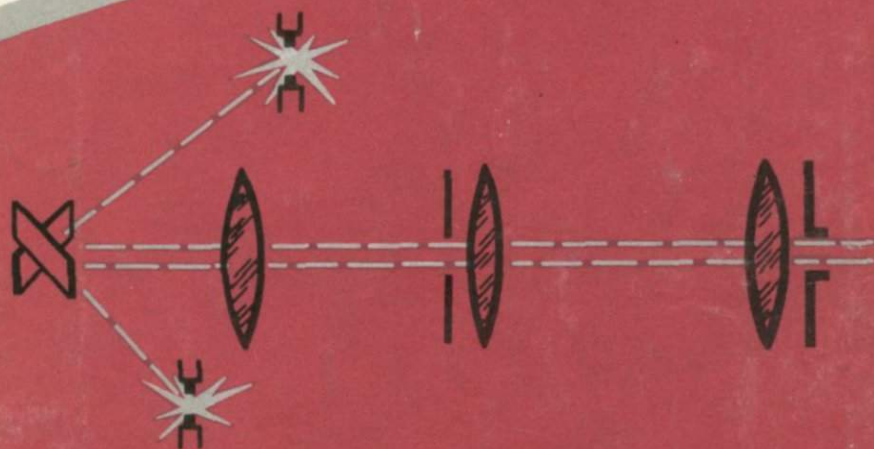


В. В. Хохлов

**МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ  
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ  
В ГЕОЛОГИИ**



В. В. Хохлов

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ  
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ  
В ГЕОЛОГИИ

4873



ЛЕНИНГРАД «НЕДРА» ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1986

**Хохлов В. В.** Многоэлементный спектральный анализ в геологии.— Л.: Недра, 1986.— 200 с.

Рассмотрены приемы спектрального анализа, позволяющие количественно определить ряд химических элементов по одному спектру пробы с использованием внешнего стандарта и высокоинформационной аппаратуры. Приведены методические рекомендации по количественному определению конкретных элементов. Дана оценка точности и правильности многоэлементных определений с учетом геолого-минералогических особенностей анализируемых проб. Показаны примеры решения конкретных геохимических, корреляционных и других задач на основе данных одновременного количественного определения элементов в горных породах и минералах.

Для геологов и работников аналитических лабораторий геологоразведочных организаций.

Табл. 34, ил. 56, список лит. 48 назв.

Рецензент — канд. геогр. наук *А. А. Тарновский* (ЛГУ).

ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ ХОХЛОВ  
МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ  
В ГЕОЛОГИИ

Редактор издательства Л. В. Попова  
Обложка художника Ю. И. Прошлецова  
Технический редактор Н. П. Старостина  
Корректор М. И. Витис

ИБ № 5720

Сдано в набор 19.12.85. Подписано в печать 18.03.86. М-28538.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага кн.-журн. имп. Гарнитура литературная. Печать высокая.  
Усл. печ. л. 12,5. Усл. кр.-отт. 12,81. Уч.-изд. л. 13,99.  
Тираж 1900 экз. Заказ 687/660. Цена 95 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», Ленинградское отделение,  
193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 18.

Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Опыт использования аналитических данных в геологии свидетельствует, что из применяемых химических и физических методов анализа горных пород и минералов важнейшим средством изучения многокомпонентного вещества является эмиссионный спектральный анализ, так как по богатству и надежности одновременно получаемой информации он не имеет себе равных [7]. Качественное определение химических элементов спектральным анализом гарантируется исключительно прочным и полностью аргументированным теоретическим фундаментом, поэтому результаты качественного спектрального анализа при правильном его проведении однозначны и окончательны. Определение содержания химических элементов в анализируемых пробах достигается сравнением интенсивности аналитических линий с интенсивностью тех же линий в спектрах сходных с пробой градуировочных образцов.

Спектрографические методы спектрального анализа имеют особое значение. Это объясняется высокой чувствительностью фотоэмульсии и ее способностью интегрировать интенсивность света, огромным объемом информации, заложенным в спектре, и возможностью сохранять эту информацию длительное время [31].

В зависимости от геологических особенностей изучаемого региона, объекта поисков, геологической обстановки, состава горных пород, определяемых химических элементов к спектральному анализу как аналитическому методу предъявляются различные требования в отношении числа одновременно определяемых элементов, порога обнаружения, точности определения их содержания в анализируемых пробах. Эти требования включают в себя получение не только количественных данных для ряда химических элементов, но и результата анализа наиболее простыми и экономичными средствами. Только при таком условии возможна аналитическая информация, достаточная для достижения положительного результата при изучении окорудных изменений во вмещающих породах, выявлении генетической связи оруденения с коренными породами, разделении магматических комплексов горных пород, выявлении региональных геохимических закономерностей по характеру распределения химических элементов в толщах осадочных пород, для решения конкретных поисковых и разведочных задач [9, 43]. Широкая программа применения спектрального анализа в геологии предусматривает определение от высоких содержаний элементов породообразующих минералов до малых концентраций редких и рассеянных элементов в разнообразных про-

бах. Спектральный анализ используется на всех стадиях поисковых и разведочных работ — от изучения различных горных пород исследуемой территории, керна и рудных образцов до отдельных зерен минералов. Популярность спектрального анализа объясняется прежде всего возможностью одновременного определения ряда химических элементов по спектру пробы, простотой выполнения, экономичностью, достаточно низким порогом определяемых элементов и хорошей количественной информацией.

В заданных условиях возбуждения спектра пробы обычно фиксируются линии ряда химических элементов, преимущественно близких по физико-химическим свойствам. Направленным изменением условий возбуждения спектра можно расширить круг определяемых элементов. Как видно, возможность многоэлементного спектрального анализа заложена в физической основе метода. Однако различие в свойствах, а следовательно, и в условиях возбуждения спектра, в диапазоне содержания химических элементов в анализируемых пробах, фиксирование аналитических линий в разных интервалах длин волн осложняют их определение по одному спектру пробы. Конкретным спектральным прибором в рабочем диапазоне спектра фиксируется определенное число химических элементов. При этом для одних элементов условия возбуждения спектра могут быть оптимальными для получения максимальной чувствительности и менее благоприятными для других. Одновременное количественное определение содержания химических элементов по спектру пробы осложняется еще и требованиями градуировки способа. Поэтому практический интерес представляют способы, методы и приемы анализа, дающие одновременную информацию о содержании химических элементов в горных породах и минералах с применением доступных в производственных лабораториях источников возбуждения спектра и аппаратуры. Целесообразно рассмотреть при этом технические решения, аналитические приемы и аппаратные возможности для одновременного количественного определения химических элементов по спектру пробы, оценить получаемую многокомпонентную информацию и ее использование в геологической практике.

По применению спектрального анализа в геологии опубликованы такие оригинальные работы, как «Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья» (авторы С. К. Калинин и Э. Е. Файн), «Основы количественного спектрального анализа руд и минералов» (автор А. К. Русанов), «Спектральный анализ горных пород» (автор С. М. Катченков), «Спектральный анализ при поисках рудных месторождений» (авторы С. В. Лонщик и др.). В материалах совещаний и конференций, посвященных применению и развитию спектрального анализа в геологии и геохимии, поднимались проблемы изучения процессов в источниках света, чувствительности и точности определения химических элементов, совершенствования способов и приемов частных методик спектрального анализа. И в указанных выше монографиях наряду с теоретиче-

скими, аппаратными и техническими вопросами анализа рассмотрены преимущественно различные приемы количественного определения в горных породах и минералах отдельных или химически близких элементов.

Материал книги дается с позиции применения данных многоэлементного спектрального анализа в геологии и геохимии, получения с этой целью количественной многоэлементной информации по спектру анализируемых проб горных пород и минералов.

На основе данных одновременного количественного определения взаимосвязанных химических элементов в горных породах и минералах рассматриваются примеры решения геохимических, корреляционных и других задач с применением многоэлементного спектрального анализа.

Книга не претендует на полноту изложения. Материалы, приведенные в ней, основаны преимущественно на опыте лаборатории спектрального анализа Ленинградского горного института имени Г. В. Плеханова и Всесоюзного научно-исследовательского геологического института имени А. П. Карпинского и проверенных литературных данных.

Автор сердечно благодарен В. И. Латикайнену, В. А. Мироновой, Н. П. Никитиной за участие в получении аналитического материала.

# ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ГЕОЛОГИИ

## Глава 1. ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Спектральный анализ в геологии применяется на всех стадиях поисковых и разведочных работ — от изучения состава горных пород поисковых площадей до исследования отдельных зерен минералов. В отобранных по запланированной программе образцах горных пород, минералах и других производных от них пробах оценивается содержание химических элементов. Изучение на основе аналитических данных закономерности распределения комплекса химических элементов и их количественного соотношения в горных породах, рыхлых образованиях, в широком классе минералов по площади и разрезу составляет основу геохимических исследований. Сведения о содержании рудных и рассеянных химических элементов в горных породах и рыхлых образованиях применяются при составлении полиэлементных геохимических карт в любых масштабах. Геохимическое опробование стало обязательным при геологической съемке масштаба 1 : 50 000.

Одновременное определение методами спектрального анализа ряда химических элементов в горных породах и других минеральных пробах необходимо при разделении магматических комплексов, при изучении околорудных изменений во вмещающих породах, при установлении зависимости между количеством примесей и характерными особенностями минералов, при выявлении генетической связи оруденения с коренными породами. Эффективность применения спектрального анализа показана на примерах выявления региональных геохимических закономерностей по характеру распределения химических элементов в толщах горных пород различного генезиса. Опыт геохимических исследований, проведенных в пределах главнейших типов геологических структур земной коры, показывает, что данные по геохимической зональности распределения химических элементов могут быть использованы для прогноза и поисков месторождений полезных ископаемых [17]. Применение спектрального анализа наглядно видно и на детальных примерах поисков рудных месторождений по первичным и вторичным ореолам рассеяния полезных компонентов. При этом выявляются геологические образования, в пределах распространения которых возможно обнаружение рудных месторождений, оцениваются перспективы рудоносности региональных разломов, тектонических зон и отдельных нарушений, проводятся поиски скрытых оруденений, геохимические ореолы которых выходят на эрозионную поверхность [43].

Спектрографические методы благодаря возможности проводить анализ руд и минералов в большом объеме с высокой чувствительностью и надежностью определений позволяют по-новому подойти к изучению геохимии и металлогении редких и рассеянных элементов [8].

### ИЗУЧЕНИЕ РЕГИОНАЛЬНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Повышение эффективности геохимических поисков связано с построением и интерпретацией геохимических карт, отражающих конкретные результаты геохимических исследований и общие

представления о геохимии крупных структурно-тектонических подразделений и локальных площадей. Геохимическое картирование представляет сейчас развивающийся раздел научных и методических исследований в области прикладной геохимии [18]. Построение региональных геохимических карт базируется на установленных к настоящему времени закономерностях миграции рудных элементов в ходе геологических процессов эндогенных и экзогенных циклов. На геохимических картах показываются равномерно рассеянный геохимический фон, геохимически специализированные комплексы, локальные концентрации металлов. Изучение состава геохимического фона с учетом особенностей геологического строения и развития регионов позволяет провести геохимическое районирование — выделение главнейших геохимических подразделений, характеризующихся аномальными содержаниями или соотношениями рудных элементов. Геохимическое районирование исследуемой территории проводится на основе составления моно- и полиэлементных геохимических карт. В ряде обобщений и в методических руководствах рассматриваются принципы и методы составления региональных геохимических карт [18 и др.].

### Геохимическое районирование

Для составления геохимических карт используют результаты опробования коренных пород и рыхлых образований, гидро-био-геохимические и другие данные. На фоне особенности геологического строения изучаемой территории аналитическую основу геохимических карт составляют данные о содержании химических элементов в геологических формациях. Карты мелкого масштаба дают информацию об общих закономерностях распределения всех установленных анализом малых элементов в основных геологических подразделениях региона (полиэлементные обзорные карты). Составление полиэлементных карт выдвинуло необходимость выявления геохимических ассоциаций элементов. Крупномасштабные карты выделяют региональные зоны накопления и рассеяния малых элементов в пределах рудных узлов или рудных полей.

Обобщение геохимической информации в виде геохимических карт вносит новое содержание в районирование изучаемой территории, позволяет точнее подойти к межрегиональным сопоставлениям. На основании этого возможны выявление связи обобщенных геохимических параметров с их металлогеническими особенностями, использование этих параметров для целей прогнозирования. В частности, высокая дисперсия содержания химических элементов представляет собой геохимический параметр, имеющий особое значение при прогнозировании полезных ископаемых. Исполнителями работы [Ланда Э. А., Тихомиров Л. И., Шатов В. В., 1981 г.] показано, что неоднородность распределения рудных элементов весьма характерна для потенциально рудоносных геохимических подразделений. Она проявляется и локально, и в широких масштабах. Установлены: 1) неоднородность распределения содержа-

ния рудных элементов, характерных вблизи зон проявлений месторождений полезных ископаемых; 2) неоднородность распределения элементов, характеризующих состав субстрата, в которых формировались наложенные месторождения полезных ископаемых.

Второй тип неоднородности выявлен недавно при геохимическом картировании некоторых районов Балтийского щита. Например, в Хихнаявско-Аллареченской области зоны сульфидной вкрапленности сопровождаются геохимическими ореолами того же типа с ведущей халькофильной ассоциацией. Геохимические ореолы окаймляются зонами неоднородного распределения элементов литофильной ассоциации, обычной для гранитоидов. В обоих случаях, подчеркивают авторы работы, очевидна эпигенетическая природа неоднородности, связанная с рудными процессами. Высокая дисперсия элементов в фоновых «нормальных» ассоциациях, имеющих поисковое значение, может указывать на геохимические аномальные зоны иного геохимического профиля. Геохимическое районирование на основе ассоциаций коррелирующих элементов увеличивает число критериев прогноза полезных ископаемых. В качестве дополнительных критериев указываются показательная геохимическая ассоциация, несоответствие типа ведущей ассоциации составу пород, аномальное положение элемента в ассоциации.

В случае показательной ассоциации намечается характерная связь между ассоциацией и рудоносностью геохимической зоны. Например, зоны развития мусковитовых пегматитов с лито-халькофильной галлиевой ассоциацией. К типу показательных относятся и ассоциации, в которых участвуют элементы-спутники ряда полезных ископаемых, например ассоциации, включающие Cu, Pb, Zn, Mo, Bi, а также Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr в некоторых областях Карело-Кольского региона. Иногда петрографический тип пород не совпадает с характером ведущей ассоциации, свойственной породам данного типа. Это связано с наложением метасоматических процессов, в ходе которых возможно образование рудных концентраций. Характерны, например, халькофильные зоны среди гранитоидов Хихнаявско-Аллареченской области, связанные с наложенными процессами сульфидизации, а также литофильный, редкометалльный характер ведущей ассоциации в основных — ультраосновных породах Колмозеро-Воронинской зоны (Балтийский щит).

Как видно, корреляционный анализ позволяет определить необычные ассоциации, отличающиеся аномальными положениями элементов и отражающие проявления наложенных метасоматических процессов (возможность образования в связи с этим некоторых рудных месторождений).

### **Стратиграфическое разделение горных пород**

Стратиграфическое расчленение и корреляция глубокометаморфизованных пород по геохимическим данным рассмотрены

В. А. Рудником, С. Д. Великославинским, Г. М. Беляевым и др. [18] на примере Центральноалданского района. Район представляет собой область развития древнейших метаморфических комплексов, сложенных породами гранулитовой фации метаморфизма и объединяемых в две стратиграфические серии: верхнеалданскую (предположительно древнее 3,7 млрд. лет) и федоровскую ( $3,2^{+0.2}$  млрд. лет), в строении которых принимают участие кристаллические сланцы основного состава, диоксид-роговообманковые и высокоглиноземистые гнейсы. В. А. Рудником и др. [18] подчеркивается, что основные месторождения флогопита, железа и апатита сконцентрированы в основном в пределах федоровской серии, поэтому проблема типизации ее пород приобретает первостепенное значение. Интенсивное проявление в районе процессов гранитообразования и гранитизации исходных метаморфических пород привело к формированию полей развития генетически разнотипных гранитоидов, гранито-гнейсов и мигматитов, затрудняющих геологическое картирование и стратиграфическое расчленение докембрийских метаморфических комплексов. В связи с этим указывается, что методика стратиграфического анализа на основании только геологических наблюдений исчерпала свои возможности, поэтому целесообразно применять геохимические приемы расчленения докембрия по данным закономерности распределения химических элементов в горных породах, мало изменяющих состав в процессе метаморфизма и широко распространенных в изучаемых комплексах (в пределах центральной части Алданского щита — кристаллические сланцы основного состава, по данным С. Д. Великославинского [17]).

Стратиграфическое расчленение горных пород, прогнозирование месторождений полезных ископаемых, решение других, связанных с этим геологических задач осуществлялись на основе математической обработки результатов определения содержания в горных породах петрогенных и рудных элементов с применением ЭВМ БЭСМ-4М и «Минск-32» во ВСЕГЕИ и ЕС-1022 в ПГО «Севзапгеология».

Аналитическую основу геохимических материалов составили 1120 количественных элементопределений нейтронно-активационным методом, 8 тыс. элементопределений, полученных количественным спектральным анализом методом внешнего стандарта, и приближенно-количественное определение Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Mo, Mn, Sn, Ti, Nb, Y, Zr, Ga, P, B (2700 проб), выполненное геохимической экспедицией Центрального геофизического треста (ныне ПГО «Севзапгеология»).

Выявлено, что наибольшую геологическую информацию несут данные количественных методов анализа. В связи с большей стоимостью (а может быть, точнее, с малым внедрением) количественные определения использовались главным образом для выявления тонких геохимических различий и метрологического обоснования правомерности использования данных приближенно-количественных определений при геохимическом картировании.

Геохимические исследования с целью стратиграфического разделения сводились к установлению различий между петрографически однородными горными породами, развитыми в пределах верхнеалданской и федоровской серий. Значительные различия химического состава пород установлены оценкой генеральных средних содержаний отдельных микроэлементов и дискриминантным анализом совокупности этих элементов.

Выяснено, что кристаллические сланцы различаются содержанием петрогенных и примесных элементов в зависимости от принадлежности их к верхнеалданской и федоровской сериям и к тимптоно-желтулинскому комплексу. Степень различия выявлена оценкой средних содержаний на уровне дискриминантного анализа и по данным о распределении отдельных элементов [17].

### Соединение аналитической информации

Для решения любой геохимической задачи при изучении крупных регионов требуются выполнение анализа большого объема проб разнообразных горных пород, рыхлых образований и минералов, определение в каждой пробе содержания ряда рудных и рассеянных элементов. Возможно ли получение удовлетворительной аналитической информации для изучения крупных регионов? Есть ли средства, приемы, способы, соединяющие данные различных лабораторий, имеющих индивидуальные и разные аналитические возможности?

В какой-то степени практика геохимических работ частично дает ответ на эти вопросы, так как, по существу, при любых масштабах поисков используются аналитические данные ряда специалистов многих лабораторий. Рациональный отбор проб, их подготовка к анализу по типам пород и обобщение результатов позволяют лучше использовать возможности анализа. Так, при геохимических исследованиях крупного региона (на примере Центрального Казахстана) В. И. Казмин, И. В. Глухан, И. В. Евдокимов [18] предлагают рассчитывать для всех крупных структурно-металлогенических районов средние значения (фермы) для главных типов пород, разделенных по возрасту и происхождению. Это может быть выполнено с использованием ранее накопленной геохимической информации. Однако, как указывают авторы работы, этот прием «недостаточно точен, так как имеющиеся данные получают в разных лабораториях, в разные годы и по различным методикам и достоверно сравнивать такие данные практически невозможно» [18]. Поэтому необходимы специальные исследования с повторными лабораторными определениями ранее отобранных проб и непосредственный сбор новых геохимических данных. Для каждого типа пород формируется одна или несколько проб. Каждая из таких проб объединяет 20—50 и больше первичных проб. Все первичные пробы перед объединением подвергаются приближенно-количественному спектральному анализу для проверки однородности, исключения аномальных проб. Составные пробы

анализируются количественными методами. Обязательное требование — это использование стандартных образцов при всех видах анализа. Шифрованный контроль с помощью отраслевых стандартных образцов позволяет приводить аналитические данные к одному уровню путем внесения поправок и уверенно сопоставлять результаты, полученные в разное время, разными методами и исполнителями.

В связи с разработкой методических основ составления разномасштабных геохимических карт Урала Г. А. Вострокнутов [18] высказывает озабоченность, в частности, по поводу получения необходимого аналитического материала. Проблему составляют «низкая чувствительность определений ряда элементов-индикаторов и ограниченный возможностями спектральных анализов круг определяемых элементов, существенные систематические расхождения между результатами анализов, выполненных в разных лабораториях и в разное время». Наибольшие трудности, указывается при этом, из-за плохой сопоставимости анализов представляет обобщение данных по геохимической специализации различных геологических формаций и типов пород на фоновом (кларковом) уровне содержания химических элементов. Для выявления геохимической специализации и потенциальной рудоносности геологических структур, формаций типов пород Урала на околокларковых уровнях содержания предлагается проводить метрологические исследования по оценке качества анализов геохимических проб.

Г. Т. Скублов, В. Г. Ванштейн, Н. Б. Малышева по опыту работы в юго-восточной части Чу-Балхашского района, проводимой с целью выделения полиэлементных геохимических ассоциаций, связанных с молибдено-полиметаллическим оруденением [17], рекомендуют приемы отбора проб, их обработку и группировку для анализа. Чтобы получить информацию о процессах перераспределения элементов в пределах обнажения, пробы отбирались менее измененные и метасоматически измененные. С целью исключения возможного взаимного заражения при дроблении все пробы разделялись по типам пород, затем подвергались приближенно-количественному спектральному анализу на 40 элементов (в Бронницкой геолого-геохимической экспедиции Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов—ИМГРЭ). Для оценки случайных и исключения систематических погрешностей в каждый лабораторный заказ из 80 проб включалось по 20 зашифрованных проб с известным содержанием определяемых элементов. При этом контрольные пробы группировались также по типам пород. Таким способом установлено, что систематические погрешности составляют в среднем 10—30, а иногда достигают и 100 %. Случайные погрешности, рассчитанные после исключения систематических, варьируют от 12 до 27 %. По заключению авторов работы, это свидетельствует о возможности использования полученных аналитических данных (после исключения систематической погрешности) для изучения природных процессов, так

как аналитическая погрешность  $\pm 20\%$  в 2 раза ниже вариаций природного распределения элементов ( $\pm 40\%$ ). Этот факт согласуется с высказанным ранее утверждением А. А. Беуса, что аналитические данные о содержании малых химических элементов в горных породах (коэффициент вариации  $20\%$ ) вполне пригодны для характеристики конкретных комплексов горных пород в соответствующем масштабе поисков [2].

Систематическая погрешность в работе, проведенной Г. Т. Скуболовым, В. Г. Ванштейном, Н. Б. Малышевой [17], учитывалась таким образом. Для каждого лабораторного заказа по всем определяемым элементам для 20 контрольных проб находилось среднее значение разностей логарифмов содержаний между наблюдаемой концентрацией и «истинной». Затем для каждой из проб заказа, с которыми анализировались 20 контрольных проб, вводились поправки по всем элементам путем вычитания из значения логарифмов содержаний определяемых элементов значений логарифмических поправок, полученных по контрольным пробам.

### ПОИСКИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В настоящее время крупномасштабное геохимическое картирование представляет собой надежный общепринятый метод прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых [18]. В работе Ф. Л. Думблера, В. Н. Березовского, Т. Л. Полянского [18] показана схема геохимического картирования, где в качестве основного аналитического метода применяется приближенно-количественный спектральный анализ. Рассмотрены приемы составления на этом материале крупномасштабных геохимических карт. Наряду с основной геологической информацией на картах фиксируются геохимические ореолы рудных полей и отдельных месторождений, а также могут быть показаны общие закономерности соотношений геохимических ассоциаций. Интерпретация геохимических карт составляет основу поисковых критериев. Так, в одном из рудных узлов Казахстана в результате анализа геохимических карт и разрезов выявлена горизонтальная и вертикальная зональность, установлен ряд геохимических критериев и признаков оруденения [18]. В частности, наиболее эффективны в этом районе при поисках рудных месторождений ассоциации редких (Mo, W, Bi, Sn, Yb, Nb) и цветных (Pb, Zn, Ag, Cu) элементов. При удалении от кровли массивов в сторону экзоконтакта возрастает роль полиметаллической ассоциации; характерна тесная связь всех геохимических аномалий с наложенными эпигенетическими явлениями, где ведущую роль играет грейзенизация; благоприятно наличие вблизи гранитного массива резко контрастных по химическому составу пород — известняков и сланцев, граница между которыми представляет собой геохимический барьер для рудоносных растворов. Планомерное геохимическое опробование и изучение региональной геохимической зональности (где ранее

проводились геологическая съемка масштаба 1 : 50 000 и металлометрическая съемка масштабов 1 : 25 000 и 1 : 10 000) позволили выявить три новых перспективных участка. Прослежены известные и установлены новые рудоподводящие и рудоконтролирующие структуры. Позже в пределах выявленных зон на флангах месторождений были обнаружены новые слепые рудные тела промышленного значения.

Аналогичный результат геохимического картирования получен на участке Карасай. Здесь по данным спектрального анализа 800 проб выделены три группы геохимических аномалий разных элементов. Первая группа (Mo, Sn, W, Bi) образует комплексный ореол. Вторая группа (Pb, Zn, Ag, Cu) практически не образует аномалий в центральной части участка, а в виде колец и полуколец обрамляет блок измененных пород. При этом максимумы аномалий, наиболее четко проявленные у цинка и свинца, приурочены к кольцевым разломам. Третья группа элементов (Ba, Co) в центральной части участка образует зону выноса. Часть этих элементов, вынесенная из вмещающих пород, на некотором удалении вновь осаждалась (при метасоматозе) и образовывала на периферии слабые положительные аномалии.

Резкое преобладание полиметаллов над редкими элементами, отсутствие высокотемпературных грейзеновых парагенезисов и геофизические данные позволяют полагать, что оруденение находится на глубине 350—400 м. В работе [18] указаны требования пробоотбора, число проб на один номенклатурный лист масштаба 1 : 50 000, статистическая обработка. Кроме того, приведены дополнительные условия, обеспечивающие результативность геохимических съемок. Прежде всего, это погрешности аналитических определений, характеризующиеся воспроизводимостью и правильностью анализа. Реальную аналитическую основу геохимических съемок составляет многоэлементный спектральный анализ. Приближенно-количественный вариант спектрального анализа благодаря одновременному определению большой группы химических элементов обладает рядом достоинств, оправдывающих его использование, несмотря на низкую воспроизводимую. С точки зрения потребителя различают: 1) кратковременную воспроизводимость — фотографирование спектров на одну фотопластинку; 2) многодневную воспроизводимость — за время анализа всей партии проб; 3) многолетнюю воспроизводимость — за время анализа всех партий проб, отобранных при выполнении геохимической съемки. Так как кратковременная случайная погрешность минимальна, можно увеличить чувствительность геохимической съемки путем выполнения анализа в порядке следования отбора проб по профилю и выделения аномалии на фоне ограниченных участков профиля, соизмеримых с количеством спектров на одной пластинке. За длительный промежуток времени систематическая погрешность учитывается применением контрольной пробы. В связи с этим признается, что система межлабораторного внешнего контроля не дает согласованных правильных результатов.

Б. И. Бурдэ, Н. С. Кравченко, В. П. Леонов [18] отмечают также, что геохимики практически не учитывают явление корреляции случайных погрешностей определения содержания химических элементов при многокомпонентном приближенно-количественном спектральном анализе. В этом виде анализа чаще для оценки содержания элементов в анализируемых пробах используют «абсолютные» почернения (интенсивности) спектральных линий, поэтому возможно, что случайные отклонения в процессе анализа, главным образом в условиях возбуждения спектра, вызывают согласованное изменение оценки интенсивности линий целых групп элементов, обладающих сходными особенностями поведения в зоне дугового разряда. В результате применения полученных в этом случае данных при анализе корреляционных связей элементов, «особенно в составе неизменных пород и проб, представляющих дифференцированные площади, где природная вариация концентраций элементов по сравнению с погрешностью анализа невелика, это приводит к выделению аналитических групп элементов в качестве их природных ассоциаций. Исследователи, таким образом, обнаруживают ложные, но геохимически правдоподобные взаимосвязи, поскольку зачастую те же фундаментальные свойства атомов и молекул определяют особенности поведения элементов и в анализе, и в природных объектах. При аддитивном и тем более мультипликативном преобразовании исходных данных по группам элементов (например, халькофильных) согласованность ошибок может резко усилиться, что выражается в проявлении ложноаномальных точек или аномальных отрезков профилей» [18]. Для избавления от связей элементов технического происхождения рекомендуется способ перекрестной корреляции двукратного анализа.

Низкая правильность приближенно-количественного анализа для ряда распространенных элементов (понимается соответствие или приближение к действительному значению содержания) не выявляет закономерности их распределения в изучаемом комплексе горных пород, следовательно, не позволяет применить данные их определения для прогнозирования месторождений полезных ископаемых. Так, В. А. Рудником, С. Д. Великославинским, Г. М. Беляевым [18] (на фоне четкого стратиграфического разделения метаморфических пород Центральноалданского района) сообщается, что результаты геохимического картирования использованы для прогнозирования в пределах изучаемого района месторождений апатита и флогопита. «Однако в силу специфики приближенно-количественного анализа, результаты которого положены в основу региональных геохимических исследований, прогнозирование железного оруденения оказалось невозможным» в связи с низкой геохимической чувствительностью таких индикаторов, как Ti, Mn, V и др. (рис. 1).

По данным геохимических методов и составленным на их основе картам [18] решается широкий круг геологических задач, охватывающих не только обнаружение и изображение повышенных

концентраций рудных и рассеянных элементов как способа выявления месторождений, но и вопросы регионального и локального прогноза, поисков и оценки проявленного на поверхности, скрытого и перекрытого оруденения, выяснения глубинного состава и строения территорий, а также задачи геологического картирования.

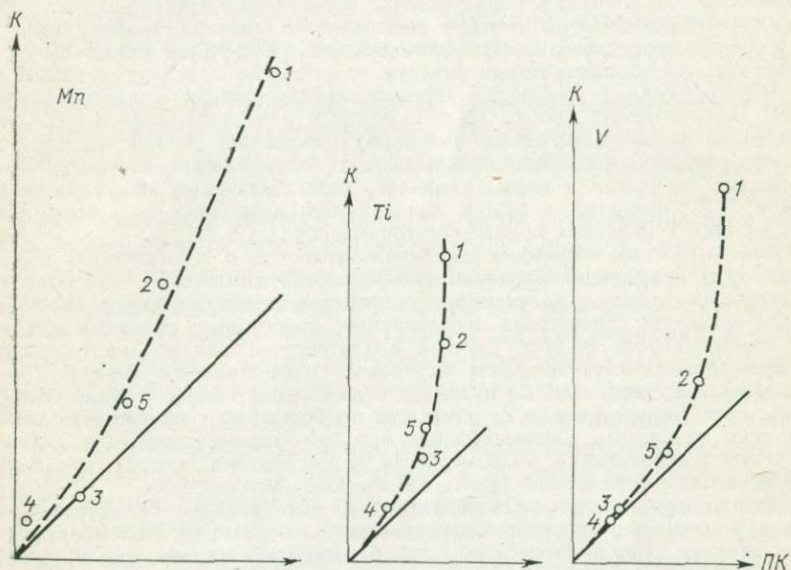


Рис. 1. Диаграмма сопоставления результатов приближенно-количественного (ПК) и количественного (К) спектрального анализа, показывающая низкую чувствительность разделения содержания марганца, титана, ванадия (г/т) в разных породах приближенно-количественным методом.

1 — кристаллические сланцы; 2 — эндербиты; 3, 4 — гранитоиды мигматит-гранитовой (3) и аляскитовой (4) формаций; 5 — кварц-полевошпатовые метасоматиты.

### ТРЕБОВАНИЯ К АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ

Из приведенных примеров видны возможности использования спектрального анализа в решении геологических задач прогноза и поисков месторождений полезных ископаемых. В зависимости от того, насколько полно или частично выявляются геохимические закономерности, диагностика пород, корреляция геологических образований и др., вытекают и требования к аналитическим методам.

Прежде всего необходимо отметить, что все геологические результаты, как правило, получены на основе многоэлементного анализа. Следовательно, анализ по методической структуре должен быть многоэлементным, пригодным для выявления корреляционных связей между элементами и группами элементов различных геологических образований изучаемой территории. Важным требованием становится связь аналитических данных, полученных разными исполнителями в различных лабораториях. Иными словами, необходимо снять возможные систематические расхождения при получении большого объема аналитических данных, используемых для изучения крупных регионов. При этом надо применять производительные приемы анализа. И все же процесс получения большого объема аналитических данных неизбежно в той или иной степени растянут во времени, что влечет за собой обычно нестабильность получения и

фиксирования спектра. Поэтому необходимо исключить или резко снизить влияние фактора времени на результаты анализа.

Нестабильность условий возбуждения спектра при определении содержания химических элементов приближенно-количественным методом (по абсолютным почернениям линий) мешает установлению корреляционных связей химических элементов в горных породах изучаемой территории [18]. Учет или исключение этого фактора в применяемом методе анализа — существенное условие для выявления природных ассоциаций химических элементов в дифференцированных геологических образованиях, необходимое требование для обеспечения воспроизводимости методов спектрального анализа вообще. При учете систематических отклонений воспроизводимость определений характеризует аналитическую погрешность метода анализа.

Аналитическая погрешность определения содержания химических элементов в анализируемых пробах горных пород и минералов, как это следует из материалов изучения различных регионов, естественно, должна быть ниже вариаций природного распределения элементов. Аналитические данные о содержании малых элементов в горных породах, характеризуемые коэффициентом вариации 20 %, пригодны в общем для изучения природных процессов, для характеристики конкретных комплексов горных пород [2, 17].

Для выявления геохимических закономерностей в геологических образованиях, где природные вариации распределения химических элементов малы, аналитические данные, получаемые распространенными методами анализа, могут не разделять содержания определяемых элементов в сравниваемых образцах горных пород. В этих случаях аналитические данные многоэлементного анализа должны быть получены на уровне количественного анализа (рис. 1). Следовательно, такие данные нужны для выявления тонких геохимических различий. Естественно, отсюда следует, что наибольшую геологическую информацию дают результаты количественных методов анализа, нужных и для метрологического обоснования правомерности использования данных приближенно-количественных определений при геохимических исследованиях.

Исходя из большого разнообразия решаемых задач с применением спектрального анализа в аналитической практике лабораторий геологического профиля анализу подвергаются пробы как однородного состава, так и резко различающиеся по основному составу и определяемым элементам. В одних случаях необходимо определить элементы, содержащиеся в пробах в больших количествах, в других — фиксировать предельно малые содержания редких и рассеянных элементов. В ряде же случаев требуется одновременно определить большие содержания ряда элементов и элементов-примесей. Поэтому приемы анализа всегда должны учитывать специфику состава проб и диапазон разных содержаний одновременно определяемых элементов.

Общим требованием для всех методов и приемов анализа является воспроизводимость результатов определений. Это значит, что результаты повторного анализа в некоторых пределах должны совпадать с первичными определениями (первичные и повторные определения содержания химических элементов в горных породах и минералах). Воспроизводимость оценивается дисперсией расхождений результатов определений:

$$\sigma^2 = \left[ \sum_1^n (C_0 - C_i)^2 \right] / (n - 1).$$

Методы анализа должны обеспечивать правильность определений содержания химических элементов в анализируемых пробах. Эти определения должны отражать действительное содержание определяемого элемента  $C_x$  без систематических отклонений. Мерой правильности служит систематическая погрешность.

Спектральный анализ дает информацию о химическом составе вещества по спектру анализируемой пробы. Сложность процессов при образовании аналитического сигнала в источниках возбуждения спектра определяет развитие теории метода. Физические основы анализа рассмотрены многими исследователями [7, 12, 19, 20,

21, 31 и др.]. Остановимся лишь на основных положениях теории, которые, в том числе применительно к анализу горных пород и минералов, достаточно подробно даны Я. Д. Райхбаумом [20, 23] и другими исследователями.

Метод основан на измерении длин волн и интенсивности излучения спектра вещества в источнике света. При этом вещество переводится в парообразное состояние. В таких источниках света, как пламя, дуговой и искровой разряды, парам вещества сообщается дополнительная энергия, за счет которой возникает световое излучение атомов, молекул и ионов, входящих в состав паров. Возбуждаемое излучение однозначно связано с химическим составом паров. Спектр является фундаментальной характеристикой элемента, как, например, его относительная молекулярная масса [12].

Процесс анализа делится на ряд этапов и операций, выполняемых в определенной последовательности. Первый этап включает в себя возбуждение спектра — образование аналитического сигнала, когда информация о составе вещества преобразуется в совокупность спектральных линий. Затем следуют передача и преобразование сигнала в регистрирующем спектральном устройстве и переход от измерения спектра к определению химического состава пробы — получение результата анализа. Качественное заключение о составе анализируемого материала достигается путем идентификации длины волны излучаемого света. Количественное определение содержания химических элементов производят путем измерения и сравнения интенсивности их линий в спектре анализируемых и стандартных проб. Каждая спектральная линия рассматривается как сигнал, указывающий на наличие конкретного элемента в анализируемой пробе. Интенсивность линии (мощность сигнала) служит мерой концентрации элемента.

Спектральная линия имеет ряд параметров, знание которых позволяет выделять ее, отождествлять с элементами и связывать интенсивность с концентрацией элемента. Линия представляет собой излучение в узком интервале длин волн, который во много раз меньше самой длины волны линии. Интенсивность излучения в этом интервале распределяется по определенному закону, образуя контур линии. Основная характеристика линии — длина волны — соответствует максимуму ее контура. В практике спектрального анализа длина волны линии устанавливается достаточно точно путем измерений. После определения длины волны по таблицам спектральных линий [27, 45 и др.] устанавливают ее принадлежность к химическому элементу. Выделение линий в спектре может усложняться вследствие конечной ширины линий и их взаимных наложений. Принято шириной линии считать интервал длин волн между двумя точками контура линии, для которых интенсивность равна половине максимальной. Физическая ширина линии обычно мала и составляет сотые или десятые доли ангстрема, но нужно иметь в виду, что в процессе регистрации линии возникают изменения формы и ширины ее контура, сказываются также диф-

рациональные явления в спектральном приборе, ширина щели прибора. При этом также имеет значение рассеяние света в эмульсии при фотографической регистрации спектра. В силу действия этих факторов получаемое изображение линии отличается от ее физического контура. Современные спектрографы повышенной дисперсии ДФС-8, ДФС-13, СТЭ-1, PGS-2 и др., на которых в основном и выполняется анализ горных пород, рыхлых отложений и минералов, позволяют непосредственно регистрировать и изучать контур линии. Контур изображения линии представляет практический интерес главным образом в связи с взаимным наложением линий. Практически две линии средней интенсивности можно разделить, если максимумы интенсивности их изображений удалены друг от друга не менее чем на 0,05 мм. В подавляющем большинстве случаев этого достаточно для выделения линий всех определяемых элементов по спектру пробы. И все же нужно принимать во внимание, что интенсивные линии затрудняют отождествление других линий на расстоянии более 0,05 мм. Помехи, связанные с взаимным наложением линий, во многом зависят от дисперсии прибора и качества изображения спектра. Зная дисперсию прибора, можно оценить интервал длин волн, для которого следует учитывать взаимное наложение линий. В помощь этому составлены соответствующие таблицы [26; Клер М. М., 1960 г.]. Взаимное положение линий можно видеть и непосредственно по атласам спектральных линий, представляющим собой увеличенные фотографии спектра исследуемых проб, полученные спектральным прибором [35; Gössler F., 1942 г.].

Излучению каждой спектральной линии соответствует переход атомов из одного энергетического состояния в другое. Длина волны излучаемой линии определяется энергией этих состояний. Энергией возбуждения (потенциалом возбуждения) называют энергию, которую нужно сообщить атомам элемента, чтобы перевести их в состояние, соответствующее верхнему энергетическому уровню. Эти величины характерны для линии и, как правило, приводятся в таблицах спектральных линий. Наиболее легко возбуждаемые линии элементов называют резонансными.

В дуговом разряде, применяемом преимущественно для анализа порошковых проб, благодаря выделению большого количества тепла легко достигается интенсивное парообразование вводимого в разряд вещества. Возбуждение паров к свечению обеспечивается высокой температурой газа в разряде. Помимо температуры, числа атомов, находящихся на более высоком энергетическом уровне, интенсивность линии зависит также от энергии возбуждения верхнего уровня. При прочих равных условиях интенсивность тем больше, чем меньше энергия уровня. Этим объясняется, что резонансные линии, как правило, наиболее интенсивны и используются в спектральном анализе при определении наиболее низких концентраций.

На интенсивность линии влияют и побочные процессы, протекающие в источниках света. Это прежде всего ионизация. С уве-

личением ионизации (при повышении температуры) уменьшается число нейтральных атомов и линии в спектре их излучения ослабляются. Одновременно происходит усиление линий ионов. При дальнейшем росте температуры интенсивность линии, проходя через максимум, снижается. Температура источника света, при которой достигается максимальная интенсивность линии, зависит от потенциала ионизации (меры энергии ионизации) и будет тем ниже, чем меньше потенциал ионизации. Следовательно, максимум интенсивности линии связан с потенциалом ионизации и энергией возбуждения линии. Это учитывается в спектральном анализе, когда высокую чувствительность определения легкоионизируемых элементов обеспечивают применением низкотемпературных источников света. Кроме температуры степень ионизации газа зависит также от химического состава газа и концентрации в нем элементов. Это одна из причин взаимного влияния элементов в спектральном анализе. На интенсивность спектральных линий влияет также самопоглощение (реабсорбция), что еще более усложняет связь между концентрацией атомов элемента и интенсивностью линий.

Из вышеизложенного следует, что с увеличением концентрации атомов элемента в источнике света зависимость между интенсивностью линий и содержанием элемента в пробе становится более сложной. Даже если бы имелась возможность поддерживать неизменными условия получения спектра, то и тогда коррекция этих двух величин была бы функцией многих не всегда еще известных переменных [31]. Поэтому в практике количественного спектрального анализа используют эмпирическое соотношение, установленное Б. А. Ломакиным [1930 г., 1932 г.], которое приближенно описывает зависимость интенсивности линии  $I$  от концентрации элемента в пробе  $C$ :

$$I = aC^b.$$

Здесь коэффициент  $b$  меньше единицы и изменяется с концентрацией;  $a$  — постоянная величина. Все вместе взятое — ионизация, реабсорбция, неоднородность в источниках света — существенно усложняет связь между интенсивностью линии и концентрацией атомов в источнике света. Поэтому при расчетах анализа основываются на зависимостях, полученных опытным путем.

Дуговой разряд — основной источник света при спектральном анализе горных пород, минералов и других порошковых проб. В электрической дуге легко достигается интенсивное парообразование вводимого в разряд материала. Эффективная температура столба дугового разряда меняется от 3000 (когда в разряде присутствует большое количество паров легкоионизируемых щелочных металлов) до 6000—7000 °С (для разряда между чистыми угольными электродами). В общем случае температура столба дугового разряда зависит от состава присутствующих в нем химических элементов.

Температура столба дуги зависит также от силы тока разряда, но изменение ее с увеличением тока происходит медленно. Так, при возрастании силы тока дугового разряда от 1 до 13 А температура столба дуги увеличивается только на 700—1000 °С [Райхбаум Я. Д., Малых В. Д., 1960 г.]; при увеличении силы тока от 5 до 30 А температура столба дугового разряда между угольными электродами в воздухе также возрастает примерно на 800 °С [7]. Это объясняется тем, что с увеличением силы тока расширяется и столб дуги.

Для повышения стабильности дугового разряда используется генератор с большой эдс и избыток напряжения гасится на балластном сопротивлении. Получение устойчивого дугового разряда переменного тока возможно с включением в его схему высокочастотного разряда. И все же постепенное испарение пробы из канала электрода в процессе фиксирования спектра пробы не остается постоянным. Состав пробы и концентрация отдельного элемента при этом меняются во времени, что приводит к соответствующему изменению скорости испарения и интенсивности линии. Резкое возрастание скорости испарения вызывает увеличение реабсорбции линии и уменьшение интенсивности. Увеличение же скорости поступления паров влияет на среднее пребывание атомов в разряде, что также сказывается на интенсивности линии. В связи с этим за меру концентрации элемента может быть принята интегральная интенсивность за время полного испарения элемента. Поэтому для количественного анализа порошковых проб преимущественно используют полное испарение пробы из канала электрода.

При введении порошковой пробы в дуговой разряд воздушной струей частицы анализируемого материала, проходя через столб дугового разряда, испаряются и образующиеся пары возбуждаются к свечению. Интенсивность линии в этом случае зависит от числа частиц, содержащих элемент, и степени их испарения.

Для снижения влияния изменения параметров источника возбуждения на спектры в количественных определениях используют относительную интенсивность спектральных линий.

## **Глава 2. ОДНОВРЕМЕННОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОИНФОРМАЦИОННОЙ АППАРАТУРЫ**

### **ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРА**

Для получения спектра при фотографической регистрации интенсивности линий применяют различные спектрографы. Основная часть спектрографа — преломляющая призма либо дифракционная решетка (интерференционные приборы в геологии не имеют

тока заметного применения). В настоящее время для анализа горных пород, минералов и руд, обладающих многолинейным спектром, наиболее применимы дифракционные спектрографы, имеющие высокое разрешение благодаря большой дисперсии и качеству изображения спектра. Устройство и правила обращения с этими приборами подробно изложены в специальной литературе и руководствах по спектральному анализу [4, 7, 21, 28 и др.]. Рассмотрим лишь особенности и аналитические возможности их с позиции применения для многоэлементного анализа.

Каждый спектрограф фиксирует определенную область спектра с некоторым числом спектральных линий, в которой можно определить ряд химических элементов. Таким образом, спектрограф в своей основе представляет многоинформационный прибор. Степень информации, даваемая спектрографом, зависит от фиксируемого им диапазона длин волн. В свою очередь диапазон длин, фиксируемый спектрографом за один прием, связан обратной зависимостью с дисперсией прибора. Большую дисперсию в широком диапазоне спектра удалось получить только с помощью дифракционных спектрографов. Призмённые спектрографы не обладают линейной (постоянной) дисперсией, уступают дифракционным приборам в получении большой дисперсии в широком интервале длин волн. Табл. 1 характеризует аналитические возможности наиболее применяемых в геологии дифракционных спектрографов ДФС-8, ДФС-13, СТЭ-1 и широко применяемого ранее призмённого спектрографа ИСП-30 [28]. Данные серийного призмённого (стеклянного) спектрографа ИСП-51, обладающего меньшей информацией, не приведены по причине редкого применения его в геологии.

В определенной мере на информацию, даваемую спектрографом, влияет светосила прибора. Например, по сравнению с более светосильным прибором при одних и тех же условиях или при ограничении анализируемого материала при тех же условиях меньшая светосила спектрографа снижает возможности фиксации химических элементов по слабым аналитическим линиям. В количественном анализе имеет место частичная потеря информации, обусловленная методическими требованиями измерения интенсивности аналитических линий. Снижение качества изображения спектральных линий, даваемое спектрографом, также влечет потери информации. Как видно, наиболее высокоинформационные спектрографы должны иметь высокое качество изображения спектра, большую светосилу и фиксировать широкий диапазон спектра за одну экспозицию.

Известно, что дисперсия и разрешающая сила дифракционной решетки возрастают прямо пропорционально порядку спектра, но широкому применению дифракционных решеток для работы в высших порядках мешает переналожение линий различных порядков. В табл. 2 дано расположение длин волн спектра второго—пятого порядков относительно спектра первого порядка в интервале 2000—13 000 Å [6]. Из таблицы видно, что в спектре первого по-

## Характеристика серийных спектрографов [28]

Показатели	Дифракционные спектрографы			Призмный спектрограф ИСП-30
	ДФС-8	ДФС-13	СТЭ-1	
Оптика	Сферические зеркала			Кварц
Рабочий диапазон спектра, Å	2000—10 000	2000—10 000	2200—9000	2000—6000
Длина спектра, мм	1333	2000	880	220
Размеры фотопластины, см	13×18	9×24	13×18	9×24
Число участков спектра, фиксируемых за один прием	8	9	2	1
Фокусное расстояние, мм:				
коллиматора	2650	4000	901,5	703
камеры	2650	4000	807	830
Относительное отверстие камеры	1 : 35	1 : 40	1 : 15	1 : 27
Дисперсия, Å/мм, при длине волны λ, Å:				
2500	6	4	3,8	9
3000	6	4	4,7	14,7
3500	6	4	6,4	23,0
4000	6	4	6,4	39,0
5000	6	4	7,6	69,0
6000	6	4	9,4	110
8000	6	4	12,8	—
Число решетки N, штр/мм	600	600	600 и 300	—
Масса, кг	500	1000	95	60

Примечание. Спектрограф ДФС-8 может иметь решетку 1200 и 1800 штр/мм, а ДФС-13 — 1200 штр/мм.

рядка участков от 2000 до 4000 Å свободен от наложений спектров высших порядков. На участке 4000—6000 Å накладывается коротковолновая часть спектра второго порядка, которая устраняется с помощью стеклянного фильтра. На область спектра первого порядка от 6000 до 10 000 Å накладываются также ультрафиолетовый спектр второго—четвертого порядков и часть видимого спектра второго порядка: они могут быть устранены цветными светофильтрами. Таким образом, из сопоставления спектров разных порядков следует, что освобождение от наложений при работе спектрографа в первом порядке не вызывает затруднений. Этим и объясняется, что преимущественно для анализа используют спектр первого порядка.

Устранение наложений на спектр второго порядка значительно сложнее, так как на него одновременно накладываются длинноволновая часть спектра первого порядка и коротковолновая часть высших порядков.

Область спектра 2500—3500 Å во втором порядке может быть зафиксирована без наложений на несенсибилизированных фото-

Относительное расположение спектров I—V порядков

Порядок спектра				
I	II	III	IV	V
Длины волн, Å				
2000	—	—	—	—
3000	—	—	—	—
3500	—	—	—	—
4000	—	—	—	—
4500	—	—	—	—
5000	—	—	—	—
5500	—	—	—	—
6000	—	2000	—	—
6500	—	2166	—	—
7000	—	2333	—	—
7500	—	2500	—	—
8000	—	2666	2000	—
8500	—	2833	2125	—
9000	—	3000	2250	—
9500	—	3166	2375	—
10 000	—	3333	2500	2000
11 000	—	3666	2750	2200
12 000	—	4000	3000	2400
13 000	—	4333	3250	2600

материалах, так как налагающиеся здесь спектры первого (500—7000 Å) и третьего (2000—2300 Å) порядков на этих пластинках не фиксируются. В области спектра второго порядка длиннее 3500 Å спектр первого порядка не фиксируется на пластинках, которые не чувствительны к инфракрасным лучам (изоорто, изохром и др.), спектры высших порядков поглощаются стеклянным светофильтром.

На спектр второго порядка в области короче 2500 Å при работе на фотопластинках (спектральные типы I, II и III) накладывается интенсивный спектр первого порядка с длинами волн меньше 5000 Å. Это наложение может быть устранено с помощью специальных светофильтров.

Расширение комплекса одновременного определения химических элементов в горных породах и минералах непосредственно связано с увеличением диапазона фиксируемого спектра. В некоторых призмных приборах наблюдаемую область спектра можно изменить регулированием положения призмы. Аналогично и дифракционные спектрографы ДФС-8, ДФС-13 позволяют поворотом дифракционной решетки менять фиксируемую область спектра, что дает возможность выполнять определения интересных элементов по наиболее интенсивным линиям. Однако эти определения не могут быть выполнены за один прием из одной навески (за одну экспозицию фотографирования спектра).

В практике некоторых лабораторий увеличения диапазона фотографируемого спектра достигают установкой двух-трех спектральных приборов, работающих от одного источника света в разном диапазоне длин волн [3]. На рис. 2 показано взаимное расположение спектрографов ДФС-8 и ДФС-13, работающих от одного источника света. Установка используется для анализа проб слож-

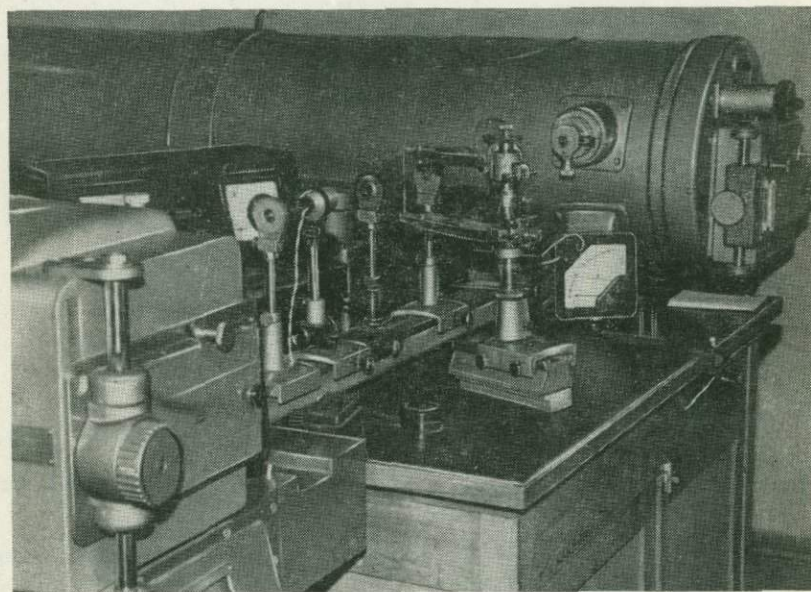


Рис. 2. Взаимное расположение спектрографов ДФС-8 и ДФС-13 для работы от одного источника в разном диапазоне длин волн.

ного состава, для определения редкоземельных элементов (в приборах установлены дифракционные решетки 1200 штр/мм).

В техническом отношении расположить спектрографы на одной оптической оси от источника света не трудно. Сначала в рабочее положение устанавливают один спектрограф. На продолжении оптической оси этого спектрографа, в противоположном направлении от щели прибора, симметрично относительно источника света устанавливают осветительную оптику другого спектрографа (на одном рельсе). Подвижкой корпуса второго спектрографа находят его положение, соответствующее установке (на нем) осветительной оптики для этого спектрографа. Правильное положение спектрографа контролируют по источнику света. Электроды с анализируемой пробой устанавливают на оптическую ось по теневому изображению от подсветки на промежуточном экране осветительной оптики одного спектрографа, а подсветку — на рейтере за первым (от источника света) конденсором осветительной оптики второго спектрографа. Конденсор в этом случае на время уста-

новки электродов выполняет роль фокусирующей линзы подсветки. После установки электродов подсветку выводят с оптической оси в сторону или вниз. При возникновении дугового разряда свет от него в одном направлении попадает на один спектрограф, в противоположном направлении — на второй.

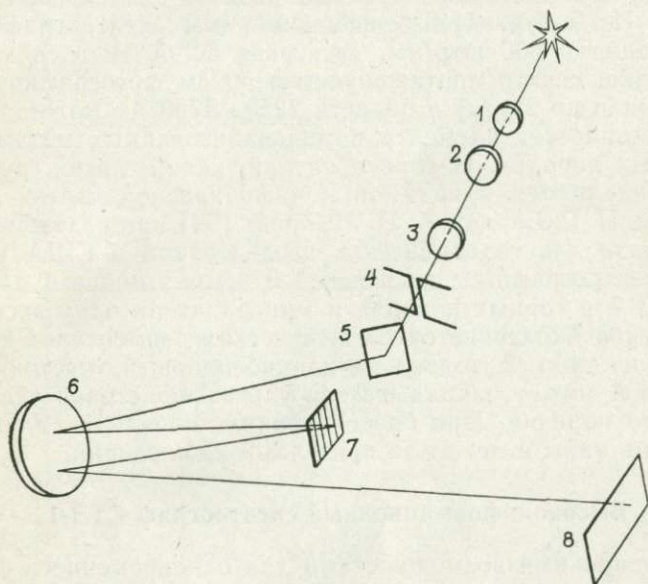


Рис. 3. Оптическая схема спектрографа ДФС-8.

На рис. 3 приведена оптическая схема спектрографа ДФС-8. Свет от источника проходит через осветительную систему (конденсоры 1, 2 и 3), входную щель 4, с помощью поворотного зеркала 5 сначала попадает на сферическое зеркало 6, а от него на дифракционную решетку 7. Разложенный в спектр пучок возвращается на зеркало 6 и, отразившись от него, собирается в фокальной плоскости 8 [28]. Почти такую же схему имеет спектрограф ДФС-13, у спектрографа ДФС-8 входная щель находится справа от кассеты, у ДФС-13 — слева. Это обстоятельство позволяет удобно расположить оба прибора для фотографирования спектра от одного источника. При таком размещении приборов (см. рис. 2) работающий имеет хороший доступ к кассетам слева и справа от себя.

Иногда определение большого числа химических элементов выполняется и в ограниченном интервале длин волн, например С. К. Калинин и Э. Е. Файн в интервале длин волн 2500—3000 Å, используя высокую дисперсию дифракционного спектрографа ДФС-3(13), рекомендуют аналитические линии в этом диапазоне для определения 62 химических элементов (дисперсия 2 Å/мм, решетка 1200 штр/мм или спектр второго порядка при работе с решеткой 600 штр/мм) [7]. К сожалению, в этом случае за один

прием фиксирования спектра невозможно использовать наиболее интенсивные линии за пределами выбранной области спектра для определения малых содержаний ряда элементов.

Дифракционные спектрографы с большой протяженностью фиксируемого спектра обеспечивают одновременное определение до 70 химических элементов. По данным А. Т. Мейрса, Р. Г. Хавенса, П. И. Даитона [46], дифракционным спектрографом Водсворта (решетка 600 штр/мм, дисперсия 5,2 Å/мм в спектре первого порядка, спектр протяженностью 50 см фотографируется на две пластинки по 25 см) в области 2250—4750 Å можно определять 63 химических элемента в минерализованных метаморфических горных породах. И только натрий, калий, литий, рубидий и цезий определяются в видимой и инфракрасной частях спектра. Х. Бастрон, П. Р. Барнет, К. И. Мьюреит [44] при изложении методики анализа для геохимических исследований в США указывают, что спектрографом с дисперсией 5 Å/мм в области длин волн 2250—4750 Å в горных породах и минералах за одну экспозицию количественно определяется 69 химических элементов. Здесь, как это видно из табл. 2, только на длинноволновый участок спектра после 4000 Å может накладываться ультрафиолетовая часть спектра второго порядка. При более высоких порядках длины волн линий очень малы и лежат за пределами наблюдений.

### Высокоинформационный спектрограф СТЭ-1

Более широкими возможностями для одновременного фиксирования большого диапазона спектра без переналожения линий обладает дифракционный спектрограф нового типа СТЭ-1 со скрещенной дисперсией, построенный по схеме К. И. Тарасова [28]. В этой схеме применена дифракционная решетка, работающая в высоких порядках (эшелетт), что позволило увеличить дисперсию и расширить диапазон спектра, фотографируемого за одну экспозицию. Разделение порядков осуществляется введением призмы. Расположение диспергирующего узла вблизи центра кривизны зеркального объектива позволило практически уничтожить аберрации (кому и астигматизм) по всему спектру и получить хорошее качество изображения при сравнительно большом относительном отверстии (1:15). Диапазон спектра от 2200 до 4700 Å фиксируется тремя строчками (одна над другой) на кинолентку шириной 35 мм при длине строчки 24 см. Спектр можно фотографировать и на фотоластинку 13×18 см (длина строчки на пластинке 18 см). Дисперсия по строчкам соответственно 3,8; 4,7; 6,4 Å/мм обеспечивается дифракционной решеткой 600 штр/мм при работе в третьем, четвертом и пятом порядках. Спектры различных порядков разделяются кварцевой призмой, дисперсия которой направлена перпендикулярно к дисперсии решетки (табл. 3).

При использовании фотоэмульсии типа изохром, панхром или изопанхром (при всей рабочей ширине кинолентки 24 мм) диапазон фотографируемого спектра увеличивается до 7100 Å за счет

фиксирования четвертой строчки в видимой области (второй порядок, дисперсия 9,4 Å/мм). При этом чувствительность киноплёнки панхром, например, ограничивается только поглощением в коротковолновой области и пределом чувствительности в красной области более 6700 Å.

По качеству изображения спектра прибор СТЭ-1 не уступает спектрографам ДФС-8 и ДФС-13 (решетка 600 штр/мм, первый

Таблица 3

Оптические характеристики спектрографа СТЭ-1

Номер строчки	Рабочий порядок спектра	Спектральный диапазон, Å		Линейная дисперсия, Å/мм	Теоретическая разрешающая сила
		пластинки длиной 180 мм	плёнки длиной 240 мм		

С кварцевой оптикой и дифракционной решеткой 600 штр/мм

1	V	2200—2700	2200—2820	3,8	165 000
2	IV	2520—3375	2375—3500	4,7	132 000
3	III	3360—4500	3115—4500	6,4	99 000

Со стеклянной оптикой и дифракционной решеткой 300 штр/мм

1	V	4500—5400	4500—5640	7,6	82 500
2	IV	5040—6750	4750—7000	9,4	66 000
3	III	6720—9000	6380—9000	12,8	49 500

порядок). Сравнение проводилось при одинаковых условиях анализа [29, 39]. Хорошее разделение линий можно видеть на рис. 4, где показан участок спектра в области 2551—2594 Å (дисперсия 3,8 Å/мм, пятый порядок). Видно, например, разделение линий фосфора 2553,28 и 2554,93 Å от мешающих линий железа (верхняя полоса — спектр пробы горной породы, ниже спектр железа, под ним спектр пробы, фиксируемый через трехступенчатый ослабитель, ниже второй, более интенсивный, спектр железа). Также показан участок спектра двух других строчек. На участке спектра в области 2938—2995 Å строчки с дисперсией 4,7 Å/мм (рис. 5) видно разделение линий галлия 2943,64, никеля 2943,91, галлия 2944,18, вольфрама 2944,40 Å и др., на участке спектра в области 3977—4052 Å строчки с дисперсией 6,4 Å/мм (рис. 6) — разделение аналитических линий калия 4044,14 и 4047,20 Å от мешающих линий железа.

