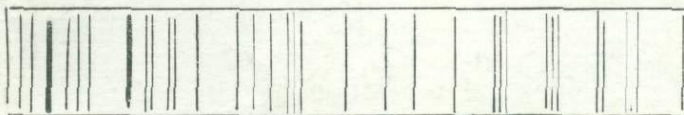


РЕСПУБЛИКАНСКИЙ СОВЕТ НТО АРМЕНИИ, КОМИТЕТ ПО
СПЕКТРОСКОПИИ РСНТО, РП ВХО им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА,
АРМЯНСКОЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО, РП НТО ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ И ДОМ ТЕХНИКИ РСНТО



РЕСПУБЛИКАНСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ПОВЫШЕНИЮ
ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

РЕСПУБЛИКАНСКИЙ СОВЕТ НТО АРМЕНИИ, КОМИТЕТ ПО
СПЕКТРОСКОПИИ РСНТО, РП ВХО им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА,
АРМЯНСКОЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО, РП НТО ЦВЕТ-
НОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И ДОМ ТЕХНИКИ РСНТО

543

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

2226

Тезисы
докладов

7 - 9 декабря

Е Р Е В А Н - 1 9 7 7



Успешное решение задач научно-технического прогресса, намеченных XXV съездом КПСС, тесно связано с разработкой и эффективным использованием при изучении состава различных веществ и материалов современных аналитических методов.

Среди аналитических методов особое место занимает физические и в частности спектральные методы анализа, разработанность теоретических основ которых открывает в настоящее время широкие возможности для их практического применения. Спектральный анализ, характеризующийся высокой информативностью, малой аналитической навеской, экспрессностью и универсальностью, по праву считается одним из "чудес XX века".

В нашей республике, имеющей богатую гамму природных ресурсов, многопрофильные отрасли промышленности, народного хозяйства и научно-исследовательские поиски, нашли соответственное применение различные направления спектрального анализа: молекулярно-абсорбционные, атомно-эмиссионные, лазерно-микроскопические, атомно-абсорбционные и др.

В свете изложенного целью настоящей конференции является укрепление связей и обмен опытом между научными и производственными учреждениями, координация научно-методических исследований различных лабораторий и изыскание возможностей комплексной оптимизации спектроаналитических исследований на базе стандартизации и унификации аппаратуры, приемов и методов анализа.

Вопросы повышения экономической отдачи спектрального анализа рассмотрены в докладах в двух основных аспектах: методические и метрологические разработки по совершенствованию основных характеристик метода (точности, чувствительности, экспрессности, локальности и т.д.) и поиски путей повышения эффективности использования известных приемов и методов при решении различных прикладных задач.

В тематике докладов нашли отражение основные направления развития спектрального анализа в Армянской ССР:

геология (ИГи АН Арм.ССР), технология особо-чистых материалов и полупроводников (Ер.ПИ), металлы и сплавы (ИХФ АН Арм.ССР, КАНАЗ, АРМОЛЕКТРОМАШ), агрохимия (Ин-т агрохимич. проблем и гидропоники АН Арм.ССР), археология (Ин-т археологии и этнографии АН Арм.ССР), минеральные воды и биологи-

ческие материалы (Ин-т курортологии и физ.методов лечения).

Вместе с работами лабораторий спектрального анализа Армянской ССР в материалах конференции представлены доклады ведущих специалистов из других городов Советского Союза.

Не вызывает сомнения, что работа конференции и последующее внедрение в практику лабораторий и учреждений её рекомендаций и решений явится новым стимулом для дальнейшего совершенствования метода, расширения области его применения и повышения в целом спектроаналитической службы.

К о м и т е т . п о с п е к т р о с к о п и и

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Метрологическое обеспечение /МО/ аналитической службы приобретает возрастающее значение в связи с важностью информации о химическом составе веществ. Формулировка задач в этой области и их решение наиболее эффективны при использовании системного подхода. В настоящем сообщении, на основе ранее развитых представлений /1-3/ рассматриваются состояние и задачи МО количественного спектрального анализа /КСА/.

Обоснование требований к точности КСА. Результаты КСА используются чаще всего для того, чтобы установить, находится ли контролируемая величина /содержание изотопа, элемента, соединения/ в пределах заданного значения или вне его. Достоверность P подобных оценок зависит не только от погрешности Δ_{Σ} результата испытания, но и от других величин: ширины поля допуска /иногда - точности указания его границ/ и положения величины, найденной в результате испытания, относительно границ поля допуска /1-3/. В свою очередь, Δ_{Σ} формируется погрешностями не только результатов анализа Δ_1 , но и опробования Δ_2 . Кроме того, Δ_1 включает компоненты обусловленные рассеянием результатов в множествах данных одной или нескольких лабораторий /иногда и временные ошибки/. Системный подход должен предусматривать обоснование Δ_{Σ} как функции заданных значений P и других величин из числа указанных выше, затем - установление Δ_1 и Δ_2 в пределах допустимого значения Δ_{Σ} с учетом всех составляющих погрешности Δ_1 .

В прочих случаях использования КСА обоснование требований к точности его результатов также должно осуществляться с учетом технико-экономических последствий принятия тех или иных нормативов.

Обеспечение апробированными методиками. Из резерва разработанных методик КСА определенная часть переходит в группу выдержавших практическую апробацию. Однако пригодность той или иной методики для анализа конкретного объекта в условиях данной лаборатории не всегда доказывается с достаточной полнотой. В связи с этим необходима метрологическая аттестация методик КСА,

для чего должны быть разработаны типовые схемы аттестации, учитывающие общие требования /наличие обоснованных норм точности результатов, способов ее контроля и др./ и особенности КСА как относительного метода со специфическими источниками ошибок. Аттестация методик КСА – необходимое условие для их последующей стандартизации.

