельштам С.Л. – Заводская лаборатория, 1946 № 6.
2. Филимонов Л.Н. – Изв. АН СССР, серия физ., 1948, № 4.
3. Комаровский А.Г. – Изв. АН СССР, серия физ., 1948, № 4.
4. Еднерал Т.Б., Корицкий В.Г., Шарова Т.Н. – Заводская лаборатория, 1951, № 4.
5. Буравлев Ю.М., Неуймина Г.П. – В кн.: Материалы I Уральского совещания по спектроскопии. М., Metallurgizdat, 1956.
6. Буравлев Ю.М., Устинова В.И., Шайкина Д.Е. – В кн.: Материалы II Уральского совещания по спектроскопии. М., Metallurgizdat, 1958.
7. Маликов М.Ф. Основы метрологии. М., Стандартгиз, 1949.
8. Шаевич А.Б. – Заводская лаборатория, 1953, № 10; 1955, № 3.

## НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СИГНАЛА ОТ ФИКСАРЫ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕЖИМА РАБОТЫ СПЕКТРАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА СВЕТА

В.В.Полоник, И.А.Гричит

В зависимости от структурного состояния и химического состава анализируемого образца меняется материальный состав и, следовательно, температура в плазме разряда [1-8]. Эти на первый взгляд незаметные изменения наблюдаются при обжигании (обжиге) стандартными источниками света образцов даже одного типа сплавов [9].

Селективный характер выработки структурных составляющих практически отсутствует при воздействии на сплавы высокочастотным конденсированным разрядом от генератора по схеме А.С.Демьянчука [10, 11]. В этом случае пропорциональный выход элементов из электродов в зону разряда фактически не нарушается. Наряду с таким положительным качеством высокочастотного конденсированного разряда обнаруживается, что для полного избежания проявления структурных влияний и составе пробы на результаты анализа целесообразно выбирать для аналитических целей более гомологичные пары аналитических линий. Это говорит о том, что в плазме разряда нарушаются температурные условия при изменении соотношения концентраций элементов в исследуемых образцах и наличии "третьих" элементов. В то же время не всегда удается подобрать для аналитической пары спектральные линии высокой гомологичности. Поэтому идея стабилизации температуры плазмы разряда имеет важное практическое значение.

Для стабилизации температуры в плазме разряда исследована принципиальная возможность регулирования режима работы спектрального источника света, при этом был использован фотоэлектрический сигнал от фиксары.

На рис. 1 приведена блок-схема устройства, с помощью которого производится сравнение интенсивности фиксары. Излучение высоковольтного искрового разряда фиксируется двумя фотоэлектрическими стилометрами ФЭС-1, и одновременно фотографируется спектрографом ИСП-30. Один ФЭС-1 регистрирует дуговую (атомную) линию спектра, а второй - искровую (ионную). Эксперименты проведены на двух и трех компонентных латунях, где влияние структуры и химического состава проявляется особенно сильно.

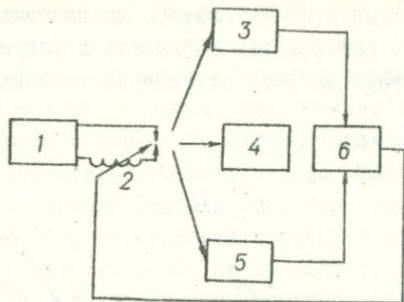


Рис. 1. Блок-схема установки:

1 - искровой генератор ИГ-3; 2 - ферровариометр; 3 - стилометр ФЭС-1, фиксирующий дуговую линию фикспары; 4 - спектрограф ИСП-30; 5 - стилометр ФЭС-1, фиксирующий искровую линию фикспары; 6 - индикатор нуля.

Химический состав исследуемых образцов приведен в [6, 7]. В качестве линий фикспары были использованы линии меди 510, 554 нм с потенциалом возбуждения 3,82 эв и ионная линия 495,373 нм с потенциалом возбуждения 17,11 эв, имеющие большую разность в энергиях верхних уровней. Источник возбуждения - стандартный искровой генератор ИГ-3. Емкость 0,01 мкф, индуктивность - равна нулю (в колебательном контуре), схема простая, противоэлектрод графитовый, заточенный на конус с углом при вершине  $60^\circ$ , аналитический промежуток 2 мм. Система освещения щели ИСП-30 трехлинзовая, в ФЭС-1 - двухлинзовая. В каждом стилометре ФЭС-1 в канале разложенного света установлен фотоумножитель типа ФЭУ-27, нагрузка которого - активное сопротивление 200 мом. Напряжение питания ФЭУ-27 - 1000 в. Делитель напряжения состоит из сопротивлений по 820 ком.

В исходном положении система отрегулирована так, что электрический сигнал дуговой линии спектра на выходе усилителя ФЭС-1 равен сигналу искровой линии спектра на выходе усилителя второго ФЭС-1, а результирующий сигнал равен нулю.

При вариации температуры в зоне разряда неизбежно меняется соотношение интенсивности искровых и дуговых линий всего спектра и в особенности линий фикспары. Эти вариации температуры компенсировались изменением режима работы высоковольтного искрового генератора изменением самоиндукции в разрядной цепи. При температурном изменении разность электрических сигналов от линий фикспары по-

дается на чувствительный нуль-индикатор, исполнительным устройством которого является реверсивный двигатель с редуктором. Направление вращения двигателя зависит от полярности сигнала разбаланса.

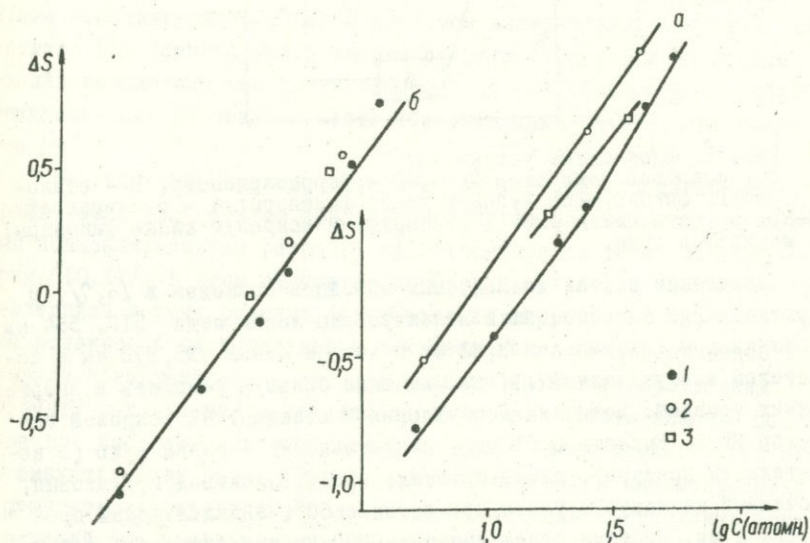


Рис. 2. Градуировочные графики для определения цинка в латунях:

а - кривые получены с применением только искрового генератора ИГ-3; б - с автоматической регулировкой режима работы того же источника света; 1 - двойные латуни; 2 - кремнистые; 3 - алюминиевые. Аналитическая пара линий  $Zn$   $\lambda 255,79$  нм и  $Si$   $\lambda 254,4$  нм.

Режим работы высоковольтного искрового генератора регулировался плавным изменением индуктивности катушки ферровариометра. Катушка вариометра имеет минимальную индуктивность 8 мкГн при выдвинутом ферритовом стержне и 40,5 мкГн - при вдвинутом стержне. Ферритовый стержень собирается из восьми тороидальных колец. Кольцо имеет наружный диаметр 45 мм, внутренний - 27, высоту - 12 мм. Материал кольца - феррит 2000 НМ1-2.

Индуктивность катушки задается и удерживается автоматически так, что электрический сигнал пропорциональный интенсивности искровой линии равен сигналу дуговой линии спектра, а разбаланс электрических сигналов от фикспары - не более 0,5 мВ.

Нуль-индикатором служит потенциометр ПС-1-02, фазо-чувствительный усилитель в нем отключен от моста сравнения и подключен к разностному сигналу фиксары. Исполнительный двигатель перемещения реохорда и пера отключен, вместо него включен двигатель перемещения диаграммной ленты. Механизм передвижения диаграммной ленты перемещает ферритовый сердечник в ферровариометре.

Предложенный способ стабилизации температуры в зоне разряда был проверен на латунях, где исключительно резко проявляются влияния состава и структуры пробы на результаты спектрального анализа. Если в обычном режиме работы высоковольтного искрового генератора градуировочный график кремнистых и алюминиевых латуней значительно отклоняется от графика двойных латуней (рис. 2,а), то при автоматической регулировке режима работы того же источника света градуировочные графики почти полностью совмещаются (рис.2,б).

Данный метод использования фотоэлектрического сигнала от фиксары для регулирования режима работы спектрального источника света может быть более полно осуществлен на квантометрах, при этом появится возможность более удачного подбора фиксары и использования одного светового потока из плазмы разряда для регулирования режима работы источника света и регистрации спектра.

#### Л и т е р а т у р а

1. Рудневский Н.К. - Изв. АН СССР, серия физ., 1950, т. XIV, № 5.
2. Рудневский Н.К., Обухова Е.С. - Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. П. Изд-во Львовского ун-та, 1958.
3. Грикит И.А. - Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. П. Изд-во Львовского ун-та, 1958.
4. Грикит И.А. - Заводская лаборатория, 1957, № II.
5. Пашевский Б.П. - Труды Института ядерной физики АН СССР, т. П. М., 1959.
6. Грикит И.А., Галушко Е.Г., Чернышева С.П. - Заводская лаборатория, 1966, т. 52, № 4.
7. Грикит И.А., Галушко Е.Г., Чернышева С.П. - Ж. прикл. спектроскопии, 1967, т. УП, вып. 2.
8. Грикит И.А., Галушко Е.Г., Чернышева С.П. - Заводская лаборатория, 1967, т. 52, № 12.
9. Грикит И.А., Таран Э.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1969, т. X, вып. 5.
10. Демьянчук А.С., Грикит И.А., Струина Т.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т. УШ, вып. 5.
11. Демьянчук А.С., Грикит И.А., Струина Т.А. - В кн.: Прикладная спектроскопия. М., "Наука", 1969.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВАРОЧНЫХ ФЛЮСОВ И ШЛАКОВ  
ТИПА АНФ-6 МЕТОДОМ ПЕРЕВОДА ПРОБЫ В ТВЕРДЫЙ РАСПЛАВ

И.Н.Шевченко, А.С.Демьянчук

Для спектрального анализа сварочных флюсов и шлаков типа АНФ-6 был применен метод перевода пробы в твердый расплав, разработанный для мартеновского и доменного шлаков и агломератов<sup>ж</sup>. Метод прост и не требует дополнительной сложной аппаратуры, за исключением нескольких приспособлений, при хорошо налаженном ведении анализа он позволяет использовать не только фотографическую, но и фотоэлектрическую регистрацию спектров.

Подготовка пробы в виде твердого расплава состоит в следующем: 0,4 г пробы, 0,4 г  $U_2O_5$  и 2,0 г плавня из соды и буры (2:3) сплавляются в платиновом тигле при  $1000^{\circ}C$  в течение 7-8 мин. Такое время выбрано после получения зависимости  $S=f(t)$ , где  $t$  - время сплавления (рис. 1). Жидкий расплав втягивается в трубчатый угольный электрод, с помощью  $U$ -образного водяного манометра или другого устройства, создающего разрежение воздуха. Трубчатый электрод вытаскивается из спектральночистых углей длиной 45-50 мм с внутренним каналом диаметром 3 мм.

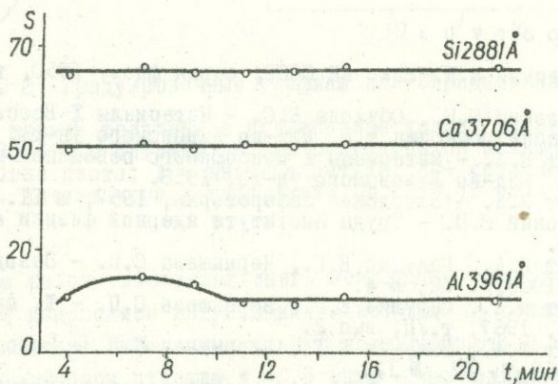


Рис. 1. Зависимость почернения линий кальция, кремния и алюминия от времени сплавления пробы.

<sup>ж</sup> Никитина О.И., Антипенко Л.Л., Коломиец Л.П. - Заводская лаборатория, 1966, т. XXXII, № 4.

После остывания расплава (через 1-2 мин) трубка с расплавом защищается с торца на плоскость и служит нижним электродом. Верхним электродом является медный пруток диаметром 6 мм, заточенный на полусферу.

Спектры возбуждаются с помощью искрового генератора ИГ-2 (или ИГ-3), работающего по сложной схеме,  $C=0,01$  мкф,  $L=0,55$  мГн, сила тока 3а, промежуток в разряднике 2,5 мм, аналитический промежуток 1,5 мм.

Время предварительного обжигания 10 сек, экспозиция для пластинок типа I, чувствительностью 1,2-1,4 ед. ГОСТа 60 сек.

Для фотографической регистрации спектров использовался спектрограф средней дисперсии ИСП-28. Щель, шириной 0,015 мм, освещается с помощью трехлинзового конденсора. Спектры фотографируются через трехступенчатый ослабитель. Аналитические пары линий и интервалы концентраций для определения  $Al_2O_3$ ,  $CaO_{общ}$ ,  $SiO_2$  и  $Cr_2O_3$  приведены в табл. I. Градуировочные графики показаны на рис. 2.

Т а б л и ц а I  
Аналитические пары линий и интервалы,  
определяемых концентраций для фотографического метода

Определяемый компонент	Аналитические пары линий ( $\lambda$ ) Å	Интервал определяемых концентраций, %
$Al_2O_3$	Al 3082,15 - U 3060,46	6,0 - 63,0
$SiO_2$	Si 2881,58 - U 2882,5	0,7 - 8,0
$CaO_{общ}$	Ca 3158,87 - U 3151,32	22,0 - 70,0
$Cr_2O_3$	Cr 2677,16 - U 2882,5	0,1 - 1,2
$Cr_2O_3$	Cr 2835,63 - U 2882,5	0,1 - 1,2

При проведении анализа на квантометре ДФС-10м регистрации относительной интенсивности линий ведут полуавтоматически на приборе М-194 по шкале 150. Условия возбуждения спектров те же, что и при фотографической регистрации. Аналитические пары линий и интервалы определяемых концентраций приведены в табл. 2, градуировочные графики - на рис.3. Сравнение с результатами химического анализа (табл. 3) дает хорошее совпадение.

Эталонные образцы выплавлялись из чистых реактивов и затем анализировались химическим методом.

Очень важным является то, что эталонные образцы в виде твердого расплава могут быть использованы многократно.

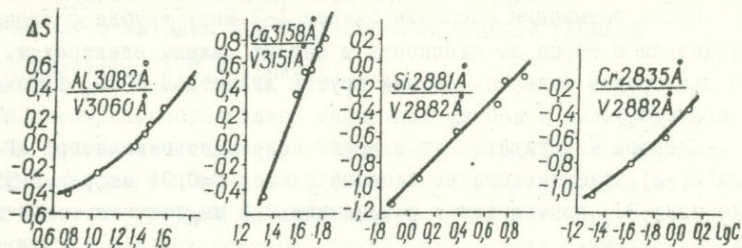


Рис. 2. Графики для определения  $CaO_{\text{общ}}$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $Cr_2O_3$  на спектрографе ИСП-28.

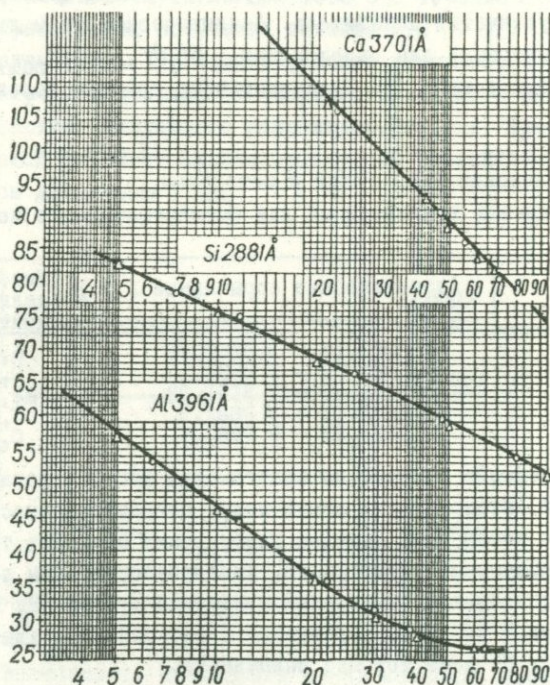


Рис. 3. Графики для определения  $CaO_{\text{общ}}$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  на квантометре ДФС-Юм:

▲ - точки синтетических эталонов; ○ - плавленных эталонов.

Т а б л и ц а 2

Аналитические линии и интервалы определяемых концентраций для фотоэлектрического метода

Определяемый компонент	Аналитические пары линий ( $\lambda$ ), Å	Интервал определяемых концентраций, %
$Al_2O_3$	Al 3961,53	6,0 - 63,0
$SiO_2$	Si 2881,58	0,7 - 8,0
$CaO_{общ}$	Ca 3706,03	22,0 - 70,0
$Cr_2O_3$	Cr 4254,33	0,2 - 1,2

}  $\lambda_{ср} = 4379,24$

Т а б л и ц а 3

Сравнение данных спектрального и химического методов анализа

Спектральный прибор	№ пробы	$Al_2O_3$		$SiO_2$		$CaO_{общ}$	
		спектр.	хим.	спектр.	хим.	спектр.	хим.
ИСП-28	608	29,0	27,8	2,63	2,77	51,0	49,0
	609	28,0	28,7	2,8	2,77	53,0	51,7
	8	28,4	28,54	1,53	1,50	53,2	52,36
	9	30,6	29,26	1,36	1,35	54,0	52,64
	10	30,1	29,84	1,36	1,15	51,5	50,4
ДФС-10М	608	27,3	27,8	2,54	2,77	51,0	49,0
	609	29,2	28,7	2,54	2,77	50,5	50,7
	627	25,2	23,5	7,2	6,9	50,2	51,6
	628	25,0	25,1	1,24	1,6	-	-
	629	23,7	21,9	1,8	1,56	54,8	54,46

Была проверена также возможность применения синтетических эталонных образцов без сплавления. С этой целью приготавлилась шихта для каждого эталонного образца и переводились плавленые и неплавленные (синтетические) эталонные образцы в твердый расплав. Как видно из рис. 3 точки обоих комплектов легли на один график.

Возможность применения синтетических эталонных образцов для анализа флюсов позволяет решить сложный вопрос эталонирования. Средняя квадратичная ошибка определения для анализа на квантометре равна для  $Al_2O_3 \pm 1,2\%$ ,  $CaO_{общ} \pm 1,1\%$ ,  $SiO_2 \pm 2,0\%$ .

Использование стандартной аппаратуры и лабораторного оборудования, возможность применения как фотографических, так и фотоэлектрических методов, использования синтетических эталонов характеризуют метод перевода пробы в твердый расплав, как пригодный для широкого внедрения в производственную практику.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В СТАЛЯХ  
И ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ  
СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

В.К.Раскөвич, И.К.Майборода, В.Ф.Перепельченко, Г.Г.Лыцова

Примеси цветных металлов, попадающие с шихтовыми материалами в сплавы и стали при выплавке, оказывают сильное отрицательное влияние на их свойства. Располагаясь по границам дендритов в литом состоянии и по границам зерен в деформированном, они ослабляют прочность границ дендритов или зерен при таких температурах, когда эти примеси в виде металла, легкоплавкой эвтектики или химического соединения находятся в жидком состоянии. В связи с этим перед аналитиками возникла необходимость осуществления наиболее точного контроля содержания примесей цветных металлов как в исходных материалах, так и в готовой продукции.

Анализ литературы по вопросу определения примесей цветных металлов в сталях и сплавах спектральным методом показывает, что для определения содержания этих примесей непосредственно в твердых образцах необходима специальная аппаратура, например ДФС-13, ДФС-8, квантометры, вакуумные спектрометры [2] и т.д.

На спектрографах средней дисперсии определение этих примесей в твердых образцах невозможно, поэтому и возникла необходимость разработки методик определения примесей цветных металлов в сталях и сплавах методом фракционной дистилляции [1,3].

Для повышения чувствительности определения следовых количеств примесей многие исследователи применяют "носители", т.е. химически активные вещества, которые в кратере электрода вступают в различные химические взаимодействия и способствуют увеличению интенсивности аналитических линий. Механизм действия этих "носителей" полностью еще не изучен, хотя имеется уже много работ по выяснению их роли [4].

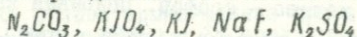
При разработке методик определения примесей цветных металлов в сталях ДИ22, ЭИ844 Б и жаропрочных сплавах на железной основе ЭП450, ЭИ654 проведены исследования зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от количества и состава добавляемых "носителей". Для этого были взяты 10 "носителей" с разными физико-химическими свойствами, температуры плавления которых приведены в табл. I.

На рис. I изображены кривые зависимости интенсивности линий

Зависимость силы тока и времени появления скачка  
от состава "носителя"

Вещество	Температура плавления, °C	Время скачка, сек	Сила постоянно- го тока, а
$Na_2CO_3$	851	8	10
Уголь	3500	-	8
$SiO_2$	1728	-	8
$AgNO_3$	212	-	8
$KJO_4$	582	5	10
KJ	723	6	10
NaF		11	10
Сера	119	-	8
Красный фосфор	44,2	-	8
$K_2SO_4$	1076	10	10

РВ 283,307нм образца сплава ЭП450 от количества и состава "носителей". Как видно при добавлении "носителей"

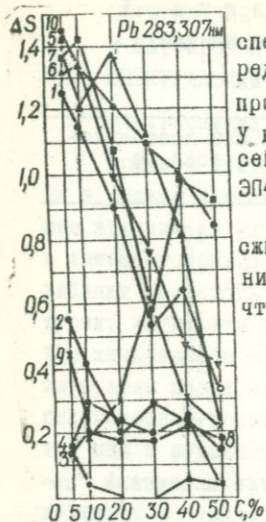


получается самая высокая интенсивность линий определяемых элементов, а при добавлении угольного порошка, окиси кремния, азотно-кислого серебра, серы и красного фосфора - низкая. Подобная зависимость наблюдалась и для образцов сплавов ЭИ844Б, ЭИ654 и ДИ22 по всем исследуемым элементам.

Оказывается, что высокую интенсивность линий имеют спектры проб с "носителями", температура плавления которых близка к температуре нагретой пробы в кратере электрода. Эта температура оценивалась при помощи вольфрам-ренийовой термопары и оптического пирометра ОППИР-017 и составляла соответственно 800 и 900°C.

Характерно, что при использовании таких "носителей" наблюдался скачок силы тока с 8 до 10 а постоянного и с 16 до 20 переменного, причем время появления скачка было разным и зависело от температуры плавления "носителя", т.е. скачок наступал раньше с "носителем", имеющим меньшую температуру плавления, чем с носителем, плавящимся при большей температуре (табл. I).

При применении для анализа серы, фосфора и азотнокислого серебра, имеющих более низкие температуры плавления, а также окиси кремния и угля, имеющих более высокие температуры плавления, скачка тока не наблюдалось, а интенсивность линий примесей была самой малой.



Замечено также, что максимум интенсивности спектральных линий примесей имеет место при определенном процентном содержании "носителя" в пробе. Особенно это видно на кривых для фосфора, у которого максимум интенсивностей линий примесей соответствует 30% содержанию его в сплаве ЭП450 и армко-железе (см. рис. 1).

Химический анализ корольков пробы после сжигания показал, что в корольках после добавления 30% фосфора остается третья часть его (10%), что соответствует эвтектическому состоянию по

Рис. 1. Зависимость  $\Delta S$  линии  $Pb$  283,307 нм сплава ЭП450 от количества и состава "носителей":  
 1 -  $Na_2CO_3$ ; 2 - угольный порошок; 3 -  $SiO_2$ ; 4 -  $AgNO_3$ ; 5 -  $KIO_4$ ; 6 -  $KJ$ ; 7 -  $Naf$ ; 8 - сера; 9 - красный фосфор; 10 -  $K_2SO_4$ .

диаграмме плавкости железо - фосфор. Подобная картина наблюдается и для армко-железа, взятого в качестве пробы. Изучение микроструктуры на шлифах корольков этих проб подтвердило наличие эвтектики (рис. 2, а).

Такое же изучение микроструктуры корольков было проведено со сплавом ЭП450 при добавлении угольного порошка. На шлифе королька сплава ЭП450 с 5% угольного порошка также видна эвтектика, на фоне которой изредка видны оси дендритов феррита (рис. 2, б), т. е. состав сплава очень близок к эвтектическому (точка эвтектики системы железо - углерод соответствует 4,3% углерода).

Эти исследования позволяют сделать вывод, что существует связь между поступлением примесей цветных металлов и диаграммой состояния сплава: максимальное поступление примесей наблюдается при эвтектическом состоянии сплава с "носителем". Установлено, что для повышения чувствительности определения примесей свинца, олова, висмута, цинка и кадмия в сплавах ЭП450 и ЭИ654 лучшие результаты дает периодат  $KIO_4$ , для стали ЭИ844Б -  $K_2SO_4$ , для ДИ22 -  $KJ$ . Удовлетворительная чувствительность при определении сурьмы и мышьяка получается при добавлении красного фосфора к пробам в количествах, способствующих получению эвтектического состояния пробы. Поэтому для получения необходимой чувствительности при определении указанных элементов по одной спектрограмме берется смесь выбранного "носителя" и фосфора при эвтектическом содержании их в пробе (или серы, если фосфор загрязнен мышьяком).

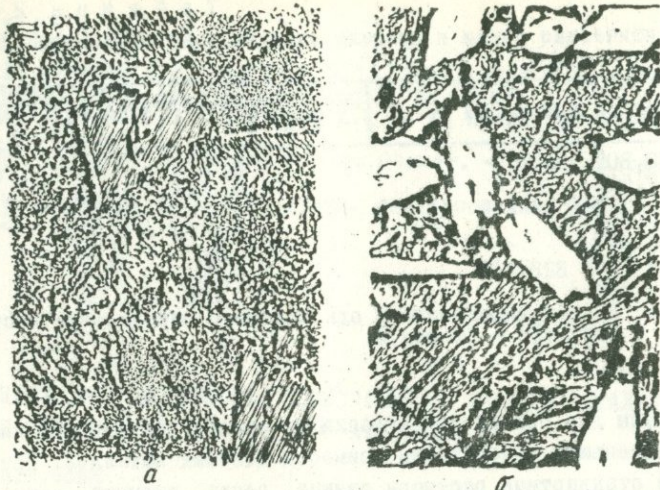


Рис. 2. Микроструктура королек сплавов с максимальной интенсивностью линий примесей, увеличение - 500:  
 а - эвтектика сплава армко-железа при добавлении 30% красного фосфора; б - сплав ЭП450 с 5% угольного порошка.

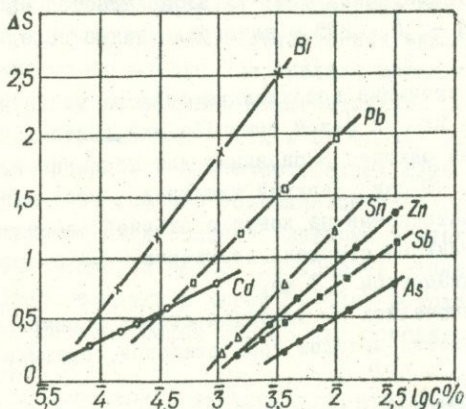


Рис. 3. Характерный вид градуировочных кривых для определения примесей цветных металлов в сплавах на железной основе.

## Аналитические линии и пределы определяемых концентраций

Аналитические линии, нм	Пределы определяемых концентраций, %
Pb 283,307	0,0001-- 0,03
Sn 317,502	0,0008 - 0,03
Bi 306,772	0,0001 - 0,003
Ca 228,802	0,0001 - 0,003
Sb 231,147	0,001 - 0,03
Zn 334,557; 328,233	0,001 - 0,03
As 234,984	0,002 - 0,03

Примечание. Квадратичная ошибка однократного определения составляет  $\pm 15 - 20$  отн. %.

Эталоны для работы изготовляли на основе производственных проб с наименьшим содержанием примесей цветных металлов. Приготовленные стандартные растворы свинца, олова, висмута, кадмия, цинка, сурьмы и мышьяка накапываются на порошок сплава, смоченного дистиллированной водой, затем смесь выпаривается на песчаной бане при  $100^{\circ}\text{C}$ . Содержание примесей в основе учитывается по методу добавок.

Анализ проводится на спектрографе ИСП-28 с двухлинзовой системой освещения. Конденсор с  $F-75$  располагается на расстоянии 290 мм от щели, а  $f = 275$  - непосредственно перед щелью спектрографа.

В качестве источника возбуждения спектра можно применять дуговой генератор ДГ-2 с силой тока 16а или постоянного тока с силой 9а в анодном режиме. Экспозиция для переменного тока 50 сек, для постоянного - 40 сек. Верхний электрод - угольный стержень диаметром 6 мм, заточенный на конус с рабочей площадкой 2 мм, нижний - также угольный стержень диаметром 6 мм с отверстием глубиной 8 мм и диаметром 3,5 мм.

Образцы измельчались на токарном станке с помощью напильников. Анализ проводится методом трех эталонов, графики строятся в координатах ( $4S - lg C$ ) (рис. 3).

Для анализа применяются пластинки спектральные тип I I,4 ед. и УФС-3 (или тип II 22 ед.). Проявление стандартное. Аналитические линии и пределы определяемых концентраций приведены в табл.2.

## Л и т е р а т у р а

1. Гулютин А.В., Ласаева Л.П., Сахарников П.А. Спектральный анализ металлов и сплавов. ОНТИ, М., 1965.
2. Сухенко К.А., Моисеева К.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т.УШ, вып. 5.
3. Lazánský Josef Vělohlávek Otakar. - Hutn. listy, 1966, 21, N 4.
4. Фришберг А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т.Ш, вып. 2.

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ АТМОСФЕРЕ

В.Н.Вовк

В периодической печати опубликовано значительное число работ, посвященных спектральному анализу целого ряда металлов и сплавов в атмосферах отличных по составу от воздуха [1-7]. Этот способ известен под названием метода контролируемых атмосфер.

Однако, если не брать во внимание работы, где рассматриваются вопросы спектрального анализа атмосферных газов и металлоидов (серы, фосфора и углерода), в отечественной аналитической практике использование этого метода для анализа металлических примесей в металлах и сплавах совершенно незначительно. Особенности возбуждения спектра в различных газах в настоящее время практически не используются при работе с отечественными фотоэлектрическими приборами ФЭС-1 и ДФС-10, это объясняется в основном отсутствием устройств заводского изготовления, которые позволяли бы эффективно и с небольшим расходом газов изолировать аналитический промежуток от атмосферы воздуха и могли бы быть использованы в сочетании с обычным спектрографом ИСП-28 или фотоэлектрическими приборами.

Исследуя аналитические возможности невакуумных фотоэлектрических приборов в сочетании с атмосферой аргона, авторы [7] отмечают следующие три основных положительных фактора, которые достигаются при возбуждении спектра компактных металлических образцов в контролируемых атмосферах, в частности в аргоне:

1) достигается более высокая чувствительность, что позволяет анализировать примеси и легирующие элементы в одном режиме;

2) исключаются химические процессы на поверхности электродов, что приводит к уменьшению взаимного влияния элементов и роли металлургической истории образца;

3) повышается точность и воспроизводимость анализа и увеличивается угол наклона градуировочных графиков.

В большинстве работ, посвященных разработке методик анализа металлов и сплавов на металлические примеси в контролируемых атмосферах, для возбуждения спектра используется высоковольтный конденсированный разряд или униполярный искровой разряд от генератора " Multisource ".

Настоящая работа посвящена исследованию аналитических возможностей униполярной дуги переменного тока в сочетании с атмосферой аргона.

Для изоляции дугового разряда от атмосферы воздуха аргоном, были изготовлены две специальные камеры, из которых одна использовалась для анализа компактных образцов, а вторая - для возбуждения в атмосфере аргона продуктов контактно-электроискрового переноса. Степень устранения воздуха из зоны разряда контролировалась по интенсивности полос циана и по форме разряда [8]. Практически полное устранение воздуха из области разряда достигается при скорости потока газа 1-3 л/мин.

К.Н.Мочалов и Е.Л.Рафф [9], исследуя спектры целого ряда металлов, полученные при возбуждении разряда дуги переменного тока в аргоне, пришли к выводу, что в этой атмосфере линии ионов усиливаются, а линии нейтральных атомов ослабляются. Аналогичные исследования нами были выполнены для ряда металлов при возбуждении спектра в катодном режиме униполярной дуги переменного тока.

Результаты, приведенные в табл. I, дают основание сделать следующие выводы:

1) в спектре титана и алюминия наблюдается незначительное ослабление линий нейтральных атомов и усиление линий ионов;

2) в спектре циркония, меди и никеля в аргоне усиливаются как линии нейтральных атомов, так и ионов, причем степень усиления линий повышается с возрастанием их потенциала возбуждения;

3) в аргоне появляется целый ряд линий, в основном дважды ионизованных атомов, которые отсутствуют в спектрах металлов в атмосфере воздуха.

Возбуждение продуктов контактно-электроискрового переноса сплавов на основе титана в катодном режиме дуги переменного тока

Т а б л и ц а 1

Сопоставление абсолютных почернений спектральных линий при возбуждении спектра меди, алюминия, титана, циркония и никеля в катодном режиме дуги переменного тока в аргоне и воздухе

Металл	Длина волны, нм	Почернение на воздухе	Почернение в атмосфере аргона
Медь	Си П 242,4	1,05	1,69
	Си П 261,8	1,78	1,95
	Си П 239,2	0,66	1,11
	Ат П 256,8	0,05	0,90
Алюминий	Ат П 281,6	1,57	1,72
	Ат П 265,2	1,64	1,58
	Мг П 285,2	1,95	2,05
Титан	Тi П 256,3	0,37	2,03
	Тi П 253,0	0,78	1,38
	Тi П 262,0	1,45	1,33
Цирконий	Zr П 235,7	0,73	1,48
	Zr П 231,7	0,40	1,03
	Zr П 279,0	0,53	1,34
Никель	Ni П 233,4	0,96	1,49
	Ni П 274,6	1,07	1,36
	Ni П 232,9	0,71	1,12

Т а б л и ц а 2

Зависимость почернений спектральных линий в дуговом спектре продуктов контактно-электроискрового переноса сплава на титановой основе от состава среды

Длина волн спектральных линий, нм	Почернения в атмосфере воздуха	Почернения в атмосфере аргона
Си П 240,0	1,64	1,90
С П 247,8	0,13	0,62
Тi П 247,8		
Ат П 256,8	0	1,04
Fe П 259,9	0,26	2,74
Mn П 260,5	0,42	2,29
Ti П 264,1	0,37	1,60
Li П 271,6	0,24	1,59
Mo П 284,8	0,40	1,72
Сч П 284,9	0,46	2,19
Si П 288,1	0,24	1,42

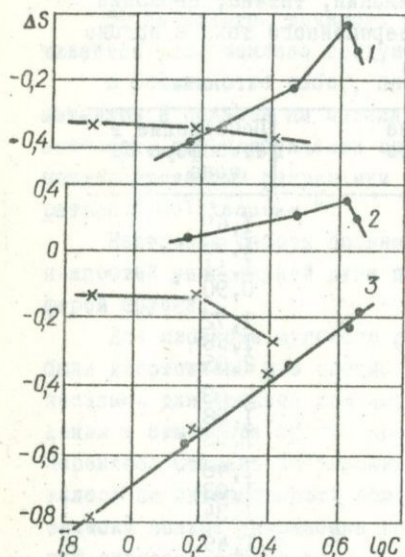


Рис. 1. Графики на молибден в сплавах на основе титана на воздухе с углеродным (1) и медным (2) противозэлектродами и в аргоне (3).

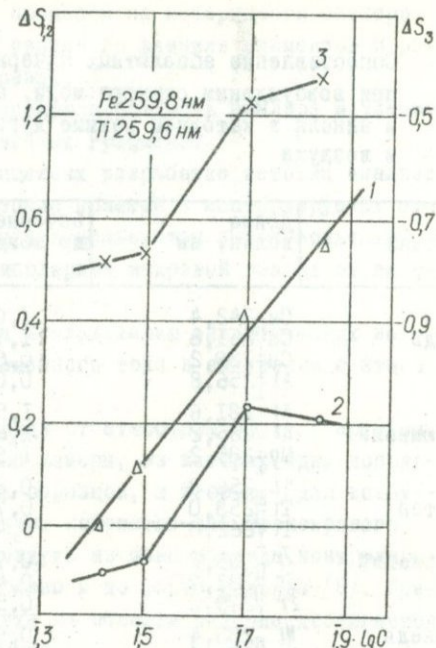


Рис. 2. Градуировочные графики на железо, полученные по эталонам ВТЗ-4-5 в различных атмосферах;

1 - в атмосфере аргона; 2 - в атмосфере воздуха с медным противозэлектродом; 3 - в атмосфере воздуха с углеродным противозэлектродом.

показало (табл. 2), что в этом случае наблюдается резкое усиление общей интенсивности спектра. С использованием атмосферы аргона при разработке методики анализа титановых сплавов с предварительным контактно-искровым отбором пробы повысилась чувствительность анализа и при этом сократилась в 2,5 раза продолжительность экспозиции. Более того, использование атмосферы аргона и униполярного дугового разряда позволило использовать противозэлектрод без перезаточки для выполнения нескольких сотен анализов.

Применение атмосферы аргона в сочетании с катодным режимом дуги переменного тока для анализа компактных образцов сплавов на основе титана открыло возможность анализа как примесей  $Si$  и  $Fe$ , так и легирующих компонентов  $Al$ ,  $V$ ,  $Mo$ ,  $Cr$  и  $Sn$  при одних

условиях возбуждения. При этом в атмосфере аргона наблюдается существенное уменьшение влияния "третьих" составляющих.

Значительный интерес в этом отношении представляет молибден, который входит в состав эталонов ВТЗ-4-5 и ВТ14. Из рис. 1 видно, что в атмосфере воздуха как с угольным, так и с медным электродом при возбуждении спектра в дуге отсутствует не только единый график, но и вообще какая-либо концентрационная чувствительность. В атмосфере аргона оба комплекта эталонов образуют единый график. Аналогичные результаты по молибдену были получены при разработке фотоэлектрической методики.

В атмосфере воздуха влияние "третьих" составляющих по железу проявляется не только между отдельными комплектами титановых сплавов, но и при исследовании одного комплекта. Эталоны № 12 и 14

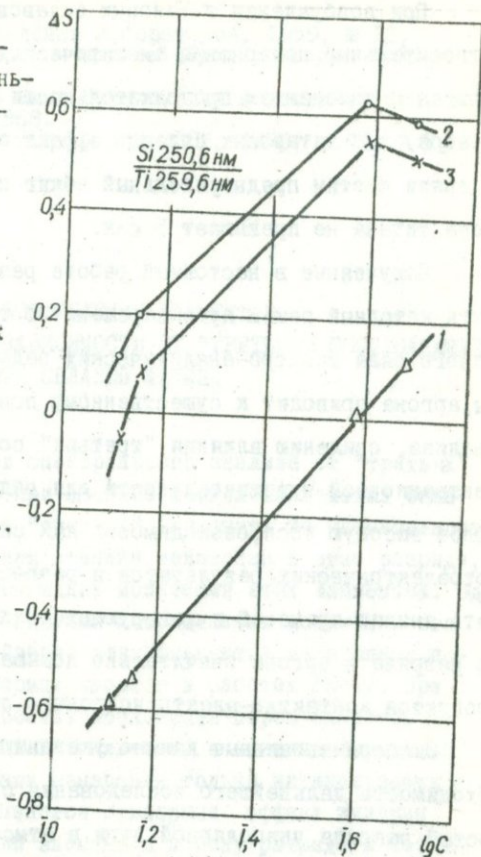


Рис. 3. Градуировочные графики на кремний, полученные по эталонам ВТЗ-4-5 в различных атмосферах: 1 - в аргоне; 2 - на воздухе с медным противозлектродом; 3 - на воздухе с угольным противозлектродом.

комплекта ВТЗ-4-5 отмечены как спектрально-несоответствующие. На воздухе для железа по эталонам ВТЗ-4-5 действительно не удается получить прямолинейного графика (рис. 2). В аргоне все эталоны хорошо объединяются прямолинейным графиком. Этот комплект и по кремнию на воздухе не образует прямолинейного графика (рис. 3), в то время как в аргоне график прямолинейен.

При возбуждении титановых сплавов дуговым разрядом в аргоне относительные почернения аналитических пар практически не изменяются с изменением продолжительности воздействия разряда. Иначе говоря, для титановых сплавов эффект обжига в аргоне отсутствует. В связи с этим предварительный обжиг при анализе сплавов на основе титана не превышает 5 сек.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют рекомендовать катодный режим дуги переменного тока в аргоне для решения целого ряда спектро-аналитических задач. Использование атмосферы аргона приводит к существенному повышению чувствительности анализа, снижению влияния "третьих" составляющих, повышению концентрационной чувствительности для ряда элементов, обеспечивает более высокую воспроизводимость как спектрографических, так и фотоэлектрических результатов и разрешает одновременно производить анализ примесей и легирующих компонентов. Применение дугового разряда в аргоне значительно повышает интенсивность спектра продуктов контактно-электронского переноса.

Экспериментальные данные указывают на целесообразность и необходимость дальнейшего исследования спектроаналитических возможностей разряда униполярной дуги в атмосфере аргона.

#### Л и т е р а т у р а

1. Schreiber F.P., Majkowski R.F. - Spectrochim. Acta, 1959, vol. 15.
2. Majkowski R.F., Schreiber F.P. - Spectrochim. Acta, 1960, vol. 16.
3. Bebar H.E., Labe S. - Journal of the Optical Society of America, 1959, vol. 49, N 2.
4. Scribner B.F. - Pure and Applied chemistry 1965, vol. 10, N 4.
5. Hullings A. Applied Spectroscopy, 1961, vol. 15, N 4.

6. Пашевкин В.П. - Заводская лаборатория, 1959, № 12.  
7. Boyd B.H., Goldblatt A. - Applied Spectroscopy, 1965,  
vol. 19, N 1.  
8. Вовк В.Н. и др. - В кн.: Металлургия и химия титана, т.2.  
"Металлургия", Запорожье, 1968.  
9. Мочалов К.Н., Рафф Е.Л. - ДАН СССР, 1958, т.91, № 5.

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ПОСТУПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ  
В ПАРООБРАЗНУЮ ФАЗУ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ "ТРЕТЬИХ" СОСТАВЛЯЮЩИХ  
ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

О. И. Никитина

Зависимость результатов спектрального анализа от "третьих" элементов - важная проблема при анализе многокомпонентных сплавов. В работах [1,2] влияние "третьих" элементов на интенсивность линий связывается с изменением степени ионизации в зоне разряда, обусловленной различием потенциалов ионизации этих элементов. Однако в сплавах элементов с близкими потенциалами ионизации это влияние имеет место. Воздействие этих элементов на процесс поступления в зону разряда рассматривается в работах [3-4]. При этом измерено количество и состав конденсата паров сплавов.

В большинстве исследований заключения о влиянии "третьих" элементов сделаны на основании измерения только интенсивности линии, и поэтому в них оценивается суммарный эффект влияния этих элементов на поступление элементов в зону разряда и свечения в ней.

Связь интенсивности линий с концентрацией элементов в сплаве при спектральном анализе многоступенчата, поэтому целесообразно изучить ее отдельные этапы.

В данной работе изучена связь скорости ( $v$ ) поступления элементов сплавов железа в парообразную фазу с атомной концентрацией элементов в сплавах и интенсивностью линий ( $I$ ) в бинарных сплавах - Fe-C, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-W и тройных технических сплавах железа - Fe-Cr-C, Fe-Cr-Mn, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-W, Fe-Cr-Al. Изучена зависимость указанной связи от "третьих" элементов.

Источниками электрического разряда служили высоковольтная искра и активизированная дуга переменного тока. Скорость поступления элементов в парообразную фазу при действии электрического разряда измерялась способом накопления конденсата [5,6] с последующим определением его количества и химического состава фотокolorиметрическими методами анализа [7]. Условия накопления конденсата паров описаны в работе [8].

Химический состав сплавов приведен в табл. 1 и 2, условия эксперимента - в табл. 3.

Изучение связи скорости поступления элементов в зону искрового и дугового разрядов с концентрацией элементов в сплавах и с интенсивностью спектральных линий позволило установить, что эту связь можно выразить уравнениями  $v = \alpha C^{\beta}$  (1) и  $I = \alpha' v^{\delta}$  (2) подобно известному уравнению  $I = \alpha C^{\beta}$  (3).

Аналитическая связь, подобная (1) и (2), получена и для относительных величин  $V_{отн}(\frac{\lambda}{\lambda_0})$ ,  $I_{отн}(\frac{\lambda}{\lambda_0})$  и  $C_{отн}(\frac{\lambda}{\lambda_0})$ . При этом установлено, что  $\beta = \beta'$ , (4) и  $\alpha = (\alpha')^{\delta} \alpha$ , (5). Значения коэффициентов  $lg \alpha$  и  $\beta$ , рассчитанные из этих формул и полученные из графической зависимости  $lg I_{отн} - lg C_{отн}$  при анализе бинарных и тройных сплавов железа в искре, согласуются между собой, как показано в табл. 4.

Исследование зависимости  $V_{\lambda} = f(C_{\lambda})$  от "третьих" элементов показало, что изменение концентрации этих элементов приводит к изменению коэффициентов  $lg \alpha'$  и  $\beta'$ . Это можно выразить уравнением  $v = \alpha' \alpha C^{\beta}$  (6), где  $\alpha$  и  $\beta$  поправочные коэффициенты на влияние "третьих" элементов. Для примера в табл. 5 приведены величины коэффициентов при определении хрома в различных тройных сплавах при переменной концентрации "третьих" элементов, рассчитанные из коэффициентов  $lg \alpha'$  и  $\beta'$  для бинарных и тройных сплавов. Приведенные данные свидетельствуют о том, что зависимость их от переменной концентрации "третьих" элементов при действии дугового разряда больше, чем искрового разряда, и что эта зависимость больше для коэффициента  $lg \alpha'$ , чем коэффициента  $\beta'$ .

Зависимость относительной скорости поступления хрома в зону искрового разряда показана в табл. 6. Видно, что эта зависимость существует только для коэффициента  $lg \alpha'$ , т.е. она выражается в изменении скорости поступления сплавов в целом в зависимости от типа сплава и не зависит от концентрации "третьих" элементов в

Т а б л и ц а I

## Химический состав бинарных сплавов

Fe-C		Fe-Mn		Fe-Si		Fe-Cr		Fe-W	
№ образца	C, %	№ образца	Mn, %	№ образца	Si, %	№ образца	Cr, %	№ образца	W, %
I	0,58	I	0,58	I	0,35	2	0,79	I	1,38
2	1,36	3	1,03	3	1,02	3	2,95	2	2,72
3	1,59	4	1,76	4	2,67	4	4,08	4	7,62
5	3,87	5	3,31	5	0,69	5	2,11	5	8,60
6	0,87	6	5,03	6	3,91	6	6,41	6	3,96
7	2,56	7	8,84	8	2,12	7	10,75	7	10,48
9	3,10	8	12,29	II	5,30	9	14,65	8	12,49
II	4,37	9	16,75	I3	10,88	10	21,80	9	14,38
		10	18,60			II	25,79		
		I2	25,60			I2	32,42		
		I3	30,15						

Т а б л и ц а 2

## Химический состав тройных сплавов

№ образца	Элемент	Cr	Fe	№ образца	Элемент	Cr	Fe
II	<u>Fe-Cr-Mn</u>	4,69	92,52	40	<u>Fe-Cr-W</u>	3,71	93,76
	2,57				2,27		
I2	2,79	12,94	83,76	41	6,29	3,85	89,58
I3	2,85	19,80	76,98	42	11,05	3,72	84,95
I4	3,0	24,43	72,04	43	3,48	6,92	89,26
I5	8,15	12,25	79,26	44	5,11	6,92	87,67
I6	8,32	19,43	71,81	45	3,82	9,72	86,15
I7	8,09	26,25	65,24	46	8,20	9,53	81,95
I8	19,23	12,62	67,81	47	17,34	4,03	78,28
I9	20,24	19,42	60,11	48	10,93	7,27	81,46
20	20,27	24,39	54,99	49	13,12	7,23	74,14
21	37,33	15,99	47,09	50	12,76	10,56	76,12
22	37,76	20,53	43,33	51	18,30	10,60	70,74
23	35,36	26,80	37,50				
52	<u>Fe-Cr-Mn</u>	5,26	90,70	24	<u>Fe-Cr-Al</u>	4,91	89,44
53	4,04				5,25		
54	4,56	10,67	84,77	25	5,34	10,50	83,66
55	4,82	15,56	79,62	26	5,34	19,00	75,12
55	5,03	24,00	70,97	27	9,15	6,45	83,51
56	4,98	34,00	61,02	28	4,80	28,80	65,52
57	8,74	7,27	83,99	29	10,05	11,50	77,70
58	9,60	10,62	79,78	30	10,02	19,70	69,53
59	10,35	17,20	72,45	31	10,00	25,08	64,08
60	9,94	24,80	65,26	32	15,50	5,55	78,32
61	9,92	30,68	59,40	33	14,87	11,40	73,08
62	13,65	11,20	81,35	34	15,22	20,00	64,19

№ образца	Элемент	Cr	Fe	№ образца	Элемент	Cr	Fe
63	II, 50	II, 20	77, 30	35	I4, I7	24, 47	60, 52
64	I4, 02	18, 64	67, 34	36	2, 75	5, 45	91, 45
65	I4, 82	23, 60	61, 58	37	2, 62	10, 07	87, 45
66	I4, 56	32, 00	53, 44	38	2, 62	17, 10	79, 73
67	18, 68	6, 83	74, 49	39	2, 40	25, 60	71, 46
68	17, 90	13, 60	68, 50				
69	20, 37	18, 00	61, 63				
70	19, 10	23, 60	57, 30				
<b>Fe-Cr-C</b>							
3	0, 79	0, 47	98, 72				
2	0, 70	1, 25	98, 05				
4	0, 82	2, 36	96, 81				
5	0, 72	3, 05	96, 23				
6	0, 67	3, 95	95, 48				
7	0, 67	4, 93	94, 40				
8	0, 70	9, 73	89, 57				
9	0, 82	14, 30	84, 88				
10	0, 82	20, 22	79, 96				

указанных выше пределах. Подобная зависимость для коэффициента  $\beta'$  отсутствует. Результатом полученной зависимости является параллельный сдвиг градуировочных графиков, часто наблюдаемый в практике спектрального анализа с применением искрового разряда.

При действии дугового разряда происходит изменение не только коэффициента  $\lg \alpha'$ , но и  $\beta'$  в зависимости от концентрации "третьего" элемента, как это следует из табл. 6. Эта зависимость приводит к параллельному сдвигу графиков и изменению их наклона как для различных типов сплавов, так и при различных содержаниях "третьих" элементов.

Более сложной является зависимость интенсивности линий от "третьих" элементов, так как в нее включаются изменения в скорости поступления и условия возбуждения в самой зоне разряда. Присутствие "третьих" элементов изменяет зависимость  $\lg I_{отн} - \lg V_{отн}$  подобно зависимости  $\lg V_{отн} - \lg C_{отн}$ . Однако при этом налагаются дополнительные факторы, определяющие интенсивность линий в том числе и эффект реабсорбции. Если аналитические линии элементов претерпевают поглощение с увеличением их собственной концентрации, то происходит уменьшение коэффициента  $\beta$ , в выражении (2). Это следует из табл.4,

## Условия анализа бинарных и тройных сплавов железа

Тип генератора	Электрические параметры	Тип спектрографа Система освещения	Длина волн аналитических линий, нм					
			тип сплава	искра		дуга		
				линии элемента	линии железа	линии элемента	линии железа	
<b>Бинарные сплавы</b>								
ИГ-2, ИГ-3	Искра, сложная схема $C=0,01$ мкф $L=0,01-0,15$ мГн $I=1,8-2,2$ а, I разряд в полупериод Парные электроды, диаметром 14 мм, заточенные на усеченный конус диаметром 2 мм $d_{ан} = 1,5$ мм	Спектрограф ИСП-22, ИСП-28; ширина щели 0,020 мм; система освещения одно- и трехлинейная	Fe-Cz	267,71	268,92	401,24	401,71	
			Fe-Cz	314,77	315,41			
			Fe-Mп	348,29	346,53	293,30	292,65	
			Fe-Si	251,61	251,81	288,15	291,21	
			Fe-W	239,70	239,82	388,13	387,37	
ДГ-1	Дуга, $I=4-5$ а Электроды те же, $d_{ан} = 1,5$ мм Установка электродов горизонтальная	Спектрограф КС-55 с 3-линзовой системой освещения	Fe-C	299,68	229,82			
			<b>Тройные сплавы</b>					
			Fe-Cz-C	Cz 314,77	315,41			
				C 239,70	239,82			
			Fe-Cz-Mп	Cz 314,72	315,42	390,87	390,64	
				Mп 281,50	283,15	362,37	362,31	
			Fe-Cz-Ni	Cz 314,72	315,42	390,87	390,64	
				Ni 301,20	300,95	378,35	373,33	
			Fe-Cz-W	Cz 314,72	315,42	390,87	390,64	
				W 239,70	239,67	388,13	387,37	
Fe-Cz-Al	Cz 314,72	315,42	390,87	390,64				
	Al 308,21	305,74	394,50	404,58				

Т а б л и ц а 4

Значения коэффициентов  $\delta$  и  $lg a$  при спектральном анализе бинарных и тройных сплавов железа в искре

Система сплавов	$\delta_{эл}$	$lg a$	Система сплавов	$\delta$		$lg a$		Координаты графиков
				Cr	эл	Cr	эл	
Fe-Cu	1,00	-0,05	Fe-Cz-Ni	1,00	1,00	+0,02	0,00	$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
	1,00	+0,90		1,00	0,60	+0,79	0,75	$lg I_{отн} - lg V_{отн}$
	1,00	+0,90		1,00	0,60	+0,83	+0,78	$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
	1,00	+0,95		1,00	0,60	+0,83	+0,75	$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
Fe-Mn	1,00	+0,01	Fe-Cz-Mn	1,00	1,00	-0,02	+0,06	$lg V_{отн} - lg C_{отн}$
	1,00	+1,2		0,90	1,00	+0,72	+0,36	$lg I_{отн} - lg V_{отн}$
	1,00	+1,2		0,88	0,97	+0,68	+0,37	$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
	1,00	+1,19		0,90	1,0	+0,70	+0,36	$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
Fe-W	1,1	-0,77	Fe-Cz-W	1,00	1,00	-0,15	+0,48	$lg V_{отн} - lg C_{отн}$
	0,85	-1,47		1,00	0,52	+0,84	+0,56	$lg I_{отн} - lg V_{отн}$
	0,93	-2,12		1,00	0,60	+0,72	+0,93	$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
	0,93	-2,13		1,00	0,52	+0,75	+0,82	$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
Fe-Si	1,00	-0,33	Fe-Cz-Al	1,00	1,00	-0,04	-0,28	$lg V_{отн} - lg C_{отн}$
	0,58	+1,77		0,86	0,62	+0,76	+0,82	$lg I_{отн} - lg V_{отн}$
	0,58	+1,57		0,82	0,65	+0,66	+0,64	$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
	0,58			0,86	0,62	+0,68	+0,65	$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
Fe-Cz	1,00	-0,05	Fe-Cz-C	1,00		-0,05		$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
	1,00	+0,90		0,95		+0,90		$lg I_{отн} - lg V_{отн}$
	1,00	+0,90		0,95		+0,90		$lg I_{отн} - lg C_{отн}$
	1,00	+0,85		0,95		+0,85		$lg I_{отн} - lg C_{отн}$

Т а б л и ц а 5

Значение поправочных коэффициентов для скорости поступления хрома из различных тройных сплавов в зону искрового и дугового разряда

Тип сплава	Концентрация "третьего" элемента, %	Искра				Дуга			
		$lg\alpha'$	$lg\alpha$	$\delta'$	$\beta$	$lg\alpha'$	$lg\alpha$	$\delta'$	$\beta$
Fe-Cz		-6,3		1,2		-5,6		1,0	
Fe-Cz-Ni	2-3	-6,5	-0,2	1,3	1,08	-5,65	-0,05	1,3	1,3
	8	-6,08	+0,22	1,0	0,83	-4,85	+0,75	0,7	0,7
	20	-6,3	0,0	1,1	0,92	-5,09	+0,51	3,0	3,0
	35-37	-5,96	+0,34	0,9	0,75	-5,64	-0,04	1,2	1,2
Fe-Cz-Mn	4-5	-6,35	-0,05	0,9	0,75	-5,0	+0,60	0,65	0,65
	9-10	-6,22	+0,08	0,8	0,66	-5,18	+0,42	0,80	0,8
	12-15	-6,13	+0,17	0,7	0,58	-5,41	+0,19	0,95	0,95
	18-20	-6,33	-0,03	0,85	0,71	-5,06	+0,54	0,7	0,7
Fe-Cz-W	2-3	-7,72	-1,42	1,9	1,6	-6,6	-1,0	2,8	1,8
	5-6	-6,98	-0,68	1,2	1,0	-7,02	-1,42	2,5	2,5
	10-12	-7,19	-0,89	1,5	1,25	-6,42	-0,82	1,6	1,6
Fe-Cz-Al	2,5	-6,39	-0,09	1,2	1,0-5,16	+0,44	0,7	0,7	0,7
	5	-6,52	-0,22	1,3	1,1-5,31	+0,29	1,0	1,0	1,0
	10	-6,32	-0,02	1,3	1,1-4,86	+0,74	1,3	1,3	1,3
	14-15	-6,55	-0,25	1,3	1,1-5,42	+0,18	1,0	1,0	1,0

например для никеля, вольфрама и алюминия. Тогда изменяется наклон градуировочных графиков при спектральном анализе в искре, не зависящее от присутствия "третьих" элементов. При отсутствии реабсорбции, например для линий хрома, отсутствует зависимость  $\beta$  от концентрации "третьих" элементов. Не изменяется также величина коэффициента  $lg\alpha'$ , с изменением концентрации "третьего" элемента.

При действии дугового разряда зависимость интенсивности линий от "третьих" элементов становится более сложной вследствие того, что она включает зависимость скорости поступления от концентрации элементов, в которой коэффициенты  $lg\alpha'$  и  $\delta'$  зависят от "третьих" элементов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при спектральном анализе сплавов железа существует зависимость скорости поступления элементов от концентрации "третьих" элементов через изменение физико-химических свойств сплавов.

Т а б л и ц а 6

Значение поправочных коэффициентов для относительной скорости поступления хрома из различных тройных сплавов в зону искрового и дугового разряда

Тип сплава	Концентрация "третьего" элемента	Искра				Дуга			
		$lga'$	$lga$	$\delta'$	$\beta$	$lga'$	$lga$	$\delta'$	$\beta$
Fe-Cr		-0,05		I,0		+0,01		I,0	
Fe-Cr-Ni	2-3	+0,02	+0,07	I,0	I,0	+0,53	+0,52	0,7	0,7
	8	"	"	"	"	"	"	"	"
	20	"	"	"	"	"	"	"	"
	35-37	"	"	"	"	"	"	"	"
Fe-Cr-Mn	4-5	-0,02	+0,03	I,0	I,0	0	-0,1	I,0	I,0
	9-10	"	"	"	"	+0,03	+0,02	I,2	I,2
	12-15	"	"	"	"	0	-0,1	I,0	I,0
	18-20	"	"	"	"	+0,07	+0,06	I,1	I,1
Fe-Cr-W	2-3	-0,15	-0,10	I,0	I,0	-0,27	-0,28	0,8	0,8
	5-6	"	"	"	"	-0,23	-0,24	0,9	0,9
	10-12	"	"	"	"	+0,09	+0,08	I,2	I,2
Fe-Cr-Al	2,5	-0,04	+0,01	I,0	I,0	+0,11	+0,10	I,0	I,0
	5	"	"	"	"	"	"	"	"
	10	"	"	"	"	+0,18	+0,17	"	"
	14-15	"	"	"	"	"	"	"	"

При действии искрового разряда, благодаря взрывному механизму поступления вещества, эффект "третьих" элементов проявляется в изменении скорости поступления всего сплава в целом, т.е. изменении  $lga'$ . Вследствие этого относительная скорость поступления элемента и железа не зависит от "третьих" элементов. При действии дугового разряда наряду со взрывным механизмом поступления имеет место термическое испарение. Эффект "третьих" элементов проявляется как в изменении скорости поступления всего сплава, так и отдельных элементов, т.е. в изменении  $lga'$  и  $\delta'$ , поэтому относительная скорость поступления элемента и железа также зависит от "третьих" элементов.

Указанная зависимость скорости поступления определяемых элементов от "третьих" элементов приводит к подобной зависимости интенсивности линий. Следствием этого является возможность определения элементов в нескольких типах сплавов по единым или по параллельным графикам в искровом разряде и необходимость применения отдельных графиков для каждого типа сплавов при анализе в дуговом разряде.

## Л и т е р а т у р а

1. Семенова О.П. - Изв. вузов, серия физ., 1958, № 1.
2. Семенова О.П. - Изв. вузов, серия физ., 1959, № 2.
3. Рудневский Н.К., Калинин Ю.С. - Изв. АН СССР, серия физ., 1962, т. XXVI, № 7.
4. Никитина О.И. и др. - Сб. трудов УкрНИИМет, т. УП. М., Металлургиздат, 1961.
5. Рудневский Н.К., Обухова Е.С. - Труды химии и технологии, вып. 2. Изд-во Горьковского Госуниверситета, 1958.
6. Bunge K. - Spectr. acta, 1957, vol. 10, № 2.
7. Никитина О.И. Ускоренные полуспектрохимические методы анализа металлов и сплавов. М., Госхимиздат, 1956.
8. Никитина О.И. и др. - Изв. АН СССР, серия физ., 1959, г. XXIII, № 9.

### РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ БИМЕТАЛЛА ТИТАН-СТАЛЬ С РАЗЛИЧНЫМИ ПОДСЛОЯМИ

О.И. Никитина, Н.К. Иванова

В народном хозяйстве вместо дорогостоящей коррозионно-стойкой стали используется биметалл, не уступающий ей по своим служебным свойствам. Качество его определяется прочностью сцепления слоев между основным и плакирующим металлами. Удовлетворительная прочность сцепления слоев определяется составом и строением переходной зоны биметалла.

В настоящей работе с помощью разработанных методов локального анализа определена концентрация элементов в переходной зоне и изучен характер распределения этих элементов.