Кроме решетки 600 штр/мм для работы в ультрафиолетовой области спектрограф СТЭ-1 имеет сменную решетку 300 штр/мм для работы в видимой и инфракрасной частях спектра. При решетке 300 штр/мм и стеклянной призме за одну экспозицию тремя строчками фиксируется диапазон спектра 4500—9000 Å при дисперсии соответственно каждой строчке, Å/мм: 7,6 — пятый поряд-



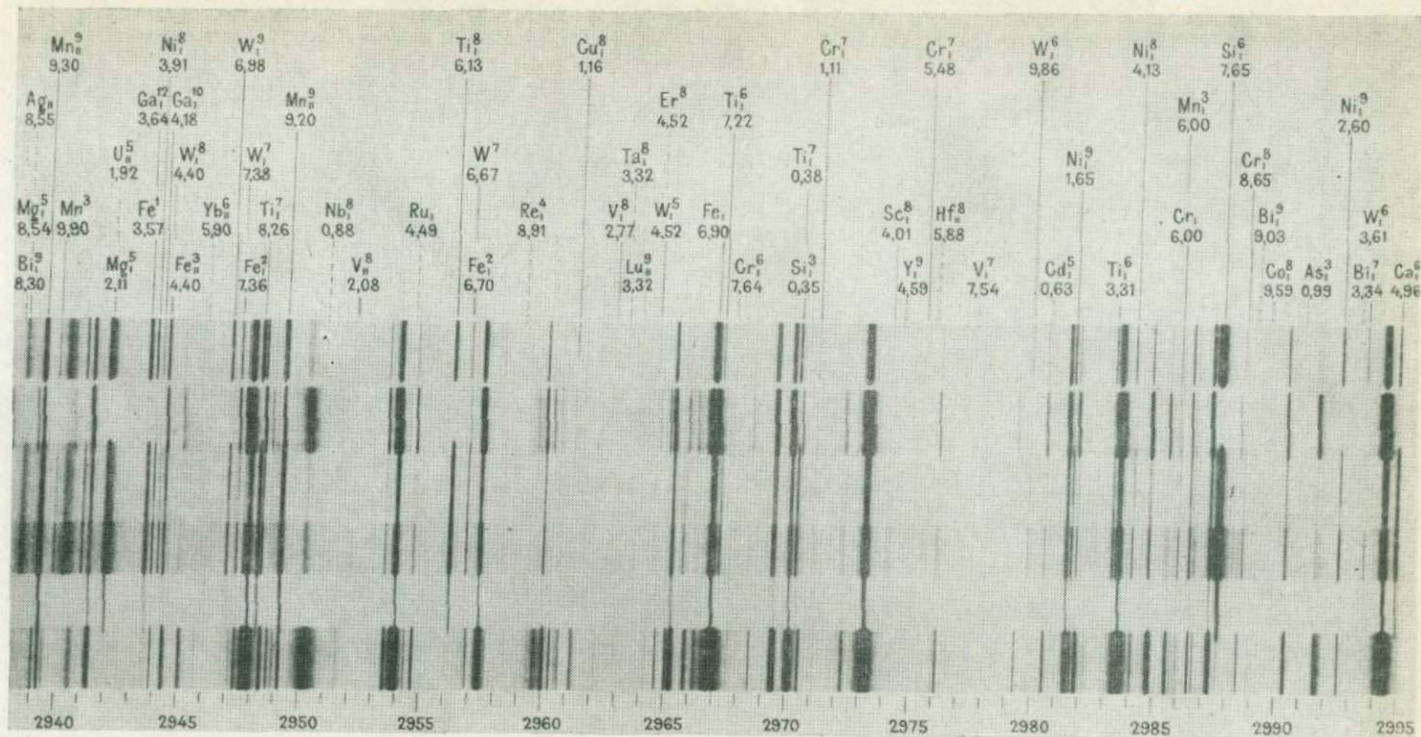


Рис. 5. Спектр железа и спектр пробы (гранита), сфотографированный с трехступенчатым ослабителем и без ослабителя (вверху) в области 2938—2995 Å, дисперсия 4,7 Å/мм (расположение спектров такое же, как и на рис. 4).

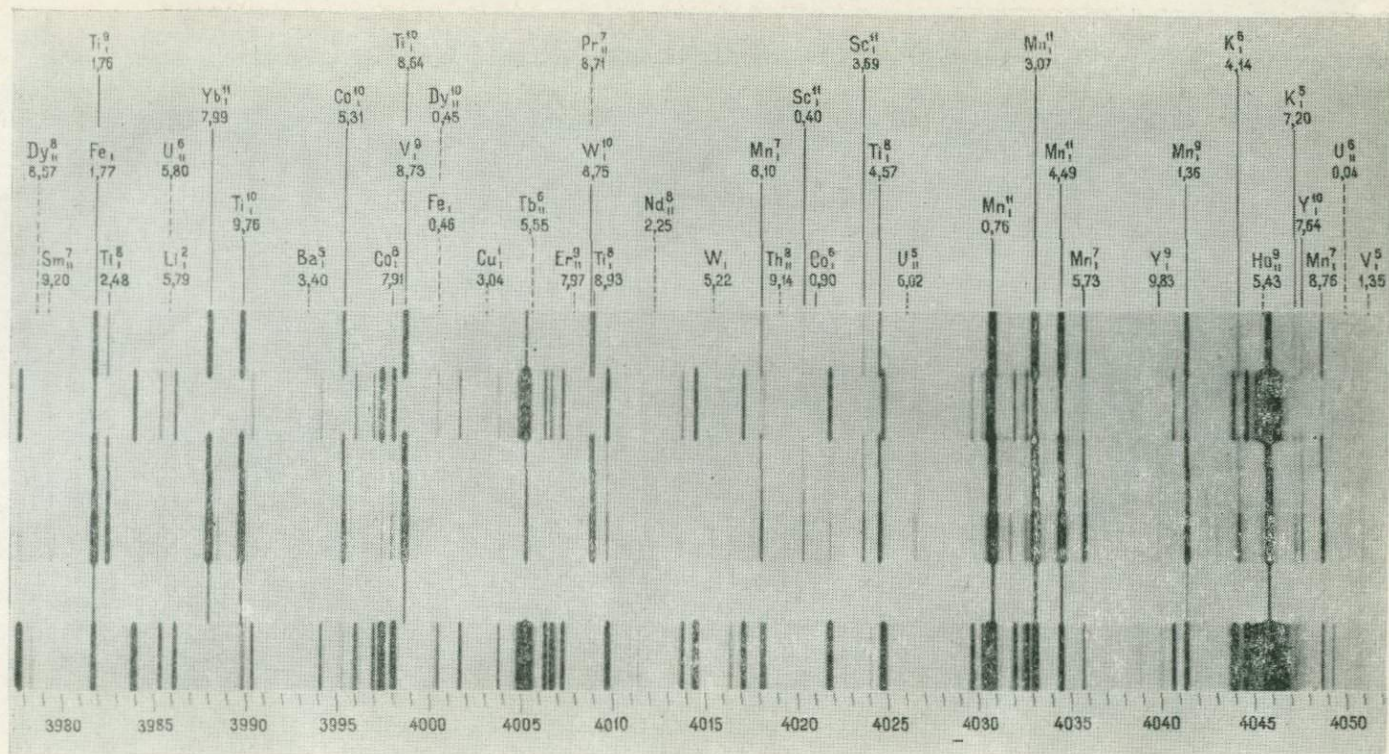


Рис. 6. Спектр железа и спектр пробы (гранита), сфотографированный с трехступенчатым ослабителем и без ослабителя (вверху) в области 3977—4052 Å, дисперсия 6,4 Å/мм (расположение спектров такое же, как и на рис. 4).

док; 9,4 — четвертый порядок; 12,8 — третий порядок (табл. 3). Оптику сменяют поворотом рычага снаружи прибора. Габаритные размеры спектрографа СТЭ-1  $100 \times 72 \times 35$  см; масса 95 кг.

Участки спектра (диапазон длин волн), фиксируемые разными порядками спектра (строчкой) при фотографировании на киноплёнку или на фотопластинку, указаны в табл. 3 [28, 29].

Повышение чувствительности анализа ужесточает требования к физической светосиле спектрографа, а применение многоступенчатых ослабителей требует резкого снижения допустимого астигматизма вдоль спектральной линии. Эти требования взаимно исключают друг друга. Увеличение дисперсии связано с увеличением фокусного расстояния камеры, т. е. с увеличением габаритных размеров и массы прибора. Увеличение относительного отверстия связано с ухудшением качества изображения и снижением разрешающей силы спектрографа. Следовательно, на основе обычных оптических схем, используемых в спектрографах ДФС-8, ДФС-13 и др., построить спектрограф, удовлетворяющий новым повышенным требованиям, не представляется возможным. Построение спектрографов со скрещенной дисперсией по обычной схеме, не пригодной для спектров, расположенных в двух измерениях, не позволило получить приборы с высоким качеством изображения [28]. Спектрограф СТЭ-1 (с точной эшелеттой) выполнен К. И. Тарасовым по схеме, полностью отвечающей требованиям, предъявляемым к приборам со скрещенной дисперсией [28, 29].

Разрешающая сила  $\lambda/(\sigma\lambda)$  спектрографа с дифракционной решеткой численно равна произведению общего числа штрихов решетки  $N$  и порядка спектра  $K$ ,  $\lambda/(\sigma\lambda) = KN$ . Линейная дисперсия  $dl/d\lambda$  связана с разрешающей силой:

$$dl/d\lambda = (1/A) [\lambda/(\sigma\lambda)],$$

где  $A = D : f$  — относительное отверстие объектива камеры, или  $dl/d\lambda = KN/A$ , т. е. линейная дисперсия спектрографа, так же как и его разрешающая сила, пропорциональна порядку спектра [28].

Повышению разрешающей силы и дисперсии спектрографа препятствует главным образом, как было рассмотрено выше, переналожение спектров высоких порядков. Это вытекает из уравнения дифракционной решетки

$$K\lambda = b (\sin \alpha + \sin \beta),$$

где  $b$  — постоянная решетки (расстояние между серединами соседних штрихов);  $\alpha$  и  $\beta$  — соответственно угол падения лучей на решетку и угол дифракции. При одних и тех же углах  $\alpha$  и  $\beta$  может наблюдаться не один, а целый набор линий, удовлетворяющий условию

$$K_1\lambda_1 = K_2\lambda_2 = K_3\lambda_3 = \dots = K\lambda.$$

Разделение спектров различных порядков выполняют двумя способами: введением фильтров (показывается табл. 2) и введением вспомогательного диспергирующего элемента (призмы или решетки).

ки, работающей в первом порядке), дисперсия которого направлена перпендикулярно к дисперсии основной решетки, работающей в нескольких порядках спектра.

К. И. Тарасовым [28] описывается способ разделения порядков спектра (рис. 7). Длина волны 4000 Å в первом порядке налагается на длину волны 2000 Å во втором, а длина волны 6000 Å в

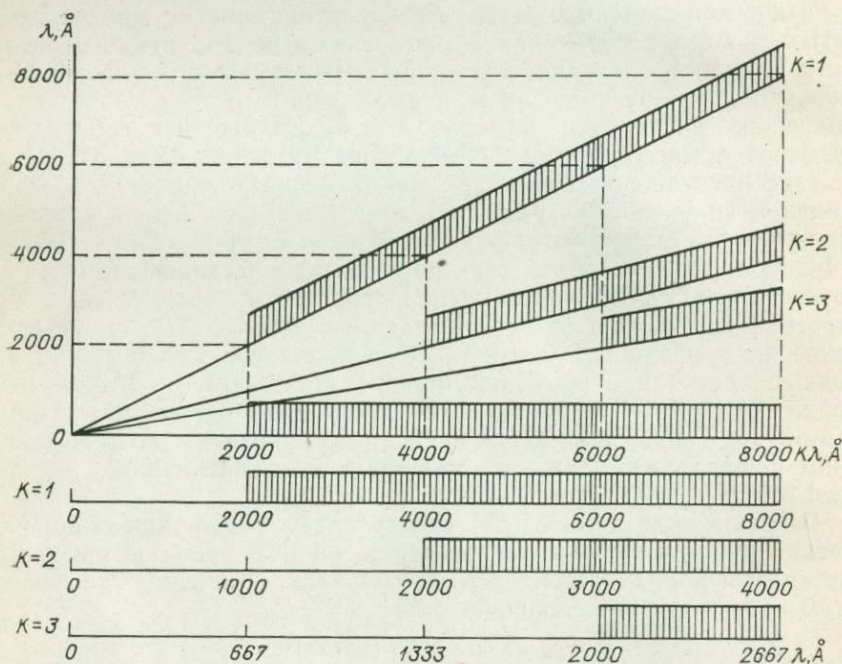


Рис. 7. Схема разделения порядков спектра.

первом порядке — на длину волны 3000 Å во втором и на длину волны 2000 Å в третьем порядке и т. д. При введении вспомогательного диспергирующего элемента спектр становится двумерным (верхняя часть рис. 7). Налагающиеся линии разных длин волн разделятся по вертикали и вместо одной строчки спектра получается уже несколько строчек, расположенных под разными углами к горизонтали. Каждой строчке соответствует свой порядок спектра.

Линейная дисперсия при небольших преломляющих углах пропорциональна дисперсии материала призмы [28]:  $dn/d\lambda$ , при переходе в коротковолновую область она быстро возрастает. Дисперсия же решетки в пределах одного порядка мало зависит от длины волны. Следовательно, в случае скрещивания решетки с призмой строчки спектра получают кривыми. Форма их приближенно воспроизводит зависимость показателя преломления материала

от длины световой волны. Строчки более низких порядков (с большими длинами волн) располагаются теснее друг к другу. При скрещивании двух решеток строчки получаются прямыми, но расходятся широким веером, причем теснее лежат строчки в коротковолновой области. Для более экономичного расположения строчек на фотопластинке следует предпочесть призму. Добавление за призмой дифракционной решетки, работающей в первом порядке, выравнивает строчки, но на решетке возникают дополнительные потери света.

Установлено, что применение скрещенной дисперсии позволяет применять небольшие фокусные расстояния камер и делать на основе этого приборы небольших габаритных размеров с большим относительным отверстием. Существенно, что в спектре каждого порядка имеет место максимальная концентрация энергии посередине строчки. Это еще более повышает физическую светосилу спектрографа [28].

Для спектрографов со скрещенной дисперсией наиболее пригодной может быть схема с диспергирующим узлом, расположенным вблизи центра кривизны сферического зеркала фотокамеры (при внутренней установке вспомогательного элемента). Построенные по этой схеме спектрографы дают возможность получить отличное качество изображения спектральных линий при относительных отверстиях до 1 : 8, фокусных расстояниях до 1 м и при углах зрения до 13—17° [28, 29]. По этой схеме К. И. Тарасовым был рассчитан и затем изготовлен на заводе для серийного выпуска спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1 (рис. 8).

Расчет оптической схемы приборов со скрещенной дисперсией сложнее расчетов оптических схем других спектрографов с зеркальной оптикой. Согласно техническим требованиям [29], качество изображения спектра и его разрешающая сила должны быть не хуже, чем у всех отечественных призматических спектрографов, работающих при максимальной дисперсии. Для применения ступенчатых ослабителей астигматизм вдоль спектральной линии не должен быть больше 0,03 мм. Поэтому суммарный астигматизм коллиматора и камеры компенсируется цилиндрической линзой, установленной вблизи входной щели. Кома компенсируется выбором углов падения на коллиматорное и камерное зеркала. Кривизна поля для фиксирования спектра на фотопластинку исправляется установкой сменной плоско-выпуклой линзы.

Теоретическое обоснование схемы, расчет и компенсация аберраций детально рассмотрены при описании схемы и конструкции спектрографа в работе К. И. Тарасова [28]. Укажем лишь на конструктивные особенности спектрографа СТЭ-1, обеспечивающие температурную компенсацию, герметичность, прочность крепления оптических узлов и др.

Конструктивно основу каркаса спектрографа СТЭ-1 образуют передняя и задняя стенки, которые скреплены между собой тягами. Обе стенки служат кронштейнами. На передней стенке крепятся узел входной щели с цилиндрической линзой, сменные дис-

пергирующие блоки и зеркальный объектив камеры, на задней — коллиматорное зеркало в оправе, узел поворотного зеркала, подвижная плата кассетной части. Каждая тяга состоит из двух стержней, сваренных из стали и инвара. Длина стержней подобрана так, чтобы компенсировать изменение фокусного расстояния

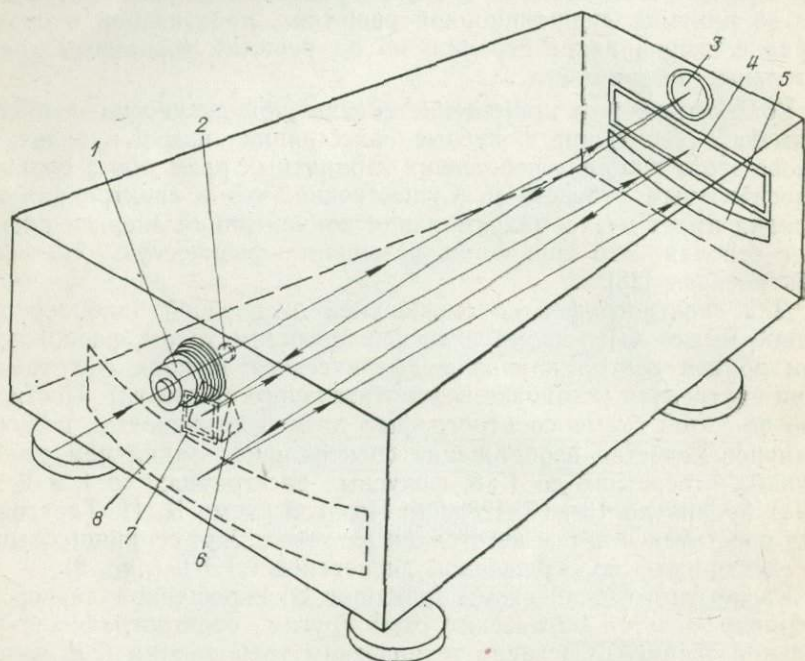


Рис. 8. Оптическая схема спектрографа СТЭ-1.

1 — входная щель (механизм изменения щели и подвижки); 2 — цилиндрическая линза для исправления астигматизма; 3 — сферический зеркальный объектив коллиматора; 4 — плоское поворотное зеркало; 5 — фотопленка или фотопластинка с установкой перед ней полевой линзы; 6 — призма (сменная); 7 — дифракционная решетка (сменная); 8 — сферический зеркальный объектив камеры.

зеркальных объективов, вызванное изменением температуры прибора.

Оправа коллиматорного зеркала крепится юстировочными винтами, обеспечивающими поворот зеркала вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. Оправу плоского поворотного зеркала можно наклонять и поворачивать вокруг вертикальной оси также при помощи юстировочных винтов с гайками. Зеркальный объектив камеры установлен непосредственно в кронштейне и удерживается на нем винтами. Эти винты обеспечивают поворот, наклон и небольшую фокусировку зеркала. Следует подчеркнуть удачное крепление массивного зеркала (7,5 кг) внутри кронштейна, проверенное в условиях длительной транспортировки на разных видах транспорта. Диспергирующий блок (в литом корпусе) состоит из двух дифракционных решеток (600 и 300 штр/мм) в оправках и

двух призм (кварцевая и стеклянная). Блок может фиксироваться в двух положениях — для работы с решеткой 600 или 300 штр/мм. С помощью юстировочных винтов решетки можно наклонять (поднимать или опускать спектр в фокальной плоскости относительно выходной прорези для спектра) или поворачивать вокруг вертикальной оси (перемещение спектра по горизонтали).

Все оптические узлы спектрографа герметически закрываются щитами на резиновых прокладках. Диспергирующий блок герметизирован дополнительно.

Лабораторные исследования и практическое применение спектрографа СТЭ-1 показали, что прибор обладает исключительно высоким качеством изображения спектра. Подтверждается разделением линий железа 3099,897 и 3099,971 Å; линий ванадия 3092,720 и железа 3092,778 Å; линий железа 3918,320 и 3918,420 Å. На пределе разрешения находятся линии хрома 2512,40 и железа 2512,363 Å, что соответствует линейному разрешению 90 лин/мм. Физическая светосила спектрографа СТЭ-1 в интервале длин волн 2900—3265 Å сравнивалась со светосилой спектрографа ДФС-13 по продолжительности экспозиции (при всех равных прочих условиях), необходимой для фотографирования слабых линий; экспозиция у спектрографа ДФС-13 оказалась в 3—4 раза больше, чем у спектрографа СТЭ-1 [28, 29]. Это обстоятельство весьма важно для анализа малых навесок анализируемого материала (отдельных зерен минералов, сухого остатка пресных вод, биологических препаратов и др.), уменьшает время фиксирования спектра вообще.

Сравнительный анализ оптических схем, конструктивные особенности и аналитические возможности дифракционных спектрографов различных типов [28] показывают, что спектрограф СТЭ-1 остается непревзойденным (в том числе и среди спектрографов с одним диспергирующим элементом) по следующим параметрам:

1) качеству изображения (пятно рассеяния по всему спектру на фотопластинке имеет размеры не более  $0,01 \times 0,03$  мм, 0,03 — нескомпенсированный астигматизм вдоль спектральной линии);

2) размеру поля зрения (размер фотопленки  $35 \times 240$  мм при фокусном расстоянии 805 мм);

3) относительному отверстию 1:15 (в существующих дифракционных спектрографах хорошее качество изображения достигается уменьшением относительного отверстия фотокамеры до 1:40—1:80).

### Спектрографы с разным разделением порядков спектра

К. И. Тарасовым [28] приводятся сведения о некоторых зарубежных спектрографах со скрещенной дисперсией. Однако эти спектрографы, где в качестве внутреннего диспергирующего элемента применена дифракционная решетка, хотя и имеют хорошую дисперсию и большую протяженность спектра, характеризуются небольшой светосилой или большими потерями света. У зарубеж-

ных спектрографов со скрещенной дисперсией при внешней установке вспомогательного диспергирующего элемента осветительная часть заменена разделителем порядков, который производит разложение излучения в спектр вдоль входной щели спектрографа с помощью призмы. Расчетами (аббераций по краям и в центре строчки) показано, что спектрографы лучших зарубежных фирм значительно уступают спектрографу СТЭ-1 по качеству изображения, несмотря на меньшее световое отверстие (в 2—3 раза) и малую (5—7 раз меньше) высоту строчки спектра.

В спектрографе со скрещенной (комбинированной) оптикой исключено переналожение линий разных порядков, а большая дисперсия и высокое качество изображения спектра такого спектрографа, как СТЭ-1, благоприятствуют исследованию сложных многолинейных спектров. Вместе с тем возможность одновременно определения химических элементов в широком диапазоне длин волн лучшим образом соответствует требованиям спектрального анализа горных пород и минералов для геохимических исследований.

Обобщая качественную характеристику высокоинформационного спектрографа СТЭ-1, следует еще раз подчеркнуть, что прибор обладает непревзойденным качеством изображения: пятно рассеяния по полю размером  $35 \times 250$  мм не превышает 0,01 мм в направлении дисперсии прибора и 0,03 мм вдоль спектральной линии. Такая стигматичность изображения позволяет использовать многоступенчатые ослабители, применять диафрагмы типа Гартмана для фотографирования с резкой границей различных спектров встык путем освещения разных участков по высоте входной щели спектрографа. Получать в итоге за одну экспозицию количество информации, в 10 и более раз превышающее количество информации, даваемое зарубежными спектрографами со скрещенной дисперсией такой же разрешающей силы; чувствительность анализа при этом, как показали лабораторные испытания, в 3—10 раз выше достигнутой на аналогичных приборах [Тарасов К. И., 1972 г.].

### ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРА

При фотоэлектрической регистрации аналитические линии выделяются из спектра с помощью выходных щелей, которые установлены в фокальной поверхности спектрального прибора. Некоторые сведения о фотоэлектрических приборах и приемах анализа горных пород, отдельных рудных минералов с применением квантометров даны в работах А. К. Русанова, Н. В. Арнаутова, А. Д. Киреева [1, 21, 22 и др.]. Спектральный анализ с применением квантометров, как и с применением спектрографов, интересно рассмотреть с позиции многоэлементных определений в горных породах и минералах.

В квантометрах световые потоки от выбранных линий проецируются на фотокатоды фотоумножителей, в анодные цепи которых

включены накопительные конденсаторы. Электронно-регистрирующее устройство обеспечивает последовательное измерение зарядов на накопительных конденсаторах. Показания цифрового вольтметра или электронно-вычислительного устройства пропорциональны относительной или абсолютной интенсивности аналитических линий.

На установках МФС-5 или МФС-6, имеющих 16 выходных щелей, с решеткой 1800 штр/мм фиксируется область спектра от 2000 до 3600 Å с дисперсией 5,5 Å/мм. Приборы различаются штативами. У квантометра МФС-5 он предназначен для анализа масел, у МФС-6 — для анализа твердых материалов. Кроме того, прибор МФС-6 имеет дополнительные более узкие выходные щели [32]. Квантометр МФС-36 предназначен для фотоэлектрической регистрации 36 спектральных линий в интервале длин волн 1900—5000 Å (первый порядок спектра) при решетке 1800 штр/мм с дисперсией 2,7 Å/мм.

Вакуумный квантометр МФС-40 снабжен двумя одновременно работающими решетками (1800 и 1200 штр/мм), из которых одна предназначена для получения спектра от 1700 до 3400 Å с дисперсией 2,7 Å/мм, другая — от 3300 до 5500 Å с дисперсией 3,6 Å/мм; имеет 40 выходных щелей (каналов). Электронная регистрирующая схема обеспечивает измерение интенсивности спектральных линий и регистрацию содержания определяемых элементов на цифropечатном устройстве.

Фотоэлектрическая регистрация спектра имеет определенные преимущества перед фотографическим способом: а) возможность использования одной аналитической линии в более широком диапазоне концентраций по сравнению с фотопластинкой, где нужно работать в области нормальных почернений; б) возможность сравнения интенсивностей спектральных линий, значительно различающихся длиной волны; в) меньшая трудоемкость анализа. Чувствительность анализа ограничивается темновым током фотоприемника и шумами источника.

Из зарубежных квантометров отмечены [28] вакуумные установки «Поливак Е-600» и «Поливак Е-1000» фирмы «Хильгер и Уоттс». «Поливак Е-600» работает в диапазоне 1770—3100 Å, построен по оптической схеме, содержащей две флюоритовые призмы и линзовую оптику. Высокая дисперсия флюорита в вакуумной области дает возможность при использовании двух призм 66° и фокусном расстоянии выходного объектива 600 мм получить дисперсию 2,5—5 Å/мм в диапазоне длин волн 1780—2060 Å. Блок установки «Поливак Е-600» заключен в камеру, внутри которой поддерживается постоянная температура воздуха с точностью до 0,1 °С. Контроль температуры необходим для исключения смещения спектральных линий со щелей.

Рабочий диапазон установки «Поливак Е-1000» 1596—8643 Å. Он состоит из шести интервалов, которые обеспечиваются шестью сменными вогнутыми дифракционными решетками с числом штри-

хов от 576 до 2294 на 1 мм. Излучение от источника может быть одновременно направлено через две выходные щели на две дифракционные решетки, на фокальной поверхности каждой из которых размещены 30 выходных щелей. Дисперсия в диапазоне 1742—4059 Å при установке двух решеток по 2294 штр/мм составляет 2,86 Å/мм. С двумя решетками по 1150 и 576 штр/мм установка может работать в полном рабочем диапазоне при дисперсии от 5,5 до 11 Å/мм. В полихроматоре установки «Поливак Е-1000» применяются гравированные щели, что позволяет использовать близко отстоящие друг от друга аналитические линии. Установка имеет цифровой компьютер.

С применением ЭВМ на квантометрах можно выполнять многоэлементные определения в анализируемых пробах с учетом влияния изменения состава проб на результаты анализа [21]. Однако вследствие сложности переналадки выходных щелей и невозможности их установки вплотную количество аналитической информации, даваемое квантометром, уступает спектрографу. Так, например, невозможно квантометром МФС-5 определять одновременно содержание молибдена в горных породах и в других пробах по интенсивной линии 3170,35 Å и олова по интенсивной линии 3175,05 Å, так как минимальное расстояние между соседними щелями в установках МФС-5, МФС-6 занимает интервал 23 Å. По этой же причине невозможно одновременно определить медь и серебро по интенсивным линиям соответственно 3273,96 и 3280,68 Å; галлий по линии 2943,64 и никель по линии 2943,91 Å; германий по линии 3039,06 и индий по линии 3039,36 Å. Нельзя провести и другие аналогичные определения в горных породах и минералах, где интервал между аналитическими линиями меньше возможного интервала между выходными щелями квантометра. Указанные определения не могут быть выполнены и на квантометрах ДФС-36 или ДФС-40, где обратная линейная дисперсия в 2 раза лучше, чем у приборов МФС-5 и МФС-6. Естественно, что при прочих равных условиях квантометры с лучшей дисперсией дают бо́льшую аналитическую информацию. Применение специальных устройств (щелей) снижает интервал между выходными щелями квантометра, что повышает его аналитические возможности.

При изменении состава проб как основных компонентов, так и элементов-примесей может быть перекрытие аналитических линий некоторых элементов, определяемых на квантометре. В этом случае определение их становится невозможным, так как в отличие от спектра, полученного спектрографом, использовать здесь другие аналитические линии нельзя. Поэтому квантометры применяются главным образом при многоэлементном количественном анализе однородных поточных проб.

Следует вместе с тем отметить, что в отличие от квантометра помимо передачи непревзойденной информации, даваемой спектром на фотопластинке или пленке, спектрограмма — это высоко-

информационный документ бессрочного хранения. При этом нужно помнить простоту фиксирования спектра в разных режимах его возбуждения.

### **Глава 3. ПРИЕМЫ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Разные способы возбуждения спектра и приемы определения интенсивности линий в зависимости от их сочетания составляют частные методы спектрального анализа. Однако количественная оценка содержания во всех методах спектрального анализа базируется на сравнении интенсивности линий определяемых элементов в спектре анализируемых проб и в спектре стандартов. В зависимости от способа измерения интенсивности линий, приемов подготовки проб к анализу и получаемой при этом точности определений содержания методы анализа делят на приближенно-количественные и количественные [23]. Такая градация четко выделяет количественные методы анализа и обобщает все приемы определений, которые основаны, как правило, на неинструментальных измерениях интенсивности спектральных линий.

#### **ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

Приближенно-количественные определения содержания химических элементов в анализируемых пробах горных пород и минералов базируются в основном на визуальной оценке интенсивности спектральных линий. Сравняется почернение линий в спектре анализируемых проб и в спектре стандартов. Возможность замечать различие в почернении спектральных линий определяется фотометрическими свойствами глаза. Визуальная оценка спектральных линий позволяет установить возрастание или уменьшение почернений в зависимости от содержания элемента в пробе. Фотографирование на одной пластинке спектров проб и стандартов с разным содержанием интересующих элементов дает возможность при сравнении соответствующих линий установить интервалы концентраций, в которых находится содержание элемента в той или иной пробе.

Метод визуальной оценки почернения спектральных линий для определения приближенного содержания химических элементов по спектру пробы имеет ряд модификаций. Из них наиболее широко в геологии применяются метод появления и усиления и метод ступенчатого ослабления спектральных линий. Эти приемы анализа отличаются простотой выполнения и используются для ускоренных определений интересующих элементов в горных породах и в рыхлых образованиях. Их реализация не требует дополнительного оборудования. С ними конкурирует применяемый в последнее время визуальный прием сравнения аналитических линий в спектре анализируемых и стандартных проб посредством сравнения каждого спектра пробы и стандарта со спектром образца сравнения — способ попеременного фотографирования спектра

пробы и спектра образца сравнения, предложенный В. Г. Тепляковым [30]. Целесообразно рассмотреть аналитические возможности методов анализа с применением визуальной оценки почернения спектральных линий.

### Метод появления и усиления спектральных линий

В основе метода использован принцип таблиц «концентраций» (фиксирование конкретных линий при определенной концентрации элемента в стандартах) [5]. Метод позволяет детально учитывать характер появления и усиления почернений линий конкретного элемента в спектре пробы с увеличением его концентрации в стандартах. Прием позволяет учитывать изменение числа спектральных линий определяемого элемента в спектре пробы в зависимости от его содержания. При малых содержаниях в пробе элемента в ее спектре заметны одна-две наиболее интенсивные линии. В пробах с более высоким содержанием могут быть видны и другие менее интенсивные линии этого элемента. Такая зависимость получена В. К. Прокофьевым [1936 г.] для олова с применением сальвинового спектрографа Государственного оптического института (ГОИ) в виде таблицы появления и усиления линий в зависимости от содержания олова в стандартных пробах. С развитием металлометрической съемки были составлены таблицы появления и усиления и для некоторых других элементов [Сафронов Н. И., Соловов А. П., 1936 г.].

Метод появления и усиления базируется на абсолютной интенсивности спектральных линий, выражаемой почернением фотопластины. Для оценки интенсивности линий используется порог чувствительности фотографической эмульсии. Почернение линии зависит от сорта фотографического материала, условий его проявления, а также от интенсивности спектральной линии, которая в свою очередь определяется условиями возбуждения спектра и составом проб. Для избежания грубых ошибок в определении содержания интересующего элемента необходимо в процессе анализа соблюдать постоянство фототехнических условий и стабильность возбуждения спектра анализируемых проб. Для примера, взятого из практики анализа, приводим полученную с применением спектрографа средней дисперсии зависимость появления и усиления линий молибдена от содержания в стандартах (табл. 4).

Указания для составления аналогичных таблиц применительно к другим элементам, фотографирование спектров, их интерпретация, пределы обнаружения для ряда элементов, другие технические вопросы подробно рассмотрены при изложении анализа металлометрических проб [11, 23, 34]. Остановимся лишь на недостатках и возможности метода появления и усиления линий.

Метод применим для ряда элементов, имеющих в спектре достаточное число линий. Для элементов, спектры которых имеют небольшое число линий (As, P) или линии которых в спектре появляются одновременно (U), применение метода усиления линий

ограничено. Разделение концентраций в значительном интервале содержаний затруднено для меди, золота, серебра. При десяти-тысячных долях процента в их спектре появляются интенсивные линии. При увеличении концентрации в пробах меди, серебра или золота линии, отмечавшиеся в спектре при десяти тысячных долях процента, постепенно усиливаются, но до содержания 0,03—

Таблица 4

Появление и усиление линий молибдена, Å

Содержание Mo, %	3170,35	3198,97	3112,12	2816,15	2871,51	2807,75	2471,97	2602,80
0,001	+/сл	сл	—	—	—	—	—	—
0,003	+	+	о. сл	—	—	—	—	—
0,01	+	+	+/сл	о. сл?	—	—	—	—
0,03	+	+	+	+/сл	—	—	—	—
0,1	+	+	+	+	+/сл.	о. сл	—	—
0,3	+	+	+	+	+	+/сл	о. сл	—
1,0	+	+	+	+	+	+	сл	о. сл

Примечание. Здесь, а также в табл. 5, 6 приняты следующие условные обозначения: о. сл — едва видимое начертание линии; сл — вполне определенное начертание линии; +/сл — резкое начертание линии; знак плюс (+) — присутствует, минус (—) — не наблюдается.

0,05 % новых линий не появляется. Можно, конечно, изменением условий возбуждения спектра несколько сдвинуть разрыв в фиксировании промежуточных концентраций ослаблением интенсивных или усилением слабых линий, но это может быть менее благоприятно для фиксирования спектра других элементов:

Таким образом, получаемая методом количественная информация о содержании химических элементов в анализируемых пробах может быть неравнозначной. Способ наиболее целесообразно применять для небольшого числа элементов, близких по оптимальным условиям возбуждения спектра, для решения поисковых задач, когда дифференциация содержания интересующих элементов в пробах больше погрешности анализа (выделение аномальных зон вторичных ореолов рассеяния месторождений олова, свинца, молибдена [34]). Метод используется для решения некоторых поисковых задач, но трудность составления таблиц появления линий для большого числа элементов, особенно при возможных совпадениях линий в спектрах сложных проб, делает его непригодным для многоэлементного спектрального анализа горных пород и минералов. При этом стоит напомнить, что способ появления и усиления линий требует соблюдения постоянства условий возбуждения спектра анализируемых проб. Возможная в практике временная нестабильность условий возбуждения спектра при определении содержания химических элементов по абсолютному почернению спектральных линий вносит неодинаковую погрешность в определение содержания летучих и тугоплавких элементов. Выявление в этом случае корреляционных связей между элементами, как указывалось в гл. 1 [18], может быть непоследовательным.

## Способ ступенчатого ослабления линий

**Применение стандартных ослабителей.** В геологической практике иногда возникает необходимость применения простых методов анализа с более точным определением содержания ряда элементов, чем это можно сделать (в интервалах) способом появления линий (например, для оценки новых рудопроявлений, определения границ промышленных рудных залежей, выделения слабых аномалий в ореоле рассеяния оруденения относительно высокого фона, при поисках меди, никеля, кобальта, хрома и других элементов среди массива основных и ультраосновных пород).

Точность определения содержания химических элементов по спектру пробы способом появления и усиления линий можно повысить, если увеличить дробность оценки почернения линий применением стандартного девятиступенчатого ослабителя (на один порядок). При этом для определения содержаний в довольно большом интервале сокращается число спектральных линий. Ослабление спектра в 10 раз при значительном числе ступенек и резком начертании их границ обеспечивает дробное разделение концентрации по одной линии в небольших пределах. По линии другой интенсивности дробное разделение содержания возможно в другом интервале.

Используя стандартный девятиступенчатый ослабитель на один порядок в комплексе с появлением линий, удается повысить точность определения содержания меди в колчеданных рудах в пределах концентраций от 0,1 до 1 % [33, 38]. Эти определения просты и возможны в любой лаборатории; они основаны на общедоступных приемах спектрального анализа без применения приборов фотометрирования. Концентрация меди устанавливается при помощи ступенчатого ослабителя сравнением абсолютной интенсивности (почернения) спектральных линий меди разной интенсивности в стандартных и анализируемых пробах. Стандартные пробы получены разбавлением «пустой» породой рудного образца с содержанием меди, установленным неоднократным химическим анализом. На рис. 9 приведен градуировочный график (зависимость ослабления линий меди от концентрации) для определения содержания меди в колчеданных рудах. При трехкратном фотографировании спектра для каждой пробы в пределах содержания меди в рудах от 0,1 до 1 % стандартная погрешность относительно данных химического анализа составляет  $\pm 15\%$ .

Рассмотренный прием определения меди применялся для сравнительно однородных сульфидных руд, где интересующие содержания составляли 0,1 % и выше. Количественные определения меди при меньших содержаниях и переменном составе исследуемых проб значительно сложнее и это обусловлено, как уже говорилось, тем, что медь относится к элементам, у которых появление новых линий происходит при значительном увеличении концентрации. Напомним, что при наличии первых десятитысячных долей процента меди в пробах появляются две ее интенсивные линии:

3247,54 и 3273,96 Å. При увеличении концентрации они постепенно усиливаются, но до содержания 0,01—0,05 % (в зависимости от типа спектрографа и условий получения спектра) новых линий не появляется.

В практике при поисках ореолов рассеяния медного оруденения, где нормальный фон может достигать первых сотых долей

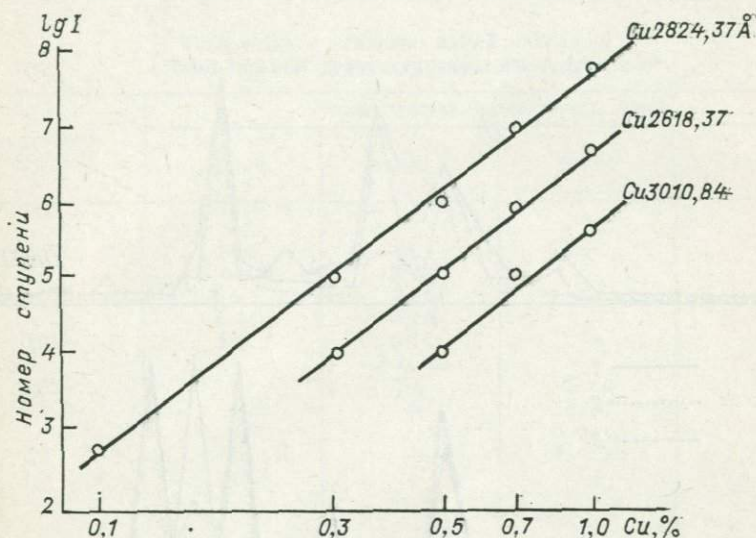


Рис. 9. Градуировочный график для определения содержания меди в колчеданных рудах.

процента в рыхлых образованиях и коренных породах, аномальные содержания меди относительно фона могут составлять такие количества, которые не зафиксируются появлением новых линий, а почернение интенсивных линий достигнет насыщения. Для примера можно указать, что прием регистрации спектра по появлению линий при анализе металлотрических проб над массивами основных и ультраосновных пород не всегда выделяет слабые аномалии меди, в то время как такие аномалии хорошо устанавливаются микрохимическим (капельным) анализом (например, это наблюдалось над одной из рудных зон Южного Урала [Майоров Н. Ф., 1957—1959 гг.]). Исследование проб элювия—делювия, отобранных на этой площади, с применением стандартного девятиступенчатого ослабителя позволило разделить сотые доли процента содержания меди в рыхлых отложениях, соответствующих по химическому составу подстилающим основным и ультраосновным породам. Стандартные пробы в этом случае получены путем введения соответствующих пропорций минерала меди халькопирита в пустую относительно меди породу — серпентинит. На рис. 10 видно, что аномальная зона содержания меди в элювии—делювии

уверенно выделяется спектральным анализом; при сопоставлении данных спектрального и микрохимического анализов наблюдается практическое соответствие определений содержания меди в аномальной зоне и в нормальном поле — от тысячных до десятых долей процента.

Принципиально способ может быть использован и для ряда других рудных элементов. Применение девятиступенчатого осла-

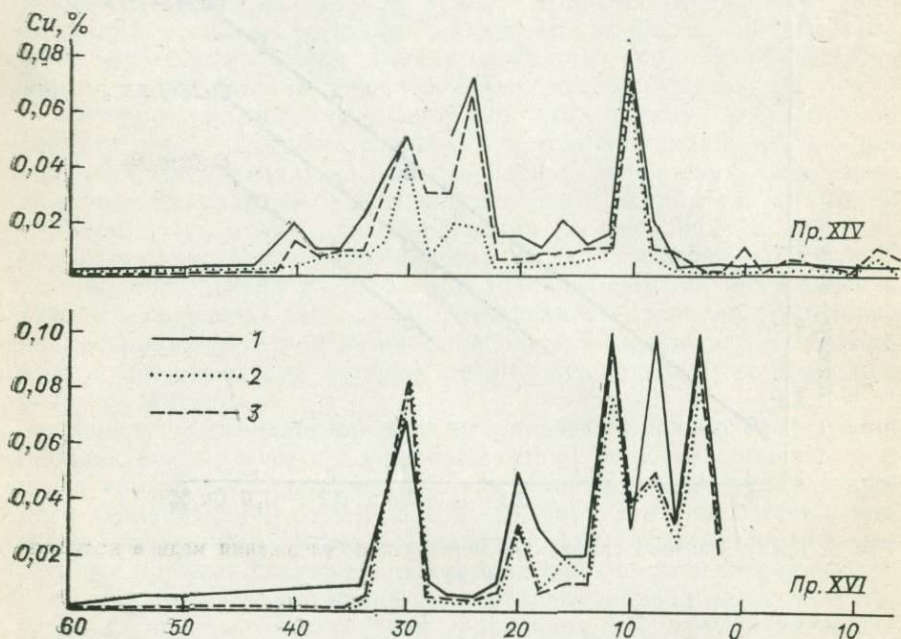


Рис. 10. Содержание меди в металлотрических пробах по профилю аномальной зоны.

1, 2 — с применением ослабителя: 1 — девятиступенчатого, 2 — трехступенчатого; 3 — по данным микрохимического (капельного) анализа.

бителя для линий кобальта и никеля разной интенсивности, так же как и для меди, способствует повышению точности определения этих элементов в исследуемых пробах. В табл. 5 показаны появление и усиление линий никеля (для конкретных условий анализа) с применением девятиступенчатого ослабителя.

Наряду с рассмотренным способом оценки почернения линий следует указать и на количественный визуальный способ фотометрического интерполирования с применением девятиступенчатого ослабителя [Введенский Л. Е., 1935 г.]. Способ можно использовать для количественного определения химических элементов в пробах однородного состава или в пробах с постоянным содержанием какого-либо элемента сравнения. Для этого спектр стандартных проб фотографируют через девятиступенчатый ослабитель.

Выбирают линию интересующего элемента, содержащегося в стандартах, визуально устанавливают равенство ступеней одинакового почернения этой линии и линии элемента сравнения в спектрах стандартов. Затем по равенству ступеней и по данным паспорта ослабителя (соответствие номера ступени и  $\lg I$ ) определяют их относительную интенсивность. По этим данным и кон-

Таблица 5

Появление и усиление линий никеля,  $\text{\AA}$ , с применением девятиступенчатого ослабителя

Содержание никеля, %	Число ступеней (интенсивность) линий			
	3414,76	3050,82	2943,91	2394,51
0,001	5+; 6 о. сл	2+; 3 сл	—	—
0,003	6+; 7 сл	5+; 6 сл	—	—
0,01	8+	6+; 7 о. сл	—	—
0,03	+	7+	2 сл	—
0,1	+	+	5+; 6 о. сл	—
0,3	+	+	7 о. сл	2 сл
1,0	+	+	7+	4 сл; 5 о. сл

центрации элемента в стандартах можно построить градуировочный график для определения содержания интересующего элемента в анализируемых пробах. Поясним это на примере получения градуировочного графика для определения содержания свинца.

Стандарты имеют однородный состав; элемент сравнения — железо. Сравнением линий свинца 2833,07  $\text{\AA}$  и железа 2832,44  $\text{\AA}$  в каждом спектре стандарта установлено следующее равенство ступеней (ст.) этих линий: при 0,001 % Pb 1-й ст. линии Pb 2833,07  $\text{\AA}$  = 8-й ст. линии Fe 2832,44  $\text{\AA}$ ; при 0,003 % — 1-й ст. Pb = 6,5-й ст. Fe; при 0,01 % — 3-й ст. Pb = 5-й ст. Fe; при 0,03 % — 5-й, 6-й и другим ст. Pb = 5-й, 6-й ... ст. Fe; при 0,1 % — 8-й ст. Pb = 6-й ст. Fe.

Паспорт ослабителя:

Номер ступени	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lg I$	2,0	1,81	1,66	1,50	1,33	1,15	0,98	0,81

Пользуясь паспортом, определяют относительную интенсивность. По данным относительной интенсивности и содержанию свинца в стандартах строят градуировочный график в координатах  $\lg(I_{\text{Fe } 2832,44}/I_{\text{Pb } 2833,07})$ ,  $\lg C$  (рис. 11).

Использование всех ступеней ослабителя требует получения широкого спектра. Для большого числа анализируемых проб это

заметно увеличивает расход фотографического материала. Кроме того, девятиступенчатый ослабитель нельзя применить для спектрографов, у которых высота щели меньше ослабителя. Поэтому в производственной практике целесообразно применять стандартный трехступенчатый ослабитель. Как и с девятиступенчатым ослабителем, можно получить градуировочные таблицы для линий

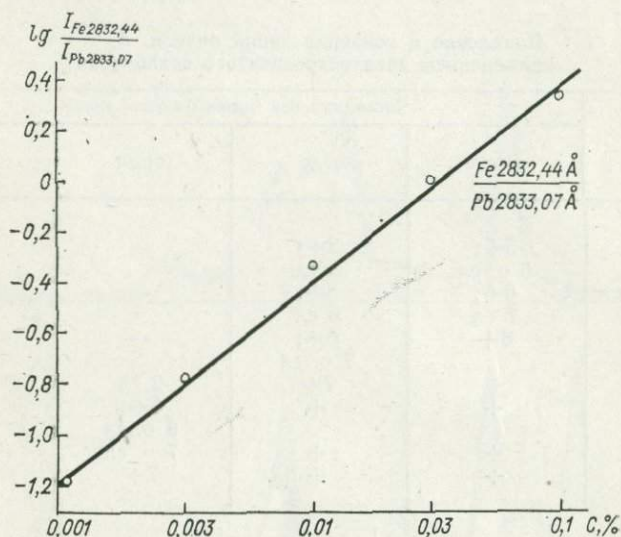


Рис. 11. График для определения содержания свинца способом фотометрического интерполирования.

разной интенсивности меди, кобальта, никеля, цинка, свинца и других элементов и по трехступенчатому спектру стандартных проб [38]. В табл. 6 показаны (для конкретных условий анализа) появление и усиление линий свинца, полученные с помощью трехступенчатого ослабителя в спектре стандартных проб.

Для трехступенчатого ослабителя зависимость ступени ослабления линий от содержания элемента можно также выразить графически (номер ступени,  $\lg C$ ). Началу шкалы градуировочного графика соответствует появление ступени с наибольшей пропускаемостью. Затем наносят точки, соответствующие пропускаемости второй и третьей ступеней. Для дополнительных точек графика используется оцениваемая визуально разность почернения между первой и второй ступенями [29].

Высота спектра с трехступенчатым ослабителем меньше, чем с девятиступенчатым и позволяет фотографировать на пластинку (пленку) большее число спектров. Для получения просвета между спектрами при перемещении кассеты на 2 мм ширина первой и третьей ступеней ослабителя несколько уменьшается (наружный край на 0,1—0,2 мм заклеивается полосками черной бумаги).

Ослабитель имеет плотно расположенные относительно друг друга три узкие полоски. Средняя полоска — вторая ступень — имеет полное пропускание света, нижняя — третья ступень — пропускает половину, а верхняя полоска — первая ступень, расположенная над неослабленной второй, пропускает только 10 % света (точные данные даются в паспорте ослабителя). Как и с другими ослаби-

Таблица 6

Появление и усиление линий свинца, А,  
с применением трехступенчатого ослабителя

Содержание свинца, %	Число ступеней (интенсивность) линий		
	2614,18	2663,17	2401,95
0,001	3 о. сл	—	—
0,003	3 +/сл	—	—
0,01	+	2 сл	—
0,03	1 о. сл	3 о. сл	—
0,1	+	3+	—
0,3	+	1 о. сл	2 о. сл
1,0	+	1+	3 сл

телями, здесь для каждой пробы получают соответственно три спектра различной интенсивности. Для фотографирования спектра железа или другого спектра сравнения встык к спектру пробы на платиновом слое кварцевой пластинки ослабителя вплотную к третьей ступени и сбоку можно сделать соответствующий прямоугольный вырез (защитная кварцевая пластинка снимается после растворения шеллака — клея в спирте). Можно также через другой дополнительный вырез фотографировать спектр сравнения наполовину неослабленной ступени (при фотографировании спектра пробы эта часть ослабителя перекрыта экраном — полоской черной бумаги). Таким образом, при необходимости спектр железа можно получить или внутри трехступенчатого спектра пробы, или рядом с ним, или два разных спектра сравнения (рис. 12). Это удобно для разных частных приемов анализа.

Рассмотренные приемы определения содержания химических элементов в анализируемых пробах основаны на оценке абсолютной интенсивности (почернении) спектральных линий, фиксируемой порогом чувствительности фотоэмульсии. Поэтому стабильность количественных определений здесь зависит от постоянства фототехнических условий и стабильности условий возбуждения спектра. Изменения любого параметра, влияющего на почернение линий, должны учитываться дополнительным фиксированием спектров стандартов, корректировкой или составлением новых таблиц появления и усиления линий. Отступление от этого требования приводит к временной систематической погрешности.

Относительно постоянное содержание железа в анализируемых пробах, что имеет место в практике анализа рыхлых отложений

ряда районов, можно использовать для разделения интенсивности (почернения) аналитических линий путем сравнения их с линиями железа разной интенсивности, особенно в тех случаях, когда затруднено применение метода появления линий. В табл. 7 представлена схема сравнения линий определяемого элемента с линия-

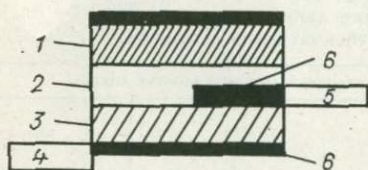


Рис. 12. Расположение ступеней ослабителя и вырезов на платиновом слое кварцевой пластинки для фотографирования спектров сравнения со спектром анализируемой пробы.

1—3 — ступени ослабителя; 4, 5 — вырезы для фотографирования спектра сравнения; 4 — около спектра пробы, 5 — внутри трехступенчатого спектра пробы; 6 — экраны.

ми железа разной интенсивности для конкретного содержания элемента в анализируемой пробе.

В отличие от определения содержания элемента по появлению линий с применением ступенчатого ослабления, способ относительного сравнения почернения ослабленных линий с линиями железа разной интенсивности в спектре пробы в основе имеет лучшую стабильность результатов анализа. В этом случае отклонение от принятых условий возбуждения спектра, от применяемого фотоматериала и его обработки сказывается в основном на появлении линий при определенной концентрации элемента, а изменение отношения почернения в сравниваемых линиях определяемого элемента и железа при фиксированной концентрации элемента в пробе малозаметно. Этот прием может представлять практический

Таблица 7

Схема относительного сравнения линий определяемого элемента М с линиями железа разной интенсивности при трехступенчатом ослаблении спектра пробы

Содержание элемента, %	Номер ступени	Линии сравнения			М:Fe
		М	Результаты сравнения	Fe	
$n_1$	1	М-I	←————→	Fe-I	Слабее Одинаковы Сильнее
	2	М-I	←————→	Fe-II	
	3	М-I	————→	Fe-III	
$n_2$	1	М-II	←————→	Fe-IV	Одинаковы Сильнее Слабее
	2	М-II	————→	Fe-V	
	3	М-II	←————→	Fe-VI	

интерес для повышения точности определений. Однако для анализа горных пород и рыхлых образований сравнение линий определяемых элементов с линиями железа в спектре пробы чаще невозможно из-за переменного состава таких проб, в том числе и непостоянного содержания в них железа.

**Ослабление интенсивности спектральных линий на три порядка.** Метод, разработанный М. М. Клером [10], применяется в геологической практике для приближенного количественного спектрального анализа горных пород, минералов и других образований разного состава. Теоретические основы способа и методические приемы определения содержания в анализируемых пробах химических элементов различной летучести подробно рассмотрены в ряде работ [10; 23; Клер М. М., 1952 г.]. Остановимся на кратком изложении основных методических положений и на спектроаналитических возможностях метода для многоэлементного определения содержания химических элементов в горных породах и минералах.

Суть метода заключается в ступенчатом освещении щели спектрографа уменьшающейся интенсивности, образуемом пучком света, проходящего через специальный ослабитель или через вращающийся логарифмически градуированный ступенчатый сектор, которые уменьшают интенсивность спектральных линий степенями на три порядка от полной освещенности, т. е. в 1000 раз (в отличие от ослабления в 10 раз стандартным девятиступенчатым ослабителем). При рассмотрении спектра на экране проектора через микроскоп (или лупу) учитывается число ступеней вдоль интересующей линии, на которых она видна. Этим оценивается интенсивность аналитической линии определяемого элемента. Наблюдение последней, самой слабой, ступеньки обусловлено порогом чувствительности фотографической эмульсии. Оценка концентрации выполняется по градуировочным графикам или таблицам, отражающим зависимость числа наблюдаемых ступенек от содержания элемента в пробе. Интервалы, в которых можно получить оценку содержания, зависят от числа применяемых ступеней. При десяти ступенях, равномерных по ослаблению на три порядка, каждый порядок содержания делится также на три одинаковых интервала.

Такое ослабление линий позволяет построить градуировочный график по одной-двум линиям интересующего элемента для широкого интервала концентрации. Следовательно, для определения содержания конкретного элемента в пробе достаточно одной-двух его линий, что существенно для элементов, бедных спектральными линиями, или для элементов, у которых линии появляются одновременно. Это важно и для повышения производительности анализа. Градуировочный график можно построить для каждого определяемого элемента. Становится практически возможным анализ на большое число элементов по одному спектру пробы, т. е. многоэлементный приближенно-количественный спектральный анализ горных пород и других минеральных проб. При этом прямой участок градуировочных графиков по одной линии

охватывает до двух порядков содержания определяемого элемента (рис. 13).

При наличии стандартов, содержащих одновременно группы химических элементов, метод ослабления спектральных линий на три порядка позволяет довольно быстро составить таблицы или графики для определения содержания ряда химических элемен-

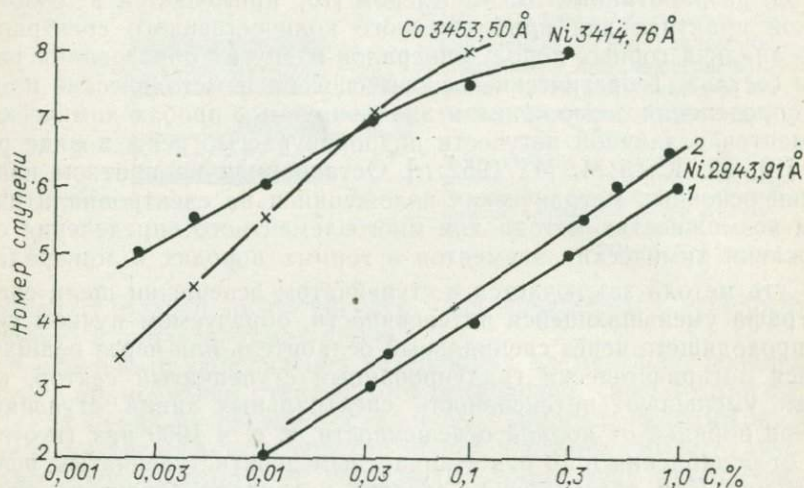


Рис. 13. Градуировочные графики для определения содержания никеля и кобальта в породах основного состава.

Для линии никеля 2943,91 Å: 1 — по составленным стандартам; 2 — по данным химического анализа проб горных пород.

тов, так как для каждого химического элемента применяется минимальное число аналитических линий. Таким образом, по спектру пробы приближенно определяют содержание 30—40 элементов и более, что не удастся сделать другими экспрессными, упрощенными приемами анализа. Диапазон определяемых содержаний для большинства элементов — от тысячных долей процента до целых процентов. Одновременное определение большой группы химических элементов в широком интервале содержаний соответствует практическим задачам (в геологии, геохимии), где интересующие содержания химических элементов в горных породах, минералах, рудах одновременно могут составлять тысячные доли процента и десятки процентов.

Для одновременного фиксирования легколетучих и труднолетучих элементов по спектру пробы вместе с ослабителем М. М. Клером сконструирована шторка с вырезами (окнами) для дифференцированного фотографирования спектра в процессе одной экспозиции (рис. 14). Шторка, передвигаясь перед щелью спектрографа, может занимать четыре положения, при которых вырезы в шторке освещают разные участки щели. Вырез с предназначен

для фотографирования спектра угольных электродов с целью проверки их чистоты. Шторка находится в этом случае в положении I (перед щелью спектрографа находится окно *c*). Через окна *б* и *в* идет освещение щели при испарении (фиксировании) легколетучивающейся части пробы (положение II). Не прекращая дугового разряда, шторку передвигают в положение III, щель освещается

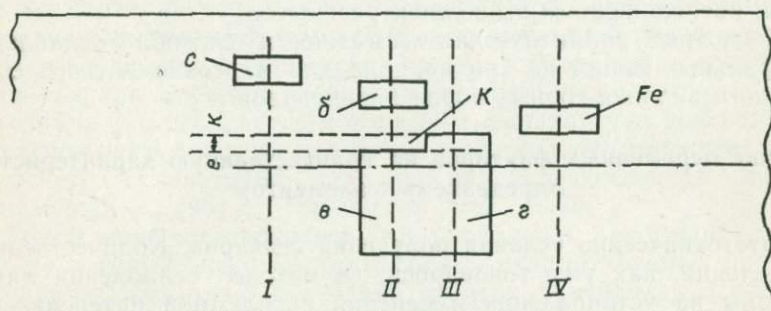


Рис. 14. Шторка, устанавливаемая перед щелью спектрографа для дифференцированного фотографирования спектра пробы.

через вырез *г*, при котором вся оставшаяся часть пробы полностью испаряется (фиксирование труднолетучих элементов). При передвижении шторки в положение III окно *б* закрывается и дополнительно освещается участок щели спектрографа *е—к* («дожиг»). Участок щели ниже *е*, где находится ослабитель или сектор, освещается с начала испарения пробы в дуговом разряде до ее полного испарения. Эта часть спектра представляет собой суммарную эмиссию пробы, снятую через ослабитель или сектор. Спектр железа, используемый для ориентировки в спектре пробы, для уточнения положения линий интересующих элементов, фотографируют, освещая щель через вырез *Fe*, передвигая шторку в положение IV. При таком расположении вырезов, без передвижки кассеты с фотопластинкой (пленкой), встык со спектром железа располагается сверху спектр летучей части пробы, снизу — «дожиг» пробы (спектр, получаемый после фотографирования спектра летучей части пробы). К этому спектру примыкает спектр, получаемый при суммарной эмиссии пробы через ступенчатый ослабитель или сектор.

Применение шторки позволяет при однократном испарении пробы из канала угольного электрода в разном режиме возбуждения спектра отдельно фотографировать спектры легколетучих и труднолетучих элементов, входящих в состав пробы, и одновременно получать суммарный снимок спектра пробы через ступенчатое ослабление. Дифференцированное фотографирование спектра пробы в разных режимах возбуждения способствует разделению линий химических элементов по большей или меньшей лету-

чести. При этом линии летучих элементов фиксируются в спектре, который получен через вырезы *б* и *в*. Ниже спектра железа эти линии имеют разрыв, так как соответствующий этому разрыву участок *К* перекрывает в этом месте освещение щели спектрографа при положении шторки *II*. При положении шторки *III* этот участок открывается и линии труднолетучих элементов фиксируются вплотную к спектру железа, но не фиксируются в спектре пробы, расположенном выше спектра железа.

Рассмотрим аналитические возможности способа ослабления спектральных линий на три порядка для многоэлементного спектрального анализа горных пород и минералов.

### Влияние переменных факторов на количественную характеристику определяемых элементов

**Фототехнические условия получения спектров.** Количественные определения, как уже говорилось, в методе ослабления линий основаны на установлении изменения абсолютной интенсивности

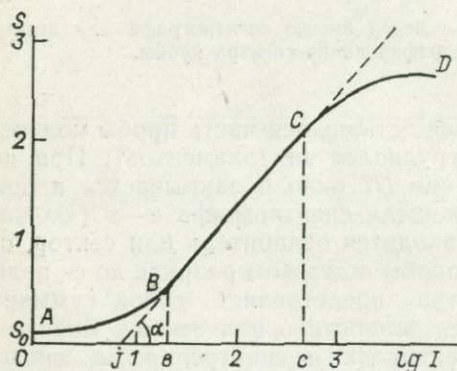


Рис. 15. Характеристическая кривая фотоэмульсии.

спектральных линий в зависимости от содержания элемента в анализируемых пробах. И чтобы фиксировать изменение интенсивности только от содержания элемента, помимо других факторов надо соблюдать стабильность фотографирования спектров стандартных и анализируемых проб — постоянство фотоматериала и условий получения спектрограмм. Это можно видеть и по характеристической кривой фотоэмульсии (пластинки, пленки; рис. 15).

$$S = \gamma \lg I - \gamma \lg j,$$

где *S* — почернение; *j* — инерция эмульсии (обратная величина чувствительности, определяющий фактор в этом методе);  $\gamma$  — контрастность; *I* — интенсивность света. В зависимости от качественных изменений фотоэмульсии будут меняться и параметры характеристической кривой: чувствительность, обуславливающая почернение эмульсии, наклон и протяженность отрезка *B—C*, характе-

ризирующие область нормальных почернений — важного фактора для количественного анализа.

Изменение чувствительности фотоэмульсии приводит к заметному сдвигу градуировочного графика, полученного по оценке ступенчато-ослабленных линий в спектре стандартных проб. Погрешность, обусловленная разной чувствительностью, может быть также значительной при фотографировании спектров на одном и том же сорте фотопластинок с одинаковой чувствительностью, указанной на упаковке фабрикой, но с эмульсией разного полива. Поэтому в процессе применения метода ступенчатого ослабления линий на три порядка необходим контроль используемого фото-материала (по стандартным образцам), аналогично контролю фотографического процесса получением переводного множителя, применяемого в некоторых случаях при количественном анализе [Фишман И. С., 1961 г.; Тарновский А. А., 1980 г.].

**Проявление спектрограмм.** При проявлении пластинок или пленок, на которых экспонированы спектры анализируемых проб или стандартов, возможно колебание времени проявления и температуры проявителя. При недостаточном времени проявления не достигается полного почернения засвеченной части фотоэмульсии и при ступенчатом ослаблении спектра линии могут быть больше ослаблены, последние их ступени могут быть не видны, что приводит к занижению результата анализа. Практически время и температура подбираются так, чтобы достигалось полное проявление экспонированной части эмульсии.