Обеспечение аппаратурой, ее унификация. Унификация и стандартизация методик КСА в ряде случаев осложнены ограниченным выпуском аппаратуры или отсутствием ряда ее наименований. Зачастую необходимые приборы снимаются с производства на основании одностороннего решения изготовителя. Представляется необходимым, чтобы планирование выпуска аппаратуры, применение которой предусмотрено стандартами на методы КСА, согласовывалось с потребителями и Госстандартом СССР. В связи с разнообразием аппаратуры для КСА целесообразно указывать в изложении унифицированных и стандартизованных методик не типы /марки/ ее, а существенные параметры.

Проблема градуирования. Рассмотрение метрологических и техникоэкономических сторон градуирования в КСА позволило отметить две противоположные тенденции: к объединению различных групп веществ для анализа по общей градуировочной зависимости /ГЗ/, с целью сократить число ГЗ, и к детализации зависимостей, чтобы уменьшить ошибки, вызываемые несоответствием характеристик проб и стандартных образцов. Общим недостатком в создании систем ГЗ, отмечавшимся еще более 20 лет тому назад /4/, часто продолжает оставаться пренебрежение метрологически обоснованным критерием допустимых погрешностей, возникающих при универсализации ГЗ.

Предлагается определение оптимальной системы ГЗ. "Оптимальной системой градуировочных зависимостей является та, которая позволяет выполнять КСА определенного множества композиций веществ с помощью такого количества ГЗ, которое необходимо и достаточно /не избыточно/ для получения результатов КСА с техникоэкономически обоснованной точностью и быстродействием /или производительностью/.

Важной частью проблемы является обеспечение средствами градуирования /5/. Оно достигается выпуском стандартных образцов /СО/ различных категорий /государственных, отраслевых или СО, имеющих более узкую сферу применения/. Обстоятельства,

обуславливающие необходимость совершенствования систем ГЗ и влияющие на их формирование /см. выше/, должны быть приняты во внимание и при создании систем СО для КСА. С учетом приведенного определения, относящегося к ГЗ, можно определить оптимальную систему СО как такую, которая необходима для применения оптимальной системы ГЗ. Однако исследования, имеющие задачей создание оптимальной системы ГЗ, требует наличия избыточного количества веществ с достаточно известной композицией для надежного количественного установления картины "влияний" с той достоверностью, которая диктуется метрологически обоснованными критериями допустимых погрешностей в результатах КСА.

Нормирование погрешностей СО для КСА и обеспечение надлежащего качества таких СО являются самостоятельной задачей, в решении которой достигнуты известные успехи. Выпуск СО, несмотря на возрастающие темпы продолжает отставать от потребностей. Эффективность МО. Реально обеспечиваемая точность. Традиционным способом оценки метрологических характеристик КСА является сопоставление его данных с результатами, полученными другими методами. При этом нередко упускается из вида, что подобное сопоставление может служить для оценки лишь полноты согласованности соответствующих серий результатов, если качество определений, выполняемых контрольным методом, не основывается на проверке с помощью СО или аналогичных средств. В последнем случае важно учитывать возможность накопления ошибок в цепи: СО - данные контрольного метода - данные КСА.

Прямые оценки реальной точности КСА, к сожалению, производятся редко. Данные межлабораторных экспериментов /анализ одних и тех же проб по комплектам СО одного выпуска/ указывают на увеличение полной ошибки КСА в 1,5-6 раз по сравнению с оценками, основанными на рассмотрении данных одной лаборатории.

Для поддержания реально обеспечиваемой точности на определенном уровне эффективны методы оперативного статистического контроля в сочетании с межлабораторными экспериментами.

Л и т е р а т у р а.

1. А.Б.Шаевич. Измерение и нормирование химического состава веществ. М. Изд-во стандартов, 1971.
2. А.Б.Шаевич. "Измерительная техника", № 6, с. 16-21, 1967, № 6, с. 15-17, 1971.

3. А.Б.Шаевич. "Приборы и системы управления", № 6, с.26-28, 1975.
4. А.Б.Шаевич. Заводская лаборатория, № 3, с.330-336, 1955.
5. А.Б.Шаевич. Государственная служба стандартных образцов. (Госстандарт СССР, Свердловский филиал ВНИИМ, ВНИИКИ, Серия - метрологическое обеспечение измерений), М., 35 с., 1976.

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

А. Г. Жиглинский, В. С. Бабаев, А. А. Калмаков, Э. Н. Фафурина,
В. И. Царев, Т. Н. Щербакова

Для увеличения точности спектрального анализа применяются корреляционные связи в спектрах аналитических источников света. В работе впервые исследуются условия наблюдения корреляционных связей, при использовании которых исключается важный источник ошибки спектрального анализа — нестабильность свойств источников света.

Исследованы спектры источников света, наиболее распространенных при спектральном анализе атомного состава (дуга постоянного и переменного тока, низковольтная и высоковольтная искра). Изучена связь аналитического сигнала с параметрами, контролирующими упругость паров исследуемого вещества в разряде и температуре разряда. Эксперименты проводились с комплектами эталонов хромомарганцевых сталей, на геологических образцах, образцах, полученных соосаждением микроэлементов из природных вод, эталонах, приготовленных на основе угольного порошка. Применялась спектральная аппаратура различной разрешающей силы.

Для спектра дугового разряда вид статистических связей получил качественное теоретическое объяснение. В спектре искры исследованы корреляционные связи в условиях матричного эффекта.

Исследованы спектры источников света, используемых в изотопном спектральном анализе (охлаждаемый полый катод и атомный пучок). Изучена связь аналитического сигнала с параметрами, характеризующими форму контура линии.

Для всех исследованных источников света найдены оптимальные условия получения корреляционных связей.

Наличие корреляционных связей аналитического сигнала с вышеуказанными параметрами позволяет методом множественной корреляции приводить результаты спектроаналитических определений к единым условиям эксперимента и, тем самым, уменьшить ошибку этих определений. Во всех случаях ошибка корреляционного спектрального анализа при определении атомного и изотопного состава ограничивалась только погрешностью фотометрирования. Таким образом, использование корреляционных связей позволяет извлечь всю информацию, содержащуюся в зарегистрированном спектре.