Для анализа биметалла была применена высокочастотная искра и установка для локального микроспектрального анализа по схеме Н.В. Королева [1] с изменениями в способе освещения щели: свет от микроискры выведен на оптическую ось спектрографа и с помощью линзы с  $f = 75$  мм, установленной на расстоянии 85 мм от источника света, проектируется на щель спектрографа в виде пятна диаметром 10 мм. Такое прямое освещение щели дало возможность повысить абсолютную чувствительность определения элементов и уменьшить время экспозиции в 10 раз, что позволило уменьшить глубину обесквиваемого пятна от 0,045 до 0,010 мм.

Основная задача исследования - определение содержания элементов в переходной зоне биметалла титан-сталь с различным содержанием углерода в исходной стали без подслоев после прокатки и с подслоями ниобия и ванадия после прокатки и диффузионного отжига при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение часа.

В переходной зоне определяли содержание углерода, титана, железа, ниобия и ванадия в следующем интервале концентраций: С - 0,05 - 1,2%; Fe - 0,3 - 99,5; Ti - 0,3 - 99,5; Nb - 0,5 - 80; V - 0,5 - 50%.

Для определения углерода применяли эталоны I2-го комплекта стали, по которым возможно правильное определение содержания углерода в чистом титане и бинарных сплавах. Эти сплавы были использованы в качестве эталонных проб для определения остальных элементов.

Расчет концентрации элементов проводили по методу относительных концентраций

$$C_{Me_1} \% = \frac{100-a}{1 + \frac{C_{Me_2}}{C_{Me_1}}}; \quad C_{Me_2} \% = C_{Me_1} \cdot \frac{C_{Me_2}}{C_{Me_1}}$$

где  $a$  - концентрация малых примесей.

Спектры всех элементов в биметалле фотографировали на спектрографе ИСП-22. Для возбуждения спектров применяли высокочастотную искру выпрямленного тока на основе генератора ИГ-2. Емкость конденсатора - 0,01 мкФ, расстояние между разрядниками - 0,6 мм, аналитический промежуток - 0,5 мм. В качестве подставного электрода применяли медную проволоку диаметром 1 мм, прокатанную в нижней части на полосу толщиной 0,2 мм и заточенную на острие. Анализ проводили на пробах последовательной шлифовкой слоев толщиной 10-15 мк.

Кроме локального анализа с точечным источником света для исследования характера распределения элементов в биметалле титан-сталь Ст.3, титан-сталь 45 и титан-сталь Ст.3 с подслоями ниобия и ванадия был применен линейный источник света [2] в сочетании с косым срезом под углом  $2^0$  относительно границы раздела. Это позволило изучить распределение элементов через каждые 3 мк.

При анализе с линейным источником света в качестве подставного электрода применяли медное лезвие толщиной 0,2 и длиной 4 мм. Электроды устанавливали параллельно друг другу и щели спектрографа. Фотографирование спектров проводили при полной высоте спектрографа. Для возбуждения спектров и их фотографирования использовали те же параметры генератора, что и при точечном анализе.

Применяли следующие длины волн аналитических линий, Å:

С 2296,89 - Си 2276,25;

Ti 3148,04 - Си 2824,37 (от 10% и выше);

- Ti 2581,25 - Си 2824,37 (0,3 - 10%);  
 Y 3110,79 - Си 2824,37 (0,5 - 10);  
 V 2663,25 - Си 2824,37 (от 10 и выше)  
 Fe 2613,82 - Си 2824,37 (0,3 - 10);  
 Fe 2592,73 - Си 2824,37 (от 10 и выше);  
 Nb 2583,9 - Си 2824,37 (от 10 и выше);  
 Fe 2582,58 - Си 2824,37 (для биметалла с подслоем ниобия).

Для исследования характера распределения элементов в переходной зоне биметалла строили графики в координатах: концентрация элемента (%) и расстояние по обе стороны от границы раздела (мм).

В биметалле титан-железо (рис. 1) на границе раздела двух металлов происходит увеличение концентрации углерода до 0,22% благодаря диффузии углерода из железа в титан и частичной диффузии его из титана. В переходной зоне со стороны железа происходит некоторое уменьшение концентрации углерода с образованием

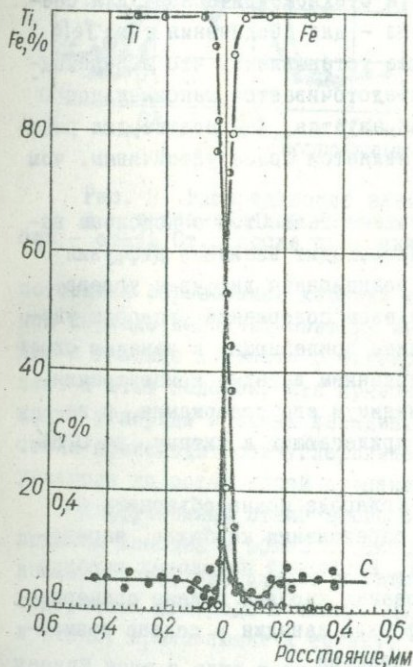


Рис. 1. Распределение элементов в переходной зоне биметалла титан - железо сталь Ст.3 и титан - сталь 45 после прокатки.

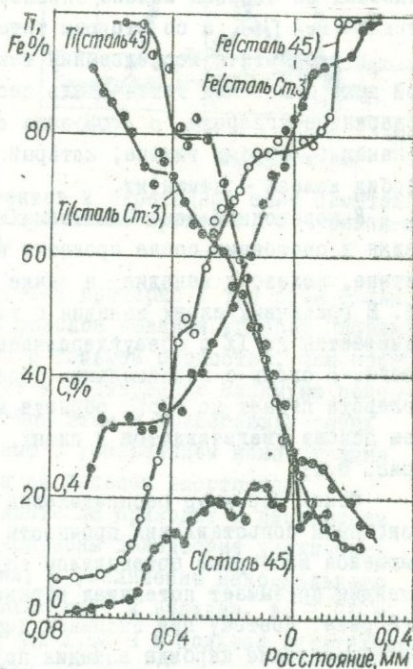


Рис. 2. Распределение элементов в переходной зоне биметалла титан - сталь Ст.3 и титан - сталь 45 после прокатки.

небольшого минимума, соответствующего концентрации углерода 0,06% в слое, толщиной примерно 0,1 мм.

Со стороны титана происходит спад концентрации его вследствие диффузии в слой железа. В связи с низким содержанием углерода на границе, титан диффундирует в железо на значительное расстояние. Происходит также диффузия железа в слой титана.

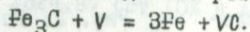
Примерно такой же характер имеет распределение элементов в переходной зоне биметалла титан-сталь Ст.3 и титан-сталь 45 в состоянии после прокатки.

Применение линейного источника света для исследования характера распределения элементов в биметалле титан-сталь Ст.3 и титан-сталь 45 позволило обнаружить на кривых распределения железа и титана участки протяженностью в несколько микрон с постоянной концентрацией титана и железа в обезуглероженной зоне со стороны стали и титана (рис. 2). Для биметалла титан-сталь Ст.3 соотношение атомных концентраций титана и железа в этих останковках со стороны железа близкое к стехиометрическому для соединения  $Fe_2Ti$ , а со стороны титана - для соединения типа  $TiFe$ .

В результате исследования также установлено, что в переходной зоне биметалла титан-сталь сосредоточивается максимальное содержание углерода. В этой зоне образуется, как подтвердил рентгенанализ, карбид титана, который является более устойчивым, чем карбид железа - цементит.

В переходной зоне биметалла титан-сталь Ст.3 с подслоем ванадия в состоянии после прокатки происходит взаимная диффузия титана, железа и ванадия, а также реакционная диффузия углерода. В граничных слоях ванадия с железом содержание углерода увеличивается до 1% с обезуглероживанием прилегающих к ванадию слоев стали. В слоях с максимальным содержанием ванадия концентрация углерода падает до 0,5%, образуя минимум его содержания, а затем основа увеличивается в слоях, прилегающих к титану, до 0,8% (рис. 3, а).

Такой характер распределения углерода можно объяснить на основании сопоставления прочности образования карбидов, определяющейся изобарным потенциалом [3]. Изобарный потенциал карбида ванадия превышает потенциал образования карбида железа примерно в 2 раза. Поэтому при взаимной диффузии ванадия в железо возможно образование карбида ванадия по реакции



В слоях, прилегающих к титану, образование карбидов титана происходит по реакции  $VC + Ti = TiC + V$ , так как изобарный

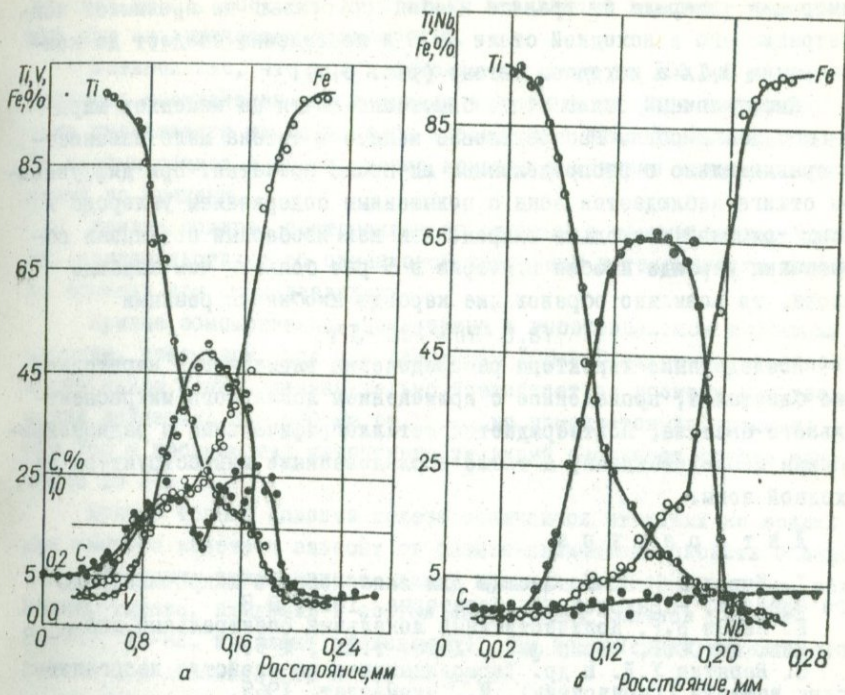


Рис. 3. Распределение элементов в переходной зоне биметалла: а - титан-ванадий - сталь Ст.3 после прокатки; б - титан-ниобий - сталь Ст.3 после прокатки.

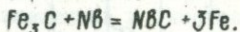
потенциал образования карбида титана примерно в три раза больше, чем карбида ванадия. Поэтому из подслоя ванадия углерод переходит к границе контакта с титаном с большей скоростью, чем поступает в этот подслой, что приводит к образованию минимума содержания углерода в слоях ванадия. При этом в прилегающих слоях стали происходит обезуглероживание с уменьшением концентрации углерода до сотых долей процента на большом расстоянии.

Диффузионный отжиг этого биметалла приводит к расширению подслоя ванадия и общей переходной зоны вследствие увеличения взаимной диффузии железа и титана, к увеличению максимального содержания углерода в слоях, прилегающих к ванадию, до 1,2% и в слоях, прилегающих к титану, - до 1,0% и к большой обезуглероженной зоне в слое ванадия и стали.

В переходной зоне биметалла титан-сталь Ст. 3 с подслоем ниобия происходит взаимная диффузия железа, титана и ниобия. Кон-

центрация углерода на границе ниобия со сталью не превышает концентрацию его в исходной стали Ст.3 и постепенно спадает до концентрации 0,1% в исходном титане (рис. 3,б).

Диффузионный отжиг этого биметалла почти не изменяет ширину подслоя ниобия. Распределение железа и титана мало изменяется сравнительно с распределением их после прокатки. При диффузионном отжиге наблюдается зона с повышенным содержанием углерода в слоях толщиной несколько микрон. Так как изобарный потенциал образования карбида ниобия примерно в 5 раз больше, чем карбида железа, то возможно образование карбида ниобия по реакции



Исследование характера распределения элементов в переходной зоне биметалла, проведенное с применением локального микроспектрального анализа, подтверждается металлографическими и радиометрическими исследованиями, а также исследованиями микроструктуры переходной зоны.

#### Л и т е р а т у р а

1. Королев Н.В. Установка для эмиссионного микроспектрального анализа. - Заводская лаборатория, 1959, № 8.
2. Исаев Н.Г. Количественный локальный спектральный анализ. - Изв. АН СССР, серия физ., 1950, т. XVI, № 5.
3. Верятин У.Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ (Справочник). М., Атомиздат, 1965.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

О.И.Никитина, А.Е.Горевая, В.П.Рябека

В Украинском институте металлов исследуются условия поступления и возбуждения элементов при действии электрического разряда от источников света: дуги переменного и выпрямленного тока, высоковольтной и низковольтной искры, низковольтного импульсного разряда при пониженном давлении газовой среды.

При действии электрического разряда между железными электродами в дуге переменного тока изучена скорость поступления элементов в парообразную фазу, рассчитанная из определения веса кон-

денсата паров, осевшего на стенках стеклянной воронки, укрепленной над аналитическим промежутком.

Установлено, что при понижении давления до 100 мм рт.ст. скорость поступления паров железа в дуговом разряде переменного тока уменьшается на порядок по сравнению с атмосферным давлением. По кривым обжига и обыскривания изучено изменение интенсивности линий во времени.

Кривые обжига, построенные по атомным и ионным линиям железа, свидетельствуют об одинаковом изменении интенсивности линий во времени при всех давлениях.

Кривые обыскривания, полученные в высоковольтном искровом разряде, указывают, что при давлениях 100-400 мм рт.ст. интенсивность линии железа незначительно возрастает во времени при увеличении давления; при 500 мм рт.ст. — не изменяется во времени; при 760 — постоянство интенсивности линий наступает спустя примерно 15 сек.

Кривые обжига сплавов железа отличаются от таких же кривых для чистого железа и зависят от физико-химических свойств сплава. Так, изменение интенсивности линий кремния, марганца, хрома, алюминия, титана, входящих в состав жароупорных сплавов (ЭИ-786, ЭИ-787, ЭИ-82, комплект эталонов 39), за исключением никеля, одинаково при давлении 100 и 760 мм рт.ст.

В сплаве на основе никеля (ВЖ-98, комплект эталонов 4I) кривые обжига элементов отчетливо показывают различие в процессах поступления вещества в плазму разряда с катода и с анода.

В катодном режиме выпрямленной дуги осуществляется взрывообразное поступление вещества электродов, поэтому интенсивность линий всех элементов изменяется во времени одинаково (рис. I). При давлении 100 мм рт.ст. интенсивность линий постоянна во времени, при 200 — возрастает, при 300 — сначала возрастает, затем падает, вследствие окисления поверхности электродов.

В дуге переменного тока вид кривых обжига такой же, как в катодном режиме. Следовательно, поступление вещества в зону разряда в дуге переменного тока определяется главным образом выходом вещества с катода.

В анодном режиме при всех давлениях вследствие фракционного испарения элементов интенсивность линий никеля, хрома, железа возрастает во времени, а линий марганца убывает. Интенсивность линии вольфрама возрастает при увеличении давления вследствие то-

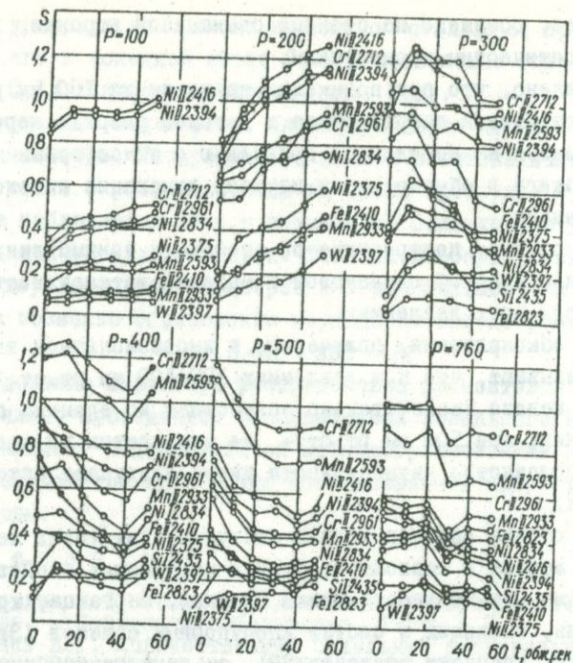


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий кремния, марганца, хрома, железа, вольфрама и никеля в сплавах на основе никеля от времени предварительного обжига (катодный режим выпрямленной дуги переменного тока).

го, что вольфрам легко образует летучие окислы (рис. 2). Изменение скорости поступления элементов влияет на температуру в зоне разряда и на возбуждение элементов.

Установлено [1, 2], что в дуге переменного тока интенсивность ионных линий железа и примесей увеличивается, а атомных уменьшается при понижении давления газовой среды. Подобная зависимость наблюдается для линий железа и примесей в указанных сплавах на основе железа и никеля в выпрямленных режимах дуги. В катодном режиме при токе 4а интенсивность ионных линий увеличивается при уменьшении давления воздуха до 100 мм рт.ст., в дуге переменного тока - до 200. В анодном режиме эта зависимость выражена слабо и остается такой же для атомных линий.

В работе [1] показано, что интенсивность ионных линий при понижении давления возрастает больше при увеличении числа атомов в разряде. Этим объясняется наблюдаемое изменение интенсивности линий в выпрямленных режимах. Скорость поступления с катода много

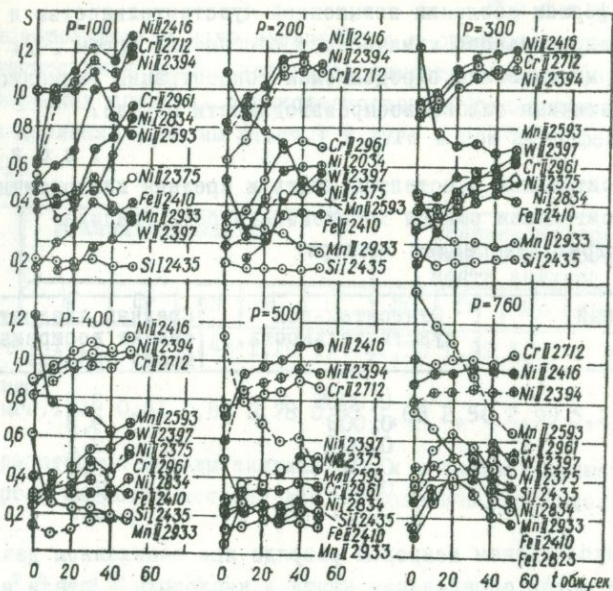


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий кремния, марганца, хрома, железа, вольфрама и никеля в сплавах на основе никеля от времени предварительного обжига (анодный режим выпрямленной дуги переменного тока).

больше, чем с анода [3], поэтому интенсивность ионных линий возрастает больше, чем в анодном режиме.

В высоковольтном и низковольтном искровых разрядах интенсивность ионных и атомных линий с потенциалами возбуждения 5–7 эв убывает при понижении давления. Интенсивность ионных линий с большими потенциалами возбуждения (например,  $S_{III}$  229,6 нм – 18,09 эв) в высоковольтном искровом разряде уменьшается медленнее, чем указанных линий. Интенсивность линии  $S_{II}$  426,7 нм с потенциалом возбуждения 20,9 эв в низковольтном искровом разряде возрастает ниже давления 200 мм рт.ст., что позволяет создавать условия для возбуждения трудновозбудимых элементов.

Комплексное изучение поступления элементов в разряд и их возбуждения при пониженном давлении позволило разработать конкретные методы для анализа стали и сплавов. Методы определения редких и редкоземельных элементов в стали и сплавах в дуговом разряде переменного тока при пониженном давлении отличаются от обычных

при атмосферном давлении повышенной чувствительностью и не требуют предварительного химического обогащения пробы [4]. В табл. I приведена минимальная определяемая концентрация элементов и средняя квадратичная ошибка воспроизводимости метода.

Т а б л и ц а I

Относительная чувствительность и средняя квадратичная относительная ошибка воспроизводимости анализа (при трех измерениях спектра)

Определяемый элемент	Относительная чувствительность, %	Средняя квадратичная ошибка воспроизводимости анализа, %
Бор	0,0005	3,8
Никобий	0,003	9,8
Тантал	0,007	7,2
Ванадий	0,007	8,7
Церий	0,01	3,8
Лантан	0,001	3,5

В низковольтном искровом разряде при пониженном давлении разработан метод определения азота и кислорода в стали и титане без применения инертного газа, в высоковольтном искровом разряде - метод для определения церия в широком интервале концентраций от 0,16 до 65,2% [5].

Для увеличения точности определения высоких содержаний элементов в металлических сплавах спектральным методом был применен дуговой разряд при давлении 200-100 мм рт.ст. Как показано в работе [2], в дуговом разряде при пониженном давлении увеличивается концентрационная чувствительность определения легирующих элементов, а следовательно, и точность их определения. Например, наклон градуировочных графиков при определении элементов в жароупорной стали в дуге переменного тока при давлении 100 мм рт.ст. выше, чем в искре при атмосферном давлении.

В табл. 2 приведены данные для сравнения спектрального анализа при пониженном давлении в дуге и при атмосферном в искре. Как видно, ошибка определения элементов в дуге в 2-3 раза меньше, чем в искре.

Таким образом, при применении существующих источников света для спектрального анализа и пониженного давления газовой среды можно получить преимущества условий для анализа по сравнению с имеющимися при атмосферном давлении. Очевидна целесообразность применения этих условий для решения аналитических задач.

Т а б л и ц а 2

Концентрационная чувствительность и средняя квадратичная относительная ошибка воспроизводимости анализа (при трех измерениях спектра) высоколегированной стали при пониженном давлении (100 мм рт.ст.) в дуге и при атмосферном в искре

Режим	Наклон графиков, $\beta$					Средняя квадратичная ошибка воспроизводимости анализа, %				
	Ni	Cr	Mn	Si	Ti	Ni	Cr	Mn	Si	Ti
Дуга ( $l=4a$ )	1,22	1,21	1,48	1,14	1,40	1,53	1,29	1,67	2,38	1,82
Искра ( $c=0,01$ мкф, $z=0,01$ мгн)	1,22	0,81	0,89	0,78	0,55	1,63	2,50	2,99	5,23	6,91

Разработанные методы анализа стали и сплавов применяются при контроле качества металла для технологических отделов Института.

#### Л и т е р а т у р а

1. Никитина О.И., Гореван А.Е. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т.8, № 4.
2. Никитина О.И., Горевая А.Е. - Тезисы докладов Респ. конф. по атомной спектроскопии и спектральному анализу. ОНТИ ИЭС им. Патона, К., 1966.
3. Силиньш Э.И., Тауре Л.Ф. - Изв. АН СССР, серия физ., 1959, т.23, № 9.
4. Никитина О.И., Горевая А.Е. - Ж. прикл. спектроскопии, 1967, т.7, № 2.
5. Никитина О.И., Горевая А.Е. Технология производства и свойства черных металлов. М., "Металлургия", 1966.

#### СВЯЗЬ ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРА С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ КОМПОНЕНТОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ЖИДКИХ РАСПЛАВОВ ЧИСТОГО ШЛАКА И С ПЛАВНЕМ

О.И.Никитина, Л.Л.Антипенко, Л.П.Коломиец

Анализ чистого шлака без дополнительной подготовки пробы к анализу - разбавление, введение внутреннего стандарта, брикетирование, сплавление с плавленем с последующим растворением или без

него - имеет большое практическое значение, поскольку сокращает его продолжительность и стоимость. Исследование возможности анализа чистого расплавленного шлака необходимо также для выяснения перспективы анализа шлака непосредственно в сталеплавильном агрегате и для автоматического регулирования сталеплавильного процесса.

В работе [1] показана принципиальная возможность анализа жидкого шлака в электропечи, в [2, 3] разработаны методы анализа жидкого и застывшего расплава шлака в смеси с  $V_2O_5$  и плавнем на спектрографе ИСП-28 и квантометре ДФС-10.

Дальнейшее исследование возможности анализа чистого расплавленного шлака показало отсутствие строгой линейной зависимости относительной интенсивности спектральных линий от относительной концентрации компонентов в пробе. Установлены основные причины нарушения указанной зависимости при сопоставлении изменения интенсивности линий элементов от концентрации компонентов в чистых шлаках и с плавнем. В настоящей работе приведены результаты этого исследования.

Объектом изучения служили спектральные эталоны мартеновского шлака - 8-й комплект, а также стандартные образцы - 267 и 79<sup>б</sup> и производственные пробы доменного шлака. Работы выполнялись при двух способах расплавления шлака.

1. Шлак набивали в лунку графитового электрода диаметром 2-3 мм и глубиной до 1 мм, установленного в зажимах печи сопротивления. Время расплавления шлака - 45-60 сек при нагревании электрода до  $1600^{\circ}C$ . Между поверхностью расплава шлака и медным подставным электродом, заточенным на полусферу, без выключения печи сопротивления создавали искровой разряд от генератора ИГ-3 при емкости 0,01 мкф, индуктивности 0,01 мгн, токе 3а и аналитическом промежутке 1,5 мм. Время предварительного обыскривания - 15 сек, экспозиции - 20 сек.

2. Шлак набивали в графитовый электрод, заточенный на усеченный конус с диаметром отверстия 1 мм и глубиной 2-3 мм, и плавляли непосредственно искровым разрядом до образования капли от того же генератора при емкости 0,01 мкф, индуктивности 0,55 мм, токе 3 а и аналитическом промежутке 1,5 мм. Продолжительность расплавления - 60 сек без заметного нагревания графитового электрода, экспозиции - 90 сек.

Таковыми же способами плавляли смесь шлака, пятиоксида ванадия и плавня.

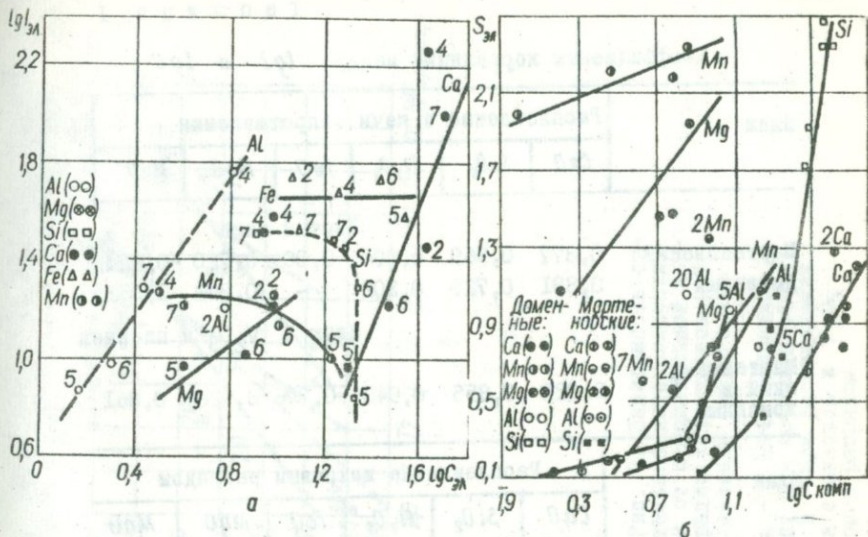
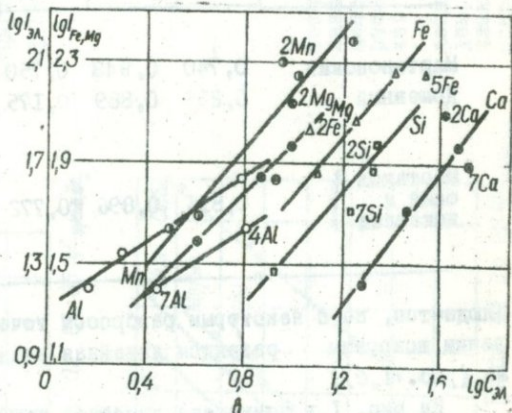


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий элементов от концентрации при анализе чистого мартеновского шлака при расплавлении: а - в печи сопротивления; б - искровым разрядом; в - шлака с плавнем искровым разрядом.



Спектры фотографировали на электрографе ИСП-28 с трехлинейной системой освещения при ширине щели 0,020 мм на пластинках УФС и тип 1,3 ед.ГОСТА.

Изучали зависимость интенсивности спектральных линий элементов от концентрации компонентов в пробах мартеновского и доменного шлаков при расплавлении в печи сопротивления и искровым разрядом.

Из рис. 1, а видно, что при анализе чистых шлаков, расплавленных в печи сопротивления, прямолинейная зависимость интенсивности линий элементов от концентрации или совсем отсутствует, или на-

Коэффициенты корреляции между  $lgI$  и  $lgC$ 

Шлак	Расплавление в печи сопротивления					
	$CaO$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$FeO$	$MgO$	$MnO$
	Чистый шлак					
Мартеновский	0,877	0,569	0,804	0,00	0,720	-0,824
Доменный	0,881	0,723	0,302	-	0,362	0,952
	Шлак с $V_2O_5$ и плавнем					
Мартенов- ский и доменный	0,920	0,855	0,940	0,776	0,926	0,861

Шлак	Расплавление искровым разрядом					
	$CaO$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$FeO$	$MgO$	$MnO$
Мартеновский	0,740	0,943	0,750	0,966	0,615	0,850
Доменный	0,259	0,889	0,175	-	0,754	0,437
Мартенов- ский и доменный	0,816	0,896	0,772	0,886	0,943	0,930

облюдается, но с некоторым разбросом точек около прямой. При расплавлении искровым разрядом линейная зависимость выполняется лучше (рис. I, б).

На рис. I, в приведена линейная зависимость интенсивности линий от концентрации компонентов для расплавов с пятиокисью ванадия и плавнем. Коэффициенты корреляции для указанных зависимостей приведены в табл. I, ее данные свидетельствуют, что при анализе чистого шлака коэффициенты линейной корреляции между  $lgI$ - $lgC$  ниже, чем при анализе шлака с плавнем.

Графики зависимости относительной интенсивности линий элементов к общему стандарту для чистых мартеновских и доменных

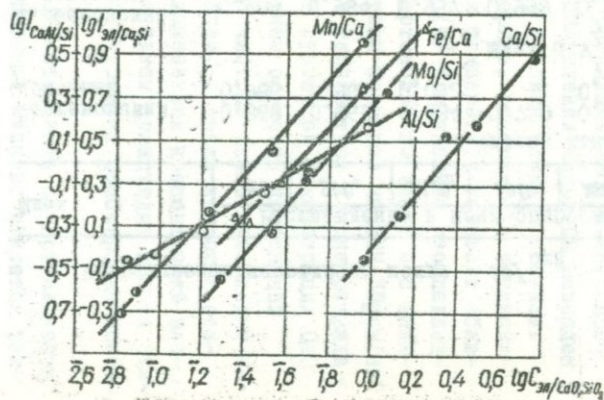
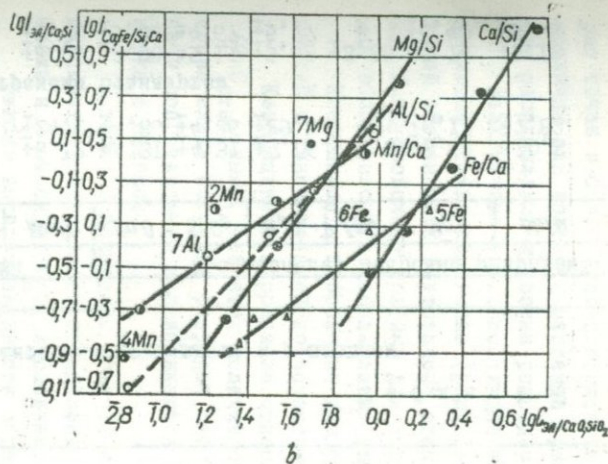
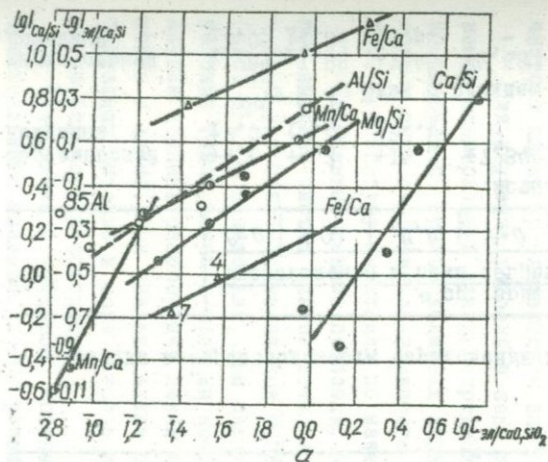


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности линий от относительной концентрации компонентов при расплавлении чистого шлака:

а - в печи сопротивления; б - искровым разрядом; в - при расплавлении шлака с плавном и  $V_2O_5$  искровым разрядом.

Коэффициенты корреляции между  $\lg I_{\text{отн}}$  -  $\lg C_{\text{отн}}$  для чистого шлака и для шлака с плавнем

Т а б л и ц а 2

Шлак	Расплавление в печи сопротивления						Расплавление искровым разрядом					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO
Чистый шлак												
Мартеновский	0,963	0,963	0,884	0,759	0,957	0,943	0,992	0,992	0,970	0,978	0,970	0,940
Доменный	0,986	0,966	0,062	-	0,416	0,210	-	-	-	-	-	-
Шлак с V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> и плавнем												
Мартеновский } и доменный }	0,984	0,964	0,957	0,999	0,989	0,988	0,993	0,991	0,985	0,993	0,994	0,997

Т а б л и ц а 3

Ошибки воспроизводимости определения компонентов чистого шлака и с плавнем

Шлак	ρ ср. ариф., %											
	Расплавление в печи сопротивления						Расплавление искровым разрядом					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO
Чистый шлак												
Мартеновский	+4,2	+4,2	+14,3	+7,34	+6,47	+6,12	+4,31	+4,31	+7,06	+12,0	+8,62	+10,3
Доменный	±7,05	±7,05	±22,3	-	±19,6	±24,2	±4,86	±4,86	±29,0	-	±6,11	±7,82
Шлак с плавнем и внутренним стандартом												
Мартеновский	+1,85	+1,83	+7,45	+2,68	+1,57	+2,06	+2,98	+5,11	+5,62	+3,88	+3,76	+3,13
Доменный	±2,05	±1,86	±4,68	-	±1,18	±1,70	±5,36	±4,67	±5,77	-	±6,40	±5,58

шлаков при расплавлении в печи сопротивления имеют меньший разброс точек и более удовлетворительную линейную зависимость, но различны для железа и марганца (рис. 2, а) и становятся едиными при расплавлении искровым разрядом (рис. 2, б).

Аналогичные зависимости для шлаков в смеси и  $V_2O_5$  и плавнем являются строго линейными (рис. 2, в). По отношению интенсивности линий элементов к внутреннему стандарту - ванадию получены единые градуировочные графики для доменных и мартеновских шлаков для обоих способов расплавления (рис. 2, в).

Коэффициенты корреляции для связи относительных интенсивностей с концентрацией компонентов в пробе приведены в табл. 2.

Коэффициенты корреляции относительных величин  $I_{\text{отн}}$  и  $I_{\text{отн}} C_{\text{отн}}$  выше, чем этих величин отдельных элементов. При расплавлении шлака искровым разрядом они выше, чем при расплавлении в печи сопротивления и приближаются к коэффициентам при анализе шлака с плавнем.

В табл. 3 приведены средние арифметические ошибки воспроизводимости трехкратного определения при анализе чистого расплава шлака и в смеси с  $V_2O_5$  и плавнем.

Ошибки воспроизводимости определения компонентов чистого шлака выше, чем шлака с плавнем при расплавлении в печи сопротивления. Ошибки определения при расплавлении искровым разрядом чистого шлака приближаются к ошибкам анализа шлака с плавнем.

Для изучения условий в зоне разряда, влияющих на интенсивность спектральных линий, определяли температуру газового облака разряда по группе железных линий [4] при анализе расплавленного в печи сопротивления чистого мартеновского шлака и с плавнем. Температуру вычисляли по известным формулам на ЭВМ "Промінь".

Полученные данные показали, что температура в зоне разряда при анализе чистых шлаков зависит от суммарной концентрации  $CaO$  и  $Al_2O_3$ , а при анализе шлаков с плавнем остается постоянной (рис. 3). Следовательно, при анализе чистого шлака происходят изменения температуры и степени ионизации, а также возможна различная степень реабсорбции линий с изменением концентраций элемента в шлаке. При анализе шлака с плавнем происходит полная стабилизация условий в зоне разряда и отсутствует реабсорбция вследствие большого разбавления.

Существенным фактором, который может влиять на правильность спектрального анализа чистых расплавленных шлаков, является так-

же большой перенос на подставной электрод. При анализе шлака с  $V_2O_5$  и плавнем перенос на подставной электрод не наблюдался.

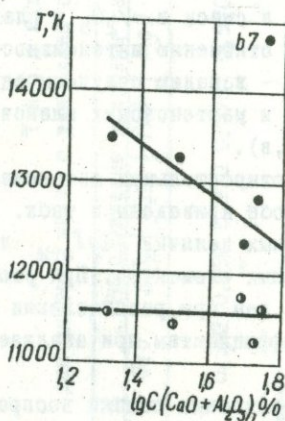


Рис. 3. Зависимость температуры в зоне искрового разряда от суммарной концентрации  $CaO$  и  $Al_2O_3$ : ● — при анализе чистого расплавленного шлака; ○ — при анализе шлака с плавнем.

обсыхания его и сопоставляли с составом исходного шлака. Установлено, что в чистом шлаке концентрация элементов после расплавления и обсыхания остается в пределах ошибок анализа такой же, как и в исходных пробах, кроме отдельных случаев неоднозначного изменения концентрации различных компонентов.

Состав минеральных фаз и структуры при расплавлении чистого шлака в печи сопротивления изменяется от шлака к шлаку. Происходит взаимодействие шлака с углеродом электрода при высоких температурах, приводящее к полимеризации силикатов в шлаке, а также к частичному восстановлению окисных фаз, в первую очередь железа и марганца, до чистого металла. Карбиды металла не обнаружены. Дальнейшее увеличение температуры при действии искрового разряда приводит к изменениям структуры в том же направлении. Эти процессы могут вызывать нарушение динейной связи между интенсивностью линий и концентрацией элементов в шлаке, так как могут приводить к изменению скорости поступления их в зону разряда.

Изучены также факторы, определяющие процесс поступления шлака в зону разряда. Для этого были установлены изменения химического состава и структуры шлака при расплавлении в печи сопротивления и искровым разрядом и последующем действии этого разряда на расплавленный шлак.

Дополнительно были применены методы петрографического и рентген-структурного анализа для исследования минерального состава шлака и инфракрасной спектроскопии для оценки кристаллохимической структуры расплавленного шлака.

Параллельно спектральным методом растворов определяли химический состав корольков после расплавления шлака и

Однако однозначной зависимости интенсивности линий от структуры шлака не установлено. Только большое различие в структуре расплавленных шлаков, например доменных и мартеновских, вызывающее заметное изменение физических свойств (вязкости), приводит к такой зависимости. При одинаковых условиях расплавления в печи сопротивления ( $\sim 1600^{\circ}\text{C}$ ) и съемки спектров интенсивность общего спектра доменных шлаков значительно ниже интенсивности спектра мартеновских шлаков, что не позволяет определять компоненты в них по единым градуировочным графикам. Это различие менее заметно при расплавлении искровым разрядом, имеющим более высокую температуру, и при незначительном нагревании электрода. При этом способе расплавления не развиваются реакции восстановления шлака. Это приводит к меньшему нарушению линейной зависимости  $\lg I$  от  $\lg C$ .

При расплавлении шлака с плавнем образуются устойчивые стекловидные фазы с бором, которые не изменяются в последующем. Скорость поступления элементов в зону разряда становится постоянной во времени. Условия в зоне разряда также постоянны. Это приводит к линейной зависимости между  $\lg I$  и  $\lg C$ .

Анализ данных свидетельствует о том, что при расплавлении чистого шлака искровым разрядом, когда влияние перечисленных факторов ослабляется, получены высокие коэффициенты корреляции между относительными интенсивностями и концентрациями компонентов, приближающиеся по величине к коэффициентам при анализе шлака с плавнем. Это подтверждает возможность спектрального анализа чистого расплавленного шлака, однако с меньшей точностью, чем шлака с плавнем.

#### Л и т е р а т у р а

1. Никитина О.И., Герасимова С.Д. - Технология производства и свойства черных металлов. - Труды УкрНИИМет, вып. УШ, X, 1962.
2. Никитина О.И., Гудырина Л.Л., Коломиец Л.П. - Заводская лаборатория, 1966, № 4.
3. Никитина О.И., Гудырина Л.Л., Коломиец Л.П. - Ж. прикл. спектроскопии, 1964, № 14.
4. Соболев Н.Н. - Ж. ЭТФ, 1948, № 37.

## ИЗУЧЕНИЕ ИСКРОВЫХ СПЕКТРОВ СТАЛИ И ШЛАКА С РАЗВЕРТКОЙ ВО ВРЕМЕНИ

О.И.Никитина, И.С.Шарапов,  
Л.Л.Антипенко, В.П.Рябека

При спектральном анализе измеряют величину интенсивности спектральных линий, усредненную по всему времени разряда. Однако такие измерения дают ограниченные сведения о процессах поступления вещества в зону разряда и процессах, происходящих в этой зоне. Развертка спектра во времени разряда показывает изменение интенсивности спектральных линий элементов в различных фазах разряда и позволяет изучить кинетику указанных процессов. Параллельное изучение интенсивности спектральных линий элементов с разверткой спектров во времени и в различных участках газового облака разряда расширяет представления об указанных процессах.

Данная статья посвящена обобщению результатов изучения искровых спектров стали и шлака с разверткой во времени для применения их при спектральном анализе.

В литературе описано несколько способов развертки спектров во времени: для искрового разряда с помощью вращающегося зеркала или вращающегося диска для более длительных типов разряда, с помощью ячейки Керри, фотоэлементов, катодных трубок [1-6] и др. Исследовано изменение во времени интенсивности спектральных линий ряда чистых металлов - кадмия при искровом и дуговом разрядах, железа и магния в дуговом разряде [7]. Изучены спектры, разрешенные во времени при активизированной дуге переменного тока [8], спектры алюминия и меди при высоковольтном высокочастотном разряде в атмосфере азота и воздуха [9,10], спектры импульсного разряда [11,12], изменение температуры во времени при низковольтном и высоковольтном искровом разряде [13]. Однако нет сведений об использовании спектров, разрешенных во времени, для анализа сплавов. Изучение спектра искрового разряда вследствие его широкого применения для количественного спектрального анализа представляет наибольший интерес.

Для развертки искрового спектра во времени использовано вращающееся зеркало, разработана схема и сделан макет генератора развертки спектра во времени на базе генератора ИГ-3. Генератор позволяет получить режим выпрямленной однополупериодной искры с возможностью изменения индуктивности контура разряда от 0 до

550 мкн и емкости – от 0,005 до 0,02 мкф. Установкой исследованы спектры железа, стали и шлака при длительности искрового разряда от 50 до 700 мксек. Спектры фотографировали спектрографом ИСП-30. Катодом служила проба металла, анодом – графитовый противозлектрод, заточенный на усеченный конус. Оптическая и электрическая схема для получения спектров, разрешенных во времени, приведена на рис. 1.

Исследование спектра железа с разверткой во времени при искровом разряде с различной индуктивностью показало, что характер спектров зависит от индуктивности контура искрового разряда. При нулевой и малой (0,01 мн) индуктивности в начале разряда в спектре появляются линии ионов азота и кислорода с высокими потенциалами возбуждения. Линии атомов этих элементов отсутствуют.

Появление в спектре указанных линий свидетельствует о накоплении большой энергии в разряде в момент пробоя промежутка между электродами. Интенсивность спектральных линий азота и кислорода резко возрастает, а затем уменьшается, и линии в спектре исчезают. Интенсивность же линий железа и фона заметно усиливается и достигает максимума с запаздыванием на несколько микросекунд по сравнению с максимальной интенсивностью линий элементов воздуха.

Однако максимум интенсивности ионных линий железа с высокими потенциалами возбуждения опережает на несколько микросекунд максимум для атомных линий (рис. 2).

В момент образования максимального фона появляются также линии железа с малой интенсивностью и затем исчезают вместе с фоном. С возрастанием индуктивности интенсивность линий азота и кислорода слабеет, и при индуктивности равной 0,55 мн спектральные линии этих элементов не появляются, что свидетельствует об уменьшении

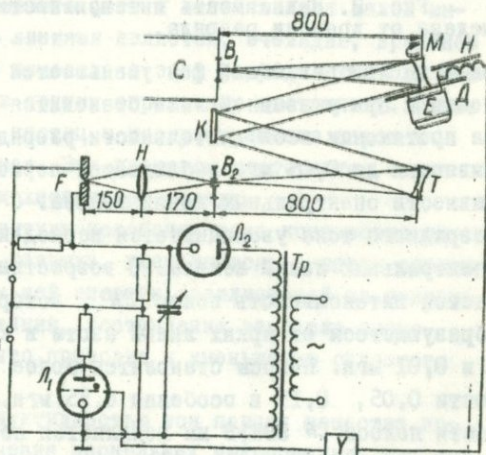


Рис. 1. Оптическая и электрическая схема для получения спектров, разрешенных во времени.

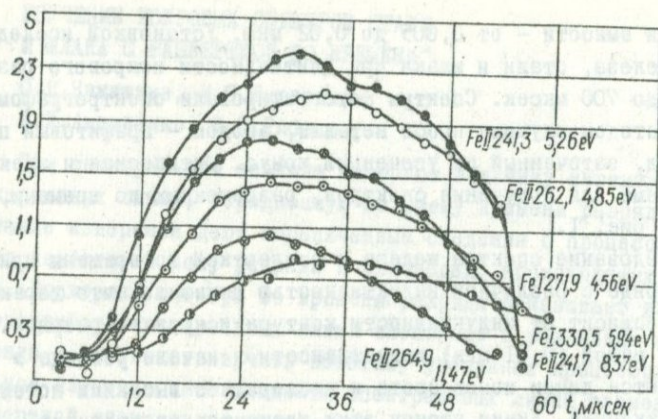


Рис. 2. Зависимость интенсивности атомных и ионных линий железа от времени разряда.

энергии пробоя. Общий фон уменьшается с увеличением индуктивности и при указанной выше становится наименьшим и постоянным на протяжении всей длительности разряда. При повышении индуктивности до 0,05 мгн наблюдается периодическое изменение интенсивности спектральных линий железа. С ростом периода колебания разрядного тока увеличивается период колебания интенсивности спектральных линий железа. С возрастанием индуктивности усиливается интенсивность полос  $CN$ , которые не видны из-за фона, образующегося от ярких линий азота и кислорода при индуктивности 0 и 0,01 мгн. Полосы становятся более отчетливыми при индуктивности 0,05, 0,15 и особенно 0,55 мгн. При последней индуктивности полоса  $CN$  388,3 нм появляется позже линий железа и усиливается во времени, вероятно, по мере нагревания графитового электрода и поступления в плазму атомов углерода для образования  $CN$  с азотом воздуха. Интенсивность полос велика и незаметны периодические изменения ее. Интенсивность спектральной линии углерода  $CI$  247,85 нм увеличивается, в то время как интенсивность линии железа ослабляется.

Полученные данные не противоречат представлениям о том, что появление элементов воздуха в спектре в первые моменты его образования, а затем исчезновение линий этих элементов означает изменение соотношения концентрации азота, кислорода и железа в зоне разряда.

Пробой осуществляется через ионизацию газовой среды при малом количестве паров электродов, затем происходит взрывообразное поступление паров электродов в зону разряда, которые вытесняют газы окружающей среды. В дальнейшем разряд осуществляется в атмосфере паров электрода - катода, которые затем уходят из зоны разряда при аperiodическом его характере. При периодическом характере разряда этот процесс повторяется в каждый полупериод колебаний разрядного тока, когда проба является катодом. В полупериод, когда катодом становится противозлектрод, в эту зону разряда дополнительно поступает углерод. Отсутствие ионов азота и кислорода в спектре железа при индуктивности 0,55 мгн свидетельствует о различии процессов, происходящих в пробойной стадии разряда с малой и большой индуктивностью, что требует дальнейших исследований.

Время появления интенсивного фона и линий железа малой интенсивности наряду с яркими линиями является, очевидно, временем взрывообразного поступления вещества в зону разряда с катода как в виде паров, так и частиц в других агрегатных состояниях. Далее происходит полное испарение частиц и распространение паров в этой зоне и затем выход из нее. Эти процессы повторяются через полупериод при колебательном характере разряда.

По мере уменьшения амплитуды колебания тока количество вещества, поступающего в зону разряда, уменьшается, а затем совсем прекращается. Вследствие меньшей энергии, реализуемой на поверхности пробы в пятне обсыхания, поступление вещества происходит только в виде паров, что приводит к уменьшению сплошного фона.

При разряде с малой индуктивностью вся порция вещества поступает в зону разряда в течение нескольких микросекунд, что составляет 0,1-0,2 части от всей длительности разряда, тогда как при разряде с  $L = 0,55$  мгн поступление вещества происходит малыми порциями в каждый полупериод колебаний тока на протяжении всей длительности разряда.

Возможно, что при индуктивности 0,55 мгн, вследствие уменьшения энергии и увеличения длительности разряда примерно на 1,5 порядка, реакция образования  $CN$  протекает более активно, что и приводит к отсутствию в спектре ионов азота, а реакция образования  $CO$  приводит к отсутствию в спектре ионов кислорода.

Полученные данные показали некоторые преимущества использо-

вания отдельных участков спектра с разверткой во времени для аналитических задач. Так, можно было ожидать, что исключение фона и уменьшение степени реабсорбции спектральных линий может увеличить чувствительность определения элементов. Для получения количественных данных были изучены интенсивности спектральных линий элементов — примесей в среднелегированной стали, ликий железа и фона.

Интенсивность всех линий элементов стали изменяется однотипно, образуя максимум в одно и то же время от начала разряда. Эти данные также подтверждают представления о взрывообразном одновременном процессе поступления всех элементов сплава в том же соотношении, что и в твердой пробе. При достаточной гомологичности спектральных линий, когда их интенсивности близки и достигают максимума при одинаковой температуре и в одной зоне разряда, разность почернений остается постоянной в течение всей длительности разряда. При недостаточной гомологичности спектральных линий эта разность изменяется.

При изменении интенсивности спектров с разверткой во времени, полученных от различных участков зоны разряда, найдено, что у катода и в середине зоны разряда разность почернений линий элементов и железа выше, чем у анода. Этот эффект, очевидно, можно объяснить большей степенью реабсорбции линий железа в участках с большей концентрацией паров. С уменьшением количества паров сплава у анода интенсивности линий становятся меньше, и разность почернений уменьшается.

Концентрационная чувствительность, т.е. наклон градуировочных графиков, также увеличивается при измерении интенсивности линий у катода. Максимальная относительная чувствительность определения для всех изучаемых элементов стали совпадает с максимальной концентрационной чувствительностью и не совпадает с максимальной интенсивностью спектральных линий. Такое несоответствие свидетельствует о различной скорости убывания интенсивности линий.

Изучая интенсивность линий элементов шлака при искровом колебательном разряде (0,55 мг) установлено, что она изменяется в такт с периодическим изменением тока; интенсивность дуговых линий такой четкой зависимости не имеет. Градуировочные графики также имеют большой угол наклона в определенные промежутки времени действия разряда. Максимумы интенсивности спектральных линий всех элементов наступают примерно в одно и то же время от начала

разряда, что свидетельствует об одновременном поступлении элементов шлака в зону искрового разряда. Максимальные концентрационная и относительная чувствительности определения всех компонентов шлака совпадают.

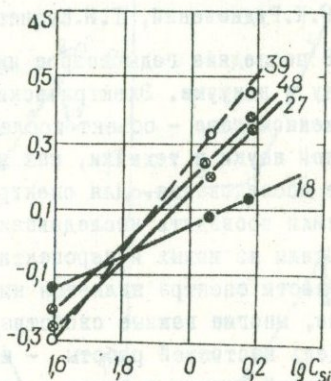


Рис. 3. Градуировочный график для определения кремния в стали в различные время от начала разряда для всей зоны разряда.

Применение спектров с разверткой во времени имеет ряд преимуществ при использовании отдельных промежутков времени разряда по сравнению со спектрами без развертки. При отсутствии линий элементов воздуха в них можно использовать длинноволновую область спектра. Уменьшение фона и реабсорбции линий дает возможность увеличить концентрационную чувствительность определения отдельных элементов в 2-3 раза и, следовательно, повысить точность определения (рис. 3). Усиление интенсивности линий элементов в определенные промежутки времени разряда приводит к возрастанию относительной чувствительности определения малых концентраций элементов в стали.

#### Л и т е р а т у р а

1. Späth H., Krempf H. - Z. angew. Phys., 1960, N 12.
2. Bazdocz A. - Appl. Spectroscopy, 1957, N 11.
3. Rimbert F. - Z. Phys et Radium, 1953, N 14.
4. Лабуда А.А. и др. - Уч. записки Белорусского университета, серия физ., Минск, 1958, вып. 41.
5. Lowell D.J., Steward H.S., Rosin I. - IOSA, 1954, N 44.
6. Пешков А.П. - ПТЭ, 1967, № 6.
7. Bazdocz A. - Appl. Spectroscopy, 1965, vol. 37, N 12; 1967, vol. 21, N 2.
8. Абрамсон И.С., Мандельштам С.Л. - Изв. АН СССР, серия физ., 1947, т. XI, № 3.
9. Walters I.P. - Anal. Chem., 1968, vol. 40, N 10.
10. Walters I.P., Malmstandt H.V. - Anal. Chem., 1965, vol. 37, N 12.
11. Кишко С.М., Мельник Н.Н. - В кн.: Спектроскопия атомов и молекул. К., "Наукова думка", 1969.
12. Петракиев А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1970, т. XII, № I.
13. Гуревич Д.Б., Прокофьев В.К. - Опт. и спектр., 1957, т. II, № 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СПЕКТРОВ  
ИМПУЛЬСНЫМ РАЗРЯДОМ В ВАКУУМЕ И В ВОЗДУХЕ

Н.К.Рудневский, Т.И.Кузнецова, Ю.С.Калинин

В последние годы возрос интерес к электрическому газовому разряду в вакууме. Электрические процессы в вакууме или сильно разреженном газе - объект исследования таких сравнительно новых отраслей науки и техники, как ядерная физика, космические и плазменные исследования. Для спектроскопистов разряды подобного рода позволили проводить исследования в вакуумной области спектра.

Одним из новых и перспективных источников света для указанной области спектра является низковольтный импульсный разряд в вакууме, многие важные свойства которого мало изучены [1-6].

Цель настоящей работы - исследование зависимости интенсивности линий атомов и ионов с одно-, двукратной ионизацией от состава  $Cu-Mn$ -сплавов при возбуждении спектров импульсным разрядом в вакууме и в воздухе. Концентрация марганца в исследованных сплавах изменялась от 1 до 60%. Из этих сплавов изготавливались электроды в виде стержней длиной 120 мм, диаметром 6 мм и затачивались на усеченный конус с площадкой диаметром 1 мм. Постоянные электроды (медные) затачивались на плоскость. Источником электрических разрядных импульсов служил импульсный генератор, собранный по схеме, описанной в работе [4]. Были выбраны следующие параметры разрядного контура: начальное напряжение  $V = 220$  в;  $C = 8000$  мкф;  $L = 0$ ;  $R = 0$ ; межэлектродный промежуток - 1 мм; спектры фотографировались с помощью спектрографа ИСП-30 при ширине щели 0,02 мм на фотопластинки УФС, чувствительностью 17 единиц ГОСТа; при съемке спектров ограничивались одним импульсом; давление в разрядной камере составляло 760 и  $2,4 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст.

В результате исследований был обнаружен различный характер концентрационной зависимости интенсивности линий  $Cu I$ ,  $Cu II$ ,  $Cu III$  при импульсном разряде в вакууме и в воздухе (рис. 1). Из рис. 1, а видно, что для искровой линии  $Cu II$  240,0 нм в катодном режиме в вакууме наблюдается линейная зависимость между  $lg I$  и  $lg C_{Cu}$  в области концентраций меди от 40 до 80%. При дальнейшем увеличении концентрации меди в сплаве интенсивность линии  $Cu II$  падает. Интенсивность линии  $Cu III$  248,2 нм растет непрерывно во всем исследованном интервале концентраций меди. Тангенс наклона графика

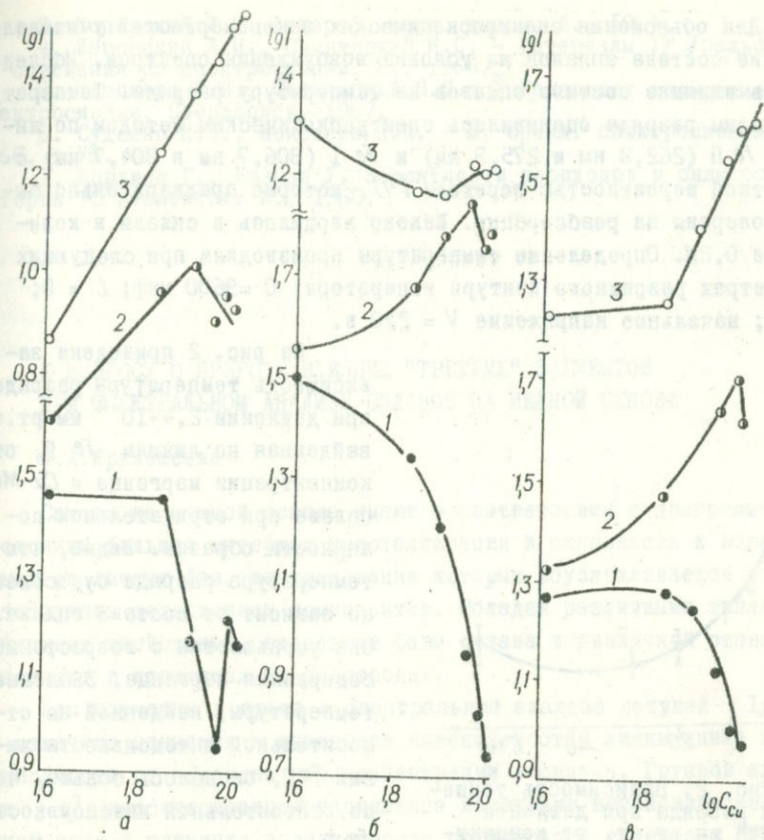


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий меди от концентрации меди в *Сu-Mn*-сплаве при отрицательной (а, б) и положительной (в) полярности образца:  
 а - при давлении  $2,4 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст.; б, в - при атмосферном давлении; 1 - *Сu* I 296,1 нм; 2 - *Сu* II 240,0 нм; 3 - *Сu* III 248,2 нм.

$\lg I = f(\lg C_{Cu})$  для *Сu* III 248,2 нм равен 1,9. Более сложная зависимость наблюдается для дуговой линии *Сu* I 296,1 нм.

В импульсном разряде в воздухе при катодном режиме резко меняется характер концентрационной зависимости интенсивности линий *Сu* I и *Сu* III (рис. 1, б). При положительной полярности образца изменение интенсивности линий меди показано на рис. 1, в.

Для объяснения спектроскопических закономерностей учитывалось влияние состава сплавов на условия возбуждения спектров. Исследовалось влияние состава сплавов на температуру разряда. Температура плазмы разряда оценивалась спектроскопическим методом по линиям  $Fe II$  (262,8 нм и 275,3 нм) и  $Fe I$  (306,7 нм и 304,7 нм) с известной вероятностью перехода [7], которые предварительно были проверены на реабсорбцию. Железо вводилось в сплавы в количестве 0,3%. Определение температуры производили при следующих параметрах разрядного контура генератора:  $C = 9600$  мкф;  $L = 0$ ;  $R = 0$ ; начальное напряжение  $V = 220$  в.

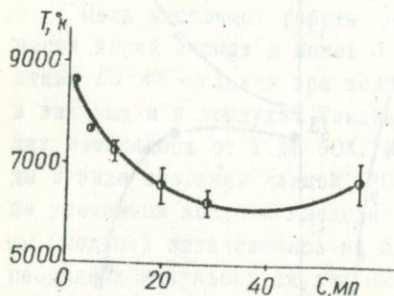


Рис. 2. Зависимость температуры разряда при давлении  $2,4 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст. от концентрации марганца в  $Cu-Mn$  сплаве при отрицательной полярности образца.

Зависимость температуры разряда от состава  $Cu-Mn$ -сплава наблюдалась также в воздухе при положительной и отрицательной полярности образца. При атмосферном давлении понижение температуры в зоне разряда с возрастанием содержания марганца в сплаве согласуется с увеличением эрозии сплава.

Проведенные исследования позволяют предполагать, что различный характер поведения интенсивности линий атомов и ионов меди различной кратности связан с изменением условий возбуждения в плазме разряда при изменении состава сплава.

#### Л и т е р а т у р а

- Капорский Л.Н., Свентицкий Н.С., Шлепкова З.И. - Труды по химии и хим. технологии, вып. 3, Горький, 1961.
- Педос Ф.З. Автореф. канд. дисс., Л., 1963.

На рис. 2 приведена зависимость температуры разряда при давлении  $2,4 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст., найденная по линиям  $Fe II$ , от концентрации марганца в  $Cu-Mn$ -сплаве при отрицательной полярности образца. Видно, что температура разряда существенно зависит от состава сплава. Она уменьшается с возрастанием содержания марганца. Значение температуры, найденной по относительной интенсивности линий  $Fe II$ , оказалось больше, чем по относительной интенсивности  $Fe I$ .

Аналогичное изменение температуры разряда от состава

3. Капорский Л.Н. Автореф. канд. дисс., Л., 1964.
4. Капорский Л.Н., Свентицкий Н.С. - Материалы IУ Уральского совещания по спектроскопии. М., 1965.
5. Шлепкова З.И., Свентицкий Н.С. - V Уральское совещание по спектроскопии. Свердловск, 1967.
6. Сухенко К.А., Моисеева К.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т. УШ.
7. Корлисс Г., Бозман У. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов. М., 1968.

## К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ВЛИЯНИЯ "ТРЕТЬИХ" ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ СПЛАВОВ НА МЕДНОЙ ОСНОВЕ

М.А.Кривошеева

Сплавы на медной основе имеют в соответствии с диаграммами состояний большой интервал кристаллизации и склонность к образованию различных фаз, возникновение которых обуславливается соответствующим содержанием компонентов. Обладая различными теплофизическими свойствами, отдельные фазы сплава в различной степени участвуют в процессах на электродах.

При изучении вопроса о спектральном анализе латуней [1] была отмечена аномалия в изменении интенсивностей линии цинка в зависимости от перемены его концентрации в сплаве. Группой авторов [2] рассматривалось аномальное изменение интенсивностей линий меди и алюминия в зависимости от фазового состава и структуры бронз АЖ 9-4. Исследовались [3] причины проявления влияния структуры и "третьих" элементов на результаты спектрального анализа бронз ОЦС и способы их устранения.

Изучение влияния структуры при анализе литейных серийных сплавов представляет особый интерес, поскольку в этих случаях происходят некоторые изменения в структурах сплавов, а следовательно, и в их диаграммах состояний.