**Влияние ширины щели спектрографа.** Оптимальная ширина щели спектрографа зависит от длины волны и может быть вычислена из следующего соотношения:

$$a = \lambda f / d,$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $f$  — фокусное расстояние;  $d$  — диаметр объектива [19].

Широкая щель дает более полное почернение спектральных линий, но вместе с тем образует на спектрограмме значительный фон, затрудняет разделение близколежащих линий. Большое значение это имеет для спектрографов средней дисперсии, где при большом фоне затрудняется изучение спектра, и особенно многолинейчатого, горных пород, руд и минералов. Поэтому если оптимальная ширина щели на спектрографах ИСП-22, ИСП-28 или ИСП-30 для длины волны 3100 Å составляет 0,01 мм, то с целью уменьшения фона и лучшего разделения линий выбирают несколько меньшую щель. Но здесь нужно иметь в виду, что «если возьмем более узкую щель, то произойдет значительное падение интенсивности света, так как внешние части основного дифракционного максимума не пройдут через объектив» [19]. В меньшей степени это относится к дифракционным спектрографам большой дисперсии, где при оптимальной ширине щели наблюдается более выгодное соотношение почернения линии и фона, чем в спектрах, полученных приборами средней дисперсии.

Для визуального наблюдения линий (счет числа ступеней) лучше получать спектр при оптимальной ширине щели спектрографа, а для количественного анализа (более точное измерение почернения линий микрофотометром) необходимо увеличить ширину щели. Для обоих случаев преимущество остается за приборами большой дисперсии.

В случае применения метода ступенчатого ослабления линий, когда для определения линии используется порог фотоэмульсии, изменение ширины щели приводит к сдвигу градуировочного графика, следовательно, к погрешности оценки содержания определяемых элементов. Нужно следить за постоянством ширины щели спектрографа, контролировать ее по шкале микрометричного винта механизма регулировки щели, а при необходимости и за дополнительным получением спектров стандартных проб.

**Аналитические линии.** Выбор аналитических линий обусловлен составом проб, количественным соотношением определяемых элементов, способом возбуждения и используемой областью спектра, чувствительностью и качеством фотоэмульсии, другими требованиями метода. Больше ограничен выбор аналитических линий для спектрографов средней дисперсии. Для спектрографов большой дисперсии по сравнению со спектрами, полученными приборами средней дисперсии, снимается ряд ограничений за счет разделения аналитических линий от ряда линий мешающих элементов.

Для конкретных условий анализа аналитические линии для определения интересующих химических элементов могут быть найдены и выбраны в таблицах спектральных линий [27, 45 и др.]. В зависимости от состава анализируемой пробы и элементов-примесей в ней используемые аналитические линии могут совпадать с линиями других элементов, находящихся в пробе. Необходимо проверять возможность таких совпадений по таблицам спектральных линий. Спектральные линии разных химических элементов в таблицах расположены в последовательности увеличения или уменьшения длин волн с указанием их интенсивности, принадлежности к дуговым или искровым линиям и других характерных особенностей. Разделение линий основано на сравнении значения разности длин волн аналитической линии и линии, появление которой ожидается, с дисперсией спектрографа. При этом принимается во внимание и интенсивность, определяющая появление мешающей линии. М. М. Клером [1960 г.], И. Куба и др. [26] составлены таблицы совпадений спектральных линий, облегчающие выбор линий для анализа горных пород, минералов и руд разного состава.

После установления наличия определяемого элемента по его линиям в спектре пробы устанавливаются содержание элемента по числу ступеней той линии, для которой построен градуировочный график. Линии разных элементов (в том числе и разные линии одного и того же элемента) по-разному определяют ход градуировочного графика (зависимость числа ступеней линии от содержания элемента в стандартах). Как правило, наиболее интен-

сивные линии дают прямолинейный участок графика при малых, но значительных изменениях содержания градуируемого элемента (два-три порядка). В дальнейшем с увеличением концентрации элемента в стандартах градуировочная кривая меняет наклон и становится параллельной оси концентраций. Для ряда линий некоторых элементов прямолинейный участок графика быстро меняет наклон. Например, некоторые линии свинца дают пологие градуировочные графики. Это, видимо, связано с самообращением резонансных линий свинца, которые с определенного предела перестают реагировать на повышение содержания элемента. В некоторой степени сказанное относится и к линиям висмута. Градуировочные графики остаются прямолинейными при небольших почернениях линии. Поэтому для определения свинца от тысячных долей процента до целых процентов градуировочные графики строят для трех линий разной интенсивности. Определение содержания свинца только по одной интенсивной линии 2833,07 Å может занижить результат в тех пробах, в которых содержание свинца повышенное. В таком случае выше определенного числа ступенек аналитической линии, при которых наступает «насыщение почернения», содержание устанавливают по менее интенсивной линии определяемого элемента.

Аналогично определение повышенных содержаний по интенсивным линиям наблюдается и для других химических элементов. Так, сравнение спектроаналитического определения по разным линиям меди, марганца и олова с данными химического анализа в большой серии проб горных пород показывает, что использование графиков, полученных для интенсивных линий, дает заниженный результат. В то же время определения в этой серии проб, выполненные по менее интенсивным линиям соответствующих элементов, ближе к результатам химического анализа. Указания на использование слабоинтенсивных линий для определения больших содержаний конкретных элементов с целью увеличения точности анализа имеются и в работах, посвященных количественным методам спектрального анализа [21; Addink N. W., 1955 г., и др.].

Применение градуировочных графиков для линий разной интенсивности элемента способствует увеличению точности (правильности определений) метода ослабления интенсивности спектральных линий.

**Воспроизводимость определений.** При анализе горных пород, руд и минералов источники погрешностей неоднозначны. Часть их возникает еще при подготовке к анализу порошковых проб: неравномерное распределение в пробе отдельных минералов (недостаточное измельчение и перемешивание), возможность заражения при ее измельчении и подготовке к анализу. В ходе анализа источником ошибок могут быть неравномерное поступление материала пробы в дуговой разряд (испарение из канала электрода или нестабильность подачи пробы в дуговой разряд между горизонтально расположенными угольными электродами), неоднородность фотоматериалов, возможное отклонение от фототехнических усло-

вий, несоответствие состава стандартных и анализируемых проб, визуальная оценка интенсивности спектральных линий по ступенчатому ослаблению спектра. Эти погрешности накладываются одна на другую и в конечном результате составляют ошибку метода.

Известно, что при анализе ошибок измерений рассматривают систематические погрешности, действующие относительно фактического результата в какую-либо одну сторону, и случайные погрешности, действующие в разных направлениях относительно правильного результата и зависящие от разных неучтенных причин при проведении анализа. При любом методе анализа стараются парализовать действие систематических погрешностей и уменьшить число случайных ошибок. Зная численные значения этих погрешностей, свойственных применяемому методу, можно говорить о воспроизводимости (точности) и правильности полученного результата анализа. Но говоря о точности и правильности метода, нельзя характеризовать его значениями отдельных отклонений от действительного результата. Если сравнивать два метода, один из которых характеризуется лучшей воспроизводимостью и правильностью получаемых результатов, а другой худшими метрологическими параметрами, то оба метода при многократно повторяемых измерениях неизбежно дадут как малые, так и большие погрешности единичных измерений. Лучшим методом считается тот, при котором большие погрешности будут реже, т. е. характеристикой точности метода измерений является не абсолютное значение возможных ошибок, а частота погрешности той или иной величины [12].

Для количественной характеристики содержания всех определяемых химических элементов в горных породах и минералах с помощью ступенчатого ослабления спектра воспроизводимость — основной фактор оценки метода. Зная воспроизводимость анализа, можно определить (при отсутствии систематической погрешности), какой наилучший результат даст применяемый метод.

Практика анализа горных пород и минералов показывает, что одни пробы (в зависимости от состава) испаряются в дуговом разряде равномерно, другие разбрызгиваются, что влияет на интенсивность получаемого спектра, а следовательно, и на количественную характеристику определяемых элементов. При этом имеется в виду непосредственное испарение навески пробы из канала угольного электрода без разбавления пробы каким-либо буферным веществом, так как для приближенно-количественного анализа подготовка проб, как правило, ограничивается только их измельчением и растиранием до 150—200 меш. Установлено, в частности, что горные породы кислого состава при поступлении материала пробы в дуговой разряд из канала угольного электрода испаряются достаточно равномерно, но чем ближе пробы по составу к основным и ультраосновным породам, тем хуже стабильность испарения пробы в дуговом разряде. Это один из факторов, который определяет воспроизводимость результатов коли-

чественного анализа вообще и метода ступенчатого ослабления линий в частности.

Например, приведем значения средней квадратической (стандартной) погрешности 36—38 и 25—26 %, полученной соответственно по 74 анализам одного и того же образца перидотита и по 104 анализам габбро-диорита, содержащих никель, кобальт и хром. Содержание никеля, кобальта и хрома определялось числом ступеней по градуировочному графику (здесь и в последующих экспериментальных данных при оценке содержания элемента слабое начертание линии оценивается как 0,5 ступени).

В практике приближенно-количественного спектрального анализа горных пород и минералов содержание оценивается также в интервалах концентраций. При строгом подходе к данным анализа с позиций математической статистики можно оценить и в этом случае результаты приближенно-количественного определения и его воспроизводимость [14]. Так, если термином «природная дисперсия»  $s^2_{\text{пр}}$  обозначить рассеяние результатов анализа за счет флюктуаций содержания элемента в самой пробе, то суммарная дисперсия единичного определения

$$\varepsilon^2 = s^2_{\text{пр}} + s^2_{\text{в}},$$

где  $s^2_{\text{в}}$  — дисперсия воспроизводимости аналитического определения.

Основное условие применимости приближенно-количественного метода для выявления количественных корреляций составляет статистически значимое различие между  $s^2_{\text{пр}}$  и  $s^2_{\text{в}}$  ( $s^2_{\text{пр}} > s^2_{\text{в}}$ ). Дисперсия воспроизводимости в этом случае будет определяться принятой при градуировке метода шкалой интервалов концентраций. Чем меньше интервалов приходится на один порядок концентраций, тем выше дисперсия. В методе ступенчатого ослабления линий на один порядок разности логарифмов пропускания соседних ступенек ослабителя (сектора) остаются приблизительно одинаковыми, шкала по оси ординат становится равномерной и число зарегистрированных ступенек будет мерой логарифма концентрации.

Применение грубых шкал концентраций может привести к тому, что при визуальной оценке  $s^2_{\text{в}}$  не будет отличаться от  $s^2_{\text{пр}}$ . Тогда необходим переход к шкалам с большей кратностью.

Кратность шкалы определяется выражением

$$K = \frac{C_{i+1}}{C_i} - \sqrt[6]{10},$$

где  $K$  — коэффициент кратности;  $C_{i+1}$  и  $C_i$  — соседние дискретные значения концентраций.

Так, при кратности  $K = \sqrt[6]{10}$  интервалы концентраций разделены дискретными значениями 0,01; 0,015; 0,021; 0,032; 0,047; 0,068; 0,1 и т. д. На графике (рис. 16) показана шкала кратности  $K = \sqrt[10]{10}$ , соответствующая изменению интервалов по-

чернений на 10 единиц. По графику можно построить шкалу кратности, соответствующую и другим интервалам фиксируемых почернений. Для того чтобы избранная кратность шкалы соответствовала требуемой воспроизводимости, необходимо оценить дисперсию единичного приближенно-количественного определения  $s^2$ .

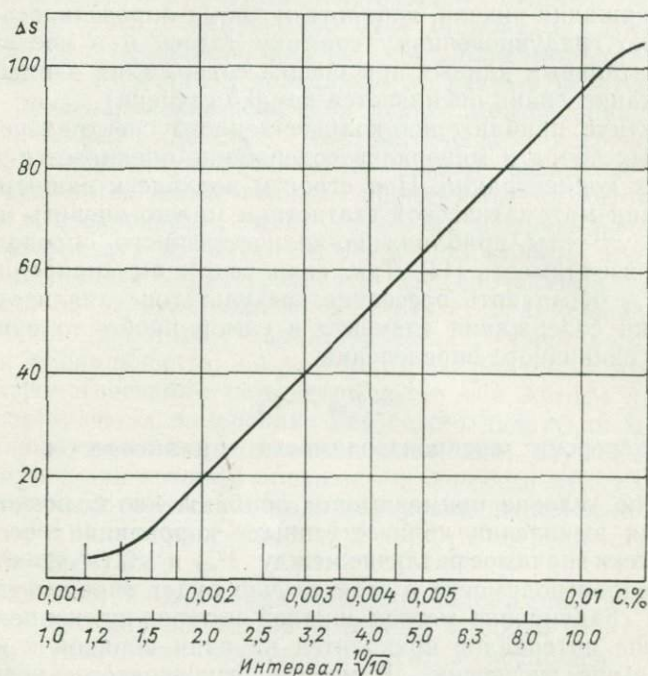


Рис. 16. Соответствие фиксируемого интервала почернений шкале кратности.

### Влияние состава проб на количественную характеристику определяемых элементов

Взаимовлияние различных элементов на интенсивность спектральных линий в источниках возбуждения спектра составляет сложный процесс, а его учет встречает значительные трудности [19, 21 и др.]. В то же время состав анализируемых проб горных пород, руд и минералов в реальных условиях разнообразен в пределах небольшого района. Градуировочные графики не всегда могут учесть состав конкретных проб, поэтому при отсутствии каких-либо точных данных, учитывающих это влияние в различных горных породах и минералах, первоначально получаемые определения содержания «усредняются» и количественной ориентировкой являлся интервал значений концентраций, в котором должно находиться содержание определяемого элемента в пробе. Вместе с тем, как указывалось при оценке воспроизводимости и в

сравнительной характеристике полученных результатов относительно данных химического анализа, содержание, устанавливаемое счетом числа ступеней (слабые начертания линии оцениваются как 0,5 ступени), дает дискретное значение. Да и в геологической практике наряду с ориентировочной количественной характеристикой всех определяемых по спектру пробы химических элементов необходимо более точное определение содержания ряда элементов, если они, например, составляют объект поисков (или разведки), или конкретную характеристику какого-то комплекса магматических или осадочных горных пород. На материале разнообразных проб экспериментально изучено влияние состава анализируемых проб на оценку содержания определяемых элементов, чтобы обосновать пределы усреднения результатов анализа, выдаваемых методом ступенчатого ослабления линий на три порядка. Получены конкретные данные о влиянии состава различных горных пород и некоторых распространенных минералов на результаты количественного определения в них элементов. Степень этого влияния оценивает возможности количественного определения химических элементов спектральным анализом вообще и возможности упрощенного метода спектрального анализа (метода ступенчатого ослабления спектральных линий на три порядка) в частности.

Ниже приведены некоторые данные о степени влияния состава анализируемых проб на определение содержания ряда элементов, полученные в условиях производственного применения метода. Они позволяют показать достаточную точность для упрощенных методов спектрального анализа, которая превосходит оценку определения содержания химических элементов, даваемую в интервалах концентраций.

Необходимо знать максимальное значение погрешности, вызванное несоответствием состава стандартных образцов и анализируемой пробы. Для этого приготовлены стандартные образцы с содержанием 0,01; 0,03; 0,1 и 0,3 % меди, мышьяка, свинца, сурьмы для девяти распространенных пород и минералов, резко различных по минералогическому составу: гранита, диорита, габбро, амфиболита, пегматита, скарна, известняка, кварца и кальцита. С одной стороны, это породы магматического комплекса от основного до кислого состава (амфиболит, габбро, диорит, гранит и пегматит гранитный). С другой стороны, это главные жильные минералы (кварц и кальцит), а также распространенные типы метаморфических и осадочных горных пород (скарн и известняк). Медь, мышьяк, свинец, сурьма введены в виде тщательно отобранных распространенных минералов этих элементов (галенит, антимонит, арсенопирит и халькопирит). В целом в составе стандартных проб содержания элементов породообразующих минералов — кремния, алюминия, магния, кальция, натрия, железа — максимально колеблются, т. е. стандарты отражают возможное изменение состава анализируемых проб горных пород. Таким образом, получено девять различных групп спектров (при двукрат-

ном фотографировании) стандартов с содержанием меди, мышьяка, свинца, сурьмы от 0,01 до 0,3 %. 18 спектров для каждой концентрации этих элементов дают возможность построить градуировочные графики отдельно для каждого элемента по составу проб (подобные материалы получены для других элементов в пробах иного состава).

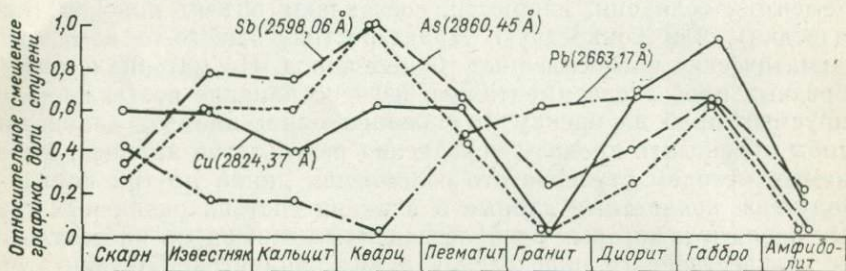


Рис. 17. Относительное изменение спектральной чувствительности линий меди, мышьяка, свинца, сурьмы при определении в пробах разного химического и минералогического состава.

Влияние состава проб для одной и той же концентрации проявляется в изменении интенсивности спектральных линий и на полученных спектрах фиксируется изменением числа ступеней линий эталонируемого элемента (спектры всех стандартных проб получены в одном режиме возбуждения при одних и тех же фототехнических условиях). Это влияние отражено на градуировочных графиках, построенных в одних координатах по спектрам стандартных проб разного состава.

Как правило, изменение состава проб дает параллельное смещение графиков. Влияние состава на интенсивность, выраженное на градуировочных графиках для различных элементов, можно схематически обобщить, и изменение относительной интенсивности (почернения) в разных пробах отдельных химических элементов сопоставить между собой. Можно, например, рассмотреть сдвиг в каждой системе графиков конкретного элемента по вертикали (оси) на уровне среднего содержания по горизонтальной оси.

На рис. 17 показано относительное изменение интенсивности линий (в долях ступени ослабления) меди, мышьяка, свинца и сурьмы, содержащихся в одинаковых количествах (0,2 % в пробах разного состава), установленное по параллельному сдвигу градуировочных графиков. Это влияние по-разному проявляется в пробах различного состава. Так, чувствительность в кварце для мышьяка и сурьмы максимальная, а для свинца — минимальная. В граните, напротив, высокая чувствительность для свинца и более низкая для других элементов. Изменение интенсивности линии меди с небольшим отклонением соответствует поведению аналитических линий мышьяка и сурьмы. Ее минимальная чувстви-

ность также фиксируется в граните, но максимальное значение интенсивности наблюдается в диорите и габбро. В амфиболите проявляется минимальная чувствительность для всех элементов. Одинаковая средняя чувствительность для всех элементов сохраняется в пегматите. Это обстоятельство может быть использовано как возможность выбора постоянного стандарта. В некоторых случаях для анализа горных пород «пегматитовый» стандарт (эталон) готовится искусственно (60 частей кварца  $\text{SiO}_2$  + 40 частей микроклина — калиевого полевого шпата  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  + 1 часть  $\text{F}_2\text{O}_3$ ), а резко различные по составу пробы подгоняются под этот стандарт добавлением соды, кварца и угольного порошка [44, 46].

Наблюдаемое влияние состава проб горных пород и минералов на интенсивность спектральных линий элементов-примесей (не более одной ступени ослабления) позволяет, с одной стороны, обоснованно оценить возможность рассматриваемого метода анализа, с другой стороны, учитывая особенности поведения ряда элементов в анализируемых пробах, более правильно применять стандартные пробы, уменьшив этим погрешности анализа.

Также установлено, что максимальное смещение градуировочных графиков для ряда других элементов в зависимости от состава стандартных образцов распространенных горных пород, как правило, находится в пределах одной ступени фиксируемой линии, что соответствует расхождению в оценке содержания от 0,001 до 0,003, от 0,01 до 0,03, от 0,03 до 0,1 % и т. д. Полученная характеристика правильности приближенно-количественного многоэлементного анализа горных пород и минералов превосходит этот интервал. Такой результат анализа обеспечивается визуальной оценкой почернения по ступенчатому ослаблению аналитических линий и определением содержания непосредственно по градуировочному графику. Поэтому нет необходимости получаемые результаты определений искусственно ограничивать пределами и заменять дискретную оценку содержания интервалом. Для выбора градуировочного графика целесообразно исходить из общей минералогической особенности каждого элемента и его связи с определенными типами горных пород [Магакьян И. Г., 1955 г.]. В производственной практике для удобства представления и обработки в зависимости от дисперсии единичного приближенно-количественного определения результаты анализа выражают в значениях шкалы кратности (см. рис. 16).

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Количественный спектральный анализ, как и другие аналитические методы, позволяет определить содержание химических элементов в анализируемых материалах. При этом непосредственно измеряется не концентрация элемента, а связанная с ней определенная физическая величина. В спектральном анализе эту величину составляет интенсивность аналитической линии, фиксируемая плот-

ностью почернения в случае фотографической регистрации спектра или значения фототока при фотоэлектрической регистрации. Как видно, методы спектроаналитического определения химических элементов основаны на связи интенсивности спектральных линий с количеством атомов определяемых элементов в пробе. Связь интенсивности линий с содержанием определяемых химических элементов показана при рассмотрении приближенно-количественного спек-

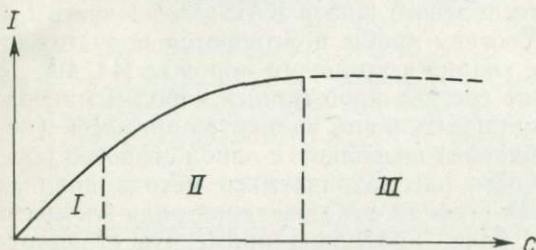


Рис. 18. Кривая роста [14].

трального анализа горных пород и минералов. Но теоретически рассчитать и выразить однозначно связь между интенсивностью линии  $I$  и концентрацией элемента  $C$  практически невозможно, потому что эта связь зависит от большого числа факторов, не поддающихся точной оценке. Это особо подчеркивается во всех работах, где рассматриваются теория и практика методов количественного спектрального анализа [7, 19, 21, 31 и др.]. Следует учитывать также, что при измерении интенсивности линий через почернение или значение фототока фиксируется не интенсивность излучения в источнике света, а световой поток, выходящий из щели спектрального прибора (в эту величину входит и ряд параметров спектрального аппарата). Поэтому все разновидности количественного спектрального анализа основаны на эмпирически устанавливаемой зависимости изменения функции аналитической линии от концентрации определяемого элемента в пробе. Это можно представить в виде аналитических графиков, которые с большей или меньшей точностью выражают зависимость интенсивности от концентрации.

Различные формы математического выражения такой зависимости отличаются степенью приближения и удобством использования на практике. Зависимость интенсивности линии элемента от количества излучающих атомов можно выразить кривой роста (рис. 18) [14]. Эта сложная кривая имеет несколько участков (области I—III). Каждый участок можно представить приближенно в виде линейного или нелинейного уравнения, связывающего концентрацию  $C$  с интенсивностью  $I$ . На практике пользуются линейными зависимостями в виде прямой, параметры которой можно точно определить по методу наименьших квадратов [Зайдель А. Н., 1960 г.; Налимов В. В., 1961 г.]. Аналитик, как показывает практика, пользуясь теми же экспериментальными данными, может построить такой же график визуальным способом [Кузнецов Ю. Н. и др., 1968 г.].

На рис. 18 (область I) для очень малых содержаний элемента достаточное приближение составляет простая линейная зависимость

$$I = a'C,$$

где  $a'$  — постоянная.

Степенная функция является хорошим приближением в области II

$$I = aC^b,$$

где  $a$  и  $b$  — некоторые постоянные, зависящие от свойств излучающих атомов и условий возбуждения спектра.

Это выражение принимает вид линейной функции в логарифмических координатах:

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

Эмпирическое уравнение графика зависимости между содержанием элемента в пробе и регистрируемой интенсивностью его аналитической линии предложено в 1930 г. Б. А. Ломакиным и Г. Шайбе. Для построения соответствующих этому уравнению прямых нужно иметь стандартные образцы с известным содержанием химических элементов, по которым градуируется метод определения концентрации. Такие графики в практике спектрального анализа называют градуировочными или аналитическими [14]. Градуировка количественного метода с помощью стандартных образцов необходима для определения постоянных  $a$  и  $b$ .

### Метод внутреннего стандарта

Из общепринятого графика характеристической кривой фотоэмульсии (см. рис. 15)

$$S = \gamma \lg I - f,$$

где  $f$  — постоянная.

Разность почернений аналитической пары линий ( $S_{\text{пр}}$  — линии элемента анализируемой примеси и  $S_{\text{ср}}$  — линии элемента сравнения)

$$\Delta S = \gamma (\lg I_{\text{пр}} - \lg I_{\text{ср}}).$$

На основании формулы Ломакина—Шайбе

$$\Delta S = \gamma b_{\text{пр}} \lg C_{\text{пр}} + \gamma \lg a_{\text{пр}} - (\gamma b_{\text{ср}} \lg C_{\text{ср}} + \gamma \lg a_{\text{ср}}).$$

При постоянной концентрации элемента сравнения  $C_{\text{ср}}$  последние три слагаемых в правой части уравнения становятся также постоянными. Если обозначить их через  $\gamma \lg A$ , то

$$\Delta S = \gamma b_{\text{пр}} \lg C_{\text{пр}} + \gamma \lg A.$$

Формула удобна для графического определения содержания по прямолинейному графику, построенному в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C$ , — наиболее распространенного способа конечного расчета концентраций [14].

Для фотопластинок, применяемых при спектральном анализе,  $\gamma$  сохраняется постоянной в интервале  $0,30 < S < 2$ . График может быть построен в виде  $\Delta S = f(\lg C)$ , если  $S_{пр}$  и  $S_{ср}$  лежат в этом интервале [23].

При количественном спектральном анализе горных пород и минералов, где, как правило, основные компоненты от пробы к пробе не остаются постоянными, в качестве линии сравнения обычно выбирают линию специально введенного в пробы элемента, называемого внутренним стандартом. Выбор сравниваемых линий должен удовлетворять таким требованиям, чтобы отношение интенсивности этих линий было нечувствительно к изменению условий возбуждения спектра и определялось отношением концентраций сравниваемых элементов. К таким условиям прежде всего относится равенство энергии возбуждения сравниваемых линий. Если задаться допустимым изменением относительной интенсивности 10 %, как показывает А. Н. Зайдель [4], и возможными колебаниями температуры источника  $\sim 1000^\circ\text{C}$  (при  $T = 10\,000^\circ\text{C}$ ), то значение разности энергии возбуждения будет равным приблизительно 1 эВ. Допустимость разности энергии возбуждения в пределах 1 эВ согласуется с практикой анализа. Длина волн сравниваемых линий должна быть достаточно близка, чтобы при измерениях интенсивности (почернения) не сказывалось изменение зависимости свойств спектрального прибора и фотоматериала от длины волны при изменении условий анализа. Относительная интенсивность измеряется точнее, если ее значения для сравниваемых длин волн не очень сильно различаются. При всем этом обе линии должны принадлежать либо атомам, либо ионам одной степени ионизации (дуговым или искровым). Две линии, удовлетворяющие указанным требованиям, называют гомологичной парой.

Из вышеизложенного следует, что для определения содержания конкретного элемента в качестве внутреннего стандарта необходимо использовать элемент, близкий определяемому по физико-химическим свойствам. Однако для получения точного результата спектрального анализа нужен, кроме того, одинаковый состав сравниваемых проб, так как соотношение интенсивности сравниваемых линий будет правильным при идентичности состава анализируемых и стандартных проб. Чем ближе химический состав стандартных проб к составу анализируемых, тем точнее (при одинаковых условиях возбуждения спектра) совпадение интенсивности аналитических линий в спектрах проб с интенсивностью соответствующих линий в спектре стандартных проб при равном в них содержании определяемого элемента. Достигнуть полной тождественности состава анализируемых и стандартных проб практически невозможно. Поэтому требования к стандартным пробам (и приемам анализа) сводятся к тому, чтобы различие в свойствах сравниваемых проб вызывало малое по сравнению с ошибкой измерений изменение интенсивности аналитической линии в спектре стандарта относительно линии в спектре пробы [4]. Менее жесткие

требования могут быть определены конкретной аналитической задачей.

В реальной действительности и при соответствии составов анализируемых и стандартных проб всегда имеется ряд неконтролируемых факторов, влияющих на интенсивность линий независимо от содержания определяемого элемента. Например, при поступлении пробы в разряд из канала электрода случайно изменяется скорость ее испарения. Эти изменения возникают от неравномерного нагревания пробы из-за блуждания разряда по краям электрода, неоднородности стенок канала электрода и др. Аналогичные случайные влияния могут быть и при других способах введения пробы в разряд. Случайное влияние еще больше осложняется тем, что практически всегда анализируемые и стандартные пробы в той или иной степени отличаются друг от друга содержанием основных компонентов или элементов-примесей. Это приводит к нарушению связи содержания химических элементов в газовой фазе с их концентрацией в пробе. Поэтому при определении химических элементов по спектру пробы практически используют приемы, подавляющие случайные и систематические влияния условий получения спектра на аналитический параметр.

Один из приемов, подавляющий влияние неучитываемого изменения температуры в межэлектродном промежутке на отношение интенсивности линий независимо от содержания элемента, рассмотрен выше. Существо его, как было показано, сводится к выбору аналитических линий и линий элемента сравнения, при котором отношение интенсивности сравниваемых линий должно быть нечувствительным к колебанию режима возбуждения спектра анализируемых проб. Не менее существенными факторами при испарении пробы из канала электрода, влияющими на относительную интенсивность линий, становятся кинетика испарения определяемого элемента и элемента сравнения, диффузия их паров в окружающее пространство. Известно, что поступление каждого элемента в дуговой разряд определяется его летучестью или соединением, в виде которого химические элементы находятся в пробе. Казалось бы, что при полном испарении за время экспозиции отношение средних содержаний элементов в газовой фазе должно зависеть только от их концентрации в пробе. В действительности температура пробы, находящейся в углублении электрода, меняется в процессе испарения, что обусловлено изменением ее состава вследствие улетучивания низкокипящих компонентов и образования новых химических соединений. Это более заметно проявляется при отличии состава анализируемых проб от стандартных. Температура плазмы разряда может изменяться за счет поступления в нее в разное время элементов с низкими потенциалами ионизации. Соответственно может изменяться и средняя относительная интенсивность линий, принадлежащих элементам с разной кинетикой испарения [23].

Влияние приведенных факторов на изменение относительной интенсивности аналитических линий определяемого элемента и

элемента сравнения устраняют путем добавления в анализируемую пробу в разном соотношении различных буферных смесей. Буферные добавки к пробе, а соответственно и к стандартным пробам, стабилизируют процесс испарения материала навески из канала электрода и температуру дугового разряда. При этом применяют преимущественно тонкостенные угольные электроды, заточенные в форме трубочки с внутренним диаметром около 2 мм и с толщиной стенки 0,35—0,40 мм. При использовании таких электродов блуждание факела разряда по краям канала отсутствует, а пары пробы равномерно поступают в дуговой разряд.

Практика количественного спектрального анализа горных пород и минералов свидетельствует, что разработанные к настоящему времени приемы подготовки проб, введение материала пробы в источник света и условия возбуждения спектра анализируемых проб обеспечивают нужную воспроизводимость количественных определений. Принимая во внимание причины, влияющие на изменение относительной интенсивности сравниваемых линий, можно полагать, что правильность результата спектрального анализа определяется в основном качеством стандартных образцов. Правильное эталонирование гарантирует получение надежных количественных результатов. Стандартные образцы должны иметь объективные данные о содержании определяемых элементов. Для горных пород это содержание как элементов-примесей, так и элементов, составляющих основные компоненты пробы. Как уже говорилось, чем ближе физико-химические свойства и состав стандартных проб к химическому составу анализируемых проб, тем точнее совпадает интенсивность аналитических линий в спектрах проб с интенсивностью линий в спектрах стандартов при одинаковой концентрации определяемого элемента. Поэтому для количественного анализа горных пород и других минеральных проб необходимо в качестве стандартов применять аттестованные образцы горных пород и минералов с известным содержанием определяемых элементов, сходные по основному составу с анализируемыми пробами. С целью получения правильного (действительного) результата анализа горных пород и минералов к настоящему времени подготовлены, хотя и не в достаточно разнообразном количестве, образцы состава горных пород и отдельных минералов. Некоторые такие образцы применяются в международной аналитической практике.

**Образцы состава горных пород.** В практике применения количественного спектрального анализа горных пород, руд и минералов необходимо, как правило, готовить стандартные пробы разного состава для большого числа определяемых элементов. В начале становления метода для приготовления таких стандартов в выбранную основу вводились дозированные количества определяемого элемента в форме природного соединения, для ряда элементов — в виде оксидов. Путем разбавления исходного стандарта «пустой» породой готовились стандарты с более низким содержанием определенных элементов (так называемые рабочие этало-

ны). Путем выборочного анализа рабочие стандарты проверяют химическим, нейтронно-активационным, атомно-абсорбционным методами [7]. Приготовление таких стандартов встречает ряд трудностей. Например, когда стандарт представляет собой искусственную смесь соединений химических элементов, в процессе дугового разряда возможно различие скорости их испарения для стандарта

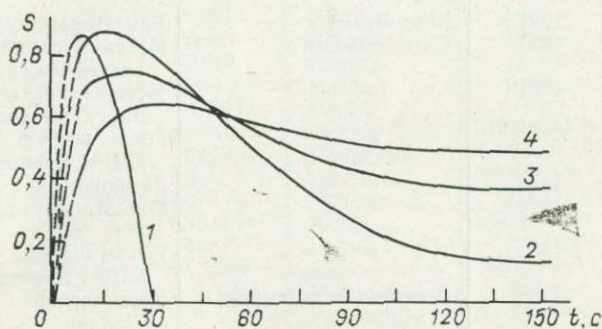


Рис. 19. Кривые испарения кадмия (1, 2) и цинка (3, 4) из сфалеритов (2, 4) и синтетических стандартов (1, 3) [7].

Линии Zn 3072,06, Cd 3261,05 Å.

и природного образца. Так, С. К. Калининым и Э. Е. Файном [7] при определении кадмия в сфалеритах установлено, что испарение одинакового количества кадмия из синтетических стандартов и сфалерита резко различно, что приводит к заметному изменению интенсивности спектральных линий. Об этом свидетельствуют кривые испарения кадмия и цинка (рис. 19). В связи с этим для проверки рабочих стандартов и способа анализа в целом нужно использовать природные пробы с известным содержанием в них определяемых элементов.

К настоящему времени детально исследованы образцы горных пород различного состава, для которых имеются полные химические анализы и петрографические данные. Содержания химических элементов, составляющих элементы-примеси и основные компоненты пород, аттестованы по данным разных методов количественного анализа, полученным во многих аналитических лабораториях. Впервые таким образом исследованы гранит G-1 из Уэстерли, штат Род-Айленд, и диабаз W-1 из Сентервилла, штат Виргиния (США), для которых обобщены данные содержания целого ряда химических элементов. Для примера в табл. 8, по данным американских исследователей М. Флейшера и Э. К. Т. Чао [Труды XXI Международного геологического конгресса, 1964 г.], приведены результаты определения циркония, полученные разными лабораториями. Результаты этого определения хорошо согласуются. Отмечается также хорошая сходимость результатов анализа, выполненных в разных лабораториях [Аренс Л. Х., Флейшер М.,

## Содержание циркония в граните G-1

Содержание, $10^{-4}$ %	Год публикации	Использованный метод	Лаборатория
200	1951	Химический	Британский музей
280	1951	Спектральный	Массачусетский технологический институт
200	1951	»	Мекелейский институт нефтяных ресурсов
190	1951	»	Геологическое управление США, Вашингтон
180	1954	»	Кембриджский университет
130	1954	»	Мак-Мастерский университет
200	1955	»	Геологическое управление США, Денвер
220	1956	Рентгено-флюоресцентный	Королевский университет, Лондон
162	1957	Колориметрический	Гёттингенский университет
200	1957	Флюориметрический	Миннесотский университет
220	1957	Спектральный	Калифорнийский технологический институт
200	1957	»	Геологическое управление США, Индиана
180	1957	»	Йельский университет
190	1958	»	Геологическое управление США, Денвер
213	1958	Рентгено-флюоресцентный	Почвенный отдел организации Британского содружества по научным и промышленным исследованиям Алеланды, Южная Австралия

1960 г.] по другим элементам. В последующее время содержания химических элементов в образце гранита G-1 и образце диабазы W-1 непрерывно уточнялись по данным исследований их состава, выполненных в разных странах. По составу образцов G-1 и W-1, приведенному в работе С. К. Калинина и Э. Е. Файна по материалам Е. С. Кабанова [1965 г.] и М. Флейшера [1965 г.] (табл. 9), можно судить о составе распространенных магматических горных пород (гранита и диабазы), различающихся сочетанием породообразующих минералов и связанных с ними содержаниями редких и рассеянных элементов. Гранит — полнокристаллическая магматическая кислая порода (разделение по содержанию  $\text{SiO}_2$ ), состоящая из калиевого полевого шпата (микроклина и ортоклаза), кислого плагиоклаза (альбита, олигоклаза) и кварца, подчиненного количества одного или нескольких цветных минералов — биотита, мусковита, реже пироксена. Диабаз — полнокристаллическая магматическая основная порода, состоящая из плагиоклаза

Состав стандартных образцов G-1 и W-1

Элемент	Содержание, %		Элемент	Содержание, %	
	G-1	W-1		G-1	W-1
Азот	$8 \cdot 10^{-4}$	0,0014	Натрий	2,46	1,53
Алюминий	7,53	7,94	Неодим	0,0055	0,0017
Барий	0,122	0,018	Никель	$1-2 \cdot 10^{-4}$	0,008
Бериллий	$3 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	Ниобий	0,002	0,001
Бор	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,0017	Олово	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Бром	$0,48 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	Осмий	$0,0001 \cdot 10^{-4}$	$0,0004 \cdot 10^{-4}$
Ванадий	0,0016	0,024	Палладий	$0,001 \cdot 10^{-4}$	$0,02 \cdot 10^{-4}$
Висмут	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,25 \cdot 10^{-4}$	Платина	$0,0082 \cdot 10^{-4}$	$0,0092 \cdot 10^{-4}$
Водород	$0,0043 \cdot 10^{-4}$	$0,0078 \cdot 10^{-4}$	Празеодим	0,0017	0,0004
Вольфрам	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$	Рений	$0,0007 \cdot 10^{-4}$	$0,0007 \cdot 10^{-4}$
Гадолиний	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Родий	$<0,1 \cdot 10^{-4}$	$<0,1 \cdot 10^{-4}$
Галлий	0,0018	0,0016	Ртуть	$0,13 \cdot 10^{-4}$	$0,34 \cdot 10^{-4}$
Гафний	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Рубидий	0,022	0,0022
Германий	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Рутений	$<0,4 \cdot 10^{-4}$	$<0,4 \cdot 10^{-4}$
Гольмий	$0,62 \cdot 10^{-4}$	$0,55 \cdot 10^{-4}$	Самарий	$11 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Диспрозий	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Свинец	0,0049	$8 \cdot 10^{-4}$
Европий	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Селен	$<0,7 \cdot 10^{-4}$	$<0,7 \cdot 10^{-4}$
Железо	1,42	7,9	Сера	0,0175	0,0135
Золото	$0,005 \cdot 10^{-4}$	$0,005 \cdot 10^{-4}$	Серебро	$0,04 \cdot 10^{-4}$	$0,06 \cdot 10^{-4}$
Индий	$0,03 \cdot 10^{-4}$	$0,08 \cdot 10^{-4}$	Скандий	$3 \cdot 10^{-4}$	0,0034
Иод	$<0,05 \cdot 10^{-4}$	$<0,05 \cdot 10^{-4}$	Стронций	0,025	0,018
Иридий	$0,0063 \cdot 10^{-4}$	—	Сурьма	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Иттербий	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Таллий	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-4}$
Иттрий	0,0013	0,0025	Тантал	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$
Кадмий	$0,06 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Теллур	$<0,2 \cdot 10^{-4}$	$<0,2 \cdot 10^{-4}$
Калий	4,5	0,53	Тербий	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
Кальций	1,0	7,9	Титан	0,15	0,64
Кислород	48,63	44,58	Торий	0,0052	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Кобальт	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,005	Тулий	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$
Кремний	33,9	24,6	Уран	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$0,52 \cdot 10^{-4}$
Лантан	0,012	0,002	Фосфор	0,04	0,06
Литий	0,0024	0,0012	Фтор	0,07	0,025
Лютеций	$0,13 \cdot 10^{-4}$	$0,29 \cdot 10^{-4}$	Хлор	0,05	—
Магний	0,24	4,0	Хром	0,0022	0,012
Марганец	0,023	0,132	Церий	0,02	0,0025
Медь	0,0013	0,011	Цезий	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Молибден	$7 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	Цинк	0,0045	0,0082
Мышьяк	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	Цирконий	0,021	0,01
			Эрбий	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$

(полевого шпата натриево-кальциевого ряда), цветных минералов, главным образом авгита, иногда в небольшом количестве присутствует кварц [Геологический словарь, 1960 г.].

В подготовке первых советских образцов состава горных пород следует особо подчеркнуть большую заслугу Г. В. Хитрова с сотрудниками лаборатории спектрального анализа Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР (ИГЕМ) [Хитров В. Г., Кортман Р. В., 1974 г.]. Именно в ИГЕМ проведены измельчение и усреднение большой массы че-

тырех образцов горных пород: гранодиорита («Рыжик»), диабаз (ДИМ-1) и перидотита (ПИМ-1), представляющих собой в общем породы кислого, основного и ультраосновного состава, а также миаскита (МИВ-1) — разновидности нефелинового сиенита, содержащего биотит в качестве главного цветного минерала (щелочная порода). Указанные образцы неоднократно проанализированы на большое число элементов (от полного химического анализа до определения содержания редких и рассеянных элементов) во многих аналитических лабораториях СССР. Многократные определения содержания широкого круга химических элементов в гранодиорите, диабазе, перидотите и миаските статистически обработаны. Содержания химических элементов в образцах неоднократно уточнялись последующими анализами. В конечном итоге по установленным содержаниям химических элементов проанализированные образцы горных пород аттестованы как образцы состава гранодиорита («Рыжик»), диабаз (ДИМ-1), перидотита (ПИМ-1) и миаскита (МИВ-1) и используются в практике спектрального анализа горных пород.

Проведенные сопоставления аттестованных содержаний химических элементов в образцах ИГЕМ с содержанием тех же элементов в образцах гранита G-1, диабаз W-1 и в образцах GM (гранит, ГДР), ТВ (глинистый сланец, ГДР), ВМ (базальт, ГДР) показали полное соответствие пропорциональности интенсивности (почернения) аналитических линий и содержания элемента в сравниваемых стандартах при построении общих градуировочных графиков. Правильность аттестованных данных подтверждается определением содержания химических элементов по градуировочным графикам, полученным по образцам ИГЕМ, в других образцах состава горных пород (США и ГДР) и детально рассматривается ниже. Широкое использование в аналитических лабораториях стандартных образцов ИГЕМ, как и образцов состава гранита G-1 и диабаз W-1, ограничено изготовлением их в сравнительно небольшом количестве.

На 1 января 1984 г. «Каталог стандартных образцов состава минерального сырья» для аналитической службы Министерства геологии СССР содержит перечень образцов состава горных пород, состава руд и продуктов их переработки. В каталоге указаны также стандартные образцы состава минерального сырья, изготовленные странами — членами СЭВ по совместной программе.

1. Образцы, представляющие собой наиболее распространенные магматические и осадочные горные породы:

Номер СО по Госреестру	Стандартный образец состава горных пород (СО)
519—74	Трапп СТ-1А
520—74	Альбитизированный гранит СТ-1А
521—74	Габбро эссекситовое СГД-1А

Номер СО по Госреестру	Стандартный образец состава горных пород (СО)
706—75	Пегматит СО-1Б
707—75	Гранитоид СО-2Б
728—75	Нефелиновый сиенит СНС-1
811—76	Алевролит СА-1
812—76	Аляскитовый гранит СГ-2
813—76	Доломитизированный известняк СИ-1

Указаны образцы с аттестованным содержанием (в среднем для образцов) на 59 компонентов (основные элементы породообразующих минералов и элементы-примеси).

2. Стандартные образцы состава руд и продуктов их переработки, включающие в себя образцы состава марганцевых, хромовых, железных, свинцово-цинковых, медных, молибденовых, полиметаллических, ванадиевых и других редкометалльных руд с аттестованным в них содержанием основных и сопутствующих им других химических элементов.

3. Стандартные образцы состава минерального сырья, изготовленные странами — членами СЭВ, включающие в себя образцы горных пород и руд (всего около 30 образцов) с аттестованным содержанием в них широкого круга основных элементов и элементов-примесей.

В каталоге стандартные образцы систематизированы также по элементам соответственно для горных пород, руд и продуктов их переработки и для стандартных образцов, изготовленных странами — членами СЭВ\*.

Наличие в аналитической лаборатории аттестованных образцов горных пород разного состава дает возможность определять с высокой правильностью содержание химических элементов в анализируемых породах. В табл. 10, например, аттестованное содержание меди в разных горных породах отличается более чем на порядок. При подавлении или учете влияния изменения состава проб на интенсивность (или относительную интенсивность) аналитических линий определяемого элемента спектры образцов горных пород, приведенные в табл. 10, могли бы дать градуировочный график для установления содержания меди в анализируемых пробах горных пород.

Образцы состава используют как непосредственно для построения градуировочных графиков, так и для корректировки (смещения) графиков, полученных по спектрам рабочих стандартов, при определении содержания того или иного элемента в однородных породах. Они позволяют установить систематическую погрешность при определении конкретного элемента, возникаю-

\* Официальным документом, содержащим сведения для применения стандартных образцов, является свидетельство.

Содержание меди в аттестованных образцах состава горных пород (СО)

Номер СО	Тип СО	Содержание, %	Погрешность аттестации, соответствующая доверительной вероятности 95%
813—76	Доломитизированный известняк СИ-1	0,0008	0,0002
520—74	Альбитизированный гранит СГ-1А	0,0031	0,0001
812—76	Аляскитовый гранит СГ-2	0,0032	0,0005
811—76	Алевродит СА-1	0,0041	0,0004
521—74	Габбро эссекситовое СГД-1А	0,0068	0,0007
519—74	Трапп СТ-1А	0,022	0,002

щую за счет несоответствия состава анализируемых и стандартных проб.

В табл. 11 приведены данные аттестованного содержания ванадия в горных породах (для магматических пород от кислого к основному ряду). В такой последовательности изменения состава в горных породах, как известно, увеличивается содержание ванадия. Более высокая концентрация рубидия в стандартах горных пород (табл. 12) в противоположность содержанию меди и ванадия связана с породами кислого состава. Содержание бария (табл. 13) значительно дифференцируется в породах близкого состава — в альбитизированном и аляскитовом гранитах, а также в траппе и габбро эссекситовом. В табл. 14 в качестве примера приведен широкий интервал аттестованных содержаний меди в стандартных образцах горных пород и руд разного состава, изготовленных странами — членами СЭВ.

Сведения о классификации, правила использования и хранения, описание и характеристика стандартных образцов состава,

Таблица 11

Содержание ванадия в аттестованных образцах состава горных пород (СО)

Номер СО	Тип СО	Содержание, %	Погрешность аттестации, соответствующая доверительной вероятности 95%
520—74	Альбитизированный гранит СГ-1А	0,0005	0,0001
813—76	Доломитизированный известняк СИ-1	0,0023	0,0007
812—76	Аляскитовый гранит СГ-2	0,0028	0,0009
811—76	Алевродит СА-1	0,017	0,003
521—74	Габбро эссекситовое СГД-1А	0,024	0,002
519—74	Трапп СТ-1А	0,032	0,002

## Содержание рубидия в аттестованных образцах состава горных пород (СО)

Номер СО	Тип СО	Содержание, %	Погрешность аттестации, соответствующая доверительной вероятности 95%
519—74	Трапп СТ-1А	0,0016	0,0002
521—74	Габбро эссекитовое СГД-1А	0,0073	0,0004
811—76	Алевролит СА-1	0,012	0,002
812—76	Аляскитовый гранит СГ-2	0,015	0,002
520—74	Альбитизированный гранит СГ-1А	0,11	0,01
707—75	Гранитоид СО-2Б	0,16	0,01
706—75	Пегматит СО-1Б	0,31	0,02

используемых при анализе минерального сырья, приведены в «Методических основах исследования химического состава горных пород, руд и минералов» [13].

**Буферные смеси.** При рассмотрении причин, влияющих на изменение относительной интенсивности аналитических линий определяемого элемента и элемента сравнения, указывалось, что буферные добавки в анализируемые и стандартные пробы стабилизируют процесс испарения материала навески из канала угольного электрода и температуру дугового разряда. Данные состава, выбор и применение буферных смесей для определения широкого круга химических элементов в горных породах и рудных материалах подробно рассмотрены С. К. Калининым, Э. Е. Файном [7] и А. К. Русановым [21]. Остановимся лишь на специфике выбора буферных соединений в связи с особенностью определения содержания конкретных химических элементов, снижением порога выявляемых содержаний. Прежде всего следует отметить, что разбавление проб буферными смесями не только стабилизирует условия возбуждения спектров, но и изменяет в нужном направ-

## Содержание бария в аттестованных образцах состава горных пород (СО)

Номер СО	Тип СО	Содержание, %	Погрешность аттестации, соответствующая доверительной вероятности 95%
520—74	Альбитизированный гранит СГ-1А	0,0019	0,0004
519—74	Трапп СТ-1А	0,029	0,006
811—76	Алевролит СА-1	0,10	0,01
521—74	Габбро эссекитовое СГД-1А	0,13	0,02
812—76	Аляскитовый гранит СГ-2	0,19	0,05

Содержание меди в аттестованных образцах состава горных пород и руд,  
изготовленных странами — членами СЭВ

Номер СО	Тип СО	Страна-изготовитель	Содержание, г/т	Погрешность аттестации, соответствующая вероятности 95%
328—76	Магнезит МК	ЧССР	2,5	0,74
327—76	Серпентинит SW	ГДР	7	2,4
326—76	Каолин КК	ЧССР	8,8	1,46
2302—80	Известняк КН	ГДР	10	1,7
3533—82	Полевошпатовый песок FK	ГДР	11	2
2229—80	Гранит GM	ГДР	13	1,0
322—76	Грейзен GпA	ГДР	18	3,2
3540—82	Железная руда Зд	СССР	33	5
2300—80	Базальт BM	ГДР	43	2,5
3535—82	Боксит BaH	ВНР	45	3
2982—81	Огнеупорная глина OgГ	НРБ	46	3
2301—80	Глинистый сланец ТВ	ГДР	49	3,8
2979—81	Флюорит FM	ЧССР	55,8	7,4
2294—80	Нефелиновый сиенит СНС-2	СССР	73	3
2295—80	Габбро GB	НРБ	97	5
3529—82	Монцит MB	НРБ	114	4
3522—82	Углистый сланец TS	ГДР	460	20
2980—81	Вкрапленная медная руда MrA	НРБ	3 610	50
2613—80	Полиметаллическая сульфидная руда SG	ВНР	4 500	100
2028—79	Медно-цинковая сульфидная руда РУС-1	СССР	7 800	200
2029—79	Медно-колчеданная руда с повышенным содержанием мышьяка и сурьмы РУС-2	СССР	30 000	500
323—76	Медная руда CuP1	ПНР	133 300	900

лении скорость и последовательность поступления определяемых элементов в дуговой разряд. Естественно, что при разбавлении любым веществом различия в составе анализируемых проб уменьшаются. Соли щелочных и щелочноземельных элементов натрия, калия, лития, бария, кальция и стронция добавляют для стабилизации температуры разряда. Известно, что соединения щелочных элементов снижают температуру дугового разряда, поэтому в буферную смесь их добавляют в больших количествах для определения содержания элементов с низким потенциалом ионизации (лития, рубидия, цезия и др.). При определении содержания химических элементов с более высоким потенциалом ионизации (свинца, цинка, висмута и др.) в буферную смесь добавляют небольшое количество соединений щелочных и щелочноземельных

элементов, так как для их определения благоприятна более высокая температура разряда [7].

Температура плазмы разряда зависит от ионизационных потенциалов химических элементов, составляющих основу пробы. Самая высокая температура наблюдается в дуговом разряде между чистыми угольными электродами (потенциал ионизации углерода 11,256 эВ). При введении в разряд материала анализируемого вещества температура разряда понижается [7].

Изменение состава буферных смесей позволяет воздействовать на процесс испарения определяемых элементов из канала электрода, избирательно способствуя снижению порога обнаружения интересующих элементов и, наоборот, замедлению поступления в разряд мешающих компонентов пробы. Смеси, содержащие угольный порошок (сильный восстановитель), способствуют быстрому испарению бериллия, алюминия, редкоземельных элементов, стронция и др. Разбавление угольным порошком вольфрамитов ускоряет испарение скандия, но замедляет поступление в разряд вольфрама, так как в присутствии углерода вольфрам образует труднолетучий карбид. Для ускорения испарения, например, германия, применяют вещества, которые переводят его в сульфидную форму, а вольфрам — в летучий хлорид и др. [7]. С целью обеспечения оптимальных условий проведения анализа для конкретных химических элементов можно комбинировать буферные вещества с различным воздействием на процесс испарения анализируемой пробы.

Существенно, что химические соединения, входящие в состав буферных смесей, обладали простыми спектрами, не создавали помех аналитическим линиям определяемых элементов. Они должны быть свободны от примесей определяемых элементов.

Значительное ослабление влияния неконтролируемых факторов на результаты анализа достигается также применением внутренних стандартов, которые в одинаковых количествах (подбранного элемента) вводятся в анализируемые и стандартные пробы. В этом случае содержание интересующих химических элементов устанавливается по относительной интенсивности линий определяемого элемента и элемента сравнения — внутреннего стандарта (относительная интенсивность мало зависит от вариаций в условиях анализа). Требования, предъявляемые к выбору элемента, используемого в качестве внутреннего стандарта, изложены ранее.

Применением буферных смесей избирательно снижают порог обнаружения подлежащих определению конкретных химических элементов. Вместе с обоснованным подбором элемента сравнения буферные смеси способствуют получению воспроизводимости. Соответствием состава стандартных образцов анализируемым пробам обеспечивают правильность определения интересующих элементов. И все же надо всегда учитывать, что введение в любую анализируемую пробу дополнительных химических элементов в виде соединений буферной смеси и вместе с ними элемен-

тов, входящих в них в качестве примесей (загрязнение), а также химических элементов, используемых в качестве внутреннего стандарта (эти элементы тоже могут содержать мешающие примеси), с одной стороны, способствует воспроизводимости и правильности определения содержания конкретных химических элементов, с другой — исключает определение элементов, составляющих буферные смеси и внутренние стандарты. С позиций многоэлементного количественного анализа процедура введения в пробу «посторонних» элементов ограничивает число определяемых химических элементов по одному спектру пробы.

**Градуировочные графики.** С позиции практики метод внутреннего стандарта заключается в том, что в анализируемые пробы горных пород, руд и минералов, а также в применяемые при этом стандартные образцы одинаково вводят элемент (или несколько элементов) сравнения (внутренний стандарт), отсутствующий в пробах и стандартах. Определение содержания каждого интересующего элемента выполняют по относительной интенсивности (почернению) двух спектральных линий, одна из которых принадлежит определяемому элементу, другая — элементу сравнения. Используя зависимость относительной интенсивности линий определяемого элемента от содержания в стандартах, выраженную в форме градуировочного графика, по относительной интенсивности соответствующих линий в спектре пробы устанавливают содержание определяемого элемента.

При построении градуировочного графика следует учитывать, что значения измеряемых содержаний должны находиться внутри интервала, охватываемого стандартами. При выборе числа стандартов исходят из того, что интерполирующая кривая между точками должна отражать истинную закономерность графика. Точность интерпретации возрастает по мере увеличения числа известных значений функции (стандартов). Применение же большого числа стандартов связано с увеличением трудоемкости анализа. Интервал концентраций, охватываемый одним графиком, определяется обычно областью нормальных почернений фотоэмульсии. Применение градуировочного графика в области нелинейной зависимости («недодержек» или «передержек») диктуется производственной необходимостью. В среднем интервал составляет один-два порядка изменения концентрации элемента в стандартах. Для анализа проб минерального комплекса наиболее удобным считается интервал концентраций в стандартных образцах, соответствующий соотношению 1 : 3 : 10.

Градуировочный (аналитический) график должен охватывать большой интервал концентраций. Для построения графиков лучше применять логарифмический масштаб. Зависимость интенсивности аналитической линии от концентрации в логарифмическом масштабе описывается прямой  $\lg I = b \lg C + a$ . Известно, что почернение фотопластинок в области нормальных почернений зависит от  $\lg I$ , а это дает возможность по оси координат графика вместо  $\lg I$  откладывать измеряемое значение почернения  $S$ , со-

храня при этом его прямолинейность. Обычно для графика применяют пять-шесть стандартов и более. Если график, построенный в логарифмическом масштабе, прямолинеен, то целесообразно, чтобы содержания в стандартах эталонируемого элемента составляли геометрическую прогрессию, тогда точки на графике будут равноотстоящими друг от друга, что обеспечит наибольшую

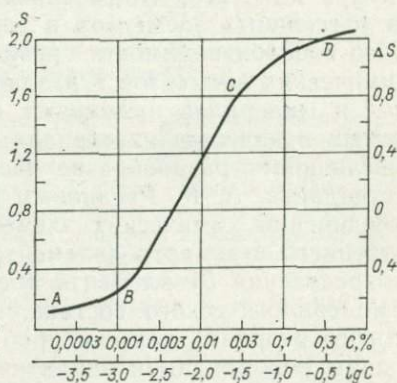


Рис. 20. Схема построения градуировочного графика [21].

точность построения графика при заданном числе стандартов [4]. Для построения графика при выполнении анализа с применением линии сравнения удобна система координат  $\lg(I_{np}/I_{cp})$ ,  $\lg C$  или в области нормальных почернений  $\Delta S$ ,  $\lg C$ , где  $\Delta S$  — разность почернений линии определяемого элемента и линии элемента сравнения в спектре анализируемой пробы.

На рис. 20 (по А. К. Русанову [21]) показан ход градуировочных кривых зависимости  $S=f(\lg C)$  и  $\Delta S=f(\lg C)$  в области нормального почернения BC. При высокой концентрации определяемых элементов графики непрямолинейны, так как почернение находится в области передержек фотоэмульсии, они также непрямолинейны и в области недодержек. Искривление графика при фотографических методах в области малых концентраций обусловлено переходом в область недодержек фотопластинки. В этом случае, как известно, спрямление графика может быть достигнуто переходом от почернений к логарифмам интенсивности спектральных линий с использованием характеристической кривой фотопластинки. Основа способа перехода от почернений к интенсивности линий заключается в получении на фотопластинке с помощью ступенчатого ослабителя марок почернения и построения по ним характеристической кривой. В качестве марок почернения используют также линии спектра элемента с установленным соотношением интенсивностей линий [4, 19].

Метод внутреннего стандарта применяется в аналитических лабораториях разного профиля. Приемы количественного анализа горных пород, руд и минералов отличаются многообразием. Это связано главным образом с различными свойствами определяемых химических элементов, а отсюда и с применением разнообраз-

разных способов и приемов получения спектра анализируемых проб. Большое разнообразие методов с применением внутреннего стандарта обусловлено также использованием широкого класса химических соединений, применяемых в качестве буферных смесей. Их назначение, как известно, создать не только стабильность условий возбуждения спектра, но и благоприятные условия получения спектра для того, чтобы снизить порог обнаружения ряда редких и рассеянных элементов в горных породах и минералах.

С целью воспроизводимости результатов определения содержания химических элементов в различных по составу пробах горных пород и минералов применяют соединения ряда элементов, используемых в качестве внутренних стандартов, что еще многократно увеличивает разнообразие частных приемов метода внутреннего стандарта. А. К. Русановым [21] приведены различные формы соединений химических элементов, используемых в качестве внутреннего стандарта (элемента сравнения) для количественного определения 51 элемента (без редких земель) в пробах разного минералогического состава, описаны условия испарения (для дугового разряда) навески проб горных пород, руд и минералов и даны рекомендации аналитического плана для определения содержания 75 химических элементов. Для ряда рудных, редких и рассеянных элементов в горных породах и минералах (рудах) рассмотрены техническое обеспечение, ход анализа и метрологическая характеристика определения содержания каждого элемента методом внутреннего стандарта.

С. К. Калинин и Э. Е. Файном [6, 7] описано количественное определение в горных породах и минералах элементов группы железа, платиноидов, редкоземельных, ряда рудных и редких элементов, щелочных, щелочноземельных и др. Подробно изложены основы выбора буферной смеси и элемента сравнения для снижения порога чувствительности и правильности определения содержания индивидуальных определений химических элементов методом внутреннего стандарта. Обращено внимание на аналитические возможности применения спектрографов большой дисперсии, в частности для анализа проб сложного состава, измерение интенсивности аналитических линий в многолинейчатом спектре пробы, снижение порога обнаружения низких содержаний элементов за счет выгодного соотношения интенсивности линий и фона в спектре большой дисперсии. Приведены оригинальные методы определения редких элементов в минералах и горных породах, например рения в молибдените или низких содержаний вольфрама и осмия в горных породах.

Я. Д. Райхбаум и др. [42] описали количественное определение методом внутреннего стандарта 30 элементов-примесей в горных породах и минералах: непосредственное и спектрохимическое определение редких элементов в породах и минералах, редкоземельных элементов в карбонатных и магматических породах, в аксессуарных и других минералах, анализ продуктов концентрирования.

Изложение метода внутреннего стандарта для определения содержания химических элементов в разнообразных горных породах и минералах приведено в ряде других работ, посвященных применению аналитических методов в геологии и геохимии [9, 40; Спектральный анализ. . ., 1967 г. и др.].

Ниже приведены примеры определения содержания отдельных элементов с применением внутреннего стандарта.

#### Определение содержания свинца, цинка, олова и таллия в горных породах

Близость свойств свинца, цинка, олова и таллия, особенно сравнительно высокая упругость их паров, позволяет применять методику, рассчитанную на одновременное определение этих элементов [42]. Методика, предназначенная для одновременного определения свинца, цинка, олова и таллия в горных породах, основана на испарении навески пробы из канала электрода дугового разряда постоянного тока. Рекомендуется применять спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм, ширина щели 20—25 мкм при трехлинзовой системе освещения. Ток постоянный, сила тока 10 А, экспозиция 80 с, дуговой промежуток 4 мм. Размеры электрода, мм: глубина канала — 5, внутренний диаметр 3,5,

Таблица 15

#### Аналитические линии

Линия, Å	Энергия возбуждения, эВ	Интервал концентраций, %	Мешающий элемент	
			Линия, Å	Концентрация, %
Pb 2833,07	4,40	$2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	Ta 2873,36	3
Pb 2873,32	5,60	$1 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-1}$	Cr 2873,48	3
Zn 3345,02	7,78	$1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$	Mn 3345,35	1
Zn 3345,57	7,78	$3 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-1}$	Ca 3344,5	5
Sn 3175,05	4,33	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	Cr 3345,37 Mo 3345,56 Fe 3175,44	1 0,1 10
Sn 3044,12	4,30	$1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$	Cr 3034,19	0,1
Sn 2839,99	4,80	—	W 3034,20 Cr 2840,01 Mn 2840,00 Mo 2429,41	0,1 1 1 3
Sn 2429,50	5,50	$1 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-1}$		
Tl 2767,87	4,40	—		—
Tl 5350,46	3,30	—	Ca 5349,4 Ti 5351,00	1 1
Sb 2877,92	5,36	—	Внутренний стандарт	—

толщина стенок — 0,7—0,75. Для уменьшения выброса навески из канала в нижней части электрода делается поперечное отверстие диаметром 1 мм.