Использование множественных корреляционных связей может одновременно снизить не только случайную, но и систематическую ошибку спектрального анализа, обусловленную различием состава и свойства анализируемых объектов. Этот тезис проиллюстрирован на примере исследования спектра искры.

ВОПРОСЫ ИЗУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ГЕОЛОГИИ

Существующая связь между объемом полезной информации, содержащейся в результатах анализа и соотношением аналитической и геохимической дисперсий /1,2/ предъявляет высокие требования к объективности и корректности оценки точности спектроаналитического метода.

Аналитические методики нельзя считать полноценными, если не установлена достоверность результатов анализа во всем диапазоне определяемых концентраций /3,4/. Отсутствие объективных данных о точности и правильности не позволяет сопоставлять различные методики анализа с целью выбора наилучшей, а также правильно оценивать оптимальные области их применения. Вопросы внутреннего и внешнего контроля работы аналитических лабораторий могут опираться только на обоснованные способы представления данных о достоверности методик.

Вопросам объективного контроля и оценки качества аналитической работы в последнее время уделяется серьезное внимание /5-11/. При этом метрологические характеристики методов анализа, как правило, рассматриваются в отрыве от изучения геохимических или технологических закономерностей распределения элементов. Поэтому технолог или геохимик опирается обычно на информацию об аналитической дисперсии, полученную в условиях, отличных от реализуемых на практике. Так, оценка воспроизводимости результатов анализа по близким, отдаленным, далеким и т.д. "дубликатам" (т.е. повторным анализам проб) /7/, не всегда устраивает потребителя анализов, которого интересует аналитическая дисперсия исследуемой им совокупности проб.

В связи с этим представляются актуальными поиски путей планирования и проведения метрологических экспериментов, удовлетворяющих требованиям как аналитического, так и геологического контроля.

В настоящей работе рассматриваются возможности объективной оценки аналитической дисперсии в условиях, близких к геохимическим исследованиям.

Идея метода исходит из соотношения $\sigma_{ac}^2 = \sigma_z^2 - \sigma_r^2$, где

$\sigma_{ан}^2$ - аналитическая, $\sigma_{г}^2$ - геохимическая и σ_{Σ}^2 - суммарная дисперсия.

Зная характер (нормальный, логнормальный) и параметры исходного распределения содержаний элементов и оценив аналогичные метрологические показатели результирующего распределения (распределения аналитических оценок этих концентраций), можно вычислить аналитическую (методическую) дисперсию результатов,

Исходное (или геохимическое) распределение - это своего рода "абсолютная истина" и "вещь в себе". Его можно познать только с помощью аналитического метода. Следовательно, зная исходное распределение, минуя процесс анализа, можно только в случае его экспериментального моделирования [12], при котором любые распределения (нормальные, логнормальные и др.) содержания элементов с заданными параметрами могут быть реализованы в виде эталонных (контрольных) проб с известными надежно установленными содержаниями элементов. Существенным моментом моделирования является рандомизация последовательности спектральных анализов контрольных проб, осуществляемая, например, с помощью таблицы случайных чисел.

Нами рассмотрено моделирование нормальных распределений с варьирующими параметрами (табл. I) и их оценка спектральными

Распределение Параметры	I	II	III	IV	V	VI
m (%)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,025	0,085
σ (%)	0,005	0,01	0,015	0,0165	0,005	0,005
V (%)	10	20	30	33	20	5,9

методами с различной точностью (полуколичественный, приближенно-количественный и количественный), среднеквадратичные погрешности которых различались в 1,3 раза.

Полученные результаты позволили установить ряд особенностей спектроаналитической оценки смоделированных нормальных распределений и показать, что закон и параметры результирующих распределений находятся в сложной зависимости от параметров исходного распределения и распределения аналитической погрешности.

Ниже обсуждается метрологическая информация, содержащаяся в проведенном эксперименте.

Воспроизводимость и правильность методов анализа по данным эксперимента

Моделированные исходные нормальные распределения		Метод анализа								
		Полукличесственный			Приближенно-количесственный			Количесственный		
№	Параметры %	$\frac{\bar{C}}{S_{\Sigma}}$	$\frac{\bar{C}-m}{S_{ан}}$	$\frac{B\%}{V\%}$	$\frac{\bar{C}}{S_{\Sigma}}$	$\frac{\bar{C}-m}{S_{ан}}$	$\frac{B\%}{V\%}$	$\frac{\bar{C}}{S_{\Sigma}}$	$\frac{\bar{C}-m}{S_{ан}}$	$\frac{B\%}{V\%}$
I	$m = 0,05$	0,093	+0,043	+86	0,051	+0,001	+2	0,045	-0,005	-10
	$S_r = 0,005$	0,033	0,033	65	0,014	0,0131	26,2	0,010	0,0087	17,4
II	$m = 0,05$	0,094	+0,044	+88	0,050	0,000	0	0,048	-0,002	-4
	$S_r = 0,01$	0,039	0,038	75	0,016	0,0125	25,0	0,014	0,0098	19,6
III	$m = 0,05$	0,095	+0,045	+90	0,052	+0,002	+4	0,047	-0,003	-6
	$S_r = 0,015$	0,047	0,045	90	0,020	0,0132	26,4	0,016	0,0056	11,2
IV	$m = 0,05$	0,10	+0,050	+100	0,051	+0,001	+2	0,047	-0,003	-6
	$S_r = 0,0165$	0,051	0,048	97	0,021	0,0169	33,8	0,018	0,0071	14,2
V	$m = 0,025$	0,043	+0,018	+72	0,026	+0,001	+4	0,024	-0,001	-4
	$S_r = 0,005$	0,012	0,011	44	0,0082	0,0065	26,0	0,0076	0,0057	22,8
VI	$m = 0,085$	0,15	+0,065	+76	0,079	-0,006	-7	0,078	-0,007	-8
	$S_r = 0,005$	0,051	0,051	60	0,019	0,0183	21,5	0,019	0,0183	21,5

Средние погрешности: $\frac{\bar{B}\%}{\bar{V}\%} = \frac{+85}{72}$ $\frac{+0,8}{26,5}$ $\frac{-6,3}{17,8}$

Условные обозначения: m , S_r и \bar{C} , S_{Σ} - средние арифметические значения и среднеквадратичные отклонения исходных и результирующих распределений; $(\bar{C} - m)$ и "B" - систематическая абсолютная и относительная погрешность, $S_{ан}$ и V - среднеквадратичное отклонение и коэффициент вариации метода анализа.