Для выяснения природы влияния "третьих" элементов сопоставлялись результаты спектрального анализа серийно отлитых сплавов латуней ЛС 59-1л, бронз ОЦС и АЖ 9-4 и бинарных сплавов с диаграммами состояний соответствующих систем  $Cu-Zn$ ,  $Cu-Sn$  и  $Cu-Al$ . Были обнаружены аналогии кривых солидуса диаграмм состояний соответствующих систем и кривых изменения относительных и абсолютных интенсивностей (или почернений).

На рис. 1 сопоставлена часть диаграммы состояния системы медь-цинк (представленная в логарифмическом масштабе по оси концентраций) с зависимостью относительных интенсивностей (или относительных почернений) от логарифма концентрации цинка в сплаве. Данные кривой получены для латуни Л-62 В.К.Прокофьевым [1] в результате возбуждения спектров образцов в режиме конденсированной искры с подставным электродом из меди, заточенным на усеченный конус со сферической вершиной. Данные кривой 2 получены для образцов латуни ЛС 59-1л при возбуждении их спектров в анодном режиме дуги постоянной полярности при токе дуги 5,5а и подставном электроде из никеля, заточенном на усеченный конус.

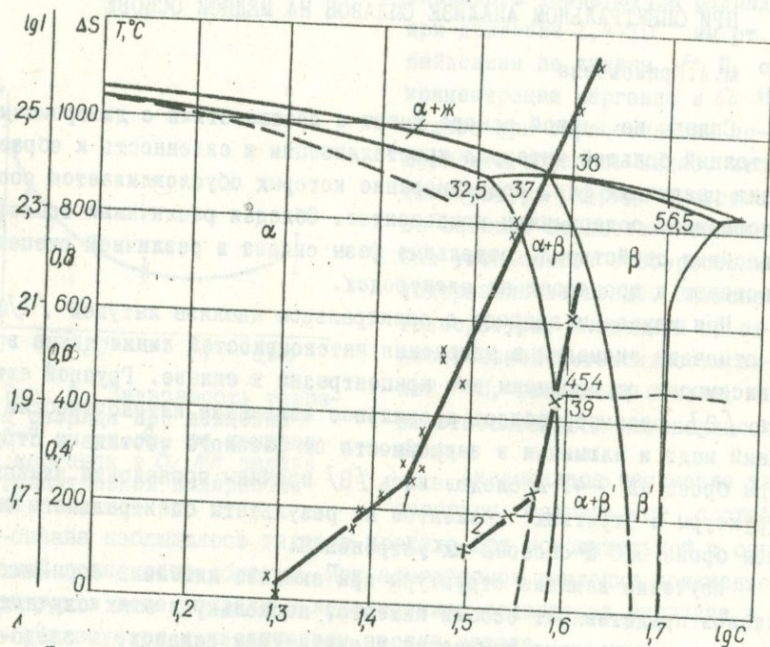


Рис. 1. Градуировочные графики для определения Zn в лату-

нях: 1 - латунь Л-62; аналитическая пара линий Zn П 2502,0 - Си П 2506,4 А; 2 - латунь ЛС 59-1л; аналитическая пара линий Zn П 3075,9 - Ni I 3087,1 А.

Как видно, на кривых 1 и 2 наблюдаются изломы, которые соответствуют концентрации цинка 30 и 37%. Их появление можно объяс-

нить, исходя из следующего: в случае быстрого охлаждения при литье латуни процесс кристаллизации несколько отличается от равновесного, и образование смешанной  $\alpha + \beta$  - фазы начинается при содержании цинка около 29% (штриховая линия на диаграмме рис. 1). Латуни с 32% цинка имеют уже двухфазную структуру с расположением в междендритных пространствах  $\beta$  - фазы, более богатой цинком [4]. Смешанная промежуточная  $\alpha + \beta$  - фаза и  $\beta$  - фаза различаются от  $\alpha$  - фазы по теплофизическим свойствам [5]. По этой причине поступление вещества в разрядный промежуток для сплавов, имеющих концентрации цинка, близкие к 30 и 37%, резко изменяется. Значения относительных интенсивностей (почернений), соответствующие концентрациям цинка в сплаве 32,5 и 45 % (кривая I), выпадают из графика. При концентрации цинка около 45 % латунь имеет резко выраженную структуру  $\beta$  - фазы.

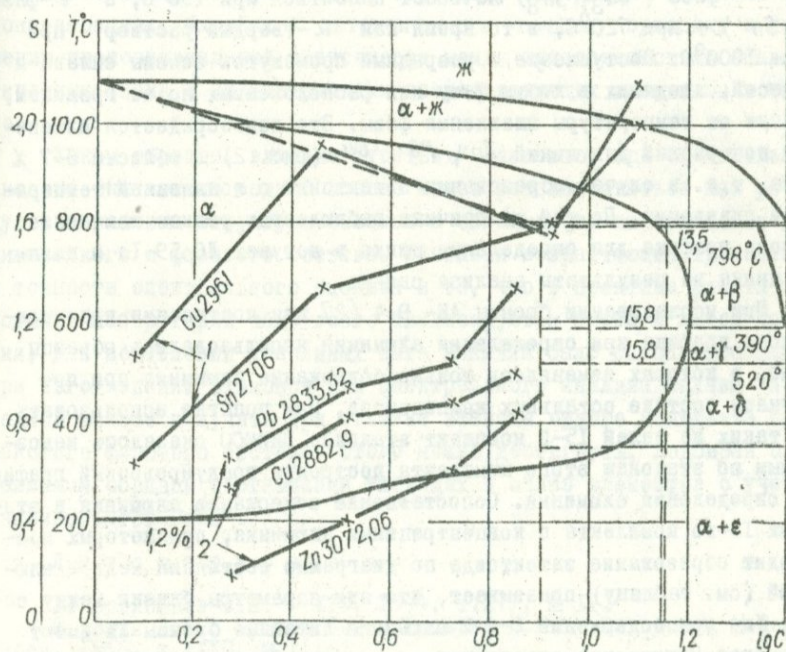


Рис. 2. Зависимости почернений линий элементов, входящих в состав оловянистых бронз, от концентрации олова:

1 - бинарные сплавы типа медь - олово; 2 - бронзы ОЦС.

На рис. 2 сопоставлены кривые зависимости абсолютных почернений аналитических линий элементов, входящих в состав бронзы ОЦС, от логарифма концентрации олова с диаграммой состояния медь - олово. Кривые I относятся к образцам бинарных сплавов  $Cu-Sn$ ; кривые 2 - к образцам бронз ОЦС, у которых содержание свинца и цинка остается постоянным, а содержание олова - изменяется [3]. Результаты получены при возбуждении спектров в режиме дуги переменного тока при токе 5,5а и угольном подставном электроде, заточенном на усеченный конус со сферической вершиной. Отчетливо виден излом кривых I в точке с концентрацией олова около 8%, с которой начинается образование эвтектоида в бинарных сплавах. В литейных бронзах появление эвтектоида  $\alpha + Cu_{31}Sn_8$  происходит при содержании олова в сплаве около 6-7%. Именно в этой области происходит изменение направления кривых 2.

Различное количество влияющего элемента в фазе приводит к избирательному плавлению сплава в зоне пятна поражения. Так, например,  $\delta$ -фаза ( $Cu_{31}Sn_8$ ) начинает плавиться при  $750^{\circ}C$ , а  $\epsilon$ -фаза ( $Cu_3Sn$ ) - при  $720^{\circ}C$ , в то время как  $\alpha$ -твердый раствор - при  $900 - 1000^{\circ}C$ . Поступление в разрядный промежуток основы сплава и примесей, входящих в любую фазу или расположенных по ее границам, зависит от температуры плавления фазы. Это подтверждается изменением почернений для линий  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Cu$  (рис. 2) в области 6-7 % олова, т.е. в случае образования эвтектоида с пониженной температурой плавления. По той же причине наблюдается резкое изменение наклона графика для определения цинка в латунях ЛС 59-1л и влияние цинка на результаты анализа свинца.

При исследовании бронзы АЖ-9-4 [2] для построения градуировочного графика при определении алюминия использовались образцы бронз, в которых изменялось только содержание алюминия при постоянном составе остальных компонентов. При попытке использовать для таких же целей I5-й комплект эталонов ВНИИСО оказалось невозможным по эталонам этого комплекта построить градуировочный график для определения алюминия. Сопоставление содержания алюминия в эталонах I5-го комплекта с концентрациями алюминия, при которых происходит образование эвтектоида по диаграмме состояния медь - алюминий (см. таблицу) показывает, что эти параметры близки между собой. Уже при содержании 8-9 % алюминия литейные бронзы АЖ имеют некоторое количество эвтектоида -  $\alpha$  и  $\beta$ -фазы. Кроме этого, некоторое количество эвтектоида -  $\alpha$  и  $\beta$ -фазы. Кроме этого, примеси, входящие в состав эталонов, значительно сдвигают кривую

Содержания алюминия в эталонах 15-го комплекта и концентрации, при которых, согласно диаграмме состояния медь - алюминий, происходит образование эвтектоида

№ эталона	Концентрация алюминия в эталонах, %	Концентрация алюминия в эвтектических точках диаграммы	Фаза (эвтектоид)	Примечание
I51	8,58	8,30	$\alpha + \beta$	Концентрации 9,40 - 11,8 лежат на линии образования сложной системы из 5 фаз
I52	9,50	9,40	$\alpha + \beta$	
I53	10,00	9,8	$\alpha + \beta_2$	
I54	11,92	11,8	$\alpha + \beta$	
			$\beta + \beta_2$	

равновесия в образовании фаз в соответствии с "эквивалентами Гийе" [5]. В связи с этим различие теплофизических свойств фаз системы медь - алюминий при анализе образцов, содержащих алюминий в концентрациях, близких к эвтектическим точкам, приводит к нарушению пропорциональной зависимости между интенсивностями аналитических линий и концентрациями соответствующих элементов в сплаве.

Таким образом, влияние "третьих" элементов при спектральном анализе сплавов на медной основе может рассматриваться как результат влияния структуры сплавов в зависимости от изменения их химического и фазового состава. Учитывая возрастающие требования к точности спектрального анализа и то, что в практике работы заводских лабораторий чаще всего анализируются пробы в литом состоянии, для подавления указанных выше влияний было бы целесообразно при изготовлении эталонов для спектрального анализа сплава на медной основе получить при отливке эталоны одного комплекта одинакового фазового состава. Этого можно достигнуть, подбирая определенным образом соотношения входящих в сплав элементов с учетом "эквивалентов Гийе".

#### Л и т е р а т у р а

1. Прокофьев В.К. - ЖТФ, 1944, т.ХIV, № 12.
2. Вовк В.Н., Бубирь С.И., Рысьева Ю.И. - Заводская лаборатория, 1966, т.ХХII, № 11.
3. Кривошеева М.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1966, т.У, № 2.
4. Туркин М.Д., Румянцев М.В. - Структура и свойства цветных металлов. М., Металлургиздат, 1947.
5. Сучков Д.И. - Медь и ее сплавы. М., Металлургиздат, 1967.

# ОСОБЕННОСТИ ПОСТУПЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ КОНТАКТНО-ИСКРОВОГО ПЕРЕНОСА В РАЗРЯДНЫЙ ПРОМЕЖУТОК ИСТОЧНИКА СВЕТА

В. С. Басков

Использование "катализатора" при контактно-искровом переносе вещества приводит не только к значительному повышению интенсивности спектра, но и существенно меняет характер выгорания пробы [1]. Это приходится учитывать при разработке методик спектрального анализа чистых металлов и различных сплавов, когда решаются вопросы повышения чувствительности и точности анализа.

Исследование особенностей выгорания продуктов переноса проводилось изучением кривых испарения элементов<sup>х</sup> и определением состава "катализатора" в пробе. Условия отбора пробы, возбуждения и фотографирования спектра описаны детально в работе [1].

Установлено, что кривые обыскривания элементов проб, отобранных с предварительно зачищенных образцов, имеют или возрастающий характер (до 25 - 35 сек от начала горения искры) с последующим падением, или слабо выраженный ниспадающий (рис. 1). При использовании "катализатора" характер выгорания пробы зависит от плотности упаковки частиц в нанесенной на образец пленке (рис. 2) и типа "катализатора". Характерно, что при применении в качестве "катализатора" растворов хлоридов и сульфатов (20%-ных и выше) различных металлов, кривые выгорания данного элемента сплава практически совпадают, причем наибольшую крутизну падения имеют вначале (до 15 - 20 сек горения искры).

Для растворов солей без металлических компонентов (соли аммония) и порошков (химических соединений, нанесенных на образец путем натирания) кривые имеют менее выраженный ниспадающий характер. Во всех случаях при употреблении "катализатора" кривые выгорания лежат выше, чем при сжигании пробы, отобранной с зачищенной поверхности образца.

При возбуждении спектра в дуговом режиме кривые испарения элементов проб, отобранных с чистых образцов и с "катализатором", имеют ниспадающий характер, причем во втором случае также наблюдается более интенсивное выгорание пробы.

<sup>х</sup> В дальнейшем под кривыми "обыскривания", "обжига", "испарения" или "выгорания", если не делается оговорок, надо понимать кривые, построенные по абсолютным почернениям линий.

Характер относительного выгорания элементов при сжигании пробы с "катализатором" и без него остается общим и хорошо согласуется с теорией сродства к кислороду.

Таким образом, вполне очевидно, что "катализатор" оказывает существенное влияние на процесс выгорания пробы.

Результаты опытов с отдельным введением "катализатора" и пробы в разряд источника света показывают, что не внешнее (в канале разряда), а внутреннее (в пробе) действие "катализатора" приводит к увеличению скорости (в г/сек) поступления элементов пробы в разряд.

Общность характера воздействия на процесс испарения пробы "катализаторов" с весьма различными физическими и химическими свойствами (хлоридов, сульфатов, карбонатов, окислов) при различных способах нанесения их на образцы исключает возможность объяснения особенностей выгорания пробы с точки зрения образования легколетучих соединений элементов. Это подтверждается и опытами по исследованию характера выгорания элементов проб, предварительно отожженных в муфельной и вакуумной ( $p = 5 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст.) печах при температурах 100 - 900°C.

Было установлено, что отжиг проб в вакууме не приводит к заметным изменениям процесса выгорания элементов проб (в источнике света) как в случае использования "катализаторов" (хлоридов и сульфатов) с более низкой температурой плавления, чем температура отжига, так и более высокой. Окисление же пробы приводит к увеличению скорости ее выгорания. Очевидно, "катализатор" переносится на электрод в виде более устойчивого к большим изменениям температуры соединения, нежели хлориды и сульфаты.

Результаты экспериментов с отдельным отбором пробы с исследуемого образца (например, титанового сплава ВТ-8) и с поверхности кадмия (поочередно: 10 сек с образца, 10 сек с кадмия и т.д., общей длительностью 4 мин) доказывают, что "катализаторы" с металлическим компонентом переносятся на пробоотбирающий электрод преимущественно в виде окислов, и именно обогащение продуктов переноса кислородом существенно влияет на процесс выгорания элементов. Оказывается, что при использовании свежезачищенного кадмия смешанный и обычный отбор дают одинаковый ход кривых выгорания. Замена свежезачищенного кадмия на кадмий с сильно окисленной поверхностью увеличивает скорости выгорания пробы. Более наглядные результаты получаются при сравнении отбора с зачищенной и сильно

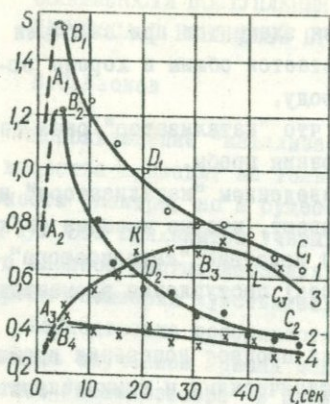


Рис. 1. Кривые выгорания элементов сплава ВТ-8: 1, 2 -  $\text{Ti}$  ( $\lambda = 2842 \text{ \AA}^0$ ),  $\text{Al}$  ( $\lambda = 3093 \text{ \AA}^0$ ) - при использовании "катализатора"  $\text{CaSO}_4$ ; 3, 4 -  $\text{Ti}$  и  $\text{Al}$  при отборе пробы с зачищенной поверхности.

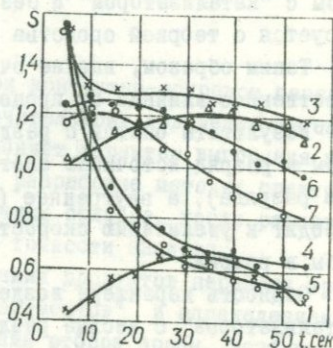


Рис. 2. Кривые выгорания  $\text{Fe}$  ( $\lambda = 2614 \text{ \AA}^0$ ) при использовании "катализаторов" различной концентрации. Исследуемый образец - сталь X18H9T.

окисленной поверхности железных образцов (возрастающий характер кривых меняется на ниспадающий).

Проведенными экспериментами определялся химический состав отобранной пробы: продукты переноса отлагаются на противоположном электроде не претерпевая существенного окисления.

Химическим микроанализом установлено, что "катализаторы" с металлическим компонентом действительно находятся в пробе преимущественно в окисном состоянии. Изменения (химического характера), которые произошли в продуктах переноса образца, выяснены не были. Рентгеновский фазовый анализ также не дал удовлетворительных результатов. Однако из общих соображений, касающихся механизма переноса вещества [2], ясно, что перенос частиц металла сопровождается лишь поверхностным их окислением. "Катализатор" же присутствует в пробе как примесь, химически не связанная с отобранным веществом в силу различной природы их переноса.

#### В ы в о ы

1. "Катализаторы" с металлическим компонентом переносятся на пробоотбирающий электрод преимущественно в виде окислов.
2. На характер выгорания элементов пробы "катализатор" оказывает существенное влияние в том случае, когда он находится в пробе с окисленным металлическим компонентом.

3. Продукты переноса образца конденсируются на пробоотбирающем электроде, не претерпевая существенного окисления.

4. Окисление отобранной пробы оказывает действие на характер испарения ее в источнике света, аналогичное действию "катализатора".

Таким образом, во время горения искры процессы окисления на поверхности пробы, обогащенной содержанием кислорода, происходят значительно активнее (окисление извне - кислородом воздуха и изнутри - кислородом "катализатора") по сравнению с окислительными процессами в пробе без "катализатора". Более толстая окисная пленка создает условия увеличения электрической эрозии продуктов переноса и, следовательно, повышения количества вещества, выбрасываемого в облако разряда, аналогично процессу переноса вещества на пробоотбирающий электрод при пробое тонкой диэлектрической пленки [2]. В первые 15-20 сек горения искры процесс выхода продуктов переноса в разряд идет, по-видимому, настолько бурно, что уменьшение массы пробы сильно действует на ослабление интенсивности спектра (рис. 1 - участок кривой  $V_1 D_1$ ). Сокращение со временем количества "катализатора", а следовательно, и обеднение кислородом приводит к ослаблению этих процессов (часть кривой выгорания со слабо выраженным падением -  $D_1 C_1$ ).

С этой точки зрения можно объяснить и характер кривых обыскривания элементов пробы, отобранной без "катализатора".

Возрастающая часть кривой соответствует активизации со временем окислительных процессов на поверхности пробы вследствие постепенного разогрева ее. Это приводит к образованию более толстой окисной пленки на поверхности пробы, способствующей увеличению количества вещества, поступающего в разряд в единицу времени. Уменьшение массы пробы в результате ее выгорания сказывается пока слабо. Через некоторое время возрастание интенсивности линий из-за постепенной активизации окислительных процессов компенсируется ослаблением интенсивности вследствие уменьшения массы выгорающей пробы, т.е. устанавливается своеобразное равновесие интенсивностей. Практически этому процессу соответствует участок кривой KL (рис. 1). Ниспадающая часть отвечает процессу выгорания пробы, когда равновесие интенсивностей нарушается и интенсивность линий определяется в основном только количеством элемента в пробе.

Следовательно, особенности выгорания продуктов переноса при обычном отборе и с "катализатором" обусловлены различной степенью развития окислительных процессов на поверхности пробы, в результате чего образуются окисные пленки различной толщины, существенно влияющие на скорость поступления элементов в облако разряда.

С точки зрения влияния окислительных процессов на характер выгорания пробы объясняется ряд установленных опытно особенностей поступления элементов в разряд: зависимость скорости выгорания пробы от концентрации "катализатора", степени окисленности поверхности исследуемого образца, способа нанесения "катализатора" на образец, слабое влияние аммонийных солей, используемых в качестве "катализатора", на характер выгорания пробы, увеличение силы тока искры (на 0,1 - 0,2 а) и дуги (на 0,4 - 0,6 а) в первые секунды сгорания пробы с "катализатором" (через 10 - 15 сек ток принимает значение, равное начальной величине при сжигании пробы без "катализатора") и др.

## Л и т е р а т у р а

1. Басков В.С., Бергер С.И., Палладин М.Н. - Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т. III, вып. 4.
2. Басков В.С. - Ж. прикл. спектроскопии, 1969, т. X, вып. 5.

### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФЛЮСОВ АН-60 и ОСЦ-45 НА СОДЕРЖАНИЕ $MnO$ и $SiO_2$

О.А. Барина

Интервал концентраций анализируемых компонент изменяется в пределах:  $MnO$  - 36 - 47,  $SiO_2$  - 38 - 47%.

Необходимая точность определения  $MnO$  и  $SiO_2$  достигнута применением аналитической пары из концентрационно-чувствительных линий и созданием условий возбуждения, способствующих проявлению влияния состава, т.е. принципов, положенных в основу метода условных интегральных графиков [1,2]. Анализ производится с помощью кварцевого спектрографа средней дисперсии.

Проба используется в виде порошка, растертого до состояния пудры. Материал пробы вводится в облако разряда из канала угольного электрода диаметром 6 мм (диаметр канала 3 мм, глубина - 4 мм). Подставной электрод (верхний) - угольный стержень диаметром 6 мм, заточенный на плоскость.

Источником возбуждения спектра служит генератор ИГ-3 в мягком режиме для приближения к дуговому, т.е. режиме, способствующем проявлению влияния состава (минимальная емкость, максимальная индуктивность). Съемка 20-30 сек (в зависимости от чувствительности применяемых фотопластинок типа ЭС) без предварительного обсыкивания, генератор включается при открытой щели прибора.

Аналитические линии, Å :  $Mn$  2886,68,  $Si$  2987,65,  $Ca$  3158,87.

Принцип расчета параметров градуировочного графика для определения  $MnO$  виден из рис. 1 и 2. Расположение параллельных линий на рис. 1 отвечает ранжировке эталонов по величине  $\Delta S_{Mn-Ca}$ . Рис. 2 свидетельствует о применимости этого приема.

Флюсы АН-60 и ОСЦ-45 близки по своему составу и укладываются на один график как по содержанию  $MnO$  (рис. 2), так и по содержанию  $SiO_2$  (рис. 3). Окись марганца определяется по градуиро-

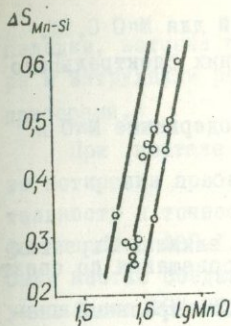


Рис. 1. Зависимость расположения эталонов от величины  $\Delta S_{Mn-Si}$ .

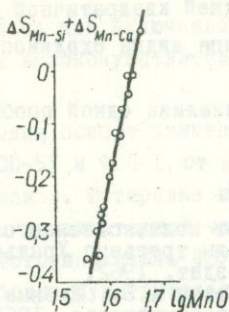


Рис. 2. Градуировочный график для определения содержания  $MnO$ .

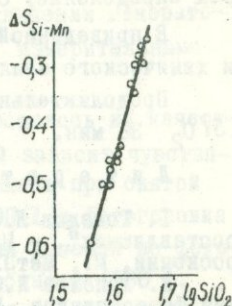


Рис. 3. Градуировочный график для определения содержания  $SiO_2$ .

Тип флюса	№ пробы	MnO		SiO <sub>2</sub>	
		Хим. метод	Спектр. метод	Хим. метод	Спектр. метод
АН-60	I672	37,8	37,2	44,9	45,7
ОСЦ-45	I2I"Б"	43,1	42,5	40,0	40,3
АН-60	I485	39,0	39,4	44,4	43,7
ОСЦ-45	0073	42,4	42,1	39,4	40,4
АН-60	I3II	38,5	38,3	45,5	44,7
АН-60	II69	37,7	38,2	45,5	45,9
АН-60	I399	37,8	37,6	45,1	44,7
АН-60	I663	38,9	38,9	45,1	45,2
ОСЦ-45	0757/5	40,4	41,4	41,2	41,7
ОСЦ-45	0757/2	41,9	42,9	41,2	40,7
ОСЦ-45	0787	41,5	40,6	43,2	42,4

вочному графику  $[\Delta S_{Mn-Si} + \Delta S_{Mn-Ca}]$ ,  $lg MnO$ ,  $SiO_2$  - по графику  $[\Delta S_{Si-Mn}]$ ,  $lg SiO_2$ .

Воспроизводимость значений  $[\Delta S_{Mn-Si} + \Delta S_{Mn-Ca}]$  и  $\Delta S_{Si-Mn}$ , полученных в описанных условиях, характеризуется средним квадратичным отклонением единичного измерения соответственно 0,039 и 0,019. Для параметра  $[\Delta S_{Mn-Si} + \Delta S_{Mn-Ca}]$  оно не является простым извлечением квадратного корня из суммы квадратов воспроизводимостей этих  $\Delta S$ , а связана с корреляцией отклонений этих  $\Delta S$  между собой и значительно меньше этой величины. Благодаря этому, а также из-за тангенсов углов наклона градуировочных графиков равных 5 и 4 обеспечивается получение результатов (средних их четы-

рех определений) со средней квадратичной ошибкой для  $MnO$  0,9%.

В приведенной таблице видна сходимость данных спектрального и химического анализов.

Продолжительность анализа одной пробы на содержание  $MnO$  и  $SiO_2$  36 мин.

### Л и т е р а т у р а

1. Топалов Л.И. Опыт количественного учета влияния "третьих составляющих". - Материалы третьего Уральского совещания по спектроскопии, М., Metallurgizdat, 1962.

2. Топалов Л.И., Шаевич А.Б., Шубина С.Б. Спектральный анализ ферросплавов. М., Metallurgizdat, 1962.

### ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ И СПЛАВАХ НА МЕДНОЙ ОСНОВЕ

А.С.Левина, В.М.Георгиев

Определение водорода методом вакуумнагрева требует сложной аппаратуры с использованием ртути, а по срокам выполнения анализов при массовом поступлении проб не отвечает запросам производства. Фотоэлектрические методы спектрального определения водорода значительно превосходят химические по скорости анализа, точности, как правило, не уступают им.

В лаборатории был освоен и внедрен фотоэлектрический метод определения водорода в титановых сплавах и бронзе ОЦ-10-2. Монтаж установки и освоение методики анализа проводились с учетом опыта работы ЦНИИМС по разработке и внедрению фотоэлектрического метода спектрального определения водорода в титановых сплавах на фотоэлектрическом стилометре ФЭС-1.

Для монтажа штатива был использован корпус стандартного штатива ШТ-9. В верхней части его специальная планка с коническим отверстием обеспечивает постоянное положение электрода относительно оптической оси прибора. Конструкция нижней части штатива предусматривает возможность перемещения образца в трех направлениях.

В процессе изготовления импульсного генератора работа его была автоматизирована. В результате исчезли электромагнитные

наводки, которые получались при включении и выключении генератора и затрудняли работу с высокочувствительными измерительными приборами.

При монтаже установки особое внимание обращалось на качество юстировки приборов ИСП-51 и ФЭП-1, от которой зависит чувствительность и точность анализа. Юстировка проводилась при снятой фотоголовке ФЭП-1. Затем коллиматорная часть ФЭП-1 и фотоголовка были жестко соединены. Фотоумножитель ФЭУ-17 был заменен на фотоумножитель ФЭУ-22 как более чувствительный в области 6500 Å.

Для измерения величины амплитуды фототока был применен предусмотренный методикой ЦНИИМС импульсный милливольтметр ВЧ-3, как регистрирующий измерительный прибор он имеет большие преимущества, так как регистрирует только пик первого стабильного импульса и этим в значительной степени увеличивает точность анализа.

Методика определения водорода в титановых сплавах осваивалась по контрольным образцам ЦНИИМС.

В процессе работы подбирались и отшлифовывались условия анализа; материал и форма постоянного электрода; способ зачистки электродов и образцов; система освещения; величина входной и выходной щелей; метод вывода линии водорода на щель; напряжение на фотоумножителе; рабочая шкала вольтметра. В результате были выбраны следующие: аналитическая линия H 6562,8 Å; электрод медный  $d = 5$  мм, заточенный на острие под углом 55°; образцы и электроды после зачистки хранятся в эксикаторе не более суток; образец служит катодом, электрод - анодом; система освещения - трехлинзовая; входная щель - 0,06 мм; выходная щель - 0,8 мм; напряжение на фотоумножителе 1000 в; рабочая шкала вольтметра на 300 мв; вывод линии водорода на щель производится по спектру солнца или с помощью разрядной трубки. Искусственная линия импульсного генератора заряжается до напряжения 600 в. Разряд между пробой и электродом происходит при их сближении до момента пробоа. С каждого эталона и образца снимается по 4 замера. Результаты замеров усредняются.

Градуировочные графики строятся в координатах  $I_g C - I_g K$ , где  $C$  - концентрация водорода в эталонах,  $K$  - усредненный показатель шкалы вольтметра при снятии замеров с эталонов.

В процессе работы была изменена схема питания фотоумножителя. В итоге наклон градуировочного графика в области малых концентраций увеличился. Поэтому графики, имеющие ранее излом в этой области, стали получаться, как правило, прямолинейными (рис. I).

Для проверки качества разработанной методики произведен ряд параллельных анализов с лабораторией ЦНИИМС. Результаты анализов приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Данные		Средний результат	Разность
ЦНИИМС	экспериментальные		
	0,006		0,0011
	0,005		0,0001
	0,006		0,0011
0,0049	0,005	0,00503	0,0001
	0,005		0,0001
	0,006		0,0011
	0,005		0,0001
	0,005		0,0001
	0,005		0,0001
0,0047	0,006	0,005	0,0003
0,0052	0,005	0,0055	0,0003
	0,006		
0,0058	0,005	0,0056	0,0002
	0,006		
	0,006		
0,0064	0,007	0,006	0,0004
	0,006		
	0,005		
0,0047	0,005	0,0045	0,0002
	0,004		
	0,005		
0,0054	0,006	0,0055	0,0001
	0,005		
0,0038	0,005	0,0045	0,0007
	0,004		
0,0044	0,005	0,005	0,0006
	0,004		
	0,006		
0,0034	0,004	0,004	0,0006
	0,004		

Т а б л и ц а 2

Данные, %	
химический анализ	спектральный анализ
0,00016	0,00013
0,00018	0,00016
	0,00014
	0,00016
0,00019	0,00016
	0,00016

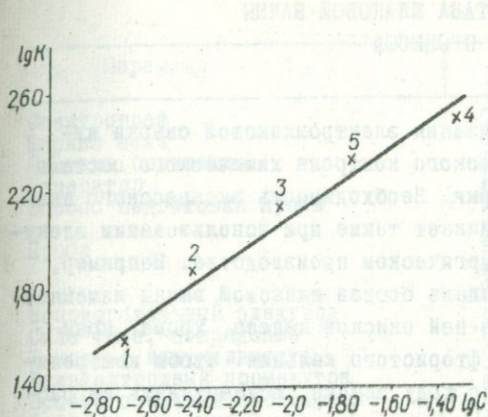


Рис. 1. Аналитический график для определения водорода в титановых сплавах.

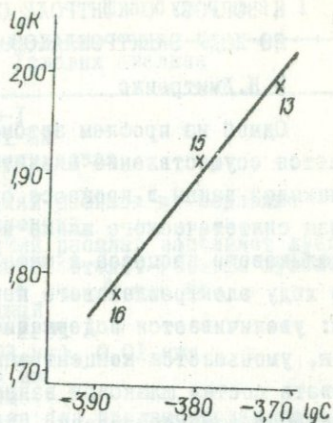


Рис. 2. Аналитический график для определения водорода в бронзе.

Вычислены величины средней абсолютной ошибки  $f_{абс} = 0,0004\%$ , и средней относительной ошибки  $\rho$  отн. = 8,8%. Затем была проведена работа по выяснению возможности использования установки для определения водорода в бронзе ОЦ 10-2, где содержание водорода на порядок меньше, чем в титановых сплавах. Полученные образцы Бр. ОЦ 10-2 исследованы при выбранных ранее рабочих условиях для определения водорода в титановых сплавах.

Величины расхождений между отдельными показаниями милливольтметра В4-3 в пределах одного образца Бр. ОЦ 10-2 оказались большими, чем для образцов титановых сплавов, вероятно, за счет более неравномерного распределения водорода. Провести дополнительные исследования для подтверждения данного предположения не представилось возможным из-за малой массы образцов.

Градуировочные графики, полученные по нашим контрольным образцам при указанных выше рабочих условиях, имеют хороший угол наклона и очень незначительный разброс точек (рис. 2).

Для проверки методики имеющиеся образцы Бр. ОЦ 10-2 были проанализированы параллельно с лабораторией ЦНИИМС. Результаты приведены в табл. 2. Сходимость результатов анализа удовлетворительная.

Исследования показали, что собранная фотоэлектрическая установка имеет чувствительность, достаточную для определения водорода в Бр. ОЦ 10-2.

# К ВОПРОСУ О КОНТРОЛЕ СОСТАВА ШЛАКОВОЙ ВАННЫ ПО ХОДУ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПРОЦЕССА

Н.Н.Дмитренко

Одной из проблем автоматизации электрошлаковой сварки является осуществление аналитического контроля химического состава шлаковой ванны в процессе сварки. Необходимость экспрессного анализа синтетического шлака возникает также при использовании электрошлакового процесса в металлургическом производстве. Например, по ходу электрошлакового переплава состав шлаковой ванны изменяется: увеличивается содержание в ней окислов железа, хрома, кремния, уменьшается концентрация фтористого кальция. Чтобы контролировать состав шлаковой ванны по ходу плавки, осуществлять ее раскисление или легирование, необходимо знать состав шлаковой ванны в данный момент. Цель настоящей работы – разработка методики спектрального экспресс-анализа сварочных флюсов на содержание  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$ .

Выбор этих соединений обуславливается необходимостью контроля за изменением состава флюса в процессе электрошлакового переплава. Ясно, что для автоматизации аналитического контроля необходимо исключить или хотя бы уменьшить число основных и вспомогательных операций – операции перемешивания, растворения, сплавления, брикетирования и т.п., поэтому был выбран следующий способ введения анализируемого вещества в межэлектродный промежуток. В процессе электрошлаковой сварки, электрошлакового переплава или шлаковой обработки металла из шлаковой ванны берется капля жидкого шлака, которая наносится на графитовую подложку специальной микропечи. Микропечь обеспечивает поддержание шлака в жидком состоянии. Сферическая капля жидкого шлака служит одним из электродов, другой электрод выполнен из меди. Между ними возбуждается разряд для исследования химического состава сварочного флюса по эмиссионному спектру. Условия анализа приведены в табл. I.

Для нагрева пробы используется специальная микропечь, смонтированная на стандартном штативе ШТ-9. Нагревательный элемент – графитовое кольцо. Микропечь питается от сварочного трансформатора СТШ-500 при следующих условиях: сила тока – 200а, напряжение – 30в. Время расплавления шлака – 1 мин. В качестве эталонов были использованы искусственные эталоны, изготовленные смешением чистых химических реактивов. Метод расчета концентраций анализируемых

Параметр	Условия анализа
Спектрограф	СТЭ-I
Ширина щели	0,01 мм
Система освещения	Трехлинзовая
Генератор	ИГ-3
Способ подготовки пробы	Жидкий расплав на подложке микропечи
Проба	Жидкий расплав заполняет лунку в нагревателе. Размеры лунки: $\varnothing$ - 6 мм, $h$ - 6 мм
Вспомогательный электрод	Медный
Сила тока, напряжение	3а, 220в
Емкость, индуктивность	0,02 мкф, 0,01 мгн
Межэлектродный промежуток	2,5 мм
Вспомогательный промежуток	3 мм
Время экспозиции	1 мин без предварительного обжига
Диафрагма	Круглая
Тип фотопластинок	Диaposитивные
Светочувствительность фотопластинок	0,5 по ГОСТу
Проявление фотопластинок	Стандартное
Анализируемый материал	Сварочный флюс АНО-6
Аналитические пары линий, А	$Ca$ 2835,63 - $Cu$ 2997,36; $Fe$ 2973,2 - $Cu$ 2961,17; $Si$ 2881,58 - $Cu$ 2824,37
Пределы концентрации, %	$Ca$ - 0,5 - 4; $Fe$ - 0,5 - 4; $Si$ - 0,5 - 4

Таблица 2

Состав, %				
$Al_2O_3$	$CaF_2$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$Cr_2O_3$
31,2	62,2	5,2	1	0,4
32,1	64,4	1,8	0,6	1,2
29,3	59,5	3,9	5,3	2
30,1	62,7	1,1	2	4,1
30,5	59,4	0,3	4,1	5,5

веществ - метод трех эталонов. Состав эталонов приведен в табл. 2.

Метод проверялся на опытной установке для электрошлакового переплава. Плавка проводилась при переменном токе 1100а, напряжении - 22 в. По ходу переплава через каждые пять минут отбирались пробы жидкого шлака. Полученные результаты сопоставлялись с результатами химического анализа.

Средняя относительная ошибка содержания примеси в пробе составляет 10%.

# О РАБОЧИХ ЭТАЛОНАХ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВ

М.А.Буравлева, В.П.Борзов, С.В.Прокопьева

Общесоюзные эталоны для анализа окислов, применяемых для получения ферритов, не выпускаются. При решении конкретных аналитических задач в лабораторных условиях изготавливаются синтетические эталоны, правильное приготовление которых имеет важное значение. Использование случайных партий продукта в качестве основы для эталонов может приводить к существенным погрешностям в результатах определений. Для обеспечения однообразия получаемых результатов анализа исследован материал рабочих эталонов<sup>1</sup> для определения двенадцати наименований примесей в окислах железа, магния и закиси никеля. Для указанных соединений приготовлены основа и матричные эталоны с содержанием каждой примеси порядка 0,3%. Набор эталонов предполагается изготавливать в каждой лаборатории последовательным разбавлением основы матричного образца.

Сущность методов приготовления материалов для основы заключалась в промывке (очистке) исходного сырья, переведении в соответствующие соли с последующим термическим разложением их до окислов. При необходимости производилось измельчение готового продукта, который должен полностью проходить через сито 200 меш. Матричные эталоны изготовлены по другой технологии, методом так называемой распылительной сушки, широко применяемой для синтеза ферритов. С учетом применения рабочих эталонов в производственных условиях (тщательное перемешивание в процессе приготовления серии образцов) и на основании данных Лаборатории стандартных образцов УИМ [1] разработана схема контроля неоднородности материала.

Так как устойчивость химических растворов при довольно сложной композиции изучена недостаточно, исследованию подвергалось каждое соединение по кремнию и магнию, для которых изменение содержания указанных элементов могло быть наиболее резко выражено. Установление состава чистых материалов и головных эталонов производилось методом спектрального анализа. Регистрация спектров осуществлялась с применением спектрографа средней дисперсии. В качестве источника возбуждения использовали дугу постоянного

<sup>1</sup> Поскольку к изготовленным материалам не предъявлялся перечень требований, как к эталонам для спектрального анализа, здесь и ниже именуем их термином "рабочие эталоны".

тока от выпрямителя ВАС 275-100, поджиг которой осуществлялся активизатором от генератора дуги переменного тока; анодом дуги служили электроды с анализируемой пробой.

Анализ на содержание примесей выполнялся в основном по методикам из соответствующих технических условий. Определение примесей в чистых материалах осуществляли учетом загрязнений по методу добавок. При этом оценивали возможную опасность несоответствия синтетических эталонов анализируемой пробе сопоставлением результатов, полученных по методу добавок и непосредственно по интенсивности линий в спектре основы.

Ошибки из-за несоответствия проб и эталонов в большинстве случаев находились в пределах ошибки опыта. Химический состав соединений установлен по данным анализа двух лабораторий.

Определение примесей в матричных (естественных) образцах требовало оценки соответствия их по структуре синтетическим эталонам. Решение этой задачи производилось с учетом метода приготовления образцов, в процессе которого в пробе произошли реакции, аналогичные реакциям ферритизации при синтезе ферритов [2]. Анализ ферритов чаще всего проводят с применением так называемых обожженных эталонов, т.е. синтетических образцов, подвергнутых обжигу в соответствии с технологией изготовления [3]. В результате высокотемпературного обжига изменяется молекулярный состав исходных соединений и образуется структура, характерная для данного феррита.

Для этого одна часть от каждого эталона исследуемых соединений составлялась в исходном состоянии, другая - подвергалась нагреву и выдержке при определенной температуре. Пробы окиси железа выдерживали 4 ч при температуре  $900^{\circ}\text{C}$ , окиси магния и закиси никеля - в течение 3 ч при  $850$  и  $800^{\circ}\text{C}$  соответственно. На основании данных о температурах кипения примесей считали, что изменений из процентного состава в эталонах при указанных выше условиях не происходит.

Методика настоящего исследования включала в себя совместную регистрацию спектров эталонов с различной структурой. Стандартные условия анализа для указанных соединений подобны. Они заключаются в испарении определенной навески (20 мг) смеси пробы с угольным порошком, приготовленной для окиси железа и закиси никеля в соотношении 1:1, для окиси магния 1:2. Ток дуги 9-10а, экспозиция - 60 сек. Применялись эталоны с содержанием элемен-

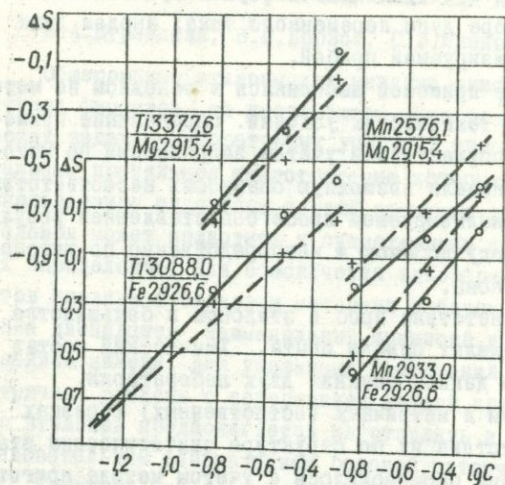


Рис. 1. Градуировочные графики для определения титана и марганца в окисях железа и магния, полученные в стандартных условиях анализ с применением синтетических образцов на основе рабочих эталонов до (O) и после обжига (+).

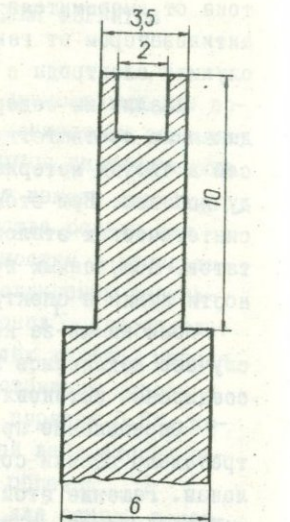


Рис. 2. Форма графитового электрода.

тов 0,05 - 0,5%. Каждая точка на график наносилась как среднее из 10-12 измерений. В качестве критерия, позволяющего судить о наличии или отсутствии влияния, была выбрана величина систематических расхождений между соответствующими градуировочными кривыми, равная 10-12 отн. %.

Полученные градуировочные кривые (рис. 1) позволили в случае окисей железа и магния отметить ряд общих особенностей влияния различий в структуре обожженных и необожженных эталонов на результаты анализа. Так, величина и направление влияния зависит от характера определяемого элемента. При определении таких элементов, как титан и хром, градуировочные кривые для неотожженных образцов расположены выше кривых для отожженных, в случае марганца они меняются местами. При определении алюминия, никеля и кобальта в окиси железа, кальция - в окиси магния - влияние указанного фактора находится в пределах ошибки опыта.

Отличительной особенностью закиси никеля явилось совпадение градуировочных кривых для всех определяемых элементов.

Метод, при котором выявленные в стандартных условиях различия в структуре эталонов не проявляются, считали оптимальным и

пригодным для установления состава. В том случае, когда влияние указанного фактора не обнаружено, для уверенного суждения о применимости синтетических эталонов использовали с некоторыми изменениями прием, предложенный А.Б.Шаевичем [4]. Сущность его сводилась к тому, что по мере перехода к более низким содержаниям элементов в образце последовательным разбавлением его основой несоответствие в структуре проб и эталонов должно уменьшаться.

Для этого был произведен анализ разбавленных образцов закиси никеля, содержание примесей в которых ожидалось порядка 0,001-0,004%. Данные анализа этих проб с учетом кратности разбавления совпадают с результатами определения содержания элементов в естественном образце с применением обоих комплектов. На основании изложенного можно сделать вывод о возможности анализа естественных проб закиси никеля в стандартных условиях и в исследуемом интервале концентраций (0,001-0,5%) по синтетическим эталонам.

В случае окисей железа и магния дальнейшие исследования были направлены на изучение зависимости величины влияния структуры от условий анализа.

Применение специальной формы электрода (рис. 2) с малой навеской и большей степенью разбавления пробы углем (1:2), а также более полное выгорание примесей (80 сек) привело к совпадению градуировочных кривых для отоженных и неотоженных эталонов для всех определяемых элементов в окиси железа.

Для большинства элементов имела место сходимость результатов, полученных по отоженным эталонам в стандартных условиях, с данными анализа, рассчитанными по совмещенным кривым.

Таким образом, в рекомендованных ранее условиях анализа окиси железа для ферритов с испарением пробы из кратера угольного электрода имеют место влияния, обусловленные различием в структуре проб и эталонов. Метод анализа с применением электрода специальной формы позволяет использовать синтетические эталоны для анализа естественных проб. Обязательным требованием является близость по цвету анализируемых проб и основы, на которой приготовлены эталоны. В противном случае и в оптимальных условиях анализа возникают значительные систематические ошибки в результатах определения таких элементов, как марганец и магний, достигающие 40-50 отн.%.

Для окиси магния вариация условий анализа приводила лишь к некоторому изменению расположения градуировочных кривых. Для большинства определяемых элементов расхождения относительно сред-

ней концентрации их в пробе находились в пределах ошибки опыта — это и послужило основой для установления средних значений концентраций элементов в головном образце. Исследования в этом направлении продолжают и в случае необходимости будут внесены соответствующие изменения в инструкции к рабочим эталонам.

### Л и т е р а т у р а

1. Шаевич А.Б. — Заводская лаборатория, 1953, 10.
2. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. Л., "Энергия", 1968.
3. Борзов В.П., Бсина Н.К., Шарыгина И.Н. — Материалы II Межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них, ч.П. ВНИИРЕА, М., 1969.
4. Шаевич А.Б., Шубина С.Б. — В кн.: Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии. ЦБТИ, Красноярск, 1960.

### ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОВОЛЬТНОЙ "СКОЛЬЗЯЩЕЙ" ИСКРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ХРОМ-НИКЕЛЬ-КРЕМНИЕВЫХ ПЛЕНОК НА КЕРАМИКЕ

Л.Т.Прокофьева, Н.К.Рудневский, И.Ф.Соловьев

В производстве резисторов применяются тонкие ( $\sim 0,1$  мкм) металлические хром-никель-кремниевые пленки, содержащие десятки процентов указанных элементов. Пленки наносятся на цилиндрические керамические основания, содержащие в своем составе окислы кремния, алюминия, магния и т.д.

Химический состав пленки является одним из основных параметров, определяющих качество резистивных пленок [1]. Для определения состава таких пленок известен химический метод анализа [2], основанный на отделении пленок от подложек высокотемпературным хлорированием с последующим химическим анализом. Длительность метода и применение хлора создают известные трудности при внедрении его в производство. Был [3] разработан спектральный метод определения Cr-Ni пленок.

В настоящей работе предложен спектральный метод определения хрома, никеля и кремния в Cr-Ni-Si — пленках. Предварительно были найдены условия, при которых не возбуждаются элементы керамики, но наблюдается максимальная величина разности почернений линий и фона для элементов пленок. В результате этих исследований выбраны условия анализа Cr-Ni-Si — пленок. Спектры возбуждались в низковольтной "скользящей" искре с латунными электродами при следующих параметрах генератора ДГ-1: ток в цепи питания трансформатора 0,1а; ток искры 1,5а; зазор разрядника 1 мм; экспозиция

5 сек. Результирующий спектр получался наложением трех спектров каждой пробы. Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-22. Электроды устанавливались на расстоянии 20 мм от щели спектрографа. Ширина щели 0,01 мм. Применялись фотопластинки УФС-3, чувствительностью 18 единиц ГОСТа. Аналитические пары линий:  $Ni\ I\ 300,2-Si\ 288,1\text{nm}$ ;  $Cr\ II\ 284,3-Si\ I\ 288,1\text{nm}$ . Градуировочные графики строились в координатах

$$\Delta S_{Ni-Si} - \lg \frac{C_{Ni}}{C_{Cr}}; \quad \Delta S_{Cr-Si} - \lg \frac{C_{Cr}}{C_{Si}}$$

В качестве эталонных образцов применялись пленки, изготовленные испарением в вакууме  $Cr-Ni-Si$  - сплавов на керамические основания при условиях получения производственных образцов. Состав эталонных пленок определялся химическим методом. Воспроизводимость при определении состава  $Cr-Ni-Si$  - пленок характеризуется относительной средней квадратичной ошибкой, равной 4%. Время выполнения анализа сокращается в 5 - 6 раз по сравнению с химическим методом.

#### Л и т е р а т у р а

1. Пашева З.П., Курьшова Г.И., Перевензенцева Г.И. - Электронная техника, серия Технология и организация производства, 1966, № 6.
2. Туманов А.А., Петухова В.Г. - Электронная техника, серия Технология и организация производства, 1966, № 6.
3. Рудневский Н.К., Прокофьева Л.Т. - Заводская лаборатория, 1968, № 10.

#### АВТОМАТИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ДУГИ ПОСТОЯННОГО ТОКА

А.Б.Горовиц, Н.С.Свентицкий, Д.П.Миленина

При спектральном анализе с ограниченным числом эталонов особое значение приобретает стабилизация условий получения спектров. Современные средства автоматики дают разнообразные возможности для решения как сложнейших, логически законченных операций, так и задачи стабилизации интенсивности излучения. Однако интерес представляет поддерживать сравнительно простыми средствами автоматически стабильное излучение источника света. От стабильности излучателя в значительной степени зависит воспроизводимость результатов эксперимента, ошибки измерений и чувствительность. Снижение уровня флуктуаций интенсивности неразложенного света очень важно при использовании его в качестве внутреннего

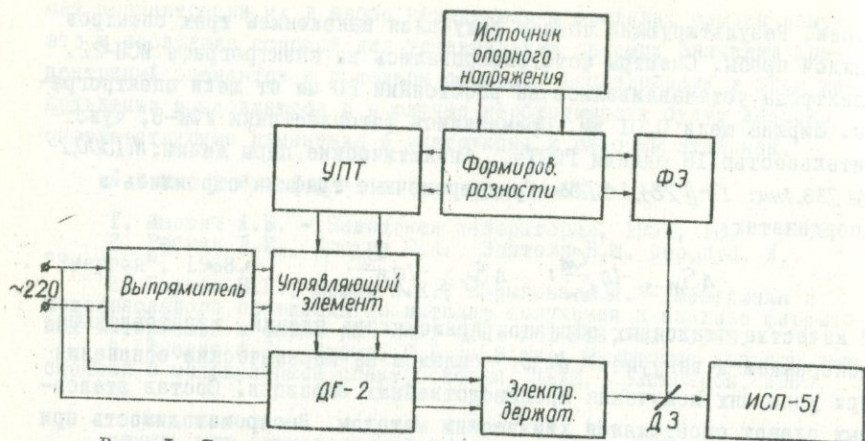


Рис. 1. Блок-схема установки для стабилизации излучения дуги постоянного тока.

стандарта, что дает возможность отказаться от опорного канала.

В наших экспериментах излучателем служила дуга постоянного тока, в которой довольно сильно изменяется интенсивность светового потока.

Во флуктуациях светового потока закодирована информация об изменении условий возбуждения, температуры и многих других факторах. Разделение и последующее уменьшение действия этих факторов представляет довольно сложную задачу. Учитывая, что при высокой стабилизации электрических параметров источника света величина изменения интенсивности светового потока все же остается довольно большой, была предпринята попытка снизить ее посредством введения обратной связи между мощностью, выделяемой в дуге постоянного тока, и интенсивностью неразложенного света. Вместо неразложенного света можно брать сигнал от любой линии. Для стабилизации интенсивности светового потока была собрана установка, блок-схема которой приведена на рис. 1.

Питание дуги производилось от трехфазного двухполупериодного выпрямителя со следующими параметрами: напряжение постоянного тока 300 в; частота пульсаций 300 гц; величина пульсаций выпрямленного напряжения 1 - 3 в при силе тока через аналитический промежуток 1 - 8 а. Последовательно в цепь источника постоянного напряжения был включен управляющий элемент, который позволял изменить величину тока разряда в зависимости от величины и знака управляющего сигнала. Управляющий элемент представлял собой 8

параллельно включенных ламп типа 6СЗ3С. Не исключено в качестве управляющего элемента применение любого устройства, позволяющего регулировать ток, например: электронный регулятор, полупроводниковый триод и т.д. Генератор ДГ-2 необходим только для поджига дуги и может быть заменен маломощным высокочастотным генератором.

Исследованием работоспособности предлагаемой установки обнаружено, что при изменении силы тока разряда дуги пропорционально ему изменяется интенсивность светового потока. Поэтому для поддержания постоянной интенсивности излучателя в качестве регулирующего параметра выбран ток. Electroдами при проведении эксперимента служили медные прутки диаметром 6 мм, заточенные на конус с углом в  $60^\circ$  и площадкой 2 мм. Аналитический промежуток составлял 2,5 мм. При возникновении разряда 90% светового потока от полупрозрачного зеркала попадало на входную щель прибора ИСП-5I или ИСП-28, а 10% - на фотоэлемент типа Ф-4 с напряжением питания 100 в и нагрузкой 500 ком.

Спектральная характеристика фотоэлемента имела полосу пропускания 2100 - 6000 Å с максимумом около 4000 Å. Возможна установка фотоэлемента и вблизи разряда без полупрозрачного зеркала, что не нарушает работоспособности установки.

Изменяющийся световой поток, попадая на фотоэлемент типа Ф-4, вызывал соответствующие изменения тока, протекающего через нагрузку. Флуктуации напряжения с нагрузки фотоэлемента поступали на мостовую схему, которая позволяла сравнивать напряжение с фотоэлемента с опорным напряжением, создаваемым обычной батареей. С выхода мостовой схемы сигнал, пропорциональный разности напряжений с нагрузки фотоэлемента и опорного напряжения, усиливался усилителем и поступал на сетки ламп 6СЗ3С.

В зависимости от величины и знака управляющего сигнала, поступившего на управляющий элемент, он будет изменять величину подводимой энергии к плазме таким образом, чтобы скомпенсировать изменения интенсивности света с необходимой точностью. Другими словами, создается статическая система с электронно-оптической обратной связью, величина ошибки которой может быть записана в виде

$$\Delta X_{cm} = \frac{X_{вх}}{1-K}, \quad (I)$$

где  $X_{вх}$  - величина входного воздействия;  $K$  - коэффициент усиления.

Зная величину изменения входной интенсивности света и необходимую степень уменьшения ее, можно из (I) определить необходимый коэффициент. Например, при изменении интенсивности света на 1% от номинала, чтобы уменьшить ее до  $10^{-2}\%$ , необходим коэффициент усиления усилителя 100. На основании проведенного эксперимента на установке с названными выше данными получены следующие результаты.

Воспроизводимость интенсивности спектральных линий меди улучшается, а величина фона падает, причем стабилизация велась по изменениям интенсивности неразложенного света. Регистрация спектров от 6000 до 3900 Å проводилась на приборе ИСП-51 с камерой УФ-89. Погрешность условного анализа оценивалась по линиям меди  $Cu I 5153,24 - CuI 5105,54 \text{ Å}$  и  $CuI 4104,23A - CuI 4063,29 \text{ Å}$  с включенной системой и без нее. Ошибка анализа уменьшилась от 3 до 7 раз. Наибольшее улучшение наблюдалось на частотах, которые входили в стабилизированный неразложенный свет.

При фотометрировании величины фона рядом с линией наблюдалось его уменьшение в десятки раз. При включении обратной связи пропал молекулярный спектр  $CuO$ .

В спектре появляются линии однократно-ионизованных атомов, требующих для своего возникновения значительной энергии возбуждения. Так, в спектре меди появились такие линии, как  $Cu II 4444,82$   $Cu II 4043,75$ ,  $Cu II 4292,46 \text{ Å}$  с потенциалом возбуждения около 17 эв. Очевидно, возникновение этих линий связано с импульсной природой флуктуаций интенсивности света, что позволяет создавать большие изменения энергии за короткие времена, тем самым приближаться к импульсному режиму возбуждения.

Для выяснения возможностей использования данного устройства при работе с неразложенным светом в качестве внутреннего стандарта сняты зависимости величины неразложенного света от величины аналитического промежутка и от времени экспозиции (рис. 2)<sup>I</sup>. Результаты показали, что интенсивность неразложенного света не изменялась при изменении величины аналитического промежутка от I до 5 мм, а во времени - от 10 сек до I мин.

<sup>I</sup> На рис. 2:  $I_{нс}$  - величина фототока от неразложенного света,  $I_{л}$  - фототока от линии;  $S$  - величина аналитического промежутка;  $I_{ср}$  - величина тока разряда;  $\tau_{пр}$  - постоянная времени регистрирующего прибора.

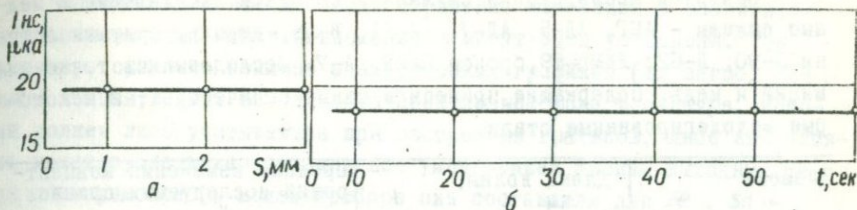


Рис. 2. Зависимость интенсивности неразложенного света от аналитического промежутка (а) и времени экспозиции (б).

Наблюдалась повторяемость значений величины интенсивности неразложенного света без перестройки системы за длительные промежутки времени, определяемые днями.

Таким образом, использование источников света с такой стабилизацией значительно расширяет возможности спектрального анализа, увеличивает диапазон условий возбуждения спектра, улучшает воспроизводимость интенсивности излучения спектральных линий, что приводит к повышению точности определений. Кроме того, увеличение отношения сигнал - фон создает возможность повышения чувствительности анализа от 10 до 100 раз.

#### НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КВАНТОМЕТРА МФС-3 ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МЕТАЛЛАМ И СПЛАВАМ

З.И.Шлепкова, Л.М.Файнберг, К.И.Таганов

Фотоэлектрическая установка МФС-3, включающая генератор дуги ДГ-2, предназначена для экспрессного анализа смазочных масел на продукты износа деталей двигателей внутреннего сгорания [1,8]. Представлялось целесообразным оценить аналитические свойства такой установки применительно к определению состава металлов и сплавов, а также испытать некоторые вариации в средствах возбуждения спектра.

Программа исследований ограничивалась элементами и линиями, указанными в таблице. В качестве основного источника света использовались разряды различных режимов генератора "Аркус" [2,3], сочлененного со штативом типа УШТ и размещенной в нем системой электронно-управляемого поджига; такой генератор обеспечивает получение обычной дуги переменного тока, униполярного разряда и низковольтной искры. Некоторые опыты проводились с CRL - разрядом, получаемым от приставки к генератору квантометра МФС-3И [4,5].

Объектом исследования служили в основном алюминиевые и медные сплавы - АМГ, АЛ-5, АЛ-7, АЛ-II, В-95, дюраль, силумин, латуны Л-90, Л-62; ЛЖМц-59, бронзы БАН, А-7. Исследовались также алюминий и медь, содержащие примеси в малых количествах, и некоторые малолегированные стали.

Элемент	Длина волны, нм	Пределы изменения концентраций исследуемых сплавов, %
Zn	213,85	$6 \cdot 10^{-3}$ - II,8
Fe	259,95	$3 \cdot 10^{-4}$ - 6,0
Mg	279,07	$1 \cdot 10^{-4}$ - 7,6
Si	288,15	$6 \cdot 10^{-4}$ - 13,0
Mn	293,30	$5 \cdot 10^{-4}$ - 1,0
Sn	317,50	$1 \cdot 10^{-4}$ - 1,5
Cu	327,39	$2 \cdot 10^{-4}$ - 8,7
Ni	341,48	$6 \cdot 10^{-4}$ - 7,0
Ti	334,90	$5 \cdot 10^{-4}$ - 0,25
Al	396,15	3,3 - II,2

Аналитические зависимости устанавливались как по относительным интенсивностям спектральных линий (продолжительность регистрации спектра определяется временем накопления фиксированного заряда на емкости измерительного канала линии основы), так и по измерениям (отсчеты на шкале потенциометра), пропорциональным интенсивности линии определяемого элемента (продолжительность регистрации спектра определяется заданной экспозицией). Так как аналитические линии программы квантометра были выбраны с учетом анализа малых концентраций, то для установления аналитических зависимостей по относительным интенсивностям для медных сплавов проводилось ослабление линии сравнения (Cu 327,39 нм) фильтром, устанавливаемым перед приемником излучения.

Получены и исследованы концентрационные зависимости для Zn, Fe, Mg, Si, Mn, Cu, Ti и Ni по сплавам на алюминиевой основе, для Zn, Fe, Mn, Sn, Ni и Al - по сплавам на медной основе и для Al, Si, Mn, Ni и Ti - по малолегированным сталям (пределы изменения концентраций указаны в таблице). При возбуждении сплавов дугой переменного тока получаются в основном хорошие аналитические зависимости, вполне удовлетворяющие требованиям спектроаналитической практики. На рис. I это иллюстрируется аналитическими графиками для определения Fe и Ni в медных и алюминиевых сплавах (для медных сплавов - ток дуги 4а, для алюминиевых - 2а, угольный подставной электрод; межэлектродный промежуток - 1,5 мм).

Наблюдающиеся иногда неблагоприятные изменения в аналитических зависимостях нашли объяснение и могут быть устранены. Так, например, снижение наклона аналитических графиков (их загиб) при малых концентрациях обусловлено проявлением фона в спектре, который должен либо учитываться при построении графиков, либо его влияние может существенно подавляться уменьшением ширины выходных щелей спектрометра (в нашем приборе они составляли для *Fe*, *Sn* - 75 мкм и для *Zn*, *Mg*, *Si*, *Mn*, *Cu*, *Ti*, *Ni*, *Al* - 100 мкм при ширине входной щели 40 мкм).