Стандарты для определения содержания свинца, цинка, олова и таллия готовят на основе гранита и карбонатной породы путем введения в них дозированных количеств оксидов свинца, цинка, олова и таллия. Из головного стандарта с содержанием 1 % указанных элементов последовательным трехкратным разбавлением готовят стандарты в интервале содержаний 0,0001—0,1 %.

Стандарты и анализируемые пробы горных пород для анализа смешивают по массе с буферной смесью (1:1), состоящей из равных частей графитового порошка, оксида алюминия и 0,2 %  $Sb_2S_3$ . Сурьма — внутренний стандарт.

Градуировочные графики строят в координатах  $\lg(I_x/I_c)$ ,  $\lg C$ , где  $I_x$  и  $I_c$  — интенсивности линий соответственно в спектре пробы определяемого элемента и внутреннего стандарта. Аналитические линии приведены в табл. 15.

При сопоставлении результатов спектрального анализа с химическими данными установлено, что в области концентраций 0,002—0,03 % относительное расхождение не превышает 15—20 %. Систематические расхождения незначимы.

### Определение содержания рения в продуктах обогащения молибденом и в молибдените

Малые содержания рения рекомендуется определять с применением спектрографов большой дисперсии, так как только в спектре большой дисперсии можно освободиться от большинства наложений на линии рения и снизить порог его обнаружения. При фотографировании спектра пробы, содержащей рений, полученного спектрографом ДФС-3(13), проявляется сверхтонкая структура линий рения. Линии рения 3460,465 и 3464,726 Å имеют сложную структуру, состоят из шести компонент. Начиная с дисперсии 2 Å/мм, линии рения в спектре расщепляются на компоненты. Линии мешающих элементов не расщепляются, поэтому отделяются от линий рения или накладываются только на отдельные компоненты, что видно из приведенной ниже схемы [6, 7].

		Mo 3460,226 (~0,3 %)
Re	3460,360	Mn 3460,328 (~0,03 %)
	3460,430	Cr 3460,430 (~0,01 %)
	3460,488	
	3460,532	
	3460,562	
	3460,583	Mo 3460,62 (~1 %)
		Mo 3460,784 (~0,01 %)

Мешающая линия марганца накладывается только на первую компоненту линии рения, линия хрома — на вторую компоненту. Линии молибдена 3460,226 и 3460,784 Å отделяются от линии рения. Это дает возможность определять рений в продуктах, обогащенных молибденом без его отделения.

Для определения содержания рения пробы и стандарты разбавляют оксидом свинца в отношении 1:4. Оксид свинца в канале электрода при нагреве разлагается с выделением кислорода, а это приводит к окислению рения и способствует его испарению. Большие количества свинца понижают температуру расплава (задерживается испарение железа, марганца, меди, стронция и др.), создаются благоприятные условия для определения рения. Линией сравнения служит линия кадмия 3467,656 Å. Кадмий вводится в оксид свинца в количестве 0,04 % CdS.

Для определения содержания рения в молибденитах используют следующую буферную смесь: 45 %  $Fe_2O_3$ +54 %  $PbO$ +1 %  $KCl$ . Оксид железа улучшает испарение рения и задерживает поступление в разряд молибдена. Лучшее соотношение интенсивности линии рения к фону достигается при десятикратном разбавлении молибденитов буферной смесью. Стандарты готовят введением сульфида рения в «пустую» пробу, близкую по составу анализируемому, или разбавлением «богатой» пробы. Спектр возбуждают в дуговом разряде постоянного тока при силе 10 А. Пробу помещают в канал нижнего положительного электрода диаметром 4,5 мм, глубиной 3,5 мм. Экспозиция 30 с.

В спектрах, полученных приборами с дисперсией 2; 1; 0,5 Å/мм, фотометрируют наиболее сильные компоненты аналитической линии рения 3460,360 и линию кадмия 3467,656 Å. При дисперсии 4 Å/мм и ниже линию рения фотометрируют по всей ширине. Градуировочный график строят в координатах  $lg(I_{Re}/I_{Ca})$ ,  $lg C$ .

Практическое использование рассмотренной методики для определения содержания рения в молибденитах с применением спектрографа ДФС-13 (дисперсия 2 Å/мм) при дуговом разряде переменного тока не снижает эффективности анализа.

### Определение содержания стронция и бария в горных породах

Анализируемую пробу горной породы испаряют в дуговом разряде переменного тока в смеси с углекислым кальцием и угольным порошком. В спектре проб и стандартов измеряют разность почернений линий стронция, бария и хрома (внутреннего стандарта; табл. 16) [21].

Таблица 16

Аналитические линии стронция и бария

Аналитические линии, Å	Интервалы определяемых содержаний, %	Мешающие элементы	
		Линия, Å	Содержание, %
Sr I 4607,34	0,003—0,2	—	—
Ba II 4554,04	0,003—0,02	—	—
Ba II 4934,09	0,003—0,5	Co 4934,06	5
Cr I 4626,19	Линия сравнения	—	—

### Аппаратура, источник возбуждения и способ получения спектра

Спектрограф	ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм, дисперсия 6 Å/мм
Источник возбуждения спектра	Дуговой разряд переменного тока: 220 В, 15 А.
Электроды угольные (нижний, верхний)	Диаметр электрода 3, диаметр канала 1,5, глубина канала 8, длина проточенной части 12 мм
Расстояние между электродами, мм	2
Продолжительность испарения	До полного испарения навески (~3 мин)
Фотопластинки	«Микро», чувствительность 22 ед. ГОСТ

В стандартные образцы стронций и барий введены в форме углекислых солей.

*Ход анализа.* Навеску анализируемой пробы 0,02 г смешивают с 0,04 г углекислого кальция, 0,36 г буферной смеси (угольный порошок, 10 % углекислого натрия и 1,5 % оксида хрома). Растертую смесь по объему помещают в каналы угольных электродов. Спектр пробы и стандартов фотографируют через трехступенчатый ослабитель, фотометрируют линии в области нормальных почернений. Содержание стронция и бария определяют по графической зависимости разности почернения аналитических линий стронция и хрома, бария и хрома от их содержания в стандартах.

*Воспроизводимость и правильность анализа.* Воспроизводимость однократного определения содержания стронция и бария в магматических и карбонатных породах, кальцитах (относительная стандартная погрешность) составляет 8—11 %.

От разбавления анализируемых проб 1:1 оксидами железа, алюминия, магния не возникает систематической погрешности.

\* \*

\*

Из основных положений метода внутреннего стандарта следует, что способ применим с большей эффективностью для определения содержания отдельных химических элементов или группы элементов, близких по химическим свойствам. Это обусловлено прежде всего подбором элемента сравнения, соответствующего по условиям испарения и возбуждению спектра определяемым элементам. Буферные смеси, способствуя стабильности разряда, создают наиболее благоприятные условия для получения спектра определяемого элемента и ослабления интенсивности линий мешающих элементов. В результате достигается снижение порога обнаружения определяемого элемента. Это наглядно видно на примере определения содержания рения в молибденсодержащих пробах.

Сходство свойств отдельных химических элементов позволяет применить методы спектрального анализа, рассчитанные на их одновременное определение, как видно из рассмотренных выше примеров определения цинка, свинца, олова и таллия в горных породах. Однако следует иметь в виду, что при совместном определении группы химических элементов всегда существует в той или иной степени вероятность ухудшения порога их обнаружения и других метрологических характеристик анализа по сравнению с определением только одного элемента. Так, в рассмотренном примере присутствие в анализируемых пробах горных пород и минералов щелочных элементов и применение буферных смесей с соединениями щелочных элементов создают благоприятные условия для возбуждения спектра олова, свинца, таллия, одновременно снижая интенсивность линий цинка в спектре пробы. В результате условия для определения содержания цинка становятся далеко не оптимальными [42].

Таким образом, количественные определения химических элементов в горных породах и минералах, основанные на применении метода внутреннего стандарта, отличаются большим разнообразием частных методик анализа в зависимости от состава анализируемых проб и свойств определяемых элементов. При не-

обходимости могут быть достигнуты высокая воспроизводимость и низкий порог обнаружения отдельных элементов. С позиции многоэлементного анализа оптимальное определение ряда химических элементов по одному спектру пробы ограничивается необходимостью применения нескольких элементов сравнения и подбором разнотипных буферных соединений для определения содержания элементов с разными химическими свойствами. Сходство свойств ряда химических элементов упрощает требования для одновременного определения их содержания по спектру пробы. Примером тому одновременное определение редкоземельных элементов в горных породах, минералах и в обогащенных препаратах с применением одного-двух элементов сравнения. Подробное описание количественного определения редкоземельных элементов в пробах различного состава приведено в работах С. К. Калинина, А. К. Русанова, Я. Д. Райхбаума [7, 21, 42 и др.].

Для аналитической практики целесообразно одновременное определение содержания не только элементов, близких по химическим свойствам, как это делается при определении содержания редкоземельных, щелочных и других элементов, но и элементов, которые по условиям концентрирования, миграционной способности и другим физико-химическим особенностям являются антиподами. При этом не всегда требуется получение минимального порога обнаружения для одних элементов или лучшей воспроизводимости для других. В этом случае применяют элемент сравнения, удовлетворяющий определения в среднем, хотя и не одинаково, для всех элементов, но позволяющий установить содержание интересующих химических элементов по одному спектру пробы. В качестве элемента сравнения часто используют палладий, вводимый в пробу в форме  $\text{PdCl}_2$ , вероятность нахождения которого в большинстве анализируемых проб мала. Обычно палладий применяют для определения элементов средней летучести (например, элементов группы железа в горных породах). Выбор палладия в качестве элемента сравнения для количественного определения элементов группы  $\text{Fe}(\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})$  в горных породах (обоснование, условия получения спектра) подробно рассмотрен Я. Д. Райхбаумом с соавторами [42]. Ими указано также, что из-за производственной необходимости при анализе минералов одновременно с элементами группы железа определяются и некоторые другие как легколетучие, так и труднолетучие элементы. В этом случае подготовка пробы, буферная смесь и элемент сравнения сохраняются, но меняются характер испарения пробы и условия возбуждения спектра. Характеристика воспроизводимости одновременного определения ванадия, хрома, кобальта и никеля приведена в табл. 17.

Отсутствие значительной систематической погрешности при определении содержания элементов группы железа указанным способом анализа установлено при аттестации стандартных образцов, изготовленных Сибирским филиалом Всесоюзного научно-

Коэффициент вариации V, %

Элемент	Из многократного определения элемента в одной пробе	По контрольным анализам				Интервал определяемых содержаний, %
		1971 г.	1972 г.	1973 г.	Среднее	
V	18,0	18,0	19,1	15,2	17,5	0,0001—0,1
Cr	18,0	18,3	20,4	16,2	18,3	0,0001—1,0
Co	13,6	7,9	14,5	13,0	11,8	0,0001—0,03
Ni	13,0	12,7	14,4	14,7	13,9	0,0001—1,0

исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ).

При использовании устройства Столлвуда (Stallwood air-jet) [40] для стабилизации дугового разряда (разряд, помещенный в кварцевый цилиндр, обдувается потоком воздуха) разработана методика с применением палладия в качестве внутреннего стандарта, что позволяет определять содержания 18 химических элементов. Значение стандартного отклонения при анализе из трех параллельных определений колеблется от 6 % для титана до 19 % для бора (интервал содержаний от 0,0001 до 0,1 %). В табл. 18

Таблица 18

Определение содержания химических элементов в стандартных образцах состава — граните G-1 и диабазе W-1 (стабилизация дугового разряда по Столлвуду, элемент сравнения — палладий), ppm [40]

Гранит G-1					Диабаз W-1							
Ti (A)	Ti (B)	Cu	Zr	Mn	Cr	V	Ni	Co	Mn	Sc	Sr	Ba
2000	1700	6,3	155	340	88	110	55	35	1000	13,5	130	95
1350	1100	11,5	135	260	78	110	48	32	1000	11,5	125	84
1450	1200	15,5	150	280	82	125	56	37	1200	14,5	145	110
1350	1250	11	150	270	98	200	54	33	1200	15	150	130
1600	1300	6,2	105	250	110	150	60	38	1300	15,5	170	140
1550	1300	9,8	155	360	84	145	52	33	1050	16,5	130	155
1500	1350	12	160	330	130	96	56	39	1250	21	170	125
1600	1300	7,5	150	330	130	96	55	38	1300	22	180	125
—	—	—	—	—	115	96	53	36	1250	20	160	120

Среднее

1500 | 1300 | 9,5 | 145 | 300 | 100 | 120 | 54 | 35 | 1200 | 17 | 150 | 120

Коэффициент вариации двукратного определения V, %

7,5 | 5,9 | 15 | 14 | 8,5 | 14 | 12 | 8,4 | 9 | 10 | 11 | 13 | 13

Примечание. ppm=0,0001 %. Определение титана выполнено по двум линиям: А и В.

приведены результаты определения содержания ряда элементов в стандартных образцах: граните G-1 и диабазе W-1.

В производственной практике анализа горных пород и минералов для одновременного определения химических элементов, близких по свойствам, в качестве элемента сравнения применяют и другие малораспространенные (в анализируемых пробах) элементы — индий, германий, кобальт и др. С целью увеличения числа одновременного количественного определения химических элементов по спектру пробы иногда применяют не один элемент сравнения [21].

### Метод внешнего стандарта

Исследование состава горных пород, минералов и руд, как это следует из результатов применения аналитических методов в геологии и геохимии, осложняется разнообразием состава и структуры, в ряде случаев малым количеством исходного вещества и другими неблагоприятными факторами. В связи с этим установившаяся схема определения содержания конкретного элемента в порошковых пробах вообще и в горных породах и минералах в частности включает в себя, как это показано ранее, введение в навеску пробы элемента сравнения (внутреннего стандарта) и установление содержания по относительной интенсивности (почернению) аналитических линий определяемого элемента и элемента сравнения. Выше отмечалось, что при реализации метода внутреннего стандарта должны соблюдаться вполне определенные требования, предъявляемые к аналитическим линиям определяемого элемента и элемента сравнения, конкретные требования и к самим элементам. Как известно, наилучшие результаты по точности определения получаются, если исследуемый элемент и элемент сравнения близки по физико-химическим свойствам. Так, например, лучшие данные о содержании цинка в анализируемых пробах получаются, если в качестве элемента сравнения вводится кадмий, для меди — серебро, для свинца — висмут, а для циркония — гафний и др. Еще лучше количественные данные могут быть получены при использовании в качестве внутреннего стандарта изотопа определяемого элемента (например, определение содержания урана в рудах [21]).

Введение внутреннего стандарта в навеску анализируемых проб связано с определенными затратами труда. Введенный в пробу элемент может быть неравномерно распределен, мешать определению других элементов. При этом, естественно, исключается определение элемента, который вводится в пробу. В некоторые многокомпонентные пробы просто не представляется возможным ввести нужный элемент сравнения, который отсутствовал бы в анализируемом материале. Это ограничивает производительность количественного спектрального анализа порошковых проб, особенно при определении содержания в одной пробе двух и более элементов. В то же время одновременное количественное

определение химических элементов по одному спектру пробы представляет интерес с экономической точки зрения. При этом кроме повышения производительности анализа точнее устанавливается количественное соотношение определяемых элементов в пробе. Это важно получить в пробах, данные анализа которых используются для геохимической характеристики горных пород, окислительных изменений, для изучения миграционной способности химических элементов в развитии геологических процессов.

Исключение внутреннего стандарта из схемы анализа или замена его более экономичным приемом определения концентрации элемента в пробе по относительной интенсивности аналитических линий в спектре может быть одним из средств повышения производительности многоэлементного количественного спектрального анализа горных пород, минералов и руд.

Отказаться от принципа сравнения измеренных величин относительно стандартных значений нерационально, так как это соответствует выполнению анализа по «абсолютным» почернениям линий, что связано с потерей точности. Средством повышения производительности анализа по относительной интенсивности (почернению) спектральных линий может быть внешний (промежуточный) стандарт, так как внутренний стандарт чаще удовлетворяет определению только конкретного элемента, что вызывает необходимость введения дополнительного стандарта или полного повторения анализа для определения других элементов.

Схема анализа может быть иной, более экономичной, если в процессе одной экспозиции фиксировать спектр исследуемой и какой-либо постоянной стандартной пробы в одинаковых или близких условиях возбуждения. В этом случае интенсивность (почернение) линий определяемых элементов в спектре анализируемой пробы сравнивается с интенсивностью (почернением) тех же линий в спектре пробы сравнения. С позиции физики проба сравнения представляет собой внешний стандарт, так как с линиями ее спектра сравнивают соответствующие линии в спектре анализируемой пробы. Тем самым проба сравнения связывает через относительную интенсивность линий содержание определяемых элементов с содержанием их в стандартных образцах, выполняя роль промежуточного стандарта или роль посредника. Спектр такой пробы, фотографируемый одновременно с синхронно возбуждаемым спектром анализируемой пробы, при количественном анализе служит спектром сравнения [36]. В металлургии подобным примером может быть использование спектра свечения у электродов при большом разрядном промежутке, где сравнивается интенсивность линии анализируемого элемента в пробе с интенсивностью той же линии элемента, входящего в состав подставного электрода [Paksy L., 1961 г.].

Т. Тёрёк и др. [31] обращают внимание на отличительные аналитические возможности метода внешнего (промежуточного) стандарта при анализе сталей и подчеркивают, что использование источника света с низкой энергией возбуждения (искра Тесла,

искра Файснера с малой емкостью) позволяет разделять в пространстве свечение у обоих электродов. И «если излучение от паров анализируемой пробы и от паров противоэлектрода регистрировать в отдельные спектры, то измерение интенсивности в этих спектрах одной и той же линии определяемого элемента эквивалентно измерению идеальной аналитической пары линий». Так,

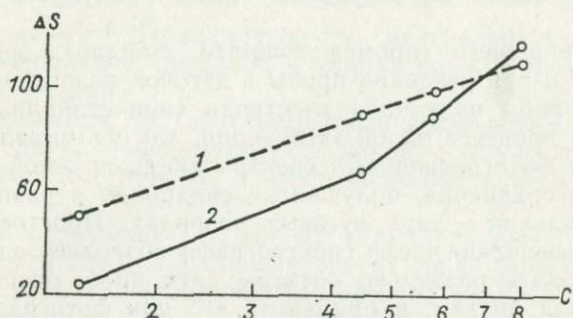


Рис. 21. Градуировочный график для определения содержания алюминия для пары линий Al 3082,16 — Al 3082,16 Å, построенный по методу внешнего (промежуточного) стандарта (1), и обычный аналитический график для пары линий Al 3082,16 — Fe 3083,74 Å, построенный по методу внутреннего стандарта (2) [31].

например, если спектры сталей с различным содержанием алюминия возбуждать в искровом режиме с противоэлектродом из алюминия, то разность почернений одной и той же линии алюминия в обоих спектрах будет прямо пропорциональна значению логарифма содержания алюминия в анализируемой пробе [31]. В этом случае получают линейный градуировочный график. В то же время разность почернений аналитической пары линий (алюминий — железо), измеренных в одном и том же спектре (в методе внутреннего стандарта), дает нелинейный график (рис. 21). Очевидно, что материал противоэлектрода, который использован в качестве внешнего (промежуточного) стандарта, будет удовлетворять требованиям, предъявляемым к идеальному элементу сравнения, свободному от взаимного влияния элементов в том случае, если близки условия испарения противоэлектрода и пробы. Следовательно, в качестве противоэлектрода желательно использовать материал, идентичный по составу с анализируемой пробой.

Последовательная регистрация спектров свечения обоих электродов в различные периоды установившегося процесса обыскривания не вносит большой погрешности (коэффициент вариации 5—8%), если время экспозиции одинаково. Рассмотренный вариант метода внешнего стандарта становится точнее и проще, если спектры разделенных в пространстве областей свечения (паров) каждого электрода фотографируют одновременно с помощью специального устройства (подобно диафрагме для отдельной ре-

гистрации спектра), то эти спектры полностью разделяются вдоль высоты щели спектрографа. Хорошие аналитические результаты получены с применением искры Тесла при возбуждении спектра образцов высоколегированной стали (с их плоской поверхности) с остроконечным стальным электродом и межэлектродным промежутком 4 мм. Значительные отличия состава стального электрода проявились в малом параллельном сдвиге градуировочного графика [31].

Принцип внешнего (промежуточного) стандарта можно применять также и при введении пробы в дуговой разряд испарением порошковой пробы из канала электрода (при стабилизации разряда), если в процессе одной экспозиции, как упоминалось выше, одновременно фотографировать спектр анализируемой пробы и спектр пробы сравнения, получаемые синхронно в разных источниках возбуждения — двух дуговых разрядах. Простое дополнение к схеме освещения щели спектрографа позволяет одновременно регистрировать раздельно спектры двух проб, располагая их встык один под другим, и применить это для фотографирования спектра каждой анализируемой пробы одновременно со спектром одной и той же пробы сравнения. Аналогично со спектром этой же пробы сравнения можно синхронно фиксировать и спектры стандартных образцов, что позволяет получить градуировочные графики для определения содержания ряда элементов по относительной интенсивности (почернению) соответствующих линий в спектре сравниваемых проб. При этом получение спектров стандартных (градуировочных) образцов может быть раздельным по времени с получением спектров анализируемых проб, так как одна и та же линия в спектре «постоянной» (одной и той же) пробы сравнения служит мерой сравниваемых линий в спектре анализируемой и стандартной проб (согласно известному правилу, что если две величины порознь равны третьей, то они равны и между собой). Из сказанного следует, что способ синхронного фотографирования спектров дает схему многоэлементного анализа по одному спектру пробы, где количественные определения каждого элемента имеют одинаковую принципиальную основу и выполнение анализа возможно без сопровождающих стандартов, т. е. спектры стандартных и анализируемых проб можно получать на отдельных пластинках независимо от разделяющего их интервала времени.

Применение внешнего стандарта осуществляется весьма просто и возможно для любого приема введения пробы в дуговой или искровой разряд. Д. М. Гершман [1970 г.] в обсуждении первых аналитических результатов предложение об использовании внешнего стандарта рассматривает как новую и бесспорно интересную модификацию количественного спектрального анализа. При общем сравнении методов внутреннего и внешнего стандарта Д. М. Гершман отмечает, что единственным параметром для оценки содержания определяемого элемента в таких переменных по составу пробах, как горные породы и минералы, может быть относительная интенсивность (почернение) аналитической линии определя-

мого элемента и линии сравнения, или фон. Вопрос точности количественного анализа сводится к подбору близкой гомологичности. По установившимся представлениям, подчеркивает Д. М. Гершман, для удовлетворения гомологичности двух линий, что отмечалось также в общем виде при рассмотрении метода внутреннего стандарта, предъявляются следующие основные требования.

*А. К линиям.* 1. Принадлежность нейтральным атомам или ионам. 2. Небольшое различие в длинах волн. 3. Близость потенциалов возбуждения.

*Б. К элементам.* 4. Идентичные физические и химические свойства, и в первую очередь упругость паров — летучесть соединений, образующихся в источнике. 5. Небольшое различие в потенциалах ионизации.

При использовании внутреннего стандарта все перечисленные факторы в той или иной степени вносят свою долю в общую погрешность анализа. Традиционные приемы разработки количественных методик анализа в конечном итоге сводятся к выбору в качестве внутренних стандартов элементов и линий, как можно лучше удовлетворяющих этим требованиям. Однако в силу многих причин это удается не всегда успешно.

При использовании метода внешнего стандарта требования, относящиеся к гомологичности линий, полностью отпадают, так как в сравниваемых спектрах должны использоваться одни и те же линии одного и того же элемента. Отпадает также и различие линий в потенциалах ионизации.

Особенно важно поддерживать идентичные условия испарения материала проб и возбуждения спектров в обоих дуговых (искровых) разрядах. При реализации метода внешнего стандарта для многокомпонентного анализа стремятся к оптимальному удовлетворению этих требований для элементов различной летучести. Принимаемые меры для стабилизации разряда и поддержания условий испарения проб позволяют получать хорошую воспроизводимость анализа, удовлетворяющую требованиям количественного анализа [13].

В методе внешнего стандарта реально получение объективной оценки влияния минералогического и валового состава разнообразных проб по измерению фикс-пар в спектре стандарта (пробе сравнения) и в спектре анализируемой пробы [Гершман Д. М., 1970 г.].

# МЕТОДИКА И ТЕХНИКА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА

## Глава 4. ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА

### ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА

Техническое решение схемы анализа внешнего стандарта состоит в том, что прежде всего нужно одновременно и раздельно получить два спектра, один под другим, от двух источников света, разделенных в пространстве. Для этого, как и обычно при фотографировании любого спектра пробы, используют осветительную оптику щели спектрографа, особенность которой заключается в том, что изображение светового отверстия ахроматического конденсора (первого со стороны источника) проецируется на щель прибора и, согласно назначению ахроматической оптики, равномерно освещает ее по высоте. Если перекрыть часть светового потока, который падает на первый конденсор (световой поток можно перекрыть и после выхода из конденсора), то щель спектрографа будет освещена только падающим (прошедшим) на конденсор пучком света. Поэтому, освещая, например, половину конденсора поворотным зеркалом, свет от источника попадает на половину щели спектрографа. Следовательно, и от второго источника можно получить спектр, освещая аналогично другую половину щели. При одновременном освещении разных частей конденсора от двух источников света спектрограф регистрирует два различных спектра.

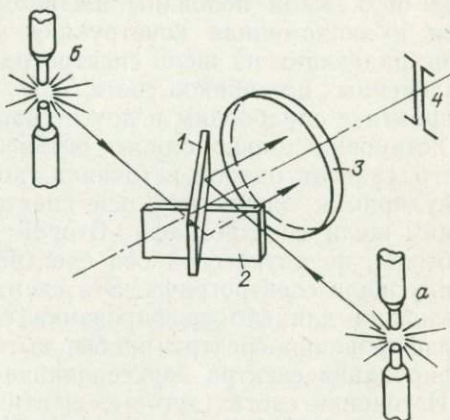
Раздельное освещение смежных участков щели спектрографа от функционирующих двух дуговых или искровых разрядов поясняется рис. 22. Свет от дугового разряда между электродами с анализируемой пробой *a* и с пробой сравнения *б* при помощи поворотных зеркал *1*, *2* одновременно попадает на разные участки входной щели *4* спектрографа (посредством раздельного освещения ее от разных источников света верхней и нижней половиной ахроматического конденсора *3*)\*. Перед первым осветительным конденсором целесообразно поставить алюминированное зеркало (соизмеримое с диаметром конденсора) под углом  $45^\circ$  к оптиче-

\* Ахроматический конденсор (рис. 23) представляет собой сложный оптический элемент, состоящий из двух кварцевых и двух флюоритовых линз различной конфигурации. Разборка конденсора не допустима. Исключено и применение спирта для протирки наружной поверхности линз.

ской оси спектрографа, так чтобы его верхняя кромка (срез) находилась на уровне центра конденсора. Источник света располагают перпендикулярно к оптической оси спектрографа и под углом  $45^\circ$  относительно зеркала на фокусном расстоянии от конденсора

Рис. 22. Схема одновременного освещения верхней и нижней половины ахроматического конденсора от двух пространственно разделенных источников света (соответственно раздельное освещение примыкающих друг к другу участков щели спектрографа).

1, 2 — алюминированные поворотные зеркала; 3 — ахроматический конденсор; 4 — входная щель спектрографа; дуговой разряд между электродами: а — с анализируемой пробой, б — с пробой сравнения.



до источника. Точное положение источника определяют его подвижкой по вертикали и горизонтали, наблюдая изображение раскаленных электродов или пятно разряда на диафрагме промежуточного конденсора. Второй источник света располагают симметрично первому по другую сторону оптической оси спектрографа.

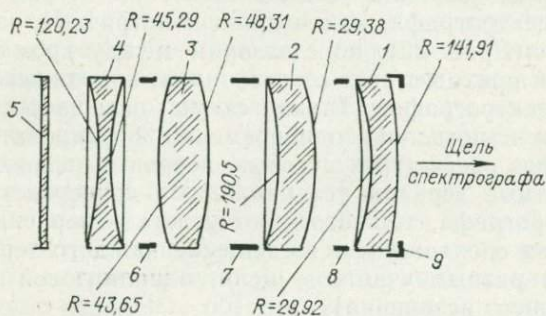


Рис. 23. Схема сборки ахроматического конденсора ( $f=96$ ) к спектрографу СТЭ-1.

1—4 — линзы; 1, 4 — кварцевые; 2, 3 — флюоритовые; 5 — защитная пластинка (кварц); 6, 8 — прокладки (кольца) 0,5 мм; 7 — кольцо 1,5 мм; 9 — бортик оправы.

Второе поворотное зеркало устанавливают выше и перпендикулярно к первому зеркалу. Кромки (срезы) зеркал соприкасаются на уровне центра конденсора. Правильное положение второго источника света также контролируется по изображению электродов или пятна разряда на экране промежуточного конденсора. При одновременном освещении зеркал от двух дуговых разрядов на

диафрагме промежуточного конденсора видно изображение двух нижних и двух верхних (раскаленных) электродов. При правильной их установке (относительно оптической оси спектрографа) изображение двух нижних и двух верхних электродов должно совпадать, а на фотопластинке при этом фиксируются рядом два спектра от каждой половины щели. Так образуется наиболее простая и экономичная конструкция узла разделения световых потоков, падающих на щель спектрографа от двух пространственно разделенных источников света.

В практике опробованы и другие варианты этой схемы.

1. Установка только одного оптического элемента, поворачивающего свет от одного источника, который располагается перпендикулярно к оптической оси спектрографа и освещает одну половину щели спектрографа. Второй источник света находится, как обычно, на оптической оси спектрографа и освещает вторую половину щели спектрографа. Эта схема может быть, в частности, использована для фотографирования спектра железа в процессе фотографирования спектра пробы, а также для синхронного фотографирования спектра двух сравниваемых проб [24, 36, 37].

2. Источники света (дуговые штативы) могут быть установлены по одну сторону оптической оси спектрографа, а поворотные зеркала относительно оптической оси спектрографа соответственно должны иметь угол поворота луча  $<45^\circ$  (для одного зеркала) и  $>45^\circ$  (для другого зеркала). Схема работает так же, как и при симметричном расположении источников, расположенных по разным сторонам оптической оси спектрографа.

3. Поворотные зеркала устанавливаются под углом  $45^\circ$  к оптической оси спектрографа, как и при симметричном расположении источников (см. рис. 22), но с зазором между кромками зеркал, через который проходит свет от источника, находящегося на оптической оси спектрографа. Такая схема освещает три смежных участка щели и позволяет одновременно фиксировать спектр от трех источников света (трех дуговых, искровых разрядов).

4. Поворотные зеркала устанавливаются непосредственно перед щелью спектрографа, а источники света — перпендикулярно к оптической оси спектрографа (освещение каждого зеркала, а следовательно и разных участков щели, однолинзовой системой от соответствующего источника).

Алюминированные зеркала, с помощью которых происходит разделение спектров, размещаются (в наиболее простом варианте) перед ахроматическим конденсором на стойке. Стойка зеркал представляет собой металлический (алюминиевый) стержень диаметром 10, длиной 100—120 мм, соединенный со стойкой конденсора муфтой, допускающей регулировку пространственного положения стержня. На верхнем конце стержня сделаны два паза (пропила) один под другим на половину диаметра стержня и под углом  $90^\circ$  (рис. 24). Ширина паза 10—11 мм. Полоска алюминированного зеркала, длиной 25—28 мм (по ширине паза), разрезается пополам. Каждая половина по отдельности клеивается

стеклянной поверхностью в паз без зазора между гранями зеркал. Тем самым обеспечивается плотное примыкание спектров исследуемой пробы и пробы сравнения.

Лучший способ крепления поворотных зеркал непосредственно на оправе конденсора. Для этого вытачивают основу — цилиндр (по длине не более двух диаметров) из алюминия или другого

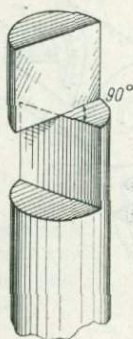


Рис. 24. Стойка для крепления поворотных зеркал.

материала примерно по диаметру линз конденсора. На торце цилиндра в горизонтальном его положении выпиливают сверху и снизу два вертикальных паза по глубине половины диаметра под углом  $90^\circ$  друг к другу и под углом  $45^\circ$  относительно продольной оси цилиндра. В пазы, как и на стойке (рис. 24), обточенные по форме паза, вклеивают алюминированные зеркала. Цилиндр помещают в кожух из алюминия (или другого материала), который представляет собой форму стаканчика. К донной части кожуха (винтом) крепят основу — цилиндр с зеркалами. В кожухе напротив зеркал делают пропилы (окна), которые закрывают кварцевыми пластинками, для поступления на зеркала излучения от дуговых разрядов. Снаружи, со стороны полый части кожуха, делают резьбу, благодаря которой кожух с зеркалами вворачивают и закрепляют контргайкой (кольцом с накаткой) на внутреннюю резьбу оправы конденсора (ею определяется точный диаметр кожуха, а соответственно и цилиндра с зеркалами) вместо плоскопараллельной кварцевой линзы — защитного стекла конденсора (рис. 25). Такое крепление обеспечивает защиту зеркал и конденсора от пыли.

### ОДНОВРЕМЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЕКТРА ПРОБЫ И ПРОБЫ СРАВНЕНИЯ

Симметричное расположение зеркал и источников света относительно оптической оси спектрографа дает равнозначное освещение щели для получения двух сравниваемых спектров. Здесь следует заметить, что сравнение интенсивностей линий в разных спектрах правомерно при условии идентичности возбуждения. Одновременное (синхронное) возбуждение спектра анализируемой

пробы и пробы сравнения обеспечивается последовательным питанием источников света — дугового или искрового разряда от одного генератора (синхронизация по току и времени разряда) (рис. 26). В случае введения пробы в дуговой разряд посредством испарения пробы из канала угольного электрода указанных усло-

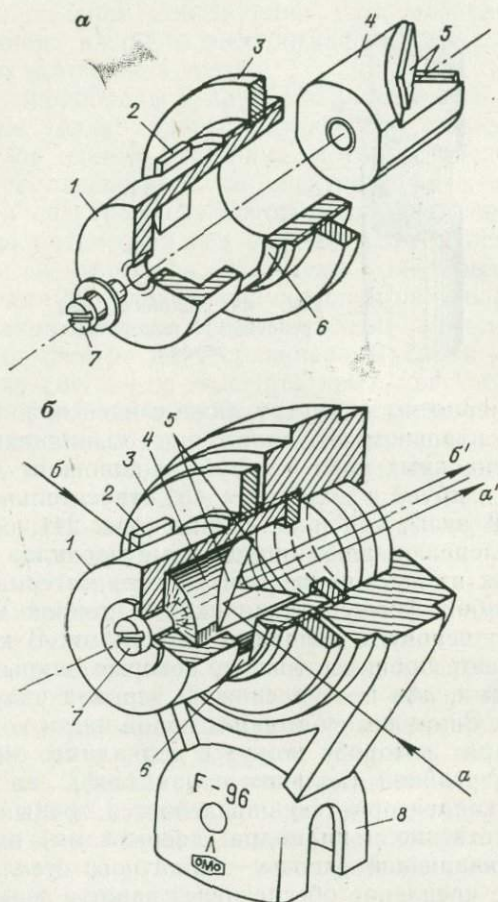


Рис. 25. Кожух и основа крепления зеркал (а) и установка поворотных зеркал в кожухе на оправе ахроматического конденсора (б).

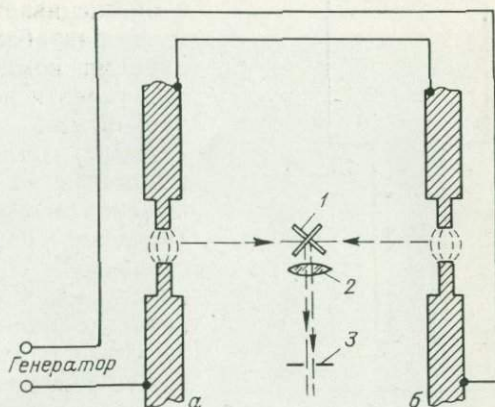
1 — защитный кожух; 2 — кварцевые пластинки на окнах кожуха; 3 — стопорное кольцо; 4 — основа и срезы для крепления зеркал; 5 — поворотные зеркала; 6 — окно; 7 — винт крепления основы в кожухе; 8 — стойка ахроматического конденсора спектрографа СТЭ-1; а-а', б-б' — направления световых потоков.

вий может быть недостаточно. Возможны при этом разбрызгивание материала пробы, блуждание разряда по торцу электрода, выброс от резкого увеличения объема пробы в канале электрода и другие неблагоприятные явления, от которых зависит стабильность поступления пробы в разряд. В практике количественного

спектрального анализа испарение пробы из канала электрода стабилизируют добавлением в пробу буферных смесей разного состава [21]. Более простой способ — разбавление пробы чистым угольным порошком, который, кроме того, не вносит добавочных примесей. С позиции сохранения чувствительности и получения до-

Рис. 26. Схема питания дуговых разрядов для пробы (а) и пробы сравнения (б) от одного генератора.

1 — поворотные зеркала; 2 — ахроматический конденсор; 3 — щель спектрографа.



статочной стабильности рациональнее разбавлять анализируемую пробу и пробу сравнения угольным порошком в отношении 1:3 (одна часть пробы, три части угольного порошка), а испарение навески пробы и пробы сравнения осуществлять из канала тонкостенных электродов, сточенных по диаметру (рис. 27). Пробу помещают в канал нижнего и верхнего электродов. Разбавленный и перемешанный с угольным порошком материал пробы в процессе дугового разряда практически не разбрызгивается при любом взаимном расположении электродов.

При реализации схемы для одновременного фиксирования двух спектров — в процессе разряда между электродами с анализируемой пробой и с пробой сравнения — на экране промежуточного конденсора отчетливо видно сгорание каждого электрода. Постоянство разрядных промежутков поддерживается подвижкой держателей электродов. Это могут быть держатели обычных двух дуговых штативов, применяемых для спектрального анализа порошковых проб при испарении пробы из канала угольного электрода, которые ставят на прямой, проходящей через центр поворотных зеркал симметрично оптической оси спектрографа, так, чтобы было удобно пользоваться регулировочными головками (винтами) того и другого штативов. Держатели двух нижних и двух верхних электродов могут быть совмещены на одном штативе [36]. Более удобно для установки четырех электродов и корректировки их положения в процессе разряда применять штатив с дистанционным управлением (для каждого держателя) конструкции Ф. И. Раага [1975 г.], где регулировочные подвижки держателей электродов позволяют легко устанавливать в нужное положе-

ние источники света. В процессе разряда нажатием клавиш на пульте управления дистанционно осуществляется подвижка электродов по мере их сгорания. Помимо повышения точности корректировки разрядного промежутка управление движением электродов на расстоянии не только создает удобство при пользовании штативом, но и обеспечивает полную безопасность.

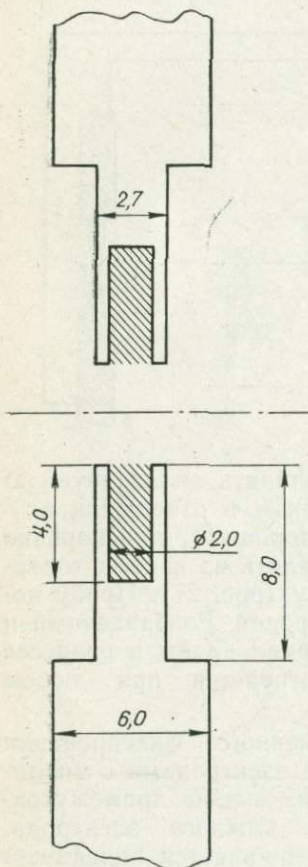
В разработке штатива использован принцип компоновки из унифицированных узлов и деталей, что позволило сделать штатив с независимым управлением каждым электродом в отдельности при различном их расположении. Устройство штатива позволяет реализовать дуговой (искровой) разряд при вертикальном, наклонном и горизонтальном расположении электродов. Штатив удобно применить для одновременного фиксирования спектра от двух источников света, где нужно обеспечить как синхронное перемещение электродов, так и независимое каждого из них (рис. 28).

От прежних конструкций кинематическая схема штатива отличается независимым перемещением каждого электрододержателя 3 по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Из них два направления установочные, одно — рабочее с дистанционным управлением (в направлении обгорания электродов).

Основу штатива образуют три трубки 5, одна из которых установлена в подпятнике стандартного рейтера 9, а две другие, одна над другой, независимо друг от друга в нужном положении крепятся к ней с помощью шарнира 8.

Электрододвижитель 7 составляет основу кинематической схемы штатива, он шарниром-захватом 6 также крепится к трубкам 5. Приводом в электрододвижителе служит микроэлектродвигатель 4 постоянного тока напряжением 27 В типа МН-145 (145 об/мин, с редуктором). Электрододвижитель (вместе с электродвигателем 4) можно установить и закрепить в любой плоскости. Рабочий и холостой (обратный) ход электрододержателя 3 осуществляется посредством ползуна электрододвижителя от вращения вала с резьбой (внутри корпуса).

Рис. 27. Тонкостенные угольные электроды (размеры, мм).



Электрододержателю с целью уменьшения габаритных размеров придана цилиндрическая форма. Электрод устанавливается в паз токоприемного контакта 13 и прижимается к нему полым

керамическим стержнем с помощью пружины. Освобождается электрод отжатием пружины. Электрододержатель имеет свое установочное перемещение в пределах 15 мм. Подвижки электродов при установке их на оптическую ось (до образования разряда) ручные: две взаимно перпендикулярные с рабочим ходом по

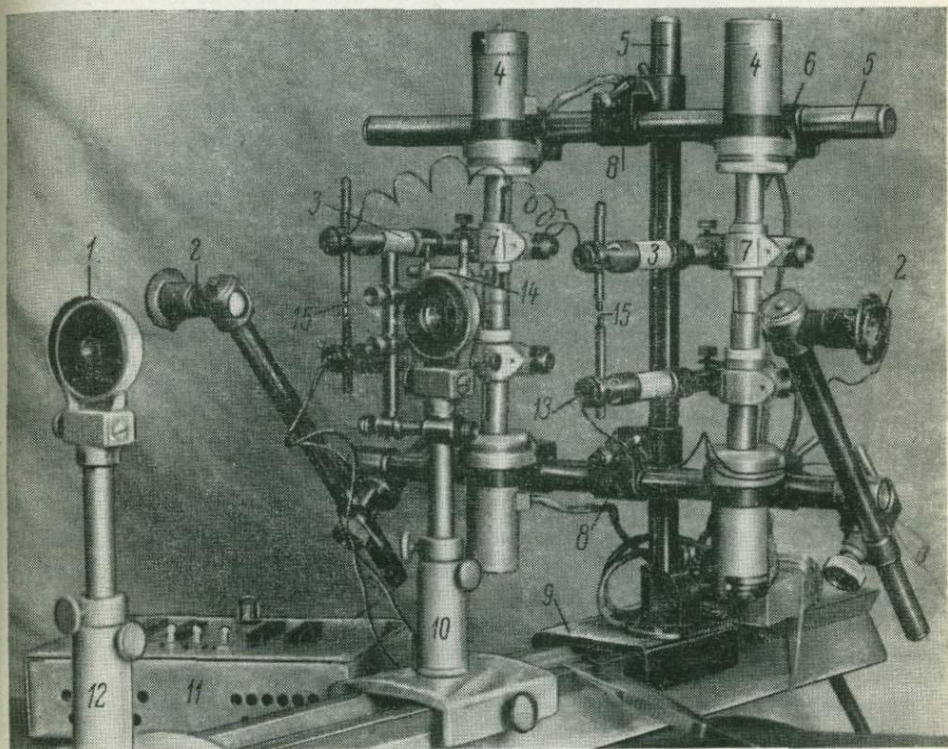


Рис. 28. Штатив к спектрографу с дистанционным управлением конструкции Ф. И. Раага (вариант синхронного фотографирования спектра анализируемой пробы и пробы сравнения).

1 — экран промежуточного конденсора; 2 — подсветка; 3 — электрододержатели; 4 — электродвигатели; 5 — трубки несущей основы штатива; 6 — шарнир-захват; 7 — электрододвижители (вместе с двигателем); 8 — шарнир; 9 — рейтер штатива; 10 — рейтер и стойка ахроматического конденсора; 11 — пульт управления; 12 — рейтер и стойка промежуточного конденсора; 13 — токоприемный контакт; 14 — детали крепления поворотных зеркал; 15 — угольные электроды.

15 мм и перпендикулярно к ним подвижка в направлении обгорания электродов (рабочий и обратный ход электрододержателя от электродвигателя 4 в пределах 50 мм).

Пульт управления со штативом соединен гибким многожильным кабелем с разъемами. На верхней плате пульта 11 смонтированы качающиеся клавиши, воздействующие на микровключатели

типа 2Д-701, с помощью которых и происходит управление двигателями 4. Переменные сопротивления типа ПЭВР в цепи якоря двигателя позволяют регулировать скорость при подаче электрода в направлении обгорания с сохранением быстрого возврата в исходное положение. Переключатели типа ТП1-2 позволяют менять направление рабочего и обратного хода.

Точная установка положения всех четырех электродов контролируется по их теневому изображению от подсветок 2 на экране промежуточного конденсора 1. При одновременном включении двух подсветок совпадение теневого изображения двух нижних и двух верхних электродов на экране промежуточного конденсора свидетельствует о правильном положении разрядных промежутков для каждой пары электродов относительно осветительной оптики спектрографа. Для точного вывода изображения электродов на экране делают разметку их контура.

При реализации схемы внешнего стандарта электроды с анализируемой пробой и пробой сравнения последовательно подключают к одному генератору, чем достигается синхронизация разряда для исследуемой пробы и пробы сравнения. Последовательное включение питания двух дуговых (искровых) разрядов и одновременное фиксирование спектров двух проб встык (один под другим) составляют вместе техническую основу способа внешнего стандарта.

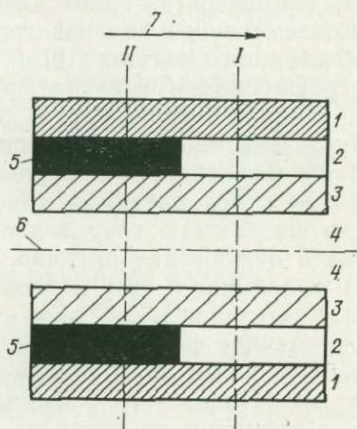
В процессе анализа способом внешнего стандарта на фотоэмульсии (пластинке, пленке) одновременно фотографируют два спектра, полученные при максимально близких условиях возбуждения (по току и экспозиции) и расположенные рядом (встык) один под другим, т. е. фиксируются два спектра разными участками щели спектрографа без перемещения кассеты. Это дает возможность выбрать любую удобную линию сравнения или, еще лучше, сравнивать интенсивность одной и той же линии определяемого элемента в спектре исследуемой пробы и в спектре пробы сравнения.

Подбор пробы сравнения с содержанием определяемых элементов не составляет трудности. Это может быть, например, средняя проба серии анализируемых проб, что, как следует из теоретических предпосылок способа, упрощает определение содержания по разности почернений аналитической линии в исследуемом спектре и той же линии в спектре сравнения. В случае отсутствия в стандартной пробе или недостаточной концентрации в ней интересующих элементов не ограничивается введение в нее недостающих содержаний нужных элементов. Этим упрощается и оптимальный выбор аналитических линий, что дает возможность получать и фотометрировать близкие почернения линий в сравниваемых спектрах. Важно, чтобы материал пробы был достаточно измельчен и однороден по содержанию всех компонентов. Как показывает практика, для многоэлементного анализа горных пород и минералов в качестве пробы сравнения достаточно использовать естественные природные образования.

Для получения оптимальных почернений в широком интервале определяемых содержаний спектр анализируемой пробы и спектр пробы сравнения, каждый в отдельности, фотографируют через стандартный трехступенчатый ослабитель. Ослабители помещены в одну оправу и перед щелью спектрографа установлены так, чтобы для каждого спектра можно было получить по четыре фиксиру-

Рис. 29. Схема установки трехступенчатых ослабителей.

1—3 — ступени ослабителей; 4 — участок спектра, фиксируемый без ослабителя; 5 — экраны; 6 — граница разделения спектров; 7 — направление передвижения шторки с ослабителями; I, II — положение щели спектрографа для первой (I) и второй (II) экспозиций.



руемые ступени (рис. 29). Для этого берут два трехступенчатых ослабителя. Кварцевые пластинки с напыленными ступенями вынимают из оправы и каждую срезают до границы ступени с пропусканьем 50 % света (ребро пластинки стачивают на шлифовальной бумаге, натянутой на стекло или на другую ровную поверхность, пыль, возникающую в процессе обточки, смывают с пластинки дистиллированной водой). Затем обе пластинки крепят в общей оправе симметрично относительно середины высоты щели спектрографа. Наиболее интенсивные ступени спектра образуются при прохождении света через участок щели между ослабителями 4, по средней части которого проходит граница 6 сравнимых спектров. Кроме того, три ступени образуются при прохождении света через ступени ослабителя 1—3 с пропусканьем соответственно 10, 100 и 50 % (симметрично линии раздела спектров). Ступенчатое ослабление спектров расширяет возможности фотографирования линий с фотографическим насыщением. Общая высота освещенного участка щели для двух спектров с ослабителями около 4 мм, что дает возможность получать эти спектры на спектрографе СТЭ-1, где высота щели меньше, чем у других приборов.

Ненапыленная ступень 2 с максимальным пропусканьем света (соответствует пропусканью кварцевой пластинки) используется для раздельного фотографирования спектра летучих и труднолетучих элементов. Для этого ступень ослабителей 2 наполовину перекрывается экраном 5. Изменение положения (I и II) ослабителей в процессе испарения пробы в дуговом (искровом) разряде

экранирует соответствующие участки щели спектрографа, что делает возможным раздельное фотографирование спектра по времени при различной силе тока дугового разряда (первая и вторая экспозиции).

Дифференцированное фотографирование спектра пробы позволяет разделить и оптимально фиксировать спектр летучих и труднолетучих элементов из одной навески. Это необходимый прием для многоэлементного анализа горных пород и других минеральных проб сложного состава [10].

Фотографирование спектра анализируемой пробы и спектра пробы сравнения выполняют в двух режимах возбуждения для раздельного фиксирования летучих и труднолетучих компонентов пробы с использованием диафрагмы перед щелью спектрографа, совмещенной с ослабителями (рис. 29). Нужная экспозиция для соответствующей силы тока задается реле времени. Изменение силы тока и отключение питания дугового разряда (прекращение разряда) выполняется автоматически с использованием магнитных пускателей (см. ниже).

Одновременное фотографирование спектра анализируемой пробы и спектра пробы сравнения может быть выполнено на любом спектрографе. Поворотные зеркала не связаны с конструкцией прибора, независимо крепятся на одной стойке или оправе ахроматического конденсора и не создают каких-либо ограничений в осветительной оптике спектрографа. Шторка с ослабителями также может быть поставлена перед входной щелью любого прибора. Требуется при этом только совмещение границы раздела спектров с осевой линией зазора между ослабителями. Фотографирование парных спектров можно делать и без ослабителей. При этом сокращается только интервал используемых оптимальных почернений аналитических линий.

Рационально фотографировать спектры горных пород, минералов и других проб сложного состава с применением спектрографа СТЭ-1, так как этот спектрограф за один прием фотографирования спектра фиксирует более широкий диапазон длин волн, чем дифракционные спектрографы ДФС-8 и ДФС-13, что увеличивает аналитические возможности прибора с позиции выбора аналитических линий и числа определяемых химических элементов по спектру пробы. Существенно важны для многоэлементного количественного определения в пробах различного состава высокая разрешающая способность и светосила спектрографа СТЭ-1. Основные оптические характеристики спектрографа СТЭ-1 рассмотрены ранее (см. табл. 3). Также показаны аналитические возможности широко применяемых в аналитической практике спектрографов ДФС-8 и ДФС-13 (см. табл. 1) [28].

## Глава 5. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА

Процесс фотографирования спектра анализируемых проб включает в себя ряд последовательных операций, таких, как включение и прекращение разряда,

изменение силы тока дугового разряда, перемещение шторки перед входной щелью спектрографа, перевод кассеты и т. д.

Для улучшения условий труда, повышения качества анализа и производительности определений отдельные операции, выполняемые в процессе фотографирования спектра, могут быть автоматизированы посредством применения дополнительных устройств. Так, блок реле времени (БРВ), выпускаемый промышленностью, осуществляет контроль фотографирования спектра в течение первой экспозиции, увеличивает до заданного значения силу тока и обеспечивает также контроль времени в процессе второй экспозиции. При этом одновременно с изменением силы тока для второй экспозиции перемещается шторка с ослабителями, что необходимо для раздельного фотографирования спектров, возбуждаемых в разных режимах. По истечении заданного времени первой и второй экспозиций питание генератора отключается. При выключении генератора (прекращение разряда) включается двигатель привода перемещения кассеты. При соответствующем положении переключателя (см. описание электрической схемы) кассета спектрографа СТЭ-1 перемещается на 24 мм для фотографирования всех строчек спектра или на 6 мм для фиксирования одной строчки спектра.

### СХЕМА ВКЛЮЧЕНИЯ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Генераторы питания дугового разряда типа ДГ-2, ГУ, ИВС-28 и другие могут иметь дистанционное кнопочное включение и выключение рабочей схемы, соответствующую сигнализацию и блокировку. Для включения заданных режимов электрическая схема генераторов может быть соединена с реле времени. Использование других генераторов (например, типа ПС-39) при наличии в их схеме рубильников, выключателей создает неудобства, ибо возникает необходимость в пользовании секундомером для контроля экспозиции. При наличии БРВ и магнитных пускателей эту схему можно усовершенствовать за счет следующих операций.

1. Схему генератора включают через магнитный пускатель. Питание электромагнита пускателя осуществляют через БРВ, который обеспечивает заданное время фотографирования спектра.

2. Клеммы (выводы) БРВ подключения затвора используют для подачи питания электромагнита, обеспечивающего автоматическое перемещение шторки перед щелью спектрографа или изменение силы тока после первой экспозиции (рассматривается ниже).

3. Для отключения одного из источников или сокращения времени его действия (при работе по схеме внешнего стандарта) параллельно дуговому промежутку к токоподводящим контактам подсоединяют выключатель (с большим межконтактным зазором, чтобы не было пробоя искрового разряда) для замыкания цепи последовательного питания одного из источников света (дугового разряда). Это нужно, например, для одновременного фотографирования спектра пробы и спектра железа, где экспозиция для спектра железа меньше, чем экспозиция для спектра пробы, или для включения только одного источника (дугового разряда) в каком-то конкретном случае.

## АВТОМАТИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СИЛЫ ТОКА ПРИ РАЗДЕЛЬНОМ ФОТОГРАФИРОВАНИИ СПЕКТРА ЛЕТУЧЕЙ И ТРУДНОЛЕТУЧЕЙ ЧАСТЕЙ ПРОБЫ

Дифференцированное фотографирование спектра летучей и труднолетучей частей пробы [10], как было показано, — необходимый прием для определения по одному спектру химических элементов различной летучести, так как он способствует снижению порога обнаружения ряда элементов в анализируемых пробах горных пород и минералов. Следовательно, применение такого приема вызывает практический интерес и для одновременного фотографирования спектра исследуемой пробы и пробы сравнения. Для этого шторка, устанавливаемая перед входной щелью спектрографа, должна иметь одинаковые вырезы и экранировать соответствующие участки щели в процессе фотографирования спектра как для исследуемой пробы, так и для пробы сравнения. Рационально совместить раздельное фотографирование летучей и труднолетучей частей пробы с фотографированием спектра той и другой пробы через трехступенчатый ослабитель. С этой целью (см. рис. 29) прозрачная ступень вмонтированных в одну оправу двух трехступенчатых ослабителей наполовину перекрыта экраном. Фотографирование спектра летучей части пробы начинается через все ступени ослабителя (положение щели *I*). При изменении режима шторка передвигается и средние ступени ослабителя экранируются (положение щели *II*).

Передвижение шторки с ослабителями осуществляется устройством, подключенным к БРВ, которое срабатывает синхронно с изменением силы тока в процессе второй экспозиции, так как оно подключено к тем же контактам БРВ, что и магнитный пускатель, изменяющий сопротивление реостата.

Основу устройства для автоматического передвижения шторки в соответствии с дифференцированным режимом фотографирования спектра составляет электромагнит (провод ПЭВ-1, 900 витков, 220 В), используемый для затвора, прилагаемого к реле времени. Схема действия устройства проста. После заданной первой экспозиции по шкале «Обжиг» реле времени срабатывает схема «второй экспозиции», подается напряжение на электромагнит (через клеммы «Затвор»), который посредством рычажка передвигает оправу ослабителей (положение щели *II*) и удерживает ее в этом положении до конца экспозиции. После полного экспонирования электромагнит устройства отключается, под действием возвратной пружины оправа (шторка) с ослабителями становится в начальное положение (положение щели *I*). Таким образом, устройство выполняет следующие функции: фиксирует летучую и труднолетучую части пробы при фотографировании спектра через трехступенчатый ослабитель как для спектра анализируемой пробы, так и для спектра пробы сравнения; экранирование участков щели спектрографа для раздельного фотографирования спектра,

возбуждаемого в разных режимах одновременно для анализируемой пробы и пробы сравнения (раздельное фиксирование спектра летучей и труднолетучей частей той и другой пробы).

### УСТРОЙСТВО ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ПЕРЕВОДА КАССЕТЫ СПЕКТРОГРАФА СТЭ-1

Перевод кассеты для фотографирования последующего спектра на спектрографе СТЭ-1, выполняемый вручную, занимает определенное время. Ручной перевод кассеты не гарантирует исключения ошибочных действий, в результате которых может быть наложение спектров или пропуск участка на фотопластинке для фиксирования очередного спектра.

Автоматический перевод кассеты исключает наложение спектров, не рассеивает внимание оператора и экономит время на фотографирование спектра. В рассматриваемом устройстве (рис. 30) перевод кассеты, подъем и опускание, осуществляются электродвигателем с левым и правым вращением через редуктор (или червячную передачу). При включенном электродвигателе  $M$  частота вращения червячного вала подъемного механизма кассеты на спектрографе составляет примерно 1 оборот в 3 с.

После полного экспонирования спектра двигатель включается дополнительным реле времени БРВ<sub>2</sub> подачей напряжения на электромагнит  $P_2$ . Электромагнит  $P_2$  замыкает контакты микровключателя  $I$ , включенные последовательно в цепь питания двигателя  $M$ . При движении кассеты микровключатель  $I$  замыкает цепь питания двигателя, после чего электромагнит  $P_2$  может быть отключен. Кассета движется до фиксированного положения, где двигатель  $M$  выключается.

Для упрощения сборки схемы целесообразно использовать два БРВ. Реле БРВ<sub>1</sub> контролирует режим фиксирования спектра, БРВ<sub>2</sub> включается с первым одновременно (от общей кнопки «Пуск» через пускатель  $P_1$ ). Экспозиция «Обжиг» ( $t_3$ ) на БРВ<sub>2</sub> устанавливается на несколько секунд больше времени полного экспонирования спектра с таким расчетом, чтобы после экспонирования спектра на БРВ<sub>2</sub> сработала схема «Экспозиция» ( $t_4$ ), которая через контакты «Затвор» (напряжением 220 В) включает электромагнит  $P_2$ . Электромагнит через свои контакты подает напряжение на двигатель. Реле БРВ<sub>2</sub> после включения электромагнита  $P_2$  через 3—5 с (по шкале «Экспозиция»  $t_4$ ) отключается, далее питание двигателя идет через контакты микровключателя  $I$ . Здесь только для включения двигателя  $M$  после экспонирования спектра (перевода кассеты для фотографирования последующего спектра очередной пробы) предназначено реле БРВ<sub>2</sub>. БРВ<sub>2</sub> может быть заменено более простым, аналогичным по действию реле.

Выключение двигателя  $M$  после перемещения кассеты на фиксированное расстояние выполняется микровключателем  $I$ . Во время движения кассеты вторые контакты микровключателя включают сигнальную лампочку «Движение». Микровключатель  $I$

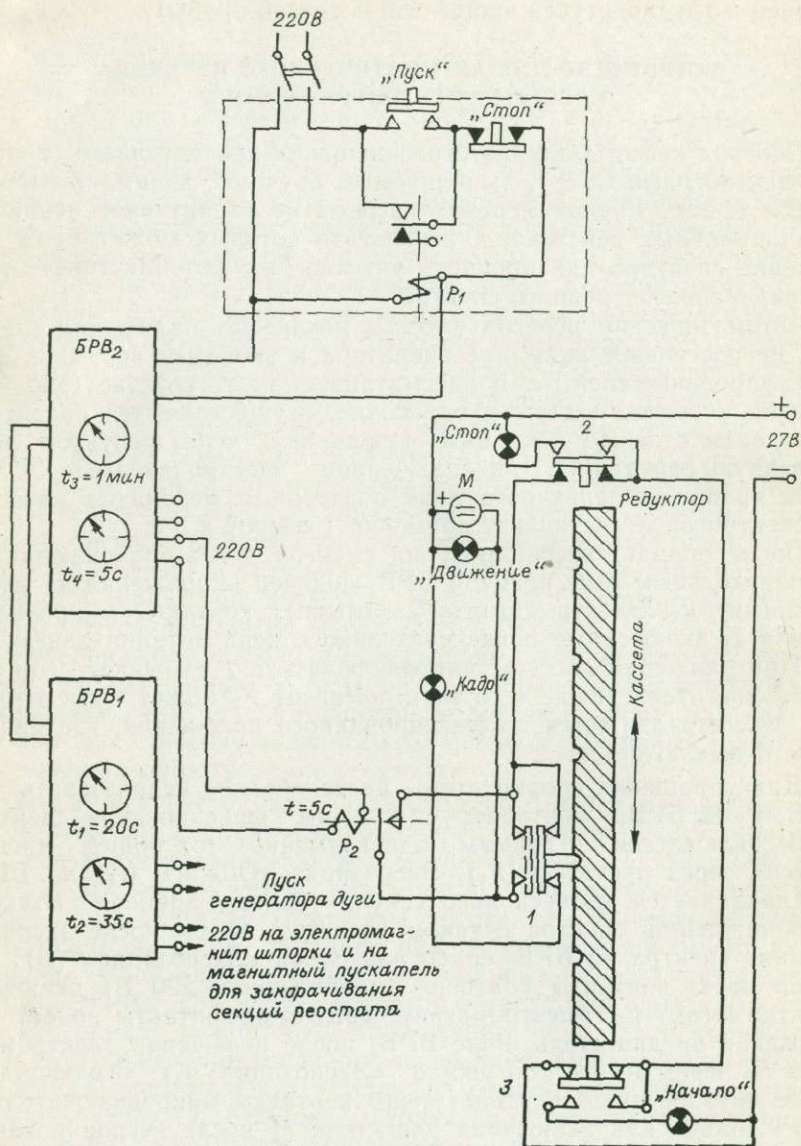


Рис. 30. Структурная схема автоматического перевода кассеты спектрографа СТЭ-1.