В таблице 2 приведены воспроизводимость и правильность методов спектрального анализа, оцененные рекомендуемым способом.

На рисунке представлены результаты метрологического эксперимента для распределений I (А,Б,В) и IУ (Г,Д,Е,) при оценке точности полуколичественного (А,Г), приближенно-количественного (Б,Д) и количественного-визуального (В,Е) анализа.

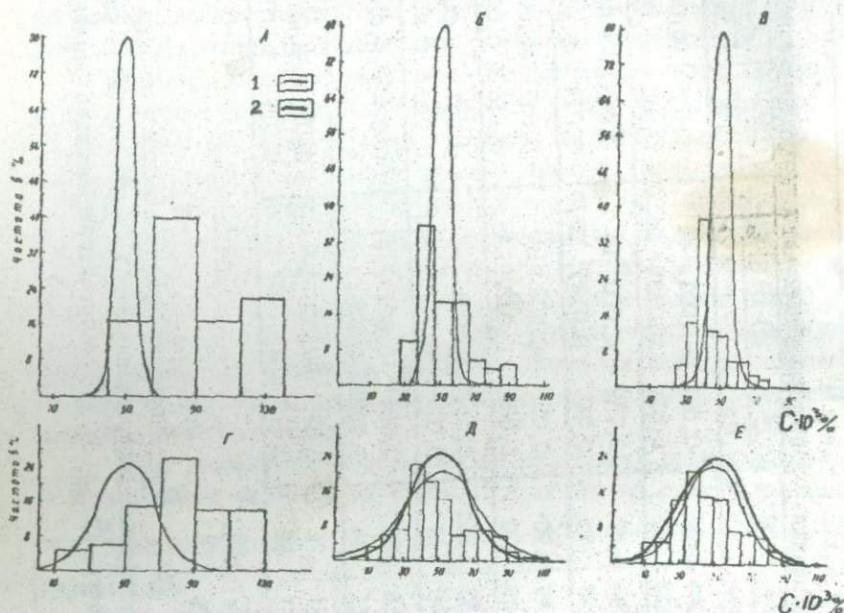


Рис. Моделированные природные нормальные распределения содержаний элементов (1), гистограммы распределения результатов спектрального анализа и графики аппроксимирующих их функций (2).

Экспериментальный цифровой материал метода моделирования позволяет:

1. Оценить влияние параметров исходных распределений на величину систематических и случайных аналитических погрешностей, определенных рекомендуемым способом.
2. Сопоставить полученные значения относительной систематической погрешности (В) и коэффициента вариации (V) с их величиной, определенной другими методами (по парным анализам, многократным анализам одной пробы или по "п" параллельным анализам "m" проб и т.д.)
3. Установить одну из главных метрологических характеристик

- зависимость коэффициента вариации (V) метода анализа от концентрации (C): $V = f(C)$.

4. Определить концентрационную чувствительность метода- способность различать близкие концентрации и связанную с этим целесообразную дробность шкалы представления результатов.

5. Вычислить интересующую геохимиков аналитическую дисперсию для совокупности проб, анализируемых в течение длительного промежутка времени. Для чего рандомизированную зашифрованную совокупность контрольных проб сдать на анализ по частям синхронно и пропорционально объему "текущей" микропартии.

6. Заклчить, что эффективность применения метода метрологического моделирования находится в прямой зависимости от экспрессности анализа и отработанности программы по обсчету экспериментальных данных на ЭВМ.

Литература

1. Е.С.Вентцель. Теория вероятностей. Изд. "Наука", М. 1964.
2. Ф.Л.Думлер, Г.А.Шейнина. Ж. Геохимия, № 3, 1973.
3. А.К.Русанов, Я.Д.Райхбаум, С.К.Калицин, О.Б.Фалькова в сб. "Прикладная спектроскопия", Минск, 1974.
4. Я.Д.Райхбаум, Е.С.Костыкова, А.И.Кузнецова, Л.Л.Петров, К.В.Смирнова, А.Д.Глазунова, С.П.Арбатская. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии, Изд. "Наука", Новосиб. 1976
5. Р.И.Дубов. Количественные исследования геохимических полей для поисков рудных месторождения. Изд. "Наука", Новосибирск, 1974.
6. Методические указания № 9, НСАМ Мингео СССР, 1975.
7. Методические указания № 10, НСАМ Мингео СССР, М. 1975.
8. А.Б.Шаевич. Методы оценки точности спектрального анализа Металлургиздат, 1964.
9. А.Г.Орлов. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Изд. "Недра", Л., 1977.
10. Методические указания № 6, НСАМ Мингео СССР, М., 1973.
11. Методические указания № 13, НСАМ Мингео СССР, М., 1977.
12. А.А.Авакян, Г.М.Икртчян. Изв. АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, 2, 1977.

О СОСТОЯНИИ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ
КОНТРОЛЯ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ, НЕКОТОРЫЕ
ПУТИ ЕЁ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ
ВНЕДРЕНИЯ МЕТОДИЧЕСКИХ РАЗРАБОТОК.

С развитием новых направлений в современных областях науки и техники возрос интерес к материалам особой степени чистоты, используемым в качестве сырья при производстве квантовых генераторов, модуляторов светового пучка, термостойких материалов, отличающихся оптической прозрачностью и устойчивостью в эксплуатации.