Получены вполне удовлетворительные результаты оценки воспроизводимости анализа. Так, при отсутствии стабилизации питания генератора источника света и при работе квантометра в обычных условиях с меняющейся температурой в помещении аналитическая ошибка для дуги переменного тока, вычисленная по 40 измерениям, в редких случаях превышала  $\pm 3$  отн. %.

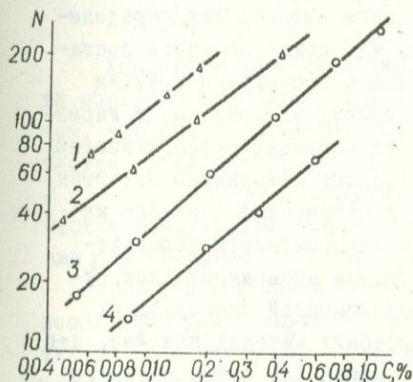


Рис. 1. Аналитические графики для определения железа и никеля в медных (1, 2) и алюминиевых (3, 4) сплавах при возбуждении спектра дугой переменного тока (1, 3 - для железа, 2, 4 - для никеля).

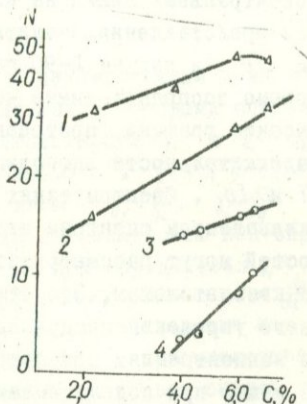


Рис. 2. Аналитические графики для определения никеля в бронзе (1, 2) и кремния в сплаве Al-5 (3, 4): 1, 3, 4 - графики получены в дуге переменного тока; 2 - в режиме низковольтной контактно-искровым отбором проб.

Для униполярного разряда и низковольтной искры, а также при *CRL* -разряде в некоторых случаях наблюдается существенное улучшение аналитических зависимостей по сравнению с дугой переменного тока. Например, для определения *Ni* в бронзе это показано на рис. 2.

Предварительные опыты показали, что значительное повышение концентрационной чувствительности анализа для высоких содержаний в условиях применения квантометра МФС-3 может достигаться использованием метода малых дозировок вещества. На рис. 2 это иллюстрируется аналитическими графиками для определения  $Si$  в сплаве АЛ-5; предварительная дозировка осуществлялась контактно-искровым разрядом [6].

Таким образом, имеются достаточно широкие возможности для вариаций условий анализа на квантометре МФС-3. Выбор оптимума может осуществляться при разработке частных методик применительно к требованиям конкретных аналитических задач.

Проводились опыты по так называемому искусственному эталонированию [6, 7] в условиях фотоэлектрической регистрации интенсивностей спектральных линий на квантометре МФС-3. На примере графического представления аналитических зависимостей для определения  $Ni$  и  $Fe$  в латуни Л-90 показано, что можно получать достаточно хорошо воспроизводимые через большие промежутки времени аналитические графики, построенные по одному эталону, но с вариацией продолжительности экспозиции при регистрации интенсивностей линий  $Ni$  и  $Fe$ . Спектры таких варьированных экспозиций являются неким эквивалентом спектрам эталонов, и полученные значения интенсивностей могут рассматриваться как интенсивности, соответствующие квазиэталонам. Это открывает новые возможности для существенного упрощения градуировки интенсивностей спектральных линий по концентрациям при фотоэлектрических методах анализа, что особенно важно при использовании квантометра для одновременного контроля состава многих марок сплавов.

В результате исследований можно сделать вывод, что квантометр МФС-3 может весьма эффективно использоваться для экспрессного анализа металлов и сплавов. Небольшие габариты установки и несложность ее обслуживания создают значительные удобства в работе. Кроме того, перспективно применение для квантометров в качестве источника света как разрядов от генератора "Аркус", так и  $CRL^*$  - разряда, который может обеспечиваться блоком, сочлененным с этим генератором.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ефремов Г.М. и др. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т.9, № 5.
2. Описание и инструкция по эксплуатации генератора "Аркус". Рига, 1966.

3. Вилитис О.Е., Силинь Э.А. - Оптико-механическая промышленность, 1965, № 10.

4. Климова Т.А. и др. - В кн.: Спектральные и химические методы анализа материалов (сборник методик). М., "Металлургия", 1964.

5. Старцев Г.П., Таганов К.И., Шленкова З.И. - Ж. прикл. спектроскопии, 1969, т.10, № 4.

6. Таганов К.И. Спектральный анализ металлов и сплавов с предварительным отбором пробы. М., "Металлургия", 1968.

7. Таганов К.И. - В кн.: Оценка технического состояния машин и механизмов методом спектрального анализа масел (материалы семинара), Московский ДНТП, 1969.

8. Ефремов Г.М., Орлова С.А., Трилесник И.И. - В кн.: Оценка технического состояния машин и механизмов методом спектрального анализа масел (материалы семинара), Московский ДНТП, 1969.

### О ПРИМЕНЕНИИ ЛОГАРИФИЧЕСКОГО ВРАЩАЮЩЕГОСЯ СТУПЕНЧАТОГО СЕКТОРА В ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ФОТОМЕТРИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДЛИН

Э.Н.Северин

Характеристические кривые по изменению времени и интенсивности образуют два типа кривых, различие между которыми состоит в том, что соответствующие факторы контрастности  $\chi_c$  и  $\chi_i$  суть частные производные функции почернения  $S = S(x, y)$ , где  $x = \lg t$ ,  $y = \lg I$ , по разным переменным  $\chi_c = \frac{\partial S}{\partial x}$ ,  $\chi_i = \frac{\partial S}{\partial y}$ . Отсюда следует требование постоянства интенсивности при определении  $\chi_c$  и постоянства времени экспозиции при определении  $\chi_i$ .

Для определения показателя Шварцшильда, равного  $\rho = \frac{\partial \chi_i}{\partial x} = \frac{\chi_c}{\chi_i}$ , необходимо располагать надежными способами определения как  $\chi_c$ , так и  $\chi_i$ . Основным способом определения  $\chi_i$  из множества известных в прикладной спектроскопии может считаться способ с применением платинового ослабителя [1]. Известно [2,3] несколько способов определения  $\chi_c$ , из которых способ с применением вращающегося сектора [4] является наиболее рекомендуемым. Его предполагаемое преимущество состоит в том, что при достаточной скорости вращения сектора интенсивность в течение каждого периода вращения изменится настолько незначительно, что для всех ступенек сектора ее можно считать постоянной, в силу чего определение величины  $\chi_c$  с сектором можно производить даже в случае нестационарной интенсивности.

Для оценки реальности такого преимущества предположим, что монохроматическая интенсивность является произвольной непериоди-

ческой функцией времени  $I = f(t)$ , непрерывной в течение общего времени экспозиции  $t_3$  до прохождения через сектор. Примером может быть интенсивность спектральной линии спектра дуги постоянного тока. Тогда величина  $y$  также является некоторой функцией времени, а значит и переменной  $x: y = y(x)$ , так что  $S = S(x, y(x))$ . Но тогда

$$\frac{dS}{dx} = \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{\partial S}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dx}. \quad (1)$$

Обозначив  $\frac{dS}{dx}$  через  $\gamma_{tv}$ , получим

$$\gamma_{tv} = \gamma_t + \gamma_i \frac{dy}{dx}. \quad (2)$$

Это означает, что определяемый при переменной интенсивности фактор контрастности по изменению времени  $\gamma_{tv}$  не равен истинному значению  $\gamma_t$  и зависит от некоторой эффективной на промежутке  $t_3$  величины  $\frac{dy}{dx}$ . Следовательно, указанное выше предполагаемое преимущество в действительности реализовано быть не может. Более того, вращающийся сектор можно рассматривать как оптический модулятор, преобразовывающий непрерывный световой поток в прерывистый. Поэтому даже в случае применения постоянной интенсивности величины  $\frac{dy}{dx}$  будет отличной от нуля. Построение же кривой с применением ослабителя (способ I) в любом случае не вызовет затруднений, так как действие интенсивности  $f(t)$  можно считать здесь эквивалентным действию постоянной интенсивности

$$I_0 = \frac{t}{t_3} \int_0^{t_3} f(t) dt. \quad (3)$$

При построении кривой с применением сектора (способ 2) заданная его конкретными параметрами. Пусть сектор имеет  $m$  ступенек, каждой ступеньке соответствует вырез с углом  $\alpha_i$ , определяемым по формуле  $\alpha_i = \frac{2\pi}{2^i - 1}$ , где  $i$  - номер ступеньки ( $i = 1, 2, \dots, m$ ). При вращении сектора с угловой скоростью  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ , где  $T$  - период вращения сектора, время экспозиции за один оборот  $\tau_i = \frac{\alpha_i}{\omega} = \frac{T}{2^i - 1}$ . Таким образом, действительное время экспозиции  $\Sigma \tau_i$  (после прохождения через сектор) пропорционально относительной величине угла  $\frac{\alpha_i}{2\pi}$ , т.е. изменение экспозиции происходит за счет изменения времени.

Потребуем, чтобы время  $t_3$  было кратным периоду  $T: t_3 = nT$ . Пусть также сектор изготовлен так, чтобы начало времени экспозиции каждой ступеньки совпадало с началом периода. Обозначим начало периода через  $t_{0j}$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ), а момент окончания вре-

мени экспозиции  $i$ -й ступеньки в  $j$ -м периоде через  $t_{ij}$ , получим:  $t_{0i} = 0, t_{mj} = t_{0j} + \tau$ ,  $t_{mn} = t_3$ . Согласно известной теореме о среднем, в промежутке  $(t_{0j}, t_{ij})$  найдется такое  $t = t_{ij}^0$ , что будет иметь место равенство

$$H_{ij} = \int_{t_{0j}}^{t_{ij}} f(t) dt = \tau_i f(t_{ij}^0), \quad (4)$$

где  $\tau_i = t_{ij} - t_{0j}$ . Суммируя по всем периодам, получим  $H_i = \sum_{j=1}^n \tau_i f(t_{ij}^0)$ . Для случая  $I = f(t)$  искажение прямолинейности характеристической кривой можно уменьшить лишь за счет увеличения скорости вращения сектора. При достаточно большой скорости вращения величину  $t_{ij}^0$  можно приближенно заменить моментом времени, совпадающим с серединой промежутка  $\tau_i$ :  $t_{ij}^0 \approx t_{0j} + \frac{\tau_i}{2}$ . Тогда

$$H_i \approx \sum_{j=1}^n f(t_{0j} + \frac{\tau_i}{2}) \tau_i = \sum_{j=1}^n f(t_{0j} + \frac{\tau_i}{2}) \frac{\tau_i}{2^{i-1}}. \quad (5)$$

Так как суммирование производится по индексу  $j$ , то величину  $\frac{\tau_i}{2^{i-1}}$  можно вынести за знак суммы

$$H_i \approx \frac{\tau_i}{2^{i-1}} \sum_{j=1}^n f(t_{0j} + \frac{\tau_i}{2}) = \frac{t_3}{2^{i-1}} I_i, \quad (6)$$

где  $I_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n f(t_{0j} + \frac{\tau_i}{2})$ . При дальнейшем увеличении скорости вращения величины под знаком суммы станут приближенно равными. При бесконечном увеличении скорости вращения величина  $\tau_i$  стремится к нулю и тогда

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} H_i = A_i = \frac{1}{2^{i-1}} \int_0^{t_3} f(t) dt. \quad (7)$$

В промежутке  $(0, t_3)$  найдется такое  $t = t_0$ , что  $\int_0^{t_3} f(t) dt = t_3 f(t_0) = t_3 \cdot I_0$ . Обозначив  $\frac{A_i}{t_3}$  через  $I_i$ , получим

$$I_i = \frac{I_0}{2^{i-1}}. \quad (8)$$

Отсюда следует, что при очень большой скорости вращения изменение экспозиции происходит уже за счет изменения интенсивности. Это интересное следствие действительно подтверждается экспериментально. Согласно данным [5], при скорости вращения сектора, большей некоторой критической величины, пропускаемость ступенек сектора пропорциональна их апертуре. Следовательно, измеряемый посредством сектора фактор контрастности есть функция скорости вращения сектора. При малой скорости вращения он равен  $\chi_c$ , при увеличении скорости он плавно меняется, достигая величины  $\chi_i$ . Данная зависимость является существенным недостатком сектора, делающая его непригодным для определения  $\chi_c$  во многих практических случаях. При больших же скоростях вращения сектор действует как нейтральный оптический фильтр и может успешно применяться вместо

ослабителя [6], выгодно отличаясь от него полным отсутствием селективности. Критическая скорость вращения оценивается величиной 50 об/сек [7].

Из (2) заключаем, что поскольку  $\lim_{\Gamma \rightarrow 0} \chi_{\Gamma} = \chi_c$ , то

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0} \frac{dy}{dx} = 1 - \rho. \quad (9)$$

Пусть теперь интенсивность является периодической функцией времени  $I = \rho(t)$  периода  $T_0$ . Примером может служить интенсивность спектральной линии стабильного разряда дуги переменного тока. При построении кривой способом 1 эффективной интенсивностью будет  $I_0 = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} \rho(t) dt$ . При построении кривой по способу 2 время  $t_i$  должно быть кратным периоду  $T_0$ :  $t_i = k T_0$ . Невыполнение этого условия приведет к ошибке, не превышающей одного периода. Ошибкой можно пренебречь, если  $t_i \gg T_0$ , что возможно при условии  $\Gamma \gg T_0$ . При этом, конечно, остается в силе условие  $t_i = n T$ , и тогда точное определение величины  $\chi_c$  возможно. При  $\Gamma = T_0$  возникает стробоскопический эффект, и построение кривой ввиду непостоянства функции  $\rho(t)$  в промежутке  $(0, T_0)$  становится вообще невозможным. Таким образом, практически интересным остается лишь трудный в техническом осуществлении случай  $\Gamma \ll T_0$ .

Пусть, наконец, интенсивность является непериодической в строгом смысле импульсной функцией времени периода  $T_0$ , как, например, интенсивность линии в спектре нестабильной дуги переменного тока. Вследствие нестабильности интенсивности скорость вращения здесь не может быть малой, но с другой стороны вследствие опасности возникновения стробоскопического эффекта она не может быть также и большой, что в итоге приводит к полной непригодности сектора для построения кривых. Применение же ослабителя по-прежнему не вызовет никаких затруднений.

Из изложенного выше следует, что способ определения  $\chi_c$  посредством вращающегося сектора не столь универсален как способ определения  $\chi_c$  посредством ослабителя, и при соблюдении известных предосторожностей может применяться лишь там, где допустима небольшая скорость вращения и нет опасности возникновения стробоскопического эффекта. В способе с применением сбалансированной ступенчатой диафрагмы [2] нет вращающихся деталей, и стробоскопический эффект невозможен.

## Л и т е р а т у р а

1. Follet D.H. - J. Sci. Instr., 1936, vol. 13.
2. Северин Э.Н. - Ж. прикл. спектроскопии, 1967, т.7.
3. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. М.-Л., Гостехиздат, 1951.
4. Breckpot R. - Spectrochim. Acta, 1939, vol. 1.
5. Webb J.H. - JOSA, 1933, vol. 23.
6. Zlavin M. - appl. Spectry, 1966, vol. 20.
7. Backer E.A. - Proc. Opt. Soc. Convention, 1926, Part 1.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫПОЛНИМОСТИ ПРАВИЛА ФОТОГРАФИЧЕСКОГО СЛОЖЕНИЯ ЭКСПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ТИПОВ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Э.Н.Северин, Л.В.Копыл

Для изучения протекающих в излучающей плазме временных процессов часто используется дискретная экспозиционная временная развертка спектра. Особенно пригодной она оказывается для определения интегральной интенсивности нестационарного источника, величина которой при определении без развертки искажается вследствие специфичности свойств фотографической эмульсии [1].

В общем случае определения интегральной интенсивности полное время экспозиции делится на неравные отрезки, и при этом возникает вопрос о мере фотохимического действия, подчиняющейся правилу аддитивности. В работе [2] показано, что для фотопластинок "спектральные тип I" такой мерой является величина  $I^{\alpha_0} t$ , где  $\alpha_0 = \frac{1}{\rho}$  ( $\rho$  - постоянная Шварцшильда). Можно предположить, что  $I^{\alpha_0} t$  является универсальной аддитивной мерой фотохимического действия, свойственной всем эмульсиям. Задачей настоящего исследования была экспериментальная проверка этого предположения для шести типов эмульсий: УФС, ЭС, "диапозитивные", "спектральные тип I, 2 и 3". Проверка производилась на спектрографе ИСП-22 с трехлинзовой системой освещения и шириной щели 0,8 мм. В качестве источника стационарного излучения применялась ртутная лампа СВД-120А. Общий световой поток ослаблялся вращающейся металлической сеткой. Количественное изменение интенсивности осуществлялось револьверной диафрагмой с отверстиями № 1, 2 и 3, которым соответствуют

относительные интенсивности 100,0; 39,4 и 18,0, определенные экспериментально. Проверка состояла в оценке отклонения величины почернения от постулируемого правилом фотографического сложения экспозиций

$$I_0^{\alpha_0} t_0 = \sum_{i=1}^n I_i^{\alpha_0} t_i. \quad (1)$$

Для экспозиций  $I_1 t_1$  и  $I_2 t_2$  возможны два варианта суперпозиции: прямая, при которой первой снимается экспозиция с большей интенсивностью, и обратная, когда при съемке принят обратный порядок последовательности экспозиций. Ввиду возможного различия в результате [2,3] нами регистрировались как прямые, так и обратные суперпозиции. На фотопластинке регистрировались также отдельно экспозиции  $I_1 t_1$  и  $I_2 t_2$ , чему соответствуют почернения  $S_1$  и  $S_2$ , а их суперпозиции - почернение  $S_3$ . На той же пластинке регистрировались спектры для определения фактора контрастности  $\gamma_2$  по изменению времени и фактора контрастности  $\gamma_1$  по изменению интенсивности. Съемка этих спектров производилась при значениях  $I$  и  $t$ , соответствующих приблизительно середине рабочего интервала изменения этих величин. Отметим, что, как следует из реального вида изоспак [4], коэффициент перекрытия интервалов изменения  $I$  и  $t$  не должен быть больше 10, чтобы отступление от закона Шварцшильда не было заметным.

Математическая обработка исходных экспериментальных данных основана на применении уравнения Штарка [5]

$$S = \gamma_2 x + \gamma_1 y - S_0, \quad (2)$$

описывающего в координатах  $x = \lg t$ ,  $y = \lg I$  плоский участок характеристической поверхности. По известным величинам  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $S_1$  и  $S_2$  требуется найти величину  $S_3$ .

Приводим схему математической обработки.

Без ограничения общности выводов полагаем  $I_1 = 100,0$ . Тогда  $y_1 = 2,00$ . Находим постоянную

$$S_0 = \gamma_2 x_1 + 2,00 \gamma_1 - S_1, \quad (3)$$

и

$$y_2 = S_2 + S_0 - \gamma_2 x_2, \quad (4)$$

определяем величину

$$x_3 = \lg (10^{x_1} + 10^{x_2}), \quad (5)$$

согласно определению вычисляем

$$\alpha_0 = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (6)$$

Сопоставление вычисленных почернений  $S_3$   
с экспериментальными

Тип фотограф. эмульсии	$\chi_z$	$\chi_z$	Инт.	Время экспо- зиции	Исходное почернение		Почернения $S_3$		
					$S_1$	$S_2$	прям.	обр.	вычисл.
УФШ	0,862	I,103	I	2 30 30	1,35	0,92	1,45	1,42	1,45
			I	2 20 60	1,17	1,13	1,42	1,37	1,41
			I	2 10 120	0,93	1,37	1,46	1,46	1,47
			I	3 30 30	1,31	0,53	1,37	1,32	1,35
			I	3 20 60	1,11	0,72	1,22	1,19	1,22
			I	3 10 120	0,88	0,95	1,18	1,13	1,18
ЭС	I,216	I,590	I	2 30 30	1,57	0,96	1,71	1,69	1,71
			I	2 20 60	1,31	1,27	1,68	1,61	1,65
			I	2 10 120	0,93	1,60	1,73	1,72	1,73
			I	3 30 30	1,59	0,45	1,62	1,60	1,65
			I	3 20 60	1,33	0,81	1,55	1,52	1,53
			I	3 10 120	0,96	1,08	1,40	1,29	1,40
Диапозит.	0,924	I,378	I	2 30 30	1,41	0,89	1,50	1,44	1,50
			I	2 20 60	1,27	1,10	1,47	1,36	1,47
			I	2 10 120	0,99	1,26	1,42	1,35	1,42
			I	3 30 30	1,45	0,52	1,47	1,43	1,48
			I	3 20 60	1,28	0,69	1,37	1,28	1,36
			I	3 10 120	1,04	0,89	1,27	1,13	1,25
Спектр. тип I	I,033	I,345	I	2 30 30	1,53	1,00	1,64	1,60	1,65
			I	2 20 60	1,31	1,25	1,59	1,52	1,59
			I	2 10 120	1,06	1,50	1,62	1,59	1,64
			I	3 30 30	1,53	0,54	1,55	1,54	1,57
			I	3 20 60	1,35	0,77	1,46	1,40	1,46
			I	3 10 120	1,07	1,04	1,38	1,28	1,36
Спектр. тип II	0,805	I,000	I	2 30 30	1,29	0,94	1,40	1,40	1,40
			I	2 20 60	1,16	1,17	1,42	1,39	1,41
			I	2 10 120	0,93	1,43	1,48	1,49	1,50
			I	3 30 30	1,32	0,59	1,37	1,37	1,36
			I	3 20 60	1,15	0,81	1,28	1,26	1,27
			I	3 10 120	0,91	1,03	1,21	1,19	1,22

В соответствии с (I) при  $n = 2$  находим

$$y_3 = \frac{1}{a_0} \lg \frac{10^{\chi_1 + a_0 y_1} + 10^{\chi_2 + a_0 y_2}}{10^{\chi_3}} \quad (7)$$

Определяем, наконец,  $S_3$

$$S_3 = \chi_2 \chi_3 + \chi_1 y_3 - S_0 \quad (8)$$

Вся работа производилась в области нормальных почернений по линиям ртути 2893,59 и 2925,41 А. При построении характеристических кривых оказалось, что кривые для фотопластинок "спектральные тип 3" (рис. I) не имеют четко выраженного прямолинейного участка, вследствие чего им нельзя приписать определенного зна-

чения величины  $\alpha_0$ . Поэтому последующая работа с ними не проводилась. Исходные данные, экспериментальные и вычисленные величины  $S_3$  для остальных типов эмульсии приведены в таблице.

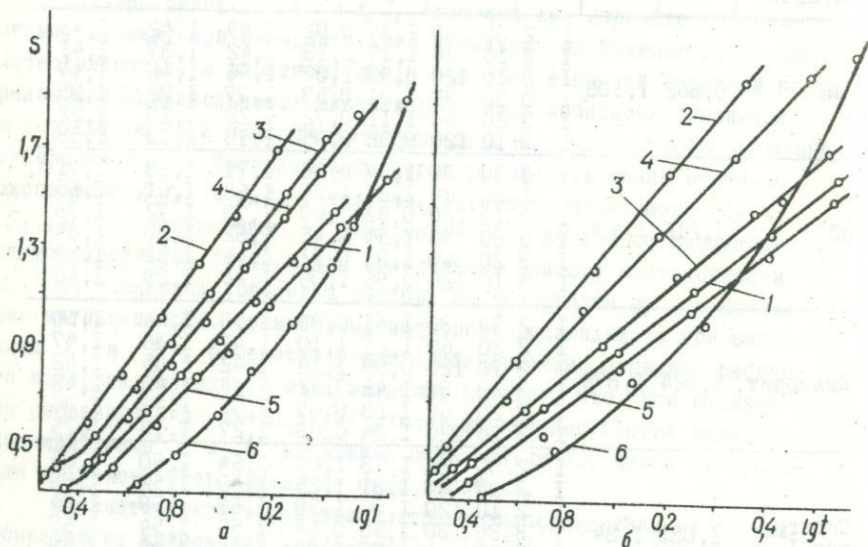


Рис. 1. Характеристические кривые по изменению времени (а) и интенсивности (б) для фотопластинок:

1 - УФС; 2 - ЭС; 3 - диапозитивные; 4 - спектральные тип I; 5 - тип 2; 6 - тип 3.

Из таблицы видно, что для всех пяти типов эмульсий вычисленные почернения  $S_3$  практически совпадают с экспериментальными, полученными при прямой суперпозиции. Тем самым экспериментально подтверждается универсальный характер закономерности (I), значение которой заключается в утверждении в качестве меры фотохимического действия величины  $I^{\alpha_0} t$ . Формула (I) открывает возможность определения интегральной интенсивности для экспозиционной развертки любого типа. Целесообразность же применения самой развертки для этой цели следует как из вида аддитивной меры фотохимического действия, отличной от меры экспозиции  $I t$ , так и из различия в величинах почернений  $S_3$ , полученных при прямой и обратных суперпозициях. Для всех эмульсий при обратной суперпозиции почернение всегда имеет меньшую величину, причем разница в почернениях может

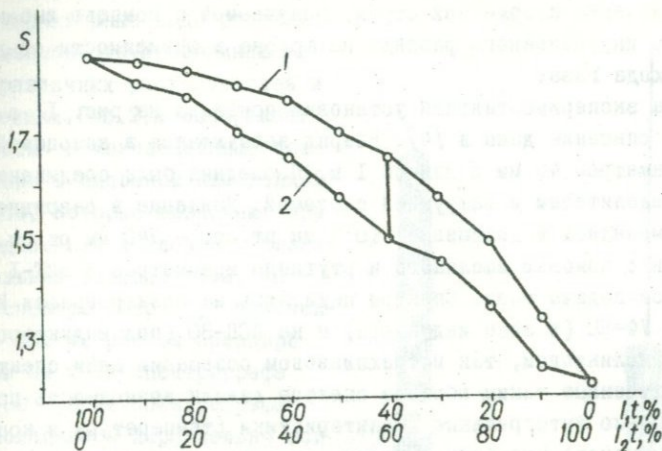


Рис. 2. Зависимость почернения от экспозиции для прямой (1) и обратной (2) суперпозиций при  $I_1 = 100,0$ ,  $I_2 = 6,76$ .

достигать величины  $\Delta S = 0,16$ , как это для пластинок "спектральные тип I" показано на рис. 2. В реальных источниках излучение нестационарно, и это приводит к неконтролируемому искажению интегральной интенсивности, истинная величина которой может быть получена только посредством дискретной экспозиционной временной развертки.

#### Л и т е р а т у р а

1. Северин Э.Н., Павлухина А.В. — В кн.: Современные методы хим. технологии и контроля производства. Ростов-на-Дону, 1968.
2. Северин Э.Н. — Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т.9.
3. Webb J.H., Evans C.H. — JOSA, vol.26.
4. Картужанский А.Л., Мейкляр П.В. — ЖТФ, 1951, т.21.
5. Чибисов К.В. Теория фотографических процессов, т.1. М., Кинофотоиздат, 1935.

### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА В АРГОНЕ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Б.А.Безух, Д.К.Скутов

В ряде работ рассматриваются возможности высокочастотного разряда при атмосферном давлении для применения его к эмиссионной спектроскопии и спектральному анализу [1-3]. Это объясняется целым рядом специфических свойств и преимуществ высокочастотного индукционного разряда перед другими источниками возбуждения.

В настоящем исследовании проводилось изучение спектров и характера свечения плазменной струи, получаемой с помощью высокочастотного индукционного разряда на аргоне в зависимости от давления и расхода газа.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1, а ее подробное описание дано в [4]. Разряд возбуждался в кварцевой трубке диаметром 40 мм и длиной 1 м. Последняя была соединена с газораспределителем и вакуумной системой. Давление в разрядной трубке изменялось в диапазоне  $10^{-2}$  мм рт.ст. - 740 мм рт.ст. и измерялось с помощью масляного и ртутного манометров и ВИГ-1 при непрерывной подаче газа. Спектры снимались на спектрографах ИСП-51 с камерой УФ-90 (в зоне индуктора) и на ИСП-30 (под индуктором) как при однолинзовом, так и трехлинзовом освещении щели спектрографа. Полученные таким образом спектры давали возможность получать не только интегральные характеристики (температуру и концентрацию электронов) плазменной струи, но и их локальные значения. Это достигалось посредством численного интегрального пересчета

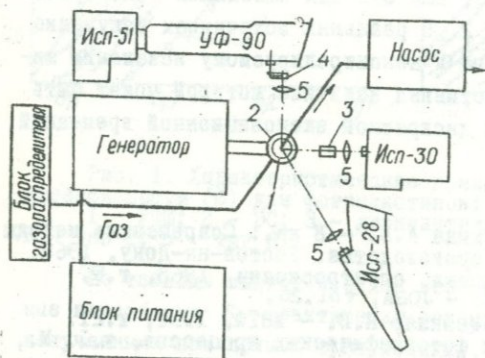


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 - кварцевая трубка; 2 - индуктор; 3, 4 - переключательные системы; 5 - конденсатор линзовый.

распределения интенсивности на машине "Минск-22". Мощность, подводимая к разряду при пониженных давлениях, изменялась в пределах 1,5-2 квт. Спектры обрабатывались на микрофотометре МФ-4.

При изменении расхода газа через разрядный объем в указанном диапазоне давлений изменялся не только вид спектров излучения плазменной струи, но и общий характер свечения струи.

На рис. 2 показаны некоторые характерные виды свечения плазменной струи, возникающие при различных расходах газа и давлениях. Рис. 2, а изображает "страты" - ионизационные возмущения в сплошном плазменном столбе, которые возникают при определенном давлении и незначительном расходе газа. Анализ спектра "страт", полученного при их резком проецировании на щель спектрографа ИСП-30 (щель спектрографа располагалась параллельно оси разрядной трубки), показывает, что интенсивность линий нейтральных атомов аргона практически не меняется вдоль оси трубки, а интенсивность линий ионов аргона первой кратности сильно изменяется вдоль этого же направления: она максимальна в темных зонах и минимальна в более ярких зонах (самых "стратах").

При увеличении давления до 100 мм рт.ст. возникает разряд, который содержит типичный  $E$ -разряд (в виде шнура диаметром 5 мм и длиной 60 см) над индуктором и  $H$ -разряд в зоне индуктора (рис. 2, б).

Для того чтобы говорить о возможностях данного разряда при пониженных давлениях в спектроскопии и спектральном анализе, надо иметь ясное представление о тех характеристиках и свойствах, которые присущи плазме в.ч. разряда. Это прежде всего температура плазмы и концентрация заряженных частиц в ней. Несомненный интерес представляют локальные значения этих параметров, так как они дают наиболее полную характеристику этому источнику.

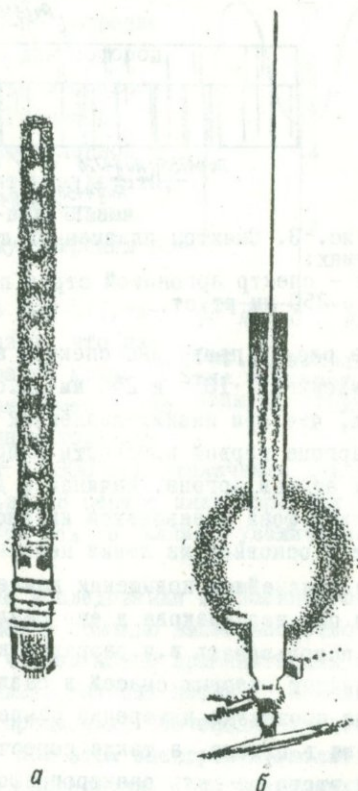


Рис. 2. Характерные виды свечения высокочастотной плазменной струи при различных давлениях: а - режим "страт"; б - в.ч. разряд при наличии  $E$ - и  $H$ -разрядов.

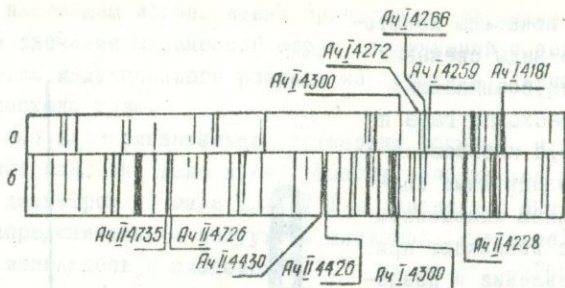


Рис. 3. Спектры плазменной аргонной струи при различных давлениях:

а - спектр аргонной струи при  $P = 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст.; б - при  $P = 250$  мм рт.ст.

На рис. 3 приведены спектры аргонной плазмы при двух крайних давлениях  $2 \cdot 10^{-2}$  и 250 мм рт.ст. Качественный анализ спектра показал, что при низких давлениях высвечиваются в основном линии ионов аргона первой кратности и почти отсутствуют линии нейтральных атомов аргона. Начиная с давления 20 мм рт.ст. наряду с появлением фона уменьшается интенсивность линий ионов, и спектр состоит в основном из линий нейтральных атомов аргона и CN-полос.

При дальнейшем повышении давления интенсивность фона возрастает, но она неодинакова в его различных областях спектра, что позволяет использовать в.ч.разряд в качестве источника возбуждения для различных газовых смесей в различных участках спектра.

Было проведено измерение температуры и концентрации заряженных частиц в плазме, а также пересчет их радиального распределения. Для этого на щель спектрографов ИСП-51 и ИСП-30 посредством переворачивающих систем проецировалось резкое изображение поперечного сечения плазменной струи из различных участков - между вторым и третьим витками и над индуктором. Проверка максвелловского распределения атомов по возбужденным состояниям показала, что оно выполняется, начиная с давления 250 мм рт.ст., с этого давления можно говорить о единой температуре плазмы. Для нахождения распределения  $T_e$  и  $n_e$  по радиусу разряда проверялась осесимметричность и стабильность струи во времени и пространстве. На рис. 4 показано радиальное распределение температуры для одного из давлений. Температура вычислялась тремя способами: по отношению интенсивности линии к фону, по относительной интенсивности двух линий нейтральных атомов аргона и ионов. Вероятности переходов брались из [5].

В пределах ошибок измерения температуры, даваемые различными способами, совпадают. Концентрация электронов определялась по уширению линии  $H\beta$ , необходимые константы для которой брались из [6]. В наблюдаемый контур вводилась поправка на аппаратное уширение. Расчет по формуле Саха с использованием определенной другими способами температуры дает результаты, удовлетворительно совпадающие с величинами  $n_e$ , полученными по штарковскому уширению водородной линии.

Анализ спектра, снятого вдоль оси разрядной трубки в зоне индуктора, показал, что изменение интенсивности линий аргона по длине индуктора в зависимости от давления имеет ярко выраженный характер. Над срезом индуктора интенсивность линий  $Ar I 4511$  и  $Ar I 4300$  при увеличении давления в два раза изменяется незначительно. В центре индуктора при таком же изменении давления интенсивность тех же линий увеличивается в четыре раза.

Проведенные спектроскопические исследования плазменной струи при пониженном давлении, получаемой с помощью высокочастотного индукционного разряда, показали, что ее можно применять для качественного и количественного анализа газовых потоков, используемых в различных технологических процессах. Тщательное изучение всех особенностей регистрируемых при этом спектров позволит более полно изучить физические процессы, происходящие в плазменных струях при пониженном давлении.

#### Л и т е р а т у р а

1. Greenfield S., Jones J., Berry C.T. - The Analyst, 1964, vol. 89, N 1064.
2. Брицке М.Э., Борисов В.М., Сукач Ю.С. - Заводская лаборатория, 1967, т.33, №2.
3. Гольдфарб В.М., Гойхман В.Х. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т.УШ, вып.2.
4. Безух Б.А., Скутов Д.К. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т.ХI, вып.2.
5. Olsen H.N. - JQSRT, 1963, vol.3.
6. Griem H.R. - Plasma Spectroscopy, New York, 1964.

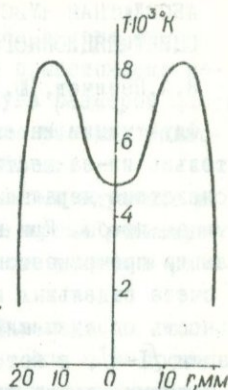


Рис.4. Распределение температуры по радиусу струи.

# АБСОЛЮТНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РЕГИСТРАЦИИ СЦИНТИЛЯЦИОННОГО МЕТОДА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Н. А. Паничев, Ю. И. Туркин

Флуктуации интенсивности спектральной линии могут возникать не только из-за нестабильности работы источника возбуждения, но и вследствие неравномерного распределения элемента по отдельным частицам пробы. При наличии такого распределения элемента сигнал от линии превращается в отдельные вспышки-импульсы. Применяя метод счета отдельных импульсов, можно существенно повысить чувствительность определений по сравнению с интегральными методами регистрации [1-4], в которых сигнал и фон регистрируется одновременно, поэтому, когда элемент сконцентрирован в небольшом числе отдельных частиц, суммарная энергия фона значительно превышает энергию отдельных вспышек, и превышения линии над фоном после окончания экспозиции не наблюдается.

Сцинтиляционный метод дает возможность зарегистрировать "мгновенные" флуктуации интенсивности линии в виде импульсов, энергия которых пропорциональна содержанию элемента в данной частице, не проводя регистрации основной части фона.

Абсолютная чувствительность регистрации метода будет определяться минимальным количеством элемента, находящегося в отдельных частицах, импульсы от которых могут быть обнаружены при данной настройке регистрирующей системы с заданной вероятностью.

В настоящей работе определялась абсолютная чувствительность регистрации для лития, стронция, бария и галлия изучением параметров импульсов, возникающих при испарении частиц, содержащих известное количество элемента в ацетилено-воздушном пламени, обладающим в отличие от других источников света наименьшим уровнем флуктуаций фона [5].

В связи с тем, что вероятность обнаружения отдельного импульса зависит от общего числа частиц, измерения проводились с одним и тем же числом частиц, приходящихся на единицу веса основы. Переменными величинами были концентрация элемента в отдельных частицах и размер частиц.

Для получения частиц заданного состава использовались бинарные сплавы типа  $MnO-SiO_2$ ,  $Li_2O-SiO_2$ ,  $SrO-SiO_2$  и т.д. с различным содержанием металла (1; 5; 10 и 20%). Седиментационным методом и с помощью набора сит были получены фракции, средний размер частиц

(диаметр) в которых составлял 3;10;25 и 44 мк. На основе кварца (квалификации "осч.") для каждого элемента было приготовлено несколько серий эталонов, отличающихся друг от друга размером частиц и содержанием элемента в отдельной частице. Число частиц, приходящихся на 1 мг основы, составляло по расчету 200 шт.

Проба вводилась в источник возбуждения способом вдувания в потоке кислорода. Расход пробы составлял 5 мг за время регистрации 100 сек. Конструкция горелки и способ вдувания описан в работе [6].

Линии элементов выделялись с помощью монохроматора на основе спектрографа ИСП-51. Приемник света - ФЭУ-64. Импульсы после усиления широкополосным усилителем регистрировались пересчетной установкой ПС-1. Кроме того, в регистрирующую часть установки входил осциллограф С-1-15, необходимый для определения основных характеристик, возникающих в источнике света импульсов и качественных визуальных определений.

Как показали измерения, шумовые импульсы за счет фона пламени и темновых токов ФЭУ имеют соизмеримую длительность и амплитуду. Импульсы от частиц, начиная с некоторого размера и концентрации в зависимости от элемента, отличаются от импульсов шума по этим параметрам. Амплитудное разделение импульсов проводилось с помощью дифференциального амплитудного дискриминатора АДД-1. Нижний порог дискриминации устанавливался таким образом, чтобы число шумовых импульсов от основы, фона пламени и темнового потока ФЭУ было минимальным.

Уравнение, характеризующее количество импульсов от частиц, необходимых для их обнаружения с заданной вероятностью на данном уровне фона, имеет следующий вид [7] :

$$N = 2,6\sqrt{N_{\phi}} \text{ при } P=0,90 \text{ и } N = 3,5\sqrt{N_{\phi}} \text{ при } P=0,95.$$

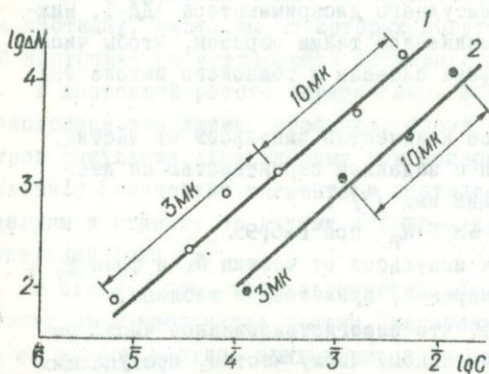
Разность  $\Delta N$  между числом импульсов от частиц  $N_n$  и фона  $N_{\phi}$ , полученная в результате 25 измерений, приведена в таблице.

Из данных таблицы следует, что зарегистрированное число импульсов не соответствует рассчитанному числу частиц, поступающих в пламя. Это объясняется потерей некоторой доли частиц в источнике возбуждения, а также потерями излучения из-за недостатков осветительной и диспергирующей систем, но в основном - соизмеримостью параметров импульсов от частиц с импульсами фона. Однако при данной настройке системы  $\Delta N$  постоянно и характеризуется приведенным в таблице коэффициентом вариации. С переходом к более

Пороговая чувствительность регистрации для различных элементов

Аналитическая линия, Å	Размер частиц, мк	Концентрация в частице		$\Delta N = N_A - N_{\Phi}$		Коэффициент вариации, %
		отн. %	абс. г	теор.	эксп.	
Li -6707,84	3	1	$4 \cdot 10^{-13}$	35	77	12
Sr -4607,33	3	20	$8 \cdot 10^{-12}$	50	96	18
Ba -5535,55	10	20	$3 \cdot 10^{-10}$	58	126	24
Ga 4172,84	10	20	$3 \cdot 10^{-10}$	70	155	15

крупным частицам (10 мк и более) и с увеличением в них концентрации элемента число зарегистрированных импульсов возрастает и начинает превосходить число введенных частиц, так что на одну частицу приходится все возрастающее число импульсов. Для частиц 3 и 10 мк увеличение числа зарегистрированных импульсов пропорционально концентрации элемента, отнесенной ко всему объему пробы, что подтверждается ходом графиков, приведенных на рисунке.



Зависимость числа зарегистрированных импульсов от концентрации элемента в пробе и размера частиц:  
1 - для лития;  
2 - для стронция.

Наличие "множественности" импульсов, приходящихся на одну частицу пробы, отмечается в работе [3]. Авторы ее объясняют это явление процессами, связанными с характером испарения отдельных частиц в плазме источника (дробление частицы, неравномерное испарение ее отдельных граней и т.д.).

Наиболее вероятным нам представляется появление "множественности" импульсов связано с наличием модуляции высокочастотными шумами ФЭУ более продолжительного импульса от частицы ( $\tau_{\text{имп}} = 10^{-3} - 10^{-2}$  сек), в результате чего пересчетное устройство регистрирует усиленные самим импульсом шумы ФЭУ.

Для выделения импульса в "чистом" виде в этом случае было осуществлено временное, с помощью  $RC$ -селектора длительности, разделение импульсов от частиц и шумов ФЭУ. Подбором элементов  $RC$ -цепи с учетом продолжительности импульса от частицы удалось полностью избавиться от эффекта "множественности" и отдельно регистрировать частицы с различной концентрацией элемента в диапазоне 10 и 25 мк.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что для определения малых концентраций элементов при условии концентрирования последних в отдельных частицах пробы сцинтиляционный метод в связи с высокой абсолютной чувствительностью регистрации является наиболее перспективным.

#### Л и т е р а т у р а

1. Райхбаум Я.Д., Малых В.Д., Лужнова М.А. - Заводская лаборатория, 1963, № 29.
2. Райхбаум Я.Д., Стахеев Ю.И. - Ж. аналит. химии, 1965, № 20.
3. Крестьянинов А.Г. и др. - Ж. прикл. спектроскопии, 1969, № 10.
4. Славный В.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1967, № 6; 7.
5. Беляев Ю.И. и др. - Ж. аналит. химии, 1968, № 23.
6. Паничев Н.А., Туркин Ю.И. - В кн.: Первичные ореолы и их использование при поисках и разведке рудных месторождений. Материалы третьей Ленинградской геохимической конференции. Л., 1969.
7. Мокроусов В.А., Гольбек Г.Р., Архипов О.А. Теоретические основы радиометрического обогащения радиоактивных руд. М., "Недра", 1968.

#### О ЗАВИСИМОСТИ ЭРОЗИИ ТИТАНО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И ИНТЕНСИВНОСТИ ДУГОВОГО И ИСКРОВОГО СПЕКТРА ОТ ПРИРОДЫ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

И.А.Грижит, Т.И.Румянцева, Ю.И.Рысьева

Аномальное изменение интенсивности линий в спектре связано с непропорциональным поступлением составляющих пробы в зону разряда, вследствие чего содержание элемента в зоне разряда значительно-

но отличается от его концентрации в анализируемом объекте [1-7]. Непропорциональное поступление элементов в зону разряда авторы работ [8-10] объясняют избирательным окислением компонентов пробы и диффузией их из глубины электрода к окисляемой поверхности. В исследованиях [11-13] аномальное поступление составляющих пробы в зону разряда связывается с диаграммой состояния сплавов жидкость - пар.

Связь поступления элементов пробы в зону разряда дуги переменного тока с диаграммой состояния твердое вещество - жидкость была установлена на бинарных неметаллических системах [14 - 19]. В работах [20-25] была установлена специфическая селективная выработка электрическими разрядами структурных составляющих различных сплавов.

Если преимущественное разрушение границ зерен и междендритных пространств можно объяснить более низкой температурой плавления их, то интенсивное разрушение карбидов невозможно объяснить только температурой плавления. Поэтому для дальнейшего изучения этого сложного явления были проведены исследования на двойных титано-никелевых сплавах (см. таблицу) с определенными структурными состояниями. В качестве таких состояний были выбраны твердые раство-

Химический состав и механические свойства образцов титано-никелевых сплавов

Концентрация никеля, вес. %	Твердость, НВ	Суммарный балл хрупкости	Характеристическая температура, °К
3,41	145	0,02	-
5,04	211	0,46	-
15,08	326	0,76	315
28,12	375	0,80	315
38,34	780	2,10	319
45,0	444	1,0	332
50,17	241	0,26	336
60,3	505	1,10	352
80,26	241	0,20	375

ры, эвтектики и интерметаллические соединения, которые были получены плавлением сплавов при соотношении компонент, соответствующим этим точкам на диаграмме состояния титан-никель [26].

Спектры сплавов регистрировали спектрографом ИСП-30 с трехлинзовой осветительной системой. Искровой генератор ИГ-3, включенный по схеме Райского, применяли в двух режимах. Режим I - емкость

конденсатора 0,01 мкф, индуктивность выключена, ток - 2,2 а. Режим II - индуктивность - 0,15 мГн, остальные параметры те же. Спектры фотографировали без обсыкивания или с предварительным обсыкиванием 30 сек, время экспозиции 40 сек. При возбуждении спектра генератором ДГ-2, ток - 4а, время предварительного обжига 40 сек, время экспозиции 35 сек. Аналитический промежуток для всех режимов 2 мм.

При дуговом разряде переменного тока была установлена зависимость почернения спектра от температуры плавления бинарных титано-никелевых сплавов.

Для области твердых растворов (до 15% Ni ) наблюдается пропорциональная зависимость почернения спектральных линий от концентрации компонента в сплаве (рис. 1). В спектрах образцов, состоящих из эвтектик (28,12 и 60,3% Ni ) и интерметаллических соединений  $Ti_2Ni$  (38,34% Ni ),  $Ti_2Ni + TiNi$  (50,17% Ni ),  $TiNi_3$  (80,26% Ni ), происходит скачкообразное изменение почернений линий при разряде с угольным противоэлектродом (рис. 1, кривая 1 и 2).

Спектр эвтектического сплава (28,12% Ni ) показывает значительный рост почернения линий титана и никеля. Рост почернения линий титана наблюдается даже при уменьшении его концентрации в сплаве. В то время как для образцов, состоящих в основном из интерметаллических соединений  $Ti_2Ni$  (38,34% Ni ) и  $TiNi$  (50,17% Ni ), наблюдается скачкообразное понижение почернений линий никеля и титана в первом случае и понижение почернений только линий никеля во втором случае.

Кривые 3 и 4 (рис. 1) показывают, как изменяются относительные почернения линий в зависимости от концентрации никеля в титановых сплавах.

При исследовании тех же сплавов в искровых разрядах были получены противоположные результаты. Спектр образца эвтектического сплава (28,12% Ni ) показал не максимальное, а минимальное почернение линий при искровом разряде ( $L = 0,15$  мг) с угольным электродом (рис. 2, кривые 3 и 4). Наоборот, в спектре образцов со структурой интерметаллических соединений  $Ti_2Ni$  (38,34% Ni ),  $Ti_2Ni + TiNi$  (50,17% Ni ),  $TiNi + TiNi_3$  (60,3% Ni ) линии титана и никеля имеют максимальное почернение. Для образца сплава, имеющего в основе интерметаллические соединения  $TiNi_3$  (80,26% Ni ) и участки эвтектики  $TiNi_3 +$  твердый раствор, на основе никеля наблюдается падение по-

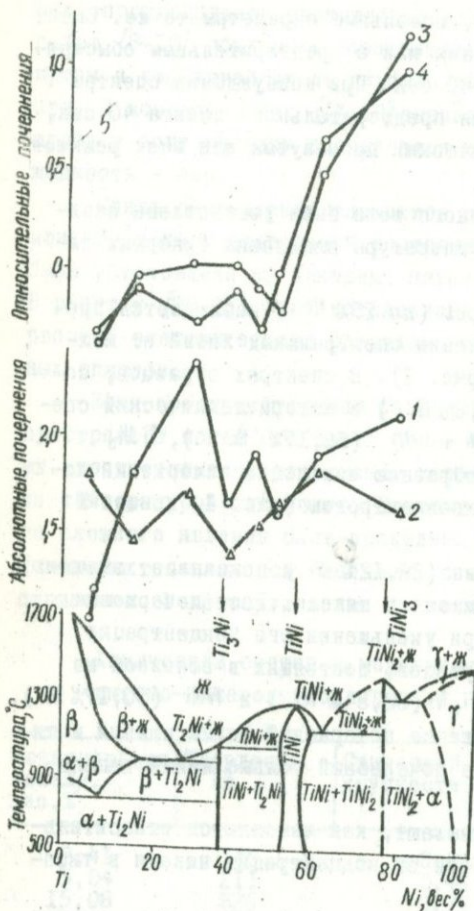


Рис. 1. Зависимость почернения линий дугового спектра от структурного состояния титано-никелевых сплавов с угольным противозлектродом без обжига: 1 - Ni 2545,9А; 2 - Ti 2572,6А.

С обжигом: 3 - Ni2545,9/Ti2572,6А с угольным противозлектродом; 4 - то же с медным противозлектродом.

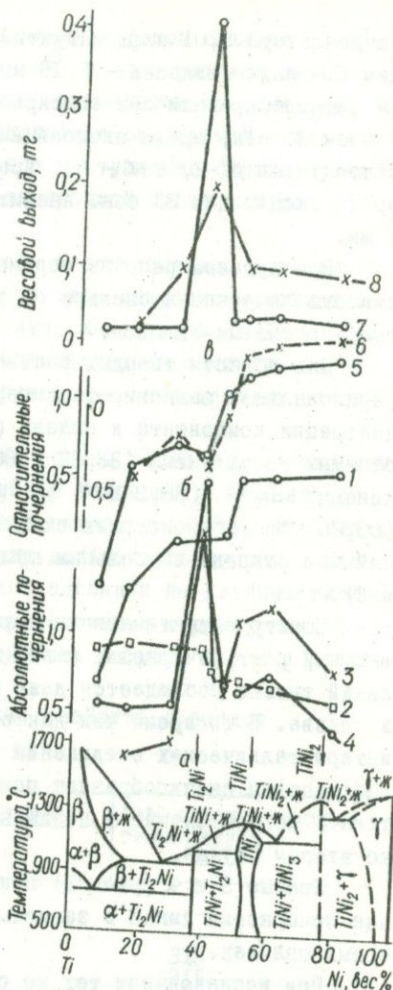


Рис. 2. Зависимость весового выхода материала образца и почернений линий искрового спектра от структурного состояния титано-никелевых сплавов (с угольным противозлектродом):

а - без обжигания в режиме I: 1 - Ni 2545,9А; 2 - Ti 2572,6А; в режиме II: 3 - Ni 2545,9А; 4 - Ti 2524,6А; б - с обжиганием в режиме I: 5 - Ni 2545,9/Ti 2572,6А; в режиме II: 6 - Ni 2545,9/Ti 2524,6А; в - ? - весовой выход в режиме II; 8 - весовой выход в режиме I.

чернений никелевых и титановых линий. Очевидно, в этом случае эвтектика сыграла основную роль в уменьшении эрозии пробы в искровом разряде.

В жестком режиме ( $L = 0$ ) абсолютные почернения линий никеля и титана не имеют таких резких изменений, как в мягком.

Кривые 5 и 6 (рис. 2) отражают зависимость между относительным почернением аналитических линий и концентрацией никеля в соответствии с диаграммой состояния.

Аномальный рост почернений линий никеля и титана для образца с интерметаллическим соединением  $Ti_2Ni$  (38,34% Ni) коррелирует с максимальным выходом материала сплава в процессе обыскривания (рис. 2, в). Весовой выход материала сплавов с различным структурным состоянием оценивался взвешиванием на аналитических весах образцов до и после обыскривания. Каждый образец подвергался обыскриванию 15-20 раз. Средняя квадратичная относительная ошибка определения составляет 15%. Разница в материальном выходе сплавов с различными структурами резко уменьшается при переходе от мягкого к жесткому искровому режиму (кривые 7 и 8, рис. 2).

При обыскривании с медным электродом уменьшается аномальное изменение почернений линий никеля (рис. 3, кривые 1 и 3) и титана (кривая 2). Почернение линии титана (кривая 4) имеет более выраженный максимум для образца с интерметаллическим соединением  $Ti_2Ni$  (38,34% Ni) в мягком режиме.

Отсутствует скачкообразное изменение относительного почернения при возбуждении спектра в жестком искровом режиме с медным противозлектродом (рис. 3, кривая 5).

Аномальный весовой выход при обыскривании с медным противозлектродом также сохраняется для образца с интерметаллическим соединением  $Ti_2Ni$  (38,34% Ni).

Таким образом, в дуговом разряде переменного тока почернение линий в спектре находится в прямой зависимости от температуры плавления сплавов в соответствии с диаграммой состояния. Очевидно, механизм эрозии в дуге переменного тока носит термический характер и определяется прочностью межатомных связей в кристаллической решетке.

Одной из важнейших характеристик прочности межатомных связей является характеристическая температура, которая может быть определена с помощью уравнения Линдемана [27]

$$\theta = 137 \sqrt{\frac{T_s d^{2/3}}{M^{1/3}}}$$

где  $T_s$  - температура плавления по абсолютной шкале;  $d$  - плотность;  $M$  - молекулярный или атомный вес, г.

Расчет значений характеристической температуры по уравнению Линдемана показывает, что с ростом температуры солидуса от 770 до 1287°C растет характеристическая температура от 315 до 375°K и, очевидно, усиливается межатомная связь в кристаллической решетке сплавов (см. таблицу).

По-видимому, величина эрозии в дуге переменного тока определяется характеристической температурой титано-никелевых сплавов и, следовательно, прочностью межатомных связей в кристаллической решетке. В искровом разряде эта закономерность нарушается. Здесь наблюдается определенная зависимость эрозии от механических прочностных характеристик титано-никелевых сплавов.

Твердость образцов была оценена в единицах твердости по Бринелю. О степени хрупкости сплавов судили по суммарному баллу хрупкости по формуле, предложенной Бернгардтом [28, 29]

$$Z_p = 0 n_0 + 1 n_1 + 2 n_2 + 3 n_3 + 4 n_4 + 5 n_5$$

где  $n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5$  -

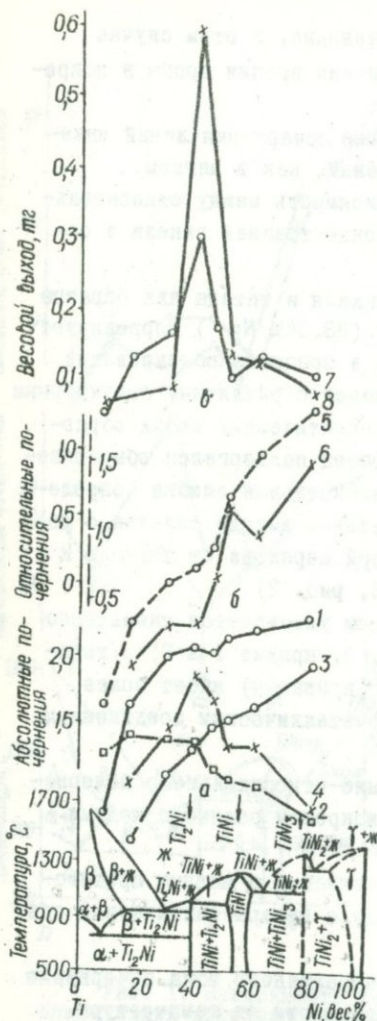


Рис. 3. Зависимость весового выхода материала образца и почернений линий искрового спектра от структурного состояния титано-никелевых сплавов (с медным электродом): а - без обжаривания в режиме I: 1 - Ni 2545, 9А; 2 - Ti 2572, 6А; в режиме II: 3 - Ni 2545, 9А; 4 - Ti 2524, 6А; б - с обжариванием в режиме I: 5 - Ni 2545, 9/Тi 2572, 6А; в режиме II: 6 - Ni 2545, 9/Тi 2524, 6А; в - 7-весовой выход в режиме I; 8 - весовой выход в режиме II.

относительное количество отпечатков от общего числа их с данным баллом хрупкости.

Образцы, структура которых в основном состояла из интерметаллических соединений  $Ti_2Ni$ , обладали более высокой хрупкостью и твердостью по сравнению с образцами, имеющими эвтектическую структуру и структуру твердых растворов (см. таблицу). Эти сплавы, характеризующиеся повышенной хрупкостью и меньшей сопротивляемостью ударно-механическим нагрузкам, более эффективно подвергались эрозии в искровом разряде, это объясняется тем, что они представляют собой интерметаллические соединения с направленными связями [30]. Как правило, интерметаллические соединения являются твердыми и очень хрупкими. Кроме того, известно, что интерметаллические соединения лишь в редких случаях характеризуются идеальным расположением атомов [31]. Избыточные вакансии увеличивают внутреннюю энергию материала, что приводит к более легкому разрушению при воздействии внешних сил.

Мера прочности межатомной связи в интерметаллических соединениях  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$ ,  $TiNi_3$  была оценена определением объема  $\Omega$ , приходящегося на один атом. Атомный радиус был определен, исходя из выражения [31].

Прочность межатомной связи в той кристаллической решетке больше, где меньше объем  $\Omega$ , приходящийся на один атом и меньше атомный радиус  $r_0$ . Проведенные расчеты атомных объемов и атомных радиусов изучаемых интерметаллических соединений показывают, что прочность межатомной связи  $Ti_2Ni$  ( $\Omega = 15$ ;  $r_0 = 1,5$ ) самая низкая по сравнению с интерметаллическими соединениями  $TiNi$  ( $\Omega = 13,2$ ;  $r_0 = 1,47$ ) и  $TiNi_3$  ( $\Omega = 11,7$ ;  $r_0 = 1,42$ ), чем и объясняется более эффективное эрозионное разрушение искровыми разрядами сплавов с интерметаллической основой  $Ti_2Ni$ .

В сплавах типа твердого раствора твердость и прочность изменяется в зависимости от величины атомного радиуса и концентрации этого вещества в растворе. Повышение прочности происходит от того, что возникающие вокруг растворенного атома локальные поля напряжений оказывают сопротивление распространению дислокаций. Накопляющиеся внутри металла дислокации оказывают сопротивление скольжению по смежным плоскостям — сплав упрочняется [30].

Характерной чертой металлов, в которых атомы связаны металлической связью, является вязкость — способность к поглощению механической энергии. Чем больше пластическая деформация перед раз-

решением, тем больше на них расходуется энергии [3]. Рассмотренными свойствами обладают исследованные титано-никелевые сплавы.

Титановые сплавы типа твердых растворов имеют относительно высокую вязкость и поддаются меньшему эрозионному разрушению искровыми разрядами, чем хрупкие сплавы с интерметаллическими соединениями. Опыты показали, что эрозия в искровом разряде связана не только с тепловыми, но и с механическими характеристиками исследуемых сплавов. Такими характеристиками, которые коррелируют с эрозией титано-никелевых сплавов в искровых разрядах, оказались твердость и соответственно хрупкость сплавов. Это связано с тем, что плотность тока в искровом канале достигает  $10^5 - 10^6$  а/мм<sup>2</sup>. При этом в нем развиваются очень высокие давления и большие электродинамические силы. Под действием этих сил происходит концентрированный механический удар, который отрывает частицу раньше, чем произойдет плавление металла. В то же время отрыв частицы металла наступает тогда, когда эти силы превышают силы межатомной связи.

Таким образом, проведенные исследования приводят к выводу, что в дуге переменного тока механизм эрозии носит электротермический характер, в то время как в высоковольтном искровом разряде эрозия протекает также за счет электромеханического разрушения структурных составляющих, особенно хрупких. Следовательно, ранее установленная селективная выработка различных сплавов спектральными источниками света объясняется различной электрической эрозией структурных составляющих. Эрозия, как показали исследования, определяется прочностью структурных составляющих и, очевидно, межатомными связями в кристаллической решетке.

#### Л и т е р а т у р а

1. Winter H.L.S.F. - Metallkunde, 1937, Bd. 29, n. 10.
2. Стриганов А.Р. - ДАН СССР, 1941, № 5.
3. Прокофьев В.К. - ЖТФ, 1944, вып. 12, № 14.
4. Прокофьев В.К. - Изв. АН СССР, серия физ., 1945, т.9, № 6.
5. Прокофьев В.К. - Изв. АН СССР, серия физ., 1947, т.11, № 3.
6. Рудневский Н.К., Обухова Е.С. - Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Изд-во Львовского ун-та, 1958; Рудневский Н.К., Дряхлов А.И. Там же.
7. Рудневский Н.К., Калинин Ю.С. - Труды по химии и химической технологии, вып. 2. Изд-во Горьковского ун-та, 1960.
8. Филимонов Л.Н. - Изв. АН СССР, серия физ., 1948, т.12, № 4.
9. Филимонов Л.Н. - Заводская лаборатория, 1948, т.15, № 8; 1949, т.15, № 10.
10. Куделя Е.С. - Изв. АН СССР, серия физ., 1955, т.19, № 1.