1—3 — концевые микровключатели;  $P_1$  — магнитный пускатель;  $P_2$  — электромагнит;  $M$  — электродвигатель постоянного тока (27 В).

установлен неподвижно на корпусе кассетной части спектрографа так, чтобы его наружный штырек (при нажатии которого происходит замыкание контактов) был прижат и скользил по металлической планке, укрепленной на подвижной панели крепления кассеты. На планке по вертикали (в направлении перемещения панели) выполнены углубления в форме лунки, в которые западает штырек микровключателя 1. В момент западания штырька давление на него снимается, контакт микровключателя, подключенный последовательно в схему питания двигателя *M*, размыкается, происходит остановка двигателя. Движение вала двигателя по инерции после выключения питания задерживается тормозным устройством. При включении двигателя тормозное устройство оттягивается электромагнитом (преодолевается натяжение пружины) и не мешает вращению вала двигателя. Расстояния между углублениями на металлической планке определяют программу перемещения кассеты.

При остановке кассеты в фиксированном положении штырек микровключателя 1 утоплен, а вторые, замкнутые, контакты включают сигнальную лампочку «Кадр», что означает — кассета переведена в новое фиксированное положение.

Отдельным включателем замыкается цепь питания добавочного реле (на схеме не указана), которое разрывает цепь двигателя при подъеме кассеты и включает цепь питания двигателя для вращения в обратную сторону (переключение концов), в результате чего кассета опускается до крайнего нижнего положения (включатель переводится в положение для подъема кассеты).

Остановка кассеты в крайних положениях выполняется концевыми микровключателями 2 и 3 (упором подвижной панели крепления кассеты в штырек микровключателя), в результате чего разрывается цепь питания двигателя. В момент замыкания вторых контактов (при упоре) верхнего и нижнего концевого микровключателя загораются соответствующие сигнальные лампочки «Начало» или «Стоп», оповещающие оператора о начале или конце фотографирования спектра.

Действие и связь рассмотренных устройств между собой образуют цикл автоматически выполняемых последовательных операций в процессе фотографирования спектра. Так, после нажатия кнопки «Пуск» включаются оба блока реле времени (БРВ<sub>1</sub> и БРВ<sub>2</sub>), а также генератор, образуется дуговой разряд между электродами с анализируемой пробой и пробой сравнения, автоматически выдерживается заданная первая экспозиция. По окончании первой экспозиции увеличивается сила разрядного тока, перемещается шторка с ослабителями перед щелью спектрографа, выдерживается (контролируется) заданная вторая экспозиция, отключается питание генератора (прекращение разряда). Шторка с ослабителями возвращается в первоначальное положение (соответствующее первой экспозиции). Затем выполняется перевод кассеты для фотографирования следующего спектра.

Процесс перевода кассеты, ее фиксированное положение при фотографировании спектра, начальное и конечное положения кассеты контролируются соответствующими сигнальными лампочками.

На рис. 31 приведена электрическая схема БРВ с дополнительными устройствами, обеспечивающая автоматический контроль заданного режима возбуждения спектра и автоматический перевод кассеты спектрографа СТЭ-1. От рассмотренной схемы, представленной на рис. 30, она отличается большей компактностью и удобством, так как все элементы схемы работают от сети переменного тока напряжением 220 В.

### ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА

Основу электрической схемы управления режимом дугового разряда и приводом кассеты спектрографа СТЭ-1 составляют БРВ, электродвигатель РД-09 и микровключатели, используемые в электроприводе кассеты спектрографа ИСП-30.

Питание на схему подается от сети напряжением 220 В. Неоновая лампочка  $L$  (рис. 31) сигнализирует о наличии напряжения в сети. После перевода переключателя  $\Pi_1$  в сторону «Пуск» срабатывает реле  $P$  и своими контактами блокирует этот переключатель. Другой контакт реле  $P$  включает генератор дуги  $\mathcal{I}$ . Цепь обмотки реле  $P$  замкнута через один из концевых выключателей  $KB_1$  или  $KB_2$ . Одновременно напряжение поступает на реле времени первой экспозиции. Электромагнит  $\mathcal{E}MO$  подключает стрелку шкалы первой экспозиции (обозначение на шкале «Обжиг») к электродвигателю  $MO$ , и по истечении времени первой экспозиции стрелка замыкает контакт  $KO$ , который включает реле  $PO$ . Реле  $PO$  своими контактами выключает электромагнит  $\mathcal{E}MO$ , и стрелка шкалы первой экспозиции возвращается в исходное положение. Одновременно реле  $PO$  подключает электромагнит  $\mathcal{E}$ , который перемещает шторку с ослабителями перед щелью спектрографа (после первой экспозиции), и подает напряжение на магнитный пускатель  $\mathcal{Z}$ , который закорачивает часть секций реостата  $R$ . Реле  $PO$ , также одновременно с этим, подключает электромагнит  $\mathcal{E}M\mathcal{E}$  второй экспозиции. Электромагнит  $\mathcal{E}M\mathcal{E}$  подключает стрелку шкалы реле второй экспозиции (обозначение на шкале «Экспозиция») к электродвигателю  $M\mathcal{E}$ , и по истечении времени второй экспозиции стрелка замыкает контакт  $K\mathcal{E}$ , который включает реле  $P\mathcal{E}$ . Своими контактами реле  $P\mathcal{E}$  выключает электромагнит  $\mathcal{E}M\mathcal{E}$ , и стрелка шкалы второй экспозиции возвращается в исходное положение. Одновременно реле  $P\mathcal{E}$  разрывает цепь электромагнита  $\mathcal{E}$ , и шторка с ослабителями возвращается в исходное положение (при первой экспозиции), разрывает также и цепь магнитного пускателя  $\mathcal{Z}$ . Другими контактами реле  $P\mathcal{E}$  включает цепь питания магнитного пускателя  $\mathcal{Z}$ , который размыканием своих контактов выключает генератор дуги  $\mathcal{I}$ , включает двигатель  $M$  привода кассеты спектрографа.

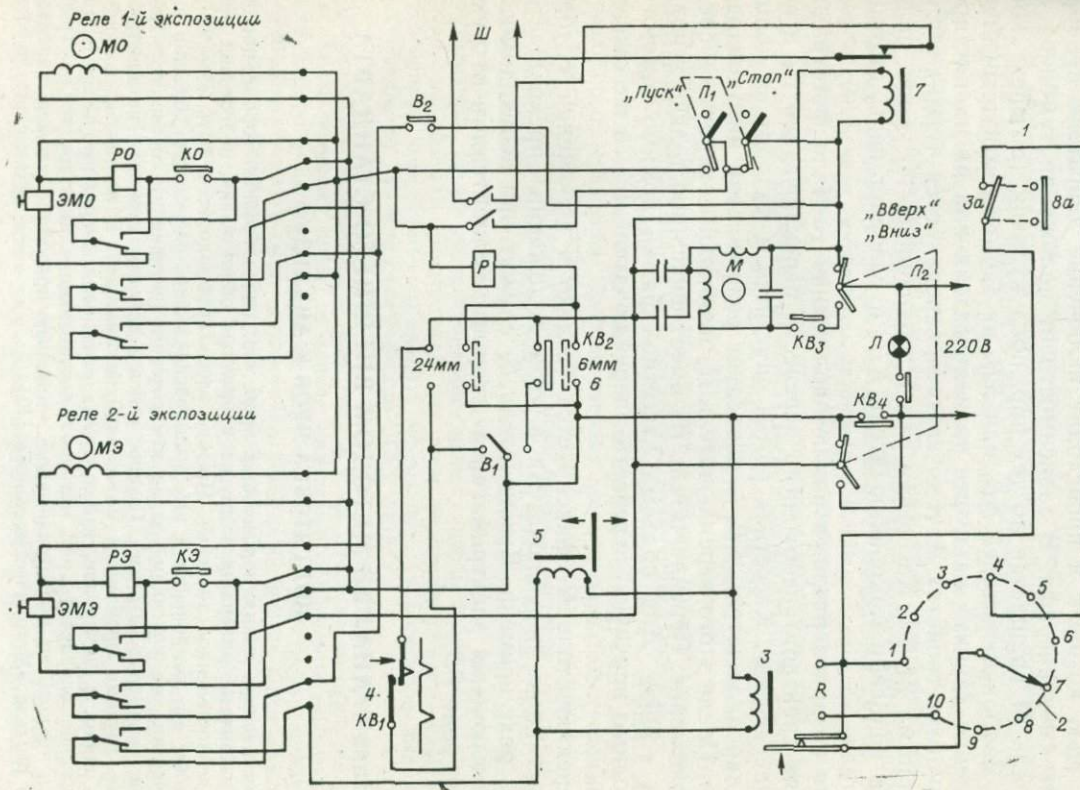


Рис. 31. Электрическая схема соединения дополнительных устройств для автоматического контроля режима дугового разряда и перевода кассеты спектрографа СТЭ-1.

1 — тумблер; 2 — контроллер секционного реостата *R*; 3 — магнитный пускатель; 4 — планка, фиксирующая положение кулачка концевого микровключателя при шаге перемещения кассеты 24 мм; 5 — электромагнит шторки; 6 — муфта на валу электродвигателя, фиксирующая положение кулачка концевого микровключателя при шаге перемещения кассеты 6 мм; 7 — магнитный пускатель в цепи питания генератора.

Питание генератора прекращается также после выключения реле  $P$  концевыми микровключателями  $KB_1$  или  $KB_2$  при включении двигателя привода кассеты. Однако при этом происходит некоторое отставание выключения разряда относительно начала движения кассеты для фотографирования следующего спектра, или точнее, движение кассеты начинается раньше, чем прекращается разряд. Это связано с тем, что после включения двигателя привода кассеты спектрографа через контакты реле  $PЭ$  нужно некоторое время для переключения контактов концевых микровключателей  $KB_1$  или  $KB_2$ . В связи с указанным в схему и включен магнитный пускатель  $З$ , срабатывающий от тех же контактов, с помощью которых и происходит включение двигателя привода кассеты спектрографа. В зависимости от положения тумблера  $B_1$  двигатель  $M$  вращается до тех пор, пока кулачок (штырек) концевых микровключателей  $KB_1$  или  $KB_2$  не займет соответствующее углубление (лунку) на муфте вала двигателя или на планке программного устройства  $4$ , т. е. кассета передвинется (поднимется) на 6 или на 24 мм. Кассетная рамка, поднявшись до упора, надавит на концевой микровключатель  $KB_3$  и разорвет цепь питания двигателя.

Для возврата рамки в нижнее положение (начало фотографирования спектров) необходимо перевести переключатель  $P_2$  в положение «Вниз». Кассетная рамка опустится и надавит на концевой микровключатель  $KB_4$  — последует разрыв цепи питания двигателя. После этого переключатель  $P_2$  необходимо вернуть в среднее положение. Переключатель  $P_2$  имеет фиксацию только в положении «Вниз». Для подъема кассетной рамки помимо автомата необходимо вручную перевести переключатель  $P_2$  в положение «Вверх».

Переключатель  $P_1$  фиксируется только в положении «Стоп». При установке переключателя в этом положении прекращается работа реле времени. Выключатель  $B_2$  служит при необходимости для выключения электромагнита шторки с ослабителями от руки, помимо реле  $PЭ$ .

## Глава 6. АНАЛИЗ МЕТОДОМ ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА

### ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

Для анализа таких порошковых проб, как разнообразные горные породы, руды, различные минералы и другие природные образования, подготовка проб имеет первостепенное значение. Прежде всего проба должна быть измельчена так, чтобы все компоненты в ней были распределены равномерно. Обычно размеры частиц на конечном этапе измельчения (истирания) составляют 150—200 меш (примерно 0,07 мм). Главное условие при измельчении — не внести заражение другими пробами и материалом истирателей. В частности, в пробах горных пород и минералов, измельченных стальными дисковыми истирателями, бессмысленно определять ряд металлов, составляющих лигатуру стали. Требования и технология подготовки проб к анализу подробно изложены в специальном разделе «Методических основ» [13].

Чтобы снизить влияние состава и повысить стабильность испарения материала пробы из канала угольного электрода, анализируемую пробу и пробу сравнения, как указывалось ранее, разбавляют угольным порошком. Экспериментальными определениями показано, что оптимальное разбавление составляет 1:3 (одна часть пробы, три части угольного порошка). Для этого на торсионных (или других) весах взвешивают 100 или 50 мг истертой пробы и 300 или 150 мг спектрально-чистого угольного порошка. В случае, когда вещества пробы меньше указанного количества, к ней добавляют угольный порошок в тройной массе пробы. Обе навески помещают в агатовую ступку, растирают пестиком 3—5 мин до получения однородной смеси. Применяемые также и соответствующие механические смесители. Навески берут в последовательности увеличения номеров проб анализируемой партии. Готовую смесь помещают в заранее подготовленный пакетик из кальки размером 3×5 см. Пакетик надписывают перед взвешиванием каждой очередной навески (номер пробы, заказчик, год отбора, степень разбавления).

За счет разбавления анализируемых проб и пробы сравнения угольным порошком, применения тонкостенных электродов повышают стабильность разряда. Кроме угольного порошка в качестве буферных смесей, стабилизирующих состав и плазму дугового разряда, для анализа горных пород и минералов, как упоминалось, применяют разбавление проб соединениями щелочных и щелочноземельных элементов в различных пропорциях [7, 21]. Однако для одновременного определения содержания ряда химических элементов добавление в пробы элементов с низким потенциалом ионизации может быть благоприятно для одних компонентов и снижать возможности определения других. Это связано с понижением температуры разряда и с внесением дополнительных элементов-примесей с буферными веществами. Для многоэлементного анализа предпочтительнее разбавлять пробы только угольным порошком, хотя эффект стабилизации испарения пробы из канала электродов может быть и ниже. Но подготовка проб к анализу при этом упрощается, так как она заключается только в равномерном измельчении и перемешивании пробы с угольным порошком в принятых пропорциях (обычно 1:3). Аналогично готовят и пробу сравнения. Разбавление пробы сравнения может быть и другим, но постоянным относительно анализируемой серии проб и применяемых стандартных образцов.

Одно из условий для воспроизводимости анализа — стабильный объем (масса) анализируемого материала в электродах исследуемой пробы и в электродах пробы сравнения. Плотная набивка пробы в канал электрода «по объему» может быть достаточно стабильной (по материалам многократных экспериментальных исследований). Необходимо, чтобы геометрические параметры канала электродов были постоянными как для анализируемых проб, так и для пробы сравнения. Естественно, что заполнение канала электрода пробой «по массе» повышает точность анализа (воспроизводимость), но увеличивает его трудоемкость. И все же рациональнее навеску пробы помещать в канал электрода «по объему». Достижимая при этом воспроизводимость удовлетворяет требованиям количественного анализа горных пород и минералов, выполняемого лабораториями Министерства геологии СССР [13].

Канал электрода (см. рис. 27) заполняют пробой путем многократного погружения расточенного торца электрода в слой смеси из развернутого пакетика. Затем вещество пробы в канале уплотняют стальным стерженьком, диаметр которого несколько меньше диаметра канала электрода, электрод еще раз-два погружают в смесь и уплотняют (стерженек чистят после каждой пробы). Заполнение канала электрода пробой «по объему» более производительное, чем ее взвешивание, и, как уже говорилось, погрешность определений при этом остается в допустимых пределах.

Дуговой разряд протекает стабильнее при испарении пробы из каналов нижнего и верхнего электродов, поэтому анализируемую пробу помещают в оба электрода. При таких же условиях идет разряд и для пробы сравнения.

Заполнение пробы в каналы нижнего и верхнего угольных электродов, как и при разбавлении угольным порошком, выполняют в последовательности увеличения номеров проб анализируемой партии. В журнале фотографирования спектров делают запись строго после каждого заполнения канала электрода пробой, где прежде всего указывают номер пробы и соответствующий ему но-

мер спектра на пластинке (номер пластинки), записывают также вид используемой пробы сравнения, номер эмульсии фотоматериала, дату и другие данные, связанные с процессом получения спектрограмм.

Электроды, заполненные пробой, удобно ставить в штатив, представляющий собой прямоугольную планку (брусок) из дерева, металла или другого твердого материала, в котором снаружи сверху просверлены углубления для вертикального удержания электродов. Для получения спектра каждой пробы используют четыре электрода. Углубления на штативе расположены в два ряда. В том и в другом ряду каждые два углубления (друг под другим) разделены разметкой. Так образуется ячейка из четырех углублений для фотографирования спектра одной пробы: два электрода с анализируемой пробой и два электрода с пробой сравнения. Число ячеек на штативе соответствует числу спектров, фотографируемых на пластинку. Ячейки имеют порядковую нумерацию. Принято, что верхний ряд электродов в штативе соответствует анализируемым пробам, нижний — пробе сравнения (в соответствии с расположением получаемых спектров на пластинке). Можно также электроды с анализируемой пробой ставить в один штатив, а электроды с пробой сравнения — в другой или ставить их в общую подставку в виде цилиндра (стакана) высотой, равной длине электродов.

### ФОТОГРАФИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ

Электроды устанавливают в держатели дугового штатива так, чтобы свет от дугового разряда с анализируемой пробой и пробой сравнения без потерь попадал на щель спектрографа. Это значит, что межэлектродные (аналитические) промежутки должны быть одинаково и симметрично установлены относительно щели спектрографа. Такая установка, как упоминалось при описании оптической схемы для метода внешнего стандарта, хорошо выполняется по теневой проекции электродов на экране (диафрагме) промежуточного конденсора осветительной оптики спектрографа. Место проекции как верхнего, так и нижнего электродов нужно дополнительно обозначить на экране вертикальными штрихами. Горизонтальные штрихи выше и ниже окна диафрагмы, примерно около 1 мм, определяют размер межэлектродного промежутка. При обычно применяемом 5-миллиметровом окне (спектрограф СТЭ-1) межэлектродный промежуток составляет 2,5 мм. Такой промежуток может быть сохранен при работе и с меньшим окном экрана. При полном, круглом окне межэлектродный промежуток увеличивается до 6 мм.

Каждая пара электродов имеет свою подсветку, поочередное включение которых позволяет установить нужный аналитический промежуток на оптическую ось спектрографа как для анализируемой пробы, так и для пробы сравнения. Совпадение теневого изображения двух верхних и двух нижних электродов на экране промежуточного конденсора при одновременном включении подсветок свидетельствует о правильной установке электродов. Следует попутно заметить, что при установке каждой пары электродов в угледержатели сначала нужно устанавливать верхний электрод, затем — нижний. Это вызвано тем, что при обратной последовательности установки электродов в процессе зажима верхнего электрода в держателе возможно заражение нижнего электрода

от налета на поверхности держателя, образовавшегося от испарения в дуговом разряде материала предыдущих проб.

Для одновременного фотографирования спектра анализируемой пробы и пробы сравнения можно использовать два дуговых штатива произвольной конструкции, позволяющих сделать требуемую установку каждой пары электродов на оптической оси спектрографа и корректировку их положения в процессе дугового разряда. Но лучше для этой цели использовать штатив с дистанционным управлением конструкции Ф. И. Рага, устройство и технические возможности которого рассмотрены выше. Следует подчеркнуть, что штатив обеспечивает безопасность работы с дуговым разрядом, а простое устройство держателей электродов и удобство в работе позволяют повысить производительность анализа. Плавное, прямолинейное перемещение электродов от электродвигателей в процессе разряда для стабилизации межэлектродного промежутка способствует воспроизводимости анализа.

Условия возбуждения спектров должны быть оптимальными для фиксирования линий летучих и труднолетучих элементов в спектре пробы. Для этого, как указывалось при описании шторки с ослабителями, устанавливаемой перед щелью спектрографа, используют известный в практике спектрального анализа горных пород и минералов прием дифференцированного фотографирования спектров с разным режимом возбуждения [10].

Анализ горных пород, породообразующих, других минералов, руд, продуктов разрушения горных пород и различных минералов с применением спектрографа СТЭ-1 (обоснование выбора спектрографа сделано ранее) исходя из практического опыта выполняют преимущественно при следующих условиях.

Пробу разбавляют угольным порошком 1 : 3 (одна часть пробы, три части угольного порошка). Электроды — тонкостенные; заточенная часть от торца электрода составляет 8, наружный диаметр заточенной части — 2,7, внутренний диаметр — 2 мм; глубина канала — 4 мм (см. рис. 27). Испарение пробы в дуговом разряде осуществляют из каналов нижнего и верхнего электродов одинаковой формы (в зависимости от частной задачи электроды могут быть и другого профиля). Разрядный промежуток определяется положением электродов относительно окна экрана (диафрагмы) на промежуточном конденсоре осветительной оптики спектрографа. Ток переменный, от дугового генератора. Первая экспозиция 20 с при силе тока 7 А; вторая экспозиция 35 с при силе тока 12 А. Фотопластинки спектральные, тип I, проявление стандартное.

## ОБРАБОТКА ФОТОМАТЕРИАЛА

### 1. Зарядка фотопластинки в кассету

1. В рабочий журнал записывают номер эмульсии (партии) и тип фотопластинок (указано на упаковке).

2. При темно-красном свете (при соответствующем фильтре фотофонаря) открывают коробку с фотопластинками «Спектральные типов I, II, III» (фотоматериал типа изохром, панхром, приемлемый для работы в видимой области спектра, вскрывают и обрабатывают в полной темноте). Разворачивают упаковку из черной и вошеной бумаги. Вынимают фотопластинку. Оставшиеся пластинки заворачивают в черную упаковку, укладывают в коробку, закрываемую крышкой. Только после этого на пластинке делают надпись и укладывают в кассету. В каждой коробке пластинки уложены попарно (эмульсия к эмульсии). Таким образом, верхняя и нижняя пластинки в пачке из 12 штук обращены эмульсией вовнутрь, последующая — наружу. При красном освещении видно, что пластинка со стороны эмульсионного слоя более матовая, чем поверхность чистого стекла (на ощупь поверхность эмульсионного слоя слегка шероховатая).

3. На каждой пластинке со стороны эмульсии в двух противоположных углах простым карандашом или острием иглы (гвоздя) записывают очередной (порядковый) номер. Затем поднимают откидную крышку кассеты и пластинку вкладывают в кассету. Края по длине пластинки должны плотно ложиться эмульсионной стороной на ограничительные бортики кассеты (при фотографировании спектра поверхность бортиков находится в фокальной плоскости спектрографа). В таком положении пластинка эмульсией обращена в сторону шторки, открывающейся при фотографировании спектра. Таким образом, при вставленной кассете в прибор эмульсия пластинки обращена вовнутрь спектрографа.

4. Закрывают откидную крышку кассеты, поворотом головки затвора по часовой стрелке фиксируют закрытое положение крышки кассеты.

5. Проверяют (также при красном свете или в темноте) правильность установки пластинки в кассету — положение пластинки на бортиках кассеты. Для этого кассету в руках поворачивают вниз шторкой. При открытой (вытянутой) шторке правильно поставленная пластинка из кассеты не выпадает и при небольшом нажиме на нее со стороны эмульсии пластинка не двигается. Это значит, что пластинка плотно прижата к бортикам кассеты пружинами крышки. Шторку задвигают. Таким образом, кассета подготовлена для фотографирования спектров. После этого включают освещение.

## II. Проявление

Условия проявления должны быть стабильными (температура проявителя, равная 20 °С, принята как стандарт и должна быть постоянной независимо от температуры помещения). Стабильным должен быть и состав проявителя. Время проявления в зависимости от сорта фотоматериала, номера эмульсии (при выбранном стандартном проявителе) иногда может меняться в небольших пределах (обычно оно указано на упаковке). Во всех случаях

проявление фиксированных (экспонированных) спектров на пластинке должно быть полным.

**Состав проявителя.** Проявитель состоит из двух частей: 1) раствор А и 2) раствор Б. Перед проявлением обе части проявителя смешивают в равных объемах: одна часть раствора А+одна часть раствора Б. Растворы готовят отдельно. Растворение реактивов в воде выполняют в последовательности записи (рецепта) компонентов. Дозировка (взвешивание) составляющих частей должна точно соответствовать рецепту проявителя.

#### Проявитель (стандартный № 1)

##### Раствор А

1. Метол, г	2
2. Сульфит безводный $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , г	52
или сульфит кристаллический $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , г	104
3. Гидрохинон, г	10
Вода (дистиллированная), л	До 1

##### Раствор Б

1. Сода безводная $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , г	40
или сода кристаллическая $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , г	108
или поташ $\text{K}_2\text{CO}_3$ , г	54
2. Бромистый калий, г	2
Вода (дистиллированная), л	До 1

**Примечания.** 1. Температура воды при составлении растворов должна быть 35—45 °С. При пользовании проявителем в день составления растворы фильтруются (процеживаются). 2. Для работы с проявителем в последующие дни (через сутки и более) растворы после отстоя можно осторожно, не взбалтывая, слить в другую посуду, тогда фильтрование (процеживание) не обязательно. Растворы хранятся в плотно закрытой посуде, соответствующей объему приготовленных растворов.

Перед проявлением обе части проявителя смешивают в равных объемах (1 : 1) без добавления воды.

**Расход проявителя.** Пластинки в ванночке (горизонтальное проявление) должны быть покрыты слоем проявителя не менее чем 5 мм (глубина слоя над пластинкой). Для ванночки размером 13×18 см объем проявителя составляет 250, для ванночки 18×24 см — 450 см<sup>3</sup>. В одной порции в течение дня проявляется не более четырех пластинок (13×18 см для СТЭ-1, ДФС-8). В процессе проявления раствор непрерывно перемешивают покачиванием ванночки.

После погружения пластинки в проявитель рационально ватным тампоном или кисточкой провести по смоченной проявителем эмульсии для удаления пузырьков воздуха и пылинок. По окончании времени проявления пластинку быстро ополаскивают водой и опускают в фиксирующий раствор.

#### Состав закрепителя (фиксаж)

1. Гипосульфит (натрий серноватистокислый), г	200
2. Хлористый аммоний, г	50
Вода, л	1

Раствор готовят в последовательности записи компонентов. Допустимо применение воды комнатной температуры (18—20 °С). Надо иметь в виду, что при растворении гипосульфита температура раствора снижается. Для ускорения подготовки раствора целесообразно применять теплую воду.

Время фиксирования определяется главным образом толщиной эмульсионного слоя пластинки, концентрацией раствора и другими факторами. Во всех случаях пластинка должна фиксироваться до исчезновения «молочного» слоя, т. е. должна быть прозрачной (за исключением изображения спектра). После того как пластинка стала прозрачной, она должна находиться в закрепителе еще примерно 1/3 времени, которое было необходимо для растворения оставшегося после проявления галоидного серебра («молочного» слоя).

Расход фиксажа такой же, как и для проявителя. Отработанный раствор сливают после каждого дня работы (серебросодержащие отходы подлежат сдаче). После фиксирования пластинки промывают в проточной воде не менее 30 мин (в конце промывки полезно по мокрой поверхности пластинки провести ватным тампоном и пластинку ополоснуть), а затем сушат в вертикальном положении в сухом, чистом (от пыли) помещении.

### ВЫБОР АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ

Выбор аналитических линий зависит от содержания элемента, положения мешающих линий, интенсивности самих линий, состава проб. При большой дисперсии спектрального прибора и хорошем качестве изображения спектра выбор линий для подавляющего большинства определяемых элементов не вызывает затруднений, при этом может быть несколько равнозначных вариантов.

При выборе аналитических линий для нахождения их положения в спектре пробы пользуются атласами спектральных линий. Обычно атлас спектральных линий для аналитических работ представляет собой сфотографированный (реже рисованный) и увеличенный спектр железа, где относительно линий железа указано положение наиболее употребительных линий разной интенсивности других элементов. Спектр железа имеет достаточно большое число линий, более или менее равномерно распределенных по всей области фиксируемого спектра. Спектр железа хорошо изучен. Длины волн его линий определены с необходимой точностью [27; 45; Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Мухтаров С. М., 1965 г., и др.]. В практике анализа обычно спектр железа, полученный рядом со спектром пробы, сравнивают со спектром железа на атласе. Для ориентировки в спектре на атласе может быть указана шкала длин волн соответственно дисперсии спектрального прибора или обозначены отдельные характерные линии в спектре железа через определенные интервалы длин волн. По этим ориентирам или шкале легко установить соответствующий участок спектра и отдельные линии в спектре пробы.

В случае работы на спектрографе СТЭ-1 лучше пользоваться атласом спектральных линий, который создан для этого спектрографа [35]. Спектрограф фиксирует широкую область спектра, чем и определяется возможность одновременного определения большого ряда химических элементов в пробах сложного состава. Атлас учитывает возможности спектрографа СТЭ-1 в исследовании сложных многолинейчатых спектров.

Известно, что горные породы, руды и минералы разнообразны как по составу, так и по элементам-примесям, поэтому атлас содержит аналитические линии практически всех химических элементов, которые могут присутствовать в пробах. Это выполнено воспроизведением рядом со спектром железа спектра гранита, диорита или диабазы с фиксированием и указанием в нем основных аналитических линий в пробе и линий, введенных в нее, ряда химических элементов. Целевое изготовление атласа для спектрографа СТЭ-1 обусловлено также разной дисперсией спектра, получаемого спектрографом за один прием (см. табл. 3). Атлас дан на 39 листах, каждый размером  $18 \times 24$  см, охватывает область спектра от 2300 до 4470 Å, которая фиксируется применением дифракционной решетки 600 штрихов на 1 мм. В отличие от других атласов, в том числе применяемых для работы с приборами большой дисперсии, атлас для спектрографа СТЭ-1 представляет собой увеличенный под спектропроектором ПС-18 в 20 раз спектр пробы горной породы (в других атласах преимущественно графически указано положение линий различных химических элементов относительно спектра железа). Основные аналитические линии получены фотографированием спектра, как уже упоминалось, гранита, диорита, диабазы с введением в них некоторого содержания химических элементов, отсутствующих в указанных пробах горных пород. Атлас точно воспроизводит линии всех элементов, возбуждаемых в дуговом разряде переменного тока.

Общий вид спектра на атласе (рис. 32) соответствует характеру спектра анализируемых проб, получаемому в режиме первой и второй экспозиции при разной силе тока с применением спектрографа СТЭ-1. Воспроизведение спектра пробы в разных режимах возбуждения позволяет показать различие в летучести химических элементов. Наблюдаемый при этом характерный вид (структура) линий различных элементов способствует разделению мешающих линий.

Спектр пробы увязан со спектром железа одновременным фотографированием спектра пробы выше и ниже спектра железа при помощи диафрагмы без перемещения фотопластинки (кассеты). Спектр пробы, расположенный ниже спектра железа, получен через трехступенчатый ослабитель. Ниже трехступенчатого спектра пробы воспроизведен еще (второй) спектр железа с большей интенсивностью (для фиксирования слабых линий). Под этим, более интенсивным спектром железа нанесена шкала длин волн с ценой деления 1 Å, т. е. каждое деление шкалы на атласе соот-

ветствует различию линий по длине волны на 1 Å (относительное расположение спектра железа и спектра пробы, рис. 32).

Получить такое расположение спектров позволяет диафрагма, которая представляет собой вырезы на амальгаме платинового трехступенчатого ослабителя (рис. 33). При получении спектра

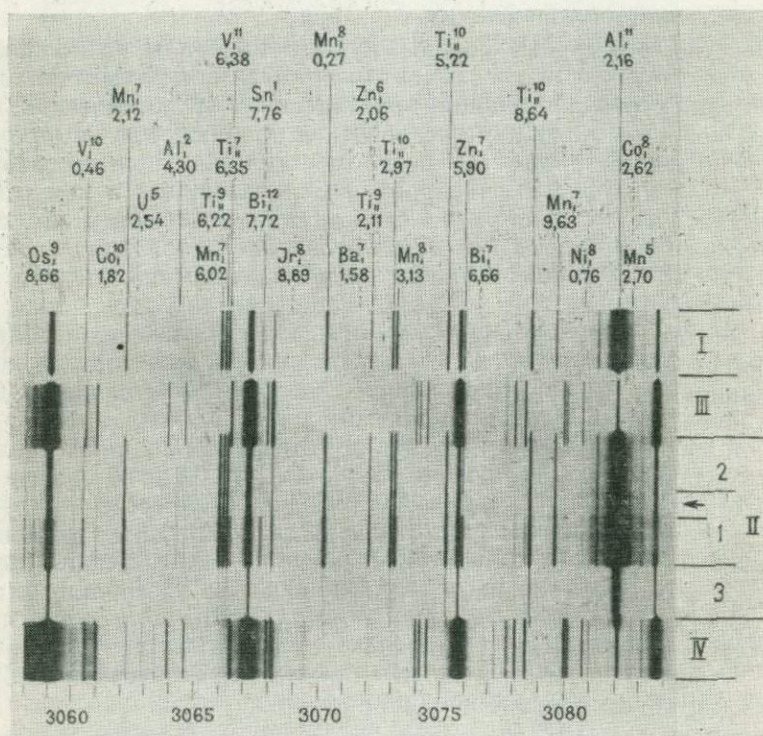


Рис. 32. Относительное расположение спектра железа и спектра пробы на планшетах атласа.

*I, II* — спектр пробы, полученный: *I* — при частичном испарении навески, *II* — при полном испарении навески, фиксируемый через ослабитель (*1, 2, 3* — ступени ослабления; стрелкой показан спектр пробы, полученный без экспонирования *I* спектра); *III, IV* — спектры железа.

анализируемых проб с применением такой же диафрагмы на трехступенчатом ослабителе расположение спектра пробы (и железа) соответствует атласу. Диафрагма вместе с ослабителем позволяет получить легко читаемый спектр пробы, где дифференцированное фотографирование спектра в процессе непрерывного испарения пробы разделяет легколетучие и труднолетучие химические элементы [10].

Наблюдаемое на планшетах атласа раздельное фиксирование спектра пробы в разных режимах возбуждения отражает характер испарения элемента из навески в канале угольного электрода.

Это можно видеть по соответствующим линиям химических элементов разной летучести. Линии кадмия, меди, натрия, олова, свинца, серебра, сурьмы, цинка и другие получены в верхнем спектре и в спектре с трехступенчатым ослабителем. В верхней части неослабленной средней (первой) ступени трехступенчатого спектра линии, как правило, ослаблены или разорваны (макси-

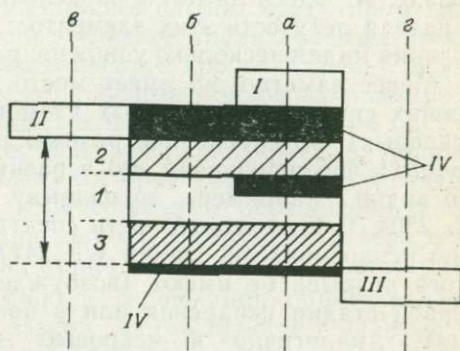


Рис. 33. Расположение ступеней ослабителя и вырезов.

*I—3* — ступени ослабителя; *I—III* — вырезы; *IV* — экран; *а—г* — положение щели при фотографировании спектра соответственно пробы, железа, угольного электрода, второго спектра железа.

мальное испарение элемента в первую экспозицию фиксирования спектра), что отчетливо видно по линиям висмута  $3067,72 \text{ \AA}$  (две компоненты) и цинка  $3075,90 \text{ \AA}$  (см. рис. 32).

Различие в фиксировании линий элементов с разной летучестью нагляднее у линий, расположенных близко друг от друга. Так, линия кадмия  $3261,06 \text{ \AA}$ , например, достаточно интенсивна в верхнем спектре пробы и разорвана в средней части ступенчатого спектра. Линия титана  $3261,60 \text{ \AA}$ , наоборот, несколько слабее в верхнем спектре, наиболее интенсивна в ступенчатом спектре и не имеет разрыва.

Линии труднолетучих бария, кальция, ниобия, тантала, титана и других в верхнем спектре значительно ослаблены или отсутствуют. В нижнем ступенчатом спектре они хорошо выражены и, как правило, без заметного ослабления наблюдаются в верхней части первой ступени.

Таким образом, на планшетах атласа видно также, что воспроизведение спектра пробы в разных режимах возбуждения позволяет отразить различие летучести химических элементов во времени. Различие в скорости испарения способствует более уверенному разделению близкорасположенных линий, например линий олова  $3262,34 \text{ \AA}$  и железа  $3262,28 \text{ \AA}$  и др. Аналогично разделяются разрывом в неослабленной ступени спектра линии марганца  $4082,94 \text{ \AA}$  или индия  $4101,77 \text{ \AA}$  от мешающего молекулярного спектра (полос CN). Разделение линий разным воспроизведением их в спектре пробы возможно и не только резко различным по характеру испарения элементов. Так, линии циркония  $3377,46 \text{ \AA}$  и титана  $3377,58 \text{ \AA}$  разделяются фиксированием линии титана и от-

сутствием линии циркония (более тугоплавкого) в верхнем спектре пробы.

Кроме различия в фиксировании линий элементов разной летучести разделению мешающих линий способствует и характерный вид (структура) линий разных элементов. Таким примером может быть линия индия 3039,36 и мешающая ей линия железа 3039,32 Å. Здесь заметно разделение линий по дисперсии, видна и разная летучесть этих элементов: линия железа резкая, тонкая, а линия индия несколько уширена, расплывчата.

Менее заметно, но имеет место разделение линий, принадлежащих спектру нейтральных атомов и спектру ионов (дуговых и искровых), обусловленное разным режимом возбуждения спектра пробы и фиксированием его в разные отрезки времени. Это хорошо видно, например, по разрыву линий  $W_I$  2474,15,  $W_I$  2495,26,  $W_I$  2504,70 Å в средней части спектра (возбуждение в первую стадию испарения) и линий  $W_{II}$  2477,80 и  $W_{II}$  2489,23 Å, которые после этого разрыва не имеют (возбуждение преимущественно после первой стадии испарения или в процессе всего времени испарения). Аналогично и искровые линии кобальта  $Co_{II}$  2383,46,  $Co_{II}$  2417,65 Å не имеют разрыва в средней части спектра, в то время как дуговые линии кобальта  $Co_I$  2384,86 и  $Co_I$  2419,12 Å выделяются разрывом в этой же части спектра.

Приведенные в атласе примеры фиксирования характерных особенностей линий и их различия в зависимости от условий возбуждения спектра показывают, что изготовление атласа в виде спектра пробы и воспроизведение в нем линий спектрографом (при аналогичном получении спектра анализируемых проб) открывает ряд дополнительных аналитических возможностей. Учет поведения линий, разных по свойствам химических элементов, в процессе возбуждения спектра особенно важен для исследования проб сложного состава при определении по спектру пробы большого числа химических элементов.

В атласе по ряду близкорасположенных линий благодаря высокому качеству спектра, получаемому спектрографом СТЭ-1, видно разделение линий, различающихся длиной волны менее чем на 0,1 Å. Разделение линий (смещение), отличающихся друг от друга по длине волны на 0,1 Å и более, можно достаточно надежно оценить по шкале длин волн атласа.

Наряду с главными аналитическими линиями в атласе указаны основные мешающие линии других химических элементов. Сведения об этих линиях особенно необходимы при определении химических элементов в пробах горных пород и минералов.

В целом на всех 39 планшетах атласа воспроизведено спектрографом и указано положение 1947 линий для 72 химических элементов и 14 кантов молекулярных полос CN. Нанесение положения линий, помимо полученных спектрографом, делает атлас более детальным, но негромоздким.

В методе внешнего стандарта для анализируемой пробы и пробы сравнения применяют, как и для спектра, приведенного в атла-

се, дифференцированное фотографирование спектра в разном режиме возбуждения, что упрощает сравнение анализируемого спектра и атласа при установлении аналитических линий определяемых элементов.

Также следует иметь в виду, что проба сравнения (одного состава) используется длительное время и ее спектр фотографируют под спектром каждой анализируемой пробы. Спектр сравнения в этом случае хорошо запоминается и служит ориентиром для определения аналитических линий в спектре анализируемых проб. В связи с этим для ориентировки в спектре пробы отпадает необходимость фотографировать спектр железа рядом со спектром пробы. Визуальное сравнение почернения линий в спектре пробы сравнения с теми же линиями в спектре анализируемой пробы еще в процессе установления элемента ориентирует на его содержание в пробе. Последующие количественные определения конкретного элемента базируются на данных инструментального фотометрирования соответствующих линий в сравниваемых спектрах.

В зависимости от состава проб и содержания определяемых элементов используют линии разной интенсивности. Наиболее удобные линии для определения содержания элемента по спектру пробы обычно называют аналитическими (хотя в принципе каждая линия элемента аналитическая, так как ее наличие в спектре свидетельствует о присутствии элемента в пробе).

К аналитическим линиям при работе методом внешнего стандарта предъявляются те же требования, что и при других приемах спектрального анализа — концентрационная чувствительность, отсутствие наложения линий других элементов. Проба сравнения обычно содержит элементы, близкие по содержанию в анализируемых пробах. Тогда для сравниваемых спектров проще выбирать линии в области нормальных почернений. При этом соблюдается полная гомологичность аналитических пар линий определяемых элементов, а это позволяет реализовать основное достоинство метода: возможность одновременного количественного определения многих химических элементов на одинаковой физической основе по одному спектру пробы. Опыт многоэлементного количественного анализа проб различного состава убеждает также, что для ряда малораспространенных элементов можно использовать при количественном определении линии сравнения других элементов, близких по свойствам, в спектре пробы сравнения. Возможно также в этом случае и сравнение с линиями железа в спектре пробы сравнения.

В табл. 19 приведены только чаще используемые аналитические линии для определения содержания ряда химических элементов в анализируемых пробах горных пород, породообразующих минералов и других пробах разного состава (спектрограф СТЭ-1 при рассмотренных условиях возбуждения спектра). Указанный в табл. 19 порог обнаружения по конкретным линиям для отдельных элементов может быть и неопределенным, так как определение, на-

Основные аналитические линии  
(ориентировочный предел обнаружения для спектрографа СТЭ-1  
применительно к условиям анализа по методу внешнего стандарта)

Элемент	Линия, Å	Предел обнаружения, %	Элемент	Линия, Å	Предел обнаружения, %
Al <sub>I</sub>	3082,16	<0,001	Mn <sub>I</sub>	2933,06	0,003
Al <sub>II</sub>	2372,08	0,1	Cu <sub>I</sub>	3273,96	0,0001
Ba <sub>I</sub>	4554,04	<0,001	Cu <sub>II</sub>	2824,37	0,01
Ba <sub>II</sub>	3071,59	0,01	Mo <sub>I</sub>	3170,35	0,0001
Ba <sub>III</sub>	2335,27	0,01	Mo <sub>II</sub>	2816,15	0,01
Be <sub>I</sub>	2348,61	0,0001	As <sub>I</sub>	2349,84	0,01
Be <sub>II</sub>	3130,42	0,0001	As <sub>II</sub>	2860,44	0,01
Be <sub>III</sub>	3130,07	≥0,0001	Na <sub>I</sub>	3302,99	0,03
V <sub>I</sub>	2497,73	0,001	Ni <sub>I</sub>	3414,76	0,0003
V <sub>II</sub>	3276,12	0,001	Ni <sub>II</sub>	3101,88	0,001
Bi <sub>I</sub>	3067,72	0,0003	Nb <sub>I</sub>	3163,40	0,0003
Bi <sub>II</sub>	2897,98	0,001	Nb <sub>II</sub>	2927,81	0,001
W <sub>I</sub>	4008,75	0,001	Sn <sub>I</sub>	3175,05	0,0003
W <sub>II</sub>	2896,45	0,003	Sn <sub>II</sub>	2421,69	0,01
Ga <sub>I</sub>	2943,64	0,001	Pt <sub>I</sub>	2659,45	0,001
Ga <sub>II</sub>	2944,18	0,01	Pt <sub>II</sub>	2650,86	0,01
Ge <sub>I</sub>	3039,06	0,001	Pb <sub>I</sub>	2833,07	0,0005
Ge <sub>II</sub>	2651,18	0,003	Pb <sub>II</sub>	2663,17	0,003
Fe <sub>I</sub>	3020,64	0,001	Ag <sub>I</sub>	3280,68	0,0001
Fe <sub>II</sub>	2413,31	0,1	Ag <sub>II</sub>	3382,89	0,0003
Au <sub>I</sub>	2675,95	0,0001	Sc <sub>I</sub>	4246,83	0,0001
Au <sub>II</sub>	2427,95	0,0003	Sc <sub>II</sub>	3353,73	0,0003
In <sub>I</sub>	3039,36	0,001	Sb <sub>I</sub>	2598,06	0,003
In <sub>II</sub>	3256,09	0,003	Sb <sub>II</sub>	2877,92	0,01
Y <sub>I</sub>	3327,89	0,0003	Sr <sub>I</sub>	4077,71	0,0001
Y <sub>II</sub>	3242,28	0,001	Sr <sub>II</sub>	3464,46	0,01
Yb <sub>I</sub>	3289,36	0,0001	Ta <sub>I</sub>	2714,67	0,01
Yb <sub>II</sub>	3987,98	0,0003	Ta <sub>II</sub>	2685,11	0,03
Cd <sub>I</sub>	3261,06	0,003	Tl <sub>I</sub>	2767,87	0,003
Cd <sub>II</sub>	3467,66	0,01	Ti <sub>I</sub>	3199,92	0,001
K <sub>I</sub>	4044,14	0,1	Ti <sub>II</sub>	3276,77	0,03
Ca <sub>I</sub>	3179,33	0,01	P <sub>I</sub>	2553,28	0,03
Co <sub>I</sub>	3453,51	0,0005	P <sub>II</sub>	2554,93	0,1
Co <sub>II</sub>	2407,25	0,005	Cr <sub>I</sub>	4254,35	0,0001
Si <sub>I</sub>	2881,60	0,001	Cr <sub>II</sub>	2677,16	0,002
La <sub>I</sub>	3245,13	0,01	Ce <sub>I</sub>	3201,71	0,01
Li <sub>I</sub>	3232,61	0,01	Zn <sub>I</sub>	3345,02	0,005
Mg <sub>I</sub>	2852,13	0,001	Zn <sub>II</sub>	3345,57	0,03
Mg <sub>II</sub>	2782,97	0,03	Zr <sub>I</sub>	3273,05	0,001
Mn <sub>I</sub>	2801,06	0,0003	Zr <sub>II</sub>	2571,39	0,01

пример, распространенных элементов в горных породах может быть сделано и по более интенсивным линиям (учитывается и возможность измерения почернений). В таблице не приведены линии редкоземельных элементов, элементов платиновой группы и ряд линий других редких и рассеянных элементов. При необходимости дополнительные данные можно найти в специальной литературе [27, 45 и др.].

## ФОТОМЕТРИРОВАНИЕ

Перед фотометрированием аналитических линий в спектре анализируемых проб и в спектре пробы сравнения просматривают линии для установления искоемых элементов. Оценивают пределы почернения фотометрируемых линий обнаруженных элементов по спектру пробы. Эту работу выполняют визуальным просмотром спектра пробы на микрофотометре или спектропроекторе.

Экономичнее на каждой пластинке фотометрировать линию элемента, переходя от спектра к спектру (каретка микрофотометра перемещается перпендикулярно к спектру). Результаты фотометрирования для каждого элемента с учетом трехступенчатого ослабления линий заносят в журнал, где предусмотрены графы для записи разности почернений (выбранных ступеней ослабления в сравниваемых спектрах) и для записи определения содержания химических элементов в анализируемой пробе. Фотометрирование выполняют на микрофотометре (МФ-2, МФ-4 и др.). Данные фотометрирования ступенчатых спектров анализируемой пробы и пробы сравнения удобнее записывать в такой последовательности.

Дата

Пластинка

Заказчик

Дата съемки

График

Элемент — линия

(Mn) (2933,06 Å)

Номер пробы	Линия элемента				Линия сравнения				Δ S		С, %
	1	2	3	4	1	2	3	4	1/3	3/4	
1											
2											
.											
.											
.											
n											

Примечание. 1, 2, 3 — для ступеней спектра, полученного с ослабителем, 4 — для спектра, полученного без ослабителя; 1/3, . . . , 3/4 — разность почернения Δ S между соответствующими ступенями линии элемента (числитель) и линии сравнения (знаменатель).

Применение ступенчатого ослабителя при получении спектров анализируемой пробы и пробы сравнения дает возможность использовать одну линию для определения содержания в широком интервале концентраций. По данным фотометрирования устанавливают разность почернений аналитической пары (с учетом оптимального почернения в ступенчатоослабленных спектрах), по разности почернений и соответствующему градуировочному графику — содержание определяемого элемента.

Визуальное сравнение почернения линий в спектре пробы сравнения с теми же линиями в спектре анализируемой пробы (метод внешнего стандарта) уже ориентирует исследователя о примерном содержании элемента. Количественные определения базируются на данных инструментального фотометрирования соответствующих линий в сравниваемых спектрах.

Для получения аналитических (градуировочных) графиков вместо спектра анализируемой пробы синхронно со спектром пробы сравнения фотографируют спектры проб с известным содержанием химических элементов. Это могут быть спектры проб, проанализированных количественными методами, спектры стандартных проб, используемые для сравнительной характеристики изучаемых материалов, или, что предпочтительнее, спектры образцов состава.

Градуировочные графики для всех определяемых элементов строят по разности почернений аналитических линий (в спектре стандартных проб и в спектре пробы сравнения) и логарифмам содержания элемента в стандартных пробах в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C$ . Соответственно и содержание интересующего элемента по стандартному графику определяют по разности почернения той же аналитической линии в спектре анализируемой пробы и в спектре пробы сравнения.

Как правило, графики строят по аттестованным данным стандартных образцов горных пород типичного состава. В большинстве случаев применяют (рассмотрены ранее) известные в аналитической практике образцы состава горных пород: ДИМ, МИВ, «Рыжик», ПИМ, СГ-1А, СГ-2, СГА-1А, СТ-1 и др. (СССР); GM, VM, ТВ (ГДР); G-1, W-1 (США) и др.

Удобно графики строить на полулогарифмической бумаге (лучше с модулем 10 см), где по горизонтальной оси в логарифмическом масштабе наносят значение содержания элемента в стандартных пробах. По вертикальной оси в линейном масштабе наносят разность почернений  $\Delta S$  аналитической линии соответствующего элемента в спектре стандартной пробы и в спектре пробы сравнения. Аналитические линии выбирают с таким расчетом, чтобы определяемые содержания фиксировались этими линиями в области нормальных почернений (выбору оптимального почернения способствует и ступенчатое ослабление спектра).

На рис. 34 приведены градуировочные графики для определения содержания свинца и ванадия в горных породах, а на рис. 35 — кобальта и титана.

При фотографировании спектра одной и той же пробы в качестве анализируемой и пробы сравнения разность почернений соответствующих (одних и тех же) спектральных линий равна нулю (при равенстве световых потоков). Следовательно, при построении градуировочных графиков всегда может быть получена дополнительная «нулевая» точка графика, соответствующая ра-

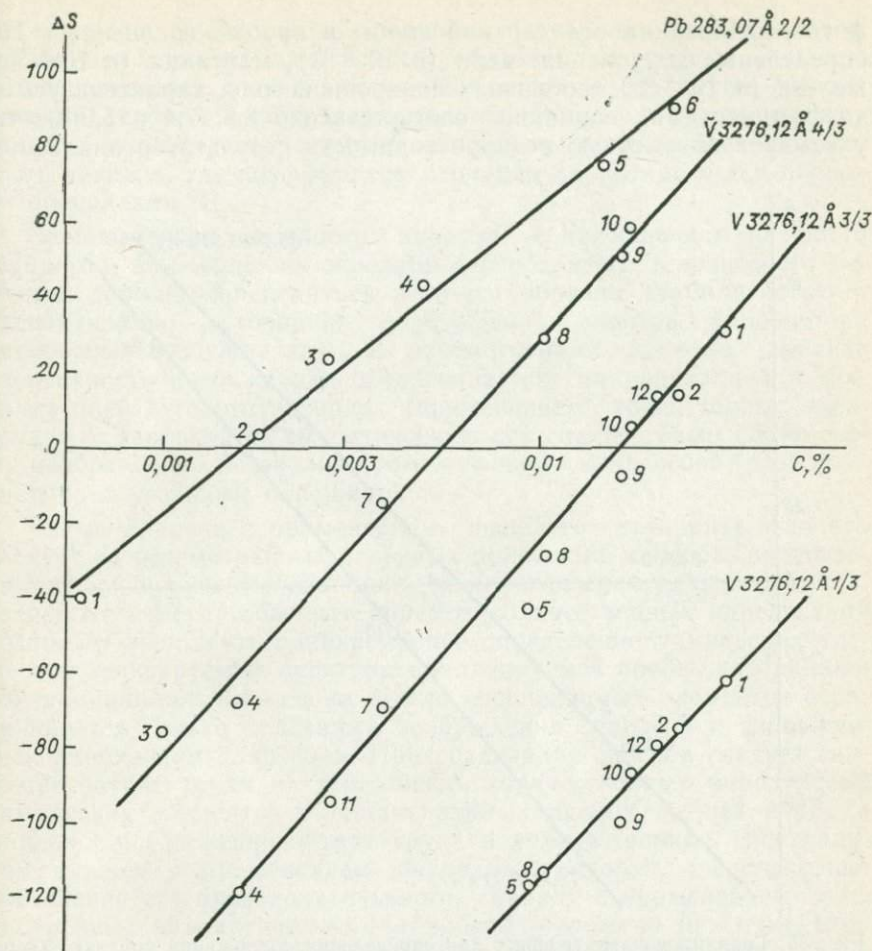


Рис. 34. Градуировочные графики для определения содержания свинца и ванадия в горных породах.

1 — СТ-1 (трапп); 2 — СГД-1 (габбро); 3 — ГМ (гранит); 4 — G-1 (гранит); 5 — «Рыжик» (гранодиорит); 6 — СГ-1А (альбитизированный гранит); 7 — ПИМ (перидотит); 8 — ТВ (глинистый сланец); 9 — СА-1 (алевролит); 10 — БМ (базальт); 11 — СГ-2 (аляскитовый гранит); 12 — ДИМ (диабаз).

На графике рядом с длиной волны указаны: в числителе — степень ослабления аналитической линии элемента в спектре стандарта, в знаменателе — степень ослабления этой же линии в спектре пробы сравнения (крымский диорит).

венству содержаний элемента в сравниваемых пробах. Если в пробе сравнения известно содержание определяемых элементов (частный случай), то равенство почернений соответствующих линий определяет концентрацию элементов в анализируемой пробе. На практике это обстоятельство полезно применять в случае наличия одной стандартной пробы (с содержанием определяемых элементов больше или меньше, чем в пробе сравнения). Вторая точка для получения наклона графика получается при синхронном

фотографировании стандартной пробы и пробы сравнения. Так определены содержания меди ( $n \cdot 10^{-5} \%$ ), марганца ( $n \cdot 10^{-4} \%$ ), железа ( $n \cdot 10^{-3} \%$ ) в образцах поваренной соли, характеризующиеся коэффициентами вариации соответственно 8,5; 7,4 и 5,9%, что указывает на высокую воспроизводимость результатов анализа, а

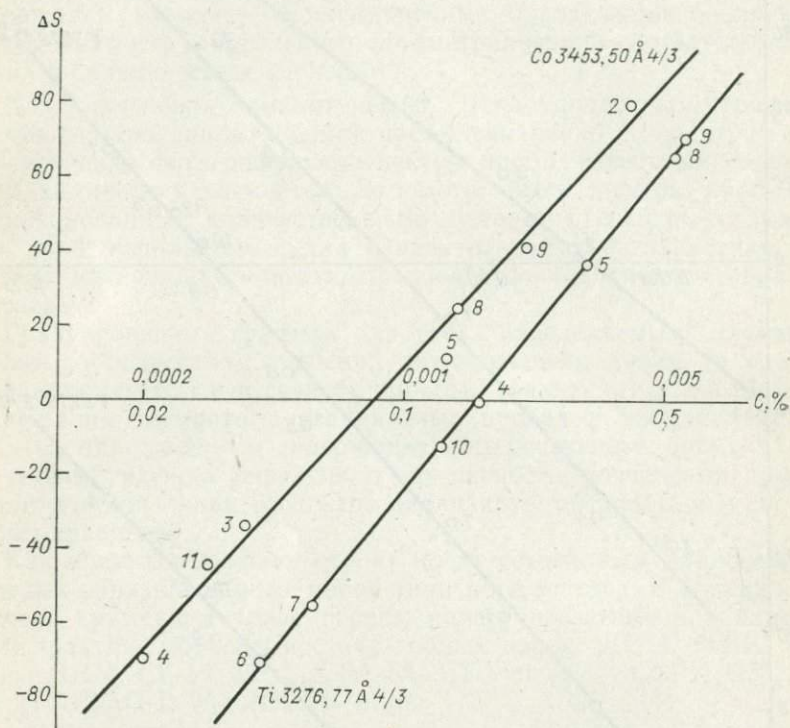


Рис. 35. Градуировочные графики для определения содержания кобальта (верхняя шкала) и титана (нижняя шкала) в горных породах.  
Усл. обозначения см. на рис. 34.

применение стандарта и пробы сравнения из естественных образцов гарантирует его достоверность [Мартынов А. Т., 1978 г.].

При рассмотрении аналитических возможностей способа внешнего стандарта с теоретических позиций было показано, что одновременное определение содержания химических элементов с применением внешнего стандарта основано на одинаковой принципиальной основе. Для определения содержания элемента используется одна и та же линия одного и того же элемента. Анализ выполняется по относительному почернению идеальной аналитической пары практически для всех определяемых элементов. Эту особенность можно уподобить изотопному анализу по атомным спектрам, отличие которого связано с высокой степенью гомологичности линий, принадлежащих разным изотопам одного и того

же элемента. Здесь малые различия в энергии возбуждения и одинаковое строение электронных оболочек определяют тождественное поведение составляющих изотопической структуры при изменении условий возбуждения спектра. Большая гомологичность линий в этом случае позволяет обеспечить непревзойденную точность анализа, где коэффициент вариации характеризуется первыми процентами [4].

Следовательно, точность анализа с применением внешнего стандарта, как видно из описания способа и его технического решения, должна определяться главным образом стабильностью и идентичностью источников возбуждения спектра (проще при «искровом» возбуждении). В рассмотренных условиях анализа идентичность возбуждения обеспечивается синхронизацией и стабилизацией дугового разряда (применением тонкостенных электродов, установкой их на оптическую ось спектрографа по теневому изображению на экране промежуточного конденсора, разбавлением проб угольным порошком).

Схема анализа с применением внешнего стандарта, как это следует из рассмотренных основных положений способа, представляет собой новую модификацию технологии спектрального анализа и в отличие от обычных приемов количественных определений позволяет выполнять одновременное определение химических элементов, фиксируемых спектром анализируемой пробы, на одинаковой принципиальной основе. Число определяемых элементов ограничивается только условиями возбуждения спектра и фиксируемым диапазоном длин волн. При реализации способа следует снижение затрат труда на выполнение количественных определений химических элементов в анализируемых пробах горных пород и минералов. Снижение затрат труда в количественном спектральном анализе с применением внешнего стандарта, следовательно, повышение его производительности, наряду с применением рассмотренных автоматических устройств заложено и в изменении технологии анализа при синхронном фотографировании спектра исследуемой пробы и пробы сравнения (внешнего стандарта). Одновременное, идентичное фотографирование спектра двух сравниваемых проб позволяет без повторного фотографирования спектра анализируемой пробы связать в последующее неограниченное время определение содержания химических элементов в ней с любой выбранной по составу стандартной пробой. В принципе это надежное средство повышения правильности анализа. Проба сравнения в данном случае выполняет роль промежуточного стандарта — посредника между анализируемой и стандартной пробой (меры сравнения). Причем для одновременного количественного определения содержания разных по свойствам химических элементов также не надо делать повторных спектров анализируемой пробы и вводить в нее элемент (элементы) сравнения (внутренний стандарт). Особенно все это важно, когда невозможно сделать по той или иной причине повторный анализ.

Ниже рассматриваются спектроаналитические возможности метода внешнего стандарта при одновременном количественном определении химических элементов в горных породах и минералах, установленные экспериментальными исследованиями и производственным опытом.

## Глава 7. СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА

Методы количественного спектрального анализа, подробно рассмотренные выше, базируются на зависимости относительной интенсивности двух спектральных линий от содержания элемента в пробе, одна из которых линия элемента основы или элемента, вводимого в анализируемые пробы в дозированном количестве, другая — определяемого элемента (метод внутреннего стандарта) [21]. При правильно подобранных аналитических линиях (гомологичной паре) изменение условий анализа не должно влиять на относительную интенсивность (почернение) этих линий, в то время как абсолютные значения интенсивности (почернений) могут меняться от колебания режима возбуждения спектра, фототехнических и других неконтролируемых факторов. Это обстоятельство обуславливает определенную стабильность получения аналитических данных при возможном в той или иной степени случайном (в практике) изменении условий анализа во времени. В этом заключается принципиальное отличие количественных методов спектрального анализа от приближенно-количественного (полуколичественного) анализа горных пород и минералов. В приближенно-количественных методах анализ используют непосредственно зависимость изменения интенсивности спектральных линий от содержания элемента (метод появления и усиления линий, метод ступенчатого ослабления линий). В том и в другом случае мерой фиксирования появления новых линий или ступеней их ослабления служит порог чувствительности фотоматериала, постоянство которого зависит от режима фиксирования спектра.

Определение содержания химических элементов методом внешнего стандарта выполняют по относительному почернению одной и той же аналитической линии в разных спектрах: в спектре анализируемой пробы и в спектре пробы сравнения. С точки зрения гомологичности такие линии (одной длины волны) представляют идеальную аналитическую пару. При синхронном фиксировании спектра анализируемой и стандартной проб имеет место, как и в методе внутреннего стандарта, снижение влияния временных факторов на стабильность результатов анализа.

Первые экспериментальные материалы, полученные при исследовании метода внешнего стандарта, показали стабильность количественных определений при изменении условий анализа. Так, в табл. 20 показано одновременное определение содержания олова, свинца и цинка в пегматите при заведомо резко изменяемых условиях анализа. Эти данные получены с применением спектрографа СТЭ-1. Разбавление проб угольным порошком 1:3. Заполнение канала электрода пробой — «по объему». Содержания определены по одному и тому же градуировочному графику соответствующего элемента для всех вариантов эксперимента (приведены значения, снимаемые с графика) [37]. Из приведенных данных (табл. 20) видно, что изменение условий проявления пластинки, ширины щели, силы тока, экспозиции, одновременное изменение двух и более факторов не вносят существенной погрешности в определение содержания олова, свинца и цинка.

Естественно, что в процессе текущей работы умышленно условия анализа не меняют. Однако в производственной практике, например при подготовке кадров, освоении новой технологии, все же возможны отдельные случайности и ошибки при обращении с фотоматериалом и при его обработке. Это могут быть частичное засвечивание светочувствительного материала в кассете прибора, недостаточная светоизоляция при обработке спектрограмм (фотопластинки); воз-

Определение содержания олова, свинца и цинка в одной и той же пробе при разных условиях анализа

Условия анализа				Содержание, % (длина волны, Å)			
Время проявления, мин	Ширина щели, мкм	Экспозиция, с	Сила тока, А	Олова (3175,05)	Свинца (2833,07)	Цинка (3345,02)	
3,5	17	15	6	0,0081	0,023	0,20	
		+ 65	12				
		15	6	0,0093	0,024	0,24	
		+ 25	8				
		15	6	0,0089	0,024	0,18	
		+ 15	12				
1,5	17	15	6	0,0077	0,021	0,18	
		+ 15	12				
		15	6	0,010	0,023	0,20	
		+ 25	8				
	20	15	6	0,010	0,030	0,22	
		+ 65	12				
		10	15	6	0,0080	0,025	0,19
			+ 65	12			

можно порча проявляющего раствора при подготовке к проявлению — изменение дозировки составляющих растворов, загрязнение проявителя и др. Подобные погрешности весьма редки и рассматриваются как исключение. Если же это случается, то фотографирование спектра анализируемых проб, как правило, повторяют, а бракованные спектрограммы не обрабатывают. Только в чрезвычайно редких случаях возникает необходимость использования бракованной спектрограммы, когда нет возможности повторно сфотографировать спектр (например, при малом количестве анализируемого материала).