В связи с этим все более актуальным становится и задача, как очистки сырья с последующим обеспечением чистых условий при высокотемпературном синтезе кристаллов, так и использование современных высокочувствительных методов при спектроаналитическом контроле качества чистоты конечных продуктов.

Применяемые в настоящее время во многих производственных лабораториях союзного и республиканского подчинения спектральные эмиссионные методы не всегда удовлетворяют требованиям задач, техническим условиям (ТУ) при оценке и аттестации выпускаемых продуктов марки "осч". Рекомендованные со стороны головной организации и внедренные в заводских лабораториях спектрографические методы анализа уступают по чувствительности и точности современным прецизионным методам, требуют затрат значительного времени на единичное определение, в результате чего не всегда позволяют аналитикам объективно оценивать истинную концентрацию примеси в анализируемом особо чистом материале.

По этой причине и нередко случаются "воспроизведения" чистоты - установление этим соответствия между анализом и ТУ, что естественно приводит к ухудшению качества выпускаемой продукции предприятия по сравнению с предыдущими годами.

В таком состоянии находятся продукт двуокиси кремния о.с.ч., алмамо-аммонийные квасцы марки "осч 7-4", некоторые окислы редкоземельных металлов, обозначаемые маркой "00000" и т.д.

Обычные прямые спектрографические методы анализа, которые постоянно экспериментируются в производственных лабораториях для контроля чистоты продукции, настоятельно требуют их усовер-

действия, замены, как в методическом, так и аппаратном решении.

Необходимо также, чтобы эти лаборатории обратили внимание на важность значения вопроса проведения периодического контроля чистоты воды (используемой для очистки и промывки промежуточных и конечных продуктов), установление соответствия её требованиям ТУ по содержанию примесей. Несомненно этот аналитический подход надежно обеспечит конечную чистоту по кальцию, магнию, кремнию, таких продуктов как, например, алмамо-аммонийные квасцы марки "хч", "осч", окись алюминия "осч", двуокись кремния "осч".

Цель настоящего доклада следовательно определяется теми задачами по координации и дальнейшего укрепления контактов сотрудничества между предприятиями и научно-исследовательскими и проектными организациями, которые призваны обеспечивать высокое качество и эксплуатационную надежность материалов для использования в электронной, полупроводниковой и других отраслях.

В целях эффективного удовлетворения задач синтеза различного класса кристаллов, особо прозрачных стекломатриц, разработанные и рекомендуемые спектральной лабораторией СПКБ ЕРПИ и ГОИ спектроаналитические методы позволят с высокой чувствительностью и точностью определять микропримесный состав в сырье и продуктах производства.

Методические задачи по количественной оценке широкого спектра микропримесей элементов в алмамо-аммонийных квасцах, окиси алюминия, выпускаемых двумя союзными предприятиями, были решены:

- а) путем использования метода атомно-абсорбционной спектрофотометрии с анализом растворов квасцов и монокристаллических матриц корунда в графитовом термическом атомизаторе.
- б) специальным методом на дифракционном спектрографе в варианте дувания воздушной струей порошкообразных проб и измельченных монокристаллических матриц высокой степени чистоты.

В указанных выше материалах определялись примеси $Fe, Mg, Mn, Cu, Ti, Ni, Cr, Sn, Pb, V, Zn$ в довольно широком интервале концентраций от 10^{-4} - $10^{-8}\%$. Аналитические параметры разработанных методов характеризуются большой специфичностью, чувствительностью и простотой, экспрессностью выполнения анализа.

Нам кажется, что новые высокочувствительные методы спектрального анализа необходимо в первую очередь внедрить в произ-

водственных предприятиях, выпускающих особо чистые реактивы, а в последующем в предприятиях, занятых синтезом монокристаллических и многокомпонентных силикатных систем.

Необходимо отметить, что не всегда плодотворно справляется со своими обязанностями, в качестве головной организации — ВНИИ монокристаллов, который призван осуществлять оснащение новыми прецизионными приборами подчиненных ему предприятий, и целенаправленно усовершенствовать своевременное внедрение новых спектроаналитических методик с помощью отечественных приборов. Этим практически обеспечится предел надежного определения примесей, исходящих из новых требований ТУ на вещества класса "осч".

Следует также отметить, что некоторые руководители производств в нашей республике недооценивают необходимости предприятия строгого спектроаналитического контроля, требование самого производства к усовершенствованию методов контроля, с целью обеспечения чистоты в важных звеньях передела квасцов и синтеза кристаллов. От подобных подходов к насущным проблемам производства естественно промышленность не выполняет и не может постоянно поддерживать те нормы, которые требует данная пятилетка качества и эффективности.

В заключение необходимо отметить, что нами преследовались следующие основные цели:

1. Докладать о разработанных принципиально новых высокочувствительных спектроаналитических методах, которые эффективно используются нами для надежного анализа веществ особой степени чистоты.
2. Указать области их применения и возможные варианты реализации при решении важных народнохозяйственных задач. Для эффективного решения этих спектроаналитических вопросов экспериментальным заводом Самостоятельно-проектно-конструкторского бюро Ереванского Политехнического института в 1978 году будет оказана научно-методическая и техническая помощь.
3. Предложить заинтересованным организациям и ведущим союзным предприятиям внедрить новые методы в практике спектроаналитического контроля и аттестации их продукции.

Л. Г. ЛОГИНОВА, Р. М. АРАПОВА, М. М. МАЛАШКИНА.

ПРИМЕНЕНИЕ НАПРАВЛЕННЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ В ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ КОЛИЧЕСТВЕННОМ
ОПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОНОМИНЕРАЛАХ.

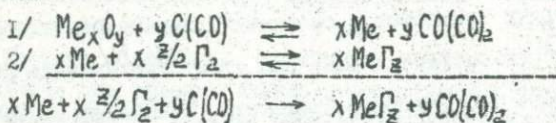
Применение способов направленного изменения химического состава проб - высокотемпературных химических реакций, проводимых непосредственно в кратере электрода в момент испарения пробы, позволяет решать ряд важных аналитических задач и, прежде всего, по повышению чувствительности, точности и правильности результатов количественного спектрального анализа пород, руд и минералов. Зависимость летучести соединений определяемых элементов от состава пробы / матричный эффект / и минералогической формы вхождения элементов в породы лежит в основе существующих в спектральном анализе минерального сырья влияний, нарушающих воспроизводимость и правильность результатов анализа.