- II. Mäder H., Poetzelberger R. - Spectrochimica Acta, 1939, Bd. 1, N.3.
12. Филимонов Л.Н. - Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т.2. Изд-во Львовского ун-та, 1958.
13. Макулов Н.А. Спектральный анализ в цветной металлургии. М., "Металлургиздат", 1960.
14. Шаврин А.М., Зотин М.А. - Изв. АН СССР, серия физ., 1959, т.23.
15. Зотин М.А., Шаврин А.М. - Ученые записки Пермского ун-та, т.19, 1961.
16. Павлюченко М.М., Дубовик К.В. - Ж. аналит. химии, 1963, вып. 12, № 18.
17. Павлюченко М.М., Дубовик К.В. - ДАН СССР, 1963, т.149, № 5.
18. Дубовик К.В., Павлюченко М.М.-Ж. аналит. химии, 1963, вып. 11, № 20.
19. Пролесковский Ю.А., Акулович В.М. - Изв. Сибирского отделения АН СССР, 1967, вып. 4, № 9; Акулович В.М., Пролесковский Ю.А., Дубовик К.В. Там же.
20. Грикит И.А. - Заводская лаборатория, 1957, т.23, № II.
21. Грикит И.А. - Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т.П. Изд-во Львовского ун-та, 1958.
22. Грикит И.А. Физика металлов и металловедение, 1964, вып.2, № 18.
23. Грикит И.А., Галушко Е.Г., Чернышова С.П. - Заводская лаборатория, 1966, т.32, № 4.
24. Грикит И.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1966, вып.3, № 5.
25. Грикит И.А., Галушко Е.Г., Чернышова С.П. - Ж. прикл. спектроскопии, 1967, вып. 2, № 7.
26. Молчанова Е.К. Атлас диаграмм состояния титановых сплавов. М., "Машиностроение", 1964.
27. Глазова В.В. Легирование титана. М., "Металлургия", 1966.
28. Bernhardt F.O.Z. - Metallkunde, 1941, Bd. 33, N. 3.
29. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов. М., "Металлургиздат", 1962.
30. Смит М. Основы физики металлов. М., "Металлургиздат", 1959.
31. Кан Р. - Физическое металловедение, вып.1. "Мир", 1967; вып.3, 1968.
32. Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. Гостехиздат, М., 1964.

## К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО ПАРАМЕТРА ПРИ ФОТОГРАФИЧЕСКОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

Л.М.Файнберг, К.И.Таганов

Количественный анализ в эмиссионной спектроскопии основывается на концентрационных зависимостях интенсивностей или почернений ограниченной центральной зоны спектральных линий, измеряемых при постоянной ширине щели микрофотометра. Но для многих аналитических

задач особенности спектров затрудняют использование интенсивности линии как меры концентрации элементов. В ряде случаев лучшие результаты могут быть получены с применением других аналитических параметров, отражающих "концентрационную деформацию" контура.

Наряду с фотометрической шириной [1,2] хорошие результаты дает применение эффективной ширины спектральных линий. За эффективную ширину ( $\delta$ ) принята ширина щели микрофотометра, выставленной на аналитическую линию, которая обеспечивает пропускание заранее установленного по величине постоянного светового потока [3,4]. Градуировочный график строится в координатах: логарифм отношения эффективной ширины линии определяемого элемента к эффективной ширине линии сравнения - логарифм концентрации элемента. Форма градуировочной кривой зависит от величины основной ширины щели ( $\delta_0$ ) - ширины щели для прозрачного участка фотопластинки. Пропускание равно отношению основной и эффективной ширины. Величина основной ширины определяет значение постоянного светового потока, а соответственно почернения  $S_0$ .

Оптимальная величина основной ширины щели, при которой может быть получен прямолинейный график аналитической зависимости с максимальной концентрационной чувствительностью и наименьшим разбросом точек, выбирается в зависимости от интенсивности и контура линий.

На рис. 1 схематично представлены контуры линии никеля 243,7 нм спектра магнитного сплава для дуги переменного тока и линии алюминия 305,7 нм для алюминиевой бронзы при возбуждении спектра импульсным источником света 2. Первая линия имеет резкий профиль, вторая - размытая с более плоским максимумом. Количественно это можно охарактеризовать отношением интегральной интенсивности линии к ее максимальному значению. Это соотношение для второй линии в два раза больше, чем для первой.

Изменение величины постоянного светового потока по-разному влияет на ход градуировочных графиков для различных типов аналитических линий. На рис. 2 приведены градуировочные графики по линиям никеля и алюминия, построенные при различной основной ширине щели микрофотометра и, следовательно, при различных значениях  $S_0$ . Как видно из рис. 1 и 2, для резких линий, характеризующихся меньшим значением отношения интегральной интенсивности линии к ее интенсивности в максимуме, следует выбирать меньшую основную ши-

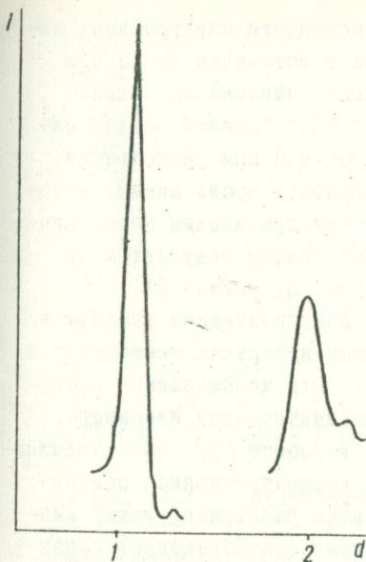


Рис. 1. Схема контуров спектральных линий различных типов.

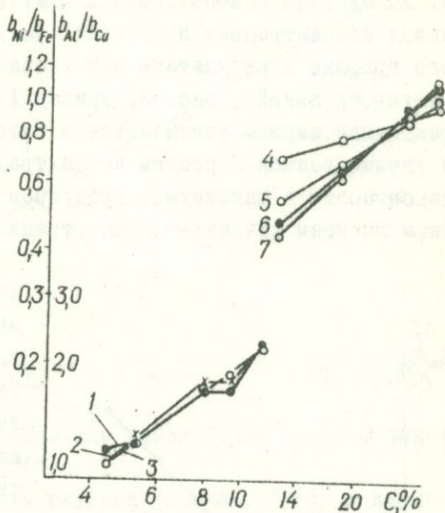


Рис. 2. Аналитические графики для определения алюминия в бронзах (1-3) и никеля в магнитных сплавах (4-7) при различной величине основной ширины щели микрофотометра:

1 -  $\delta_0 = 0,06$  мм ( $S_0 = 1,30$ );  
 2 -  $\delta_0 = 0,11$  мм ( $S_0 = 1,00$ ); 3 -  
 $\delta_0 = 0,20$  мм ( $S_0 = 0,70$ ); 4 -  
 $\delta_0 = 0,03$  мм ( $S_0 = 0,40$ ); 5 -  $\delta_0 =$   
 $= 0,06$  мм ( $S_0 = 0,70$ ); 6 -  $\delta_0 =$   
 $= 0,09$  мм ( $S_0 = 1,00$ ); 7 -  $\delta_0 =$   
 $= 0,17$  мм ( $S_0 = 1,30$ ).

рину, что приводит к увеличению концентрационной чувствительности, при этом в измерениях не участвует весь контур линии. При использовании аналитических линий с более пологим и плавным профилем, а также реабсорбированных линий лучшие результаты получаются с увеличением ширины щели, т.е. при меньшем постоянном почернении. В этом случае в создании фотометрического эффекта участвует весь контур спектральной линии.

Способ измерения эффективной ширины спектральных линий учитывает изменение почернения и одновременно расширение фотографического изображения. Благодаря этому диапазон концентраций, определяемых с использованием эффективной ширины в качестве аналитического параметра, может быть значительно расширен по сравнению с

концентрационными зависимостями по интенсивности спектральных линий. Вследствие самопоглощения излучения в источнике света при больших концентрациях происходит уменьшение наклона аналитического графика в результате естественного хода "кривой роста" интенсивности линий (рис. 3, кривая 1). Так как при регистрации эффективной ширины учитывается и интенсивность краев линии, которая увеличивается с ростом концентрации при достижении насыщения интенсивности в максимуме, градуировочный график получается линейным во всем диапазоне концентраций (рис. 3, кривая 2).

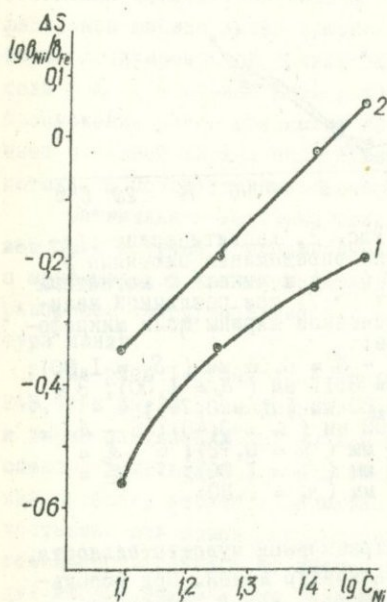


Рис. 3. Аналитические графики для определения никеля в магнитном сплаве:

1 - по отношению эффективной ширины спектральных линий Ni 243,7 и Fe 239,9 нм; 2 - по разности поглотений тех же линий.

имеет плоский максимум, концентрационная чувствительность по фотометрической ширине недостаточна, лучшие результаты получаются по эффективной ширине линий.

Помимо указанных аналитических параметров, в качестве меры

Для проведения анализа в широком интервале концентраций могут быть использованы и другие аналитические параметры. Так, в работе [5] была установлена концентрационная зависимость по расстоянию между максимумами самообращенной линии меди для определения меди в бинарном сплаве Cu-Zn при возбуждении спектров источником света с ОКГ. Но использование этого параметра не дает достаточной точности. Лучшая воспроизводимость получается по ширине линии.

На рис. 4 представлен аналитический график для определения цинка по эффективной ширине при его содержании в сплаве от 2 до 80% - по фотометрической ширине, для этого диапазона концентраций необходимо строить два графика. В тех случаях, когда аналитическая линия реабсорбирована и

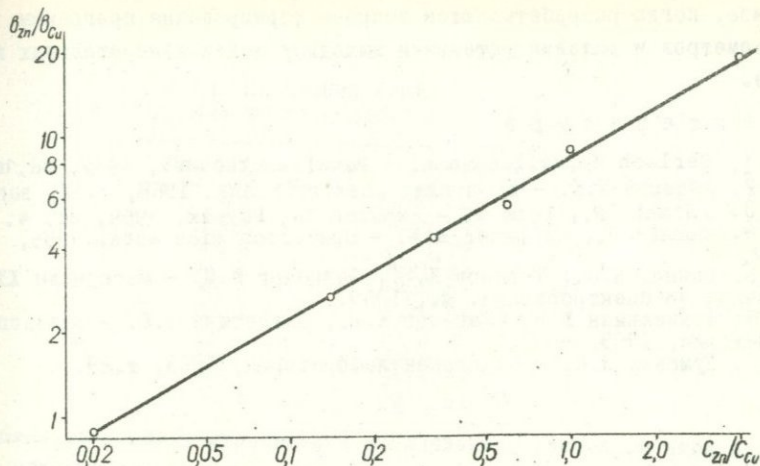


Рис. 4. Аналитический график для определения цинка в сплаве ( $Zn$  I 472,2 нм;  $Cu$  I 450,9 нм).

концентрации могут быть приняты глубина "провалов" [6] и ширина профиля линии на уровне половины высоты одного из максимумов самообращенных линий, площадь контура спектральной линии [7] и т.д. Поэтому возникает необходимость в возможности сопоставления концентрационных зависимостей для графиков, построенных в различных координатах, с целью выбора оптимального варианта. Такая сравнительная оценка может выполняться по предложенному нами способу, суть которого заключается в следующем.

В общем случае количественное определение компоненты вещества при спектральном анализе основывается на функции  $Z = f(c)$ , где  $Z$  - аналитический параметр;  $c$  - концентрация компоненты в веществе. Графики с различными параметрами можно сопоставить, если принять за меру концентрационной чувствительности величину  $\lg \alpha = \frac{\Delta Z}{\Delta c}$ , где  $\Delta Z$  - наименьшее значение в изменении аналитического параметра, регистрируемое оператором - инструментальная чувствительность прибора;  $\Delta c$  - приращение концентрации, соответствующее изменению аналитического параметра  $\Delta Z$ .

Следовательно, оптимизация в выборе аналитического параметра позволяет более эффективно использовать информацию, получаемую от спектров и может применяться при фотоэлектрическом спектральном

анализе, когда разрабатываются вопросы формирования программы квантометров и условия установки выходных щелей измерительных каналов.

### Л и т е р а т у р а

1. Gerlach W., Rollwagen W. - Metallwirtschaft, 1937, Bd.16.
2. Айдаров Т.К. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т. IX, вып. 4.
3. Intoni R., Lais A. - Annalen der Physik, 1959, Bd. 4.
4. Junkes J., Salpeter E.W. - Spectrochimica Acta, 1955, vol.7.
5. Осипов Н.К., Таганов К.И., Файнберг Л.М. - Материалы XVI совещания по спектроскопии. М., 1969.
6. Штипельман Ж.В., Таганов К.И., Давлетшин Э.Ю. - Заводская лаборатория, 1969, т.35.
7. Туманов А.К. - Заводская лаборатория, 1963, т.29.

### О НЕКОТОРЫХ ПУТЯХ РАСШИРЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МАЛОКАНАЛЬНЫХ КВАНТОМЕТРОВ

К.И.Таганов, В.Г.Травина, Л.М.Файнберг, Э.И.Шлепкина

В практике промышленного спектрального анализа получили распространение малоканальные квантометры, в которых предусматривается единая программа для определения сравнительно небольшого числа элементов (до 10-12), поэтому целесообразно изыскание методических средств и приборов, обеспечивающих расширение аналитических возможностей таких приборов, в частности увеличением области определяемых концентраций по одному измерительному каналу.

Исследования проводились на квантометре МФС-3 [1,2] применительно к анализу металлов и сплавов на медной, алюминиевой и железной основах, а также порошкообразных веществ (геологические пробы и пробы силикатной промышленности) при возбуждении спектров электрическим разрядом от генератора "Аркус" [3]. Измерительные каналы квантометра были выставлены на линии, указанные в табл. I; их выбор определялся задачей исследования: разнообразие анализируемых объектов и определяемых концентраций, а также существенное различие в массе вещества, расходуемого при регистрации спектра.

Исследования аналитических зависимостей, полученных на квантометре МФС-3 с указанными выше объектами, показали целесообразность формирования аналитической программы малоканального квантометра из

Т а б л и ц а I

Аналитические линии  
квантометра МФС-3

Элемент	Длина волны, А
Zn I	2138,56
Fe I	2599,57
Mg II	2790,79
Si I	2881,59
Mn II	2933,0
Sn I	3175,05
Cu I	3273,99
Ti II	3349,03
Mn I	3414,8
Al I	3961,51

комбинаций линий нейтральных и ионизованных атомов. В этом случае можно осуществлять контроль стабильности аналитического цикла по фикспаре линий (так, например, значение фикспары  $\frac{I_{MgII}}{I_{SiI}}$  для дуги и ее искрового режима различны), причем их принадлежность разным элементам позволяет учитывать как изменения в условиях возбуждения спектра, так и проявления нарушений в выходе компонент анализируемого вещества в плазму источника света. Коэффициент вариации, определенный по такой фикспаре, может в какой-то степени служить и мерой оценки частной методики или контрольных измерений в отношении воспроизводимости анализа.

В табл. 2 приведены значения коэффициента вариации для трех опытов, выполненных в разное время, при определении кремния и магния в алюминиевом сплаве АМГ. Из этой таблицы следует, что существует корреляция между коэффициентами вариации для фикспары и для определения кремния и магния по относительным интенсивностям линий, причем в данном случае изменение воспроизводимости для фикспары свидетельствует о вариации ошибки анализа для одной из компонент.

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициента вариации для трех опытов  
на квантометре МФС-3 по фикспаре  $\frac{I_{SiI}}{I_{MgII}}$   
и аналитическим линиям Si и Mg

№ опыта	фикспара	Измеряемые линии	
		аналитическая линия Si	аналитическая линия Mg
1	2,1	2,7	3,4
2	1,85	2,0	2,6
3	2,75	3,3	2,6

Включение в программу квантометра линий ионизованных атомов для некоторых элементов выгодно и с точки зрения расширения предела определяемых концентраций по одному измерительному каналу, так как для таких линий может повышаться чувствительность при малых количествах вещества. Опыты проводились в фотографическом варианте (спектрограф ИСП-28, спектр возбуждался дугей от генератора ДГ-I) по висмуту, свинцу, олову, цинку, натрию и кадмию для неограниченной массы вещества и для его малых дозировок, было установлено, что с малыми дозировками вещества возрастает интенсивность искровых линий (табл. 3).

Применение малых дозировок вещества оказалось также целесообразным для снижения количества анализируемого вещества в плазме источника света, что важно при определении высоких концентраций. Частные методики, сочетающие использование пробы с неограниченной массой и в малой дозировке, обеспечивают определение составляющих в интервале концентраций от тысячных до десятков процентов по одной аналитической линии в условиях нормальной концентрационной чувствительности. В области высоких содержаний с малыми дозировками, как правило, достигается повышение концентрационной чувствительности и устраняются нарушения в линейности аналитических графиков (загибы).

Т а б л и ц а 3

Интенсивности спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов  $Bi$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Zn$ ,  $Na$ ,  $Cd$  в дуге для неограниченной массы вещества ( $I_M$ ) и для малых дозировок ( $I_m$ )

Элемент	Принадлежность линии и длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивности	
			$I_M$	$I_m$
$Bi$	I 4308,52	5,55	14	6
	II 4302,14	13,06	2	4
$Pb$	I 4168,05	5,63	43	10
	II 4245,00	11,47	9	17
$Sn$	I 3655,78	5,52	34	5
	II 3351,97	11,07	8	14
$Zn$	I 3072,00	8,11	74	36
	II 2557,96	10,97	8	17
$Na$	I 3302,99	3,75	63	56
	II 3092,73	36,85	1	3
$Cd$	I 2980,63	8,10	276	80
	II 2748,58	10,28	22	54

В экспериментах малые дозировки вещества для металлов и сплавов получались с помощью контактно-искрового переноса [4], для порошкообразных веществ определялись навеской вводимой пробы в канал электрода. В некоторых опытах применялась дозировка вещества посредством ОКГ [4].

На рис. 1 и 2 представлены аналитические графики для определения кремния в сплаве АЛ-5 и силумине и меди в стеклах ТС. В не-

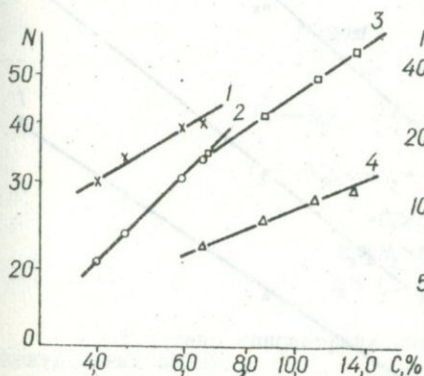


Рис. 1. Аналитические графики для определения кремния в сплаве АЛ-5 и силумине:

1; 4 - без дозировки вещества; 2; 3 - с дозировкой вещества.

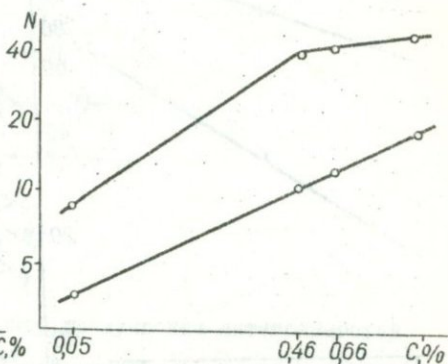


Рис. 2. Аналитические графики для определения меди в стеклах ТС:

1 - неограниченное количество пробы; 2 - ограниченное количество пробы.

которых случаях оптимизация аналитических зависимостей в области больших концентраций может достигаться и изменением режима источника света. На рис. 3 приведены аналитические графики для определения никеля в сплаве БАЖН при возбуждении спектра дугой и низковольтной искрой. При этом, как правило, наблюдается снижение коэффициента вариации. Так, например, при определении никеля в сплаве БАЖН при концентрации 5-6% для монолитных образцов и для малых дозировок он составлял соответственно 9,0 и 3,5%.

Применение малых дозровок создает возможности для устранения влияющих факторов. На рис. 4 представлены аналитические графики для определения никеля в латунях Л-90 и Л-62, где с малыми дозировками получается единая аналитическая зависимость.

При исследованиях на квантometре МФС-3 искусственное ослабление светового потока в отдельных каналах позволяло использовать

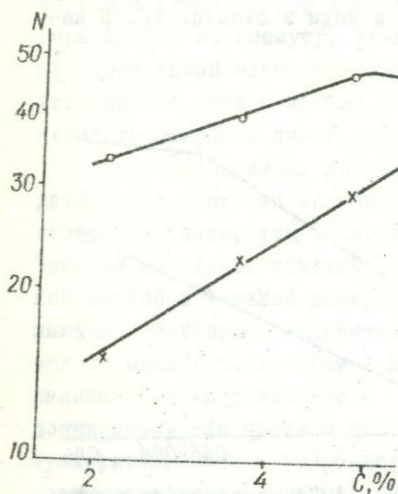


Рис. 3. Аналитические графики для определения никеля в сплаве БЖН:

1 - в режиме дуги переменного тока; 2 - в режиме низковольтной искры.

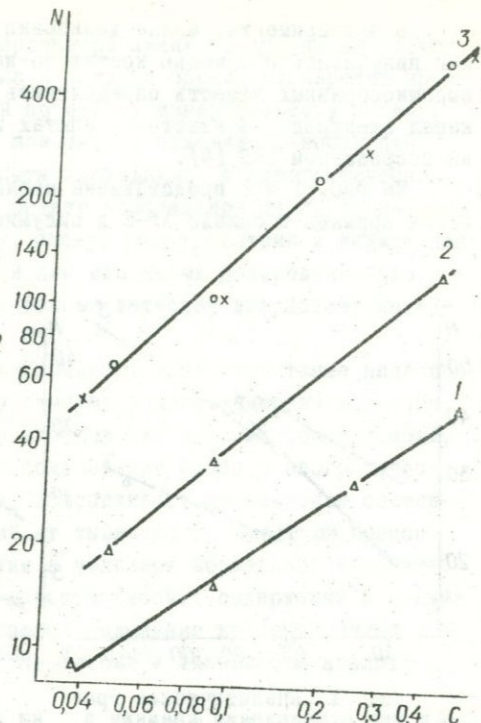


Рис. 4. Аналитические графики для определения никеля в латунях Л-90 (1) и Л-62 (2):  
1; 2 - без дозировки вещества; 3 - с дозировкой вещества.

одну и ту же линию либо как аналитическую, либо в качестве линии сравнения (опыты проводились с линией меди) - это также является одним из методических приемов, расширяющих аналитические возможности малоканальных квантометров.

Наряду с методическими исследованиями, результаты которых непосредственно приводят к расширению аналитических возможностей малоканальных квантометров, были проведены опыты по изысканию средств концентрационной градуировки интенсивностей спектральных линий по одному образцу вещества известного состава. Для этого также использовался квантометр МФС-3, и эксперименты выполнялись на основе варьирования расхода вещества в источнике света через

изменение продолжительности регистрации спектра по схеме, представленной на рис. 5.

Работа проводилась с образцами латуни Л-90 и ЛЖМц, а также с алюминиевым сплавом № 7 ВАМИ, причем аналитические зависимости устанавливались как по экспозиции, так и по относительным интен-

Градуировка по обычным эталонам      Градуировка по квазиэталонам

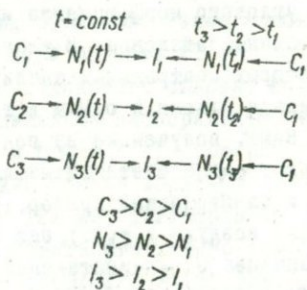


Рис. 5. Схема концентрационной градуировки интенсивностей спектральных линий:

$I$  - интенсивность спектральной линии;  $N$  - количество атомов элемента, участвующих в формировании интенсивности спектральной линии;  $C$  - концентрация элемента в пробе;  $t$  - продолжительность регистрации спектра.

Т а б л и ц а 4

Сравнительные данные контрольных опытов по определению Fe, Mg, Si и Ni в образце алюминиевого сплава № 7 ВАМИ

Fe		Mg		Si		Ni	
Э-х этал.	квази-этал.	Э-х этал.	квази-этал.	Э-х этал.	квази-этал.	Э-х этал.	квази-этал.
0,435	0,450	0,187	0,185	4,80	4,59	0,66	0,60
0,410	0,410	0,175	0,180	4,60	4,58	0,66	0,60
0,430	0,425	0,185	0,190	4,50	4,56	0,63	0,60
0,430	0,410	0,190	0,190	4,70	4,60	0,62	0,60
0,420	0,420	0,185	0,185	4,65	4,60	0,62	0,58
0,440	0,400	0,185	0,180	4,70	4,70	0,66	0,56
0,450	0,420	0,175	0,170	4,30	4,30	0,62	0,61
0,415	0,415	0,180	0,185	4,85	4,55	0,56	0,56
0,405	0,400	0,190	0,185	4,65	4,45	0,65	0,58
0,430	0,400	0,180	0,180	4,60	5,00	0,58	0,63

Примечание. Истинные значения концентраций анализируемого образца: 0,41% - Fe 0,20 - Mg 4,57 - Si 0,60% - Ni.

сивностям спектральных линий (в режиме "накопления до уровня"), в последнем случае интенсивность аналитических линий исходного эталона фиксировалась при различных напряжениях питания ФЭУ канала линии сравнения, что приводило к изменению времени накопления интенсивности линии основы до заданного уровня, а соответственно и интенсивностей линий определяемых компонент.

Анализ большого количества аналитических зависимостей в течение длительного времени показал, что спектры квазиэталонов и установленные для них концентрации устойчиво воспроизводятся даже в условиях изменения углового коэффициента или смещения аналитических графиков для обычных эталонов. В табл. 4 приводятся сравнительные данные некоторых контрольных анализов по определению железа, магния, кремния и никеля в одном и том же образце алюминиевого сплава № 7 ВАМИ, полученные за год при разных условиях работы квантометра и источника света (изменялся ток дуги и зона для отбора излучения в спектральный прибор, создавался перепад температуры окружающего воздуха и т.д.), они свидетельствуют о том, что результаты анализа по квазиэталонам не уступают по правдивости определениям, выполненным по обычным эталонам.

Таким образом, рассмотренные вопросы имеют актуальное значение при фотографической регистрации спектров, а также представляют интерес для исследований по физическим основам спектрального анализа, в частности при применении фиксгар, формируемых от разных элементов, и концентрационной градуировке интенсивностей спектральных линий при искусственном эталонировании.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ефремов Г.М. и др. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т. IX, вып. 5.
2. Орлова С.А., Трилесник И.И., Фридман М.Г. - Заводская лаборатория, 1969, т. 35, № II.
3. Вилитис О. Электронноуправляемый генератор дугоразрядов для спектрального анализа. Изд. ЛатИТИ, Рига, 1969.
4. Таганов К.И. Спектральный анализ металлов и сплавов с предварительным отбором пробы. М., "Металлургия", 1968.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ  
ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА  
В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

И.В.Матюгина, Ю.Л.Плинер, Т.В.Шихалеева

Излагаются результаты изучения условий насыщения водородом титановых сплавов в процессе травления в соляно-кислом растворе в присутствии ионов фтора для обоснованного установления основных технологических параметров получения однородного по водороду материала стандартных образцов. Ранее сообщались некоторые результаты исследований в этой области [1].

Для выбора типа титанового сплава, насыщаемого водородом, были поставлены специальные эксперименты. Исследовались  $\alpha$ -сплавы типа ВТ-1 и ОТ-4 и ( $\alpha + \beta$ ) - сплавы типа ВТ-6 и ВТ-14. В табл. I дан химический состав исследуемых сплавов. Образцы сплавов после проката длиной 120 мм, диаметром 16 мм травились в растворе соляной кислоты с добавкой фтористого аммония при температуре 50°C в течение 15; 30; 60; 120 и 180 мин.

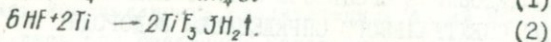
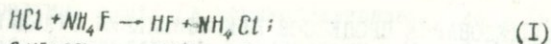
После травления и выравнивающего отжига в образцах определялась концентрация водорода спектральным методом с применением генератора низковольтных импульсов и фотоэлектрической регистрации линии водорода  $\lambda_{\text{H}}$  656,27 нм [2].

Полученные данные (табл. 2) о насыщении водородом исследуемых титановых сплавов в зависимости от продолжительности травления показывают, что степень насыщения водородом зависит от продолжительности травления только для сплава ВТ-14. Сплавы ВТ-1, ОТ-4 и ВТ-6 насыщаются водородом не более, чем до 0,010 вес.% независимо от продолжительности травления. Эти данные послужили основанием для выбора сплава ВТ-14 в качестве материала стандартных образцов для спектрального определения водорода в титановых сплавах.

Сплавы, обогащенные  $\beta$ -фазой, лучше насыщаются водородом, степень их насыщения зависит от величины и формы зерна [3].

Для получения металла с однородным зерном и равномерным распределением  $\beta$ -фазы сплав ВТ-14 перед травлением подвергается предварительному отжигу при температуре 850°C в течение трех часов.

По данным [4] взаимодействие титана с соляной кислотой в присутствии фтористого аммония может быть сведено к следующим реакциям:



Т а б л и ц а I

Химический состав исследуемых титановых сплавов

Марка сплава	Химический состав, вес. %					
	Ti	Al	Mo	Mn	V	Zr
BT-1	основа	-	-	-	-	-
OT-4	"	2,5-4,2	-	0,8-2,0	-	-
BT-6	"	5,5-6,8	-	-	3,8-4,8	-
BT-M	"	3,5-5,5	2,5-3,8	-	-	0,01-0,1

Т а б л и ц а 2

Результаты насыщения водородом титановых сплавов при взаимодействии с соляной кислотой в присутствии монов фтора

Продолжительность травления, мин	Содержание водорода, вес. %			
	BT-1	OT-4	BT-6	BT-14
0	0,002	0,002	0,002	0,002
15	0,010	0,009	0,010	0,016
30	0,009	0,010	0,010	0,026
60	0,010	0,009	0,010	0,030
120	0,010	0,010	0,010	0,040
180	0,010	0,010	0,010	0,048

Как было установлено [1], скорость взаимодействия титанового сплава BT-14 с солянокислым раствором, содержащим ионы фтора, максимальна при концентрации фтористого аммония 50-60 г/л и соляной кислоты 50-60 г/л, рост температуры рабочего раствора увеличивает скорость взаимодействия, а увеличение продолжительности травления свыше 4-5 ч приводит к снижению скорости реакции.

Сопоставление количества водорода, выделяющегося по реакции (2), с тем его количеством, которое усваивается металлом, показывает, что степень усвоения водорода не превышает 3-10%. По-видимому, выделение водорода по реакции (2) не лимитирует скорость усвоения его металлом за исключением тех случаев, когда концентрация соляной кислоты или фтористого аммония весьма мала.

Опыты по изучению процесса усвоения водорода сплавом BT-14 и диффузии его с поверхности в глубь металла проводились на об-

разцах длиной 120 мм, диаметром 16 мм, травление - в стаканах емкостью 800 мм.

В результате исследования показано, что усвоение водорода металлом увеличивается с ростом концентрации соляной кислоты в растворе до 23 г/л. При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты в растворе скорость окклюзии водорода остается постоянной. Добавки фтористого аммония в раствор увеличивает окклюзию водорода сплавом ВТ-14 до концентрации 20 г/л, дальнейшее увеличение концентраций фтористого аммония на насыщение водородом не влияет. С повышением температуры раствора окклюзия водорода титаном линейно увеличивается.

По данным [5], если зависимость окклюзии водорода титаном от времени описывается параболической кривой, то стадией, лимитирующей этот процесс, является диффузия водорода с поверхности в глубь образца. Временная зависимость скорости насыщения водородом сплава ВТ-14, полученная в настоящей работе и показанная на рис. 1, подтверждает диффузионный режим этого процесса.

Несмотря на то, что водород в титане диффундирует с относительно большими скоростями [6], протекание процесса насыщения в режиме внутренней диффузии может вызвать наличие неравномерности его распределения в объеме образца, что недопустимо для использования такого материала в качестве стандартных образцов без дополнительной обработки. Исследование распределения водорода по сечению образца после травления подтвердило это предположение (рис. 2, кривая 1). В связи с этим образцы титана после насыщения необходимо подвергать дополнительному стабилизирующему отжигу в течение 100 ч при температуре 500<sup>0</sup>С, обеспечивающей максимальную скорость диффузии [6]. Из рис. 2 (кривая 2) видно, что после стабилизирующего отжига наблюдается равномерное распределение водорода по всему объему образца. Поскольку в поверхностном слое образца толщиной в 1 мм и после стабилизирующего отжига содержание водорода остается несколько повышенным, поверхностный слой рекомендуется снять на глубину в 1 мм. Таким образом, в результате проведенных исследований разработана следующая технология приготовления материала стандартных образцов для спектрального определения водорода в титановых сплавах.

Слиток сплава ВТ-14 весом 500 кг с исходным содержанием водорода 0,002 вес.% выплавляется двойным переплавом в дуговой вакуумной печи с расходуемым электродом. Для стандартных образ-

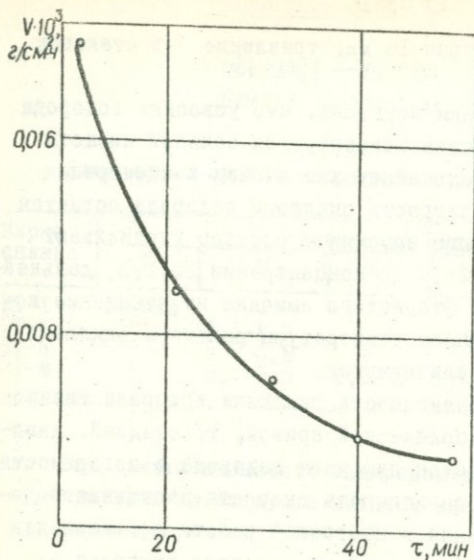


Рис. 1. Зависимость скорости насыщения водородом от продолжительности травления сплава BT-14.

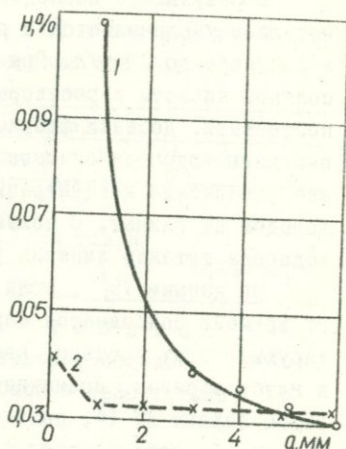


Рис. 2. Распределение водорода по сечению образца после травления без стабилизирующего отжига (1) и после стабилизирующего отжига (2).

цов используется более однородная донная половина слитка. Металл проковывается на заготовки, катается на круглый пруток диаметром 16 мм и разрезается на образцы длиной 120 мм. Затем образцы загружаются в специальные корзины (каждый в отдельную ячейку) и подвергаются предварительному отжигу при температуре 850°C в течение трех часов для получения равномерной структуры. После отжига образцы обтачиваются, загружаются в отдельные ячейки специальных корзин и травятся в солянокислом растворе в присутствии ионов фтора. Концентрация соляной кислоты в растворе 23 г/л, концентрация фтористого аммония 20 г/л, температура рабочего раствора 50°C. Получение заданной концентрации водорода регулируется продолжительностью травления металла.

Насыщенные водородом образцы подвергаются стабилизирующему отжигу при температуре 500°C в течение 100 ч, затем обтачиваются. Разработанная технология позволяет насыщать водородом неограниченное количество металла.

Несмотря на выполнение указанных выше технологических параметров, в готовом материале стандартных образцов, насыщенных водородом, может иметь место некоторая остаточная неоднородность распределения водорода как в объеме партии образцов одной концентрации, так и в объеме одного образца.

Эта неоднородность обусловлена как неравномерностью величин зерна и распределения  $\beta$ -фазы в металле, так и некоторым различием в скорости протекания поверхностно-адсорбционных и диффузионных процессов в разных участках металла при насыщении его водородом в стабилизирующем отжиге.

По характеру своего действия на точность результатов спектрального определения водорода при применении полученных указанным способом стандартных образцов неоднородность в данном случае можно разделить на местную, обусловленную неравномерностью распределения водорода внутри одного стандартного образца и неоднородность от образца к образцу внутри партии одной концентрации. Местная неоднородность может привести при применении стандартных образцов к случайным погрешностям результатов спектрального анализа. Неоднородность распределения водорода от образца к образцу приведет к систематическим погрешностям результатов анализа.

Для исследования неоднородности в объеме одного образца сравниваются концентрация водорода на концах и в середине образца со средней концентрацией водорода в образце, и полученные систематические отклонения сопоставляются с точностью применяемого метода.

Оценка неоднородности распределения водорода во всем материале стандартных образцов одной концентрации производится сопоставлением среднего результата многократных анализов одного типичного образца со средним результатом однократных анализов каждого образца [7].

После получения удовлетворительных данных по исследованию однородности распределения водорода материал стандартных образцов рассылается в пять-шесть организаций для определения водорода методами вакуумной экстракции, изотопного разбавления и др.

Пользуясь разработанной технологией, ВНИИСО совместно с заводом выпустил 240 и готовит к выпуску одновременно 400 комплектов стандартных образцов для спектрального определения водорода в титановых сплавах.

## Л и т е р а т у р а

1. Матюгина И.В. и др. - Труды ВНИИСО, вып. У. М., "Металлургия", 1970.
2. Коваленко Т.В. - Заводская лаборатория, 1959, № 12.
3. Ливанов В.А. и др. Водород в титане. М., "Металлургия", 1962.
4. Straumanis M.F., Chen P.C. - J. of Electrochemical Society, 1951, vol. 98, N 6.
5. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М., "Металлургия", 1967.
6. Wasilewski R.I., Kehl G.L. - Metallurgia, 1954, vol.50, N 301.
7. Шаевич А.Б. - Заводская лаборатория, 1953, № 10.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

А.Н.Лахтарь, Э.В.Савчукова

На полный анализ примесей элементов высоколегированной стали химическим методом затрачивается значительное время, к тому же определение некоторых из них представляет большие трудности.

Методики, имеющиеся в литературе, и указанные в паспортах к стандартным эталонам для определения высоких концентраций легирующих элементов, не обеспечивают требуемую точность определений [1-5].

Эксперименты, поставленные нами, показали, что определение хрома (3-17%), никеля (9-17%), вольфрама (3-20%), кобальта (2-25%) молибдена (0,5-7%), ванадия (0,5-7%), марганца (0,1-20%), ниобия (0,1-1,0%) можно производить на обычной стандартной аппаратуре, имеющейся в любой спектральной лаборатории с высокой точностью при одних и тех же условиях. Эти элементы определялись в сталях марок типа P9, P18, P18K25M4, P12Ф2K8M3, ЭИ344, ЭИ448, IX18NIOT, 45Г17К3, ЭИ450, ЭИ580 и др.

Возбуждение спектров производилось с помощью искрового генератора ИГ-3, включенного по сложной схеме, при емкости разряда 0,01 мкф с выключенной индуктивностью. Рабочий промежуток в разряднике 3 мм, аналитический - 2 мм. Генератор настраивался на работу с двумя дугами в полупериод питающего тока.

Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-28 или ИСП-30 при трехлинзовой системе освещения с предварительным обесквиванием

60 сек для хромоникелевых марок стали и 90 сек для сталей, содержащих вольфрам и кобальт, и выдержкой 20 сек. Вспомогательный электрод - угольный стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус под углом  $60^{\circ}$  и рабочей площадкой 1,5 мм. Ширина осветительной щели спектрографа 0,015 мм. Спектрограммы регистрировались на фотопластинках "спектральные тип I" чувствительностью 2,8 ед. ГОСТа.

Для обработки спектрограмм применялись стандартные растворы. Плотность почернений исследуемых линий измерялась на микрофотометре МФ-2.

Для анализа исследовались аналитические пары линий, показанные в таблице.

Аналитические пары линий, применяемые для анализа

№ образца	Элемент	Длина волны, нм	Длина волны железа для сравнения, нм
1	Cr	314,746	315,42
2		279,216	279,388
3		296,173	294,357
4	Ni	301,20	300,95
5		241,614	241,79
6		239,484	239,147
7	Mn	293,98	293,69
8		281,502	282,83
9	W	239,709	239,67
10	V	306,324	306,223
11	Mo	281,615	282,88
12	Co	239,738	239,67
13	Nb	302,40	293,67
14		295,08	293,67

Построение градуировочных кривых производилось по методу трех эталонов (в координатах  $\Delta S ; \lg C$ ) с использованием стандартных эталонов 30, 27, 71, 73, 51 комплектов. К спектрам указанных комплектов эталонов поднимались спектры контрольных проб анализируемой марки стали.

Вид градуировочных кривых, построенных по 73-му комплекту стандартных эталонов, показан на рис. 1. Градуировочные кривые на никель и хром в нержавеющей сталях имеют более высокие наклоны.

Особенностью настоящей методики является правильность настройки генератора и большой обжиг. На стандартных искровых генераторах ИГ-2 и ИГ-3 два цуга более устойчиво держатся при напряжении

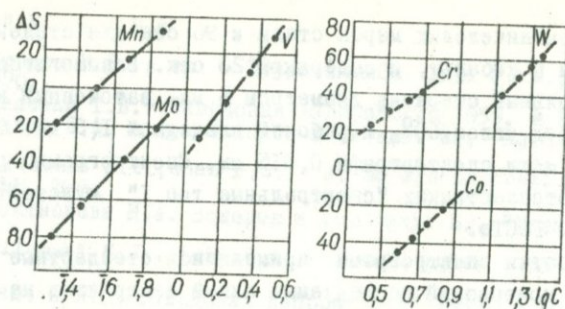


Рис. 1. Градуировочные кривые, построенные по 73-му комплекту стандартных эталонов ЛСО.

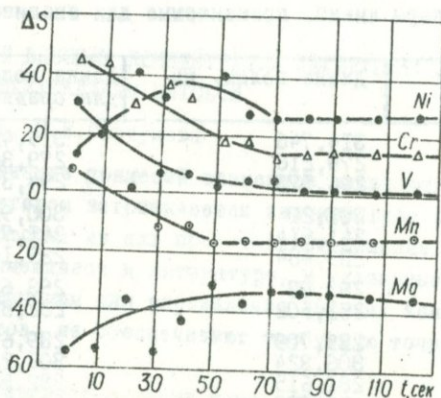


Рис. 2. Кривые обжига для хромоникелевых сталей.

в первичной цепи генератора 225–230 в и силе тока выше 3 а. При правильной настройке генератора пятна обжига получаются строго одинаковыми по цвету и размеру для данной марки стали (диаметр оплавленного центра пятна 4 мм).

Кривые обжига для хромоникелевых сталей показаны на рис. 2.

В этом режиме совершенно отсутствует концентрационная чувствительность для кремния, даже для сравнительно высоких содержаний порядка 3%. Следует иметь в виду, что данный режим не устраняет влияния структуры пробы.

Средняя квадратичная ошибка одиночного определения при трехкратном фотографировании спектра пробы составляет для хрома 1,3–1,8, никеля 2,2–2,5, молибдена 2, марганца 1,7–2,9, вольфрама 1,5–2,2, ванадия 2–4, кобальта 1,5–2,2 и ниобия 5 отн.%.  
274

## Л и т е р а т у р а

1. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. М., Гостехиздат, 1951.
2. Обухова Е.С., Рудневский Н.К.—Материалы Ш Уральского совещания по спектроскопии. М., Металлургиздат, 1962.
3. Маршак Г.И.; Сухенко К.А. — Заводская лаборатория, 1950, т.16, № 10.
4. Минц И.М. — Заводская лаборатория, 1962, № 5.
5. Филлимонов Л.Н. — Заводская лаборатория, 1963, № 8.

### ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

#### СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ОТ РЕЖИМА НИЗКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА

М.Л.Петух, А.А.Янковский

Исследовалась зависимость концентрационной чувствительности спектрального анализа с применением свободных (нелокализованных) низковольтных импульсных разрядов от их электрических режимов. Электрические режимы импульсного разряда варьировались изменением емкости от 4 до 16000 мкф и индуктивности — от 5 до 640 мкгн. Напряжение, до которого заряжалась емкость (300в), и сопротивление разрядного контура (0,1 ом) были постоянными. Применялся спектрограф ИСП-30. Спектры фотографировались на фотопластинках типа П и пленках чувствительностью 1400 ед. ГОСТа. Количество разрядов, необходимое для получения одного спектра, при различных емкостях изменялось таким образом, чтобы почернения спектральных линий находились на прямолинейном участке характеристической кривой.

Для оценки изменения концентрационной чувствительности при изменении режимов импульсного разряда изучалось изменение наклона градуировочных графиков ( $tg\varphi$ ).

На рис. 1, а показано изменение наклона градуировочных графиков при определении марганца, хрома и кремния в сталях с изменением емкости от 200 до 16000 мкф. С уменьшением емкости наклон градуировочных графиков возрастает и при  $C=200$  мкф достигает величины, получаемой в высоковольтной конденсированной искре (генератор ИГ-2). Воспроизводимость интенсивности аналитических линий в импульсном разряде хуже, чем в высоковольтной конденсированной искре. С увеличением емкости средняя ошибка воспроизводимости увеличивается.

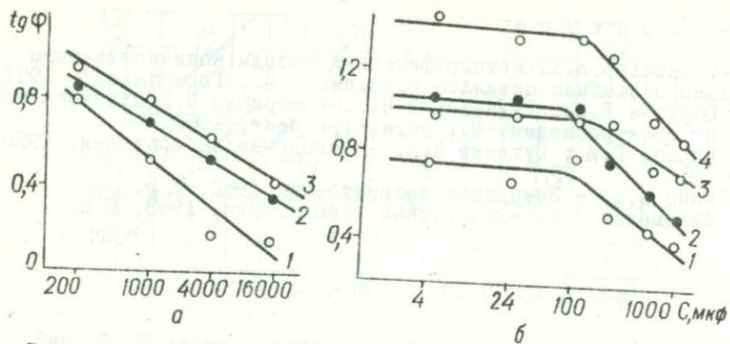


Рис. 1. Зависимость угла наклона ( $tg \varphi$ ) градуировочных графиков от величины емкости разрядного контура:  
 а - для сталей: 1 - Si I 2516, I - Fe II 2517, I A; 2 - Cr II 2677, 2 - Fe II 2684, 7 A; 3 - Mn II 2933, I - Fe I 2936, 9 A.  
 б - для алюминиевого сплава: 1 - Mn II 2593, 7 - Al I 2660, 4 A; 2 - Mg I 2779, 8 - Al I 2660, 4 A; 3 - Fe II 2599, 4 - Al I 2660, 4 A; 4 - Mg II 2928, 7 - Al I 2816, I A.

Аналогичные данные получены и для алюминиевых сплавов (рис. 1, б). С уменьшением емкости от 1000 до 100 мкф наклон градуировочных графиков возрастает, достигая такого же значения, как и в высоковольтной конденсированной искре. С дальнейшим уменьшением емкости до 4 мкф наклон графиков не изменяется. Изменение индуктивности практически не влияет на наклон градуировочных графиков.

Ухудшение воспроизводимости интенсивности спектральных линий с увеличением емкости может происходить из-за того, что в этих условиях для регистрации одного спектра используется небольшое число разрядов. С увеличением последних неравномерность поступления вещества менее заметно сказывается на воспроизводимости интенсивности спектральных линий. Кроме того, возможно, что неравномерность поступления вещества в плазму разряда возрастает с увеличением емкости.

Проведенные исследования показали, что с увеличением емкости увеличивается количество выброшенного из образца вещества, объем светящегося облака, ширина спектральных линий и их реабсорбция. Увеличение реабсорбции спектральных линий может быть одной из причин уменьшения наклона градуировочных графиков с увеличением емкости разрядного контура.

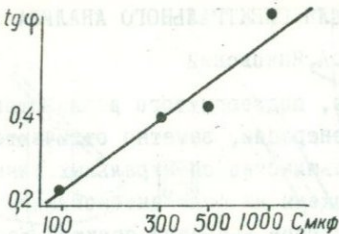


Рис. 2. Изменение наклона ( $tg\varphi$ ) градуировочного графика для определения водорода (6562,7 Å) в титане в зависимости от величины емкости разрядного контура.

В результате уменьшения наклона градуировочных графиков и ухудшения воспроизводимости интенсивности спектральных линий с увеличением емкости импульсного разряда возрастает ошибка анализа. При емкости 16000 мкф средняя относительная ошибка определения элементов в стали в 2-4 раза выше, чем при анализе с высоковольтной конденсированной искрой.

В связи с этим, по нашему мнению при обычном анализе металлов и сплавов с помощью низковольтного импульсного генератора следует применять небольшие емкости (200 мкф - для сталей и алюминиевых сплавов и 1000 мкф - для медных сплавов).

При определении водорода в титане наклон градуировочного графика возрастает с увеличением емкости от 100 до 1000 мкф (рис.2), поэтому целесообразно применять емкости разрядного контура 1000-2000 мкф. По-видимому, импульсный разряд при больших емкостях имеет смысл применять в случае анализа в вакууме или при пониженных давлениях [1]. В этих условиях наблюдается устранение влияния третьих элементов на результаты анализа без применения локализации разряда [2,3].

#### Л и т е р а т у р а

1. Pfeisticker K. - Mikrochimica Acta, 1955, N 2/3.
2. Рудневский А.К., Кузнецова Т.И., Калинин Ю.С. Доклад на республиканской конференции по атомной спектроскопии и спектральному анализу. Запорожье, 1969.
3. Плащинская Р.В., Лабуда А.А., Некрашевич И.Г. - Ж. аналит. химии, 1967, № 22.

Спектры вещества, подвергнутого воздействию излучения ОКГ в режиме свободной генерации, заметно отличаются от обычных эмиссионных спектров: большинство спектральных линий диффузны, реабсорбированы и расположены на фоне интенсивного сплошного спектра. Существенное улучшение качества спектра достигается при аналогичном возбуждении анализируемого образца в условиях пониженного давления окружающей атмосферы ( $\sim 100-200$  мм рт.ст.) [1]. В то же время интенсивность спектра плазмы, возникающей при воздействии на вещество излучения ОКГ с энергией в несколько джоулей, невелика, хотя количества выбрасываемого при этом вещества было бы достаточно при полном его испарении для регистрации интенсивного спектра в обычных условиях спектрального анализа. Это связано с тем, что количество паробразной фазы, обуславливающей возникновение линейчатого спектра, составляет малую долю от всего вещества, выброшенного при воздействии излучения ОКГ на образец. Большая часть продуктов эрозии поступает в конденсированной фазе в виде более или менее крупных расплавленных и твердых частиц.

Для получения более интенсивного спектра на вещество, выброшенное под действием излучения ОКГ, воздействуют электрическим разрядом, возбуждаемым между парой электродов. При этом роль ОКГ сводится к нанесению на электроды продуктов эрозии в конденсированной фазе, которые затем сжигаются в электрическом разряде. Таким образом, удается повысить интенсивность спектра более, чем на порядок [2]. Однако и в этом случае для анализа используется малая доля вещества, выброшенного под действием излучения ОКГ. Как было установлено [2], разделение во времени процессов нанесения анализируемого вещества на электроды и сжигания его в электрическом разряде не влияет практически на результаты анализа.

Для более полного сбора выброшенного вещества применялась закрепленная на поверхности исследуемого образца угольная трубочка высотой 5 мм с наружным диаметром 5 и внутренним 4 мм [3]. Работа проводилась на установке ГСИ-1 при энергии генерации неодимового стержня около 7 дж.

На рис. 1 приведена схема установки для отбора вещества с помощью ОКГ для спектрального анализа. Излучение ОКГ фокусируется

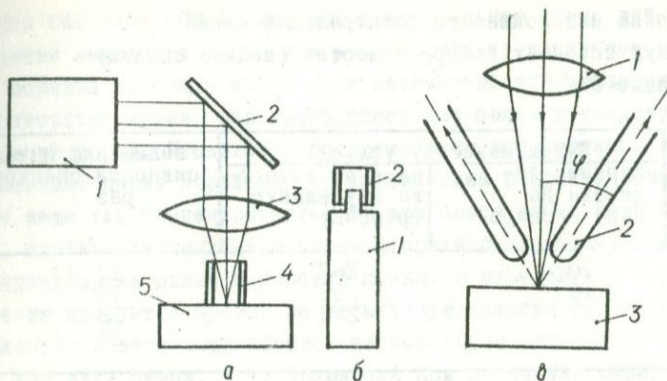


Рис. 1. Схема установки для отбора вещества с помощью ОКГ для спектрального анализа:  
 а - схема отбора вещества в угольную трубочку (1 - ОКГ; 2 - зеркало; 3 - линза; 4 - угольная трубочка; 5 - анализируемый образец); б - способ закрепления угольной трубочки 2 на электроде 1 при сжигании отобранного вещества; в - схема направленного переноса продуктов эрозии на пару угольных электродов (1 - линза; 2 - угольные электроды; 3 - анализируемый образец).

лось на образцы линзой с фокусным расстоянием 200 мм. Луч лазера направлялся вдоль оси трубочки. Вещество, выбрасываемое из образца под действием излучения ОКГ, задерживалось на ее внутренней поверхности. Затем угольная трубочка с перенесенным веществом сжигалась в дуге переменного тока.

Интенсивность спектров двойных медноцинковых сплавов и кремнистых латуней, полученная при таком способе отбора вещества, более чем на порядок ( $\sim$  в 20 раз) выше, чем в случае использования ОКГ для нанесения анализируемого вещества на пару электродов, и на 2-3 порядка выше интенсивности спектров собственного излучения факела, возникающего при поражении образца излучением ОКГ (таблица).

Преимущество отбора в трубочку по сравнению с отбором на пару электродов заключается в данном случае в том, что трубочка представляет собой более эффективный экран для продуктов эрозии, разлетающихся симметрично относительно пятна поражения, что и обеспечивает более полное использование выброшенного вещества для формирования спектра.

Сравнение интенсивности спектральных линий при двух способах отбора вещества (медные сплавы) с помощью ОКГ

Линия, А	Интенсивность, усл.ед.		Увеличение интенсивности спектра, раз
	перенос вещества на пару электродов	перенос вещества в угольную трубочку	
Cu I 2824	10	267	27
Cu I 2961	16	255	16
Zn I 3076	12	278	23
Среднее			22

После удаления угольной трубочки на поверхности ряда металлов были обнаружены металлические стаканчики, образовавшиеся из продуктов эрозии. Так, в результате 10 лазерных импульсов стаканчики были получены на образцах медных сплавов, цинка, железа. На образцах из свинца и олова стаканчики не возникали, хотя при поражении выбрасывалось гораздо больше вещества.

Изучение пространственного распределения вещества в конденсированной фазе, выброшенного при воздействии на металлы излучения ОКГ, позволило установить связь между направлением максимальной плотности продуктов эрозии относительно нормали к поверхности образца в точке поражения и теплофизическими свойствами материала [4].

На рис. 2 приведены зависимости углового положения максимума плотности выброшенного вещества  $\varphi$  и величины полуугла при вершине конуса лунки  $\varphi'$  от температуры плавления исследуемых материалов. Оба графика практически совпадают ( $\varphi \approx \varphi'$ ), поэтому можно считать, что выбрасываемое при лазерном воздействии вещество распределяется в пределах телесного угла, образующие которого являются как бы продолжением стенок лунки, а максимум плотности вещества в конденсированной фазе располагается вдоль образующих этого угла. Выпадение из общей закономерности наиболее легкоплавких металлов можно объяснить тем, что форма лунки для них заметно отличается от конической.

При расфокусировке излучения ОКГ количество выбрасываемого вещества, как правило, уменьшается. Однако перемещение образца в обе стороны относительно фокуса линзы неравнозначно: для большинства материалов при расфокусировке перемещением фокуса внутрь образца уменьшение количества продуктов эрозии происходит гораздо быстрее, чем при удалении поверхности образца за фокус.

Для ОКГ типа ГСИ-I, имеющих прямоугольную форму действующего сечения активного тела, при расфокусировке удалением поверхности образца за фокус происходит несимметричное изменение входного отверстия лунки, оно приобретает все более отчетливую прямоугольную форму. Меняется и распределение выброшенного вещества относительно пятна поражения. С увеличением расфокусировки выброшенное вещество концентрируется во все более узких центральных углах, соответствующих двум взаимно противоположным направлениям, перпендикулярным длине отверстия лунки. В этом случае картина нанесения продуктов эрозии на стеклянную пластинку, помещенную параллельно поверхности образца на некотором расстоянии от нее, имеет вид двух пятен, в то время как при поражении образца сфокусированным излучением она имеет вид кольца. Для цинкового, оловянного и свинцового образцов указанное распределение достигалось при удалении образца примерно на 15 мм от фокуса линзы.

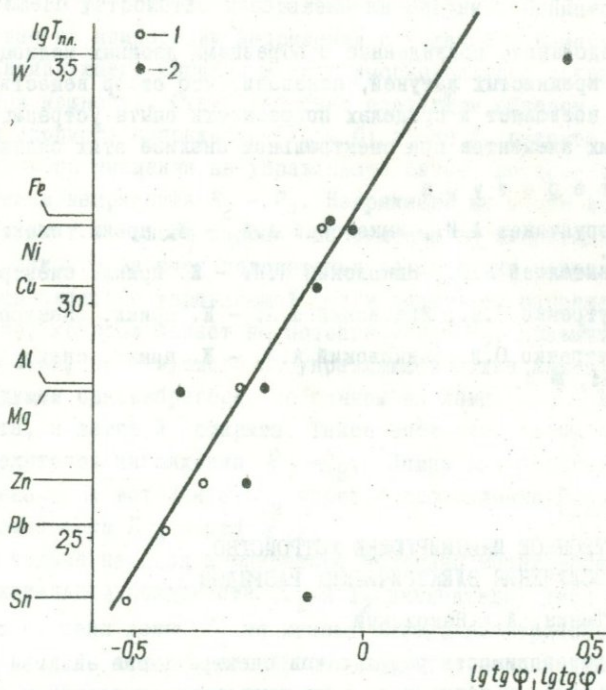


Рис. 2. Зависимость углового положения максимума плотности выброшенного вещества  $\varphi$  (1) и величины полуугла  $\varphi'$  при вершине конуса лунки (2) от температуры плавления образца, поражаемого излучением ОКГ.

Следовательно, расфокусировав определенным образом луч ОКГ, можно получить направленный выброс продуктов световой эрозии. Для изучения эффективности нанесения продуктов эрозии на электроды помещали пару угольных электродов вблизи поверхности образца на пути вещества, выбрасываемого под действием расфокусированного указанным образом луча ОКГ, под углом, соответствующим максимуму выброса. При сжигании в электрическом разряде продуктов эрозии, полученных при направленном выбросе вещества, интенсивность спектра анализируемого вещества заметно увеличивается. Так, при сжигании в дуге переменного тока продуктов световой эрозии цинкового образца, осевших в результате направленного выброса на угольных электродах, интенсивность спектра увеличилась примерно в 1,5 раза по сравнению с интенсивностью спектра, полученного при резкой фокусировке излучения ОКГ. Так как количество продуктов эрозии при направленном выбросе уменьшилось примерно в 1,5 раза, коэффициент использования вещества увеличился более чем в 2 раза.

Исследования, проведенные с образцами двойных медноцинковых сплавов и кремнистых латуней, показали, что отбор вещества с помощью ОКГ позволяет в пределах погрешности опыта устранить влияния третьих элементов при спектральном анализе этих сплавов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Корунчиков А.И., Янковский А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1966, № 5.
2. Пантелеев В.В., Янковский А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1965, № 3.
3. Путренко О.И., Янковский А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, № 8.
4. Путренко О.И., Янковский А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1969, т. XI, № 4.

#### ЭЛЕКТРОННОЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

Ю.П.Тюнин, А.А.Янковский

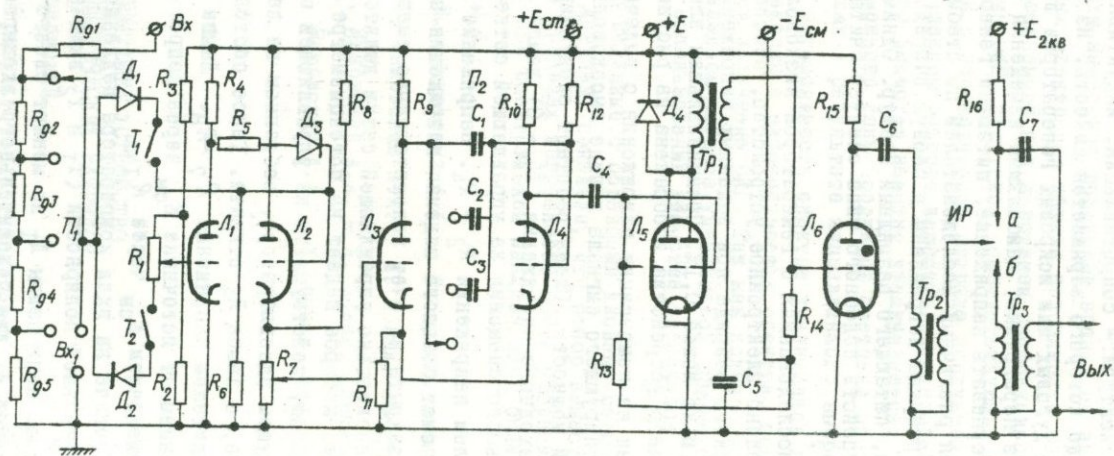
Воспроизводимость результатов спектрального анализа в значительной степени зависит от воспроизводимости электрического режима, используемого в качестве источника возбуждения спектров.

Последняя зависит от воспроизводимости электрических параметров разрядного контура - сопротивления, индуктивности, емкости и напряжения, до которого заряжается емкость. Из всех этих величин при работе дуговых или искровых генераторов в установившихся условиях (без перегрузки) наибольшие изменения в процессе работы может претерпевать напряжение, питающее генератор. В связи с этим усилия различных исследователей по стабилизации режима электрического разряда направлены в первую очередь на стабилизацию напряжения, питающего разрядный контур. Одним из наиболее современных устройств подобного типа следует считать разработки Б.Г.Воронова [1].

При исследованиях с генератором низковольтных импульсов было изготовлено электронное устройство, обеспечивающее пробой электрического разряда при заданных напряжениях, воспроизводимых с точностью не менее 0,1%. Принципиальная электрическая схема инициирующего устройства изображена на рисунке. Принцип его действия основан на компарации напряжения с выдачей в момент компарации инициирующего сигнала в виде высоковольтной искры достаточно большой мощности. Схема работает следующим образом. При отсутствии входного напряжения ( $U_{вх} = 0$ ) лампа  $L_1$  открыта за счет положительного смещения на управляющей сетке, которое определяется делителем напряжения  $R_2 - R_4$ . Напряжение на аноде лампы  $L_1$  низкое за счет большого падения напряжения на сопротивлении  $R_4$ . Лампа  $L_2$  закрыта за счет положительного смещения напряжения на катоде относительно управляющей сетки делителем напряжения  $R_7 - R_8$ . Напряжение, которое падает на потенциометре  $R_7$ , превышает величину напряжения, действующего на управляющей сетке лампы  $L_2$ .