Возможность сравнивать почернение предельно близкорасположенных спектральных линий в методе внешнего стандарта позволяет в таких экстремальных случаях (если вообще возможно фотометрирование) получить доброкачественные определения. В табл. 21 приведены определения содержания некоторых химических элементов в производственных пробах, образцах горных пород Л. И. Тихомирова, где бракованные спектрограммы (пластинки № 38 — загрязнение раствора проявителя и № 40 — темный фон от частичной засветки) использованы в качестве контрольных (экспериментальные определения сделаны, как исключение, по нашей просьбе В. А. Мироновой). Если в данном случае рассматривать каждое повторное определение для любого элемента и любой

пробы как контрольное, то расхождения результатов находятся в допустимых пределах для количественного анализа [13].

К переменным факторам в реальных условиях анализа относятся и фотоэмульсия разного сорта фотоматериала, а также возможное различие в чувствительности одного сорта фотоматериала во времени (разный номер эмульсии). Экспериментальные материалы свидетельствуют, например, что при одновременном определении содержания бария, бериллия, свинца, хрома, кобальта,

Таблица 21

Повторные определения содержания, %, некоторых элементов с использованием дефектных спектрограмм

Элемент	Номер фотопластины	Про ба		
		184-1	676	1154
Ni	42	0,007	0,0017	0,009
	40	0,010	0,0017	0,008
	38	0,009	0,0016	0,010
Co	42	0,003	0,0011	0,0064
	40	0,0045	0,0010	0,0052
	38	0,0037	0,0012	0,0075
Pb	42	0,0018	0,014	0,0021
	40	0,0021	0,014	—?
	38	0,0018	0,0200	0,002
Ba	42	0,03	0,13	0,010
	38	0,028	0,13	0,010
Cu	42	0,0053	0,029	0,008
	38	0,0064	0,019	0,010
Nb	42	0,001	—?	0,00074
	38	0,0009	—?	0,0008

Примечание. Пластины: № 42 — нормальная, № 40 — «черная» (частично засвечена), № 38 — «красная» (загрязнение раствора при проявлении).

никеля, титана в стандартном образце ИГЕМ (гранодиорите), выполненном на фотоматериале разной чувствительности (пластинки спектрографические, тип I, разного полива, репродукционные) по одному и тому же градуировочному графику, не наблюдается значимого расхождения результатов. Изменение погрешностей в спектрах, полученных на разных пластинках, достигает трехкратной величины, но данные анализа, полученные посредством внешнего стандарта, так же как и в предыдущем эксперименте изменения условий анализа, соответствуют требованиям количественных определений.

Результаты одновременного определения 16 химических элементов в производственном образце (горной породе) Л. И. Тихомирова (табл. 22) также свидетельствуют о воспроизводимости (практическом совпадении) определения содержания всех элементов, полученного на фотопластинках («спектральные», тип I), изготовленных с интервалом в 3 года.

Данные определений, полученные методом внешнего стандарта в резко изменяемых условиях анализа, указывают прежде всего на возможность получения воспроизводимых результатов одновременного количественного определения химических элементов в горных породах и минералах вообще и в случае тех или иных отклонений от условий анализа, обусловленных временными факторами. Следовательно, это позволяет выполнять многоэлементный анализ порошковых проб различного состава и происхождения без сопровождающих стандартов в течение длительного времени.

Содержание химических элементов, %, в производственном образце 921-6, определенное по спектру пробы, полученному на фотопластинках, изготовленных в разное время

Элемент	Фотопластинки „спектральные“, тип I	
	Эмульсия 750 (1970 г.)	Эмульсия 1446 (1973 г.)
Ba	0,083	0,080
Be	0,0009	0,0008
Pb	0,0022	0,0020
Cr	0,0029	0,0027
Mo	0,00028	0,00026
Zn	0,008	0,007
Sn	0,0010	0,00074
Cu	0,0037	0,0036
Mn	0,045	0,045
Nb	0,0015	0,0017
V	0,0012	0,0010
Ti	0,12	0,13
Y	0,0018	0,0018
Yb	0,00014	0,00015
Sc	0,0008	0,0008
Ni	0,0020	0,0020

Примечание. Однократное фотографирование спектра; испарение пробы из канала нижнего электрода; определения содержания по одним и тем же градуировочным графикам.

### ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ

Воспроизводимость — важнейшая характеристика метода анализа. Поэтому практический интерес вызывает статистическая оценка воспроизводимости определения содержания каждого химического элемента по одному спектру пробы (одновременно), так как воспроизводимость, установленная по достаточному числу анализов, показывает реальные спектроаналитические возможности метода анализа. Но прежде чем получить данные, характеризующие воспроизводимость определения содержания конкретных химических элементов в пробах горных пород или минералов того или иного состава, нужно знать возможность анализа с точки зрения предела обнаружения интересующих элементов (чувствительность определения).

Если при проведении анализа интересующий элемент не обнаружен, то это означает, что содержание элемента в анализируемой пробе ниже минимального, которое обнаруживается данным методом, т. е. ниже предела обнаружения (порога чувствительности).

В практике анализа различают абсолютную и относительную чувствительность (пределы обнаружения). Абсолютная чувствительность характеризует минимальное количество определяемого элемента, относительная — минимальную концентрацию в пробе. Принято результаты анализа горных пород и минералов выдавать

в относительных единицах, поэтому наиболее интересна в этом случае относительная чувствительность, выраженная в тех же относительных единицах, что и результаты анализа.

### О пределе обнаружения

Анализ горных пород и минералов нельзя охарактеризовать строго определенным пределом (порогом) обнаружения конкретного элемента. На определение минимального содержания влияет ряд факторов. Прежде всего имеет значение состав проб. Предел обнаружения неодинаков для различных элементов. В определенной степени он зависит от условий возбуждения спектра, количества материала пробы, вводимого в источник света, от способа регистрации спектра. Поэтому приведенные ранее значения предела обнаружения ряда химических элементов (см. табл. 19), фиксируемые спектрографом СТЭ-1 при испарении пробы из канала тонкостенных угольных электродов, имеют ориентировочный характер.

Известно, что с целью стабилизации влияния состава в количественном анализе горных пород и минералов используют разбавление материала пробы в различных пределах буферными смесями [7, 21]. Добавление буферных смесей к составу пробы снижает в ряде случаев предел обнаружения одних элементов и увеличивает его для других. Благоприятное влияние добавления летучих соединений используют для заметного снижения порога обнаружения элементов в горных породах, характеризующихся низкими кларковыми значениями. Предел обнаружения того или иного химического элемента в этом случае будет обусловлен техническими приемами конкретной методики анализа. Для одновременного определения химических элементов по спектру пробы с оптимальным пределом обнаружения каждого элемента нерационально делать избирательное разбавление проб тем или иным буферным веществом. Здесь, как показано выше, снижение влияния состава можно получить разбавлением анализируемых проб нейтральным веществом (угольным порошком).

Результаты определений малых содержаний ряда химических элементов в горных породах и минералах свидетельствуют, что разбавление проб угольным порошком 1:3 практически не приводит к потере чувствительности анализа, а в отдельных случаях способствует повышению качества определений (снижением фона увеличивается надежность определения низких содержаний).

Минимально обнаруживаемые концентрации не могут достаточно правильно оценить достигаемый предел обнаружения определенным методом анализа, так как от спектра к спектру и при хорошей стабилизации условий возбуждения спектра он может быть неравнозначным. На одних спектрах минимально фиксируемый элемент (на пределе наблюдения линии) может быть зафиксирован, а на других не обнаружен. Для того чтобы зафиксировать наличие химического элемента в подавляющем большинстве

случаев, обнаруживаемая концентрация должна быть «несколько больше» пороговой. Именно с учетом этого обстоятельства (с некоторым «запасом») приведены в табл. 19, хотя и ориентировочно, средние данные о пределе обнаружения при одновременном определении химических элементов в горных породах.

Более строго вопросы, связанные с оценкой предела обнаружения, рассмотрены в ряде известных работ с привлечением теории ошибок [4, 42 и др.].

Если погрешность в измерении интенсивности линии  $\sigma I$  больше разности между суммарной интенсивностью сплошного спектра и линией  $I_{л+ф}$  и интенсивностью сплошного спектра  $I_{ф}$ , то линия не может быть обнаружена:  $I_{л+ф} - I_{ф} \ll \sigma I$ . Если же  $I_{л+ф} - I_{ф} > \sigma I$ , то линия определяемого элемента обнаруживается уверенно. Неопределенность наступает при  $I_{л+ф} - I_{ф} \approx \sigma I$ .

Надежность определения линии будет составлять 95 %, если  $I_{л+ф} - I_{л} = 2\sigma I$ . Более высокая надежность определения — до 99,7 % — будет в том случае, если  $I_{л+ф} - I_{л} = 3\sigma I$  [4].

С практической точки зрения приведенные зависимости показывают, что погрешность результатов анализа вблизи порога чувствительности аналитических линий возрастает. Если рассматривать фиксирование линий вблизи порога чувствительности с точки зрения характера почернений (при фотографической регистрации спектра), то наблюдаемые слабые линии, как правило, будут находиться в области недодержек. Определение содержания по разности почернения аналитических линий обеспечивает достаточную точность анализа, если измеряемые почернения линий находятся в области нормальных почернений характеристической кривой. Погрешность анализа возрастает как в области недодержек, так и при насыщении линий. Изменение интенсивности аналитических линий в области нормальных почернений соответствует достаточно широкому интервалу концентраций. С увеличением или изменением диапазона концентраций осуществляется переход к другим аналитическим линиям. Работа в области недодержек выполняется только в случае крайней необходимости и только с указанием причины отступления от требований методики. При выполняемой нами оценке воспроизводимости одновременного определения ряда химических элементов отклонения от средних данных в каждом конкретном случае объясняются, как правило, именно этими причинами. Однако в таких случаях нужно иметь все же в виду, что отдельные элементы в некоторых минералах могут находиться в виде механической примеси и поэтому в пробе могут быть распределены неравномерно, если даже правильно проведено усреднение пробы.

### Оценка воспроизводимости

При оценке воспроизводимости анализа предполагается, что после подготовки к анализу пробы представительны с точки зрения равномерного распределения содержащихся в них химических

элементов (оптимально измельчены и перемешаны). Практически это требование не всегда соблюдается, тогда ошибка, связанная с неоднородностью пробы, накладывается на ошибку анализа. При изложении требований подготовки проб к анализу указывалось, что следует избегать измельчения горных пород и твердых минералов стальными дисковыми истирателями.

Подготовка проб к количественному анализу предусматривает получение разными приемами усредненной пробы с равномерным

**Воспроизводимость одновременного определения содержания химических элементов, зашифрованных (скрытый контроль выполнен)**

Лабораторный номер	Номер пробы	Ti	Mn	V	Ba	Sr	Cr
15	85а	1,57	0,35	0,068	0,020	—	0,016
19	85а	1,48	0,30	0,055	0,025	0,013	0,013
30	85а	1,51	0,33	0,055	0,022	—	0,014
36	85а	1,57	0,31	0,059	0,020	—	0,014
16	22г	0,28	0,18	0,0052	0,120	0,065	0,024
20	22г	0,33	0,18	0,0067	0,130	0,077	0,027
24	22г	0,31	0,17	0,0063	0,130	0,076	0,027
32	22г	0,28	0,18	0,0053	0,120	0,081	0,024
17	80в	0,48	0,19	0,022	0,012	—	0,031
25	80в	0,43	0,19	0,023	0,010	—	0,033
31	80в	0,43	0,19	0,022	0,011	—	0,033
34	80в	0,52	0,22	0,025	0,013	—	0,036
18	6	0,51	0,12	0,010	0,087	0,020	0,022
22	6	0,58	0,12	0,011	0,081	0,023	0,029
23	6	0,53	0,12	0,011	0,080	0,023	0,028
27	6	0,52	0,11	0,010	0,078	0,021	0,029

Примечание. Для проб 15—18, 34 и 36 — двукратное фотографирование спектра,

распределением в ней составных компонентов [13]. Наряду с измельчением подготовка проб для многоэлементного анализа (методом внешнего стандарта) заключается в перемешивании смеси пробы и угольного порошка в определенном соотношении. Кроме экономичности такая подготовка проб целесообразна еще и потому, что исключается возможное внесение в пробу элементов-примесей с буферными веществами (при других приемах анализа), а это весьма существенно для одновременного определения редких и рассеянных элементов в горных породах и минералах. Применимость такой подготовки проб установлена воспроизводимыми результатами анализа.

Известно, что воспроизводимость (точность) аналитического метода характеризуется коэффициентом вариации  $V$ , представляющим собой относительное квадратическое отклонение  $S$ , выраженное в процентах к определяемой (средней) величине  $\bar{x}$  [4, 14]:

$$V = S \cdot 100 / \bar{x}.$$

Согласно требованиям «Руководства...» [Алексеев Р. И., Коровин Ю. И., 1972 г.] коэффициент вариации должен быть определен по результатам анализов, выполненных в производственных или близких к ним условиях. Все анализы, связанные с оценкой возможности метода одновременного определения химических элементов в горных породах и минералах, сделаны в условиях, при которых анализируются производственные пробы. Для оценки вос-

Таблица 23

%, в кристаллических сланцах основного состава по данным анализа проб, «Заказчиком»

Л. В. Травиним, ВСЕГЕИ)

Zn	Ni	Co	Ga	B	Sc	Pb	Be
0,030	0,0040	0,0072	0,0036	0,0016	0,0029	0,0008	0,00028
0,022	0,0038	0,0071	0,0027	0,0014	0,0026	0,0008	0,00030
0,023	0,0038	0,0054	0,0031	0,0015	0,0021	0,0008	0,00026
0,021	0,0040	0,0075	0,0035	0,0017	0,0027	0,0008	0,00027
0,012	0,0073	0,0017	0,0025	0,0017	0,0008	0,0010	0,00029
0,014	0,0086	0,0020	0,0024	0,0012	0,0010	0,0010	0,00029
0,012	0,0075	0,0017	0,0024	0,0013	0,0008	0,0010	0,00031
0,011	0,0065	0,0015	0,0023	0,0012	0,0008	0,0010	0,00034
0,014	0,0110	0,0045	0,0023	0,0016	0,0020	—	—
0,013	0,0097	0,0043	0,0022	0,0013	0,0018	—	—
0,012	0,0086	0,0042	0,0024	0,0012	0,0017	—	—
0,013	0,0092	0,0054	0,0029	0,0014	0,0020	—	—
0,011	0,0038	0,0028	0,0031	0,0018	0,0010	0,0008	0,00030
0,011	0,0039	0,0030	0,0031	0,0014	0,0013	0,0009	0,00029
0,010	0,0036	0,0028	0,0033	0,0018	0,0012	0,0008	0,00031
0,010	0,0035	0,0028	0,0029	0,0019	0,0012	0,0008	0,00028

для других — трехкратное.

производимости применены рекомендованные в «Руководстве...»:

а) способ вычисления коэффициента вариации по результатам серии параллельных определений (не менее 20), выполненных для одной и той же пробы, и б) способ вычисления коэффициента вариации по данным анализа серии проб (число параллельных определений должно быть не менее 20).

Оба способа вычисления коэффициента вариации объективны и вполне равноценны; различаются тем, что первый способ чаще используется при разработке методики анализа, второй — для текущего внутрилабораторного контроля, а также для контроля качества работы лаборатории (оценка воспроизводимости «Заказчиком»).

В табл. 23 приведены данные воспроизводимости дву-, трехкратного определения, выполненного В. И. Латикайненом, проб сланцев основного состава, где одновременно определялось 14 химических элементов (результаты скрытого контроля по зашифрованным пробам). Каждая из 16 проб имела свой номер, данный «Заказчиком» (пробы Л. В. Травина, сектор докембрия ВСЕГЕИ;

шифр от Л. В. Травина получен после выдачи результатов анализа всех проб). Анализу подвергнуты пробы 85а, 22г, 80в и 6, каждая из которых оказалась проанализированной 4 раза. В таблице эти данные сгруппированы в последовательности анализа каждой пробы. Таким образом, охарактеризована возможность метода с точки зрения воспроизводимости определения содержания многих химических элементов разной летучести от десятитысячных долей процента (для бериллия и свинца) до первых процентов (для титана). В пробе 85а содержание стронция 0,01 % фиксируется на пределе порога обнаружения по линии 3464,46 Å и не может характеризовать воспроизводимость определения этой концентрации (рассмотрено выше), что убедительно подтверждается хорошо воспроизводимым определением стронция в пробе 6, где содержание его 0,02 %.

Любые два повторных определения того или иного химического элемента в каждой пробе (табл. 23) представляют собой равнозначный контроль. Все варианты повторных определений для соответствующего интервала концентраций каждого из 14 элементов с достаточным запасом укладываются в пределы допустимых расхождений. Следовательно, материалы табл. 23 характеризуют воспроизводимость, удовлетворяющую требованиям количественного анализа [13].

Если анализ каждой из 16 проб скрытого контроля представляет собой среднее значение, полученное по двум или трем спектрам, то в действительности каждая из четырех проб, полученных от «Заказчика», имеет 10 или 11 определений по однократному анализу (см. примечание к табл. 23). По этим данным представляется возможность оценить воспроизводимость однократного определения каждого из приведенных в таблице элементов во всех пробах (с соответствующей поправкой за счет небольшого числа параллельных определений  $< 20$ ) согласно «Руководству...». Значения коэффициента вариации при анализе по одному спектру однократного определения колеблются от 5,8 % для свинца до 19,3 % для бора, худшая воспроизводимость которого, возможно, связана с недостаточной чистотой угольных электродов. Среднее значение коэффициента вариации однократного определения для всех элементов в пределах изменения их содержания в исследуемых пробах составляет около 12 %. Такое обобщение, строго говоря, делать нельзя, так как осредняются значения коэффициента вариации для разных химических элементов, концентрации которых в исследуемых пробах составляют как незначительные доли процента, так и целые проценты. Все же эти данные можно рассматривать, хотя бы в первом приближении, как возможность метода (однократного анализа) для одновременного количественного определения ряда химических элементов с различной летучестью. Повторные определения содержания при достигнутой воспроизводимости установленных элементов в каждой пробе позволяют уверенно разделить сравниваемые пробы, казалось бы, по незначительному различию в содержании тех или иных элементов.

Так, например, разделяются пробы 22г и 80в по содержанию марганца или пробы 80в и 6 по содержанию цинка (кроме контрастного разделения по другим элементам; табл. 23).

В табл. 24 показана воспроизводимость одновременного определения содержания марганца, бария, магния, железа, титана, олова в 24 образцах мусковита [образцы В. А. Романова, кафедры минералогии Ленинградского горного института (ЛГИ); определения В. И. Латикайнена]. Проба сравнения — мусковит (фотометрируемые линии в спектрах сравниваемых проб не выходят за пределы оптимальных почернений). Анализ соответствует условиям производственных проб: разбавление навески пробы угольным порошком 1 : 3, испарение пробы из канала верхнего и нижнего электродов при соответствующем режиме возбуждения спектра. Повторные определения выполнены с интервалом 10 дней. Коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость одновременного определения содержания ряда химических элементов различной летучести (от тысячных долей процента до целых процентов) при однократном фотографировании спектра каждой пробы, для всех элементов  $< 10\%$ .

Все вышеизложенное позволяет оценивать воспроизводимость анализа, выполняемого методом внешнего стандарта, во времени и дает основание полагать, что при наличии стандартных образцов состава (подобных пробам) можно плучить высокую правильность одновременного определения содержания химических элементов, фиксируемых спектром, в горных породах, минералах и других пробах различного происхождения.

### ПРАВИЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Правильность результата применяемого метода анализа может быть установлена количественными определениями того или иного химического элемента в пробах с известным содержанием интересующих элементов. Наиболее близки установленные содержания химических элементов к действительному значению в аттестованных стандартных образцах. Сравнение полученного результата с установленным содержанием элемента в стандарте характеризует правильность определений, получаемую конкретным методом анализа. Правильность анализа в определенных пределах точности может быть оценена сравнением количественных определений, получаемых разными аналитическими методами.

На рис. 36 приведены результаты определения содержания титана в пробах резко различного состава — от кислых до ультраосновных пород. Эти данные получены В. А. Мироновой (в результате контрольного сопоставления спектрального и рентгеноспектрального анализов, проведенных В. А. Губановым) по одному градуировочному графику для всех проанализированных проб по линиям титана  $3276,77 \text{ \AA} \left( \frac{1,3,4}{3} \right)$  и  $2956,13 \text{ \AA} \left( \frac{1,3,4}{1} \right)$ ; в анализируемой пробе использованы 1, 3, 4-я ступени спектра, а в пробе сравнения — 1-я и 3-я (см. применение трехступенчатого ослаби-

теля). На корреляционном графике (рис. 36) заметно некоторое завышение результатов спектрального определения в пробах гранодиорита и диорита (больше в низких содержаниях) по сравнению с данными рентгеноспектрального анализа. В целом на спектроаналитическое определение такого тугоплавкого элемента, как титан, в названных горных породах заметного влияния состава не

Воспроизводимость одновременного определения содержания

Номер пробы	Mn		Ba		Mg	
	I	II	I	II	I	II
Ц-55-1	0,0054	0,0052	0,057	0,051	0,53	0,45
Ц-53-2	0,0052	0,0054	0,120	0,125	0,56	0,51
Ц-53-3	0,0052	0,0052	0,125	0,125	0,52	0,52
122/71-1с	0,0043	0,0043	0,032	0,030	0,41	0,45
122/71-2с	0,0042	0,0043	0,027	0,028	0,39	0,44
122/71-3с	0,0046	0,0044	0,029	0,028	0,47	0,47
122/71-4с	0,0044	0,0044	0,026	0,027	0,44	0,44
122/71-5с	0,0045	0,0043	0,034	0,026	0,45	0,39
122/71-6с	0,0043	0,0044	0,025	0,024	0,41	0,45
122/71-7с	0,0045	0,0045	0,027	0,026	0,42	0,48
122/71-8с	0,0045	0,0046	0,026	0,024	0,44	0,43
122/71-2г	0,0042	0,0043	0,029	0,030	0,40	0,44
122/71-3г	0,0045	0,0043	0,025	0,030	0,45	0,42
122/71-4г	0,0044	0,0046	0,027	0,028	0,43	0,47
122/71-5г	0,0042	0,0045	0,025	0,029	0,39	0,47
122/71-6г	0,0044	0,0044	0,024	0,023	0,45	0,46
122/71-7г	0,0042	0,0046	0,023	0,027	0,35	0,46
122/71-8г	0,0045	0,0045	0,027	0,026	0,45	0,43
63-1	0,0090	0,0092	—	—	0,39	0,39
63-2	0,0070	0,0071	0,145	0,140	0,56	0,58
13-5	0,0051	0,0053	0,027	0,028	0,51	0,60
13-6	0,0056	0,0057	0,018	0,019	0,52	0,51
13-7	0,0054	0,0051	0,026	0,023	0,56	0,49
13-8	0,0060	0,0058	0,018	0,017	0,54	0,58
Коэффициент вариации, %	2,6		6,4		7,7	

Примечание. I и II — определения, выполненные с интервалом в 10 дней при

наблюдается. Этому содействуют испарение проб из тонкостенных угольных электродов и разбавление их угольным порошком. Возможно и взаимное корректирующее влияние анализируемой пробы и пробы сравнения при синхронном возбуждении их спектра. Приведенные сведения следует рассматривать как положительный фактор, способствующий повышению правильности анализа.

В табл. 25 приведены результаты определений содержания железа химическим (химико-аналитическая лаборатория ВСЕГЕИ) и

спектральным (метод внешнего стандарта) анализами в горных породах. Градуировочный график для спектроаналитического определения железа (по относительному почернению линии 2413,31 Å) получен по данным химического (силикатного) анализа проб кристаллических горных пород от кислого до ультраосновного состава [37].

Таблица 24

некоторых элементов-примесей, %, в пробах мусковита

Fe		Ti		Sn	
I	II	I	II	I	II
2,30	2,45	0,20	0,19	0,022	0,021
2,40	2,70	0,23	0,25	0,0092	0,010
2,45	2,80	0,26	0,23	0,0094	0,0074
1,60	1,85	0,29	0,22	0,0022	0,0022
1,65	1,85	0,25	0,21	0,0021	0,0021
1,85	1,95	0,22	0,20	0,0021	0,0019
1,75	1,85	0,20	0,18	0,0021	0,0026
1,80	1,65	0,29	0,21	0,0023	0,0021
1,80	1,85	0,22	0,21	0,0020	0,0020
1,85	2,00	0,22	0,19	0,0022	0,0018
1,80	1,65	0,20	0,20	0,0022	0,0026
1,65	1,80	0,22	0,21	0,0019	0,0017
1,65	1,70	0,20	0,24	0,0019	0,0017
1,80	2,00	0,22	0,23	0,0020	0,0020
1,70	2,00	0,22	0,22	0,0019	0,0021
1,80	1,70	0,20	0,18	0,0020	0,0019
1,55	1,90	0,20	0,20	0,0022	0,0020
1,80	1,75	0,22	0,23	0,0022	0,0022
2,40	2,55	0,14	0,12	0,0036	0,0036
1,95	2,00	0,19	0,21	0,0014	0,0015
1,70	1,65	0,025	0,025	0,0041	0,0041
1,65	1,65	0,21	0,23	0,0049	0,0047
1,90	1,55	0,26	0,24	0,0050	0,0061
1,90	1,75	0,21	0,21	0,0062	0,0054
6,9		8,9		7,2	

однократном фотографировании спектра пробы.

Также представляет интерес определение правильности анализа для ряда химических элементов в пробах, проанализированных с высокой надежностью и по сравнению с другими методами. Известные международные американские стандартные образцы G-1 (гранит) и W-1 (диабаз) представляют достаточно полно аттестованные значения содержаний присутствующих в них химических элементов [7]. В работе Д. М. Шоу [40] приведены данные воспроизводимости количественного определения содержания ряда эле-

ментов в стандартных образцах G-1 и W-1. Эти определения выполнены методом внутреннего стандарта с использованием воздушного дутья по Столлвуду (рассмотрено ранее), где в качестве элемента сравнения (внутреннего стандарта) в пробы вводится палладий (см. табл. 18).

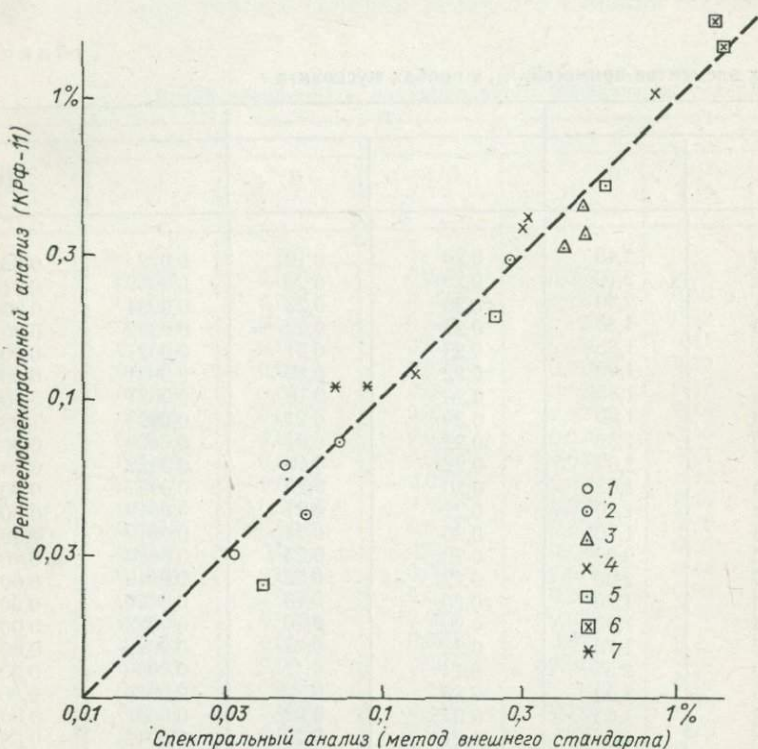


Рис. 36. Результаты определения содержания титана в горных породах разного состава (спектральный и рентгеноспектральный анализы).

1 — окварцованная порода; 2 — гранит; 3 — гранодиорит; 4 — диорит-андезит; 5 — габбро; 6 — базальт; 7 — серпентинит.

С целью сопоставления результатов анализа, приведенных Д. М. Шоу [40] (см. табл. 18), с определениями, полученными методом внешнего стандарта, в табл. 26 представлены данные десятикратного определения содержания этих же элементов в том же стандартном образце W-1 (эти и последующие результаты определений, используемые для оценки правильности анализа, получены В. И. Латикайненом). Кроме того, указаны коэффициенты вариации (при двукратном фотографировании спектра) для соответствующего элемента и средние значения результата анализа, а также содержания в образце этих аттестованных элементов.

Для определения концентрации рассматриваемых элементов в анализируемом образце W-1 использованы стандартные образцы

## Содержание железа, %, в различных горных породах по данным спектрального и химического анализов

Горная порода	Спектральный анализ	Химический анализ	Расхождение, %
Гранодиорит	2,8	2,8	0
Трахит-эффузивный аналог сиенита	3,2	3,3	3
Амфиболит (1)	5,1	5,1	0
Тешенит-меланократовая щелочная порода	5,1	5,7	11
Диабаз	5,7	6,0	5
Амфиболит (2)	6,4	6,6	3
Сланец (кристаллический)	9,6	10,5	9
Гнейс	4,7	5,5	15
Порфирит	5,8	5,3	9

ИГЕМ «Рыжик» (гранодиорит), МИВ-1 (миаскит), ДИМ-1 (диорит). По данным содержания химических элементов в образцах построены градуировочные графики для соответствующих элементов, по которым и выполнены определения, приведенные в табл. 26 (стандартные образцы использованы и для количественного ана-

Таблица 26

## Содержания некоторых химических элементов, %, в стандартном образце W-1 (диабазе), определенные методом внешнего стандарта \*

Cr	V	Ni	Co	Mn	Sc	Sr	Ba
0,010	0,024	0,0039	0,0029	0,13	0,0036	0,020	0,017
0,010	0,028	0,0039	0,0035	0,14	0,0035	0,020	0,017
0,010	0,028	0,0042	0,0034	0,14	0,0037	0,021	0,018
0,011	0,031	0,0042	0,0037	0,15	0,0038	0,022	0,018
0,010	0,026	0,0043	0,0036	0,14	0,0037	0,022	0,018
0,011	0,025	0,0044	0,0042	0,14	0,0045	0,022	0,019
0,010	0,029	0,0046	0,0041	0,14	0,0048	0,020	0,020
0,008	0,022	0,0042	0,0036	0,14	0,0030	0,018	0,017
0,011	0,030	0,0051	0,0048	0,14	0,0040	0,021	0,017
0,010	0,024	0,0041	0,0035	0,14	0,0038	0,020	0,017

Среднее содержание

0,010 | 0,026 | 0,0042 | 0,0038 | 0,14 | 0,0038 | 0,020 | 0,018

Содержание в образце (аттестованное)

0,012 | 0,024 | 0,0080 | 0,0050 | 0,132 | 0,0034 | 0,018 | 0,018

Коэффициент вариации при двукратном фотографировании спектра, %

7,5 | 10,8 | 8,1 | 18,4 | 1,1 | 13,1 | 9,4 | 5,8

\* Без учета влияния состава (графики по данным стандартных образцов ИГЕМ).

лиза производственных проб). Корректировка градуировочных графиков для анализа образца W-1 по данным содержания стандартных образцов другого состава (соответствующего анализируемым пробам) не проводилась.

На основании коэффициента вариации и средних значений содержаний соответствующих элементов, приведенных в табл. 18 и 26, охарактеризовано (табл. 27) количественное определение хро-

Таблица 27

**Сравнительная характеристика анализа международного стандартного образца W-1, выполненного разными методами, %**

Элемент	Воздушное дутье (по Столлвуду)			Аттестованное содержание	Внешний стандарт		
	Коэффициент вариации	Систематическая ошибка	Среднее определение		Среднее определение	Систематическая ошибка	Коэффициент вариации
Cr	14	17	0,010	0,012	0,010	17	7,5
V	12	50	0,012	0,024	0,026	8	10,8
Ni	8,4	32	0,0054	0,008	0,0042	48	8,1
Co	9	30	0,0035	0,005	0,0038	24	18,4
Mn	10	10	0,12	0,132	0,14	6	1,1
Sc	11	50	0,0017	0,0034	0,0038	6	13
Sr	13	17	0,015	0,018	0,020	11	9,4
Ba	13	33	0,012	0,018	0,018	0	5,8
Среднее	11,5	29,8				15,0	9,3

ма, ванадия, никеля, кобальта, марганца, скандия, стронция, бария в международном стандартном образце W-1 (диабазе), полученное разными методами анализа. Из сравнительных данных табл. 27 следует, что количественные определения, выполненные методом внешнего стандарта, характеризуются метрологическими параметрами не хуже, чем установленные известными в мировой аналитической практике методами с использованием палладия в качестве внутреннего стандарта [Stallwood B. J., Agiorgitis G., 1968 г.; Курсо G., 1961 г.; Miksovaky M., 1968 г., и др.] как с точки зрения воспроизводимости, так и правильности анализа. Табл. 27 оценивает правильность анализа, выполняемого с применением метода внешнего стандарта (без учета влияния состава пробы) относительно аттестованных значений содержания определяемых элементов в международном стандартном образце W-1 (диабазе).

Наибольшей систематической ошибкой характеризуются определения никеля, наименьшей — бария, марганца, ванадия и скандия. Систематическая ошибка определения содержания никеля может быть устранена корректировкой графика по данным содержания никеля в других стандартах, построением градуировочных графиков по дублирующим стандартам (например, графики, приведенные на рис. 34, 35).

Воспроизводимость определений хрома, ванадия, никеля, кобальта, марганца, скандия, стронция, бария (средний коэффициент вариации при двукратном фотографировании спектра 9,3%) согласуется с приведенным ранее средним значением соответству-

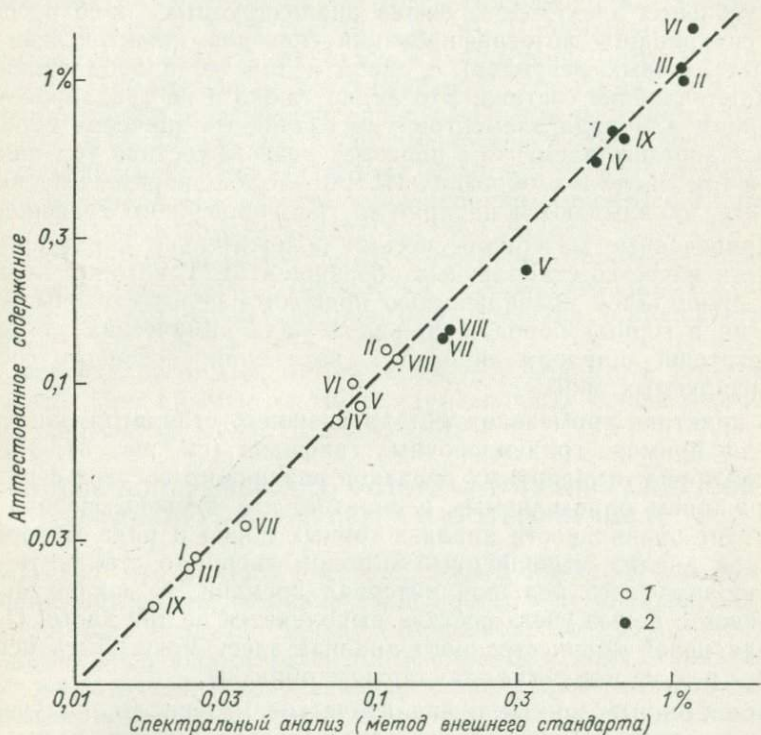


Рис. 37. Сходимость результатов спектроаналитического определения содержания бария (1) и титана (2) в стандартных образцах состава горных пород. I — BM (базальт, ГДР); II — СГД-1 (габбро, СССР); III — СТ-1 (трапп, СССР); IV — ТВ (глинистый сланец, ГДР); V — G-a (гранит, Франция); VI — BR (базальт, Франция); VII — GM (гранит, ГДР); VIII — G-1 (гранит, США); IX — W-1 (диабаз, США).

ющего коэффициента вариации  $\leq 10\%$  для определяемых элементов в пробах различного состава.

На рис. 37 показана сходимость определения содержания бария и титана методом внешнего стандарта по одним и тем же градуировочным графикам в известных международных образцах (состава кислых и основных пород), аттестованных в ГДР, СССР, США, Франции. Для определения содержания бария и титана использованы градуировочные графики, полученные по данным установленных содержаний бария и титана в стандартных образцах ИГЕМ. Несмотря на резкое различие состава международных стандартных образцов — гранита, диорита, базальта, габбро и др. — заметного различия в результатах определения не наблю-

дается. При этом надо иметь в виду, что стандартные образцы ИГЕМ сами по себе имеют различный состав и не совсем соответствуют составу анализируемых стандартов.

Разбавление проб угольным порошком, применение тонкостенных угольных электродов, увязка анализируемых проб посредством синхронного фотографирования спектров (электрически связанных дуговых разрядов) с одной и той же пробой сравнения снижают влияние состава. Это видно также и по градуировочным графикам для ряда элементов, где различные значения содержания конкретного элемента в образцах разного состава (см. рис. 34, 35), в том числе и в образцах ИГЕМ — гранодиорите, миаските и диорите, укладываются на прямую градуировочного графика.

Приведенные материалы весьма положительно характеризуют также и качество стандартных образцов ИГЕМ, которые позволяют с приемлемой правильностью проводить количественные определения в горных породах большого ряда химических элементов в достаточно широком диапазоне изменения основного состава анализируемых проб.

В практике применения метода внешнего стандарта, как показано на примере градуировочных графиков (см. рис. 34, 35), используют ряд стандартных образцов различного состава с разным содержанием определяемых элементов, что в свою очередь способствует правильности анализа горных пород и ряда минералов. Так как анализ, выполненный методом внешнего стандарта, воспроизводим через большой интервал времени, то корректировка графиков с целью учета состава выполняется не так часто. Поэтому для целей количественного анализа здесь могут быть использованы редкие и дорогие стандартные образцы.

Приведенные данные и аналитические материалы, полученные с применением внешнего стандарта, свидетельствуют о том, что используемая схема анализа выгодно отличается от обычных приемов количественных определений. Прежде всего увеличивается число одновременно определяемых химических элементов по спектру пробы, которое ограничивается только условиями возбуждения спектра и фиксируемым диапазоном длин волн. Отпадает необходимость введения в навеску пробы внутреннего стандарта. Кроме того, снижается влияние временных факторов.

Анализ с применением внешнего стандарта по рассмотренной схеме может быть выполнен при разных (но синхронных) способах введения вещества в дуговой (искровой) разряд. При этом совершенно исключается взаимное заражение анализируемой пробы и пробы сравнения. В этой схеме упрощаются фотометрирование и определение содержания химических элементов непосредственно по градуировочному графику. В целом способ многоэлементного анализа отличается экономичностью и простотой выполнения. Для его реализации используется серийная спектроаналитическая аппаратура. Полученные аналитические материалы свидетельствуют также о возможности определения повышенных содержаний

химических элементов в горных породах и минералах с одновременным определением содержания элементов-примесей.

Способ применим для разнообразных по составу и структуре порошковых (и других) проб, представляющих многочисленные анализируемые материалы. Это подтверждается сообщением А. С. Демьянчука, А. В. Курибко, С. М. Пономаренко и др. [24] о спектральном анализе металлов и сплавов по методу внешнего стандарта с применением рассмотренной схемы при поступлении материала пробы в искровой разряд: «Получены единые градуировочные графики для различных элементов в сложнокомпонентных металлургических сплавах. Метод внешнего стандарта дает возможность определять высокие концентрации элементов, вплоть до 100 %, т. е. производить анализ основы сплава, а также всех остальных легирующих элементов с высокой степенью точности (для высокочастотного генератора конденсированной искры с ударным возбуждением средняя относительная погрешность составляет  $\pm 1,0-1,5$  %).

Как показали опыты, метод внешнего стандарта с успехом используется при анализе сплавов на различных основах (железа, алюминия, никеля, меди, титана и др.)».

#### **СПОСОБ ПОПЕРЕМЕННОГО ФОТОГРАФИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЫ И РАБОЧЕГО СТАНДАРТА**

Известно, что приемы спектрального анализа, основанные на введении материала анализируемой пробы в дуговой разряд просыпкой в токе воздуха между горизонтально расположенными угольными электродами (или под некоторым углом), характеризуются достаточной воспроизводимостью. Спектроаналитические возможности метода просыпки при анализе горных пород и минералов подробно рассмотрены в ряде работ [9, 21, 30 и др.].

Хорошими аналитическими возможностями отличается такой вариант просыпки, как попеременное фотографирование спектра анализируемой и стандартной проб, разработанный В. Г. Тепляковым, в основе которого для определения содержания химических элементов заложено применение принципа внешнего стандарта [30]. Устройство, реализующее многоэлементный анализ главным образом горных пород и рыхлых образований, условно названное автором УСА-6 (установка спектрального анализа-6), позволяет автоматизировать основной процесс фотографирования спектров анализируемых порошковых проб.

Производительность и достигаемая воспроизводимость способа попеременного фотографирования спектров определили практический интерес к УСА-6 и стимул для ее внедрения в практику многоэлементного спектрального анализа горных пород и других природных образований. Установки работают пока только в отдельных лабораториях, используются в основном для экспрессного приближенно-количественного определения ряда элементов-примесей в горных породах и минералах.

Рассмотрим принципиальную особенность установки и ее техническое решение, опубликованное ранее автором способа и установки [30]. Способ попеременного фотографирования заключается в том, что спектр анализируемой пробы в процессе одной экспозиции попеременно и многократно фотографируется со спектром стандартной пробы. Установка автоматически обеспечивает получение двух отдельных и примыкающих друг к другу спектров сравниваемых проб. Можно полагать, что оба спектра получены таким образом в весьма близких условиях. Следовательно, соотношения почернения соответствующих аналитических линий конкретных химических элементов в спектрах проб должны определяться преимущественно соотношением содержания этих элементов в сравниваемых пробах.

Конструкция установки УСА-6 объединяет имеющиеся в практике следующие наиболее удачные приемы и технические средства введения порошковых проб в зону дугового разряда между горизонтально расположенными угольными электродами:

1) непосредственное введение анализируемого материала в зону дугового разряда;

2) дозирование порошковых проб и пробы сравнения по объему посредством прессования (сдавливания) в гильзах и равномерная подача их в дуговой разряд;

3) стабилизация дугового разряда потоком воздуха;

4) попеременное фотографирование спектра анализируемых

5) очистка канала подачи проб воздухом после фотографирования проб и пробы сравнения в процессе одной экспозиции; вания спектра пробы;

6) дополнительное распыление пробы искровым разрядом;

7) коррекция дугового промежутка в процессе возбуждения спектра;

8) установка дугового промежутка между угольными электродами при помощи щупа.

Технически установка выполнена отдельными блоками, соединенными между собой клиновыми замками и соединительными шпильками. Состоит из следующих основных узлов: дуговая камера с механизмом подачи пробы, два редуктора с электромагнитными муфтами, основание с камерой отсоса газов, электромеханический и искровой распылители.

В комплект установки входят пульт управления, распределитель спектров и шторка с электромагнитными приводами, электромагнитные клапаны, гильзы с пуансонами, добавочный искровой генератор. Работа установки обеспечивается сжатым воздухом ( $1-2 \text{ кгс/см}^2$ ), вентиляционным отсосом газов, дуговым генератором. Установка может быть смонтирована со спектрографом любого типа, но наибольший эффект может быть получен в сочетании со спектрографом СТЭ-1, особенно для многоэлементного анализа горных пород и минералов. Большая светосила спектрографа способствует повышению производительности фотографирования спектров анализируемых проб, а широкий диапазон фикса-

руемого спектра — многоэлементному определению химических элементов по одному спектру пробы.

Способ попеременного фотографирования спектров (по В. Г. Теплякову) поясняется рис. 38. Гильза 2 диаметром 3 мм заполняется пробой 4, уплотняется пуансоном 3. Анализируемая проба, уплотненная в гильзе 5, и проба сравнения в гильзе 6 механизмом по-

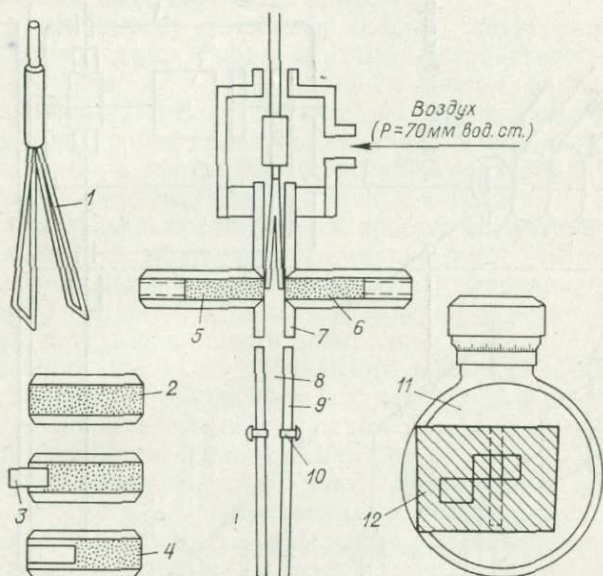


Рис. 38. Способ попеременного фотографирования спектров по В. Г. Теплякову.

дачи поочередно и равномерно выдавливаются через отверстия в противоположных стенках трубки 7 на вибрирующую щетку 1 в канале распылителя 8. Выдавливаемая в канал распылителя проба сбивается вибрацией щетки и слабым потоком воздуха направляется через стеклянное сопло 9 в дуговой промежуток. Проходя через сопло, проба дополнительно распыляется искрой высокочастотного разряда через контакты 10. Перед щелью спектрографа 11 установлена шторка 12 с двумя вырезами на разной высоте. Шторка синхронно перемещается с подачей анализируемой пробы и с подачей пробы сравнения, таким образом фиксируются два отдельных спектра.

На рис. 39 показана кинематическая схема установки УСА-6 (по В. Г. Теплякову). Синхронный электродвигатель 1 вращает червячные валы 2 и 3 правого 4 и левого 5 редукторов. Вращение червячного вала 2 передается на главный вал 6 правого редуктора, а червячного вала 3 — на главный вал 7 левого редуктора при включении соответственно электромагнитных муфт 8 и 9. Поочередно или одновременным включением муфт кулачки 10 и 11 через си-

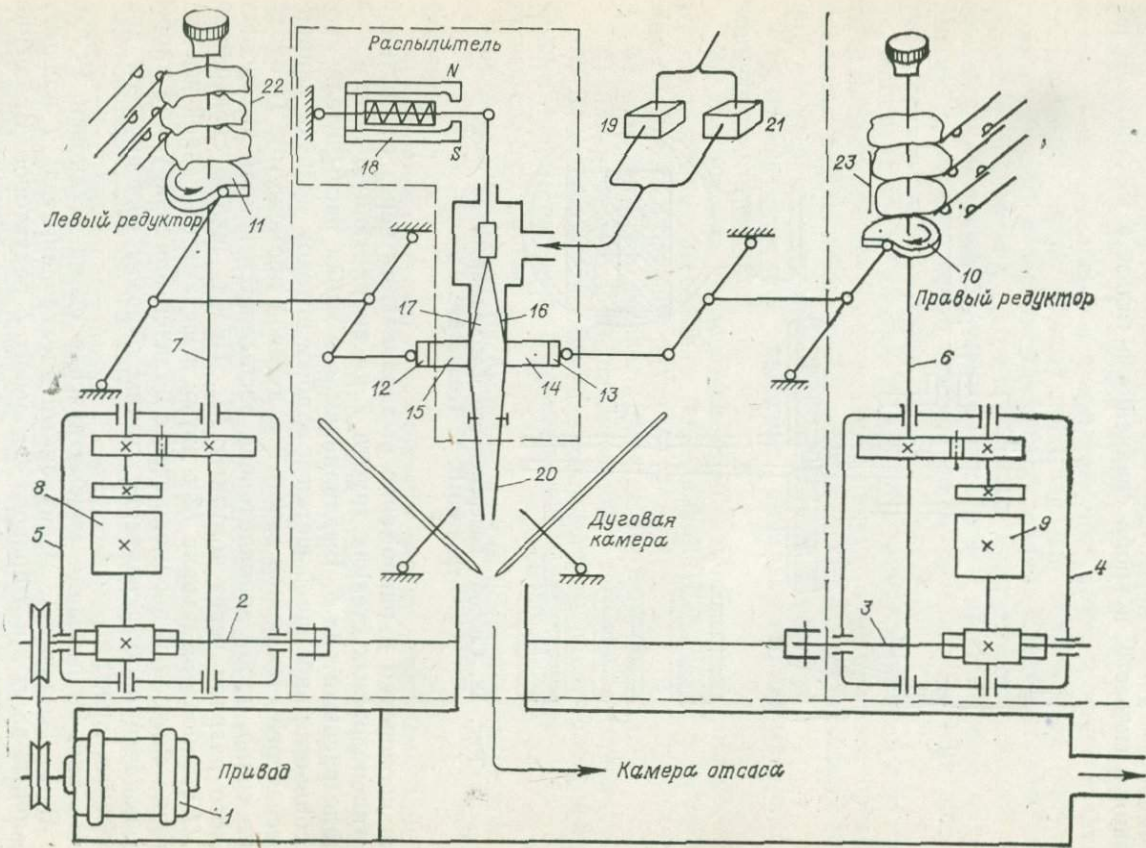


Рис. 39. Кинематическая схема установки УСА-6.

стему рычагов и пуансоны 12 и 13 выдавливают из гильз спрессованный порошок анализируемой пробы и пробы сравнения (14 и 15) на вибрирующие щетки 16, находящиеся в трубке распылителя 17 и связанные с электромагнитным вибратором 18. Поток воздуха из редуccionного клапана 19 проба направляется через сопло 20 в дуговой промежуток. Канал распылителя и сопло продуваются сжатым воздухом через клапан 21.

Автоматический цикл фотографирования спектра в процессе экспозиции определяется программным устройством — набором контактных кулачков 22 и 23 и релейным блоком, размещенным в пульте управления. Перевод кассеты для фотографирования очередного спектра пробы производится автоматически отдельным блоком, связанным с программным устройством. Вручную выполняют вспомогательные операции: замену гильз новыми для фотографирования спектра последующей пробы, включение продувки распылителя сжатым воздухом и установку дугового промежутка. Эти вспомогательные операции при фотографировании спектра проб не очень трудоемки, а автоматизация их заметно осложнила бы установку, хотя в принципе и возможна.

Автоматизация наиболее трудоемких операций фотографирования спектра проб с применением установки УСА-6 резко увеличила производительность анализа в целом при сохранении высокой воспроизводимости фиксирования спектров.

Аналитические возможности УСА-6 определены экспериментальными работами и производственными результатами многоэлементного анализа различных горных пород и минералов. Рассмотрим основные аналитические характеристики способа. Прежде всего укажем на воспроизводимость заполнения гильз анализируемым материалом. Пробу в гильзе уплотняют пуансоном. Если пуансон не полностью входит в гильзу, то избыток порошка пробы выдавливается через противоположный конец гильзы и удаляется. Этим определяется постоянство дозы в гильзе. Масса пробы в гильзе в среднем, например для диорита, составляет 160 мг, может изменяться в некоторых пределах в зависимости от плотности пород. Разброс массы при измерении дозы серии гильз, заполненных одной и той же пробой, характеризуется в среднем погрешностью около 5 %.

Экспериментально определен оптимальный режим подачи пробы в разряд и возбуждения спектров. Избыточное давление воздуха в распылительной камере составляет 15—20 мм вод. ст. Продолжительность цикла фотографирования спектра анализируемой пробы и спектра пробы сравнения 48 с. Суммарное полезное время экспозиции фотографирования спектра 17 с. В начале каждого периода подачи пробы и стандарта в дуговой разряд световой поток перекрывается шторкой, установленной перед входной щелью спектрографа (длительность периода 3—4 с задается программным устройством). В это время канал подачи пробы очищается от остатков (заражения) предыдущей пробой. Время перекрытия составляет около  $\frac{1}{3}$  полезного времени экспозиции.

Спектр возбуждается в дуговом разряде переменного тока силой 19—20 А от генератора (с искровым поджигом). Дуговой разряд стабилизируется воздушным потоком, скорость воздушного потока в дуговой камере 3—4 м/с. В этом режиме получают два сравниваемых спектра, которые используют для определения содержания обнаруженных элементов в анализируемой пробе по относительному значению почернения (интенсивности линий). Обычно для сравнения почернения линий применяют приборы фотометрирования. Вместе с тем относительное сравнение двух одновременно наблюдаемых линий может быть с достаточной точностью оценено и визуально. В области неплотных почернений (до предела насыщения) хорошо фиксируется небольшое различие в почернении одновременно наблюдаемых линий. Особенно заметно различие в почернении одновременно наблюдаемых линий в спектре проб используют для визуального определения содержания элемента в анализируемых пробах. Градация визуального разделения почернений может быть определена фотометрированием линий при построении градуировочных графиков.

С применением фотометрирования почернения линий в спектре стандартных проб и в спектре пробы сравнения можно получить градуировочные графики в координатах  $\Delta S$ ,  $\lg C$ , где  $\Delta S$  разность почернений аналитической линии определяемого элемента в стандартной пробе и в пробе сравнения;  $\lg C$  — логарифм содержания элемента в стандартах. По возможности для построения градуировочных графиков используют стандартные образцы горных пород с аттестованным содержанием в них химических элементов. Как и для способа внешнего стандарта с применением испарения пробы из канала угольных электродов, градуировочные графики удобнее строить на полулогарифмической бумаге, где по горизонтальной оси в логарифмическом масштабе наносят значение содержания элемента в стандартных образцах, по вертикальной оси — разность почернений линий в спектре стандартной пробы и в спектре пробы сравнения (рабочего стандарта, постоянного для анализа проб конкретного состава) в линейном масштабе. Аналитические линии выбирают с расчетом фиксирования определяемых содержаний в области нормальных почернений.

Производственный опыт применения попеременного фотографирования спектров показывает, что визуальное сравнение близких почернений одной и той же линии в сравниваемых спектрах позволяет получить хорошую воспроизводимость анализа и вести определение по шкале с кратностью  $\sqrt[10]{10}$ . При инструментальном фотометрировании рационально также для повышения производительности анализа результаты определения содержания химических элементов в анализируемых пробах горных пород, рыхлых образований давать по шкале с кратностью  $\sqrt[20]{10}$ ; при этом погрешность характеризуется коэффициентом вариации 10—15 % [30].

## Чувствительность определения

При введении материала пробы в зону разряда просыпкой, вдвуханием неизбежно заражение анализируемой пробой последующих проб. В определенной степени заражение может повлиять на предел обнаружения и определение содержания того или иного элемента. Поэтому, прежде чем дать характеристику получаемых определений, полезно рассмотреть степень возможного взаимного заражения анализируемых проб способом попеременного фотографирования спектров.

В установке УСА-6 заражение удается снизить продувкой воздухом и «промывкой» подводных каналов частью пробы. Установка имеет минимальные размеры подводных каналов, стабилизирующую очистку их сжатым воздухом, часть анализируемой пробы расходуется на удаление из распылительной камеры «задержавшихся» частиц от предыдущей пробы. Степень загрязнения определяют экспериментально. Для этого анализу подвергают в поочередной последовательности пробы, «богатые» каким-либо химическим элементом, и «пустые» пробы. Если в «пустой» пробе будет обнаружено содержание «богатого» элемента, то его концентрация по сравнению с «богатой» пробой определяет степень загрязнения. Так, при сравнительной характеристике разных приемов способа просыпки показано, что установка, обеспечивающая попеременное фотографирование спектров, по сравнению с другими приборами просыпки отличается наименьшим загрязнением. Относительно содержания «богатой» пробы (1,5 % молибдена) загрязнение составляет 0,2 % [39]. Если определяемые элементы-примеси составляют доли процента, такое заражение практического значения не имеет. Это обстоятельство нужно иметь в виду и учитывать при анализе мономинеральных проб.

Заражение пробы сравнения при фотографировании спектра «богатой» пробы значительно выше, чем последующей анализируемой, но степень этого заражения легко устанавливается по спектрам самой пробы сравнения, которые фиксируются вместе с другими анализируемыми пробами. Такое заражение можно видеть и по спектру, где спектр пробы сравнения сопоставляется «сам с собой». На рабочих спектрограммах спектр пробы сравнения фотографируют «сам с собой» в начале и в конце пластинки для контроля синхронной подачи навески сравниваемых проб в дуговой разряд.

Предел обнаружения малых и рассеянных элементов в горных породах и минералах — необходимая характеристика метода анализа и одно из основных требований поисковых и других работ, связанных с изучением распределения химических элементов в горных породах.

Наличие ряда проб горных пород разного состава с известным в них, достаточно достоверным содержанием химических элементов дает возможность с определенным приближением оценить предел обнаружения ряда элементов. В практике использованы

образцы состава горных пород [гранит, габбро, трапп (СССР), гранит, базальт, глинистый сланец (ГДР)] и другие образцы с известным содержанием элементов-примесей.

Предел обнаружения химических элементов практически зависит не только от условий возбуждения спектра, но и от качества фиксируемого изображения спектра, дисперсии и светосилы спек-

Таблица 28

Ориентировочный предел обнаружения химических элементов применительно к условиям анализа с использованием спектрографа СТЭ-1 и установки УСА-6

Элемент (линия, Å)	Содержание, %	Элемент (линия, Å)	Содержание, %
Ag 3280,68	0,0001*	Mn 2933,06	(0,0005)
Al 3092,71	0,003	Na 3302,32	0,03
As 2860,44	(0,01)	Nb 3163,40	0,001*
Au 2675,95	0,0003**	Ni 3414,76	0,0005**
Ba 3071,58	0,03*	Pb 2833,07	0,0005*
Be 3130,42	0,0005*(0,0001)	Sb 2877,92	(0,005)
Bi 2897,98	(0,0003)	Sc 3353,73	0,001*
Ca 3158,87	0,01—0,03	Si 2881,60	0,001
Cd 3261,06	0,003**	Sn 3175,05	0,0001*
Ce 3201,71	( $\leq 0,01$ )	Sr 3464,46	0,03—0,05*
Co 3453,50	0,0005*(0,0003)	Ta 2714,67	0,01*
Cr 2835,63	(0,0003)	Ti 3199,92	0,001
Cu 3273,96	0,0001*	Tl 2767,87	(0,0003)
Fe 3020,63	0,003—0,01	V 2924,64	0,0005*
Ga 2944,18	(0,0003)	W 2946,98	(0,001)
Ge 3039,06	(0,0001)	Y 3327,89	0,003*
In 3258,56	(0,001)	Yb 3289,37	(0,0003)
La 3245,12	(0,01)	Zn 3345,02	0,003*
Li 3232,61	0,003**	Zr 3273,05	0,005*
Mg 2852,13	0,001		

Примечание. Одной звездочкой отмечены результаты определений по данным стандартных образцов: ГГ-1А (гранит), СГД (габбро), СТ (трапп), ГМ (гранит), ВМ (базальт), ТВ (глинистый сланец); двумя — по аналогии с другими приемами анализа; в скобках — по данным лабораторных стандартов.

трального прибора. Ориентировочный предел обнаружения химических элементов в горных породах (в среднем) применительно к анализу с использованием спектрографа СТЭ-1 и установки УСА-6 (табл. 28) получен с некоторым «запасом», так как приведенные в таблице значения соответствуют минимальной концентрации элемента, которую удается фиксировать в спектре конкретного стандартного образца. При этом не учитывалось и различие в составе образцов горных пород (в ряде случаев состав горных пород может способствовать более низкому пределу обнаружения того или иного элемента). В табл. 28 приведена чувствительность определения химических элементов, которые фиксируются строчкой спектра с дисперсией 4,7 Å/мм в диапазоне длин волн 2628—

3477 Å (для определения бария, стронция и некоторых других химических элементов по наиболее интенсивным линиям фиксируемый здесь диапазон спектра прибором СТЭ-1 по всем строчкам сдвинут в длинноволновую область). При фиксировании всех строчек спектра предел обнаружения некоторых элементов может быть ниже. В частности, определение содержания бария по линии 4554,04 Å и стронция по линии 4607,33 Å (строчка с дисперсией 6,4 Å/мм) возможно при концентрации в пробах этих элементов на порядок ниже (и более), чем определение их содержания по другим более коротковолновым линиям. В коротковолновой области спектра в строчке с дисперсией 3,8 Å/мм возможно определение некоторых элементов с большей чувствительностью (бор, теллур, фосфор и др.).

Строчка с дисперсией 4,7 Å/мм, согласно техническим данным спектрографа СТЭ-1, фиксирует спектр в диапазоне 2525—3375 Å (см. табл. 3). В этой области спектра с достаточным для практики порогом обнаружения фиксируется большая часть определяемых (спектрографом) химических элементов в горных породах. Поэтому чаще для производственных работ достаточно фотографирование только строчки спектра с дисперсией 4,7 Å/мм в диапазоне 2525—3375 Å и, как указано выше, лучше в диапазоне 2628—3477 Å.

### Воспроизводимость

Многokратные определения содержаний ряда элементов в одной пробе, полученные с применением установки УСА-6 в разных лабораториях и характеризующиеся коэффициентом вариации < 10 % [Тепляков В. Г., 1975 г.; Лапотникова Л. К., 1975 г.], согласуются с установленной ранее погрешностью определения содержания отдельных элементов способом попеременного фотографирования спектров по зашифрованным пробам [39].

Известно, что чаще оценка воспроизводимости делается по серии повторных определений содержания ряда химических элементов в разных анализируемых пробах. В этом случае воспроизводимость определения содержания конкретного элемента, в отличие от многократного анализа одной пробы, характеризует стабильность определения этого элемента в некотором интервале содержаний в разных пробах. Кроме того, воспроизводимость анализа серии проб оценивает не только стабильность определения одного исполнителя. Может быть охарактеризована воспроизводимость анализа, выполненного разными исполнителями, и определений, полученных с применением разных приборов, различными методами, приемами и др. Наконец, серия проб повторных определений может оценить качество анализа, проведенного в разных лабораториях.

Для сравнительной оценки УСА-6 в Институте минеральных ресурсов (ИМР) и во Всесоюзном научно-исследовательском геологическом институте (ВСЕГЕИ) получены спектры 37 проб гра-

нита. В ИМР с применением инструментального фотометрирования Л. К. Магур определено содержание ряда химических элементов по спектрам, полученным в ИМР и во ВСЕГЕИ. При этом соблюдено единственное условие: в той и в другой лаборатории при фотографировании спектров проб гранита использована одна и та же проба сравнения (разные фасовки одной пробы). Все другие условия анализа в той или иной степени различаются. Так, естественно, что использованы установки УСА-6 различного (индивидуального) изготовления в сочетании с разными образцами спектрографа СТЭ-1. Отличается и режим возбуждения спектра в соответствии со световым потоком от дугового разряда сравниваемых проб, который в свою очередь зависит от освещения щели спектрографа и программы автоматического цикла подачи пробы в разряд. В этой же связи находится и различие применяемого фотоматериала. На установке УСА-6 (изготовитель ИМР) освещение щели регулируется дополнительной диафрагмой. Возбуждение спектра связано и с режимом воздушного отсоса из дуговой камеры. Как видно, многоэлементный анализ горных пород и других проб методом попеременного фотографирования спектров связан рядом технических приемов, варьирующих в зависимости от их применения в разных лабораториях. Это неизбежно, пока отсутствует определенная стандартизация, регламентирующая условия анализа. Поэтому представляет интерес оценить воспроизводимость анализа одних и тех же проб, полученную по спектрам с применением УСА-6 в разных лабораториях, способом, допускающим различие в условиях проведения анализа.