Экспериментально изучены высокотемпературные реакции фторирования и иодирования пробы, при определении в силикатах, вольфрамитах и цирконах, геохимически связанных групп элементов: ниобия и тантала в вольфрамитах; редких земель, иттрия, тория, гафния и скандия в цирконах; халькофильных элементов в силикатах /минералах и породах/, сульфидных рудах и сухих остатках вод. При этом, учитывались физико-химические свойства определяемых элементов: поведение в угольной дуге образующихся в расплаве пробы новых соединений и, прежде всего, их летучесть.

Для осуществления химических реакций фторирования и иодирования было применено сочетание активных реагентов, восстановителей и буферных смесей, которые гарантировали бы перевод пробы в расплав, образование легкокипящих и диссоциируемых при температуре плазмы дуги соединений определяемых элементов. В этих же условиях осуществляли стабилизацию процесса испарения пробы, диссоциацию обра-

зовавшихся соединений, а также возбуждение спектров атомов в плазме угольной дуги. В выбранных условиях проведения высокотемпературной реакции, реагенты избирательно реагировали с соединениями определяемых элементов, но были достаточно индифферентны к основной массе компонентов, составляющих основу пробы и буферную смесь.

Одним из самых важных факторов, ответственных за осуществление направленных реакций в электроде и выход продуктов реакции, является температура расплава пробы. Она должна быть достаточно высокой для гарантированного перевода пробы в расплав, но не должна превышать температуры кипения продуктов реакции. Необходимо следить, чтобы температура не достигала температур кипения соединений, которые могут образоваться между реагентом и компонентами, входящими в состав основы пробы и буферной смеси. Это достигается подбором состава буферных смесей, снижающих температуру плавления пробы. При выборе активных реагентов с заданными свойствами учитывалась термодинамическая вероятность химического взаимодействия реагентов с определяемыми элементами, элементами основы и буфера. Об этом судили по величине изобарно-изотермического потенциала, которую рассчитывали с учетом схем реакций, по формуле: $\Delta G_T = \Delta H_{298}^\circ + T \Delta S_{298}^\circ$. В общем случае схема галогенирования описывается уравнением:



где x и y - стехиометрические коэффициенты, z - валентность.

Экспериментально изучены реакции фторирования фторопластом-4, / ФП-4/ труднолетучих элементов: Nb, Ta, Zr, Hf и Be в монофракциях вольфрамитов; I4-и индивидуальных РЗЭ, Y, Th и Sc в цирконах. Применение буферных смесей с оптимальным соотношением компонентов, позволило перевести трудноиспаряемые окислы Nb, Ta, редких земель в летучие, по отношению к основе, фториды, полностью испаряемые из вольфрамитов за 1 мин., циркона -1,5 мин., вместо 5-6 минут.

Учет вероятной ориентировочной температуры начала реакции галогенирования определяли по формуле Леморшанов иякоба:

$T_{н.р.} K \pm 0,00027 \cdot T_{кип. Me} \cdot T_{кип. Me} \Gamma$

Реакцию иодирования проб иодистым метилом- CH_2I_2 , при определении халькофильных элементов в силикатах, проводили в присутствии буферной смеси и восстановителя С- порошка, в малом камерном электроде, конструкция которого позволяет пространственно разделить условия испарения пробы и ее возбуждения. Стабилизацию условий возбуждения осуществляли, изготовляя пробку из "стабилизирующей смеси"-С-порошка с 0,05% Cs_2Zr , которая позволяет стабилизировать температуру плазмы дуги в самые первые секунды ее зажигания. Атомы цезия попадают в плазму дуги ранее, чем самые летучие из определяемых элементов: Hg, As, Sb, Cd . На этой основе разработан ряд высокочувствительных методов определения I3-I5-и халькофильных элементов: в минералах класса силикатов, породах, сульфидных рудах, сухих остатках природных вод.

Для оптимизации условий определения большого числа элементов из одной навески пробы, использован метод планирования эксперимента /вариант метода случайного баланса/. Строились сверхнасыщенные многоуровневые многофакторные планы с матрицей планирования /I3xI2/I3 факторов, I2 опытов/: коэффициенты парной корреляции между столбцами не более 0,40, т.е. $|4 \{x_i x_j\}| \leq 0,40$ /. План позволяет при небольших затратах труда провести отсеивающие эксперименты для выявления наиболее значимых факторов и с помощью алгоритма "ветвящаяся стратегия" получить для параметров оптимизации адекватные уравнения регрессии. Данные эксперимента обрабатывались по программе, составленной Слободчиковой Р.И. /ГИРЕЦМЕТ/ для ЭВМ Минск-22.

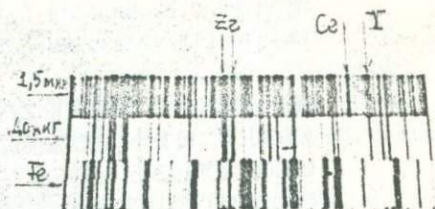


Рис. I. Участок спектра циркона, иллюстрирующий поступление редких земель в виде фторидов.

Африкян О.Б. Мирзоян С.В. Лебедев В.И.
Бабаян Г.Г. Мхитарян А.А.

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АЛЮМО-АММОНИЙНЫХ
КВАСЦОВ, ОКСИД АЛЮМИНИЯ, КОРУНДА, ИАГ И ДРУГИХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДАМИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО ВАРИАНТА
ВДУВАНИЯ ПРОБ В ПЛАЗМУ ТРЕХФАЗНОЙ ДУГИ.