В ждущем одновибраторе, собранном на лампах  $L_3 - L_4$ , лампа  $L_3$  закрыта, а лампа  $L_4$  открыта. Такое состояние схемы обеспечивается делителем напряжения  $R_7 - R_8$ . Лампа  $L_5$  закрыта отрицательным смещением от источника  $E_{см}$  через сопротивление  $R_{13}$ . Лампа  $L_6$  закрыта смещением  $E_{см}$  через  $R_{14}$ .

При подаче на вход компаратора медленно меняющегося напряжения положительной полярности ( $T_1$  и  $T_2$  выключатели) диод  $D_1$  запирается, т.е. цепи лампы  $L_1$  не меняют своего электрического состояния. Диод  $D_2$  для положительного входного напряжения открыт, и входное напряжение через входной делитель ( $R_{91} - R_{95}$ ) диод  $D_2$  и тумблер  $T_1$  подается на управляющую сетку лампы  $L_2$ . В это же время диод  $D_3$  запирается, и, таким образом, каскад, собранный на



Принципиальная схема электронного инициирующего устройства.

лампе  $L_1$ , полностью электрически как бы отключается от остальной схемы. Напряжение на управляющей сетке лампы  $L_2$  растет с ростом напряжения на емкости контура. При достижении на этой сетке напряжения, примерно равного напряжению на потенциометре  $R_1$ , лампа  $L_2$  откроется и зашунтирует собой сопротивление  $R_3$ . Увеличится ток через потенциометр  $R_7$ , а также падение напряжения на  $R_7$ , что и вызовет неустойчивое состояние мультивибратора с катодной связью.

За счет положительной обратной связи мультивибратор попадает в биокинг-процесс: лампа  $L_3$  откроется,  $L_4$  закроется. Через емкость  $C_4$  на управляющую сетку лампы  $L_5$  попадает положительный сигнал, вызывающий ее отпирание. Через трансформатор  $Tr_1$  течет импульсный анодный ток, вызывая э.д.с. в его вторичной обмотке.

Вторичная обмотка трансформатора включена в управляющую сеть тиратрона  $L_6$  так, что на управляющей сетке последнего также развивается положительный импульс. Тиратрон поджигается и находится в открытом состоянии, пока емкость  $C_6$  полностью не разрядится через первичную повышающего трансформатора  $Tr_2$  и тиратрон. Напряжение на вторичной обмотке трансформатора  $Tr_2$  в импульсе составляет около 4 - 6 кв.

Для увеличения при необходимости импульсной мощности поджига импульс с трансформатора  $Tr_2$  подается на искровое реле ИР. При ионизации двух любых электродов искрового реле возникает разряд между электродами а, б, что вызывает разряд емкости  $C_7$  через первичную обмотку трансформатора  $Tr_3$ . В данный момент через эту обмотку протекает большой разрядный ток (сотни ампер) при высоком начальном напряжении (2 кв). Во вторичной обмотке трансформатора  $Tr_3$  индуцируется напряжение в импульсе порядка 120-200 кв, которого вполне достаточно для пробоя разрядного аналитического промежутка длиной 15-20 мм.

При подаче на вход отрицательно нарастающего напряжения диод  $D_2$  запирается, а диод  $D_1$  открывается. Входное отрицательное напряжение компенсирует положительное напряжение на управляющей сетке лампы  $L_1$  и вызывает ее запираение. Напряжение на аноде лампы  $L_1$  увеличивается и через сопротивление  $R_5$  и открытый диод  $D_3$  подается на управляющую сетку лампы  $L_2$ . Когда положительное напряжение на управляющей сетке лампы  $L_2$  достигает значения напряжения на потенциометре  $R_7$ , лампа  $L_2$  открывается. Далее процесс идет

таким же образом, как при подаче на вход компаратора напряжения положительной полярности.

Входной делитель обеспечивает деление входного напряжения с общим коэффициентом деления 350 от 12 кв до 300 в. Делитель выполняется на точных резисторах средней мощности, рассчитанных на ток не более 5 ма.

Переключатель  $\Pi_1$  меняет пределы деления входного напряжения, переключатель  $\Pi_2$  - постоянную времени мультивибратора, изменяя диапазон частот срабатывания последнего. Это необходимо для того, чтобы точность порога срабатывания осталась неизменной при изменении частоты от долей до сотен герц.

Тумблеры  $T_1$  и  $T_2$  необходимы для того, чтобы выделить при необходимости только однополярные нарастания входного напряжения при синусоидальном входном напряжении.

Диод  $D_4$  является демпфером колебаний, возникающих в трансформаторе  $Tr_1$  при переходном процессе. Источник  $E_{ст}$  - стабильный ( $U_{cm} = 250$  в). Остальные источники питания нестабилизированы.

Сопротивление  $R_{15}$  рассчитывается таким образом, чтобы обеспечить гашение тиратрона т.е. чтобы ток анода тиратрона через это сопротивление  $R_{15}$  при разряженном конденсаторе  $C_6$  был меньше тока, при котором тиратрон открыт. Вся схема компаратора собирается на трех двойных триодных лампах типа 6Н1П и одного тиратрона типа ТГИ 35/3. Трансформаторы  $Tr_1$  и  $Tr_2$  на тороидальных сердечниках. Высоковольтный трансформатор  $Tr_3$  с коэффициентом трансформации 100 собран на ферритовом броневом сердечнике и заключен в кожух, залитый трансформаторным маслом с высоковольтными выходами. Потребляемая мощность компаратора в максимальном режиме на частоте 100 гц 150 вт. Схема может быть успешно переведена на полупроводники, что резко уменьшает габариты компаратора.

С помощью описанного электронного устройства получали стабилизированные низковольтные импульсные разряды при напряжении до 600 в и емкости 4 - 20000 мкф, а также дуговые разряды. Данная схема может срабатывать от электрического сигнала небольшого напряжения, используемого для синхронизации нескольких одновременных быстротекущих процессов, например для получения временных разверток спектра с помощью вращающегося диска [2]. Входной сигнал в этом случае подается на клеммы  $Vx_1$ .

При наличии подобного электронного управляющего устройства можно вместо обычных дуговых и искровых генераторов использовать

только их силовые блоки, представляющие собой разрядные контуры генераторов с источником питания. Это может значительно упростить изготовление высокостабильных генераторов. По-видимому, описанное иницирующее устройство может найти также ряд других полезных применений в научных исследованиях и в технике.

### Л и т е р а т у р а

1. Воронов Б.Г. Автореф. канд. дисс. Волгоград, 1966.
2. Пантелеев В.В., Янковский А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, № 9.

### ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРА ДЛЯ АНАЛИЗА СТАЛИ И ЦИРКОНИЯ ПО АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ СПЕКТРАМ

Э.П.Кривчикова, В.С.Демин

Оптические квантовые генераторы (лазеры) привлекают внимание в связи с широкими перспективами их практического применения. В ряде работ [1 - 3] лазер использовался в качестве источника возбуждения для эмиссионного спектрального анализа. В настоящем исследовании рассматриваются возможности применения луча лазера для атомно-абсорбционного спектрального анализа.

В качестве источника возбуждения спектра использовался оптический квантовый генератор ГОР-100М, работающий на рубине. Излучение ОКГ фокусировалось на поверхности образца линзой  $f = 50$  мм. Регистрация спектров осуществлялась с помощью спектрографа ИСП-28. Образцы располагались под углом  $45^\circ$  к оси лазерного луча и оптической оси спектрографа. Использовалось однолинзовое освещение щели спектрографа ( $f = 75$  мм). Одной вспышки было достаточно, чтобы на фотопленке РФ-3 чувствительностью 650 ед. ГОСТа получить нормальные почернения сплошного спектра. Исследовались спектры рубина, алунда, циркония и высокохромистой стали, легированной марганцем, никелем, кремнием.

Спектры исследуемых материалов, полученные под действием луча лазера, представляют собой непрерывный фон, на который налагаются отдельные линии поглощения и испускания. Спектр поглощения ярко выражен в области длин волн 2300 - 2600 Å, где линии принадлежат нейтральным и однократно ионизированным атомам с энергией возбуждения 5-7 эв. Для спектра поглощения, полученного в лазерном ис-

точнике, характерно, что более интенсивные линии принадлежат атомам. Достаточно интенсивными являются также спектральные линии однократных ионов.

В спектре присутствуют линии с высокими потенциалами возбуждения  $\sim 11-15$  эв. Однако некоторые линии с низкими потенциалами возбуждения отсутствуют в спектре рубина и алунда, а с более высокими проявляются весьма отчетливо. Например, характерные линии титана в алунде  $Ti \text{ П } 3078,65$  и  $Ti \text{ П } 3088,03 \text{ \AA}$  с низкими потенциалами возбуждения (4,06 и 4,07 эв) отсутствуют как в поглощении, так и в излучении, а линия  $Ti \text{ П } 2646,1 \text{ \AA}$  с потенциалом 8,6 эв хорошо видна в излучении.

Для некоторых линий лазерного спектра наблюдается смещение в сторону коротких длин волн по отношению к эмиссионным линиям дуги. Такое смещение отмечено в линиях излучения и в линиях поглощения. Например, ярко выражено смещение для линий  $Cr \text{ П } 2896,46$ ;  $Fe \text{ I } 2908,86$ ;  $Fe \text{ II } 2739,54 \text{ \AA}$ .

Наличие линий поглощения в спектре, полученном с помощью лазера, означает, что интенсивность его непрерывного фона на определенных длинах волн ослаблена. Это ослабление количественно характеризуется отношением интенсивности  $I$  на данной длине волны внутри линии к проинтерполированной к этой длине волны интенсивности сплошного спектра  $I_0$ . На рис. 1 схематически изображен контур линии поглощения в произвольных единицах интенсивности [4, 5].

Луч света, прошедший в поглощающей среде путь  $l$ , ослабляется в соответствии с законом

$$I = I_0 e^{-\kappa_l c l} \quad (1)$$

где  $\kappa_l$  — коэффициент поглощения света;  $c$  — концентрация вещества. В логарифмическом виде выражение (1) переписывается

$$\lg \frac{I}{I_0} = -0,4343 \kappa_l c l \approx -K_1 c l, \quad (2)$$

где  $\lg \frac{I}{I_0}$  называется оптической плотностью [6 — 8]. Это закон Бугера-Ламберта-Бера, используемый в абсорбционном анализе [6, 8, 9].

Рассмотрим это выражение в применении к спектральному анализу для плазменного факела, полученного лазерным испарением вещества. При постоянном потоке энергии лазерного луча количество выбрасываемого вещества от импульса к импульсу примерно одинаково (при одной и той же фокусировке луча на образце), размеры

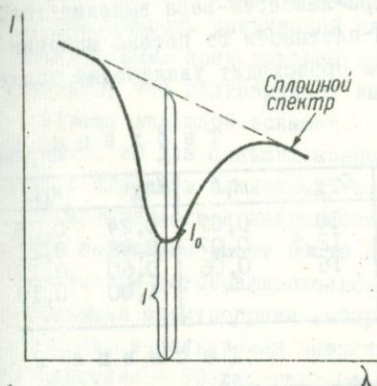


Рис. 1. Контур линии поглощения в произвольных единицах интенсивности.

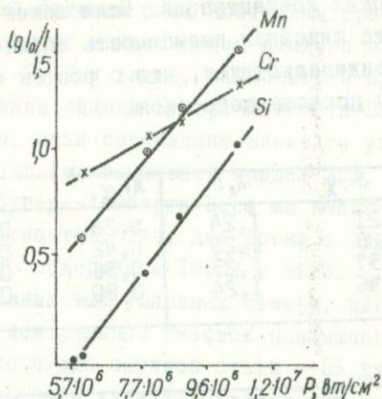


Рис. 2. Зависимость оптической плотности спектральных линий от потока энергии лазерного луча.

плазменного факела и направление его распространения в этом случае существенно не меняются, следовательно толщина поглощающего слоя  $l$  должна оставаться постоянной, коэффициент поглощения  $K_1$  не зависит от содержания элемента в пробе, а для одного и того же элемента зависит только от длины волны, т.е. для данной длины волны  $K_1 = const$  [5, 6, 10].

Для проверки выполнения условия (2) в лазерной вспышке были сфотографированы спектры образцов стали с различными концентрациями примесей в одинаковых условиях, при постоянном потоке энергии лазера  $7 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. Для каждого элемента, входящего в состав стали, были найдены произведения коэффициента поглощения  $K_2$  на толщину поглощающего слоя  $l$ . Результаты приведены в табл. I, из которой видно, что это произведение  $K_2 l$  примерно одинаково, что хорошо согласуется с законом Бугера-Ламберта-Бера. А так как для каждого элемента стали коэффициент поглощения  $K_2 = const$ , то и толщина поглощающего слоя  $l = const$ .

С изменением потока энергии ( $P$ ) лазерного луча от  $5,7 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> до  $1 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> оптическая плотность спектральных линий эталонного образца возрастает пропорционально, как показано на рис. 2. Как видно, для повышения чувствительности при анализе небольших концентраций элемента в образце необходимо увеличивать поток энергии лазерного луча и, наоборот, уменьшать при определении вы-

соких концентраций. Если закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется, то линейная зависимость оптической плотности от потока энергии свидетельствует, что с ростом потока происходит увеличение толщины поглощающего слоя.

Таблица 1

Si, %	$K_{\lambda l}$	Ni, %	$K_{\lambda l}$	Cr, %	$K_{\lambda l}$	Mn, %	$K_{\lambda l}$
0,21	1,24	0,28	0,98	10	0,07	0,24	0,20
0,35	1,23	0,42	0,97	12,5	0,07	0,42	0,21
0,57	1,25	0,56	0,99	16	0,06	0,60	0,19
0,96	1,24	0,80	0,98	-	-	1,00	0,19

Таблица 2

Введено, %	Найдено (в дуге), %	Найдено (в лазерном источнике), %
$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
$7 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$

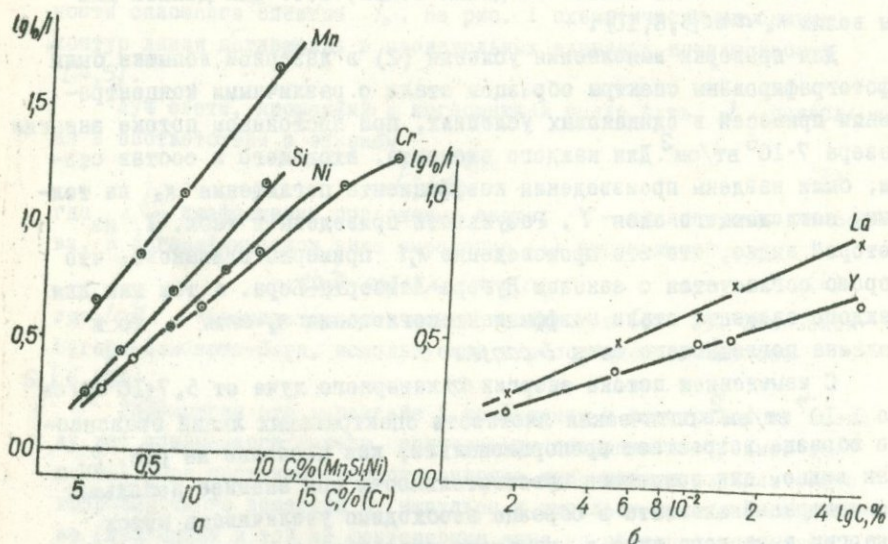


Рис. 3. Градуировочные графики для определения никеля, марганца, кремния и хрома в стали (а), лантана и иттрия - в цирконии (б).

Для анализа стали и циркония на примеси были построены графики зависимости оптической плотности от концентрации каждого элемента. Графики представлены на рис. 3. Как видно, зависимость прямолинейна, что подтверждает выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера в условиях лазерной вспышки. Однако, если содержание элемента увеличивать, то для больших концентраций (максимальный предел для каждого элемента различный) закон Бугера-Ламберта-Бера не выполняется и прямолинейная зависимость нарушается. Так, для хрома в стали это нарушение имеет место при его содержании 18,5% и выше.

Спектры фотографировались в одинаковых условиях съемки, для регистрации спектрограмм выбирался центральный участок плазменного облака. Используемая энергия лазера для анализа стали - 35 дж, для циркония - 50 дж, глубина пораженного участка стали ~1 мм, циркония ~2,5 мм. Для проведения анализа по атомно-абсорбционному спектру были подобраны следующие линии: Ni I 2320,03, Cr I 3015,19, Mn I 2794,82, Si 2516,11 (для стали); La 2319,14; Y 2919,05 Å (для циркония). Никель, марганец и кремний определялись в интервале концентраций 0,1-1%, хром - в интервале 9-17%, лантан и иттрий - в интервале 0,001 - 0,1%.

Одновременно с определением лантана в цирконии в лазерном источнике проводились определения лантана в дуговом источнике (переводом циркония в окись и анализом окиси по спектрам эмиссии). Результаты сведены в табл. 2, из которой видно, что анализ циркония на лантан по абсорбционным спектрам хорошо согласуется с эмиссионным анализом.

Для повышения чувствительности определений примесей следует увеличить поток энергии лазерного луча, что расширит диаметр кратера поражения, или взять большую толщину поглощающего слоя.

#### Л и т е р а т у р а

1. Пантелеев В.В., Янковский А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т.5, №1.
2. Карякин А.В., Ахманова М.В., Кайгородов В.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т.2.
3. Баконович Г.И., Тречихин Л.И., Минько Л.Я. - В кн.: Доклады на 6-ом Всесоюзном совещании по спектроскопии. М., 1965.
4. Альбицкий В.А. и др. - В кн.: Курс астрофизики и звездной астрономии, т.1. М.-Л., Изд-во Техн.-теор. лит-ры, 1951.
5. Амбарцумян В.А. и др. - В кн.: Теоретическая астрофизика. М., Изд-во Техн.-теор. лит-ры, 1952.
6. Львов Б.В. - В кн.: Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., "Наука", 1966.
7. Шишловский А.А. - В кн.: Прикладная физическая оптика. М., Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961.

8. Чулановский В.М. - В кн.: Введение в молекулярный спектральный анализ. М.-Л., Гостехиздат, 1950.
9. Абсорбционная спектроскопия. Под редакцией Э.В.Шпольского. М., ИЛ, 1953.
10. Аллер Л.Х. Астрофизика. М., ИЛ, 1955.

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.М.Буравлев, Б.П.Надежда

При решении различного рода задач, возникающих в лабораториях спектрального анализа, применение традиционных источников возбуждения (искровые и дуговые, низковольтная искра и др.) иногда оказывается недостаточным. В частности, при проведении микроспектрального анализа перспективно использование оптических квантовых генераторов. Хотя эти приборы находят все более широкое применение при спектральном анализе различных объектов [1 - 7], тем не менее их использование связано с необходимостью изучения процессов поступления материала пробы при их использовании.

В настоящем исследовании рассмотрены некоторые особенности воздействия лазерного излучения на металлы и сплавы с различными физико-химическими свойствами. Источником лазерного излучения в режиме свободной генерации служила установка "Луч-1М" с энергией импульса около 2 дж при длительности импульса порядка 2 мсек.

Первоначальные опыты проведены для изучения зависимости эрозии от теплофизических свойств металлов. Для этого исследовались 23 чистых металла с температурой плавления от  $30^{\circ}\text{C}$  для галлия до  $3380^{\circ}\text{C}$  для вольфрама; значения коэффициента температуропроводности этих металлов также существенно отличались друг от друга. Эрозия металла, возникающая под действием лазерного излучения, сфокусированного на поверхность мишени, определялась взвешиванием испытуемого образца на аналитических весах до и после облучения. Величина эрозии  $R$  (мг/имп) оценивалась как среднее из 10 импульсов на поверхности каждого образца.

На рис. 1 приведена кривая зависимости эрозии металлов от температуры плавления. Рассматриваемая кривая имеет три участка. Первый - характеризует увеличение эрозии некоторых металлов с повышением температуры плавления (галлий, индий, олово, свинец). При этом выб-

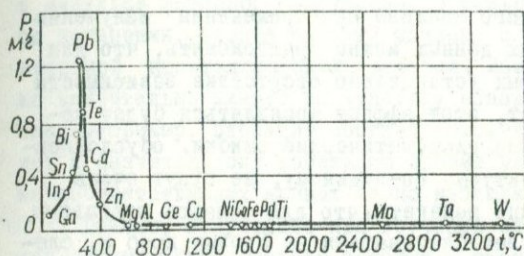


Рис. 1. Зависимость эрозии различных металлов под действием лазерного излучения от температуры их плавления.

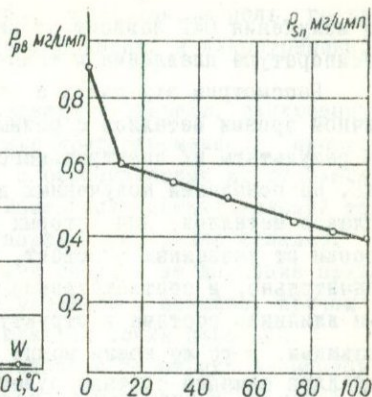


Рис. 2. Зависимость эрозии сплавов свинец - олово от их состава.

рос материала пробы у свинца в несколько десятков раз превышает выброс для галлия и индия. Во втором наблюдается резкое падение эрозии с увеличением температуры плавления (таллий, цинк и др.). Наконец, для третьего участка кривой (медь, никель, титан, вольфрам и др.) характерно отсутствие какой-либо зависимости эрозии от температуры плавления. Металлы этой группы располагаются на горизонтальном участке кривой при практически одинаковых значениях величин эрозии, несмотря на резкое различие в температурах их плавления, например  $1083^{\circ}\text{C}$  - для меди и  $3380^{\circ}\text{C}$  - для вольфрама.

Обработка данных, полученных в работе [7], также указывает на наличие второй и третьей ветвей для меди, алюминия, никеля, цинка, железа, вольфрама, свинца и висмута.

Таким образом, данные свидетельствуют о наличии сложной связи эрозии металлов под воздействием лазерного излучения с температурой их плавления. Аналогичная кривая была получена при изучении зависимости эрозии от температуропроводности указанных металлов.

Результаты исследований дали основание предполагать, что в случае воздействия лазерного излучения на сплавы, состоящие из металлов с отличающимися теплофизическими свойствами, их эрозия будет различна. Контрольные эксперименты на бинарных сплавах свинец - олово и свинец - цинк подтвердили это предположение (рис. 2).

Обобщение экспериментального материала приводит к заключению, что эрозия исследованных металлов под воздействием сфокусированно-

го излучения ОКГ зависит от некоторых их теплофизических свойств (температура плавления и температуропроводность).

Рассмотрим эту связь с точки зрения возможного влияния различной эрозии металлов с разными физико-химическими свойствами на результаты их спектрального анализа при применении излучения ОКГ. На основании полученных данных можно предположить, что для сплавов металлов, для которых установлено отсутствие зависимости эрозии от указанных констант, этот эффект проявляться будет незначительно, и соответственно систематические ошибки, обусловленные влиянием состава и структуры, по-видимому, не будут очень большими. В то же время можно полагать, что для сплавов отдельных металлов влияние состава будет сказываться на эрозии проб и, следовательно, на результатах их спектрального анализа (сплавы тех металлов, эрозия которых в большей степени зависит от указанных теплофизических свойств).

Зависимость эрозии от структуры сплавов изучалась на закаленных и отожженных образцах конструкционных сталей, быстрорежущих сталей Р18, а также белых и серых чугунах определенного состава. Полученные данные свидетельствуют о том, что систематическое различие между образцами с разной структурой достигает 15-20 отн.%. Измерения диаметра и глубина кратеров (рис. 3) показывают, что исходная структура существенно влияет на кинетику формирования кратеров. Различия в глубине кратеров на закаленных и отожженных образцах с увеличением энергии накачки заметно возрастает, в то время как разность в диаметре кратеров меняется незначительно. Эрозия металлов и сплавов под воздействием лазерного излучения зависит от их теплопроводности [8]. Поскольку теплопроводность закаленной стали примерно в два раза меньше, чем у отожженной, то и большая часть энергии в этом случае не успевает рассеяться в глубь образ-

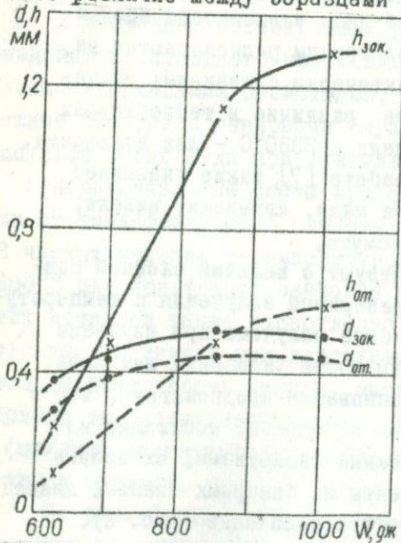


Рис. 3. Влияние энергии накачки на глубину ( $h$ ) и диаметр ( $d$ ) кратеров отожженных (от.) и закаленных (зак.) образцов стали ШХ-15.

да и идет на испарение материала пробы. Определенную роль, по-видимому, могут играть также внутренние напряжения и микротрещины, возникающие при закалке сталей.

Таким образом, несмотря на колоссальную энергию, заключенную в импульсе лазерного излучения, а также кратковременность процесса испарения, эрозия сплавов связана с особенностями их строения, энергией кристаллической решетки. Изменение внешних условий также значительно влияет на кинетику испарения материала сплавов. Так, например, вариация состава газовой среды и ее давления приводит к значительному изменению эрозии металлов и сплавов, причем на соответствующих кривых четко наблюдаются точки перегиба.

Данные, полученные при изучении влияния "третьих" элементов при спектральном анализе простых и сложнoleгированных сталей с применением лазерного излучения, приводят к выводу о том, что при учете эффекта разбавления влияние указанного фактора резко уменьшается. Вместе с тем в некоторых случаях (определение титана и алюминия в жаропрочных сплавах) это влияние заметно и его необходимо учитывать. Возникает вопрос, какие причины лежат в основе этого эффекта? Можно предполагать, что либо испарение сплавов под воздействием лазерного излучения в зависимости от состава происходит различно, либо при одинаковом поступлении (пусть даже строго пропорционально исходному составу сплава) влияние проявляется уже как обычное влияние "третьих" элементов (если анализируются осадки, полученные при осаждении продуктов лазерного взрыва). Возможно также совместное действие этих факторов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Rung K., Minck A., Bryan F. - Spectrochimica Acta, 1964, N 4.
2. Карякин А.В., Ахманова М.В., Кайгородов В.А. - Ж. аналит. химии, 1965, № 2; 1965, № 4.
3. Пантелеев В.В., Янковский А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1965, № 3; 1965, № 4.
4. Таганов К.И., Файнберг Л.М. - В кн.: Спектроскопия. Методы и приложения. М., "Наука", 1969.
5. Путренко О.И., Янковский А.А. - Ж. прикл. спектроскопии, 1969, № 4.
6. Kolli F. - Spectrochimica Acta, 1965, N 5.
7. Panzez S. - Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik, 1965, N 16.
8. Анисимов С.И. и др. Действие излучения большой мощности на металлы. М., "Наука", 1970.

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭРОЗИИ  
ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ В СПЕКТРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ  
СВЕТА ОТ ПРОЧНОСТИ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ

И.А.Грикит, В.В.Полоник, В.П.Гаращенко

Исследованиями установлено, что при проявлении влияния структуры и химического состава нарушается принцип пропорционального поступления составляющих пробы в зону разряда спектральных источников света [1 - 5]. Такое несоответствие газовой и твердой фаз по химическому составу приводит к аномальному изменению интенсивности линий в спектре. Это явление авторы работ [6, 7] объясняют избирательным окислением компонент пробы и диффузией их из глубины электрода к окисляемой поверхности, а авторы [8-11] связывают его с диаграммой состояния сплавов жидкость - пар и твердое вещество - жидкость.

В первых исследованиях пятен электрической эрозии в спектральных источниках света было обнаружено, что некоторые структурные составляющие сплавов поражены электрическими разрядами сильнее, чем основа сплава [12].

Более тщательные металлографические исследования пятен обжигания (обжига) гетерогенных сплавов показали, что под действием электрических разрядов происходит селективная электрическая эрозия структурных составляющих [13 - 15]. Селективный характер разрушения структурных составляющих подтвержден в последующих работах [16 - 18].

Таким образом, есть основание полагать, что селективная выработка структурных составляющих носит довольно общий характер при спектральном анализе гетерогенных сплавов и, очевидно, является одной из основных причин несоответствия состава материала в зоне разряда составу электродов в твердом состоянии.

Остается пока недостаточно выясненной причина селективного разрушения структурных составляющих электрическими разрядами спектральных источников света. Есть все основания полагать, что скорость электрической эрозии металлов, сплавов и отдельных структурных составляющих связана с прочностью межатомной и химической связи атомов в кристаллической решетке металлов и сплавов и в их химических соединениях. Первые экспериментальные результаты, не противоречащие такой точке зрения, были получены при исследовании электрической эрозии двойных сплавов с определенными структурными составляющими с известными свойствами [19].

Для более глубокого изучения зависимости скорости электрической эрозии в спектральных источниках света от прочности межатомной связи были проведены настоящие исследования на чистых металлах с известными термодинамическими характеристиками, механическими свойствами и электронным строением атомов.

О прочности межатомной связи в твердых и жидких металлах можно судить по их термодинамическим характеристикам и механическим свойствам [20 - 22] (температура плавления и кипения, твердость, модуль упругости, коэффициент сжатия и др.).

Прочность межатомной связи в элементах или соединениях можно характеризовать объемом, приходящимся на один атом, или атомным радиусом, вычисленным из указанного объема [22]. Кристаллическое строение и межатомная связь в металлах находятся в зависимости от конфигурации внешних электронных оболочек и распределения валентных электронов на локализованную и нелокализованную части [21 - 23].

Все эти физико-химические свойства элементов периодически изменяются в соответствии с законом Менделеева.

Электрическая эрозия чистых металлов изучалась в искровом режиме генератора ИГ-3: емкость конденсатора - 0,01 мкф, самоиндукция выключена, сила тока - 2а (один дуг в полупериод тока), межэлектродный промежуток - 2 мм, время обсыкивания - 120 сек; и в режиме дуги переменного тока генератора ГЭУ-1: сила тока - 3а, фаза поджига - 90°, межэлектродный промежуток - 1,5 мм, время обжига - 30 сек. В качестве противозлектродов были использованы угольные и медные электроды, заточенные на усеченный конус с углом при вершине 60°.

Скорость разрушения металла электрическим разрядом оценивали в г-атом/сек. На отшлифованных гранях образцов объемом около 1 см<sup>3</sup> наносились по 8-12 пятен обсыкивания (обжига). Потерю материала образцов оценивали взвешиванием их на аналитических весах до и после обсыкивания (обжига). Каждый опыт по описанной методике повторяли три раза. Средняя квадратичная относительная погрешность определения величины скорости эрозии составляет 20%.

Температура плавления металла характеризует сопротивление кристаллической решетки тепловым колебаниям, приводящим к некоторой концентрации вакансий. В этом случае силы межатомной связи оказываются уже недостаточными для сохранения "дальнего порядка". Для переходных металлов больших периодов с увеличением атомного

номера при переходе от металлов III группы к металлам VI - хрому, молибдену, вольфраму - наблюдается сильное повышение температуры плавления.

Повышение температуры плавления при постепенном переходе от металлов III группы к металлам VI с позиций электронной теории [21, 22] является следствием роста статистического веса  $d^5$ -конфигураций и понижения статистического веса  $d^2$ -конфигураций при одновременном понижении концентрации коллективизированных электронов, расходуемых для образования стабильных  $d^5$ -состояний. При переходе к ряду железа, кобальта и никеля соответственно с 6; 7 и 8 электронами на  $d$ -оболочке происходит повышение статистического веса  $d^2$ -конфигураций и снижение  $d^5$ -конфигураций. При этом температура плавления в указанном ряду постепенно понижается, так как происходит рост вероятности образования менее стабильных  $d^2$ -конфигураций по сравнению с  $d^5$ -конфигурациями. Близкими к переходным металлам являются металлы группы IV (медь, серебро, золото), имеющие в изолированном состоянии электронную конфигурацию  $d^9s^1$ , а за ними металлы IVB (цинк, кадмий) с электронной конфигурацией  $d^{10}s^2$ .

Изолированные атомы с электронной конфигурацией  $d^9s^2$  по сравнению с атомами с конфигурацией  $d^9s^1$  при образовании металлического кристалла со стабильными  $d^{10}$ -конфигурациями дают более высокую концентрацию коллективизированных электронов за счет большего перехода валентных  $s$ -электронов в коллективизированное состояние. Это в свою очередь приводит к более сильному межэлектронному взаимодействию и разрыхлению кристаллической решетки с понижением температуры плавления.

Для марганца (с электронной концентрацией изолированных атомов  $3d^5s^2$  при сохранении высокого статистического веса  $d^5$ -состояний) происходит резкое увеличение разрыхления за счет  $s^2$ -электронов, что вызывает сильное понижение температуры его плавления ( $1244^\circ\text{C}$ ).

Проведенные исследования показывают, что большей эрозии подвергаются те металлы, которые имеют более низкие значения температуры плавления и кипения (свинец, висмут, олово, цинк, кадмий). Металлы с высокой температурой плавления и кипения эрозии подвергаются слабо (вольфрам, молибден, тантал). Аномально большой эрозии подвергается в искровом разряде марганец. Зависимость скорости электрической эрозии от температуры кипения как в искровом, так и

в дуговом разрядах менее четкая, чем от температуры плавления. Здесь некоторые металлы с низкими температурами кипения отклоняются от общей периодической закономерности. Эрозия кадмия, цинка, магния, церия, меди и серебра через парообразную фазу замедлена по сравнению с эрозией сурьмы, висмута, свинца и олова (элементы IVB, VB групп). Температура кипения и плавления сильно возрастает от металлов III группы к металлам VI - хрому, молибдену, вольфраму вследствие повышения статистического веса стабильных электронных конфигураций  $d^5$  и одновременного падения концентрации коллективизированных электронов. Затем при переходе к металлам UP, Uш, IB, IВ групп температура плавления и кипения падает в связи с повышением статистического веса менее стабильных электронных конфигураций  $d^{10}$  и ростом концентрации коллективизированных электронов.

Наблюдается определенная периодическая зависимость скорости электрической эрозии от теплопроводности металлов. Чем выше теплопроводность, тем меньше эрозия металлов. Металлы, имеющие низкие значения теплопроводности, подвергаются эрозии более эффективно (марганец, висмут, свинец, сурьма, олово, кадмий), чем металлы с высокой теплопроводностью (медь, серебро). Очевидно, это объясняется тем, что в процессе действия разряда часть электрической энергии в виде тепла отводится от поверхностных слоев пятна обсыхания (обжига) в глубь металла, вследствие чего уменьшается эффект электрической эрозии. В дуговом разряде можно провести две кривые скорости эрозии для металлов с низким значением теплопроводности.

Комплекс механических свойств металлов (твердость, модуль упругости, сжимаемость и др.) зависит от типа и прочности межатомной связи и, следовательно, от положения элемента в периодической системе Менделеева. Проведенные эксперименты показали довольно строгую зависимость скорости электрической эрозии металлов от их механических свойств, закономерно изменяющихся в периодической системе Менделеева. Скорость электрической эрозии меди, серебра и платины от твердости несколько занижена, и эти металлы не объединяются общими закономерностями эрозии.

Энергия межатомной связи в элементах и соединениях может быть оценена межатомными расстояниями и атомными диаметрами, возникшими из предположения о плотной упаковке атомов сферической формы. В больших периодах при переходе от металлов I группы к металлам VI

наблюдается сильное уменьшение межатомных расстояний и диаметров атомов [20]. Это соответствует гипотезе о полном отделении всех валентных электронов и обнажений Р-оболочек ионов. Чем больше избыточный заряд таких ионов с одинаковыми электронными конфигурациями, тем сильнее притяжение Р-электронов к ядру и тем меньше диаметр этих ионов и короче расстояние между ними.

Атомный диаметр марганца больше, чем диаметр хрома и железа, так как марганец отдает при ионизации только один электрон, а хром и железо — по два. Уменьшение межатомного расстояния продолжается в VII и VIII группах в связи с переходом от объемноцентрированной к плотной упаковке. Далее, при переходе к металлам IV группы (цинку, кадмию) межатомные расстояния и атомные диаметры возрастают.

Межатомную связь можно характеризовать объемом, приходящимся на один атом. Зная параметры кристаллической решетки и число атомов в элементарной ячейке, можно определить объем, приходящийся на один атом. Чем этот объем меньше, тем межатомная связь прочнее, и наоборот.

Изучение зависимости скорости электрической эрозии от валентности элемента и его электронной конфигурации показало, что с увеличением валентности элементов от III группы до VI скорость эрозии уменьшается. Она имеет минимальное значение для элементов VI группы VI периода в искровом и дуговом разрядах и для элементов V периода в искровом разряде. Скорость эрозии элементов IV периода в искровом разряде, наоборот, аномально возрастает от титана к ванадию и хрому при повышении прочности межатомной связи. В дуговом разряде скорость эрозии титана, ванадия (IV период) и циркония, молибдена (V период) не была установлена вследствие увеличения веса образца в результате интенсивного образования окислов на поверхности пятна обжига. Аномально высокая скорость эрозии марганца объясняется низкой межатомной связью. После VI группы наблюдается закономерное увеличение скорости эрозии с убыванием валентности элементов и, следовательно, ослабления межатомной связи. Только для железа, кобальта и меди (IV период), несмотря на уменьшение прочности межатомной связи, скорость эрозии может не только возрастать, но в некоторых случаях даже понижаться.

Скорость эрозии меди и олова в искровом разряде и висмута в дуговом имеет несколько заниженные значения.

С увеличением объема, приходящегося на один атом, уменьшается прочность межатомной связи и возрастает скорость электрической

эрозии. Аномально высокую скорость эрозии имеет марганец, цинк, кадмий в искровом разряде, в дуговом - значительно отклоняются от общей закономерности марганец и цинк.

Одной из важнейших характеристик прочности межатомных связей является характеристическая температура, которая может быть определена с помощью уравнения Линдемана [24]

$$\theta = 137 \sqrt{\frac{T_s d^{2/3}}{M^{5/3}}}$$

где  $T_s$  - температура плавления по абсолютной шкале;  $d$  - плотность;  $M$  - молекулярный (или атомный) вес в граммах.

Величина  $\theta$  связана с максимальной частотой колебаний в решетке равенством

$$k\theta = h\nu_{max},$$

и поэтому величина

$$m\theta^2 \sim m\nu^2$$

может служить мерой силы возвращающей этом в положение равновесия, так как  $m\nu^2$  пропорциональна коэффициенту квазиупругой силы.

Пользуясь значениями характеристической температуры, были вычислены средние квадратичные смещения атомов от положения равновесия в решетке металлов  $\bar{u}^2$ .

Теорией и практикой рассеяния рентгеновских лучей установлено, что отклонение атомов от положения равновесия приводит к ослаблению интенсивности интерференционных линий в  $T^{-2M}$  раза [24 - 28].

Показатель

$$M = \frac{8}{3} \pi^2 \bar{u}^2 \left( \frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)^2.$$

Для кубической решетки и температур, заметно ниже характеристической ( $T \ll \theta$ ), тот же показатель выражается соотношением

$$M = \frac{6h^2}{mk\theta} \left( \frac{\pi^2 T^2}{6\theta^2} + \frac{1}{4} \right) \left( \frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)^2.$$

Для температур  $T \gg 1,6\theta$

$$M = \frac{6h^2}{mk\theta} T \left( \frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)^2.$$

Для промежуточных температур  $\frac{\theta}{8} < T < 1,6\theta$

$$M = \frac{6h^2}{mk\theta} \left[ \frac{\phi(\frac{\theta}{T})}{\frac{\theta}{T}} + \frac{1}{4} \right] \left( \frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)^2.$$

Приравнивая правую часть первого уравнения показателя  $M$  с правой частью последующих уравнений показателя для различных тем-

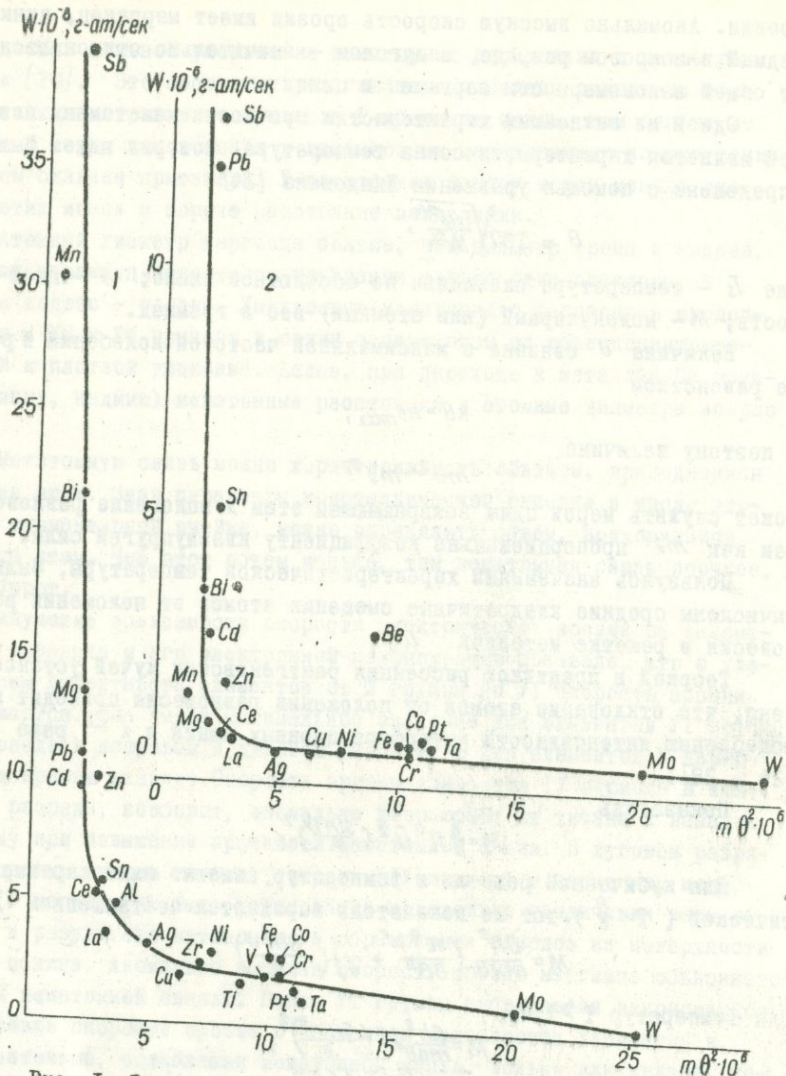


Рис. 1. Зависимость скорости электрической эрозии чистых металлов от характеристической температуры, точнее от  $m\theta^2$  в искровом (1) и в дуговом (2) разрядах с угольным противоэлектродом.

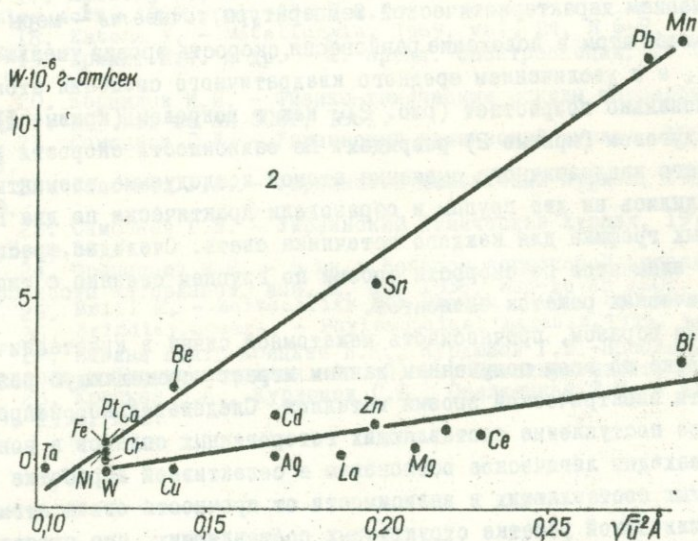
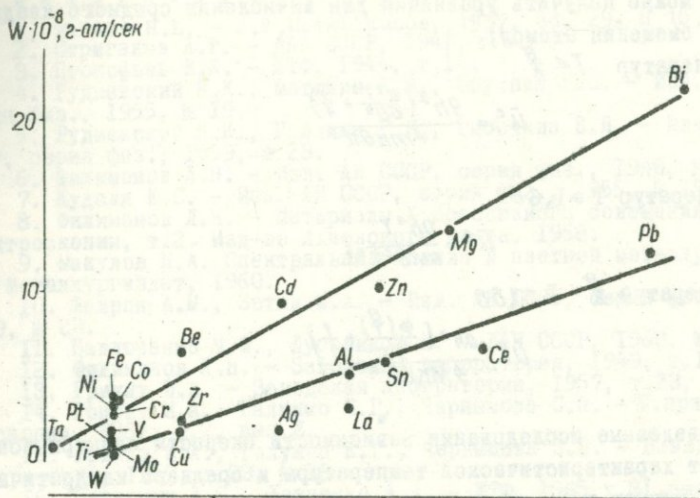


Рис. 2. Зависимость скорости электрической эрозии чистых металлов в искровом (I) и дуговом (2) разрядах от среднего квадратичного смещения атомов из положения равновесия.

ператур можно получить уравнения для вычисления среднего квадратичного смещения атомов:

для температур  $T < \frac{\theta}{8}$

$$\bar{u}^2 = \frac{9h^2 \left( \frac{\pi^2 T^2}{6\theta^2} + \frac{1}{4} \right)}{4mk\theta\pi^2};$$

для температур  $T > 1,6\theta$

$$\bar{u}^2 = \frac{9h^2 T}{mk\theta^2 \pi^2};$$

для температур  $\frac{\theta}{8} < T < 1,6\theta$

$$\bar{u}^2 = \frac{9h^2 \left[ \frac{\theta \left( \frac{\theta}{T} \right) + \frac{1}{4} \right]}{4Mk\theta\pi^2}.$$

Проведенные исследования зависимости скорости электрической эрозии от характеристической температуры и среднего квадратичного смещения атомов в узлах решетки при температуре 20°C показали, что с увеличением характеристической температуры, точнее  $m\theta^2$ - меры силы возвращающей атом в положение равновесия, скорость эрозии уменьшается (рис. 1), а с увеличением среднего квадратичного смещения атомов пропорционально возрастает (рис. 2), как в искровом (кривые 1), так и в дуговом (кривые 2) разрядах. По зависимости скорости эрозии от среднего квадратичного смещения атомов исследуемые элементы распределились на две группы и образовали практически по два прямолинейных графика для каждого источника света. Очевидно, распределение элементов по скорости эрозии по группам связано с типом кристаллических решеток элементов.

Таким образом, прочность межатомной связи в кристаллической решетке по всем полученным данным играет определяющую роль в скорости электрической эрозии металлов. Следовательно, непропорциональное поступление составляющих гетерогенных сплавов в зону разряда находит логическое объяснение в селективной выработке структурных составляющих в зависимости от прочности связи атомов в кристаллической решетке структурных составляющих, что проявляется на практике как влияние структуры и состава пробы на результаты спектрального анализа.

## Л и т е р а т у р а

1. Winter H.L. - *J.F. Metallkunde*, 1937, Bd. 29, N 10.
2. Стриганов А.Р. - ДАН СССР, 1941, т.5.
3. Прокофьев В.К. - ЖТФ, 1944, т.14.
4. Рудневский Н.К., Матюнин А.И., Обухова Е.С. - Изв. АН СССР, серия физ., 1955, № 19.
5. Рудневский Н.К., Голицын Г.И., Рыбочкин В.П. - Изв. АН СССР, серия физ., 1959, № 23.
6. Филимонов Л.Н. - Изв. АН СССР, серия физ., 1948, № 12.
7. Куделя Е.С. - Изв. АН СССР, серия физ., 1955, № 19.
8. Филимонов Л.Н. - Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т.2. Изд-во Львовского ун-та, 1958.
9. Макулов И.А. Спектральный анализ в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1960.
10. Шаврин А.М., Зотин М.А. - Изв. АН СССР, серия физ., 1959, № 23.
11. Павлюченко М.М., Дубовик К.В. - ДАН СССР, 1963, № 149.
12. Филимонов Л.Н. - Заводская лаборатория, 1949, т.15, № 10.
13. Грикит И.А. - Заводская лаборатория, 1957, т.23, № 11.
14. Грикит И.А., Галушко Е.Г., Чернышова С.П. - Ж.прикл.спектроскопии, 1967, т.7, вып.2.
15. Грикит И.А., Галушко Е.Г., Чернышова С.П. - Заводская лаборатория, 1967, т.33, № 12.
16. Палатник Л.С., Левченко А.А. - ЖТФ, 1965, т.31, вып. 5.
17. Herberg G., Holler P., Köster H., Pflugmacher A. - *Spectrochimica Acta*, 1967, vol. 23, N 2.
18. Katona V. - *Metallurgia*, 1969, vol. 21, N 6-7.
19. Грикит И.А. и др. - Ж. прикл. спектроскопии, 1971, т.14, вып.5.
20. Корнилов И.И. - Физико-химические основы жаропрочности сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
21. Самсонов Г.В. - Украинский химический журнал, 1965, вып.12, № 33.
22. Самсонов Г.В. - Украинский химический журнал, 1967, вып.8, № 33.
23. Самсонов Г.В. - Украинский химический журнал, 1970, вып.3, № 34.
24. Францевич И.Н. - В кн.: Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов, вып. III, К., 1956. Изд-во АН УССР.
25. Brill K. - *Zeitschrift für Physik*, 1930, Bd. 67.
26. Brindley, Spears. - *Philosophical Magazine*, 1935, vol.20.
27. Ильина В.А., Крицкая В.К., Курдюмов Г.В. - Проблемы металловедения и физики металлов. Сб. П. М., Металлургиздат, 1951.
28. Крицкая В.К., Курдюмов Г.В., Стеллецкая Т.И. - ДАН СССР, 1954, т.98, № 1.

В процессе анализа по методу промежуточного стандарта одновременно фотографируются при максимально близких (синхронных) условиях спектры исследуемой пробы и пробы сравнения (стандарта), что позволяет сравнивать почернение одной и той же аналитической линии в этих спектрах.

Синхронное фиксирование спектра исследуемой пробы и спектра той же пробы, но в которую введены добавки определяемого элемента, позволяет простыми приемами учитывать почернение линии от неизвестной концентрации в спектре пробы с добавками. Это дает возможность при определении неизвестной концентрации получить действительное положение графика, который определялся бы значениями разности почернения линии, обусловленной только величиной добавки в спектрах пробы с добавками, и линии в спектре исследуемой пробы.

При идентичности световых потоков равенство почернения линий конкретного элемента свидетельствует о равнозначном содержании элемента в исследуемой и стандартной пробе. Установление "нулевой точки" для аналитической линии элемента в разных спектрах одной и той же пробы, а также определение разности почернения линии в спектрах пробы и той же пробы при дозированной добавке определяемого элемента дает возможность выполнения анализа без сопровождающих эталонов.

На рис. 1 дана схема определения относительных почернений линии в спектрах исследуемой пробы и пробы с добавками определяемого элемента.

Измеряются почернения  $S_X$ ,  $S_I$  и  $S_{II}$ . По полученным данным определяется относительное почернение парных спектров:  $\Delta S_X$  (если нет равенства световых потоков),  $\Delta S_I$  и  $\Delta S_{II}$ , что достаточно для получения расчетных значений  $\Delta S_I = S_I - S_X$  и  $\Delta S_{II} = S_{II} - S_X$ , устанавливающих действительное положение графика при определении концентрации  $C_X$  (рис. 2) ( $S_I$  и  $S_{II}$  непосредственно измерить нельзя).

Согласно рис. 1 отсчет  $A_X$  по нормальной шкале микрофотометра обусловлен плотностью, которая соответствует почернению  $S_X$ . Отсчет  $A_I$  (или  $A_{II}$ ) обусловлен суммарной плотностью, соответствующий почернениям  $S_X$  и  $S_I$  (или  $S_{II}$ ). Таким образом, отношение отсчетов  $\frac{A_X}{A_I} = \frac{A_X}{A_I} + \frac{A_X}{A_X}$  и  $\frac{A_X}{A_{II}} = \frac{A_X}{A_2} + \frac{A_X}{A_X}$ , откуда  $\frac{A_X}{A_I} = \frac{A_X}{A_I} - 1$  и  $\frac{A_X}{A_2} = \frac{A_X}{A_2} - 1$ . Исходя из определения разности почернений (ло-

гарифм отношения отсчетов по нормальной шкале микрофотометра [1,2],  $\Delta S_1 = \lg \left( \frac{A_1}{A_F} \right) = \lg \left( \frac{A_1}{A_F} - 1 \right)$  и  $\Delta S_2 = \lg \left( \frac{A_2}{A_F} \right) = \lg \left( \frac{A_2}{A_F} - 1 \right)$ . Следовательно, значение  $\Delta S_1$  (или  $\Delta S_2$ ) соответствует логарифму величины, которая на единицу меньше отношения  $\frac{A_1}{A_F}$  (или  $\frac{A_2}{A_F}$ ). Разница в значениях  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$ ;  $\Delta S_{II}$  и  $\Delta S_2$  представляет соответственно поправки  $Z_1$  и  $Z_2$  в градуировочный график по значениям  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_{II}$

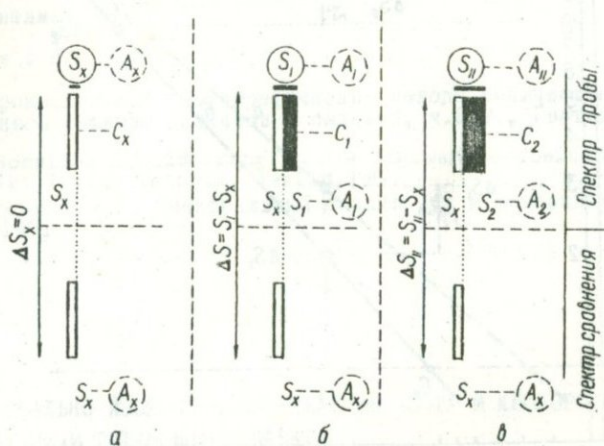


Рис. 1. Схема определения относительного почернения линии в синхронно-фиксируемых спектрах исследуемой пробы и пробы с добавками определяемого элемента:

а - в спектрах исследуемой пробы (определение "нулевой" точки); б - в спектрах исследуемой пробы и той же пробы с первой добавкой; в - в спектрах исследуемой пробы и той же пробы со второй добавкой.

(рис. 2). Поправка может быть определена по значению логарифма отношения отсчетов. Введение этой поправки и определяет действительное положение графика, исключая влияние почернения линии за счет первичной концентрации элемента в пробах с добавками.

Определение содержания элемента в исследуемой пробе упрощается, если градуировочный график строится с нанесением значений  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_{II}$  (рис. 2, а) на бланк логарифмической бумаги. По вертикальной оси графика линейная шкала почернений совмещается с логарифмической шкалой; шкала концентраций, нанесенная на горизонтальную ось, - логарифмическая.

Схема построения графика, согласно рис. 2, и определение содержания выполняется в следующей последовательности.

1. Через "нулевую точку" шкалы почернений проводится линия, параллельная оси концентраций ( $\Delta S_x$  может быть и не равно нулю, если световые потоки не идентичны).

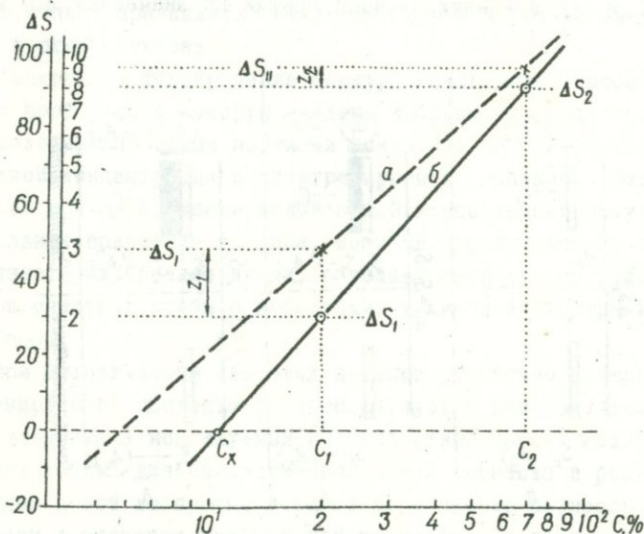


Рис. 2. Схема определения содержания элемента в пробе по относительному почернению аналитической линии:  
 а - график по  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$ , обусловленный первичной концентрацией и добавками элемента в исследуемую пробу; б - график, обусловленный только добавочной концентрацией;  $Z_1$  и  $Z_2$  - поправки в градуировочный график по  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$ .

2. По значению  $\Delta S_2$  (проба с первой добавкой) по линейной и логарифмической шкале определяется соответствующее отношение отсчетов (т.е. значение по логарифмической шкале, соответствующее величине  $\Delta S$  по линейной шкале). Полученное значение уменьшается на единицу. Это новое значение по логарифмической шкале и величина первой добавки определяет одну точку графика. Аналогично по значению  $\Delta S_1$  и величине второй добавки определяется вторая точка графика.

3. Через первую и вторую точку проводится прямая (рис.2,б). Ее пересечение с горизонтальной осью, проходящей через "нулевую точку" шкалы почернений, определяет содержание элемента  $C_x$ .

Рассмотренный прием анализа при меньших затратах труда, чем для "метода добавок" [1,3], устанавливает действительное положение графика, а определение содержания не ограничивается низкими концентрациями.

Экспериментальные определения содержания ряда элементов, выполненные в стандартных образцах с известной концентрацией (в пределах изменения на порядок), соответствуют требованиям количественного анализа.

#### Л и т е р а т у р а

1. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч.П.М., Гостехиздат, 1951.
2. Scheller H. Einführung in die Angewandte spektrochemische Analyse. Veb Verlag Technik, Berlin, 1960.
3. Русанов А.К. Спектральный анализ руд и минералов. М., "Недра", 1971.

#### СПЕКТРАЛЬНО-ИЗОТОПНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА И КИСЛОРОДА В ТИТАНЕ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Г.К.Дудич, А.А.Петров, М.П.Фаворская

Специфические свойства титана и сплава на его основе (крайне низкая упругость паров диссоциации окислов и нитридов, а также образование в условиях вакуум-плавления в присутствии углерода еще более стойких карбонитридов) делают задачу их анализа на кислород и азот крайне трудной.

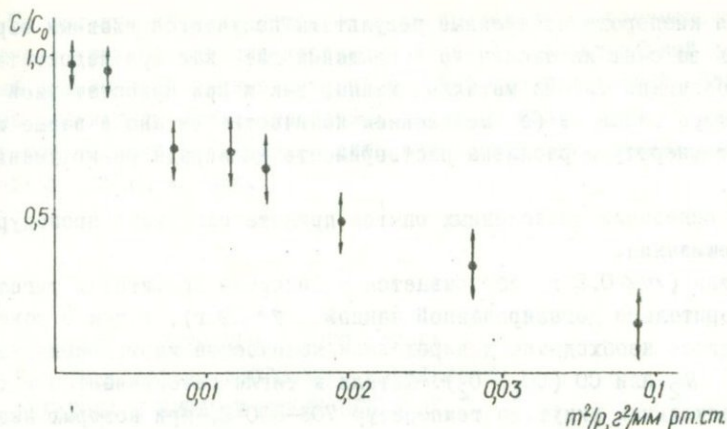
Проведенные исследования привели к созданию спектрально-изотопного метода как отдельного, так и совместного определения азота и кислорода в титане и его сплавах.

С позиций спектрально-изотопного метода трудности анализа титана, обусловленные его высокой сорбционной способностью и возможностью образования термоустойчивых соединений, связаны с получением яркого и устойчивого свечения газа в разрядной трубке из-за малого равновесного давления изотопосодержащего газа после его изотопного уравнивания над металлом. Кроме того, имеется возможность торможения процесса изотопного обмена в присутствии трудноразрушимых соединений и установления ложного изотопного равновесия.

Создать достаточное для анализа равновесное давление газа без применения металлической ванны даже при расплавлении и нагревании титана до  $\sim 2000^{\circ}\text{C}$  оказалось невозможным. В разрядной трубке светится лишь тот газ, который выделяется из ее стенок под действием разряда, и естественно, что его изотопный состав не отражает равновесный изотопный состав уравновешенных в обменнике азота и кислорода. Поэтому была применена никелевая ванна (никель преварительно обезгаживался в обменнике), в которой растворялись образцы анализируемого металла. Равновесное давление изотопосодержащего газа при этом значительно возрастало, но для азота при температурах уравнивания  $\sim 1700-1800^{\circ}\text{C}$  оказывалось все же недостаточным для поддержания интенсивного разряда, поэтому при анализе азота уравниваемый газ поджимался в разрядную трубку до рабочих давлений ( $\sim 0,5 - 1,0$  мм рт.ст.) с помощью ртутного компрессора типа Мак-Леода. Однако и в этом случае отношение количества титана и металла ванны должно быть не более 1:20 (масса титана - не более 0,5 г; масса никеля - не менее 10 г), так как в противном случае равновесное давление азота оказывается столь малым, что могут быть искажения результатов изотопного анализа уравниваемого газа из-за мешающих наложений спектров "третьих" компонент на аналитические полосы азота (анализ велся по изотопной структуре полос  $N_2 \lambda = 3804,9$  или  $N_2 \lambda = 3755,4 \text{ \AA}$  с изотопным сдвигом кантов порядка  $8 \text{ \AA}$ ; использовался изотопосодержащий газ с обогащением по  $N_2^{15}$  до 95%).

Занижение результатов определения азота в титановых образцах по мере роста их массы (при постоянной массе ванны  $\sim 10$  г и постоянном исходном давлении изотопосодержащего газа  $\sim 0,5$  мм рт.ст.) показано на рисунке. Что касается кислорода, то при температурах  $1700-1800^{\circ}\text{C}$  равновесное давление  $\text{CO}$ , как правило, достаточно, чтобы не менять компрессирования газа в трубку (масса ванны  $\sim 10$  г; масса титана 0,5 г, исходное давление изотопосодержащего газа  $\sim 2$  мм рт.ст. при объеме обменника  $\sim 200 \text{ см}^3$ ); в этом случае аналитическая полоса  $\text{CO } \lambda = 5198,2 \text{ \AA}$ , возбуждаемая в тупиковой разрядной трубке, присоединяемой непосредственно к обменнику, достаточно интенсивна и не искажена мешающими наложениями.

Наибольшую трудность составил выбор условий изотопного уравнивания как для азота, так и кислорода. Необходимо сделать некоторые замечания относительно особенностей изотопического уравнивания.