Серия 37 проб гранита и проба сравнения «гранит № 24» (с данными количественного определения в нем ряда химических элементов) подготовлены (измельчены) в ИМР. Дополнительной подготовки проб во ВСЕГЕИ не проводилось.

На пластинках (спектрограммах) с полученными спектрами проб гранита в ИМР и во ВСЕГЕИ каждый спектр анализируемой пробы фиксируется попарно со спектром рабочего стандарта. В начале и в конце каждой пластинки сфотографирован спектр рабочего стандарта («гранит № 24») «сам с собой» для контроля идентичности подачи пробы в разряд в процессе попеременного фотографирования спектра анализируемой пробы и стандарта. Статистическая обработка полученного аналитического материала приведена В. Г. Тепляковым.

Систематическая погрешность определения содержания ряда химических элементов в серии проб гранита по спектрам, полученным с применением установки УСА-6 в разных лабораториях, но выполненного одним исполнителем, приведена ниже.

Элемент	Погрешность, %	Элемент	Погрешность, %	Элемент	Погрешность, %
Mg	2,3	Cr	-8,0	Sn	-7,6
Pb	-3,0	Mo	-1,2	Zr	-0,7
Mn	0,7	Fe	-3,8	Y	-5,7
Ti	4,5	Ni	-6,4	La	-7,2
Ga	-7,2	Nb	-4,0	Zn	11,9

Эти данные можно рассматривать как воспроизводимость анализа серии проб, которая обеспечивается работой автоматической установки УСА-6 в разных лабораториях, где условия анализа не стандартизированы. Так, различие фотоматериала в разных лабораториях обусловило, в частности, определение содержания некоторых элементов по разным линиям (Mg, La, Ti, Cr).

Результаты эксперимента показывают, что при наличии установки УСА-6, используя одну и ту же пробу сравнения (поперечное фотографирование), разные лаборатории могут получать сопоставимые результаты анализа без расхода дорогостоящих стандартов. Правильность анализа способом попеременного фотографирования спектров, так же как и другими количественными приемами, обусловлена соответствием состава рабочего стандарта и анализируемых проб. Она также зависит и от установленного содержания определяемых элементов в стандарте.

Известно, что различие состава стандартных и исследуемых проб может внести дополнительные погрешности в определение содержания ряда химических элементов в пробах горных пород и минералов. Поэтому при реализации способа попеременного фотографирования применяют рабочие стандарты распространенных типов горных пород. Обычно тип (название породы) анализируемой пробы определяется заказчиком. Примерный состав ее может быть в необходимых случаях определен по спектру основных элементов пробы и сделан повторный анализ с другой, более соответствующей по составу пробой сравнения (рабочим стандартом). Практически в связи с большим разнообразием анализируемых проб горных пород, рыхлых отложений, минералов, других природных образований возможно появление погрешности за счет неполного соответствия состава сравниваемых проб. Учитывая хорошую производительность получения спектров проб и воспроизводимость определений способом попеременного фотографирования спектров, рационально выполнять многоэлементный приближенно-количественный анализ без применения буферирования проб. С целью снижения влияния состава необходимо применять рабочий стандарт по составу, близкий анализируемым пробам. Визуальное сравнение близких почернений одной и той же линии в сравниваемых спектрах позволяет получить хорошую воспроизводимость анализа и, как указывалось при описании способа, вести определение содержания каждого элемента по шкале с кратностью  $\sqrt[10]{10}$ .

При выборе рабочего стандарта следует учитывать закономерное влияние состава на интенсивность линий различных элементов в спектрах проб горных пород и минералов. Так, ранее (см. рис. 17) показано относительное изменение интенсивности линий некоторых элементов в зависимости от химического и минералогического состава главных типов горных пород и распространенных жильных минералов — кальцита и кварца (испарение навески пробы из канала угольного электрода). И как видно на графиче-

ке, это влияние не одинаково проявляется в различных горных породах и различно для разных элементов.

При введении пробы в зону разряда просыпкой в токе воздуха также наблюдается влияние изменения состава проб на интенсивность линий в спектре проб горных пород и минералов (УСА-2 для непрерывной подачи пробы в разряд, аналог УСА-6 по В. Г. Теплякову). На рис. 40 это видно по сдвигу градуировочных графи-

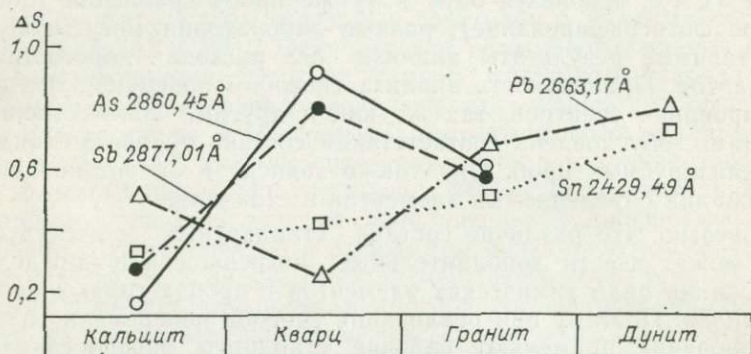


Рис. 40. Изменение почернения спектральных линий некоторых элементов в пробах разного состава при введении пробы в зону дугового разряда просыпкой. УСА-2 ( $\Delta S = S_{л+ф} - S_{ф}$  соответствует разности почернений линии и фона).

ков (средней точки 0,1 %) мышьяка, олова, свинца и сурьмы в кальците, кварце, граните и дуните (почернения для сиенита, диорита, магнетита и габбро имеют промежуточные значения и для упрощения на рисунке не указаны [39]).

Сопоставление данных о влиянии состава при испарении пробы из канала угольного электрода (см. рис. 17) и при введении пробы в зону разряда просыпкой в токе воздуха (УСА-2; рис. 40) указывает на общие закономерности и на некоторое отличие. Так, уменьшение интенсивности линий олова и свинца закономерно в ультраосновных породах при испарении навески пробы из канала электрода, чего не наблюдается при просыпке. Видимо, это связано с частичным разбрызгиванием навески ультраосновных пород из канала электрода (без применения буферирования). Заметно различие относительной интенсивности линий мышьяка и сурьмы в спектрах проб с большим содержанием кальция (различие теплового режима). Более четко сохраняются общие закономерности. Для тех же элементов — мышьяка и сурьмы — максимальная чувствительность фиксирования линий в том и в другом случае наблюдается в спектре кварца. Для свинца, наоборот, как при испарении пробы из канала электрода, так и при введении пробы в зону разряда просыпкой в токе воздуха (УСА-2) в кварце чувствительность минимальная, в граните относительно высокая.

Разбавление анализируемых проб угольным порошком уменьшает влияние состава. Это видно и на рис. 41 для условий испаре-

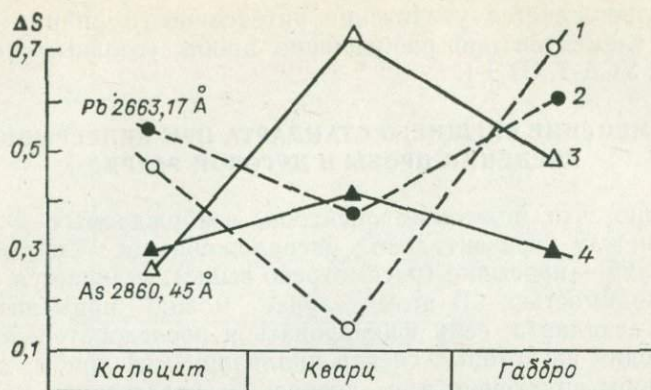


Рис. 41. Изменение влияния состава проб на почернение спектральных линий свинца (1, 2) и мышьяка (3, 4) при добавлении в пробы угольного порошка (1:1 по объему) в процессе введения навески в угольный разряд (2, 4) и без добавления угольного порошка (1, 3). УСА-2 ( $\Delta S = S_{л+ф} - S_{ф}$  соответствует разности почернений линии и фона).

ния пробы (0,03 % Pb и 0,2 % As) в дуговом разряде между горизонтально расположенными угольными электродами (УСА-2) [39].

Разбавление пробы угольным порошком может снижать интенсивность спектра отдельных элементов, но может и благоприятствовать увеличению его интенсивности [7]. На примере смещения градуировочного графика (рис. 42) в координатах  $\lg I$ ,  $\lg C$ , где  $I$  — интенсивность (в степенях ослабителя);  $C$  — концентрация

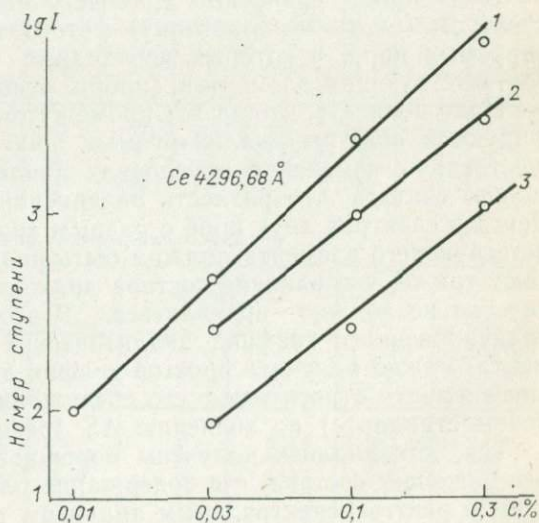


Рис. 42. Смещение градуировочного графика для определения содержания церия в зависимости от разбавления стандартных проб угольным порошком.

1 — с разбавлением 1:1;  
2 — без разбавления; 3 — с разбавлением 1:10.

(%), подтверждается увеличение интенсивности линий редкоземельных элементов при разбавлении пробы угольным порошком (до 1 : 2), УСА-2, СТЭ-1.

### ПРИМЕНЕНИЕ ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ВВЕДЕНИИ ПРОБЫ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД

Известно, что получение спектров, возбуждаемых в дуговом разряде между горизонтально расположенными электродами в токе воздуха — просыпке (рассмотрено выше), отличается хорошей воспроизводимостью. В этом случае можно применить метод внешнего стандарта, если фиксировать в последовательности два спектра, один из которых спектр анализируемой пробы, другой — спектра пробы сравнения, или несколько спектров на пластинке, один из которых спектр пробы сравнения для других, вместе с ним полученных спектров. Укажем на эксперимент количественного определения олова, выполненный в условиях серийного анализа горных пород методом просыпки («виброметод») совместно с Л. Вайзе.

Воспроизводимость почернения линий, получаемая способом просыпки, может меняться от пластинки к пластинке в зависимости от временных факторов (длительный промежуток). Однако, как правило, воспроизводимость фиксирования спектров за один прием на одной пластинке (короткий промежуток) остается достаточно стабильной. Рационально использовать этот факт для количественных определений по относительному почернению линий интересующего химического элемента в спектрах проб, фиксируемых на одной пластинке. Для этого в принятом режиме способа просыпки фотографируют спектр пробы с известным содержанием интересующих химических элементов, используемой в качестве пробы сравнения (рабочего стандарта). Вместе с этим спектром (на ту же пластинку) фотографируют спектры анализируемых проб, в которых необходимо определить содержание соответствующих элементов (пробы относительно однородны).

Надо полагать, что за тот промежуток времени, когда фотографируются спектры анализируемых проб и пробы сравнения, существенных изменений в условиях анализа не произойдет. Тогда можно считать, что разность почернений линий какого-либо элемента в спектрах двух проб с равным значением содержания соответствующего элемента должна быть равна нулю. При этом полагают также, что влияние состава должно отсутствовать или практически не должно проявляться. В этом случае, зная наклон градуировочного графика аналитических линий конкретного элемента, можно получить простой график для определения содержания элемента относительно его содержания в известной пробе (рабочем стандарте) по значению  $\Delta S$  (разности почернений).

Так, для анализа получены порошковые пробы горных пород без указания состава, где содержание олова определено химическим и рентгеноспектральным анализом (St 11, St 12, S 318, S 350,

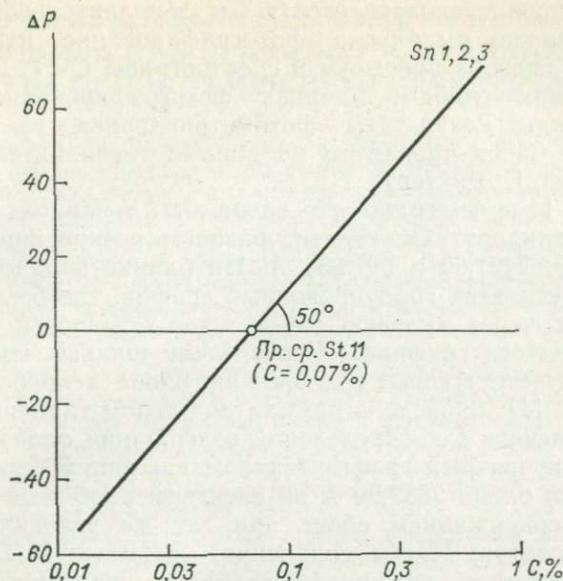


Рис. 43. Определение содержания олова по относительному почернению линий в анализируемых пробах и пробе сравнения (при установленном наклоне графика) при непрерывном введении пробы в дуговой разряд методом просыпки. Спектрограф Q-24.

С — данные спектрального определения; Хим., РСА — средние данные химического и рентгеноспектрального определения соответственно; относительное почернение линий олова, Å: 1 — 2899,99, 2 — 2421,69, 3 — 2913,54.

### Результаты фотометрирования (МФ Цейс—Иена, шкала Р)

Проба	Sn 2839,99 Å			Sn 2421,69 Å			Sn 2913,54 Å		
	I	II	Ср.	I	II	Ср.	I	II	Ср.
St 11 (сравнения)	160	170	165	100	115	108	10	15	12
St 12	175	180	178	130	130	130	25	25	25
S 318	160	150	155	90	80	85	10	5	8
S 350	185	180	182	135	130	132	30	25	28
K 148	180	185	182	125	125	125	25	25	25

### Определение содержания олова, %

Проба	Sn 2839,99 Å		Sn 2421,69 Å		Sn 2913,54 Å		С <sub>ср</sub>	Хим., РСА
	ΔP	C	ΔP	C	ΔP	C		
St 12	13	0,11	22	0,14	13	0,11	0,12	0,14
S 318	-10	0,05	-23	0,035	-4	0,06	0,05	0,05
S 350	17	0,12	24	0,15	16	0,12	0,13	0,15
K 148	17	0,12	17	0,12	13	0,11	0,12	0,10

К 148). В этой последовательности без дополнительной подготовки проб к анализу выполнено фотографирование их спектров с применением способа просыпки и спектрографа Q-24. Для контроля и увеличения точности анализа фотографирование спектров сделано дважды. Результаты фотометрирования на микрофотометре Цейс — Йена приведены на рис. 43 (исполнители М. Пиллер, А. Ройтер, Е. Рихтер).

Проба St 11 с содержанием олова 0,07 % принята за пробу сравнения (стандарт). Определена разность почернения по линиям олова 2839,99, 2421,69 и 2913,54 Å. На бланке полулогарифмической бумаги строится градуировочный график, где ось концентраций проходит через нулевую точку шкалы разности почернений (вертикальную ось графика). Через точку шкалы концентраций «0,07 %», соответствующей содержанию олова в пробе сравнения (стандарте St 11), проведена прямая под углом типичного градуировочного графика для определения содержания олова. В данном случае градуировочный график с углом наклона 50° получен ранее для линии олова 2839,99 Å по спектрам проб пегматита с дозированным содержанием олова при тех же условиях фотографирования спектра. Проба сравнения — пегматит. Для других линий принят тот же график (рис. 43), проходящий через точку «0,7 %» условно под тем же углом наклона (хотя в действительности график для разных линий может иметь различный наклон). Следует иметь в виду, что при небольшом различии в содержании элемента анализируемой и стандартной проб некоторое отклонение угла наклона от действительного положения существенной погрешности в определении содержания элемента не внесет. И наоборот, очень существенно иметь правильный наклон графика, если определяемые содержания в анализируемых пробах и пробе сравнения сильно различаются.

С использованием полученных значений  $\Delta P$  ( $\Delta S$ ) для каждой фотометрируемой линии в сравниваемых спектрах по графику Sp 1, 2, 3 определены содержания олова в пробах горных пород с повышенной минерализацией олова (рис. 43).

Градуировочный график для определения содержания интересующих элементов может быть получен непосредственно по стандартным пробам, состав которых подобен составу анализируемых проб. Для повышения стабильности определений анализируемые пробы и пробу сравнения можно разбавлять угольным порошком или другими буферными материалами (смесями) в зависимости от определяемых элементов. Прием возможен для многоэлементного анализа горных пород и других проб, если проба сравнения с достоверным содержанием определяемых элементов соответствует или близка по составу анализируемым пробам.

## Глава 8. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ПРАВИЛЬНОСТИ АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА

Как известно, способы количественного определения химических элементов в различных пробах основаны на сравнении интенсивности линий в спектрах анализируемой пробы и проб тождественного состава с известным содержанием определяемых элементов (стандартов) [7, 21, 31]. Однако, как показывает опыт, применение стандартов, соответствующих по составу всем анализируемым пробам,—задача трудная и часто невозможная. В практике количественного спектрального анализа хорошо известен способ, позволяющий достичь правильности определений независимо от состава пробы, без применения аттестованных стандартов, которые обычно сопровождают количественный спектральный анализ. Имеется в виду метод добавок, описываемый практически во всех руководствах по применению количественных методов спектрального анализа. Но этот способ сложен, трудоемок в исполнении и характеризуется невысокой точностью, так как за счет содержания элемента в основе пробы с добавками не дают линейного, правильного градуировочного графика. В спектре такой пробы почернение линий обусловлено суммарной концентрацией определяемого элемента (содержание его в пробе и введенная добавка). Способ добавок применим только для малых содержаний [21, 31].

В то же время получение спектра пробы с дозированной добавкой способом внешнего стандарта позволяет выделить аналитический сигнал от добавки в спектре такой пробы. Это означает, что можно получить градуировочный график без влияния содержания элемента в основе пробы, а полное соответствие состава проб с дозированными добавками анализируемой, представляющие в этом случае стандарты для определяемого элемента, обеспечивает правильность анализа. Результаты анализа не ограничиваются малыми содержаниями определяемых элементов.

Рассмотрим решение этой задачи.

### РАЗДЕЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В СПЕКТРАХ ПРОБ С ДОБАВКАМИ, ВЫЗВАННЫХ СОДЕРЖАНИЕМ ЭЛЕМЕНТА И КОЛИЧЕСТВОМ ДОБАВКИ

При фиксировании спектра одной и той же пробы в качестве исследуемой и пробы сравнения (при равенстве световых потоков) разность почернения соответствующих спектральных линий равна нулю (метод внешнего стандарта). Следовательно, при построении градуировочных графиков в этом случае всегда может быть дополнительная, нулевая, точка графика, соответствующая равенству концентраций исследуемой и эталонной проб. Наличие нулевой точки градуировочного графика дает дополнительные аналитические возможности.

1. Если содержание определяемых элементов в исследуемой и стандартной пробе одинаково, то при близких условиях возбуждения (и составе) разность почернений одной и той же линии в спектре этих проб должна быть равна нулю. Следовательно, при использовании пробы с известным содержанием вместо пробы сравнения (внешнего стандарта) равенство почернений соответствующих линий определяет концентрацию элементов в пробе.

Если же в этом случае равенства почернений не наблюдается, а наклон градуировочного графика для конкретной линии элемента установлен ранее, то для определения содержания элемента

достаточно одного спектра исследуемой пробы и спектра стандарта, применяемого в качестве пробы сравнения, фиксируемых синхронно. Для этого фотометрированием определяют разность почернений соответствующей линии в спектре пробы и стандарта (пробы сравнения). На бланке полулогарифмической бумаги проводят оси координат графика. По вертикальной оси в линейном

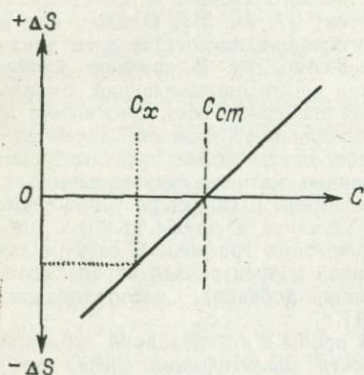


Рис. 44. Определение содержания химического элемента в анализируемой пробе по одному стандарту, применяемому в качестве пробы сравнения.

масштабе наносят шкалу почернений. Через нулевую точку этой шкалы проходит горизонтальная ось графика, на которую наносят шкалу концентраций в логарифмическом масштабе\*. Для определения содержания элемента в анализируемой пробе  $C_x$  на горизонтальную ось графика наносят концентрацию элемента в стандарте (пробе сравнения)  $C_{ст}$ . Через эту точку проводят прямую линию под углом, соответствующим наклону градуировочного графика линии данного элемента. По значению  $\Delta S = S_{пр} - S_{ст}$  с графика (рис. 44) снимают значение определяемого содержания элемента в пробе  $C_x$  (рассмотрено выше на примере определения содержания олова в горных породах). В случае наличия одной стандартной пробы кроме пробы сравнения с известным содержанием элемента график для установления содержания этого элемента определяется нулевой точкой и точкой графика ( $\Delta S$  и содержание  $C$  в стандарте; рассмотрено на примере выявления содержания элементов-примесей в поваренной соли [Мартынов А. Т., 1978 г.]).

Если угол наклона графика не известен, то условный его наклон под углом  $45^\circ$  при известном содержании элемента только в пробе сравнения (одном стандарте) при небольшом различии в почернениях сравниваемых линий не вносит существенной погрешности в результат анализа.

2. Установление нулевой точки графика для любой линии определяемого элемента в сравниваемых спектрах анализируемой

\* В случае неравенства световых потоков нулевая точка (разность почернений) будет иметь смещение по вертикальной оси. Горизонтальная ось графика должна проходить через эту точку.

пробы с дозированной добавкой элемента и без добавки (обратная задача рассмотренного выше решения) дает возможность выполнить количественный анализ без сопровождающих стандартов. Синхронное фиксирование спектра исследуемой пробы с той же

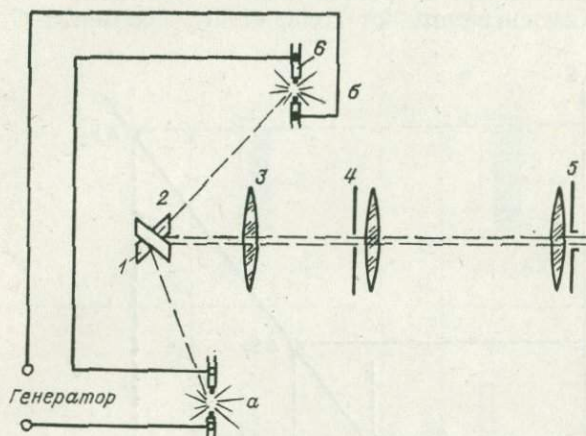


Рис. 45. Схема синхронного возбуждения и регистрации спектра анализируемой пробы (а) и пробы с добавкой определяемого элемента (б).

1, 2 — зеркала; 3 — ахроматический конденсор осветительной оптики спектрографа; 4 — диафрагма промежуточного конденсора; 5 — щель спектрографа; 6 — электроды.

пробой, но в которую введены добавки определяемого элемента, позволяет учитывать почернение линии определяемого элемента в спектре пробы с добавками, вызванное неизвестной концентрацией элемента в пробе. При наличии одной добавки решение задачи сводится к определению поправки в почернение, обусловленное

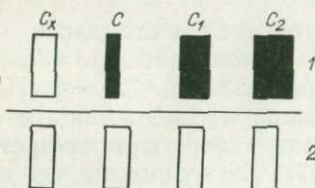


Рис. 46. Сравнение почернения линии в спектре пробы и в стандартах.

Линии элемента: 1 — в спектрах стандартов ( $C$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ), 2 — в спектре пробы ( $C_x$ ).

первичной концентрацией элементов в пробе (поясняется ниже), и содержания рассмотренным приемом.

При введении двух добавок (при выделении аналитического сигнала, вызванного содержанием элемента в пробе) устанавливается действительный наклон градуировочного графика (в области нормальных почернений), а пересечение графика с горизонтальной осью, проходящей через нулевую точку шкалы разности почернений, определяет содержание элемента в пробе.

Для пояснения изложенного допустим, что имеются три образца (стандарта) с увеличивающимся содержанием интересующего

элемента. В одном образце содержание элемента меньше, чем в анализируемой пробе, в других — больше. Выполним синхронное фотографирование спектра каждого образца со спектром анализируемой пробы (рис. 45). На схеме (рис. 46) показано почернение линии элемента в сравниваемых спектрах, обусловленное аналитическим сигналом от содержания элемента  $C_x$  в пробе и

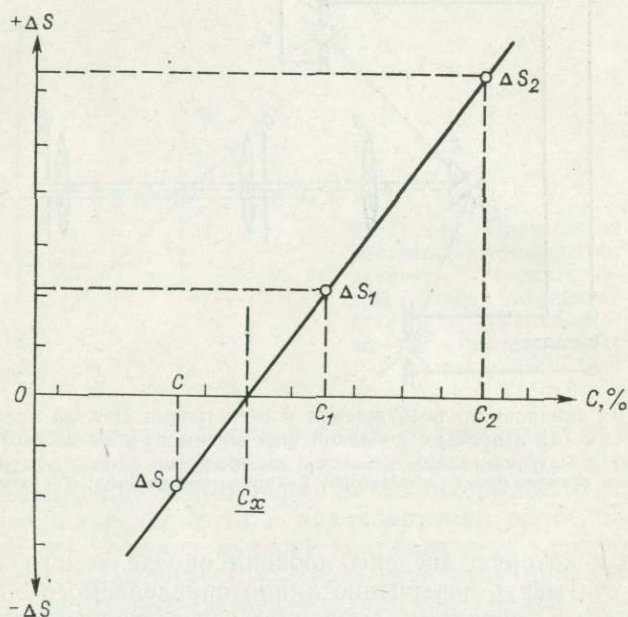


Рис. 47. Схема определения содержания элемента при синхронном фотографировании спектров стандартов со спектром пробы.

сигналом от его содержания  $C$ ,  $C_1$  и  $C_2$  в стандарте. Фотометрированием определим разность почернений  $\Delta S = S - S_x$ ;  $\Delta S_1 = S_1 - S_x$ ;  $\Delta S_2 = S_2 - S_x$ . При этом  $\Delta S_0 = S_x - S_x = 0$ . По полученным значениям разности почернений и содержанию в стандартах можно построить градуировочный график для конкретной линии интересующего элемента (рис. 47). Легко видеть, что в этом случае содержание элемента в анализируемой пробе  $C_x$  определяется точкой пересечения графика с осью абсцисс (шкалой концентраций), проходящей через нулевую точку шкалы разности почернений  $\Delta S$ .

В действительности для решения задачи имеется только материал пробы неизвестного состава, в которую можно ввести две разные по количеству дозированные добавки определяемого элемента (первую добавку предположительно в 2—3 раза больше ожидаемого содержания, вторую — в 2—4 раза больше первой). Однако этого достаточно, чтобы определить в анализируемой пробе неизвестное содержание элемента  $C_x$ . Для этого аналогично

рассмотренному выше приему (определение  $C_x$  при наличии стандартов) выполняют синхронное фотографирование спектра каждой пробы (с добавками определяемого элемента) со спектром анализируемой пробы. На рис. 48 условно показано сравнение почернения  $S_x$  линии элемента в спектре пробы, вызванное аналитическим сигналом от содержания в пробе элемента  $C_x$  (светлое

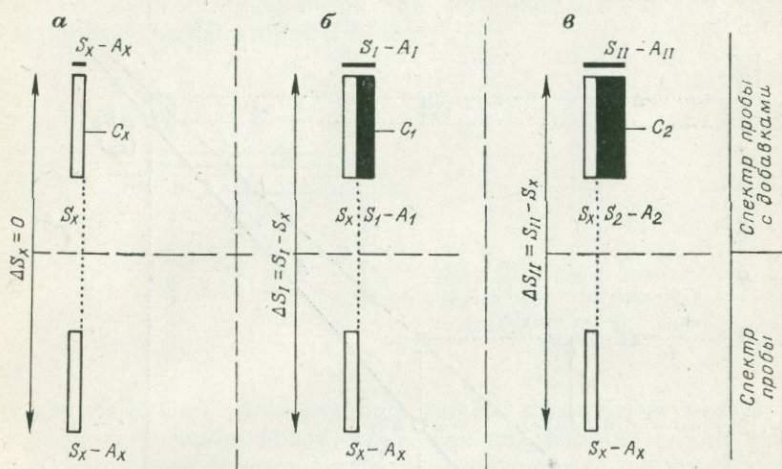


Рис. 48. Схема определения относительного почернения линии в синхронно фиксируемых спектрах анализируемой пробы (а), анализируемой пробы и той же пробы с первой (б) и со второй (в) добавками.

поле) с почернением  $S_1(S_{11})$  той же линии в спектре проб с добавками, вызванное суммарным аналитическим сигналом от содержания элемента в пробе и величиной добавки (светлое и темное поля на верхней части рисунка).

Предположим, что темное поле  $S_1(S_2)$  на рис. 48 представляет часть почернения линии элемента в спектре пробы с добавкой, вызванного только аналитическим сигналом от добавок  $C_1$  и  $C_2$  соответственно. В случае установления почернения  $S_1$  и  $S_2$  содержание  $C_x$  определилось бы точкой пересечения линии б ( $\Delta S_1$ ,  $\lg C_1$  и  $\Delta S_2$ ,  $\lg C_2$ ) на рис. 49 с горизонтальной линией, проходящей через нулевую точку шкалы  $\Delta S$ , как показано и на рис. 47 (при условии, что  $\Delta S_1 = S_1 - S_x$  и  $\Delta S_2 = S_2 - S_x$ , см. рис. 48).

При симметричной схеме освещения щели спектрографа от двух источников света (см. рис. 45)  $S_x - S_x = \Delta S_0 = 0$ , поэтому синхронное получение спектров анализируемой пробы для определения  $\Delta S_0$  не обязательно. Синхронно полученные в этом случае спектры анализируемой пробы и спектра пробы с добавкой, согласно схеме фотометрирования (см. рис. 48), дают возможность установить разность почернений  $\Delta S_1 = S_1 - S_x$  и  $\Delta S_{11} = S_{11} - S_x$ . Данных  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_{11}$  и значений добавок  $C_1$  и  $C_2$  достаточно для правильного определения содержания элемента  $C_x$  в анализируе-

мой пробе. Непосредственно по этим показателям можно получить только график *a* (см. рис. 49). Разность почернений  $\Delta S_I$  и  $\Delta S_{II}$  за счет неучтенного влияния аналитического сигнала от содержания элемента в анализируемой пробе не соответствует количеству добавок  $C_1$  и  $C_2$ . Определить содержание  $C_x$  по этому графику нельзя. Но синхронное фиксирование спектра пробы и спектра пробы с добавкой позволяет выделить значение аналитического

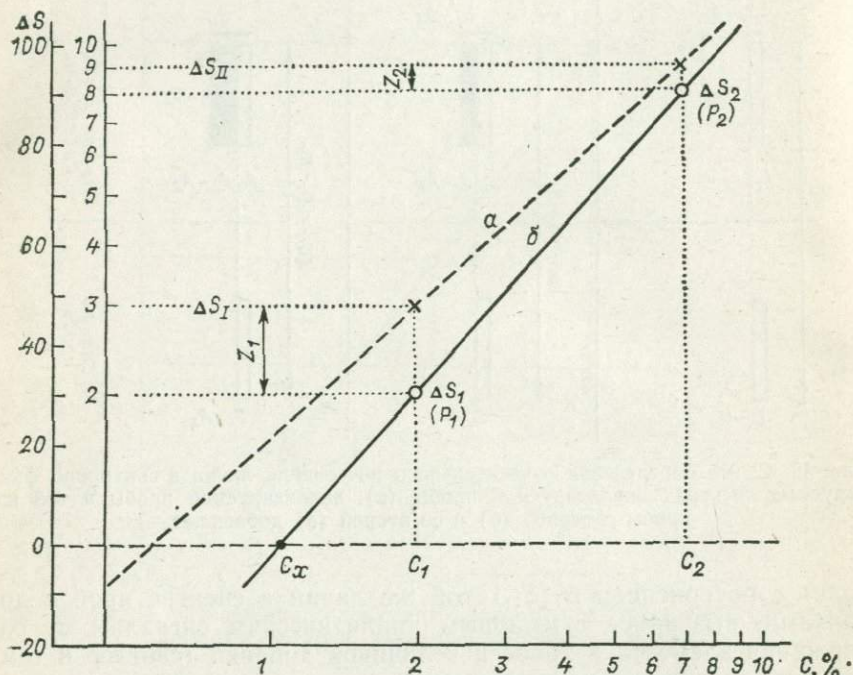


Рис. 49. Схема определения содержания элемента в пробе по относительному почернению аналитической линии.

*a* — график по  $\Delta S_I$  и  $\Delta S_{II}$ , обусловленный первичной концентрацией и добавками элемента в анализируемую пробу; *б* — график, обусловленный только добавочной концентрацией;  $Z_1$  и  $Z_2$  — поправки в градуировочный график по  $\Delta S_I$  и  $\Delta S_{II}$ .

сигнала в разности почернений  $\Delta S_I$  и  $\Delta S_{II}$ , а тем самым определить поправку  $Z_1$  ( $Z_2$ ) в график *a* (см. рис. 49) и получить график *б* ( $\Delta S_I, \lg C_1$  и  $\Delta S_2, \lg C_2$ ), а затем определить по нему содержание  $C_x$ . Для этого нужно разность почернений двух линий выразить через отношение отсчетов по миллиметровой шкале микрофотометра. Известно, что зависимость между показаниями по миллиметровой и логарифмической шкалам для одного и того же участка почернения устанавливается следующим образом. Если обозначить отсчет по миллиметровой шкале (при прохождении света) для незасвеченного участка фотопластинки  $A_0$ , то почернение  $S$  для измеряемого участка определяется как  $S = \lg(A_0/A)$ .

Если при фотометрировании двух спектральных линий получены отсчеты  $A_1$  и  $A_2$ , то при одном и том же отсчете  $A_0$  для незасвеченного участка фотопластинки разность почернений

$$S_1 - S_2 = \lg(A_0/A_1) - \lg(A_0/A_2) = \lg(A_2/A_1).$$

Отсюда видно, что при отсчете по миллиметровой шкале разность почернений определяется как логарифм отношения отсчетов для второй и первой линий [19, 48].

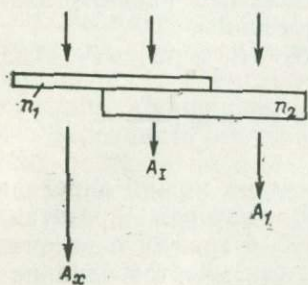


Рис. 50. Схема прохождения света (отсчет  $A_n$ ) в зависимости от плотности.

В нашем случае интенсивность линии элемента в спектре пробы с добавкой можно представить как воздействие аналитического сигнала от содержания элемента, в результате чего на пластинке образуется почернение с плотностью  $n_1$  (рис. 50), и аналитического сигнала от добавки элемента, который тоже обуславливает определенное почернение с плотностью  $n_2$ . В действительности образуется почернение от суммарного аналитического сигнала (содержания  $S_x$  и  $C_1$ ). На рис. 50 представлена схема прохождения света через слой эмульсии плотностью  $n_1$  и суммарной плотностью  $n_1+n_2$ , которые могут фиксироваться отсчетом по линейной шкале микрофотометра. Численное значение отсчета обратно пропорционально плотности — прохождение света через меньшую плотность характеризуется большим отсчетом. Так, на схеме (рис. 50) отсчет  $A_x$  соответствует почернению  $S_x$  с плотностью  $n_1$ , а отсчет  $A_1$  большему значению почернения  $S_1$  с суммарной плотностью  $n_1+n_2$ . Согласно рис. 50 неизмеряемый отсчет  $A_1$  соответствует почернению с плотностью  $n_2$ , которое обязано воздействию аналитического сигнала от добавки элемента в пробу.

Если плотность и значение отсчета, обусловленное этой плотностью, связаны обратной линейной зависимостью, из отношения большей плотности к меньшей  $[(n_1+n_2)/n_1=1+n_2/n_1]$  следует, что и отношение отсчетов  $A_x/A_1=1+A_x/A_1$ . Тогда  $A_x/A_1=A_x/A_1-1$ ;  $\lg(A_x/A_1)=\lg(A_x/A_1-1)$  или  $\Delta S_1=\lg(A_x/A_1-1)$ , так как из рассмотренного выше определения разности почернений двух линий  $\lg(A_x/A_1)=\Delta S_1$ .

Таким образом, интересующее значение  $\Delta S_1$  соответствует логарифму величины, которая на единицу меньше отношения отсчетов  $A_x/A_1$ , а  $\Delta S_2$  — логарифму величины, которая на единицу меньше отношения отсчетов  $A_x/A_{11}$ .

Следовательно, по значениям  $\Delta S_1$ ,  $C_1$  и  $\Delta S_2$ ,  $C_2$  устанавливается действительное положение графика  $b$  на рис. 49, а его пересечение с горизонтальной осью, проходящей через нулевую точку шкалы  $\Delta S$ , определяет содержание искомого элемента  $C_x$ . Как видно, проба с дозированной добавкой определяемого элемента представляет собой стандарт для определения содержания  $C_x$ , соответствующий основному составу анализируемой пробы, где синхронное фотографирование спектров (анализируемой пробы и этого стандарта) исключает мешающее влияние аналитического сигнала от содержания элемента в пробе.

Для упрощения обозначим  $\Delta S_1 = P_1$  и  $\Delta S_2 = P_2$ . Тогда

$$P_1 = \lg \left( \frac{A_x}{A_I} - 1 \right) \text{ и } P_2 = \lg \left( \frac{A_x}{A_{II}} - 1 \right).$$

По логарифму отношения отсчетов можно определить разницу в значениях  $\Delta S_1$  и  $P_1$ ,  $\Delta S_{II}$  и  $P_2$ , которая представляет собой не что иное, как поправку  $Z_1$  и  $Z_2$  в график  $a$  по значениям  $\Delta S_1$ ,  $C_1$  и  $\Delta S_{II}$ ,  $C_2$  (см. рис. 49), т. е. учитывается влияние почернения линии за счет первичной концентрации элемента в пробах с добавками. Для решения задачи нет необходимости переходить от почернения линий к их интенсивности.

Положение прямой  $b$  (см. рис. 49) определяется зависимостью значений  $P_1$ ,  $P_2$  от количества добавок  $C_1$  и  $C_2$ . Если продлить прямую  $b$  до пересечения с вертикальной осью, то соответствующие отрезки, определяемые координатами по осям концентраций и разности почернений, образуют подобные треугольники с вершиной в точке пересечения стороны  $b$  с осью  $\Delta S$ . Из пропорциональности сторон подобных треугольников решается задача определения одной из неизвестных сторон, в нашем случае координат  $C_x$ . Поскольку линейная шкала разности почернений представляет собой логарифм отношения отсчетов, то и  $C_x$  должно быть выражено через значение логарифма. Следовательно, из решения подобных треугольников

$$\lg C_x = \frac{\lg C_2 P_1 - \lg C_1 P_2}{P_1 - P_2}$$

или

$$C_x = C_2 (C_2/C_1)^{P_2/(P_1-P_2)},$$

где, как показано выше,

$$P_1 = \lg \left( \frac{A_x}{A_I} - 1 \right) \text{ и } P_2 = \lg \left( \frac{A_x}{A_{II}} - 1 \right).$$

В случае неравенства световых потоков в оптической схеме синхронного фотографирования спектров  $\Delta S_0 \neq 0$ . Тогда

$$P_1 = \lg \left( \frac{A_x}{A_I} - 1 \right) - \Delta S_0 \text{ и } P_2 = \lg \left( \frac{A_x}{A_{II}} - 1 \right) - \Delta S_0.$$

Практически определение содержания сводится к выполнению простых операций. По данным фотометрирования аналитической линии элемента получают значения  $\Delta S_I = S_I - S_x$  и  $\Delta S_{II} = S_{II} - S_x$ . По антилогарифму величины  $\Delta S_I$  устанавливают отношение отсчетов  $A_x/A_1$ . Из полученного значения вычитают единицу. Находят логарифм этого значения, что соответствует величине  $P_1$ . Аналогично определяют значение  $P_2$ . Затем находят логарифм значений первой и второй добавок ( $\lg C_1$  и  $\lg C_2$ ). Полученные данные подставляют в формулу для определения  $C_x$ .

Не сложно определение содержания  $C_x$  построением графика на бланке логарифмической бумаги с нанесением значений  $\Delta S_I$  и  $\Delta S_{II}$  согласно схеме, представленной на рис. 49.

По вертикальной оси совмещают логарифмическую и линейную шкалы почернений с одинаковым модулем. Шкала позволяет непосредственно переводить значения разности почернений в значения отношения отсчетов по миллиметровой шкале микрофотометра. Горизонтальная шкала концентраций — логарифмическая. Через нулевую точку шкалы почернений проводят линию параллельно оси концентраций. По значению  $\Delta S_I$  (проба с первой добавкой) на совмещенной шкале определяют отношение отсчетов (значение по логарифмической шкале, соответствующее  $\Delta S$  по линейной шкале). Полученное значение уменьшают на единицу. Это новое значение по вертикальной логарифмической шкале и количество первой добавки  $C_1$  определяют одну точку графика, а по значению  $\Delta S_{II}$  (проба со второй добавкой) и второй добавки  $C_2$  — другую точку графика. Через  $P_1$  и  $P_2$  (см. рис. 49) проводят прямую  $b$ . Ее пересечение с линией, проходящей через нулевую точку шкалы почернений, определяет содержание элемента  $C_x$ .

Способ опробован на образцах с известным содержанием химических элементов, так как определение содержания химических элементов в стандартных образцах — наиболее надежный прием проверки правильности результатов анализа. В табл. 29 показано определение введенной концентрации никеля, вольфрама, свинца в горных породах по однократно полученным спектрам. В качестве добавок принимается содержание соответствующих элементов в последующих двух стандартах без значения определяемой концентрации (стандарты получены посредством дозированного введения элемента в «пустую» породу). Так, при определении концентрации 0,01 % никеля и вольфрама содержание 0,03 % в стандартах принято как 0,02, а 0,1 % — как 0,09 %.

При определении концентрации свинца 0,003 % в горной породе содержание 0,01 % принято как 0,007 %, а концентрация свинца, составляющая 0,03 % в стандарте, принята как 0,027 %. Аналогично и при определении более высокой концентрации свинца (0,03 %) в той же горной породе содержание 0,1 % принято как 0,07, а 0,3 % — как 0,27 % (использована несимметричная схема разделения световых потоков [36, 37]). Применение способа не ограничивается определением малых содержаний, что видно из его решения и проверки. На рис. 51 показано определение содер-

Проверка способа  
(однократное фотографирование спектра, спектрограф СТЭ-1)

Линия, $\text{Å}$	Исходные данные			$\frac{A_x}{A}$	$\frac{A_x}{A} - 1$	$\lg \left( \frac{A_x}{A} - 1 \right)$	$\lg \left( \frac{A_x}{A} - 1 \right) -$ $-\Delta S_0$	$P_{1,2}$	$C_{x'}$ , %	Введено, %
Pb 2833,07 $\Delta S_0=21$	$C_1=0,007$ $C_2=0,027$	$S_I=140$ $S_x=81$ $S_{II}=178$ $S_x=82$	$\Delta S_I=59$ (0,59) $\Delta S_{II}=96$ (0,96)	3,89 9,12	2,89 8,12	0,4609 0,9096	0,4609— 0,21 0,9096— 0,21	0,2509 0,6996	0,0033	0,003
Ni 3101,55 $\Delta S_0=13$	$C_1=0,02$ $C_2=0,09$	$S_I=140$ $S_x=79$ $S_{II}=200$ $S_x=78$	$\Delta S_I=61$ (0,61) $\Delta S_{II}=122$ (1,22)	4,07 16,6	3,07 15,6	0,4871 1,1931	0,4871— 0,13 1,1931— 0,13	0,3571 1,0631	0,0094	0,01
Pb 2873,32 $\Delta S_0=19$	$C_1=0,07$ $C_2=0,27$	$S_I=90$ $S_x=23$ $S_{II}=130$ $S_x=18$	$\Delta S_I=67$ (0,67) $\Delta S_{II}=112$ (1,12)	4,68 13,18	3,68 12,18	0,5655 1,0856	0,5655— 0,19 1,0856— 0,19	0,3755 0,8956	0,026	0,03
W 2896,45 $\Delta S_0=18$	$C_1=0,02$ $C_2=0,09$	$S_I=97$ $S_x=43$ $S_{II}=122$ $S_x=34$	$\Delta S_I=54$ (0,54) $\Delta S_{II}=88$ (0,88)	3,47 7,59	2,47 6,59	0,3927 0,8189	0,3927— 0,18 0,8189— 0,18	0,2127 0,6389	0,0095	0,01

жания никеля и свинца в том же стандартном образце горной породы графическим способом по измеренным значениям  $S_x$ ,  $S_I$  и  $S_{II}$  (определено 0,0093 % никеля и 0,027 % свинца при содержании в стандарте 0,01 % никеля и 0,03 % свинца).

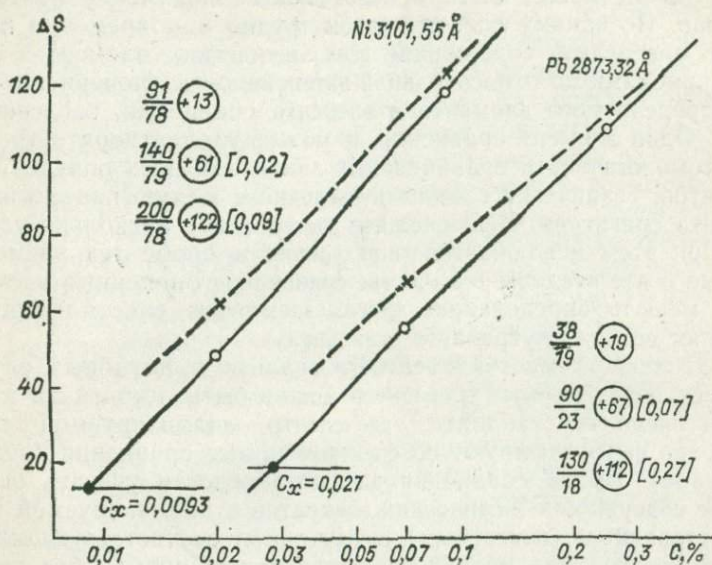


Рис. 51. Определение содержания никеля и свинца графическим способом по относительному почернению аналитических линий.  
 Цифры в кружках — разность почернений ( $\Delta S_0$ ,  $\Delta S_I$ ,  $\Delta S_{II}$ ), в квадратных скобках — количество добавки;  $C_x$  — установленное содержание элемента, %.

### ПРИМЕНЕНИЕ РАБОЧИХ СТАНДАРТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ СОСТАВА АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЫ

Достаточно просто сделать рабочий стандарт нужного состава для анализа воды. Предварительно устанавливают основной состав анализируемой воды и ориентировочное содержание в ней элементов-примесей. На основе этих данных готовят «модель» воды (по основным компонентам). Введением в нее дозированных количеств определяемых химических элементов получают один или несколько рабочих стандартов воды, близкой по составу к анализируемой пробе [16]. Это обстоятельство позволяет определять содержание элементов-примесей в воде неизвестного состава с высокой степенью точности. Для спектроаналитического определения получают сухой остаток воды и стандартов (непосредственно анализируется материал порошковой пробы). Для приготовления рабочих стандартов воды нужного состава, получения сухого остатка пробы и стандартов применяют химические приемы подготовки проб. Тем самым определяется спектрохимический характер количественного определения микроэлементов в воде неизвестного состава.

Разнообразие состава вод определяет различие состава сухого остатка и обуславливает появление систематических ошибок при спектральном анализе. Как правило, в этом случае до получения спектра состав пробы неизвестен. Вместе с тем при малом количестве пробы может быть и невозможным получение повторных спектров. По одному спектру пробы трудно одновременно и правильно определить содержание всех химических элементов обычными приемами по относительной интенсивности (почернению) линий определяемого элемента и элемента сравнения, введенного в пробу. Один элемент сравнения не может удовлетворять требованиям гомологичности сравниваемых линий для всех определяемых элементов. Технически сложно и введение в малую навеску пробы элемента сравнения. Еще сложнее ввести в нее несколько элементов. При этом исключается определение в пробе тех элементов, которые в нее введены в качестве сравнения. Введенные элементы могут мешать определению других элементов (рассмотрено при описании метода внутреннего стандарта).

Правильность многоэлементного анализа в подобных случаях для всех определяемых элементов может быть достигнута применением внешнего стандарта, где спектр анализируемой пробы синхронно фотографируют со спектром пробы сравнения (образца сравнения). Проба сравнения дает возможность увязать определяемые содержания химических элементов в анализируемой пробе с аттестованным (известным) содержанием соответствующих элементов в одной или нескольких стандартных пробах без повторного фотографирования спектра пробы. Для этого спектр стандартной пробы синхронно фотографируют со спектром той же пробы сравнения, с которой ранее аналогично сфотографирован спектр пробы (промежуток времени между получением спектров значения не имеет). По разности почернений аналитических линий определяемых элементов и содержанию их в стандартах получают градуировочные графики. Используя полученную ранее разность почернений соответствующих линий в спектре анализируемой пробы и в спектре пробы сравнения, устанавливают содержание определяемых химических элементов в анализируемой пробе.

Такой прием определяет следующие этапы анализа сухого остатка воды.

1. Общим химическим анализом воды определяют содержание макрокомпонентов (Ca, Mg, Na, K, Si).

2. Воду подкисляют серной кислотой, выпаривают до сульфатного сухого остатка. Остаток высушивают до постоянной массы и разбавляют чистым угольным порошком 1:3 (одна часть пробы, три части угольного порошка). Смесь перемешивают, помещают по объему в канал тонкостенных угольных электродов (нижний и верхний; см. рис. 27). По заключению Б. А. Колотова, С. Р. Крайнова, В. З. Рубейкина и др. [1983 г.], из применяемых способов концентрирования микроэлементов в воде предпочтение следует отдать выпариванию, где кроме полного перехода микроэлементов в концентрат снимается необходимость введения различного рода

реагентов, что устраняет опасность загрязнения концентрата микроэлементами в реактивах. При выпаривании добавляют только серную кислоту, которая может быть получена с высокой степенью чистоты.

3. Синхронно фотографируют спектр (в принятом режиме возбуждения для анализа горных пород) сухого остатка воды и спектр образца сравнения, например горной породы, также разбавленной угольным порошком 1 : 3. В процессе одной экспозиции при идентичных условиях получают два спектра один под другим (рассмотрено при описании метода внешнего стандарта).

4. Количественно сравнивают почернение одних и тех же линий в разных, но синхронно полученных спектрах — фотометрируют аналитические линии определяемых элементов в спектре пробы и в спектре образца сравнения. По значению разности почернений и градуировочным графикам для анализа горных пород или других проб предварительно (без учета влияния состава) устанавливают содержание интересующих микроэлементов.

5. На основе определений (макро- и микроэлементов) готовят два рабочих стандарта сухого остатка с одинаковым содержанием основных компонентов (Ca, Mg, Na, K, Si), но с разным (меньше и больше ориентировочно установленных содержаний) определяемых микроэлементов. Сульфатные сухие остатки рабочих стандартов готовят так же, как и сульфатный остаток анализируемой воды.

Затем также синхронно получают спектры сделанных стандартов (сухих остатков) со спектром того же образца сравнения. После фотометрирования аналитических линий (тех же, что и для анализируемой пробы) по соответствующей разности почернений в спектре стандартов и в спектре образца сравнения строят градуировочные графики (по двум точкам), где по вертикальной оси наносят значения  $\Delta S$ , по горизонтальной — содержание химических элементов в стандарте (в логарифмическом масштабе; рис. 52).

По графикам и полученным ранее значениям разности почернений линий интересующих элементов в спектре анализируемой пробы и в спектре образца сравнения определяют точное содержание микроэлементов в сухом остатке анализируемой воды в процентах. С учетом объема выпаренной воды и массы сульфатного остатка рассчитывают концентрацию каждого определяемого элемента в микрограммах на литр.

Таким образом, применение внешнего стандарта (в данном случае для анализа воды) позволяет по спектру анализируемого образца создать модель рабочих стандартов нужного состава, на основе которых определяют содержание интересующих химических элементов без повторного получения спектра пробы (прием в принципе может быть применен для подбора или изготовления стандартов для анализа и других порошковых проб). Способ обеспечивает правильность анализа, потому что при его реализации выдерживается соответствие состава пробы и стандартов, со-

храняется одна и та же форма нахождения определяемых элементов в пробе и в стандартах. Кроме того, относительные значения почернений аналитических линий в спектре для пробы и стандартов связаны между собой одной и той же постоянной величиной — спектром образца сравнения, что снимает временную погрешность (для анализа достаточно получения одного спектра пробы неза-

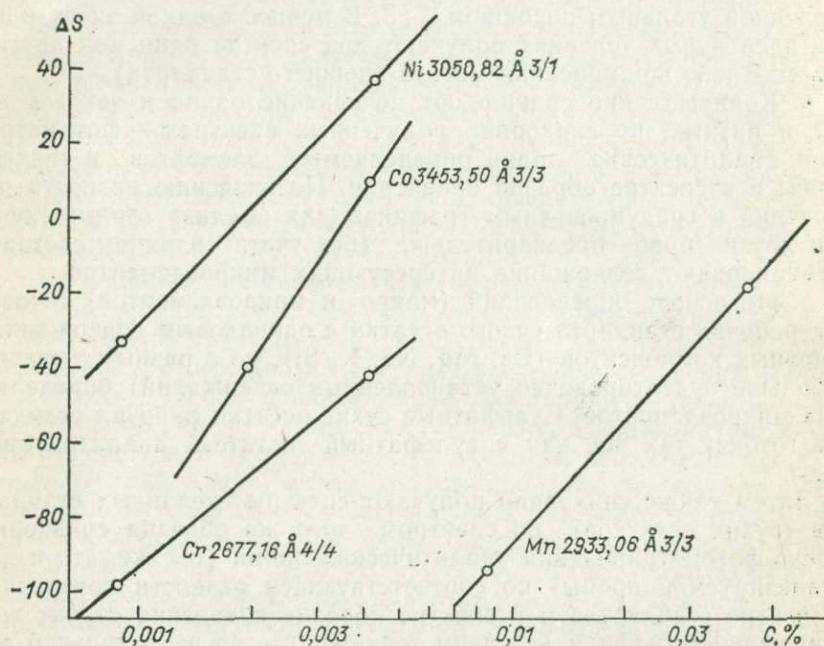


Рис. 52. Градуировочные графики для определения содержания никеля, кобальта, хрома, марганца в сухом остатке анализируемой воды.

На графике рядом с длиной волны указаны: в числителе — степень ослабления аналитической линии элемента в спектре стандарта; в знаменателе — степень ослабления этой же линии в спектре образца сравнения.

висимо от времени получения спектров стандартов). Это также и упрощает анализ (рис. 53).

Способ опробован на образце воды, который проанализирован разными методами в различных лабораториях. Состав воды лабораториям, выполнившим анализ, был неизвестен. Высокая точность анализа воды — определение содержания микроэлементов, полученная с применением способа внешнего стандарта и химической подготовкой проб — подтверждена результатами международного контроля правильности определения микроэлементов в воде, сопоставима с данными ведущих лабораторий мира, полученными методами атомной абсорбции, нейтронно-активационным способом и рентгеноспектральным флуоресцентным анализом [47]. В целом результаты анализа ряда лабораторий представляют международный эксперимент по взаимоконтролю определения

малых содержаний (на уровне частей на миллиард, мкг/л) ряда элементов в моделированном образце воды W-3/1.

Как указывают Л. Пзоники, А. Веглия, О. Шушни [47], вода в качестве объекта исследования выбрана потому, что «вода — один из наиболее важных компонентов окружающей человека среды и ее чистота должна тщательно контролироваться. Это также один из лучших индикаторов загрязнения окружающей среды, поскольку большинство загрязняющих веществ, содержащихся в воздухе,

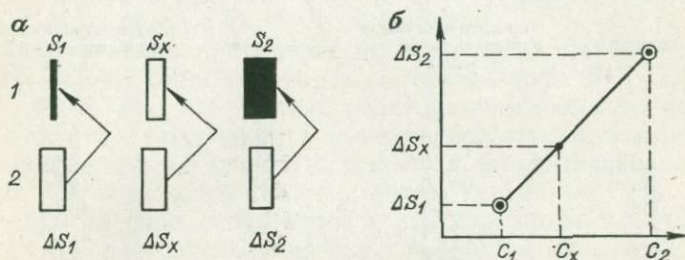


Рис. 53. Схема определения содержания элемента в сухих остатках вод.

а — почернение линии определяемого элемента в спектре пробы и в спектре стандартов (1) и в спектре образца сравнения (2); б — график для определения содержания.

почве и растениях, быстро переходит в воду и обнаружить их там легче, чем в других материалах. Однако, хотя воду обычно и считают «легким» для анализа веществом, она может ставить перед аналитиком серьезные проблемы. В связи с этим необходимо тщательно проверять, являются ли аналитические методы, применяемые в различных лабораториях, подходящими и получаются ли вследствие применения этих методов правильные результаты\*.

Анализ воды организован службой контроля Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) [47]. В исследованиях приняли участие 58 лабораторий из 29 государств четырех континентов\*.

Составляющие анализируемого раствора присланы участникам в трех стеклянных запаянных ампулах А, В и С (каждая по 4 мл). Ампула А содержала рассеянные элементы в 1 н. растворе азотной кислоты, а ампула В — раствор основных компонентов пресной воды (о чем участникам стало известно после обобщения результатов анализа). Третья ампула С, идентичная по своему содержанию ампуле В, предназначалась для подготовки холостой пробы. В прилагаемом письме пояснялось, что содержимое ампул А и В следует вместе разбить в двухлитровом объеме бидистилли-

\* В списке участников: Бельгия — 4 лаборатории; Канада — 3; Колумбия — 1; Дания — 1; ФРГ — 7; Финляндия — 3; Франция — 2; ГДР — 2; Индия — 2; Индонезия — 1; Иран — 1; Израиль — 1; Италия — 1; Япония — 1; Нидерланды — 3; Норвегия — 1; Польша — 2; Филиппины — 1; Румыния — 2; Сингапур — 1; Южная Африка — 5; Суринам — 1; Швеция — 2; Таиланд — 1; Турция — 1; Шотландия — 2; Англия — 1; США — 6; СССР — 2; (в работе [47] указаны исполнители и адреса лабораторий). Результаты представила 61 лаборатория.

рованной воды с добавлением 20 мл концентрированной азотной кислоты. Для получения холостой пробы ампула С разбавлялась таким же объемом бидистиллированной воды.

Вместе с результатами обработки определений сообщалось, что рассчитанные содержания рассеянных и основных элементов в ампулах после разбавления имели следующие концентрации.

*A — рассеянные элементы*

Элемент	Концентрация после разбавления до 2 л, мкг/л	Элемент	Концентрация после разбавления до 2 л, мкг/л
As	22,40	Mn	9,56
Au	2,30	Mo	2,28
Ba	99,60	Ni	2,00
Cd	3,98	Pb	10,00
Co	2,24	Se	21,20
Cr	2,02	U	2,04
Cu	9,06	V	2,00
Fe	125,80	Zn	23,20
Hg	2,00		

*B и C — основные элементы*

Элемент	Концентрация после разбавления до 2 л, м/л
Ca	10,2
Mg	4,8
Na	2,0
K	1,0

Участникам эксперимента предлагалось определить как можно больше из 17 рассеянных элементов, введенных при подготовке моделированной пробы пресной воды. Статистическая оценка результатов анализа основана на 2118 определениях (501 среднее лабораторное значение 17 элементов, представленных 58

лабораториями). Число средних лабораторных значений на элемент варьирует от 9 до 52, а число отдельных определений — от 28 до 218.

Результаты всех лабораторных определений оценены относительно истинных полученных значений концентрации введенных микроэлементов (при сопоставлении их со средними лабораторными определениями, которые весьма близки к введенным концентрациям).

По условиям эксперимента требовалось произвести не менее трех отдельных определений каждого рассеянного элемента. Все полученные от лабораторий результаты отперфорированы и обработаны по специальной программе с применением ЭВМ. В таблицах, напечатанных ЭВМ (PP10EXP9), концентрации выражены в микрограммах на литр.

В отчете МАГАТЭ по анализу образца воды W-3/1 включены данные определений всех лабораторий и статистической обработ-

ки полученных аналитических материалов, позволяющих оценить качество анализа каждой лаборатории (под кодовым номером).

С применением спектрального анализа методом внешнего стандарта (при подготовке проб, описанной выше) во ВСЕГЕИ определены содержания девяти химических элементов. Результаты определения всех девяти элементов приняты и вошли в подсчет средних лабораторных значений соответствующих элементов (количественные определения микроэлементов в образце воды, подготовленном службой контроля МАГАТЭ, выполнены нами совместно с Н. П. Никитиной и В. И. Латикайненом).

Из сопоставления правильности определений наиболее результативных лабораторий мира (код лаборатории ВСЕГЕИ — 54) следует (табл. 30), что данные спектроаналитического определения ВСЕГЕИ характеризуются высокой правильностью анализа и стабильностью определения. Погрешность относительно истинного значения для всех элементов составляет не более 20 %. Другие лаборатории на фоне результатов с высокой правильностью дают от одного и более определений с погрешностью больше 20 %.

Лабораторией ВСЕГЕИ установлены содержания девяти рудных элементов фемафильной группы (по геохимической группировке). Все девять элементов этой группы другими лабораториями не определены. Наиболее трудными для большинства лабораторий являются определения ванадия, кадмия, никеля, хрома.

Табл. 30 свидетельствует также о том, что количественные определения микроэлементов в воде неизвестного состава аналитиками ВСЕГЕИ выполнены простым и экономичным способом — спектрохимическим анализом, а в других лабораториях — малодоступными для рядовых лабораторий методами атомной абсорбции, нейтронным активационным способом и рентгеноспектральным флюоресцентным анализом (РФА).

Табл. 31, 32, 33, приведенные из отчета МАГАТЭ, иллюстрируют данные ВСЕГЕИ (см. код 54) для элементов с минимальной (марганец), средней (медь) и максимальной (ванадий) погрешностью и данные лабораторий, представивших результаты определений этих элементов. В таблицах указаны кодовый номер лаборатории, код метода (в общем виде), статистическая оценка каждой лаборатории, выраженная в процентах (цифры перед точкой относятся к случайной погрешности, цифры после точки составляют оценку систематической ошибки), число отдельных результатов для данного элемента, представленных лабораторией. Результат анализа — среднее лабораторное значение по всем отдельным результатам, представленным конкретной лабораторией. Звездочка у лабораторного среднего означает, что оно классифицируется как выброс и не учитывалось при вычислении общего среднего значения. Указывается также лабораторное стандартное отклонение: абсолютное и относительное (вычислялось обычным путем и только в том случае, если лаборатория представляла не менее трех результатов). Значения  $R > 1$  указывают на существование систематической погрешности.