Для производства кристаллов синтетического корунда как известно, необходимо сырье квасцов высокой степени чистоты, содержание примесей *Fe, Cu, Mg, Ca, Pb, Sn, Si, Ti, Mn* которых не должно превышать допускаемые нормы, установленные ТУ 609-3675-76 и ТУ 6-03-3717-76.

Применяемые в настоящее время во многих производственных лабораториях спектрографические методы определения вышеуказанных примесей не всегда удовлетворяют требованиям задач по оценке качества продукции, уступают по чувствительности и точности современным методам.

Применяемые в лабораториях химические методы, например, для анализа железа и других примесей требуют значительного времени и связаны с использованием различных реактивов, которые являются источником загрязнений и, естественно, ухудшают пределы обнаружения элементов в интервале 10^{-5} - $10^{-7}\%$.

В целях эффективного удовлетворения задач при синтезе монокристаллов нами разработаны и рекомендуются методы атомно-абсорбционной спектроскопии, позволяющие с высокой чувствительностью определять содержание микропримесей в особо чистом сырье и продуктах производства.

Задачи по высокочувствительной оценке широкого круга микропримесей в алюмо-аммонийных квасцах, выпускаемых соответствующими предприятиями были решены путем использования атомно-абсорбционного спектрофотометра модель-306 Перкин-Элмер с применением термического атомизатора *HGA-74* в графитовой кювете.

Для предлагаемых методов экспрессность в целом определяется быстротой обработки анализируемой пробы, внесенной в источник атомизатора - графитовую кювету и длительностью самого цикла аналитического определения.

В процессе проведения анализа в графитовую кювету последовательно вносили 20 мкл рабочих растворов и приготовленных эталонов. Растворы эталонов и аллюмо-аммонийных квасцов приготовлены на основе глубокообессоленной воды $\Omega = 21$ мегом·см (таблица).

Анализ сопровождается термической обработкой пробы по четырем стадиям. Процесс сушки производится за 30 сек при температуре 100°C. Проведенными экспериментами установлено, что для второй стадии разложения вещества эффективным рабочим интервалом является температура от 800° до 2700°C. Удаление остатков выгорания (2700°C) проводится за 15 сек.

Таблица

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Установочные параметры для метода	Mg	Fe	Ca	Cu
Длина волны (нм)	285,2	248,3	422,7	324,7
Ширина щели	4(7Å)	3(2Å)	4(7Å)	4(7Å)
Ток накала лампы ПК, ма	15	30	15	15
Предел обнаружения в квасцах, %	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Воспроизводимость, %	2,0	6,0	5,0	12,0
Глубокообессоленная вода (21 мегом см)%	$6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Бидистиллят цеха ЛАК, %	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Аллюмо-аммонийные квасцы, %	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Поскольку анализируемые объекты - квасцы имеют сложный вещественный состав, и на определенной стадии разложения в высокотемпературном источнике выделяются газообразные и молекулярные компоненты, то в спектральном диапазоне неизбежно проявление характерных неселективных поглощений. С целью устранения этих явлений при анализе указанных сложных объектов исполь-

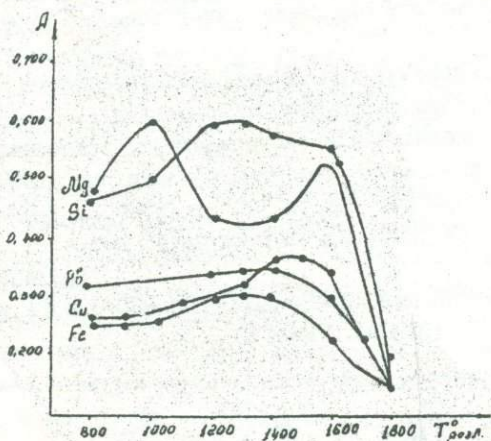


Рис.1. Значение интенсивностей анализируемых элементов при различных температурах распада квасцов.

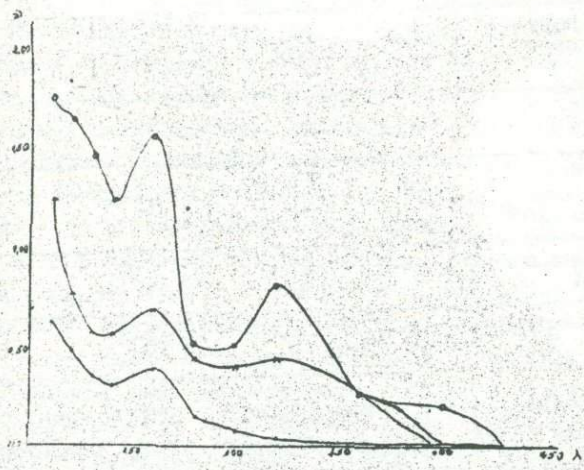


Рис.2. Интенсивность спектра неселективного поглощения в аллюмо-аммонийных квасцах.

зование дейтериевого корректора является необходимым.

Для широкой области оптического спектра (210—440 нм) при помощи дейтериевого корректора нами изучались значения интенсивностей неселективного поглощения для алюмо-аммонийных квасцов разных концентраций (0,5%; 1%; 2%) (Рис. 1, 2).

Необходимо отметить, что в определенной степени эффективное решение комплексных задач — оценка концентраций микропримесей и характера распределения и взаимосвязи чистоты исходного сырья и качества синтезируемых на их основе монокристаллов, связано с привлечением также и другого метода термического разогрева и возбуждения порошкообразной пробы.

Предлагаемый нами специфичный метод, в варианте вдувания воздушной струей измельченной порошкообразной пробы окиси алюминия, корунда, алюмо-иттриевых гранатов и других материалов, создает практические возможности для резкого увеличения порядка чувствительности определения примесей в монокристаллических матрицах особой степени чистоты.

Это важно тем, что имеющиеся в настоящее время спектрографические методы, использующие небольшие навески в мало-мощном источнике двухэлектродной дуги, не позволяют эффективно решать поставленную производственную задачу и не удовлетворяют современным требованиям анализа монокристаллических веществ.