Соотношение результатов анализа ( $C$ ) и истинного газосодержания ( $C_0$ ) в зависимости от массы ( $m$ ) титанового образца и давления ( $P$ ) изотопосодержащего газа.

При загрузке титана в расплавленную и сильно перегретую (до 1800–1900°C) ванну возможно его сильное разбрызгивание без перемешивания с никелем, образование сорбционно-активных возгонов на относительно холодных частях графитового тигля и кварцевого обменника. В результате этого происходит практически полное поглощение газа на возгоне, и остаточное давление газа оказывается недостаточным для изотопного анализа даже при условии его компрессирования. Если титан сбрасывается в жидкую, но не перегретую ванну, то разбрызгивания металла, как правило, не происходит, но титан до полного своего растворения в ванне и окончания изотопного обмена может вступить в контакт с графитом тигля. Вследствие этого, вероятно, могут образовываться такие стойкие химические соединения графита с титаном и растворенным в нем азотом, что резко затормозит как поглощение введенного в обменник изотопосодержащего газа, так и его изотопный обмен с азотом титана. Возникает эффект заторможенности реакции изотопного обмена, в результате чего в обменнике сохраняется высокое давление изотопосодержащего газа, но его изотопный состав остается практически таким, как и до установившегося равновесия. В этом случае получаем резко заниженные данные определения азота.

Для кислорода искаженные результаты получаются главным образом лишь за счет интенсивного поглощения газа как при недостаточном разбавлении титана металлом ванны, так и при недостаточной температуре расплава (с уменьшением количества титана в ванне и с ростом температуры расплава растворимость кислорода резко уменьшается).

На основании проведенных опытов принята следующая процедура уравнивания.

Титан ( $m \leq 0,5$  г) сбрасывается в холодный графитовый тигель с предварительно дегазированной ванной ( $m \gg 10$  г), затем в обменник вводится необходимое дозированное количество изотопосодержащего газа  $N_2$  или  $CO$  ( $CO_2$ ,  $O_2$ ). Металл в тигле разогревается в течение нескольких минут до температур  $700-800^\circ C$ , при которых изотопосодержащий газ практически полностью сорбируется титаном. В этом случае как определяемый газ металла, так и его введенный изотоп заранее оказываются в подобных состояниях внутри металла, что в значительной степени устраняет вероятность различного поведения определяемого и изотопосодержащего газа при последующем растворении титана в ванне. Затем температура металла плавно поднимается до точки плавления ванны и поддерживается на этом уровне в течение нескольких минут до спокойного растворения титана в ванне. После этого температура расплава поднимается до  $1700-1800^\circ C$  и в этих условиях в течение примерно 10 мин завершается установление равновесной концентрации изотопов над металлом, и равновесная газовая смесь подается в разрядную трубку для спектрального изотопного анализа. Необходимо строго выдерживать температурный режим уравнивания.

По изложенной выше процедуре было проведено несколько сотен определений кислорода и азота как в титане, так и в его сплавах. Анализировались образцы с концентрацией азота от  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  до  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  вес.% и кислорода от  $\sim 10^{-2}$  до  $\sim 10^{-1}$  вес.%. Воспроизводимость анализов (ошибка единичного определения) находится на уровне 10-15 отн.%. Представляется реальной чувствительность определений  $\sim 10^{-3}$  вес.% для обоих газов, однако такой чистоты титана не имели. Проведены многократные сопоставления наших данных с определениями кислорода по методу вакуум-плавления и азота химическим методом. Результаты по кислороду совпадают в пределах указанной выше случайной ошибки, а результаты по азоту систематически расходятся на 30-40 отн.%, причина этих расхождений пока не выяснена.

По изложенной выше методике было проведено одновременное изотопное уравнивание кислорода и азота и спектральный изотопный анализ этой уравновешенной газовой смеси в титане. Полученные результаты таких совместных анализов отличаются от результатов раздельного определения лишь в пределах приведенных выше случайных ошибок метода.

ПРИМЕНЕНИЕ ГОРЯЧЕГО ПОЛОГО КАТОДА  
ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНО-ИЗОТОПНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
УГЛЕРОДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Н.А.Закорина, Г.С.Лазеева, А.А.Петров, Е.П.Столбова

Ранее была выполнена работа по спектрально-изотопному определению углерода в растениях с использованием полосы CO системы Ангстрема  $\lambda = 4123 \text{ \AA}$ , возбуждаемой в высокочастотном разряде [1]. Однако при концентрациях изотопов, близких к естественным, точность методики была невысока из-за значительного переодожения полос изотопной структуры. Кроме того, полоса  $\lambda = 4123 \text{ \AA}$  не свободна от наложений, поэтому анализируемый газ необходимо очищать от примесей.

В настоящем исследовании изучена возможность проведения изотопного анализа углерода по полосе  $\text{CO}^+$   $\lambda = 2299,6 \text{ \AA}$ , возбуждаемой в горячем полом катоде и применявшейся ранее для анализа кислорода [2,3].

Изотопный анализ углерода Применялась кварцевая разрядная трубка обычной конструкции [4] с молибденовым полым катодом. Температура торца катода  $800-1500^\circ\text{C}$ . Разряд осуществлялся в атмосфере инертного газа или смеси инертного газа с анализируемым при суммарных давлениях 3-8 мм рт.ст.

Поглощение, выделение и изотопный обмен газов на горячих металлических и кварцевых деталях трубки требует предварительной тренировки ее в инертном газе. Для этого проводилась 3-кратная тренировка в неоне в течение 3-5 мин каждая. Давление неона 7-10 мм рт.ст.,  $T_K$  - до  $1500^\circ\text{C}$ .

Свечение регистрировалось с помощью обычной фотоэлектрической установки. Монохроматор ДАС-2 с дифракционной решеткой

600 шт/мм, дисперсией в I-ом порядке  $8 \text{ \AA}/\text{мм}$ , спектральная ширина входной и выходной щелей одинакова и равна  $0,5 \text{ \AA}$ .

Анализ ведется по полосе I-й отрицательной системы молекулярного иона  $\text{CO}^+$   $\lambda = 2299,6 \text{ \AA}$ , переход  $0 - 1$  с изотопическим смещением кантов полос  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$  и  $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$   $\delta\lambda = 2,7 \text{ \AA}$ . Аналитическая полоса интенсивна, имеет узкий контур и практически свободна от наложений (лишь при высоких температурах на нее накладываются две слабые линии  $\text{C}^{12}\text{O}^+$ :  $\lambda_1 = 2296,9$  и  $\lambda_2 = 2297,6 \text{ \AA}$ ).

На рис. 1 приводятся образцы регистрограмм пробы естественного состава (а), изотопосодержащего эталонного газа (в) и их смеси после изотопного уравнивания (б).

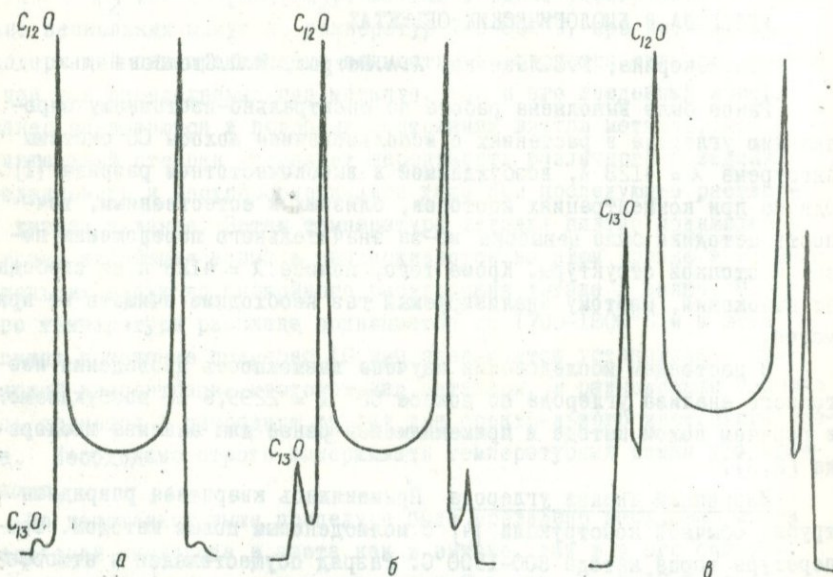


Рис. 1. Образцы регистрограмм:  
а - проба естественного изотопного состава, б - газ после изотопного уравнивания; в - эталонный изотопосодержащий газ.

При расчете относительной интенсивности учитывалось наложение крыла полосы  $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$  на кант  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ . Коэффициент переложения  $K \approx 0,2$  полагали постоянным во всем интервале изменения рабочих условий.

Градуировочный график, построенный в координатах  $\lg \frac{I_{13}}{I_{12}}$  -  $\lg \frac{C_{13}}{C_{12}}$ , представлен на рис. 2. Отклонение от прямолинейности

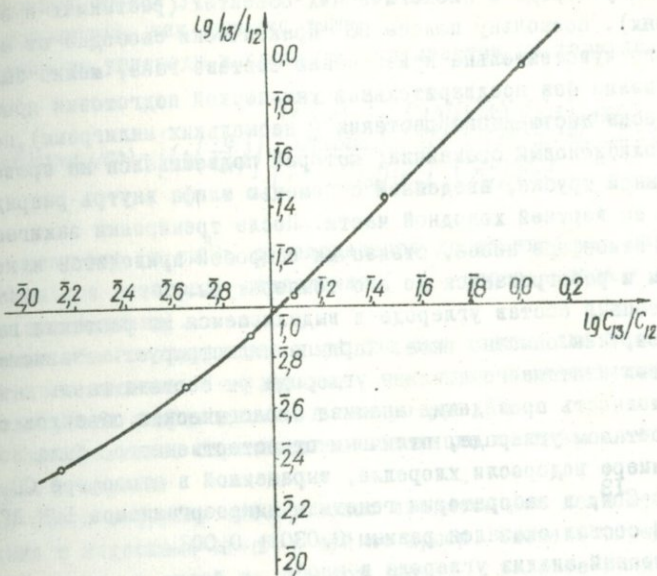


Рис. 2. Градуировочный график.

вызвано наложением на кант 0 полосы молекулярного иона  $C^{13}O^{16+}$  слабой линии  $C^{2+}$   $\lambda_1 = 2296,9 \text{ \AA}$  (потенциал возбуждения  $\sim 40 \text{ eV}$ ), канта полосы  $C^{12}O^{18}$  (содержание изотопа  $O^{18}$  в естественном кислороде 0,002) и обратным наложением полосы  $C^{12}O^{16}$ .

Коэффициент вариации относительной интенсивности  $\frac{I_{13}}{I_{12}}$  в пределах одной порции газа был равен 5-6 % вблизи естественных концентраций и 2% при  $\frac{I_{13}}{I_{12}} > 0,05^*$ .

Воспроизводимость результатов при повторных анализах одного и того же газа составляла 5% вблизи естественных концентраций и  $\sim 3\%$  при  $\frac{C_{13}}{C_{12}} \approx 1$ . В связи с тем, что указанная точность лимитируется в основном вариациями поправки холостого опыта, ее можно повысить за счет снижения самой поправки, т.е. за счет изменения условий тренировки и охлаждения трубки.

Анализ биологических объектов I. Изотопный анализ углерода в растении.

Приведенная методика была применена для определения изотопно-

\* Указаны ошибки единичного измерения; при записи нескольких регистрограмм ошибка среднего соответственно уменьшается.

го состава углерода в биологических объектах (растениях и зеленых водорослях). Поскольку полоса  $CO^+$  практически свободна от наложенных и мало чувствительна к изменению состава газа, можно было проводить анализ без предварительной химической подготовки пробы.

Навеска высушенного растения (нескольких миллиграмм) помещается в молибденовый стаканчик, который подвешивался на проволоке в стеклянной трубке, введенной с помощью шлифа внутрь разрядной трубки в ее верхней холодной части. После тренировки зажигается разряд в атмосфере неона, стаканчик с пробой приводится в контакт с катодом и разогревается до его температуры.

Изотопный состав углерода в выделившемся из растения газе определяется, как описано выше. Таблица иллюстрирует независимость результатов изотопного анализа углерода от состава газа.

Возможность проведения анализа биологических объектов с изотопным составом углерода, отличным от естественного, была показана на примере водоросли хлорелла, выращенной в атмосфере  $CO_2$ , обогащенного  $C^{13}$ , в лаборатории генетики микроорганизмов БИН ЛГУ. Изотопный состав оказался равным  $0,030 \pm 0,002$ .

Изотопный анализ углерода в пробе естественного состава

Объект	$\frac{I_{12}}{I_{13}}$	Коэффициент вариации, %
Водоросль хлорелла	43	6
$CO_2$	45	6
$CO_2$ + воздух	47	5
Лист черемухи	47	5
Лист мимозы	46	5

## 2. Определение валового содержания углерода.

Валовое содержание углерода в растении определяется методом изотопного уравнивания, при котором известное количество эталонного изотопосодержащего газа ( $P, V, T$ ) с относительной концентрацией изотопов ( $\frac{C_{13}}{C_{12}}$ ) разбавляется углеродом навески состава ( $\frac{C_{13}}{C_{12}}$ ). Исследуемая навеска помещается, как и ранее, в молибденовый стаканчик, а разряд осуществляется в смеси неона с известным количеством изотопосодержащего  $CO$ . После того, как прекращается паразитный обмен на внутренних частях разрядной трубки и отношение изотопов в газе становится постоянным и равным ( $\frac{C_{13}}{C_{12}}$ ), стаканчик с навеской приводится в контакт с катодом на 1-2 мин, и при  $T_k \sim 1200^\circ C$  происходит изотопное уравнивание, после чего измеряется изотопный состав уравниваемого газа ( $\frac{C_{13}}{C_{12}}$ ).

Изотопный состав углерода в растении до уравнивания  
 $\left(\frac{C_{13}}{C_{12}}\right)$  определяется, как описано выше.  
 Содержание углерода в пробе рассчитывается по формуле

$$V_0 \text{ см}^3 (\text{норм. усл.}) = \left[ 1 + \left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right) \right] \cdot \frac{\left[ \left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right)_{01} - \left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right) \right] \left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right)_{02} \left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right)_{01} p V T_0}{\left[ 1 + \left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right) \right] \left[ \left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right) - \left( \frac{C_{13}}{C_{12}} \right) \right] p_0 T} - V'_0,$$

где  $V'_0$  - поправка (в см<sup>3</sup>), обусловленная дополнительным паразитным обменом при разогреве стаканчика ( $V'_0$  определяется в опыте с пустым стаканчиком).

Анализ общего содержания углерода был сделан для водоросли естественного состава. Результаты, полученные с воспроизводимостью 5 %, согласуются с приводимыми в литературе [5].

3. Одновременное определение изотопного состава и валового содержания углерода.

Для этого в трубку одновременно вводятся два молибденовых стаканчика с навесками одной и той же пробы. Сначала определяется изотопный состав в одной из навесок, затем - валовое количество углерода в другой.

#### Л и т е р а т у р а

1. Берсенева З.Н. и др. - Агрохимия, 1968, № 1.
2. Загорина Н.А., Лазеева Г.С., Петров А.А. - Вестник ЛГУ, серия Физ., 1965, № 22.
3. Оганезов К.А., Швангирадзе Р.Р., Чихладзе Б.Я. - Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т. 3, вып. 4.
4. Коровин Ю.М., Липис Л.В. - Опт. и спектр., 1958, т. 5, № 8.
5. Мелешко Г.И., Лебедева Е.К., Галкина Т.Б. - В кн.: Управляемый биосинтез. М., "Наука", 1966.

#### ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЕ СПЕКТРАЛЬНО-ИЗОТОПНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО И ОБЪЕМНОГО СОДЕРЖАНИЯ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ

Г.К.Дудич, А.А.Мучкаев, А.М.Немец, В.М.Немец, Н.М.Орлова,  
 А.А.Петров, Г.В.Скворцова, М.П.Фаворская

До последнего времени в большинстве работ решались лишь задачи определения валового содержания газов в металлах. Однако для ряда металлов различие концентраций "поверхностного" и "объемного"

газа может быть столь велико, а их влияние на свойства металла столь различно, что необходим дифференцированный анализ.

Задачей настоящего исследования было выяснение возможности раздельного спектрально-изотопного определения газа на поверхности и в объеме металла.

В работе использовались обычные низкотемпературная, при определении водорода, высокотемпературная, при определении азота и кислорода, установки для изотопного уравнивания и обычные методики спектроскопического определения изотопного состава уравновешенного газа [1 - 3], при этом были исследованы различные варианты.

Определение поверхностного газосодержания на предварительно обезгаженных образцах возможно для металлов с высокой сорбционной активностью их поверхности. Такими металлами, в частности, является алюминий и его сплавы, на поверхности которых сразу же после их заточки образуется окисная пленка, активно поглощающая водород. Определение поверхностной плотности водорода осуществлялось на образцах металла, подвергнутых дегазации под откачкой при температуре 500°C, в течение 15-20 ч. Обезгаженные образцы обрабатывались на воздухе от 5 мин до 100 ч и затем подвергались анализу на водород. Зная поверхность образца, нетрудно по данным такого анализа рассчитать и поверхностное содержание водорода. Примеры таких определений представлены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Поверхностная плотность водорода,  $\text{мл/см}^2 \times 10^3$

Характеристика алюминиевого сплава	Выдержка на воздухе после заточки				
	5 мин	5 ч	25 ч	50 ч	100 ч
Латой	-	4,5	5,5	5,0	5,0
Обработанный давлением	-	6,0	5,5	5,5	5,0
То же	3,5	3,3	3,1	3,2	-
	3,4	3,2	2,9	3,3	-

Установив таким образом поверхностное содержание водорода  $V_{\text{пов}}$ , создающееся через определенное время после обточки образцов, можно, определяя в исходных образцах валовое содержание газа  $V_{\text{вал}}$ , рассчитать по разности ( $V_{\text{вал}} - V_{\text{пов}}$ ) и его объемную концентрацию  $V_{\text{объемн}}$ . Из табл. 2 следует, что для цилиндрических образцов алюминия диаметром 5-6 мм и массой ~ 10 г количество "поверхностного" водорода сравнимо с "объемным".

Т а б л и ц а 2

Соотношение объемного и поверхностного содержания водорода  
(в мл) в расчете на образец массой 10 г

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объемный	0,07	0,16	0,22	0,16	0,15	0,14	0,10	0,06	0,07
Поверх- ностный	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,08	0,05	0,09	0,08

Определяя валовое содержание газа на нескольких (как минимум - двух) образцах одного и того же металла с различными (и известными) соотношением их объема  $V$  и поверхности  $S$ , можно, решая систему уравнений (как минимум - двух) типа  $V_{\text{вал}} = \sigma_{\text{объемн.}} V + \sigma_{\text{пов.}} \times S$  ( $\sigma_{\text{пов}}$  и  $\sigma_{\text{объемн}}$  - поверхностная и объемная плотность газо-содержания) рассчитать величины  $\sigma_{\text{объемн}}$  и  $\sigma_{\text{пов}}$ . Примеры такого определения для некоторых металлов приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Определение поверхностной и объемной плотности  
при переменных  $\frac{V}{S}$

Газ - металл	$\frac{V}{S}, \text{см}$	$V_{\text{вал}}, \frac{\text{мл}}{100\text{г}}$	$\sigma_{\text{пов}}, \frac{\text{мл}}{\text{см}^2}$	$\sigma_{\text{об'м}}, \frac{\text{мл}}{\text{см}^3}$
Водород - сталь	0,10	3,8	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,16
	0,052	6,0		
	0,038	8,0		
	0,028	11,0		
Азот - никель	0,5	0,83	$\leq 10^{-3}$	0,05
	0,3	0,85		
	0,15	0,89		
	0,09	0,91		
Кислород - никель	0,5	4,0	$6 \cdot 10^{-3}$	0,3
	0,3	4,2		
	0,15	4,6		
	0,09	5,2		

Для определения поверхностной плотности газа использовался также прием измерения валового газосодержания при снятии с идентичных образцов поверхностных слоев металла различной толщины. Уменьшение расчетной валовой концентрации газа для образцов со снятыми поверхностными слоями (по сравнению с исходными, необточенными) служит критерием наличия повышенного поверхностного газосодержания.

В табл. 4 даны примеры таких определений для образцов углеродистой стали.

Т а б л и ц а 4

Определение поверхностной плотности при поверхностной заточке образцов

Толщина снятого слоя металла, мк	Расчетная концентрация газа, см <sup>3</sup> /100 г		
	азот	водород	кислород
0	1,0	3,1	8,8
I	1,1	3,0	6,0
1,5	1,2	3,0	5,0
2,5	1,1	2,5	6,0
$\sigma_{\text{пов}}$ мл/см <sup>2</sup>	0	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Проведены опыты по температурно-временному разделению поверхностного и объемного газов. Так, в табл. 5 приведены результаты определения кислорода и азота в монокристаллическом молибдене после его электронно-лучевого переплава для двух вариантов определения валового газосодержания: I - с предварительной дегазацией поверхности образцов при 700-800°C в течение 30-60 сек и II - без такой дегазации.

Т а б л и ц а 5

Влияние предварительной дегазации поверхности образцов на их газосодержание

№ образца	V вал, см <sup>3</sup> /100 г			
	кислород		азот	
	I	II	I	II
1	0,4	0,9	-	-
2	1,0	0,7	0,23	0,25
3	0,3	0,7	0,19	0,13
4	0,3	1,3	-	-
5	0,3	1,5	-	-

Проводились опыты по отдельному определению поверхностного и объемного кислорода в ряде металлов с помощью расфокусированного (взаимодействующего только с поверхностью металла) и сфокусированного (проникающего) излучения ОКГ. Оптический квантовый генератор ГОС-300 использовался в качестве испарителя при изотопном обмене. Изотопный состав уравновешенного газа определялся обычным образом при возбуждении свечения в высокочастотном разряде. По-

верхностное газосодержание устанавливалось по углу наклона графиков  $V = f(S)$  (рис. 1). Отклонение от линейности, наблюдаемое при малых площадях поражения, обусловлено возрастающей ролью объемного кислорода при воздействии проникающего сфокусированного излучения. Объемное содержание находили при воздействии сфокусированного (площадь поражения металла  $S \approx 1 - 2 \text{ мм}^2$ ) излучения ОКГ после очистки поверхности расфокусированным ( $S > 40 - 50 \text{ мм}^2$ ) излучением.

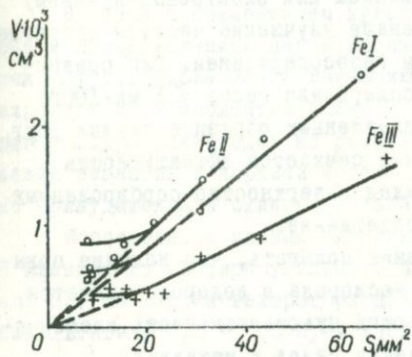


Рис. 1. Зависимость определяемого количества газа  $V$  от площади поражения  $S$ .

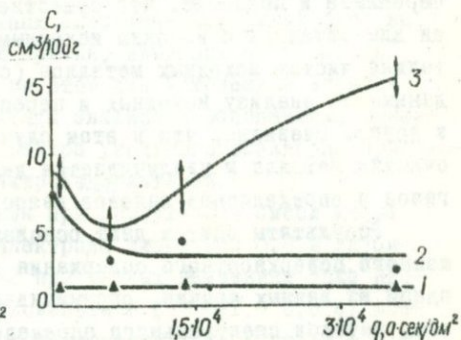


Рис. 2. Изменение содержания азота (1), водорода (2), и кислорода (3) при анодной обработке стальных пластин.

Точность определения поверхностной плотности колеблется для всех рассмотренных вариантов от 10 до 20 отн.%, объемной — от 7 до 15.

Обобщение и анализ полученного опытного материала позволяет заключить, что поверхностная плотность кислорода и водорода для исследованных металлов достаточно велика и колеблется для разных металлов и в зависимости от качества обработки поверхности образцов от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  мл/см<sup>2</sup>.

Поверхностная плотность азота значительно меньше и либо совсем отсутствует, либо находится за пределами чувствительности метода (исключение составляют исследовавшиеся специальные поверхностно-азотированные образцы). Поверхностное содержание кислорода и водорода изменяется также в зависимости от характера технологической обработки образцов. Так, например, были получены данные по эффективному насыщению поверхности стальных образцов водородом при их катодном кадмировании, цинковании и никелировании.

При анодной обработке процессы оказываются сложнее. Из рис. 2 видно, что вначале происходит растворение поверхностного обогащенного кислородом и водородом слоя на исходном металле, а затем — насыщение поверхности только кислородом (содержание азота не меняется, что еще раз подтверждает отсутствие обогащенного поверхностного слоя).

Проведено также исследование эффективности очистки от газов металлов при их вакуумном (индукционном или электронно-лучевом) переплаве и показано, что существенное улучшение чистоты достигается для металлов с высоким исходным газосодержанием. Для сравнительно чистых исходных металлов (содержание газов  $\leq 1$  мл/100г) данные по анализу исходных и переплавленных образцов близки друг к другу. Очевидно, что в этом случае снижается эффективность очистки металла и увеличивается вклад поверхностно-сорбированных газов в определяемое валовое газосодержание.

Результаты опытов дают основание полагать, что наличие повышенного поверхностного содержания кислорода и водорода является одной из важных причин, ограничивающих чувствительность классических методов спектрального определения газов в металлах.

#### Л и т е р а т у р а

1. Зайдель А.Н., Петров А.А., Вейнберг Г.В. Спектрально-изотопный метод определения водорода в металлах. Изд-во ЛГУ, 1957.
2. Зайдель А.Н., Петров А.А. — Ж. прикл. спектроскопии, 1965, № 1.
3. Зайдель А.Н., Лазеева Г.С., Петров А.А. — Ж. прикл. спектроскопии, 1964, № 1.

#### О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ШЛАКА

Л.В.Тралезников, О.И.Никитина

Основные требования, предъявляемые производством к анализу металлургического шлака, — скорость и точность. Для обеспечения высокой точности определения компонентов шлака спектральным методом пробу подвергают соответствующей химико-термической обработке, на что затрачивается определенное время, поэтому важно найти способ анализа при котором химико-термическая обработка проб производилась бы в процессе возбуждения спектра.

Применение смеси шлака с плавнем, состоящим из сажи и буры (3:5), при использовании дугового источника возбуждения спектра в определенном режиме обеспечивает одновременное сплавление смеси в верхней части кратера угольного электрода и ее возбуждение, что значительно сокращает время подготовки порошковых проб шлака к анализу. Лучшие результаты получены при анализе относительно кальция по методу трех эталонов с использованием расчета концентраций.

В связи с применением дугового источника возбуждения спектров и использованием негомологичных аналитических линий были выполнены исследования по изучению причин, влияющих на точность определения компонентов шлака. При этом для устранения влияния температуры электродов на результаты анализа и обеспечения сплавления вещества в верхней части кратера угольного электрода применено принудительное охлаждение электрододержателей.

Исследование кривых выгорания при возбуждении смеси шлака с плавнем из кратера угольного электрода диаметром 0,8 и глубиной 0,8 мм в дуге генератора ДГ-2 при разных значениях тока низковольтной ( $I = 0,5 - 2,0$  а) и высоковольтной ( $i = 0,1 - 0,3$  а) позволило установить, что для режима генератора:  $I = 1,0$ а,  $i = 0,25$ а, промежутка разрядника 0,7 мм и аналитического 25 мм, кривые выгорания кремния, железа, марганца и кальция в течение 40-50 сек имеют горизонтальный ход, что указывает на одновременное поступление и возбуждение этих элементов в плазме (рис. 1). Кривые выгорания алюминия и магния в этом режиме хотя и не горизонтальны, но имеют наименьший наклон.

Изменение силы тока  $I$  и  $i$  как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения приводит к изменению угла наклона кривых выгорания. Действие  $I$  и  $i$  на кривые выгорания взаимно противоположно. Чем меньше ток высокочастотной составляющей дуги и чем больше ток низковольтной составляющей, тем значительнее выражена фракционность поступления элементов в плазму, и наоборот. Из этого следует, что для слаботочной дуги переменного тока большую роль в обеспечении равномерного поступления пробы в плазму играет высокочастотный разряд.

Весь процесс поступления вещества в плазму и его возбуждение можно представить следующим образом. В начальный период горения дуги под действием высокой температуры на поверхности пробы образуется расплав шлака с плавнем. При обычном спокойном горении ду-

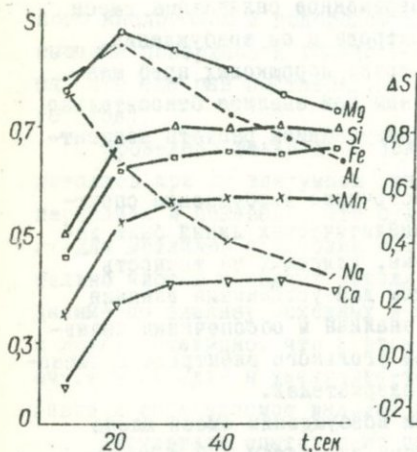


Рис. 1. Кривые выгорания элементов шлака при кратере диаметром 0,8 мм.

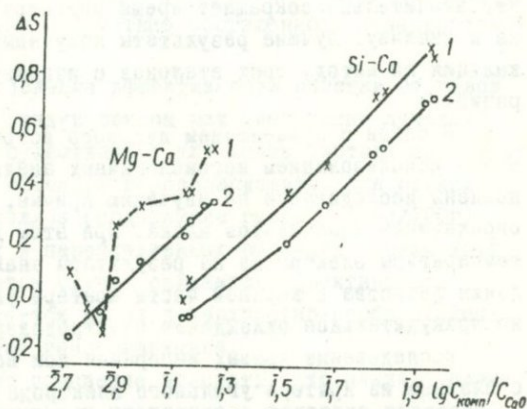


Рис. 2. Градуировочные графики для кремния и магния при разных диаметрах кратера угольного электрода:  
1 - (x) диаметр 1,5 мм;  
2 - (o) диаметр 0,7 мм.

ги испарение вещества происходит из расплава в зависимости от упругости паров элементов, что обуславливает фракционность поступления вещества в плазму даже при наличии плавня.

При интенсивном высокочастотном искровом разряде фракционность испарения элементов нарушается. Образовавшийся на поверхности электрода с пробой расплав обладает ионной проводимостью, и искровой разряд проходит через него. В результате резкого торможения электродов и ионов на поверхности расплава, а также в результате локального разогрева происходит выброс вещества в плазму дуги. Можно предположить что факельный выброс раскаленных паров вещества подобен факелам, образующимся при высоковольтном искровом разряде, но значительно меньших размеров. Высокочастотный разряд и образующиеся факелы разрушают пленку поверхностного натяжения расплавленной капли вещества и распыляют ее. В таком мелкодисперсном распыленном состоянии вещество поступает в плазму. При определенном соотношении силы тока дуги и тока высокочастотного разряда можно получить отсутствие фракционного испарения пробы для большинства элементов.

Изучено влияние режимов дугового генератора на положение градуировочных графиков. Установлено, что изменение  $i$  приводит к смещению градуировочных графиков для  $MgO/CaO$ ,  $Al_2O_3/CaO$  и к незначительному смещению для  $SiO_2/CaO$ . Градуировочные графики для  $MnO/CaO$  и  $FeO/CaO$  при изменении  $i$  от 0,1 до 0,3а не смещаются.

При изменении силы тока  $I$  в пределах 1,0 - 2,0 А наблюдается значительное смещение графиков для  $MgO/CaO$ ,  $Al_2O_3/CaO$ ,  $SiO_2/CaO$  и незначительное - для  $MnO/CaO$  и  $FeO/CaO$ .

В обоих случаях, как при изменении силы тока  $i$ , так и  $I$ , больше всего подвержены смещениям градуировочные графики, построенные по линиям  $Mg$  I 2778,83 -  $Ca$  II 3158,87 и  $Al$  I 3082,15 -  $Ca$  II 3158,87 А, т.е. по линиям, имеющим резко выраженную негомологию.

Таким образом, для точного количественного спектрального анализа смеси шлака с плавнем из кратера угольного электрода в дуге переменного тока как источнике возбуждения света необходимым условием является стабилизация как тока высоковольтной, так и низковольтной составляющей дуги.

Кроме рассмотренных факторов на точность спектрального анализа шлака влияет величина (диаметр) кратера угольного электрода и воспроизводимость его параметров от спектра к спектру. Поэтому было исследовано влияние изменения диаметра кратера угольного электрода на смещение градуировочных графиков. Источником возбуждения в режиме  $C = 0,0$  мкф,  $L = 10$  мГн,  $I = 1,8$ а, фаза поджига  $90^\circ$ . Исследования проводили с кратером диаметром 0,7 мм, глубиной 0,7 и диаметром 1,5 мм, глубиной 1,5 (на рис. 2 - 0).

Из рис. 2, на котором приведены градуировочные графики для определения  $SiO_2/CaO$  и  $MgO/CaO$ , построенные по разностям почернений линий элементов относительно линий  $Ca$  3158,87 А, видно, что чем больше диаметр кратера угольного электрода при постоянных параметрах генератора, тем выше проходят градуировочные графики. С увеличением диаметра кратера наблюдается больший разброс точек, чем для графиков, построенных для кратера меньшего диаметра (0,7мм). В соответствии с этим меняется и воспроизводимость. Так, для кратера диаметром 0,7 мм коэффициент вариации составляет 2,3 % (для  $SiO_2/CaO$ ), а для кратера диаметром 1,5 мм - 3,8%.

Это объясняется тем, что для сплавления пробы с плавнем в кратере диаметром 1,5 мм плотность тока, создаваемая током  $I = 1,8$  а,

недостаточна. Пятно дуги не охватывает одновременно всю поверхность пробы, а перемещается по периметру кратера, следствием чего является неодновременное сплавление пробы с плавнем.

Точность и воспроизводимость анализа шлака во многом зависит от состава плавня. Для выяснения влияния этого фактора на ход градуировочных графиков были сняты на одну фотопластинку в одинаковых условиях эталоны мартеновского шлака при следующих соотношениях пробы, соды и буры (соответственно): 1) 1:3:5; 2) 1:4:4; 3) 1:5:3. Отношение шлака к плавню во всех случаях оставалось постоянным. В результате было установлено, что изменение соотношения между содой и бурой в плавне приводит к изменению угла наклона графиков.

Для получения более полного представления о влиянии соды и буры на положение градуировочных графиков были приготовлены три партии эталонов шлака 8 комплекта ВНИИСО и стандартного образца 79<sup>0</sup> доменного шлака, разбавленные в отношении 1:8 бурой, содой и смесью, состоящей из двух частей соды и трех буры (безводной).

Было установлено, что ни бура, ни сода, взятые в отдельности, не устраняют влияния минералогического состава эталонов на результаты анализа.

Все эталоны, разбавленные содой, имеют точки на градуировочных кривых значительно выше, чем эталоны, разбавленные бурой. Сода и бура в отдельности сильно влияют на относительную интенсивность спектральных линий. Прямолинейные градуировочные графики получены только при разбавлении эталонов смесью соды и буры. Отсюда следует, что сода и бура в отдельности не устраняют влияния минералогического состава эталонов. Только плавень, приготовленный из смеси этих веществ при сплавлении с пробой устраняет влияние ее минералогического анализа.

Исследование влияния степени разбавления пробы плавнем на смещение градуировочных графиков позволило установить, что уменьшение разбавления пробы плавнем в два раза приводит к снижению воспроизводимости анализа примерно в 1,4 раза.

Таким образом, на результаты спектрального анализа шлака в смеси с плавнем в значительной степени влияет постоянство состава плавня и степень разбавления им пробы. В ряде случаев необходимо увеличить интенсивность излучения источника возбуждения спектров без изменения воспроизводимости и точности получаемых результатов.

На основании изучения кривых выгорания элементов шлака, построенных для кратера угольного электрода, диаметр которого менялся

от 0,8 до 1,5 мм, и разных режимов генератора ДГ-2, при изменении  $I$  от 1,0 до 3,5 а и  $i$  - от 0,25 до 0,40 а, установлено, что кривые выгорания, аналогичные рис. 1, получаются для кратера диаметром 1,5 мм при  $I = 3,0$  а и  $i = 0,35$  а.

Следовательно, диаметр кратера угольного электрода, сила тока дуги и сила тока высокочастотного разряда взаимосвязаны. При изменении одного из указанных параметров для обеспечения прежних условий поступления пробы в разряд необходимо изменить и остальные параметры. Только в этом случае удастся получить кривые выгорания, подобные кривым выгорания для других размеров кратера.

#### Выводы

На точность и воспроизводимость анализа шлака из смеси с плавнем влияют величина и постоянство диаметра кратера угольного электрода, состав плавня и степень разбавления им пробы.

При дуговом разряде равномерность поступления вещества в плазму из смеси шлака с плавнем происходит при определенном соотношении токов высоковольтной и низковольтной составляющих разряда для кратера угольного электрода заданных размеров.

### БЕЗЭТАЛОННАЯ МЕТОДИКА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РАБОТАЮЩЕГО МАСЛА

А. И. Соколов, Н. Т. Тищенко

Спектральный анализ работающего масла в настоящее время широко применяется для изучения износов и определения технического состояния механизмов и машин, а также при исследовании показателей качества масла.

Содержание элементов в работающем масле машин и механизмов одной модели в основном определяется следующими факторами:

- 1) ошибками анализа, связанными непосредственно с методикой определения и самой структурой работающего масла;
- 2) содержанием элементов в свежем масле;
- 3) условиями эксплуатации;
- 4) индивидуальными особенностями каждой машины, вызванными некоторыми различиями в материалах трущихся деталей, качеством монтажа и обработки и т.п.

Все эти факторы являются случайными и, таким образом, содержание элементов в масле также случайная величина, причем непрерыв-

ная во всем возможном интервале ее изменения. Если ошибки самого анализа и содержание элементов в свежем масле сравнительно легко определить, то оценка последних двух факторов представляет серьезные трудности ввиду их неопределенности и разнообразия. Однако в действительности работа большинства машин одной группы протекает в среднем одинаково, поэтому плотность распределения содержания элементов в данном случае будет характеризовать наиболее вероятное их содержание в масле, соответствующее определенному темпу износа или исправной работе машины.

Анализ распределения содержания элементов в работающем масле разных моделей автомобильных двигателей позволил выявить следующие закономерности:

1) содержание элементов в работающем масле изменяется 2-4 раза без заметных причин, что является результатом разнообразия условий работы двигателя в эксплуатации и индивидуальными особенностями каждого двигателя одной модели;

2) характер кривой распределения не зависит от срока работы двигателя с данным маслом, а определяется техническим состоянием двигателя;

3) эксцесс кривой распределения зависит от определяемого элемента. Если определяемый элемент входит как элемент покрытия трущихся деталей или содержится в относительно большом количестве в свежем масле, то кривые распределения имеют очень пологий характер;

4) нарушение в работе двигателей вызывает значительное увеличение концентрации элемента в работающем масле, выходящее за верхний предел кривой распределения.

Эти закономерности позволяют в некоторых случаях отказаться при выполнении спектрального анализа от эталонов, а руководствоваться только величиной почернения аналитических линий. Например, когда кривая распределения содержания элементов в работающем масле имеет островершинный характер, т.е. положительный или небольшой отрицательный эксцесс, безэталонную методику можно применять:

1) для ориентировочной сравнительной оценки износов двух разных моделей двигателей по одному элементу износа;

2) для технической диагностики двигателя, т.е. для определения нарушений в работе двигателя.

Нетрудно видеть, что в случае, если кривая распределения имеет очень пологий характер (рис. 1, кривая 2), безэталонную методику практически невозможно применить.

Безэталонная методика для ориентировочной оценки износов двух разных моделей двигателей заключается в следующем. Выбирается аналитическая линия исследуемого элемента износа, которая должна лежать в области нормальных почернений и не должна самообращаться и самопоглощаться в возможном интервале изменения концентрации элемента в масле. Производится спектральный анализ проб работающего масла (200–300 проб) с двух групп, в каждую из которых входит 30–50 двигателей разных моделей. По результатам измеренных почернений строятся кривые распределения, по их смещению судят об износе.

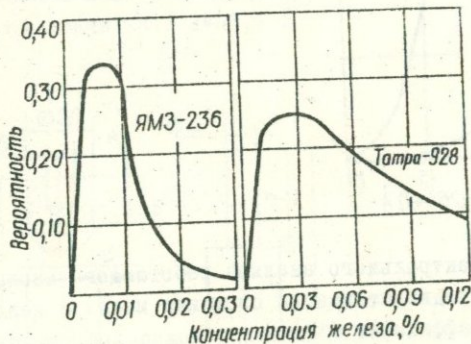


Рис. 1. Кривые распределения концентрации железа в работающем масле дизельных двигателей.

На рис. 1 представлены кривые распределения концентрации железа в работающем масле двух моделей двигателей, а на рис. 2 – те же кривые, только по почернению. Как видно смещение кривых распределения в обоих случаях имеет один и тот же характер. Для получения достоверных результатов необходимо, чтобы основные параметры разных моделей двигателей (мощность, емкость масла, система масляных фильтров, применяемые конструкционные материалы и т.п.) были подобны.

Отказ от эталонов при определении технического состояния двигателей связан с резким возрастанием содержания элементов в работающем масле неисправного двигателя, что дает возможность визуально отличать почернение аналитических линий исправного и неисправного двигателя. Безэталонная методика в этом случае заключается в выборе аналитических линий элементов, которые при нормальной работе двигателя будут иметь малые почернения или отсутствовать в спектре, а при нарушении в работе двигателя – довольно интен-

сивные, либо появятся в спектре. Для выбора аналитических линий необходимо провести наблюдения в эксплуатации за работой группы двигателей и сопоставить спектры работающего масла исправных двигателей со спектрами неисправных.

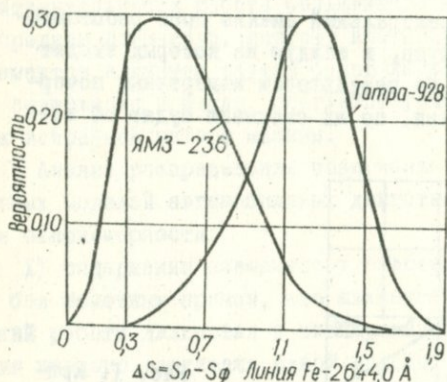


Рис. 2. Кривые распределения почернения линии Fe-2644,0 Å в работающем масле дизельных двигателей.

Для безэталоного спектрального анализа работающего масла лучше подходит методика предварительного озоления масла с коллектором, поскольку меняя коэффициент обогащения можно добиваться необходимого почернения аналитических линий. Кроме того, за счет обогащения чувствительность такой методики выше, поэтому можно и контролировать работу двигателя по любому элементу, в то время как прямым анализом (вращающийся диск) нельзя контролировать работу подшипников по сурьме.

Методика безэталоного анализа работающего масла для диагностики автомобильных двигателей с применением спектрографа ИСП-28 и дугового генератора ДГ-2 следующая. В фарфоровый тигель помещается 5 г тщательно перемешанного анализируемого масла, в которое добавляется 150 мг чистого угольного порошка. Тигель с маслом устанавливается на электроплитке, масло нагревается до температуры воспламенения затем его поджигают. После сгорания масла тигель прокаливается в муфельной печи при  $t = 600^{\circ}\text{C}$  до полного сгорания сажи на стенках тигля. Охлажденный тигель взвешивается, и в озоленную пробу добавляется угольный порошок до общего веса 200 мг, что соответствует коэффициенту обогащения 25. Проба набивается в угольные электроды (рис. 3) и сжигается перед спектрографом силой тока 10а. Щель спектрографа 0,015 мм, щель диафрагмы револьверного типа 3,2 мм,

щель диафрагмы Гартмана  $\sim 0,5$  мм, что позволяет на одной пластинке разместить 60–64 спектра или 30–32 пробы. Расстояние между электродами 3 мм, экспозиция 60 сек. Фотопластинки – спектрографические, тип 3, время проявления в стандартном проявителе № I при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  – 2 мин. Аналитические линии, соответствующие определенным неисправностям двигателя, приведены в таблице. Спектрограммы просматриваются под спектропроектором, и состояние узлов или деталей двигателей оценивается по двухбалльной шкале: исправно или нет. На рис. 4 показаны спектрограммы работающего масла двигателей с исправной и неисправной работой воздушных фильтров. Оценка производится по линии Si – 2438,8 А.

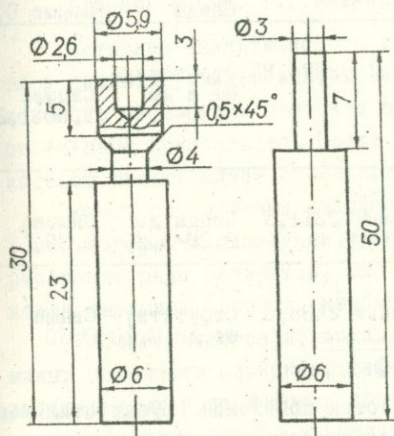


Рис. 3. Форма угольных электродов.

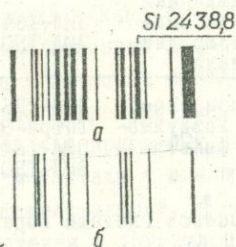


Рис. 4. Спектрограммы работающего масла двигателя с нарушением в работе воздушного фильтра (а) и двигателя с технически исправным воздушным фильтром (б).

По данной методике можно оценивать и только начинающийся износ. В этом случае при просмотре спектрограммы отмечаются двигатели, у которых почернение аналитических линий выше обычного, но недостаточное для браковки. Через несколько дней с этих двигателей производится повторный анализ масла, результаты которого могут либо подтвердить предположение об аварийном или повышенном износе, либо его опровергнуть.

Достоверность результатов анализа по данной методике ограни-

Аналитические линии для диагностики  
автомобильных двигателей

Вид неисправности	Модель двигателя	Элемент	Длина волны, Å	Почернение	
				соотв. нормальной работе	соотв. неисправности
Поршневая группа	ЗИЛ-130, автобус ЯМЗ-236			Отсутствует	Появление в спектре
	Татра-928	Железо	2645,43	Отсутствует до следов	Свыше 0,20-0,30
	ЗИЛ-164 грузовой			Следы до 0,30	Свыше 0,60
	ЗИЛ-164, автобус			Следы	Свыше 0,30
Втулка верхней головки шатуна и подшипник коленвала двигателя	ЯМЗ-236, Татра-928, ЗИЛ-164, ЗИЛ-130	Медь	2824,37	Отсутствует и до 0-30-0,40	Свыше 1,00-1,20
Подшипники коленвала карбюр. двигателя	ЗИЛ-164, ЗИЛ-130	Сурьма	2311,5	Следы до 0,20-0,30	Свыше 0,80
Неисправности воздухофильтра	ЯМЗ-236, Татра-928, ЗИЛ-164, ЗИЛ-130	Кремний	2433,8	Отсутствует до 0,20	Свыше 0,60

чивается главным образом вероятностью появления грубых отклонений (в 5-10 раз) при анализе масла, соответствующих браковочным параметрам диагностики. Появление таких отклонений вызвано попаданием в пробу крупной частицы износа или загрязнения. При исследовании 630 спектров масла с одного технически исправного двигателя была определена вероятность появления грубых отклонений:

Элемент	Вероятность
Железо....	0,000
Кремний...	0,005
Медь.....	0,011
Сурьма....	0,000

Как видно вероятность появления грубых отклонений при анализе пробы исправного двигателя не может практически влиять на достоверность диагностики по безэталонной методике. Кроме того,

спектр пробы фотографируется дважды, что еще сокращает вероятность появления грубых ошибок.

Применение безэталоной методики снижает трудоемкость анализа на 40-50% за счет отсутствия фотометрирования, приготовления эталонов и подсчета результатов анализа. Сокращение времени анализа особенно желательно для технической диагностики двигателей.

### КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИНДИФФЕРЕНТНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОСОАДИТЕЛЯМИ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Т.М. Моршкина, Г.Г. Савинова

Методика аналитического определения малых количеств элемента в анализируемых объектах имеет две стадии: концентрирование искомого элемента и конечное определение содержания элемента в полученном концентрате. Среди методов концентрирования особый интерес представляет использование явлений соосаждения.

Метод соосаждения индифферентными органическими соосадителями, который в последнее время был успешно применен для концентрирования ряда элементов, был использован в качестве метода выделения циркония, гафния, ниобия и тантала из природных вод.

Рассматривается возможность определения в природных водах малых количеств циркония, гафния, ниобия и тантала с помощью индифферентных органических соосадителей: фенолфталеина,  $\beta$ -нафтола и дифениламина, которые используют в сочетании с другими органическими реагентами (купферроном, оксихинолином, дитизоном и др.).

Соосаждение исследуемых элементов с индифферентными органическими соосадителями выполняют следующим образом: исследуемые элементы переводят в комплексное соединение добавлением к раствору этого элемента органического реагента, устанавливают требуемую величину pH раствора и прибавляют определенный объем спиртового или ацетонового раствора индифферентного органического соосадиателя. Органический соосадиатель, растворимый в спирте или ацетоне и не растворимый в воде, выпадает в осадок и вызывает соосаждение элемента. Формой соосаждаемого соединения были выбраны оксихинолинаты исследуемых элементов.

Для конечного определения циркония, гафния, ниобия и тантала

в полученном концентрате применен метод эмиссионной спектроскопии, обладающий достаточно высокой чувствительностью и надежностью.

### Методика концентрирования и спектрального определения

Анализируемая проба воды подкисляется 5 мл концентрированной азотной кислоты, раствор нагревается на песчаной бане до  $50^{\circ}\text{C}$ , к нему добавляется 5 мл 4%-ного раствора оксихинолина в уксусной кислоте, 50 мл 2н раствора ацетата аммония. Величина pH должна быть равной 4-4,5. Анализируемый раствор охлаждается до  $t = 18-20^{\circ}\text{C}$ . К охлажденному раствору постепенно, при постоянном перемешивании добавляется 10-15 мл раствора индифферентного соосадителя. После отстаивания выпавший осадок отфильтровывается через плотный бумажный фильтр (синяя лента) и промывается несколько раз промывным раствором. (Промывной раствор содержит небольшие количества соосадителя и  $\text{pH} = 4-4,5$ .) Осадок после промывания вместе с фильтром переносится в фарфоровый тигель, смачивается несколькими каплями серной кислоты (1:1), высушивается под лампой и озоляется. Озоление ведется в муфеле, температура которого медленно повышается до  $500-600^{\circ}\text{C}$ . Остаток после озоления смешивается с 10 мг угольного порошка и полностью переносится в кратер угольного электрода (внешний диаметр электрода 4 мм, внутренний - 2,5 мм, глубина 5 мм). В работе применялся прибор ДФС-13 (решетка 1200 штр/мм) с трехлинзовой системой освещения щели. Дисперсия прибора -  $2\text{Å}/\text{мм}$ . В качестве источника света использовалась дуга переменного тока (220в, 15а). Экспозиция - 4 мин, ширина щели спектрографа - 18 микрон. Аналитическая область  $2550-3050 \text{ Å}$  регистрировалась фотопластинками "микро", чувствительностью 22 ед. ГОСТа. Плотности почернений спектральных линий определяемых элементов и фона измерялись на микрофотометре МФ-4. Был использован метод трех эталонов. Градуировочный график строился в координатах  $\Delta S_{\text{эл}} - \lg C$ . Эталоны готовились нанесением определенных количеств стандартных растворов циркония, гафния, ниобия и тантала на осадок индифферентного соосадителя, полученный при "глухом" опыте (таблица).

Полнота соосаждения циркония, гафния, ниобия и тантала при использовании искусственных вод, моделирующих природные воды

Соосадитель	Соосаждение, %			
	Zr	Hf	Nb	Ta
Фенолфталеин	80	80	80	77
α-нафтол	92	80	70	75
Дифениламин	85	82	75	75

Данные таблицы указывают, что индифферентные органические соосадиатели: фенолфталеин,  $\beta$ -нафтол и дифениламин достаточно полно выделяют из раствора определяемые элементы.

Анализ 200 образцов Кольского п-ва показал, что они содержат  $6 \cdot 10^{-7}$  -  $2 \cdot 10^{-6}$  г/л циркония и  $1,8 \cdot 10^{-6} = 1,8 \cdot 10^{-6}$  г/л гафния,  $8 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л ниобия и  $8 \cdot 10^{-7} = 8 \cdot 10^{-7}$  г/л тантала.

Коэффициент вариации составил 17 - 20%.

#### Л и т е р а т у р а

1. Кузнецов В.И., Горшков В.В. - Радиохимия, 1963, № 5.
2. Кузнецов В.И., Горшков В.В., Орлова Л.П. - Агрохимия, 1964, № 2.
3. Garpenmeyer W.P., Fickett E.E. - Analyt Chem., 1962, N 34.
4. Иванов Д.Н., Иванова Н.Н., Орлова Л.П. - Труды Комиссии по аналит. химии, т.15. М., Изд-во АН СССР, 1965.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

#### СООБЩЕНИЕ I. ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРОПЛАСТОВ

Г.Р.Лернер

Методы прямого спектрального анализа, в основном дуговые, применяемые при изучении содержания микроэлементов в биологических объектах, характеризуются для большинства микроэлементов, представляющих интерес для биологии и медицины, чувствительностью, не превышающей 1 мг/кг ( $1 \cdot 10^{-4}$ % в расчете на золу) при пользовании спектрографами со средней дисперсией. Указанная чувствительность для определения некоторых микроэлементов недостаточна.

Чувствительность спектрального дугового анализа повышается при рациональном концентрировании в зоне возбуждения атомов определяемых элементов, что может быть реализовано при ускоренном и селективном их испарении с помощью химических реакций в кратере угольного электрода (или камерном электроде).

Для повышения чувствительности спектрального определения микроэлементов в золе костной и зубной тканей, состоящей из кальция (36-38%), магния (примерно 0,8%), натрия и калия (около 0,3% каждого) и фосфора (16-18%), применены реакции галогенирования в кра-

тере электрода. В качестве реагентов использованы фторопласты и хлористое серебро.

Настоящее исследование посвящено применению фторопластов. Предварительные данные описаны ранее [1,2].

Фторопласты использовали в спектральном анализе различных материалов [3-7]. Принимая во внимание различие в составе этих материалов и рассматриваемых биологических объектов и, кроме того, отсутствие теоретических данных, с помощью которых можно было бы выбрать условия анализа по аналогии, были найдены закономерности, характеризующие способ анализа данных объектов с использованием фторопластов и дающие возможность установить оптимальные условия анализа.

Для этого исследовали зависимость от количества фторопласта в пробе выхода микро- и макроэлементов в газовую фазу и значения аналитического параметра  $(I_A/I_{ф})_{интегр}$ , соответствующего полному времени экспозиции, а также зависимость этого параметра от содержания угольного порошка в пробе, вмещающей оптимальную добавку фторопласта.

Выход элементов оценивали количественно на основании спектрального анализа остатков в кратере электрода после испарения. С помощью полученных данных определяли коэффициенты извлечения микроэлементов из пробы и разделения последних, а также основы в газовой фазе.

Исследуемые зависимости представляли в виде графиков

$$K_{извл} = \varphi(m_{фрт}); K_{разд} = \psi(m_{фрт}); R_{отн}^{(1)} = \frac{R^{(1)}}{R_{max}} = F_1(m_{фрт});$$

$$R_{отн}^{(2)} = \frac{R^{(2)}}{R_{max}} = F_2(m_{ул.пор}),$$

где  $K_{извл}$  - коэффициент извлечения микроэлемента из пробы;  $K_{разд}$  - коэффициент разделения микроэлемента и основы в газовой фазе;  $m_{фрт}$  и  $m_{ул.пор}$  - массы фторопласта и угольного порошка;  $R = (I_A/I_{ф})_{интегр}$ ;  $R^{(1)}$  - значение аналитического параметра соответственно для (контрольного опыта ( $m_{фрт} = 0$ ) и для каждой из добавок реагента;  $R_{max}$  - максимальное значение аналитического параметра, соответствующее оптимальному количеству реагента;  $R^{(2)}$  - значение аналитического параметра соответственно для каждой добавки угольного порошка к пробе, содержащей оптимальное количество реагента.

Указанные выше коэффициенты вычисляли по формулам

$$K_{извл} = 1 - \frac{m_{эл(ост)}}{m_{эл(пр)}} \quad \text{и} \quad K_{разд} = \frac{m_{эл(газ)}}{m_{пр(газ)},$$

где  $m_{эл(пр)}$  и  $m_{эл(ост)}$  — массы определяемого элемента в пробе и в ее остатке в кратере электрода после испарения;  $m_{эл(газ)} = m_{эл(пр)} - m_{эл(ост)}$ ;  $m_{пр(газ)} = m_{пр} - m_{ост}$ ;  $m_{пр}$  и  $m_{ост}$  — массы пробы и ее остатка в кратере электрода после испарения.

Значения  $K_{газ}$  выражали в относительных единицах (величина  $\frac{m_{эл(пр)}}{m_{пр}}$  в твердой фазе (в пробе) была принята за 100%).

Результаты, изложенные ниже, получены в опытах с синтетическим эталоном, в который микроэлементы Al, Bi, Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sn, Ti и V были введены в форме окислов. Содержание каждого микроэлемента составляло 0,01%. К аналитической навеске эталона (10 мг) добавляли реагент (фторопласт-3 или фторопласт-4) в виде порошка, варьируя количество последнего в кратере электрода от 1,25 до 20 мг. Угольный порошок добавляли к пробе, содержащей оптимальное количество фторопласта-3 (см. таблицу). При этом количество угольного порошка в электроде колебалось от 0,25 до 5 мг. Пробы с добавками реагента и угольного порошка испаряли из рюмочного электрода<sup>ж/</sup>. Время экспозиции в присутствии фторопласта — 20 сек.

Спектральный анализ остатков после испарения проводили методом полного испарения анализируемого вещества без каких-либо добавок при пользовании синтетическими эталонами. Остатки испаряли из тонкостенного электрода. В обоих случаях противозлектродом был угольный стержень, заточенный на усеченный конус, а источником возбуждения служила активизированная дуга переменного тока при силе 15 а<sup>жж/</sup>. Для регистрации спектров использовали спектрограф ИСП-28, применяя фотопластинки СП-I (чувствительностью I ед. ГОСТа).

Исследуемые элементы в соответствии с зависимостью  $K_{извл} = \varphi(m_{пр})$  разбиты на две группы. К первой отнесены микроэлементы (Al, Co, Fe, Mo, Ni, Si, Ti и V), для которых при минимальных добавках реагента  $K_{извл}$  значительно возрастает по сравнению с контрольным опытом. Ко второй — микроэлементы (Bi, Pb и Sn), для которых  $K_{извл}$  в контрольном опыте и при всех добавках реагента равен 100%. (Рассматриваемая зависимость на примерах Co и Bi представлена на рис. 1,б и рис. 2,б). Промежуточное

х/ Размеры электрода и условия заполнения кратера пробой указаны в сообщении II.

xx/ Это значение силы тока в принятых условиях, как показал опыт, является оптимальным.

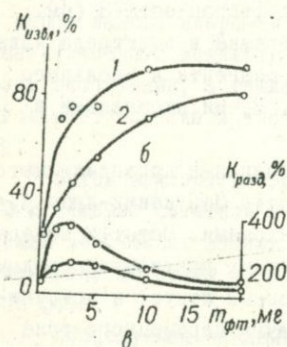
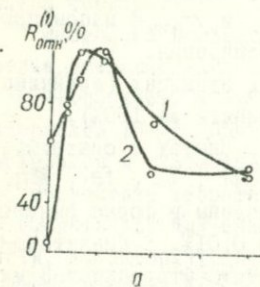


Рис. 1. Зависимость относительной величины аналитического параметра (а), коэффициента извлечения микроэлемента из пробы (б) и коэффициента разделения микроэлемента и основы в газовой фазе (в) от массы реагента в пробе для микроэлементов кобальта:

1 - фторопласт-3, 2 - фторопласт-4.

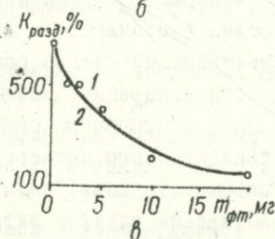
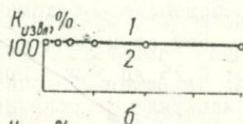
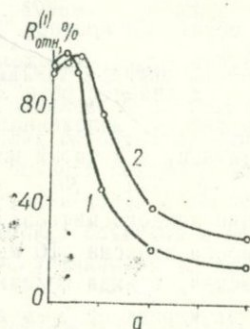


Рис. 2. Зависимость относительной величины аналитического параметра (а), коэффициента извлечения микроэлемента из пробы (б) и коэффициента разделения микроэлемента и основы в газовой фазе (в) от массы реагента в пробе для микроэлементов висмута:

1 - фторопласт-3; 2 - фторопласт-4.

положение занимает  $Mn$ , для которого величина  $K_{извл}$  остается на уровне контрольного типа при минимальных добавках реагента и возрастает только при значениях  $m_{фрт}$ , при которых наблюдается нарушение режима горения дуги, что рассматривается подробнее ниже.

Для элементов первой группы скорость испарения зависит от природы реагента (рис. 1, б). Так,  $Al$ ,  $Si$  и  $Ti$  интенсивнее испаряют-

Данные о максимальных значениях аналитического параметра  $(I_n/I_p)$  интегр для микроэлементов при пользовании фторопластами (получены при содержании 0,01 % и аналитической навеске эталона 10 мг)

Элемент, $\lambda$ , нм	Фторопласт-3			Фторопласт-4			
	Весовое соотношение эталона и реагента	$\bar{x}_1$	$S_{\bar{x}_1}$	Весовое соотношение эталона и реагента	$\bar{x}_2$	$S_{\bar{x}_2}$	$P_{5,2}(\%)$
Al 308,2	1:2	7,8	0,6	1:0,5	16,9 <sup>хх/</sup>	0,6	< 0,1
Bi 306,7		18,8 <sup>х/</sup>	0,7		18,8 <sup>х/</sup>	0,7	
Co 304,4	1:0,25	4,2 <sup>хх/</sup>	0,8	1:0,5	1,7	0,1	< 0,1
Fa 259,9	1:0,5	9,7	0,4	1:0,5	2,8	0,3	< 0,1
Mn 257,6		23,0 <sup>х/</sup>	0,8		23,0 <sup>х/</sup>	0,8	
Mo 319,4	1:0,25	6,4 <sup>хх/</sup>	0,6	1:0,5	7,3	0,1	> 10
Ni 305,0	1:0,25	11,0 <sup>хх/</sup>	0,8	1:0,5	3,9	0,2	< 0,1
Pb 283,3		11,0 <sup>х/</sup>	0,8		11,0 <sup>х/</sup>	0,8	
Si 288,1	1:0,25	27,7	2,0	1:0,25	35,2	1,7	< 1
Sn 283,9		17,7 <sup>х/</sup>	0,3		17,7 <sup>х/</sup>	0,3	
Ti 308,8	1:0,25	3,7 <sup>хх/</sup>	0,2	1:0,5	5,8	0,2	< 0,1
V 311,0	1:0,5	2,1	0,1	1:0,5	2,0	0,1	> 10

Примечание. <sup>х/</sup> В контрольном опыте. Незначительно отличается от значений, соответствующих весовым соотношениям эталона и реагента для Bi - 1:0,12 и 1:0,25; Mn - 1:0,12; 1:0,25 и 1:0,5, Pb и Sn - 1:0,12.