Сопоставление правильности анализа наиболее

Код лабораторий	Отклонение от истинного									
	Fe (125,8)	Mn (9,56)	Ni (2,00)	Co (2,24)	Cr (2,02)	V (2,00)	Cu (9,06)	Pb (10,00)	Zn (23,20)	Cd (3,98)
54	10,2	3,6	5,0	10,7	15,8	20,0	8,4	20,0	3,4	18,1
24	2,6	4,1	37,5	4,0	11,4		1,2	18,3	1,9	8,8
56	13,8	5,4	5,5	He пр.	20,8	4,5	10,5	19,2	6,2	8,0
33	6,2	1,7	0,0	10,7	53,5	15,0	10,4	7,0	3,9	
52	2,7	3,0			3,0		2,4	8,0	He пр.	
15	0,1			1,8	3,0				0,8	
49	0,4	20,1	9,0	0,4	50,8		7,1	3,3	3,2	2,5
8	1,7			6,3	19,8				5,6	79,6
47	18,9	19,5	15,0	12,1	14,9	He пр.	32,9	10,3	He пр.	19,1
1	3,3	4,6	He пр.	He пр.	50,5		10,4	75,0	13,8	74,9
58	21,9	He пр.		7,6	94,6				5,2	74,9
46	He пр.	2,7		11,6			22,7	69,7		54,0

Примечания. 1. Полу жирным набраны отклонения >20%. 2. He пр.—результат не

На рис. 54 (см. также код 54) в виде диаграммы графически представлены результаты определения содержаний марганца, меди и ванадия, также приведенные в отчете МАГАТЭ (аналогично и для всех других определяемых элементов). Распределение результатов представлено на рис. 55 в виде графиков относительной функции местной плотности данных и их значений (в отчете МАГАТЭ такие графики приведены для всех определяемых элементов). Здесь все принятые результаты (лабораторные средние) рассматриваются как совокупность точек данных и располагаются в порядке уменьшения значений. Расстояние между каждой точкой  $\bar{x}_k$  и двумя соседними точками  $\bar{x}_{k-1}$  и  $\bar{x}_{k+1}$ , выраженные в единицах концентрации, зависят от местной плотности точек, окружающих  $\bar{x}_k$ , и могут быть использованы как меры этой плотности.

Первичные (истинные) данные отложены по горизонтальной оси. Значение общего среднего, сопровождаемое доверительными пределами, значениями медианы и моды на графиках, показано горизонтальными линиями с вертикальными стрелками. Графики наглядно дают представление о распределении результатов вокруг статистических формул оценки и об их соответствии входному (истинному) значению.

результативных лабораторий мира по данным МАГАТЭ

значения, %							Метод анализа
As (22,40)	Au (2,30)	Ba (99,60)	Hg (2,00)	Mo (2,28)	Se (21,20)	U (2,04)	
0,4			4,0		10,5		Эмиссионный спектральный (Zn-полярографический)
7,0		5,5	5,0	6,6	2,7		
3,1	8,7	22,5	25,0		1,4	32,4	Атомно-абсорбционный
4,8		42,9	67,0		4,0	3,9	Рентгено-флюоресцентный
13,6	10,9	7,9	0,0	109,6	7,7	26,5	Атомно-абсорбционный
8,1				100,4	6,4		Нейтронный активационный
16,1	52,6	1,4		3,5	10,4	5,9	Атомно-абсорбционный
47,9		12,8	5,0		He пр.	14,2	Нейтронный активационный
34,5		0,4	33,5		16,7		Атомно-абсорбционный
0,4	10,9	2,9	50,0		22,2		Нейтронный активационный
65,2		55,5	0,0	101,8	24,5		Атомно-абсорбционный

принят. 3. В скобках указано истинное содержание элементов, мкг/л (1 мкг/л=0,0000001%).

Таблица 31

Сравнение результатов определения интернациональными лабораториями содержания ванадия в образце воды W-3/1, мкг/л.

Истинное (введенное) содержание 2,00 мкг/л.

Обработка результатов по программе RP10EXR9, МАГАТЭ

№ п/п	Код лабораторий	Код метода	Лабораторная погрешность, %	Число определений	Определено, мкг/л	Отклонение, мкг/л	Стандартная ошибка		R
							абсолютная	относительная, %	
1	4	1.42	.	6	2,583	0,583	.306	11,8	1.157
2	5	6.10	01.	5	1,568	-0,432	.260	16,6	.804
3	11	2.11	03.	4	1,757	-0,243	.147	8,4	.562
4	33	8.30	.24	1	1,700	-0,300			
5	36A	13.11	06.17	3	20,333*	18,333	2,309	11,3	1.385
6	42	9.50	.	3	1,423	-0,577	.419	29,4	.239
7	47	0.22	.41	6	7,167*	5,167	1,169	16,3	2.684
8	54	9.22	.05	3	2,400	0,400			
9	55	9.41	.30	6	4,667*	2,667	1,366	29,2	1.185
10	56	9.22	.	6	2,090	0,090	.114	5,4	.475

Таблица 32

Сравнение результатов определения интернациональными лабораториями содержания марганца в образце воды W-3/1, мкг/л.  
Истинное (введенное) содержание 9,56 мкг/л.  
Обработка результатов по программе PP10EXP9, МАГАТЭ

№ п/п	Код лаборатории	Код метода	Лабораторная погрешность, %	Число определений	Определенное, мкг/л	Отклонение, мкг/л	Стандартная ошибка		R
							абсолютная	относительная, %	
1	1	0.21		2	10,000	0,440			
2	2	0.41		6	8,833	-0,727	.408	4.6	1.081
3	3	0.30		5	6,240	-3,320	1.680	26.9	.959
4	4	1.42		6	9,283	-0,277	.994	10.7	.168
5	5	6.10	01.	6	4,015	-5,545	.330	8.2	10.188
6	10	5.21	.02	4	4,250	-5,310	.957	22.5	1.899
7	11	2.11	10.	4	8,175	-1,335	1.477	18.0	.321
8	12	9.22		4	5,750	-3,810	.191	3.3	6.812
9	13	0.22		6	94,123*	84,563	2.375	2.5	21.626
10	16	1.21	20	3	8,267	-1,293	1.747	21.1	.129
11	18	9.11	20.	4	7,675	-1,885	.095	1.2	6.741
12	19	9.22		6	25,667*	16,107	.816	3.1	11.984
13	20	9.22		6	9,017	-0,543	.075	.8	4.384
14	21	0.22		3	5,713	-3,847	.040	.7	16.610
15	22	9.22	.10	3	9,667	0,107	.577	5.9	.032
16	24	45.21		6	9,167	-0,393	.258	2.8	.925
17	26	9.41	.10	6	8,833	-0,727	2.316	26.2	.190
18	29A	1.21	.07	6	6,867	-2,693	.103	1.5	15.842
19	30	9.22		4	5,500	-4,060	.081	1.4	17.026
20	31	9.22		6	6,833	-2,727	1.471	21.5	1.125
21	33	9.30	.14	1	9,400	-0,160			
22	35A	0.22		2	19,800*	10,240			
23	35B	0.22		1	25,500*	15,940			
24	36A	13.11	02.15	3	10,533	0,973	.472	4.4	.359
25	36B	9.22	.18	6	10,333	0,773	.516	4.9	.909
26	37A	5.20		1	53,300*	43,740			
27	37B	31.20		1	40,000*	30,440			
28	38	0.22	.05	6	8,583	-0,977	.584	6.8	1.015
29	40	9.22	.10	6	9,417	-0,143	1.068	11.3	.081
30	41	9.22		4	9,200	-0,360	.778	8.4	.158
31	44	9.22		6	12,617	3,057	.309	2.4	5.990
32	46	0.22	.10	3	9,300	-0,260	.200	2.1	.226
33	47	0.22	.05	6	7,700	-1,860	.154	2.0	7.293
34	48	1.21		6	7,000	-2,560			
35	49	9.22	.05	6	11,483	1,923	.147	1.2	7.938
36	50	5.21	.08	4	7,675	-1,885	.590	7.6	1.092
37	51	9.20		3	10,583	1,023	2.149	20.3	.083
38	52A	9.22	.11	6	9,267	-0,293	.033	.3	5.262
39	53	9.22	.05	6	10,098	0,538	.177	1.7	1.843
40	54	9.22	.03	3	9,900	0,340	.300	3.0	.197
41	55	9.41	.06	6	9,183	-0,377	.828	9.0	.276
42	56	9.22		6	10,085	0,525	.144	1.4	2.203
43	57	9.41	.10	6	4,567	-4,993	.535	11.7	5.665
44	58	0.10	30.40	1	17,000*	7,440			

Таблица 33

Сравнение результатов определения интернациональными лабораториями содержания меди в образце воды W-3/1, мкг/л.  
Истинное (введенное) содержание 9,06 мкг/л.  
Обработка результатов по программе PP10EXP9, МАГАТЭ

№ п/п	Код лаборатории	Код метода	Лабораторная погрешность, %	Число определений	Определенное, мкг/л	Отклонение, мкг/л	Стандартная ошибка		R
							абсолютная	относительная	
1	1	0.21		2	10,000	0,940			
2	2	0.41		6	9,000	-0,060			
3	3	0.30		5	6,000	-3,060	4.160	69.3	.128
4	5	6.10	03.	5	8,970	-0,090	1.575	17.5	.027
5	6	9.22	.50	5	13,160	4,100	5.012	38.0	.397
6	7	0.20	.02	1	9,000	-0,060			
7	10	5.21	.02	5	8,400	-0,660	1.816	21.6	.170
8	12	9.22		4	10,750	1,690	.866	8.0	.668
9	13	0.22		5	76,842*	67,782	1.802	2.3	18.265
10	16	1.21	.10	3	7,700	-1,360	.264	3.4	.897
11	18	9.22	.15	6	7,167	-1,893	.752	10.5	1.527
12	19	9.22		6	8,000	-1,060			
13	20	9.22		6	7,817	-1,243	.132	1.7	5.682
14	21	0.22		3	10,567	1,507	.305	2.8	.860
15	22	9.22	.08	3	8,467	0,593	.057	.6	1.793
16	23	0.22		6	8,267	-0,793	.196	2.3	2.451
17	24	9.167		6	9,167	0,107	.258	2.8	.250
18	26	9.41	.30	6	12,833	3,773	1.602	12.4	1.430
19	27	54.32	.30	3	11,000	1,940			
20	28	9.22	.10	3	7,833	-1,227	.577	7.3	.370
21	29A	1.21	.03	6	8,633	-0,427	.081	.9	3.174
22	30	9.22		4	8,425	-0,635	.287	3.4	.756
23	31	9.22		6	7,667	-1,393	1.366	17.8	.619
24	33	9.30	.13	1	10,000	0,940			
25	35A	0.22		2	5,050	-4,010			
26	35B	0.22		1	7,900	-1,160			
27	36B	9.22	.17	5	17,200*	8,140	1.303	7.5	3.032
28	37A	5.20		1	44,000*	34,940			
29	37B	31.20		1	40,000*	30,940			
30	38	0.22	.05	6	7,833	-1,227	.408	5.2	1.825
31	40	9.22	.10	6	10,000	0,940	.848	8.4	.672
32	41	9.22		3	9,000	-0,060	1.000	11.1	.010
33	42	5.20		3	6,567	-2,493	5.492	83.6	.079
34	43	35.0	.02	3	8,800	-0,260	.099	1.1	.453
35	44	9.22		6	16,220*	7,160	.520	3.2	8.352
36	45	13.20	.10	6	5,350	-3,710	.242	4.5	9.279
37	46	0.22	.10	3	7,000	-2,060			
38	47	0.22	.11	6	6,083	-2,977	.271	4.4	6.662
39	48	1.21		6	19,167*	10,107	.983	5.1	6.244
40	49	9.22	.05	6	9,700	0,640	.433	4.4	.896
41	50	5.21	.07	4	8,275	-0,785	.531	6.4	.505
42	51	9.20		3	9,040	-0,020	.725	8.0	.004
43	52A	9.22	.11	6	8,838	-0,222	.047	.5	2.834
44	53	9.22	.02	6	9,128	0,068	.053	.5	.782
45	54	9.22	.05	3	8,300	-0,760	.400	4.8	.331
46	55	9.41	.20	6	12,500	3,440	2.738	21.9	.763
47	56	9.22		6	10,010	0,950	.240	2.3	2.403

# Глава 9. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НА ОСНОВЕ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В МИНЕРАЛАХ

### Эволюция химизма формирования крупных кристаллов мусковита

Особенности изменения химического состава слюд определяются:

а) различиями строения разных пирамид роста и связанной с этим неодинаковой способностью разных частей кристалла поглощать примеси;

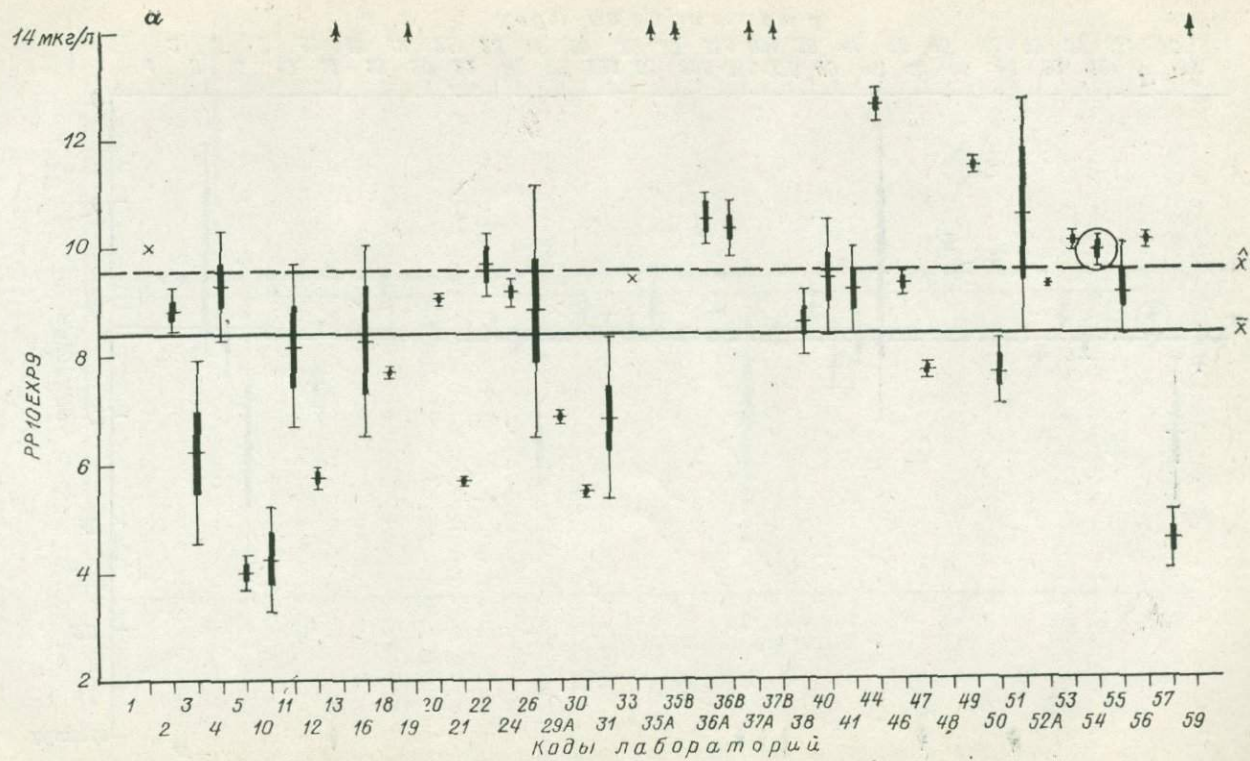
б) неравномерным поступлением и варьирующим составом минералообразующего раствора.

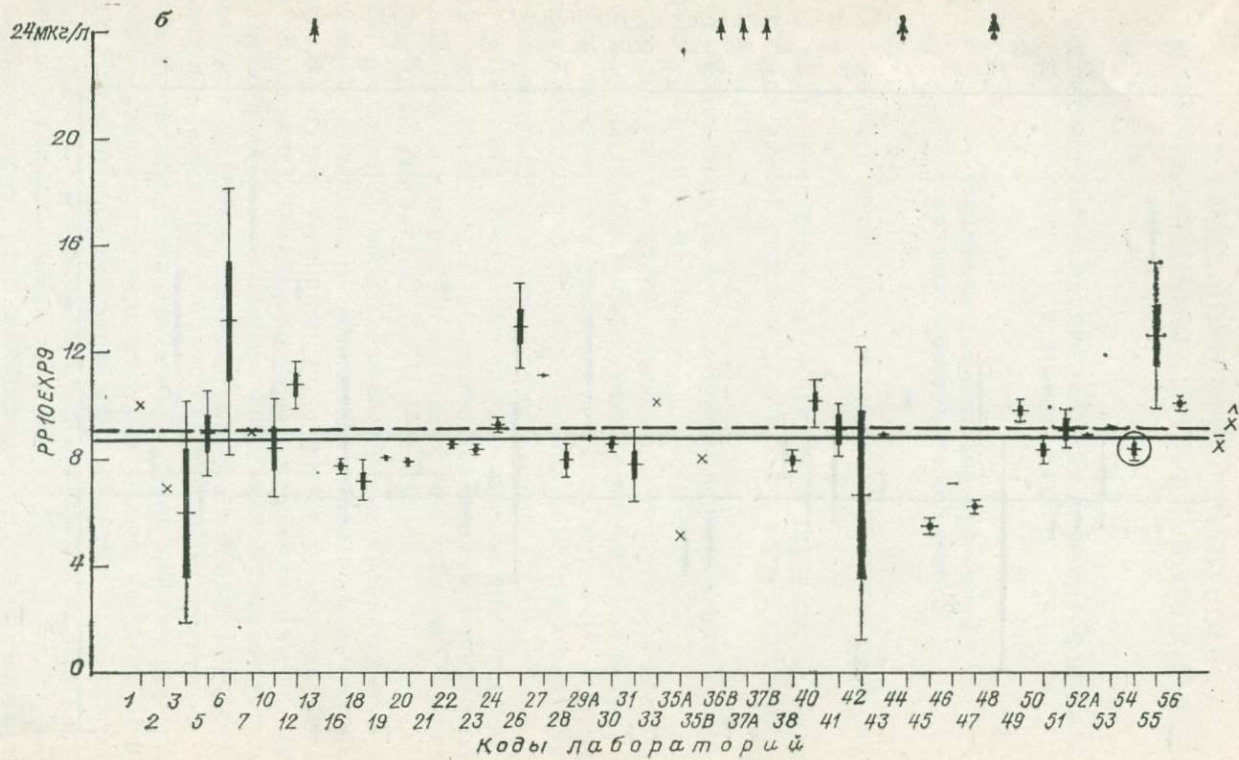
При оценке характера изменения химического состава слюд использованы данные количественного определения бария, галлия, ниобия, ванадия, скандия, титана, олова, марганца, бора, железа, магния, бериллия, кальция, алюминия в 98 образцах мусковита (метод внешнего стандарта, спектрограф СТЭ-1, проба сравнения — мусковит). Воспроизводимость определений оценена коэффициентом вариации по 24 повторным анализам проб мусковита, выполненным с интервалом в 10 дней (см. табл. 24 [Романов В. А., Хохлов В. В., Латикайнен В. И., 1976 г.]).

По результатам определений проведен сравнительный анализ изменения содержания химических элементов в мусковитах не только на уровне генераций, но и внутри одиночных кристаллов для выявления секторности и зональности. Тем самым впервые решена задача по выявлению тонких особенностей строения кристаллов слюд, что позволяет на новом уровне определять особенности генезиса крупнозернистого мусковита.

Пробы из кристаллов мусковита отбирались так, чтобы в последующем сравнивать вариации химического состава: а) в зонах роста с меняющейся интенсивностью окраски; б) в разных пирамидах роста; в) в кристаллах в направлении от центра к периферии; г) в слюдах разных генераций.

В общем случае решение поставленных задач сводилось к последовательному сопоставлению пар наблюдений, принадлежащих разным группам, но равноудаленных от некоей общей точки — центра зарождения кристалла.





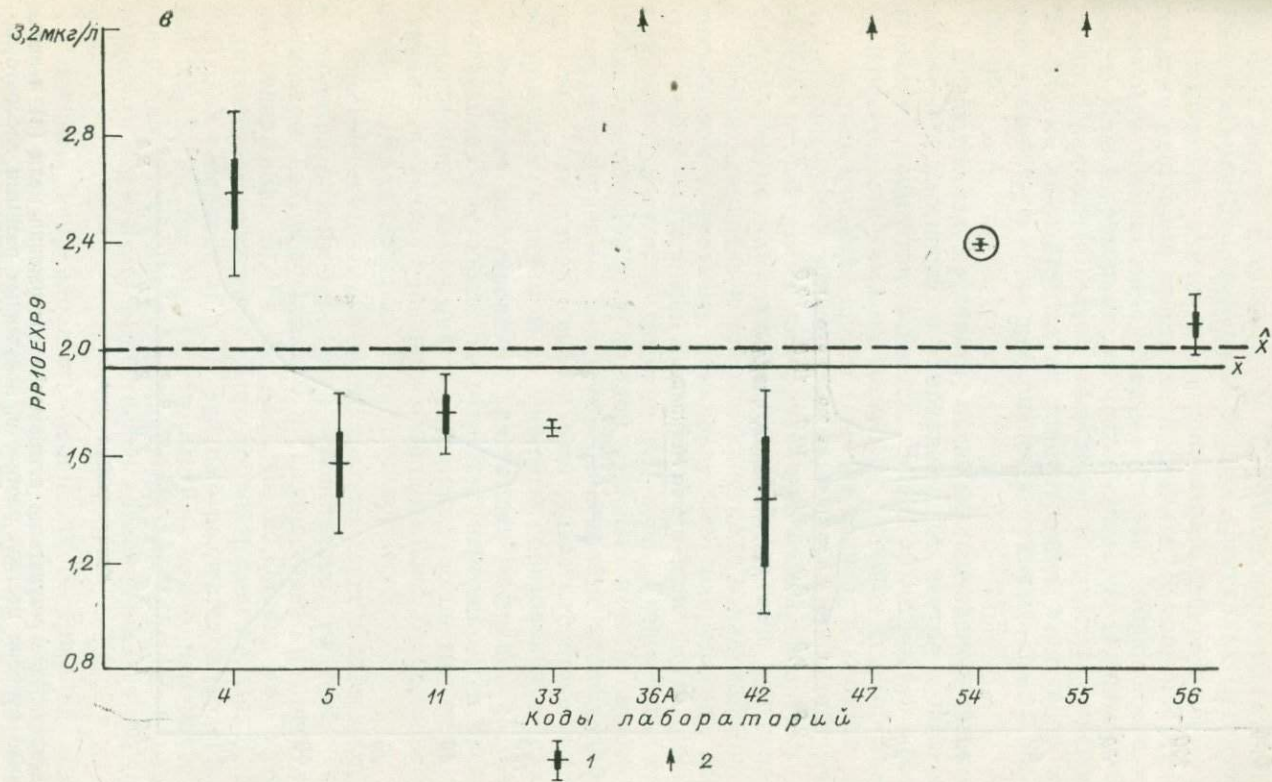


Рис. 54. Результаты определения интернациональными лабораториями содержания марганца (а), меди (б), ванадия (в) в образце воды W-3/1 (диаграмма МАГАТЭ).

1 — лабораторное значение (тонкая и толстая линии — внутрилабораторное стандартное отклонение и стандартная ошибка соответственно; 2 — выброс результата анализа;  $\bar{x}$  — общее среднее;  $\hat{x}$  — истинное (исходное) значение; в кружке — результат ВСЕГЕИ.

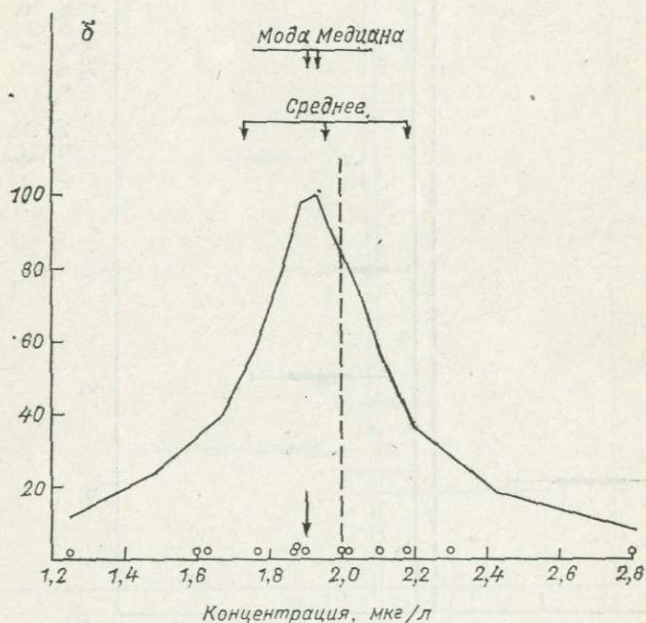
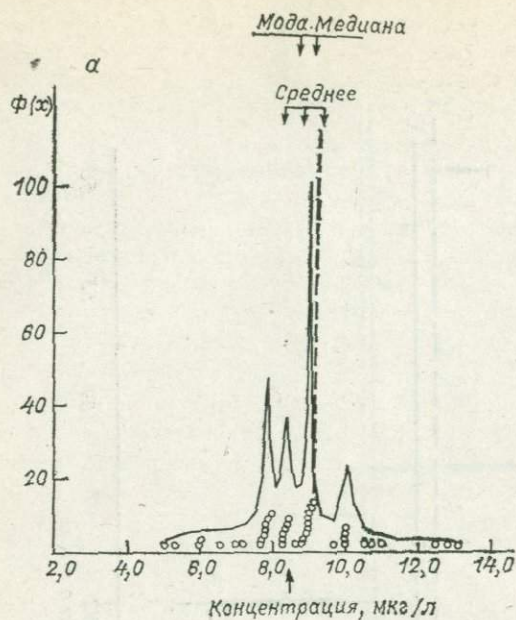


Рис. 55. Распределение результатов определения содержания меди (а) и никеля (б) в виде функции местной плотности, полученных разными лабораториями в образце воды W-3/1 (график МАГАТЭ).

Стрелкой показан результат ВСЕГЕИ; штриховая линия — истинное (исходное значение).

Изменчивость химического состава в зонах с разной интенсивностью окраски изучалась в кристаллах мусковита разной генерации (в трех кристаллах мусковита III, в четырех — мусковита IV, в двух — мусковита II). В разных пирамидах роста содержание элементов оценивалось в двух кристаллах II генерации.

Химические элементы поглощаются избирательно разными гранями растущего кристалла мусковита. В меньшей степени обогащаются элементами-примесями грани, обращенные к фронту роста. Концентраторами элементов-примесей являются «боковые» грани. Предположительно, вхождение в структуру мусковита Ga, Ca, Nb, Be лимитируется их концентрацией в растворе, а остальные элементы все же поглощаются гранями кристалла избирательно.

В кристаллах мусковита, включая совершенно однородные по оптической плотности, в направлении от центра к периферии содержание элементов меняется. Более объективную информацию об изменчивости химизма растворов в период формирования генерации дает изучение кристаллов мусковита, в которых присутствуют зоны роста многих порядков. Анализировались два таких кристалла, взятые из жил различных частей провинции. Данные, полученные по ним, дополнены наблюдениями изменчивости содержания элементов в третьем кристалле в направлении, перпендикулярном к третьему пинакоиду. Это направление характеризует вектор наименьшей скорости роста кристалла, хорошо отражающий вариации в химизме раствора. Выявленные тенденции поведения элементов в каждой отдельно взятой пирамиде роста оказались сравнимы для всей совокупности наблюдений. Следовательно, они характеризуют изменчивость состояния растворов на уровне, сопоставимом со временем образования генерации.

За время формирования кристаллов генерации состав слюдообразующих растворов не остается постоянным и претерпевает эволюционные изменения. Содержание основных минералообразующих элементов варьирует незначительно. В основном меняется соотношение содержания элементов-примесей.

Рассмотренные особенности состава слюд показывают, что для мусковитов разных генераций свойственно различие типичных элементов. Так, в мусковите I и II существенно различаются средние содержания Al, Fe, Ba, Ga, Nb, V. Однако уже мусковит II отличается от мусковита III по концентрации Fe, Ba, B, Sc, Be, а в слюдах генераций II и III значимо разделяются содержания Fe, Ba, Nb, B, Sc, Be, Mg, Ti, Mn, Sn. Как видно, чем более поздние генерации мусковита сопоставляются, тем больше в нем можно выделить элементов, существенно различающихся по содержанию.

Оценивая направленность изменения содержаний химических элементов в слюдах за весь период их кристаллизации, можно выделить группу элементов (Al, Ga, Mn, B, Nb, Sn, Be), объединяемых на том основании, что их содержания в слюдах все более позд-

них генераций в какой-то период времени начинают возрастать. В то же время концентрация Mg, Ti, Ba, образующих вторую группу, снижается. Для скандия характерно достижение экстремальных концентраций в период кристаллизации мусковита II и III, средние же содержания свинца за период формирования крупнокристаллических слюд варьируют незначительно.

Содержание химических элементов в структуре мусковита определяется одновременно несколькими причинами: а) эволюционными изменениями состава растворов при остывании пород провинции; б) изменениями давления в среде минералообразования, возникающими при пульсационном режиме тектонических движений; в) местными вариациями химического состава вмещающих пород; г) особенностями строения растущих граней; д) неравномерным поступлением растворов к кристаллу.

Эволюционные изменения слюдообразующих растворов устанавливаются сравнением химического состава слюд разных генераций. В период формирования отдельного кристалла мусковита или генерации в целом вариации химического состава обуславливаются в основном местными условиями. Действительно, время роста кристаллов, имеющих зоны более чем пяти-шести порядков, уже может быть сопоставимо со временем образования генерации в целом, а дисперсия содержания элементов в таких кристаллах меньше или близка дисперсии содержания тех же элементов в серии образцов кристаллов той же генерации.

Геологические наблюдения и данные определения содержаний химических элементов показывают, что формирование крупнокристаллических слюд в пегматитах происходило в крайне изменчивых условиях.

### **Особенности состава примесей в золоте из россыпей и рудопроявлений**

Формационный тип и возраст коренных источников золота определяют перспективность вновь обнаруженных россыпных проявлений. Необходимо знать, к какому типу (из ранее известных) принадлежит золото конкретного россыпного рудопроявления. С этой целью проведен количественный микроспектральный анализ зерен золота (определение Ag, As, Bi, Cu, Cr, Fe, Ni, Te, Sb, Sn, Pb, Zn) из 35 россыпных и коренных проявлений [Шкурский В. И., Хохлов В. В., Латикайнен В. И., 1972 г.]. Анализировались отдельные зерна золота, близкие по массе. При определении содержания примесей по спектру пробы линиями сравнения служит спектр золота (основы). Для градуировочных графиков использованы данные содержания элементов-примесей в стандартных образцах горных пород. Для этого по методу внешнего стандарта (спектрограф СТЭ-1, уменьшенные тонкостенные электроды) синхронно фиксируют спектр стандарта и спектр зерна золота (близкого по массе анализируемым зернам). Фотометрируют сравниваемые аналитические линии интересующих элементов-при-

месей в спектре стандарта и линии в спектре золота, которые служат также сравнением для тех же линий определяемых элементов в спектре анализируемых проб (рис. 56). По графику и разности почернений соответствующих линий определяемых элементов и золота в спектре пробы устанавливают содержание конкретного элемента. Для градуировочного графика серебра и меди использованы данные химического анализа в пробах золота.

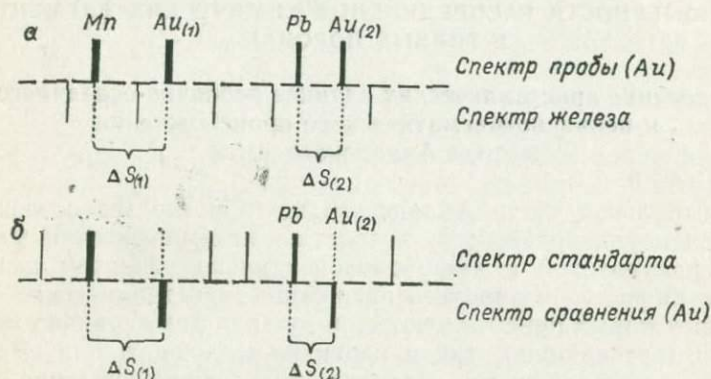


Рис. 56. Схема фотометрирования и определения разности почернений аналитических линий в спектре пробы Au (а) и в спектре стандарта (б).

Результаты анализа подвергнуты математической обработке с целью выявления характерных элементов-примесей для конкретного генетического типа по достоверным объектам и систематизации на этой основе объектов, принадлежность которых к данному типу спорна. Расчет проведен тремя вариантами на БЭСМ-3М.

Результатами исследований установлено следующее.

1. В коренном и россыпном золоте определяются такие типоморфогенные элементы:

- а) для золото-сульфидной формации — Cu, Bi, Ni, Cr;
- б) для золото-кварцевой — As, Fe, Sn;
- в) для золото-полиметаллической — Fe, Pb, Zn;
- г) для золото-серебряной — Te, Ag, Pb, Zn.

2. Выделяются две группы элементов, имеющих между собой обратную связь значений их концентраций: группа золота — Au, Cu, Bi, Ni, Sb, Cr; группа серебра — Ag, Zn, Pb, Te.

3. Во времени от более древнего оруденения к молодому пробаемость золота понижается. Элементы группы золота сменяются элементами группы серебра. При этом характер связи между ними не изменяется.

4. Особенности состава примесей позволяют считать, что подавляющая часть золота в россыпях конкретных золотоносных районов, в том числе все промышленные россыпи, образована за счет рудопроявлений золото-кварцевой формации. Проявления остальных золоторудных формаций не образуют самостоятельных промышленных россыпей.

5. Микроспектральный количественный многоэлементный анализ минеральных зерен золота дает важнейший поисковый критерий для установления связи россыпей с коренными источниками. Вместе с тем сравнение золота в коренном источнике и в россыпи показывает, что в процессе образования россыпи происходит выщелачивание из золота Fe, As, Ag, что повышает его пробность.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

### Разделение кристаллических сланцев первично-осадочного и первично-магматического происхождения в архее Алданского щита

В центральной части Алданского щита в составе алданского комплекса пород архейского возраста, метаморфизованных на уровне гранулитовой и амфиболовой ступеней, широко развиты основные амфибол- и пироксенсодержащие кристаллические сланцы, среди которых присутствуют образования как первично-магматического (ортосланцы), так и первично-осадочного или смешанного туфогенно-осадочного (парасланцы) происхождения [Травин Л. В., 1970 г.].

Кристаллические ортосланцы представлены темными породами с массивной или неотчетливо полосчатой текстурой и равномерной средне- до крупнозернистой торцовой гранобластовой структурой. По данным химического анализа они близки к основным, а в сравнительно редких случаях — к ультраосновным магматическим породам.

Парасланцы образуют более разнообразную по минеральному и химическому составу группу пород, полосчатых и, как правило, мезократовых с равномерной мелко- и среднезернистой структурой. По данным химического анализа они близки к некоторым осадочным породам: карбонатно-глинистым, терригенно-мергелистым и мергелисто-туфогенным. От ортосланцев они отличаются пониженным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и несколько повышенным  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Сланцы этой группы пространственно тесно связаны с различными гнейсами и карбонатными породами и образуют вместе с ними закономерно построенные ритмы различного масштаба [Травин Л. В., 1970 г.], что является доказательством участия в образовании субстрата этих пород осадочного материала.

Перед нами стояла задача — выяснить различия содержания малых элементов в основных кристаллических сланцах, возникших при метаморфизме пород различного генезиса. Для этого методом внешнего стандарта проанализировано 80 проб, составленных из образцов орто- и парасланцев, не подвергшихся наложенным метасоматическим процессам. В каждой из проб В. И. Латикайненом определено содержание Ba, Sc, Ti, Cr, Mn, Ga, V, Cu, Ni, Zr, Co, Sr, B, Pb, Zn. Кроме того, дополнительно проанализировано 12 контрольных проб, пять из которых проанализированы с интер-

валом времени в 1 год. Все пробы, характеризующие группу ортосланцев, отобраны среди амфиболовых, амфибол-пироксеновых и двупироксеновых сланцев (метаэффузивов) федоровской и инжекской свит тимптонской серии. Большая часть проб, представляющих парасланцы, взята из некарбонатных (двупироксеновых, реже амфибол-пироксеновых) сланцев кюриканской свиты джелтулинской серии и иджекской свиты тимптонской серии (материалы Л. В. Травина [1975 г.]).

Обработка полученных результатов с помощью графических и статистических методов показала, что проанализированные пробы разных групп кристаллических сланцев, различающихся по геологическому положению, могут рассматриваться как выборки из разных генеральных совокупностей, достоверно различающихся по своим геохимическим особенностям (критерий Готеринга при учете содержания всех 15 элементов равен 91,2).

Полученные материалы на основе информативности содержания большого ряда химических элементов в сравниваемых сериях проб позволяют сделать некоторые выводы.

Сопоставляемые выборки, характеризующие основные кристаллические сланцы разных генетических типов, различаются по содержанию ряда малых элементов — наиболее четко по содержанию Sc, Zr и Pb (Sc больше в ортосланцах, Pb и Zr — в парасланцах). Менее существенно различие по содержанию Ba, Ga, Zp, Co и В (всеми этими элементами, кроме кобальта, обогащены парасланцы). Различий в содержании Ti, Cu, Mn, V, Cr, Ni и Sr не улавливается.

Характер распределения содержания внутри проанализированных выборок различный. При сравнении коэффициентов вариации (и графическом представлении результатов) видно, что для выборки, представляющей парасланцы, характерны большой разброс содержаний почти всех определяемых элементов и, как правило, менее «упорядоченная» их группировка по сравнению со сланцами первично-магматического происхождения.

Статистические методы обработки аналитического материала свидетельствуют, что охарактеризованные данными многоэлементного анализа группы пород достоверно различаются по своим геохимическим особенностям. Следовательно, геохимические различия между алданскими кристаллическими сланцами различного генезиса носят неслучайный характер, поэтому правомерна постановка обратной задачи — выяснение генезиса сланцев неясного геологического положения по содержанию в них малых элементов. Поскольку, как следует из детального рассмотрения результатов анализа, содержания всех элементов в пара- и ортосланцах в значительной мере перекрываются, для решения этой задачи целесообразно применение метода дискриминантных функций [25; Shaw D. M., Kudo A. M., 1969 г.], который позволяет разделить сравниваемые группы по совокупности признаков.

По результатам анализа с помощью программы (разработанной во ВСЕГЕИ для ЭВМ БЭСМ-4) построено уравнение дискри-

минантной функции, дающее возможность получить наилучшее разделение пород сравниваемых групп по совокупности всех признаков.

$$D(x_1) = 18,90 \text{ Ba} - 3088,12 \text{ Sc} + 0,64 \text{ Ti} + 46,04 \text{ Cr} - 14,89 \text{ Mn} + \\ + 257,97 \text{ Ga} + 114,72 \text{ V} - 36,26 \text{ Cu} - 149,01 \text{ Ni} + 30,33 \text{ Zr} - 593,25 \\ \text{Co} - 36,62 \text{ Sr} - 12,55 \text{ B} + 4723,61 \text{ Pb} + 264,11 \text{ Zn} - 0,653.$$

При  $D(x_1) > 0$  классифицируемая порода относится к парасланцам, при  $D(x_1) < 0$  — к ортосланцам.

Теоретическая вероятность ошибки классификации по этой формуле, равная 0,109, вполне согласуется с результатами проверки классификации пород обеих выборок. Так, из 60 использованных анализов неправильно классифицированными с помощью приведенного уравнения оказалось только шесть (два ортосланца и четыре парасланца), т. е. эмпирическая ошибка классификации составляет 0,100.

Проверка вероятности ошибочной классификации с помощью контрольных проб показала, что из 12, не вошедших в выборки, неправильно классифицирована была одна проба, а из пяти (контрольных) проб, проанализированных через 1 год (с годичным интервалом), все были классифицированы правильно. Таким образом, с помощью приведенного уравнения с достаточной степенью вероятности (около 90 %) может быть определена первичная природа архейских кристаллических сланцев Алданского щита по содержанию малых элементов (в обработке аналитического материала приняли участие В. В. Груза и В. И. Мишин).

### Расчленение верхнеархейских пара- и ортоамфиболитов

Особенно важным представляется выделение пара- и ортоамфиболитов в метаморфизованных докембрийских комплексах, где амфиболиты развиты широко. Выяснение первичной природы амфиболитов существенно для прогнозирования полезных ископаемых. Главные критерии расчленения пара- и ортопород — геологические наблюдения. Разделение пород возможно, если удастся наблюдать реликты первичных текстур или (реже) структур (часто нижнедокембрийские породы утрачивают эти признаки). В тех же нередких случаях, когда таких наблюдений нет, первичная природа их неясна. Однако в ряде случаев метаморфизованные породы унаследуют геохимические особенности материнских пород. Изучение петрохимических и геохимических особенностей помогает восстановить их первичный состав. Отличие пара- от ортоамфиболитов — один из сложных вопросов в геологии докембрия [Суслова С. Н., 1975 г.].

Линейная дискриминантная функция, как и в случае разделения кристаллических сланцев, использована также для разделения по химизму нижнепротерозойских орто- и параамфиболитов тундровой серии (верхний архей) Печенгского района [25] (севе-

ро-запад Кольского полуострова) [Суслова С. Н., 1969 г., 1971 г., 1973 г.].

Нижнепротерозойские метаморфизованные осадочно-вулканогенные толщи тундровой серии широко развиты в северо-западной части Кольского полуострова. В их составе выделены две свиты: каскамская, сложенная разнообразными амфиболитами и амфиболовыми гнейсами, образовавшимися по основным вулканогенным породам, и тальинская, представленная метаморфизованными осадочными породами, биотитовыми и двуслюдяными гнейсами (нижняя толща), гранат-слюдяными сланцами, амфиболовыми и биотитовыми гнейсами, параамфиболитами (верхняя толща). Наиболее развиты ортоамфиболиты, входящие в состав каскамской свиты (мощность 2,5 км). Ортоамфиболиты содержат реликты офитовой, миндалекаменной, порфировой, габбро-офитовой структур, свидетельствующих об образовании этих ортоамфиболитов за счет метаморфизма диабазов, мандельштейнов, порфиритов. Часть амфиболитов образовалась по гипабиссальным и интрузивным породам (габбро, габбро-диабазам, габбро-норитам).

Параамфиболиты входят в состав тальинской свиты (мощность около 1,5 км) и развиты в ее верхней части, где переслаиваются с амфиболсодержащими биотитовыми гнейсами, гранатслюдяными графитсодержащими сланцами, амфиболсодержащими породами с примесью карбонатного материала. Наблюдается перемежаемость пород, обогащенных карбонатом и амфиболом. В целом сравниваемые группы пород сходны по минеральному составу, но парапороды содержат больше сфена, имеют часто неоднородное строение.

С целью выяснения соотношения химических элементов в амфиболитах выполнено одновременное количественное определение Ba, Sc, Ti, Cr, Pb, Ga, V, Zn, Y, Yb, Ni, Zr, Co, Sr по спектру пробы (метод внешнего стандарта). Пробы отобраны из разновидностей пород, не подверженных метасоматическим процессам. Количественный спектральный анализ выполнен для 70 проб (35 для парапород и 35 для ортопород). Параллельно сделан химический анализ для 41 пробы (21 для парапород и 20 для ортопород — аналитическая лаборатория ВСЕГЕИ).

Сравнение средних содержаний (с заметным колебанием значений между пробами в каждой серии) малых элементов и порообразующих компонентов позволяет видеть различие в составе пара- и ортоамфиболитов, но в то же время есть определенное сходство в составе выделенных групп. Для объективного сравнения пород и выявления достоверных геохимических различий между ними, как это подчеркнуто ранее, применен метод линейной дискриминантной функции, позволяющий установить принадлежность конкретных амфиболитов к той или иной группе (при отсутствии реликтовых признаков).

Для расчленения рассматриваемых орто- и параамфиболитов во ВСЕГЕИ подготовлена программа расчета. При этом в качестве делящих признаков использованы лишь те элементы, по ко-

торым сравниваемые группы значительно различаются. Значимые различия установлены для Ba, Sc, Cr, Pb, Yb, Ni, Zr, Co, Sr, Ti.

Вычисленная для 10 элементов-примесей дискриминантная функция имеет следующий вид:

$$D(x_1) = -45,15 \text{ Ba} + 861,52 \text{ Sc} - 1,50 \text{ Ti} - 60,38 \text{ Cr} - 493,81 \text{ Pb} - 237,13 \text{ Yb} + 57,69 \text{ Ni} - 548,53 \text{ Zr} - 2148,53 \text{ Co} + 176,8 \text{ Sr} = -5,23.$$

Отрицательные значения в абсолютных числах больше 5,23 определяют принадлежность амфиболитов к парапородам, меньшие и положительные — к ортопородам.

Вероятность неправильной классификации составляет 10%. Для контроля выполнено 10 анализов амфиболитов (пять для

Таблица 34

Классификация контрольных амфиболитов по дискриминантной функции  $x_1$

Номер образца	Геологические данные	$x_1$	Классификация	Номер образца	Геологические данные	$x_1$	Классификация
428/4	Параамфиболит	-8,93	Параамфиболит	210/12	Ортоамфиболит	-0,54	Ортоамфиболит
164/3	»	-11,79	»	210/15	»	-3,27	»
203/5	»	-10,73	»	210/10	»	-2,49	»
164-е	»	-10,27	»	210/16	»	-0,71	»
428/2	»	-5,24	»	210/11	»	+2,06	»

ортопород и пять для параамфиболитов). Пересчеты их по формуле показали сходимость с геологическими определениями (табл. 34). Аналогичным образом получена дискриминантная функция по основным (породообразующим) компонентам амфиболитов. Вероятность правильной оценки классификации составляет также 90% (из девяти контрольных анализов один попал не в ту группу).

Следует отметить, что полученные результаты позволяют классифицировать амфиболиты рассматриваемого (конкретного) района, но не могут быть уверенно экстраполированы на амфиболиты других районов и эпох. Так, по содержанию элементов-примесей и порообразующих компонентов параамфиболиты пезозерской серии (Карелия), однообразные с рассматриваемыми, расположенные в аналогичной геологической обстановке, классифицировались четко. Эффузивы же печенгской серии (нижний протерозой), отличающиеся по химизму от рассматриваемых ортоамфиболитов по дискриминантной функции для порообразующих компонентов не классифицировались.

Результаты исследований подтверждают, что орто- и параамфиболиты геохимически различаются между собой. Для разделе-

ния их целесообразно применить метод линейной дискриминантной функции. Более четко две группы амфиболитов расчленены по данным определения содержания элементов-примесей.

### ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ РУДНЫХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ

Изучение степени подвижности редких и рассеянных элементов, входящих в состав породообразующих минералов, имеет большое значение в познании эндо- и экзогенных рудообразующих процессов и представляет значительный технологический интерес при оценке горных пород как возможных полезных ископаемых в будущем [15].

Нами изучены шtuфы плагиоклаза и микроклина из пегматовой жилы (Северная Карелия). Раздробленный полевой шпат выщелачивали в 0,05-молярном растворе лимонной, винной кислот и углекислого аммония (1 : 1 : 1) с различной длительностью. Продукты выщелачивания подвергнуты количественному спектральному анализу на 28 элементов способом внешнего стандарта.

Результаты проведенных экспериментов подтверждают возможность мобилизации в эндо- и экзогенных условиях и выноса из пород значительного количества никеля, цинка, меди, олова, молибдена и др. При проведении геохимических работ на поверхности следует учитывать возможность потери горными породами в процессе выветривания значительной части содержащихся в них редких и рассеянных элементов.

Одновременное определение содержания большого ряда химических элементов при малом количестве исходного материала позволило провести аналогичные исследования подвижности химических элементов в слюдах при воздействии на них слабоагрессивных сред. Изучение же процессов выщелачивания в «свежих» разновидностях гранитов и их выветрелых аналогов определяет особенности геохимии современного выветривания гранитоидов в условиях холодного гумидного климата [Панов Е. Н., Хохлов В. В., Латикайнен В. И., 1984 г.].

Интенсивные геохимические процессы, происходящие в условиях современного субполярного выветривания холодного климата в северо-восточных районах СССР, изменяют первичное распределение многих главных и примесных компонентов гранитоидов, что следует учитывать при проведении соответствующих работ с использованием материала поверхностных обнажений. Изучение особенностей экзогенного перераспределения и изменения формы нахождения ряда элементов может дать ценную информацию о металлогенической специализации и рудогенерирующей способности изверженных горных пород.

---

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приемы спектрального анализа с использованием внешнего стандарта позволяют на высоком аналитическом уровне получать количественные определения от малых примесей до основных элементов по одному спектру пробы. Многоэлементные определения обусловлены количеством информации, зависящей от качества и диапазона фиксируемого спектра, которые в свою очередь зависят от выбранной оптической схемы и дисперсии спектрального прибора. Изготовление высокоинформационной аппаратуры вызвало необходимость разработки новых оптических схем, обеспечивающих высокое качество изображения по всему спектру в двух измерениях (спектрограф СТЭ-1).

Геологической отрасли для исследования проб сложного минерального комплекса с преобладанием химических элементов, имеющих многолинейный спектр, нужны спектрографы большой дисперсии с повышенной протяженностью одновременно фиксируемого спектра. Необходимы и приборы для многоэлементного анализа проб горных пород и минералов относительно однородного состава.

К настоящему времени разработаны новые спектрографы, использующие в основе схему с комбинированной оптикой спектрографа СТЭ-1 (К. И. Тарасов). Спектрографы различного назначения могут быть получены сменой диспергирующих узлов. Использование высоких порядков спектра дифракционной решетки (при большом угле блеска) позволяет строить приборы высокого разрешения без увеличения габаритных размеров и массы. Разработка таких спектрографов на базе прибора СТЭ-1 с использованием освоенных элементов его конструкции дает возможность изготовить новые высокоинформационные спектрографы с минимальными затратами.

Проблема повышения правильности многоэлементного анализа связана с расширением ассортимента аттестованных образцов состава горных пород и минералов различного генезиса (аналогично и для других проб различного происхождения). Проба сравнения, подготовленная в достаточном количестве и используемая в качестве внешнего стандарта, способствует получению стабильных во времени и сопоставимых результатов анализа в разных лабораториях без применения сопровождающих анализ дорогостоящих градуировочных стандартов. Снижение предела обнаружения ряда редких и рассеянных элементов в горных породах и минералах обеспечивается химической подготовкой проб, на-

правленной на концентрирование и приведение определяемых элементов к единым формам нахождения, что в свою очередь способствует правильности результата анализа.

Применение рассмотренных вариантов многоэлементного количественного спектрального анализа дает информацию о содержании большого числа химических элементов в горных породах, минералах, что обеспечивает выполнение работ геохимического и металлогенического плана при установлении корреляционных связей между элементами и выявлении закономерности их распределения, в частности:

— уточнение геохимической специализации конкретных интрузивных комплексов;

— расчленение глубокометаморфизованных пород неясного генезиса в разных районах территории СССР;

— изучение подвижности химических элементов в условиях воздействия слабоагрессивных сред на горные породы;

— выявление тонких особенностей строения кристаллов слюд в связи с изучением их генезиса;

— формационное расчленение близких по составу вулканогенных толщ, изучение закономерности распределения химических элементов в процессе магматической дифференциации и др.

Таким образом, многоэлементный количественный спектральный анализ на основе внешнего стандарта позволяет решить ряд актуальных и интересных в практическом и научном отношении геологических задач, имеющих весьма важное значение при прогнозировании и поисках полезных ископаемых.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арнаутов Н. В., Киреев А. Д. Некоторые аспекты квантометрического анализа природных объектов. — В кн.: Физико-химические методы анализа минералов. Новосибирск, Наука, 1977, с. 3—6.
2. Беус А. А. Принципы геохимической прогнозной оценки потенциальной рудоносности магматических комплексов. — В кн.: Вопросы прикладной геохимии. М., Недра, 1966, вып. 1, с. 21—65.
3. Гершман Д. М., Губанов В. А. Повышение чувствительности спектрального определения элементов. Л., 1963, № 31, вып. 2. 17 с. (Ленингр. Дом науч.-техн. пропаганды).
4. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., Наука, 1965. 324 с.
5. Индиченко Л. Н. Спектральный анализ минеральных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1960. 190 с.
6. Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектральный анализ минерального сырья. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1962. 203 с.
7. Калинин С. К., Файн Э. Е. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. М., Недра, 1969. 248 с.
8. Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектрографическое изучение рения в рудах и минералах Казахстана. — В кн.: Физико-химические и экспериментальные исследования рудных процессов на месторождениях Казахстана. Алма-Ата, Наука, 1984, с. 87—98.
9. Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. Л., Недра, 1964. 272 с.
10. Клер М. М. Методы спектрального анализа проб при геологосъемочных и поисковых работах. — В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, с. 313—323.
11. Лонщик С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д. Спектральный анализ металлометрических проб. М., Госгеолтехиздат, 1959. 118 с.
12. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. М., Гостехиздат, 1946. 260 с.
13. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М., Недра, 1979. 400 с.
14. Орлов А. Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л., Недра, 1986. 223 с.
15. Панов Е. Н., Хохлов В. В., Латикайнен В. И. Подвижность элементов-примесей при воздействии на полевые шпаты раствора органических кислот. — Геохимия, 1983, № 11, с. 1640—1646.
16. Повышение правильности спектроаналитического определения содержания химических элементов в сухом остатке пресных вод/Н. П. Никитина, Е. Е. Белякова, В. И. Латикайнен и др.—Журн. прикл. спектроскопии, 1976, т. 25, вып. 3, с. 535—537.
17. Принципы и методика геохимических исследований при прогнозировании и поисках рудных месторождений. Л., Недра, 1979. 234 с.
18. Принципы и методы составления геохимических карт. Владивосток, 1981. 160 с. (Дальневост. науч. центр АН СССР).
19. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Ч. 1—2, М.—Л., Гостехиздат, 1951. Ч. 1. 368 с.; ч. 2. 327 с.
20. Райхбаум Я. Д. Физические основы спектрального анализа. М., Наука, 1980. 159 с.

21. *Русанов А. К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1978. 400 с.
22. *Сердобова Л. И., Лизунов Н. В.* Опыт применения установки ДФС-10 для анализа горных пород и минералов. — В кн.: Спектральный анализ в геологии и геохимии. М., Наука, 1967, с. 130—140.
23. *Спектральный анализ при поисках рудных месторождений/С. В. Лонцих, В. В. Недлер, Я. Д. Райхбаум и др.* Л., Недра, 1969. 296 с.
24. *Спектральный анализ металлов и сплавов по методу внешнего стандарта/А. С. Демьянчук, А. В. Курибко, С. М. Пономаренко и др.* — В кн.: Спектроскопия, спектральный анализ и технико-экономический эффект от их применения. Киев, 1973, с. 10—16. (О-во «Знание» УССР).
25. *Суслова С. Н., Хохлов В. В., Латикайнен В. И.* Расчленение пара- и ортоамфиболов по геохимическим данным с применением дискриминантной функции. — Литология и полезн. ископ., 1976, № 2, с. 118—128.
26. *Таблицы совпадений по атомной спектроскопии/И. Куба, Л. Кучера, Ф. Плзак и др.* Прага, Изд-во Чехословацкой АН, 1964. 1136 с.
27. *Таблицы спектральных линий/А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский и др.* М., Наука, 1969. 782 с.
28. *Тарасов К. И.* Спектральные приборы. Л., Машиностроение, 1977. 367 с.
29. *Тарасов К. И., Хохлов В. В.* Новый дифракционный спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1 и его спектроаналитические возможности. Л., 1963, вып. 1. 23 с. (Ленингр. Дом науч.-техн. пропаганды).
30. *Тепляков В. Г.* Способ попеременного фотографирования спектров исследуемого вещества и эталона в процессе одной экспозиции. — В кн.: Материалы семинара по количественному спектральному анализу минерального сырья. М., Госгеолком, 1964, с. 23.
31. *Тёрёк Т., Мика И., Гегуш Э.* Эмиссионный спектральный анализ. М., Мир, 1982. Ч. 1. 286 с.; ч. 2. 464 с.
32. *Установки фотоэлектрические МФС-5, МФС-6.* Техническое описание. Л., 1975. 51 с. (ЛОМО).
33. *Хохлов В. В.* Об ускоренном спектральном количественном определении меди в колчеданных рудах. — Зап. Ленингр. горного ин-та, 1952, т. 27, вып. 2, с. 265—271.
34. *Хохлов В. В.* Спектральный анализ металлотрических проб (с атласом). — В кн.: Спектральный анализ горных пород. Л., Гостоптехиздат, 1957, с. 118—136.
35. *Хохлов В. В.* Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа СТЭ-1. Л., Недра, 1968. 28 с.
36. *Хохлов В. В.* Одновременное фотографирование синхронно возбуждаемых спектров исследуемой и стандартной пробы. — Журн. прикл. спектроскопии, 1970, т. 13, вып. 1, с. 152—153.
37. *Хохлов В. В.* Из опыта спектрального анализа порошковых проб по методу промежуточного (внешнего) стандарта. Л., 1972. 24 с. (Ленингр. Дом науч.-техн. пропаганды).
38. *Хохлов В. В., Григорьева О. А., Ривлина Н. Я.* О точности спектрального определения содержания ряда элементов в металлотрических пробах. — Зап. Ленингр. горного ин-та, 1961, т. 39, вып. 2, с. 149—162.
39. *Хохлов В. В., Головенщик Н. Я., Губанов В. А.* О спектральном анализе горных пород при геохимических поисках. — Зап. Ленингр. горного ин-та, 1966, т. 51, вып. 2, с. 81—103.
40. *Шоу Д. М.* Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л., Недра, 1969. 208 с.
41. *Эволюция геохимических признаков и периодизация докембрия/В. А. Рудник, С. Д. Велякославинский, В. С. Верхало-Узский и др.* — В кн.: Проблемы времени в геологии. Владивосток, 1979, с. 124—147. (Дальневост. науч. центр АН СССР).
42. *Эмиссионный спектральный анализ в геохимии/Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова, А. И. Кузнецова и др.* Новосибирск, Наука, 1976. 280 с.
43. *Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений/Е. М. Янишевский, С. В. Григорян, Э. Н. Баранов и др.* М., Госгеолтехиздат, 1963. 121 с.

44. *Bastron H., Barnett P. R., Murata K. I.* Method for the quantitative spectrochemical analysis of rocks, minerals, ores and other materials by a powder D—C arc technique.—U. S. Geol. Surv., Bull., 1960, N 1084-G, p. 165—182.
45. *Harrison G. R.* Waveleght tables 100 000 spectrum linies. N. Y., Wiley, 1939. 429 p.
46. *Myers A. T., Havens R. G., Dunton P. I.* A spectrochemical method for the semiquantitative analysis of rocks, minerals and ores.—U. S. Geol. Surv., Bull., 1961, N 1084-H. 207 p.
47. *Pszonicki L., Veglia A., Suschny O.* Report on Intercomparasion W-3/1 of the Determination of Trase Elements in Water. Intern. Atomic Energy, Laboratory Seibersdorf. Vienna, 1982, IAEA/BL/94. 61 p.
48. *Scheller H.* Einführung in die Angewandte spektrochemische Analyse. Berlin, Verl. Technik, 1960. 202 S.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>ЧАСТЬ I. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ГЕОЛОГИИ</b>	
Глава 1. Задачи, решаемые с использованием данных спектрального анализа . . . . .	6
Изучение региональных закономерностей распределения химических элементов в горных породах . . . . .	—
Геохимическое районирование . . . . .	7
Стратиграфическое разделение горных пород . . . . .	8
Соединение аналитической информации . . . . .	10
Поиски рудных месторождений . . . . .	12
Требования к аналитическим методам . . . . .	15
Глава 2. Одновременное количественное определение химических элементов в горных породах и минералах с использованием высокоинформационной аппаратуры . . . . .	20
Фотографическая регистрация спектра . . . . .	—
Высокоинформационный спектрограф СТЭ-1 . . . . .	26
Спектрографы с разным разделением порядков спектра . . . . .	35
Фотоэлектрическая регистрация спектра . . . . .	36
Глава 3. Приемы спектроаналитического определения комплекса химических элементов . . . . .	39
Приближенно-количественные методы спектрального анализа . . . . .	—
Метод появления и усиления спектральных линий . . . . .	40
Способ ступенчатого ослабления линий . . . . .	42
Влияние переменных факторов на количественную характеристику определяемых элементов . . . . .	52
Влияние состава проб на количественную характеристику определяемых элементов . . . . .	58
Количественные методы спектрального анализа . . . . .	61
Метод внутреннего стандарта . . . . .	63
Метод внешнего стандарта . . . . .	85
<b>ЧАСТЬ II. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА</b>	
Глава 4. Технические основы метода внешнего стандарта . . . . .	90
Оптическая схема . . . . .	—
Одновременное получение спектра пробы и пробы сравнения . . . . .	93
Глава 5. Дополнительные устройства . . . . .	100
Схема включения дугового разряда . . . . .	101
Автоматическое изменение силы тока при раздельном фотографировании спектра летучей и труднолетучей частей пробы . . . . .	102

Устройство для автоматического перевода кассеты спектрографа СТЭ-1	103
Электрическая схема . . . . .	106
<b>Глава 6. Анализ методом внешнего стандарта . . . . .</b>	<b>108</b>
Подготовка проб к анализу . . . . .	—
Фотографирование спектров . . . . .	110
Обработка фотоматериала . . . . .	111
Выбор аналитических линий . . . . .	114
Фотометрирование . . . . .	121
Аналитические графики . . . . .	122
<b>Глава 7. Спектроаналитические возможности метода внешнего стандарта</b>	<b>126</b>
Воспроизводимость . . . . .	129
О пределе обнаружения . . . . .	130
Оценка воспроизводимости . . . . .	131
Правильность результатов анализа . . . . .	135
Способ попеременного фотографирования спектров анализируемой пробы и рабочего стандарта . . . . .	143
Чувствительность определения . . . . .	149
Воспроизводимость . . . . .	151
Применение внешнего стандарта при непрерывном введении пробы в дуговой разряд . . . . .	156
<b>Глава 8. Аналитические приемы повышения правильности анализа на основе внешнего стандарта . . . . .</b>	<b>159</b>
Разделение аналитических сигналов в спектрах проб с добавками, вызванных содержанием элемента и количеством добавки . . . . .	—
Применение рабочих стандартов, полученных на основе модели состава анализируемой пробы . . . . .	169
<b>Глава 9. Примеры решения геолого-минералогических задач на основе многоэлементного количественного спектрального анализа . . . . .</b>	<b>180</b>
Закономерности распределения элементов-примесей в минералах . . . . .	—
Эволюция химизма формирования крупных кристаллов мусковита . . . . .	—
Особенности состава примесей в золоте из россыпей и рудопроявлений . . . . .	186
Закономерности распределения химических элементов в горных породах	188
Разделение кристаллических сланцев первично-осадочного и первично-магматического происхождения в архее Алданского щита . . . . .	—
Расчленение верхнеархейских пара- и ортоамфиболитов . . . . .	190
Изучение подвижности рудных и рассеянных элементов в породах и пороодообразующих минералах . . . . .	193
Заключение . . . . .	194
Список литературы . . . . .	196



ин-1 85 коп. 2001

У ст. 4

4873

НЕДРА