<sup>хх/</sup> Незначительно отличается от значений, соответствующих весовым соотношениям эталона и реагента для Al - 1:1; Co, Mo, Ni и Ti - 1:0,5.

Обозначения:  $\bar{x}$  - среднее арифметическое максимального значения  $(I_n/I_p)$  интегр;  $S_{\bar{x}}$  - квадратичная ошибка среднего;  $P_{5,2}$  - уровень значимости различия  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  для двухстороннего  $t$  - критерия (наибольший уровень значимости принят равным 10%. Использованное число степеней свободы варьировалось от 12 до 24).

ся в присутствии фторопласта-4, а  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Ni}$  - фторопласта-3, в состав которого кроме фтора и углерода входит хлор. По-видимому, в последнем случае наряду с фторированием происходит и хлорирование пробы, за счет которого при совместном протекании обеих реакций реализуется более эффективное извлечение некоторых микроэлементов, чем только при фторировании.

Величина  $R_{\text{отн}}^{(1)}$  для микроэлементов первой группы имеет максимум, которому соответствует неполное извлечение микроэлемента из пробы (рис. 1, а и 1, б). Для микроэлементов второй группы и  $\text{Mn}$   $R_{\text{отн}}^{(1)}$  имеет максимум, соответствующий контрольному опыту (см. рис. 2, а и первое примечание к таблице).

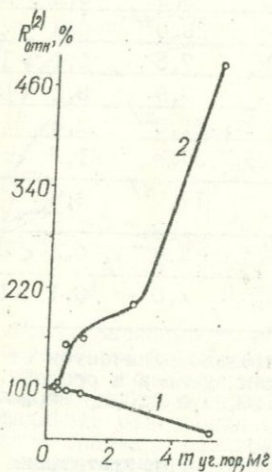


Рис. 3. Зависимость относительной величины аналитического параметра от массы угольного порошка в пробе, вмещающей оптимальное количество фторопласта-3, для  $\text{Ni}$  (1) и  $\text{CaI}$ ,  $\lambda = 300,6 \text{ нм}$  (2).

При этом повышение концентрации продуктов термической деструкции фторопластов и отрицательных ионов  $\text{Cl}$  и  $\text{F}$ , имеющих большое сродство к электрону, в плазме приводит к изменению ее температуры и степени ионизации.

Величина  $R_{\text{отн}}^{(2)}$  для большинства исследованных микроэлементов при небольших добавках угольного порошка не изменяется по сравнению

Для всех исследованных микроэлементов между величинами  $R_{\text{отн}}^{(1)}$  и  $K_{\text{разд}}$  существует корреляция, представление о которой для микроэлементов рассматриваемых групп дает сопоставление соответственно рис. 1, а и 1, в, 2, а и 2, в.

Уменьшение  $R_{\text{отн}}^{(1)}$  при повышенном содержании реагента можно объяснить влиянием на условия возбуждения микроэлементов состава дуговой плазмы и режима горения дуги. При увеличении  $m_{\text{пт}}$  скорость испарения основного вещества пробы возрастает и  $K_{\text{разд}}$  уменьшается. Одновременно возрастает скорость газового потока, вследствие чего время пребывания атомов микроэлементов в зоне возбуждения уменьшается.

При этом повышение концентра-

с пробой, содержащей оптимальное количество реагента, а при увеличении содержания угольного порошка — убывает<sup>ж/</sup> (ход графика  $R_{отн}^{(2)} = F_2(m_{уг.пор})$  показан на рис. 3, кривая 1 на примере Ni). По-видимому, в присутствии фторопласта; в состав которого входит фтор — самый активный галоген, угольный порошок, содержащийся в электроде в небольших количествах, не активизирует реакцию галогенирования, что для некоторых микроэлементов могло бы привести к увеличению  $K_{извл}$ .

Уменьшение  $R_{отн}^{(2)}$  для большинства исследованных микроэлементов, как это видно на примере Ni, происходит при значениях  $m_{уг.пор}$ , которым соответствует интенсивный рост  $R_{отн}^{(2)}$  для Ca (рис. 3, кривые 1 и 2), что свидетельствует об увеличении в плазме концентрации основного элемента и влиянии последнего на возбуждение атомов микроэлементов.

Из таблицы и учета результатов статистического анализа следует: 1) максимальное значение  $(I_{\lambda}/I_{\phi})_{интегр}$  для всех микроэлементов, кроме Al (при пользовании фторопластом-3), Bi, Mn, Pb и Sn, соответствует количеству реагента, не превышающего половины аналитической навески пробы; 2) в качестве группового реагента наиболее целесообразно применять фторопласт-3, так как последний в одинаковых условиях спектрографирования дает возможность достичь значения  $(I_{\lambda}/I_{\phi})_{интегр}$ , которое для одних микроэлементов (Mo, V, Ti) незначимо или мало отличается, а для других (Co, Fe и Ni) — больше, чем при пользовании фторопластом-4. Исключения составляют Al и Si, присутствующие в пробах в более высоких концентрациях и не требующие, таким образом, значительного повышения чувствительности анализа. Применяя фторопласт-3 (при весовом соотношении пробы и реагента 1:0,25), можно одновременно с другими микроэлементами определять и Bi, Mn, Pb и Sn — элементы, для которых значение аналитического параметра при указанном условии, как это видно на примере Bi, будет близким к оптимальному.

#### Л и т е р а т у р а

1. Лернер Г.Р. — В кн.: Методы определения микроэлементов в природных объектах. Изд-во МГУ, 1968.
2. Лернер Г.Р. — В кн.: Микроэлементы в медицине. Ивано-Франковск, 1969.

<sup>ж/</sup> Для Al и Mn  $R_{отн}^{(2)}$  в том же интервале значений  $m_{уг.пор}$  сперва возрастает, а затем уменьшается и остается на уровне, превышающем 100%.

3. Гинзбург В.Л., Глуховецкая Н.Н., Лернер Л.А. - Заводская лаборатория, 1963, т.29.  
 4. Самбуева А.С., Шилицын С.А. - Заводская лаборатория, 1965, т.31.  
 5. Иванова Г.Ф. - Ж. аналит. химии, 1965, т.20.  
 6. Захария Н.Ф., Измайлова Д.Н. - Укр. жим. ж., 1968, т.34.  
 7. Мделевич И.Г., Лазебная Г.В. - В кн.: Прикладная спектроскопия, т.1. М., "Наука", 1969.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ.

### СООБЩЕНИЕ 2. ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИСТОГО СЕРЕБРА

Г.Р.Лернер

Для повышения чувствительности спектрального анализа костной и зубной тканей применен метод ускоренного и селективного испарения определяемых микроэлементов из кратера угольного электрода в присутствии реагентов. В качестве последних использованы фторопласты -3, фторопласты-4 и хлористое серебро.

Для реализации этого метода, пользуясь фторопластами, в работе [1] изучены закономерности, характеризующие спектро-аналитические процессы в присутствии указанных реагентов, и установлены оптимальные условия спектрального определения микроэлементов.

При пользовании хлористым серебром также должны быть известны соответствующие оптимальные условия анализа. При этом последние не могут быть выбраны по аналогии с анализом некоторых материалов, основанном на отгонке определяемых элементов с помощью указанного реагента [2-5], так как эти материалы по своему составу значительно отличаются от рассматриваемых биологических объектов.

Определение оптимальных условий, которому посвящено данное сообщение, произведено на основании изучения зависимости аналитического параметра  $(I_A/I_{фр})_{интегр}$ , соответствующего полному времени экспозиции, от содержания реагента в пробе, также от количества угольного порошка в последней при оптимальной добавке реагента.

Эти зависимости представляли в виде графиков

$$R_{отн}^{(1)} = \frac{R^{(1)}}{R_{max}} = F_1 (M_{AgCl}) \quad \text{и} \quad R_{отн}^{(2)} = \frac{R^{(2)}}{R_{max}} = F_2 (M_{уг.пор}),$$

где  $R = (I_A/I_{фр})_{интегр}$ ;  $R^{(1)}$  - значение аналитического параметра соответ-

ственно для контрольного опыта ( $m_{AgCl} = 0$ ) и для каждой из добавок реагента;  $R_{max}$  — максимальное значение аналитического параметра, соответствующее оптимальному количеству реагента;  $R^{(2)}$  — значение аналитического параметра соответственно для каждой добавки угольного порошка к пробе, содержащей оптимальное количество реагента;  $m_{AgCl}$  и  $m_{у.п.п.}$  — массы реагента и угольного порошка в пробе.

Опыты проводили с синтетическими эталонами, в которые в качестве микроэлементов введены в форме окислов  $Al$ ,  $Bi$ ,  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Mo$ ,  $Ni$ ,  $Pb$ ,  $Si$ ,  $Sn$ ,  $Ti$  и  $V$ . Исследование вели, пользуясь эталоном, содержащим по 0,01 % каждого микроэлемента. К навеске эталона (10 мг) добавляли хлористое серебро, содержание которого в кратере электрода варьировали от 0,5 до 7,5 мг (т.е. в пределах от 5 до 75% массы пробы). К указанной навеске эталона, предварительно смешанной с оптимальным количеством реагента (см. таблицу), добавляли угольный порошок, количество которого в электроде изменяли от 0,25 до 3 мг.

Пробы испаряли из рюмочного электрода (диаметр кратера 4 мм) с ножкой длиной 10 мм при диаметре 2 мм. Глубину кратера (при минимальном ее значении равном 7 мм) подбирали так, чтобы при всех массах пробы расстояние от ее поверхности до края кратера составляло 4 мм. Противозаточником служил угольный стержень, заточенный на усеченный конус.

Источником возбуждения была активизированная дуга переменного тока. Время экспозиции (при силе тока  $15a^{ж/}$ ) составляло 20 сек при всех добавках реагента, кроме наибольшей, и в присутствии угольного порошка и 30 сек — при наибольшей добавке реагента. Спектры фотографировали при помощи спектрографа ИСП-28 (трехлинзовое освещение щели при ширине 15 мк).

Средние значения определяемых величин получали на основании измерений, число которых в опытах колебалось от 6 до 18.

Изучение зависимости  $R_{отн}^{(2)} = f_r(m_{AgCl})$  показало, что для всех исследованных микроэлементов, кроме  $Sn$ , начиная с определенной добавки реагента,  $R_{отн}^{(2)}$  увеличивается по сравнению с контрольным опытом и достигает максимального значения. Последнее для  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Mo$  и  $Ti$  в 5–7 раз, а для  $Al$ ,  $Mn$ ,  $Si$  и  $V$  в 1,5–2 раза превышает значение  $R_{отн}^{(2)}$  в контрольном опыте. Для  $Bi$  и  $Pb$  при минимальных добавках реагента  $R_{отн}^{(2)}$  увеличивается не более, чем в

<sup>ж/</sup> Это значение силы тока в принятых условиях, как установлено в опыте, является оптимальным.

1,7 раза по сравнению с контрольным опытом, и с ростом содержания реагента в пробе остается практически на одном уровне. Рассматриваемую зависимость на примерах Ni и Pb иллюстрируют рис. 1, а и 2, а.

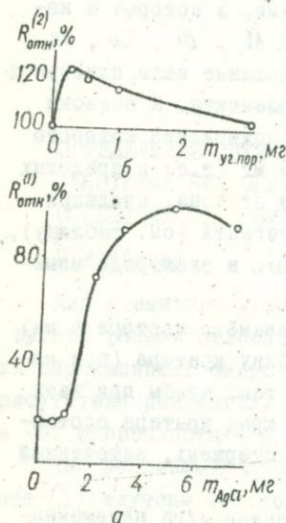


Рис. 1. Зависимость относительной величины аналитического параметра от содержания в пробе хлористого серебра (а) и угольного порошка при оптимальном содержании хлористого серебра (б) для никеля.

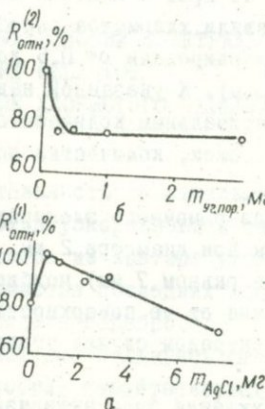


Рис. 2. Зависимость относительной величины аналитического параметра от содержания в пробе хлористого серебра (а) и угольного порошка при оптимальном содержании хлористого серебра (б) для свинца.

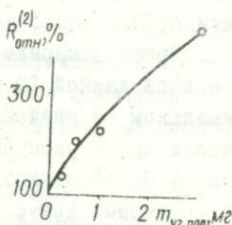


Рис. 3. Зависимость относительной величины аналитического параметра от содержания угольного порошка в пробе, вмещающей оптимальное количество хлористого серебра, для  $\text{Ca}$ ,  $\lambda = 300,6 \text{ нм}$ .

Увеличение  $R_{\text{отн}}^{(1)}$  (в большей или меньшей степени) можно объяснить ростом скорости испарения микроэлементов, обусловленным переводением их в относительно легколетучие хлориды в результате реакции между пробой в целом и реагентом в кратере электрода, а также возможным влиянием атомов серебра в плазме (при соответствующей их концентрации) на процессы возбуждения и ионизации определяемых элементов [6].

Величина  $R_{отн}^{(2)}$  при определенной добавке угольного порошка в пробе, содержащей оптимальное количество реагента, для всех определяемых элементов (за исключением  $Bi$ ,  $Pb$ ,  $Si$  и  $Sn$ ) достигает максимума, значение которого для  $Al$  и  $Ti$  в 5-9 раз, а для  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Ni$  и  $V$  в 1,5 - 2 раза больше, чем  $R_{max}$ . Для  $Pb$  и  $Sn$  при минимальной добавке угольного порошка величина  $R_{отн}^{(2)}$  принимает значение примерно 0,8  $R_{max}$ , которое сохраняется при увеличении  $m_{уг.порош.}$  рис. 1,б и 2,б показывают ход рассматриваемой зависимости для  $Ni$  и  $Pb$ ).

Увеличение  $R_{отн}^{(2)}$  по сравнению с  $R_{max}$  для большинства исследованных микроэлементов в присутствии небольших количеств угольного порошка является следствием дополнительного роста скорости испарения в результате более активного химического взаимодействия между пробой и хлористым серебром, обусловленного восстановительными процессами в кратере электрода<sup>х/</sup>.

Положительное действие угольного порошка, как это видно на примере  $Ni$ , характерном и для большинства исследованных микроэлементов, реализуется при добавках, в присутствии которых поступление в дуговую плазму  $Ca$  (основного макроэлемента пробы) не очень интенсивно (рис. 1,б и 3). Исключение составляют  $Al$  и  $Ti$ , для которых увеличение  $R_{отн}^{(2)}$  наблюдается в более широком, чем для других микроэлементов, интервале значений  $m_{уг.порош.}$ .

Уменьшение  $R_{отн}^{(2)}$ , начинающееся при определенном содержании угольного порошка, можно объяснить влиянием на условия возбуждения микроэлементов состава дуговой плазмы, в которой возрастает концентрация основного вещества пробы.

Из таблицы видно, что значение  $\bar{X}_1$  для большинства исследованных микроэлементов соответствует содержанию реагента в пробе, которое составляет 30 - 50% аналитической навески. При введении в пробу, вмещающую оптимальное количество реагента добавки угольного порошка происходит статистически значимое увеличение  $\bar{X}_2$  по сравнению с  $\bar{X}_1$  для  $Al$ ,  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Mo$ ,  $Ni$ ,  $Ti$  и  $V$ .

Данные таблицы дают возможность сделать предварительные выводы о сравнительной эффективности применения хлористого серебра (с добавкой угольного порошка) и фторопласта-3, который как групповой реагент лучше, чем фторопласт-4 [1] <sup>жж/</sup>, для повышения чувствительности анализа (в одинаковых условиях спектрографирования).

<sup>х/</sup> При пользовании фторопластом для большинства исследованных микроэлементов при небольшом содержании угольного порошка  $R_{отн}^{(2)}$  не изменяется, а при увеличенном содержании последнего - убывает [1].  
<sup>жж/</sup> Из этой работы заимствованы значения  $\bar{X}_2$ , которые реализуются при оптимальной добавке фторопласта-3.

Данные о максимальных значениях аналитического параметра  $(I_A/I_\phi)_{интегр}$  для микроэлементов при пользовании хлористым серебром и фторопластом-3 (получены при содержании 0,01% и аналитической навеске эталона 10 мг)

Элемент, λ, нм	Весовое соотношение эталона и реагента	AgCl		AgCl с добавкой угольного порошка			Фторопласт-3			
		$\bar{X}_1$	$S_{X_1}$	Весовое соотношение эталона и угольного порошка при оптимальном содержании реагента в пробе	$\bar{X}_2$	$S_{X_2}$	$P_{1,2}(\%)$	$\bar{X}_3$	$S_{X_3}$	$P_{2,3}(\%)$
Al 308,2	I:0,5	1,6	0,1	I:0,3	5,4	0,2	<0,1	7,8	0,6	<1
Br 306,7	I:0,05									
	I:0,1;									
	I:0,5;									
	I:0,75	32,0	2,6		32,0**	2,6		18,8	0,7	<0,1
	I:0,3 и									
Co 304,4	I:0,5	6,7	0,4	I:0,1	8,6***	0,1	<0,1	4,2	0,3	<0,1
	I:0,5	12,3*	0,4	I:0,1	15,0***	0,4	<0,1	9,7	0,4	<0,1
Fe 259,9	I:0,5	36,8*	0,9	I:0,1	54,0	0,9	<0,1	23,0	0,8	<0,1
Mn 257,6	I:0,5									
Mo 319,4	I:0,3 и									
	I:0,5	2,2	0,2	I:0,1	4,4***	0,4	<0,1	6,4	0,6	<5
Ni 305,0	I:0,5	13,6*	0,3	I:0,1	19,3***	0,9	<0,1	11,0	0,8	<0,1
Pb 283,3	I:0,05	13,6**	0,6		13,6**	0,6		11,0	0,9	<5
Si 288,1	I:0,5	3,6	0,3		3,6**	0,3		27,6	2,0	<0,1
Sn 283,9	I:0,5	18,0	0,5		18,0**	0,5		17,7	0,3	>10
Tl 308,8	I:0,5	0,40	0,02	I:0,3	2,5	0,2	<0,1	3,7	0,2	<0,1
V 311,0	I:0,5	2,3	0,1	I:0,1	4,3***	0,1	<0,1	2,1	0,1	<0,1

Примечание. \* Незначительно отличается от значений  $\bar{X}_1$ , соответствующих весовым соотношениям эталона и реагента для Fe - I:0,75; Mn и Ni - I:0,3 и I:0,75; Pb - I:0,1.

\*\* Соответствует пробе, состоящий из эталона и оптимальной добавки AgCl.

\*\*\* Незначительно отличается от значений  $\bar{X}_2$ , соответствующих весовым соотношениям эталона и угольного порошка для Co, Fe и Mo - I:0,05; Ni - I:0,025 и I:0,05; V - I:0,3.

Обозначения:  $\bar{X}$  - среднее арифметическое максимального значения  $(I_A/I_\phi)_{интегр}$ ;  $S_X$  - квадратичная ошибка среднего;  $P_{1,2}$  и  $P_{2,3}$  - соответственно уровни значимости различия  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ ,  $\bar{X}_2$  и  $\bar{X}_3$  для двустороннего  $t$  - критерия. (Наибольший уровень значимости принят равным 10%. Использованное число степеней свободы варьировалось от 10 до 22.)

Из сравнения значений  $\bar{X}_2$  и  $\bar{X}_3$  и учета  $\rho_{2,3}$  видно, что при определении  $Bi$ ,  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $V$  и отчасти  $Pb$  наиболее целесообразно применять хлористое серебро в присутствии угольного порошка, а при определении  $Al$ ,  $Mo$ ,  $Pi$  и особенно  $Si$  - фторопласт-3. Для  $Sn$  величины  $\bar{X}_2$  и  $\bar{X}_3$  отличаются незначимо.

#### Л и т е р а т у р а

1. Лернер Г.Р. - Ст. наст. сборника.
2. Захария Н.Ф., Фуга Н.А., Лейдерман Ц.А. - Заводская лаборатория, 1956, т.11.
3. Пометун Е.А. - Ж. аналит. химии, 1965, т.20.
4. Шетаковская Н.А., Захария Н.Ф. - В кн.: Тезисы докладов У Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1967.
5. Певцов Г.А., Рагинская А.К., Манова Т.Г. - В кн.: Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 15. М., изд-во ИРЕА, 1968.
6. Захария Н.Ф., Назарова Т.Ф., Шегольков С.В. - В кн.: Прикладная спектроскопия, т.1. М., "Наука", 1969.

#### ОБМЕН МИКРОЭЛЕМЕНТОВ У БОЛЬНЫХ РАКОМ ЛЕГКОГО ПРИ КОНСЕРВАТИВНОМ ЛЕЧЕНИИ

И.В.Касьяненко, О.А.Кульская, И.Г.Савицкий

Проблема изучения роли микроэлементов в канцерогенезе, в частности рака легкого, в настоящее время далека еще от разрешения и весьма актуальна.

Из числа экспериментальных работ, посвященных участию микроэлементов в канцерогенезе рака легкого привлекают внимание исследования Novak Henrik и др. (1965), проведенные с нафтенатом кобальта. Г.А.Бабенко и др. (1965) наблюдали высокую активность медьоксидазы при раке легкого. Интересны также исследования с хлористым цинком, окисью хрома (П.П.Движков и др., 1967, 1968), с хлористым алюминием (N.Kobayashi и др., 1968), карбонилем никеля (R.Nabkett и др., 1967) и др.

Данные относительно содержания микроэлементов в крови больных раком легкого противоречивы (И.С.Гулько, 1960, 1961; М.П.Коломийцева и др., 1963; И.Т.Циллярк и др., 1965).

В литературе имеются единичные сообщения об изменении содержания микроэлементов под влиянием ионизирующего излучения. Так,

повышение концентрации магния в сыворотке крови больных при применении телегамматерапии наблюдал А. Отт (1967), у Крис- Th. Günter и др., (1968). Повышение концентрации меди, алюминия у больных раком легкого изучали С.К.Нурягдиев и др. (1969). Исследовались при этом отдельные микроэлементы. Сообщений в литературе о концентрации микроэлементов в крови и в моче под влиянием метотрексата, циклофосфана не обнаружено.

Нами исследовалось содержание 16 микроэлементов в крови и в моче 79 больных раком легкого и 16 практически здоровых лиц спектрографическим методом на спектрографе СТЭ-1 с предварительной минерализацией крови и мочи.

Диагноз заболевания ставился на основании анализа клинического, рентгенологического (скопия, графия, томография), бронхоскопии, цитологического исследования промывных вод, полученных при бронхоскопии из бронхов и мокроты.

В крови у больных раком легкого наблюдалось снижение концентрации марганца, никеля, титана, хрома, цинка, серебра, фосфора, молибдена. Концентрация кремния, меди, свинца и олова была повышена.

У больных раком легкого увеличивалось выведение с мочой кремния, алюминия, меди, железа, фосфора, марганца, уменьшалось выделение магния.

41 больной раком легкого II - III стадии подвергался лучевой терапии и комбинации - лучевой с химиотерапией; 10 больных (I группа) получили телегамматерапию на аппарате "Рокус" (3800 - 6170 рад на курс); II больных (II группы), кроме лучевой терапии (5890 - 7732 рад), получали по 5 мг метотрексата за 4 ч до облучения (на курс 70 - 100 мг); у семи больных (III группа) лучевая терапия (3211 - 6156 рад) сочеталась с введением циклофосфана внутривенно (до 6 г на курс); 13, более ослабленных больных (IV группа) и с большим распространением процесса, которым лучевая терапия не была показана, лечились циклофосфаном (3 - 6 г на курс).

К больным с положительным эффектом от проведенного лечения относили тех, у которых наряду с улучшением самочувствия наблюдалось некоторое уменьшение затенения в легких, зоны ателектаза, перифокальных воспалительных явлений. К больным со значительным улучшением относили тех, у которых опухоль исчезла или уменьшилась на 1/3 - 1/2 от ее исходных размеров.

Из 10 больных, получавших только телегамматерапию, у шести наблюдался хороший эффект, а у четырех - значительный. Из II боль-

ных, получавших телегамматерапию и метотрексат, у восьми наблюдалось значительное улучшение, а у трех - хороший эффект. Из семи больных, которые наряду с облучением получали циклофосфан, у четырех наблюдалось значительное улучшение, у двух - без изменений и у одного - ухудшение состояния. Из 13 больных, получавших только циклофосфан, у девяти наблюдался хороший эффект, у трех - без изменений и у одного - ухудшение состояния.

Таким образом, терапевтический эффект, полученный у больных раком легкого при применении различных схем лечения, был в основном удовлетворительный, хотя применение телегамматерапии в сочетании с метотрексатом представляется наиболее удачным.

Сравнительное содержание микроэлементов в крови больных раком легкого в зависимости от способа лечения представлено на рис. 1 и 2.

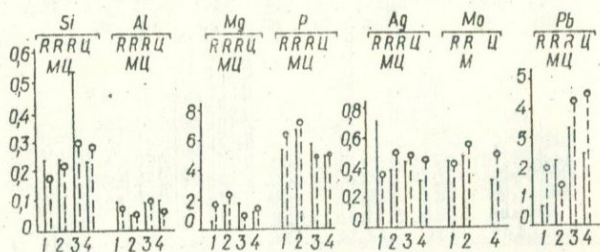


Рис. 1. Средние показатели содержания микроэлементов (мг%) в крови у больных раком легкого до (—) и после (---) лечения. III и IV периоды системы Менделеева: R - Рокус; M - Рокус и метотрексат; RЦ - Рокус и циклофосфан; Ц - Циклофосфан.

Наблюдается некоторое повышение содержания в крови никеля и, наоборот, снижение концентрации титана после всех видов лечения, кроме сочетания лучевого с метотрексатом. Применение только телегамматерапии приводило к уменьшению концентрации в крови серебра и титана (недостаточно) и к повышению концентрации фосфора, магния и марганца, что является положительным фактором в оценке этого способа лечения. Систематически достоверное повышение концентрации в крови марганца ( $M_{\text{марган}} 0,95 \text{ мкг\%}$ ;  $t$  разн 2,4,  $p < 0,05$ ) и некоторое повышение концентрации цинка, магния, серебра, фосфора наблюдалось после сочетания телегамматерапии и метотрексата (в сравнении с лучевой терапией).

В связи с тем, что хром, олово и частично молибден обнаружались у трех-четырех больных из числа обследованных по отдельным схемам лечения, полученные данные не подвергались статистической обработке.

Положительным является уменьшение концентрации кремния при всех видах лечения, кроме лечения только циклофосфаном. Особенно это уменьшение наблюдалось при сочетании лучевого лечения с метотрексатом.

Таким образом, наиболее активное и положительное влияние на содержание микроэлементов в крови у больных раком легкого оказывает телегамматерапия и сочетание ее с метотрексатом.

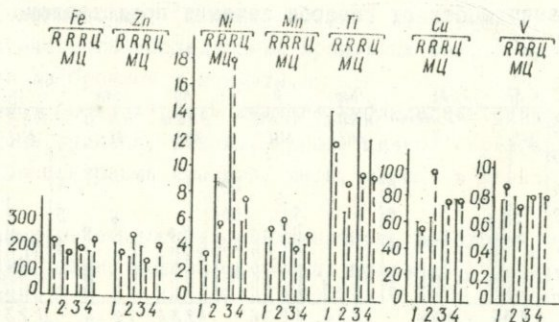


Рис. 2. Средние показатели содержания микроэлементов (мкг %) в крови у больных раком легкого до (---) и после (—) лечения. I-V период системы Менделеева: Обозначения те же, что на рис. 1.

Выведение микроэлементов с мочой изучалось у восьми больных раком легкого, подвергавшихся телегамматерапии, у семи, получавших комплексное лечение (лучевое с метотрексатом и с циклофосфаном), и у II больных, получавших только циклофосфан. Полученные данные приведены на рис. 3.

Под влиянием телегамматерапии значительно понижается выведение с мочой молибдена, кремния, фосфора, меди.

В результате применения телегамматерапии в сочетании с метотрексатом и циклофосфаном понижалось выведение с мочой кремния, магния, меди, ванадия, алюминия, титана (статистически недостоверно) и молибдена ( $m$  разн 0,73 мкг,  $t$  разн 7,2,  $p < 0,01$ ).

В отличие от лучевой терапии и ее сочетания с химиопрепаратами при назначении циклофосфана наблюдалось увеличение выведения с мочой кремния, марганца, ванадия, меди и титана. Содержание в моче магния, молибдена, алюминия у этой группы больных уменьшалось.

Таким образом, телегамматерапия и сочетание ее с химиопрепаратами способствуют уменьшению выведения микроэлементов с мочой, в то время как применение циклофосфана несколько увеличивает их выведение. Учитывая, что у больных раком легкого по сравнению со здоровыми лицами наблюдалось увеличение выведения с мочой большинства элементов, применение телегамматерапии играет, по-видимому, положительную роль.

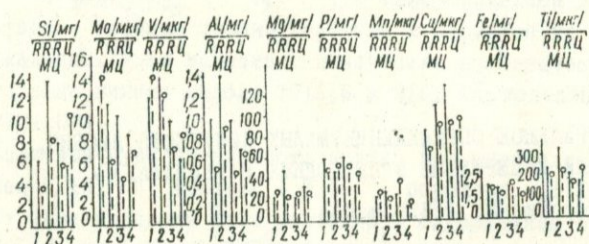


Рис. 3. Средние показатели выведения микроэлементов с мочой у больных раком легкого до (—) и после (---) лечения: обозначения те же, что на рис. 1.

В результате проведенных исследований наблюдались изменения концентрации некоторых микроэлементов в крови и в моче больных раком легкого, а также изменения их концентрации под влиянием лечения. Являясь структурными компонентами многих ферментов, микроэлементы участвуют в ряде важнейших процессов обмена веществ, дыхания, кроветворения, которые нарушаются при новообразованиях, а также могут изменяться и под влиянием облучения и химиотерапии. Несмотря на это, при выборе способа консервативного лечения рака легкого, по нашим данным, следует отдать предпочтение телегамматерапии, желательна в сочетании с метотрексатом.

#### Л и т е р а т у р а

Бабенко Г.А., Гойнацкий М.Я., Непорядный Д.Д. Влияние опухолевого процесса на активность медьоксидазы и содержание меди в организме. — В кн.: Микроэлементы в медицине. Ивано-Франковск, 1965.

Гулько И.С. Содержание цинка, меди, марганца, кадмия, кобальта и никеля у больных раком. Автореф. канд. дисс. Вильнюс, 1960.

Гулько И.С. Содержание цинка, меди, магния, кадмия, кобальта и никеля в крови, органах и опухолях больных раком. - Вопросы онкологии, 1961, № 9.

Движков П.П., Федорова В.И. О бластомогенных свойствах окиси хрома. - Вопросы онкологии, 1967, № II.

Движков П.П., Потапова И.Н. О бластомогенных свойствах металлического и хлористого цинка. - Гигиена труда и проф. заболевания, 1968, № I.

Коломийцева М.Г., Неймарк И.И. Содержание меди и кобальта в крови больных раком. - Труды Алтайского гос.мед.института. Новосибирск, 1963.

Нурятдыев С.К. Динамика содержания алюминия в крови больных со злокачественными заболеваниями. - В кн.: Микроэлементы в медицине. Ивано-Франковск, 1969.

Цилюрик И.Т., Ищенко М.М., Русенко С.В. Медь и марганец в сыворотке крови при раковых и воспалительных заболеваниях легких. - В кн.: Микроэлементы в медицине. Ивано-Франковск, 1965.

## СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ НИОБИЯ, ТАНТАЛА И БЕРИЛЛИЯ В ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Т.М.Морошкина, Л.В.Ванаева

Рассматривалась возможность спектрального определения ниобия, тантала и бериллия в золах растений по единой спектрограмме.

Пробы высушенных и измельченных образцов растений предварительно подвергались сухому озолению при температуре порядка  $500^{\circ}\text{C}$ . Затем проводилось предварительное концентрирование изучаемых микроэлементов из раствора, полученного растворением золы, что позволило отделить мешающие элементы основы и проводить анализ значительно отличающегося типа растительного материала по единым градуировочным кривым.

Концентрирование и отделение изучаемых элементов основы достигалось при использовании сорбции их на пирогаллолформальдегидной смоле. Исследованы и выбраны оптимальные условия сорбции ниобия, тантала и бериллия из солянокислых растворов, иммитирующих состав зол растений. Солевой раствор готовился растворением соответствующих количеств солей марки "хч" в соляной кислоте и содержал элементы, составляющие основу изучаемых материалов, в количестве:  $\text{K}-20\%$ ,  $\text{Na}-2$ ,  $\text{Ca}-15$ ,  $\text{Mg}-3$ ,  $\text{Al}-0,5$ ,  $\text{Fe}-0,5$ ,  $\text{Mn}-1$ ,  $\text{P}-1\%$ .

Максимальное извлечение ниобия, тантала и бериллия из солевого раствора достигалось при pH 4; 8 и 5 соответственно. Сорбция проводилась в статических условиях в течение 60 мин на 50 мг смолы. Для устранения мешающего действия примесей использовался трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Полученный после озоления концентрат смешивался с 10 мг угольного порошка и полностью переносился в электрод глубиной 3,5 мм, диаметром 2,2, толщиной стенок 0,3 мм.

Работа выполнялась на спектрографе ДФС-13 с решеткой 1200 шт/мм. В качестве источника света применялась дуга переменного тока ( $I = 18a$ ,  $U = 220$  в). Спектры фотографировались на пластинки "микро", чувствительностью 65 ед. ГОСТа. Количество микрокомпонентов определялось по градуировочной кривой, построенной в координатах  $\frac{I}{I_0}$  - C или  $lg \frac{I}{I_0}$  -  $lg C$ , с использованием эталонов, полученных после сорбции ниобия, тантала и бериллия из солевого раствора в указанных выше условиях. В качестве аналитических были выбраны следующие линии: ниобия 2716,6 и 3163,4А; тантала 2714,6 и бериллия 3131,07А.

Абсолютная чувствительность метода при определении ниобия составляет  $2 \cdot 10^{-8}$  г, тантала -  $3 \cdot 10^{-7}$ , бериллия -  $5 \cdot 10^{-9}$  г, что позволяет анализировать зола растений с содержанием  $4 \cdot 10^{-6}\%$  ниобия,  $6 \cdot 10^{-5}\%$  тантала и  $1 \cdot 10^{-6}\%$  бериллия при величине исходной навески зола 500 мг.

Данный метод был проверен на искусственных и природных образцах зол растений (см. таблицу).

#### Результаты анализа искусственных и природных образцов

Образец	Определено, мкг		
	Nb	Ta	Be
1 (искусственный)	1,3	5,8	-
2 (искусственный)	0,3	0,5	0,02
134-Б (pinus silvestus)	0,5	1,5	-
129-Б (Betula pendula)	0,5	10,0	0,014

Статистическая обработка данных спектрального анализа с учетом результатов, полученных при использовании образцов с введением



Спектры фотографировались на спектрографе ДФС-13 (решетка 600 шт/мм, область спектра 250 - 350 нм, первый порядок) в дуге переменного тока (генератор ДГ-2 со штативом из комплекта аппаратуры "АС", сила тока 18-20 а). Электроды угольные, верхний - в виде острого конуса, нижний - в виде стаканчика глубиной 10 мм, с внутренним диаметром 3 мм, внешним - 5 мм. Величина межэлектродного промежутка - 1,5 мм. Система освещения трехлинзовая, промежуточная диафрагма - 3,2 мм. Ширина щели спектрографа - 0,02 мм. Спектры фотографировались с трехступенчатым ослабителем на пластинках "Спектрографические", тип II, чувствительностью 22 ед. ГОСТа. Навеска пробы составляла 30 или 40 мг, в зависимости от вида разбавления, экспозиция - до полного выгорания (до 6 мин). Для каждого вида разбавления спектры всех 5 серий эталонов фотографировались последовательно в двукратной повторности на двух пластинках, проявлявшихся одновременно. Фотометрирование спектрограмм производилось на микрофотометре МФ-2. Аналитические линии приведены в табл. 2.

Для всех случаев разбавления измерялись почернения аналитических линий элементов примесей во всех спектрограммах 5 серий эталонов. По каждому эталону находилось среднее (из двух спектров) значение почернения, приведенное к 100%-ной ступеньке ослабителя (в дальнейшем оно использовалось для оценки ошибки воспроизводимости). На основании усреднения почернений соответствующих эталонов всех серий одного разбавления для каждого элемента строился усредненный по 5 сериям градуировочный график в координатах  $S$  (или  $\lg I$ ) -  $\lg C$ . Затем определялись разности между значениями почернений для усредненного градуировочного графика и соответствующими значениями почернений эталонов всех 5 серий.

Для прямолинейной части градуировочного графика по каждой аналитической линии вычислялось среднее квадратичное отклонение почернений эталонов всех серий от среднего графика, которое выражалось затем (делением на величину тангенса угла наклона градуировочного графика) в величинах  $\Delta \lg C$  и в процентах. Таким образом, находились коэффициенты вариации по всем элементам  $V_{общ}$ , обусловленные суммарным действием двух основных факторов, определяющих в нашем случае общую ошибку анализа, - изменением макросостава проб и ошибкой воспроизводимости анализа.

Аналогично вычислялись коэффициенты вариации, обусловленные ошибкой воспроизводимости  $v_{\rho}$ . Для этого использовались средние

Зависимость ошибок определения (коэффициентов вариации, %) микроэлементов от разбавления

Элемент	Длина волны, нм	Вид и степень разбавления											
		без разбавления	разбавление 1:5										
			двуокисью кремния			основой 2			угольным порошком				
			$V_{общ}$	$V_{\beta}$	$V_c$	$V_{общ}$	$V_{\beta}$	$V_c$	$V_{общ}$	$V_{\beta}$	$V_c$		
Титан	310,5	29	18	20	16	6	15	30	21	21	14	8	12
	293,3	52	18	49	29	7	26	20	17	10	22	11	19
	Среднее	40	18	34	22	6	21	25	19	16	18	10	16
Ванадий	292,4	32	24	21	73	9	72	44	24	37	17	9	14
	318,3	36	20	30	60	13	59	32	19	26	32	19	26
	Среднее	34	22	25	66	11	65	38	21	32	25	14	20
Хром	301,4	38	7	37	28	8	27	28	14	24	15	8	12
Марганец	293,3	33	14	30	28	8	27	32	29	17	36	7	35
	307,0	35	15	32	22	6	21	28	17	22	22	13	18
	Среднее	34	14	31	25	7	24	30	23	19	29	10	26
Кобальт	345,3	21	12	17	33	8	32	34	28	19	19	8	17
Никель	305,0	19	11	16	31	9	30	40	26	30	31	7	30
Медь	327,4	26	10	24	36	15	33	100	25	97	24	19	15
	282,4	36	12	34	18	10	15	17	17	0	30	11	28
	Среднее	31	11	29	27	12	24	58	21	44	27	15	19
Среднее по всем элементам		31	14	27	33	9	32	36	22	26	23	10	20

квадратичные отклонения значений почернений эталонов от их среднего значения, найденного из двух параллельных съемок.

Для вычисления  $V_{\beta}$  для каждого элемента при всех разбавлениях использовались данные по тем же эталонам, что и при подсчете  $V_{общ}$ . Как правило, при расчете каждого значения  $V_{общ}$  и  $V_{\beta}$  использовалось не менее 30 данных (табл. 2).

Исходя из этого, что в нашем случае и ошибка воспроизводимости  $V_{\beta}$  и ошибка  $V_c$ , обусловленная изменением макросостава, носят случайный характер, можно принять [3, 4], что  $V_{общ}^2 = V_{\beta}^2 + V_c^2$ , откуда

$$V_c = \sqrt{V_{общ}^2 - V_{\beta}^2}$$

Следует, однако, учитывать, что при использовании в качестве аналитического параметра почернений или логарифмов интенсивностей аналитических линий  $V_B$  может оказаться более высоким, если параллельные определения разделены во времени, т.е. повторное фотографирование спектра каждого образца производится не подряд, а через некоторый интервал времени, хотя и в пределах одной и той же пластинки. Это обусловлено главным образом временными изменениями режима работы генератора и возможным дрейфом положения градуировочного графика.

Разделенные большим промежутком времени параллельные определения могут характеризоваться поэтому худшей воспроизводимостью, т.е. большим значением  $V_B$  и, следовательно, — при неизменном значении  $V_{общ}$  — меньшей величиной  $V_C$ . С этой точки зрения приведенные в табл. 2 значения  $V_C$  следует считать приближенными.

Из табл. 2 видно, что 6-кратное разбавление буферами дает незначительное улучшение точности анализа лишь для случая разбавления проб угольным порошком (величины  $V_{общ}$  при разбавлении мало отличаются от  $V_{общ}$  без разбавления).

Отсутствие заметного улучшения точности анализа проб переменного состава при сравнительно малых разбавлениях (а большие разбавления нежелательны из-за возможного снижения чувствительности анализа), по-видимому, связано с тем, что при сжигании пробы в кратере угольного электрода значительно "исходное" разбавление пробы материалом электродов: масса испаренного угля в 5 — 10 раз превосходит навеску анализируемой пробы, и результат дополнительного буферирования при разбавлениях поэтому слабо сказывается.

Полученные показатели по точности определения микроэлементов в пробах переменного макросостава по способу испарения из кратера угольного электрода в дуговом источнике согласуются с имеющимися литературными данными [5 — 8].

Учитывая, что при переходе от искусственных смесей к анализу золы природных объектов ошибка воспроизводимости для неразбавленных проб увеличивается значительно больше, чем для разбавленных буферными веществами, а также исходя из доступности особо чистого угольного порошка, мы для улучшения воспроизводимости образцов золы торфа и озерных отложений применяли разбавление проб угольным порошком в отношении 1:5. Для предотвращения выброса пробы в начале экспозиции давали ток 8 — 10 а, который в течение 30 — 40 сек плавно увеличивался до 20 а. Чувствительность определе-

ний по линиям, приведенным в табл. 2, для титана - 0,03 %, марганца и кобальта - 0,003 %, ванадия, хрома, никеля и меди - 0,001 %.

Ни одна из серий эталонов, приведенных в табл. I, не являлась средней одновременно по всем этим элементам, однако ближе к средним градуировочным графикам оказались графики, построенные для серий 2 и 3, поэтому для анализа золы торфа и озерных отложений использовались эталоны, соответствующие по макросоставу серии 2. Спектры эталонов и проб фотографировались двукратно; на каждой пластинке по 105 спектров проб и эталонов, один из них с трехступенчатым ослабителем - для построения характеристической кривой фотопластинки, учета фона и перехода от почернений к логарифмам интенсивности линий.

Кроме микрокомпонентов, на примере 17 природных образцов золы озерных отложений, спектры которых фотографировались попеременно 3-4 раза на одной пластинке, были определены значения  $\eta$  и  $\nu_c$  для линий макрокомпонентов при разбавлении проб угольным порошком в отношении 1 : 5.

Концентрации макрокомпонентов менялись в следующих пределах:  $SiO_2$  - 0,83 - 86,0 %;  $CaO$  - 1,80 - 53,0;  $MgO$  - 0,39 - 12,0;  $Fe_2O_3$  - 0,39 - 12,0;  $Al_2O_3$  - 0,15 - 14,3;  $K_2O$  и  $Na_2O$  (в сумме) - не более 3 %. Градуировочные графики строились по результатам химического анализа.  $\eta$  определялось как остаточная дисперсия аналитического параметра относительно градуировочного графика [8].  $\eta$  и  $\nu_c$  при этом были соответственно равны: для кремния - 3 и 6%, кальция - 8 и 14, магния - 9 и 34, железа - 7 и 14, для алюминия - 12 и 24%. Средние значения  $\eta$  и  $\nu_c$  для указанных макрокомпонентов составили соответственно 8 и 18 %.

Учитывая несколько большую упорядоченность состава взятых образцов по сравнению с приведенными в табл. I (пределы изменения калия и натрия более узкие), можно считать, что точность определения макрокомпонентов при 6-кратном разбавлении проб угольным порошком близка к данным табл. 2.

## Л и т е р а т у р а

1. Геохимические провинции покровных отложений БССР. Минск, "Наука и техника", 1969.
2. Янковская Т.А. - В кн.: Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. Минск, 1967.
3. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.; Физматгиз, 1960.
4. Шаевич А.Б. Методы оценки точности спектрального анализа. М., Металлургия, 1964.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРОВ  
МЕТАЛЛА НАД ЕГО ЖИДКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

А.М.Борбат, С.В.Вихров, Г.Е.Чайка

В ряде экспериментов, связанных с изучением физико-химических процессов при электронно-лучевом переплаве в вакууме ( $p \sim 10^{-5}$  тор) необходимо знание распределения паров металла, эмитирующихся жидкой поверхностью, с помощью которого можно судить о составе расплавов, энергии связи атомов с поверхностью вещества и т.д. Кроме того, интенсивность свечения испаряемого металла позволяет контролировать сам процесс переплава.

В математическом отношении задача сводится к решению уравнения диффузии. Пусть камера представляет собой цилиндр радиусом  $R$ , у его основания ( $Z = 0$ ) электронным лучом на образце создается жидкая ванна радиусом  $a$ , которая является источником эмитирующихся атомов. Найдем распределение числа атомов  $n$  как функцию координат  $\rho, \varphi, z$  над поверхностью расплава. В силу сферической симметрии считаем, что  $\rho$  не зависит от  $\varphi$ . Таким образом, в цилиндрической системе координат, уравнение диффузии принимает вид

$$\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = 0 \quad (1)$$

с граничными условиями:

$$n \Big|_{z=0} = \begin{cases} n_0(0) & \text{при } 0 < \rho < a; \\ 0 & \text{при } a < \rho < R. \end{cases} \quad (2)$$

Записывая  $n = l^{-\kappa z} N(\rho)$  и подставляя его в уравнение (1), получаем следующее уравнение для  $N$ :

$$\rho \frac{\partial^2 N}{\partial \rho^2} + \frac{\partial N}{\partial \rho} + \rho \kappa^2 N = 0. \quad (3)$$

Его решением является бесселева функция нулевого порядка  $N = I_0(\kappa \rho)$ . В качестве граничного условия потребуем, чтобы  $N(R) = 0$ , это условие определяет спектр собственных значений  $\kappa$

$$I_0(K, R) = 0; \quad K = \frac{\alpha_m}{R}; \quad I_0(\alpha_m) = 0. \quad (4)$$

Общее решение уравнения (1) может быть записано в виде

$$n = \sum_m A_m I_0\left(\frac{\alpha_m \rho}{R}\right). \quad (5)$$

При  $z = 0$  имеем

$$n \Big|_{z=0} = \sum_m A_m I_0\left(\frac{\alpha_m \rho}{R}\right), \quad (6)$$

откуда, умножая на  $r I_0\left(\frac{\alpha_i \rho}{R}\right)$  и проводя интегрирование в соответствии с граничными условиями (2), определяем  $A_i$

$$n_0(0) \int_0^a r I_0\left(\frac{\alpha_i \rho}{R}\right) d\rho = A_i. \quad (7)$$

При  $a \ll R$  функцию Бесселя можно разложить в ряд

$$I_0\left(\frac{\alpha_i \rho}{R}\right) = 1 - \frac{\alpha_i^2 \rho^2}{2R^2}. \quad (8)$$

С учетом (8) для  $A_i$ , имеем

$$A_i = n_0(0) \left[ \frac{a^2}{2} - \frac{\alpha_i^2 a^4}{4R^2} \right] = \frac{a^2}{2} \left[ 1 - \frac{\alpha_i^2 a^2}{2R^2} \right] n_0(0). \quad (9)$$

В общем решении (5) самым медленно затухающим членом будет первый член ряда и для  $n$  получается более простое выражение

$$n_0(z, \rho) = I_0\left(\frac{\alpha_1 \rho}{R}\right) n_0(0) \frac{a^2}{2} \left( 1 - \frac{\alpha_1^2 \rho^2}{2R^2} \right). \quad (10)$$

Экспериментальное исследование распределения атомов паров проводилось оптическим методом. Регистрировались атомы, возбужденные в эрозийном облаке электронным ударом. Для этого в стенке камеры устанавливалась смотровая система, проектирующая светящееся облако металла на входную щель спектрографа. Такая система позволяла определить концентрацию атомов вдоль оси  $z$  ( $\rho = 0$ ).

Число возбужденных атомов  $n$ , на оси  $z$  определялось уравнением диффузии с учетом процессов возбуждения и девозбуждения

$$-\beta n_e (n_0 - n) + \gamma n - D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = 0, \quad (11)$$

где  $n_0$  - полная концентрация атомов, определяемая (10);  $n_e$  - плотность электронов в пучке;  $\beta = \frac{1}{2} \sigma$  - коэффициент скорости возбуждения;  $V_e$  - средняя относительная скорость электронов и атомов;  $\sigma$  - эффективное сечение возбуждения;  $\gamma$  - коэффициент девозбуждений;  $D$  - коэффициент диффузии.

Решение уравнения (11) имеет вид

$$n_0 = \frac{n_0(0)}{r^2 - K_1^2} \left( 1 - K_1 z - i^{r^2 z} \right), \quad (12)$$

где  $K_1 = \sqrt{\frac{\beta n_e + \gamma}{D}}$ .

Как видно из приведенного решения,  $n$ , достигает экстремума при

$$z_m = \frac{1}{r \cdot K} \ln \frac{K_r}{r} \quad (13)$$

При  $r < K$ , после прохождения экстремума число возбужденных атомов спадает пропорционально  $z^{-r \cdot z}$ , т.е. это число при больших размерах камеры определяется не ее размерами, а величиной  $r$ .

Величина  $r$  измерялась по спаданию интенсивности высвечивания при удалении от поверхности расплава  $I = I_0 e^{-r \cdot z}$ , затем по формуле (12) определялось  $n_0(z)$ , т.к. параметр  $K$ , заданный геометрией камеры, был известен. Знание же  $n_0(z)$  позволило определить по (10) вид облака для различных металлов расплава.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	3
Н.С.Полуэктов, С.Б.Мешкова. Кинетика рекомбинации ионов щелочных металлов в ацетилено-воздушном пламени .....	5
Н.С.Полуэктов, Р.А.Виткун, Ю.В.Зелюкова. Использование атомной флуоресценции при определении малых количеств ртути .....	9
Н.С.Полуэктов, Л.А.Овчар. Влияние фосфора в различных его соединениях на интенсивность излучения некоторых металлов в пламени .....	14
Н.С.Полуэктов, Ю.В.Зелюкова. Кинетика рекомбинации атомов металлов в отходящих газах углеводородных пламен .....	17
Е.Д.Бугрим, А.И.Лютый, Л.Д.Мельникова, И.Л.Цикора. Измерение абсолютных концентраций молекул $N_2$ на колебательных уровнях $V^3\Pi_g$ состояния в азотном исследовании .....	22
Е.Д.Бугрим, А.И.Лютый, Л.Д.Мельникова, И.Л.Цикора. Релаксация внутренней энергии в активном азоте .....	28
Н.А.Нестерко, Э.Н.Таран, В.И.Твердохлебов. О релаксационной зоне ионизации за фронтом горения углеводородного пламени .....	31
С.В.Родэ, С.С.Васильев. Спектроскопическое исследование азотной и водородной газоразрядной плазмы при средних давлениях .....	35
О.Н.Глаголева, С.С.Васильев. Колебательная энергия молекул азота и энергия электронов в тлеющем разряде .....	39
А.Г.Жиглинский, В.А.Полянский, Ю.И.Туркин, Э.Н.Фафурина, Т.Н.Хлопина. О возможности спектрального анализа элементов средней части таблицы Менделеева методом изотопного разбавления .....	45
Нгуен Ван Бьу, А.Г.Жиглинский, Э.С.Путилин, Ю.И.Туркин. Применение широкополосных интерферометров для спектрального анализа .....	49
А.Б.Игнатов, В.М.Немец, А.А.Петров, Б.А.Шабдукаримов. Спектральный метод анализа газовых смесей с использованием изотопного разбавления и методов обогащения .....	53
О.П.Бочкова, Л.Е.Гардашников, Ю.И.Туркин. Спектральное определение кислорода и паров воды в аргоне и гелии в потоке газа при атмосферном давлении .....	58

Э.С.Золотовицкая, В.Г.Чепурная, Б.М.Фидельман. Применение атомно-абсорбционной спектрофотометрии для определения магния в галлоидных солях щелочных металлов .....	62
М.З.Несанелис, Э.С.Золотовицкая, В.К.Шевченко. Определение микропримесей в феррогранатах иттрия .....	67
Н.Ф.Захария, О.П.Турулина. Об устранении матричного эффекта при спектральном анализе циркония, гафния, ниобия и тантала .....	71
Н.Ф.Захария, Д.Н.Измайлова. Изучение условий спектрального определения редкоземельных элементов в чистых окислах РЗЭ .....	76
Н.А.Шетаковская, Н.Ф.Захария. Усовершенствованные методы прямого спектрального анализа препаратов циркония и гафния .....	81
Н.Ф.Захария, И.С.Анбиндер, Л.И.Пашкова. Определение бора в чистом алюминии и некоторых легирующих элементов в его сплавах .....	86
А.И.Стайков. Спектрографическое определение примесей в пятиокиси ванадия методом форсированного испарения образцов .....	91
Л.И.Карпенко, Л.А.Федеева. О влиянии электроположительных элементов при искровом возбуждении спектров РЗЭ .....	95
А.Я.Видишева, З.В.Перфильева. Спектрографическое определение цинка и кадмия в пятиокиси ванадия .....	100
О.А.Кульская, Л.А.Орлова. Методика спектрохимического определения золота в рудах и породах .....	103
О.А.Кульская, О.Ф.Яцук. Спектральное определение олова, свинца и сурьмы в породах и рудах .....	107
О.А.Кульская, С.А.Козак. Спектральный анализ минерального сырья .....	113
С.А.Козак. Исследование физико-химических процессов в силикатных системах при высоких температурах .....	117
С.А.Козак, А.Б.Фомин. Спектральное определение никеля и кобальта .....	121
В.В.Хохлов. Спектральный анализ по методу промежуточного стандарта .....	125
И.К.Майборода, К.Х.Магомедов. Влияние особенностей измельчения проб, не проводящих электрический ток, на результаты спектрального анализа .....	128
Ю.М.Буравлев, З.И.Буряк, С.И.Рябова. Основные закономерности эффекта обесквивания при спектральном анализе металлов и сплавов .....	132
Ю.М.Буравлев, Н.В.Буянов, В.Ф.Коротков, А.В.Титовец. О влиянии обезуглероживания пробы при спектральном анализе сталей с применением вакуумных квантометров .....	137
З.И.Буряк, Ю.М.Буравлев, А.М.Гайсинская, И.И.Зотов, В.Д.Доронина. О влиянии хрома и вольфрама на результаты определения марганца, кремния и никеля в некоторых сплавах на железной основе .....	140

В.Б.Полоник, И.А.Гричит. Некоторые возможности использования фотоэлектрического сигнала от фиксапы для регулирования режима работы спектрального источника света .....	146
И.Н.Шевченко, А.С.Демьянчук. Спектральный анализ сварочных флюсов и шлаков типа АНФ-6 методом перевода пробы в твердый расплав .....	150
В.К.Раскевич, И.К.Майборода, В.Ф.Перепельченко, Г.Г.Лыцова. Определение примесей цветных металлов в сталях и жаропрочных сплавах на железной основе спектральным методом.....	154
В.Н.Вовк. Некоторые особенности спектрального анализа металлов и сплавов в контролируемой атмосфере.....	159
О.И.Никитина. Исследование скорости поступления элементов в паробразную фазу в зависимости от "третьих" составляющих при спектральном анализе сплавов железа .....	165
О.И.Никитина, Н.К.Иванова. Разработка методов и исследования распределения элементов в переходной зоне биметалла титан-сталь с различными подслоями .....	173
О.И.Никитина, А.Е.Горевая, В.П.Рябека. Применение источников света при пониженном давлении газовой среды для развития методов спектрального анализа .....	178
О.И.Никитина, Л.Л.Антипенко, Л.П.Коломиец. Связь интенсивности спектра с концентрацией компонентов при спектральном анализе жидких расплавов чистого шлака и с плавнем .....	183
О.И.Никитина, И.С.Шарапов, Л.Л.Антипенко, В.П.Рябека. Изучение искровых спектров стали и шлака с разверткой во времени.....	192
Н.К.Рудневский, Т.И.Кузнецова, Ю.С.Калинин. Исследование концентрационной зависимости интенсивности линий при возбуждении спектров импульсным разрядом в вакууме и в воздухе .....	198
М.А.Кривошеева. К вопросу о природе влияния "третьих" элементов при спектральном анализе сплавов на медной основе.	201
В.С.Басков. Особенности поступления продуктов контактно-искрового переноса в разрядный промежуток источника света...	206
О.А.Баринава. Спектральный анализ флюсов АН-60 и ОСЦ-45 на содержание $MnO$ и $SiO_2$ .....	210
А.С.Левина, В.М.Сергиев. Фотоэлектрический метод определения водорода в титановых сплавах и сплавах на медной основе .....	212
Н.Н.Дмитренко. К вопросу о контроле состава шлаковой ванны по ходу электрошлакового процесса .....	216
М.А.Буравлева, В.П.Борзав, С.В.Прокопьева. О рабочих эталонах для спектрального анализа некоторых окислов, применяемых для получения ферритов .....	218
Л.Т.Прокофьева, Н.К.Рудневский, И.Ф.Соловьев. Применение низковольтной "скользящей" искры для анализа хром-никель-кремниевых пленок на керамике .....	222
А.Б.Горовиц, Н.С.Свентицкий, Д.П.Миленина. Автоматическая стабилизация излучения дуги постоянного тока .....	223

З.И.Шлепкина, Л.М.Файнберг, К.И.Таганов. Некоторые исследования аналитических возможностей квантометра МФС-3 применительно к металлам и сплавам .....	227
Э.Н.Северин. О применении логарифмического вращающегося ступенчатого сектора в фотографической фотометрии спектральных линий .....	231
Э.Н.Северин, Л.В.Копыл. Исследование выполнимости правила фотографического сложения экспозиций для применяемых в эмиссионной спектроскопии типов фотографических эмульсий....	235
Б.А.Безух, Д.К.Скутов. Спектроскопическое исследование высокочастотного разряда в аргоне при пониженных давлениях..	239
Н.А.Паничев, Ю.И.Туркин. Абсолютная чувствительность регистрации сцинтиляционного метода спектрального анализа..	244
И.А.Гриkit, Т.И.Румянцева, Ю.И.Рысьева. О зависимости эрозии титано-никелевых сплавов и интенсивности дугового и искрового спектра от природы межатомных связей.....	247
Л.М.Файнберг, К.И.Таганов. К вопросу о выборе оптимального аналитического параметра при фотографическом спектральном анализе .....	255
К.И.Таганов, В.Г.Травина, Л.М.Файнберг, З.И.Шлепкина. О некоторых путях расширения аналитических возможностей малодканальных квантометров .....	260
И.В.Матюгина, Ю.Л.Плинер, Т.В.Шихалева. Исследование процессов приготовления стандартных образцов для спектрального определения водорода в титановых сплавах.....	267
А.Н.Лахтарь, З.В.Савчукова. Определение высоких концентраций легирующих элементов в сталях спектральным методом....	272
М.Л.Петух, А.А.Янковский. Зависимость концентрационной чувствительности спектрального анализа от режима низковольтного импульсного разряда.....	275
О.И.Путренко, А.А.Янковский. Отбор вещества для спектрального анализа с помощью ОКГ .....	278
Ю.П.Тюнин, А.А.Янковский. Электронное иницирующее устройство для получения электрических разрядов.....	282
Э.П.Кривчикова, В.С.Демин. Применение лазера для анализа стали и циркония по атомно-абсорбционным спектрам ....	287
Ю.М.Буравлев, Б.П.Надежда. Некоторые вопросы применения излучения оптических квантовых генераторов для спектрального анализа различных материалов .....	292
И.А.Гриkit, В.В.Полоник, В.П.Гаращенко. О зависимости скорости электрической эрозии чистых металлов в спектральных источниках света от прочности межатомной связи .....	296
В.В.Хохлов. Метод добавок на основе промежуточного стандарта.....	306
Г.К.Дудич, А.А.Петров, М.П.Фаворская. Спектрально-изотопное определение азота и кислорода в титане и титановых сплавах.....	309

Н.А.Закорина, Г.С.Лазеева, А.А.Петров, Е.П.Столбова. Применение горячего анода для спектрально-изотопного определения углерода в биологических объектах.....	313
Г.К.Дудич, А.А.Мучкаев, А.М.Немец, В.М.Немец, Н.М.Орлова, А.А.Петров, Г.В.Скворцова, М.П.Фаворская. Дифференцированное спектрально-изотопное определение поверхностного и объемного содержания газов в металлах.....	317
Л.В.Трапезников, О.И.Никитина. О некоторых особенностях спектрального анализа шлака .....	322
А.И.Соколов, Н.Т.Тищенко. Безэталонная методика спектрального анализа работающего масла.....	327
Т.М.Морошкина, Г.Г.Савинова. Концентрирование микроколичеств редких элементов индифферентными органическими соосаждителями из природных вод.....	333
Г.Р.Лернер. Определение оптимальных условий спектрального анализа некоторых биологических объектов. Сообщение 1. Применение фторопластов .....	335
Г.Р.Лернер. Определение оптимальных условий спектрального анализа некоторых биологических объектов. Сообщение 2. Применение хлористого серебра.....	342
И.В.Касьяненко, О.А.Кульская, И.Г.Савицкий. Обмен микроэлементов у больных раком легкого при консервативном лечении.	347
Т.М.Морошкина, Л.В.Ванаева. Спектрохимическое определение малых количеств ниобия, тантала и бериллия в природных материалах.....	352
Т.А.Янковская. Спектральный анализ торфов и озерных отложений переменного состава.....	354
А.М.Борбат, С.В.Вихров, Г.Е.Чайка. Исследование распределения паров металла над его жидкой поверхностью.....	359

# АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Печатается по постановлению ученого совета  
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор В.А.Булкина

Художественный редактор Н.И.Возный

Технический редактор Р.Э.Хазирова

Корректор В.С.Якубенко

Подписано к печати 8.IV 1974 г. БФ 01308. Бумага офс. № 2,  
60x84 1/16. Усл.печ.листов 21,62. Уч.-изд.листов 22,84.  
Тираж 700. Зак. № 4-354. Изд. № 372И. Цена 1 руб. 44 коп.

Издательство "Наукова думка", Киев, Репина, 3.  
Киевская типография научной книги Республиканского произ-  
водственного объединения "Полиграфкнига" Госкомиздата  
УССР. Киев, Репина, 4.

1руб. 44 коп.

1076

«НАУКОВА ДУМКА»