При применении метода присыпки проб воздушной струей в трехфазную дугу для монокристаллических материалов строго учтен вопрос дисперсности и сохранения постоянства размера частиц порошков, вдуваемых в источник возбуждения спектра. Для анализа навеску порошкообразной пробы с размером частиц до 10 микрон получали истиранием монокристаллического материала в корундовых ступках с помощью шестисекционной выбромельницы.

Тонкодисперсные порошки исходных реактивов и синтетических кристаллических продуктов после истирания навеской 250 — 300 мг в течение 25 сек испарялись в угольной дуге большой мощности (45А, 380В), питаемой по специальной схеме переменного тока, образующегося между тремя горизонтально расположенными электродами.

Предлагаемый СПКБ Ереванского Политехнического института экспрессные методы анализа для эффективного контроля чистоты широкого класса производственных продуктов являются высокочувствительными, точными и универсальными.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Для повышения воспроизводимости и правильности спектрального анализа минерального сырья в последнее время большое внимание уделяется использованию естественных эталонных проб - стандартных образцов (СО), аттестованных на различном метрологическом уровне.

Создание СО высокого класса - первичных (международных, союзных) сопряжено с преодолением больших теоретических и практических трудностей, объединением усилий многих аналитических лабораторий и расходом значительного времени и средств. Поэтому для систематического использования рекомендуется готовить на их основе вторичные СО [1-4], опираясь при этом в основном на компаративные [5-6] методы анализа.

Высокая стоимость, дефицитность, а также непрерывное увеличение числа первичных СО заставляет искать пути повышения эффективности их использования.

Экономические вопросы и дефицитность СО обсуждаются довольно часто, а комплексному оптимальному использованию совокупности СО уделяется недостаточное внимание.

Авторами систематизирована имеющаяся информация о выпуске международных и союзных поликомпонентных СО горных пород и минералов, приняты меры к их приобретению и на примере экспрессных спектральных методов анализа рассмотрены возможности комплексного использования аккумулированной в них метрологической информации.

Показано, что методы с графическим построением аналитических зависимостей, к числу которых принадлежит и метод м.м.Касра, имеют несомненное преимущественно по сравнению, например, с методом "появления и усиления линий" и методом "сравнения".

Эффективность графических методов в отношении комплексного использования СО еще более возрастает в случае обеспечения их приемами корректировки аналитических зависимостей при изменении условий анализа ("твердые" или "постоянные" графики).

на основании разработанной ранее методики использования стандартных аналитических зависимостей метода м.м.Юера [7],

комплекса искусственных эталонов (собственного изготовления, ГА и СА, ИИГЭ-Бронницы и др.) и набора международных и союзных СО составлены аналитические графики и таблицы "появления и ступенчатого усиления" спектральных линий для дифракционного (ДС-13) и кварцевого спектрографа средней дисперсии (ИСП-28) и даны рекомендации по их использованию в спектроаналитической практике.

Для возможности построения градуировочных графиков по одному или нескольким СО с близкими значениями содержания элемента, исследовались закономерности изменения углов наклона графиков для линий различных элементов, на разных спектрографах и в зависимости от длины волны.

Составленные аналитические таблицы содержат также информацию об удобных для анализа линиях в различных моноэлементных основах (Mo, Nb, Zr, Hf, W, Ta, Mn и др.), имеющих многолинейчатые спектры. Эти линии отображены по справочным пособиям и практически просмотрены в спектрах указанных металлов.

Возможность быстрого выбора свободных от наложений аналитических линий позволяет расширить область применения аналитических таблиц на негеологические образцы, имеющие сложные спектры в тех случаях, когда существенное значение имеет не правильность, а надежность определения.

Составленные таблицы использованы, в частности, при аттестационных анализах СО почв Сп-1, Сп-2, Сп-3 и пород Са-1, Си-1, СГ-2, получены высокие оценки по сходимости результатов лаборатории с аттестованными величинами.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Аносов, Л.Б.Веренштейн, В.П.Осиико, Г.В.Остроумов, В.Г.Сочеванов. "Заводская лаборатория", № 1, с.117, 1972.
2. В.Г.Литров, Г.В.Кортман. Рекомендуемые содержания пороодообразующих и малых элементов в стандартных породах ИГЕМ по данным межлабораторного анализа. М., 1969.
3. Л.В.Шаевич. Измерение и нормирование химического состава веществ. Изд.Стандартов, М., 1971.
4. И.А.Турин. Введение в метрологию. Изд.Стандартов, М., 1973.

5. А.Б.Шаевич, Ю.Л.Плинер. "Измерительная техника", № 12, с.63, 1974.
6. С.Л.Мандельштам. Изв.АН СССР, сер.физ. 26, № 7, с.848, 1962.
7. Г.М.Мкртчян, М.Я.Мартirosян. Сб.тезисов докл. Первой научно-технической конференции по эталонированию, унификации и стандартизации методов спектрального анализа. Тбилиси, 1966.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ

Метод лазерной микроспектроскопии, внедренный в аналитическую практику на базе установки $\mathcal{L}MA-I$ фирмы „Carl Zeiss“ [1,2,3], способствует решению многих проблем, связанных с более глубоким изучением вещественного состава разнообразного минерального сырья в ходе технологических испытаний руд.

В данной работе показаны возможности лазерного микроспектроранализатора $\mathcal{L}MA-I$ из опыта, накопленного авторами в течение 5-летней эксплуатации установки.

Применение лазерного микроанализа осуществляется в трех направлениях:

1. Повседневная массовая качественная диагностика химического состава микровключений различных минералов;
2. Полуколичественный анализ микрообъектов;
3. Количественный анализ.

Выбор анализа обусловлен четко сформулированной как постановкой задачи, так и целью проводимого минералогического и технологического эксперимента.

Качественная диагностика платиноидов в титано-магнетитовых рудах Качканарского месторождения.

В рудах данного типа платиноиды присутствуют в крайне малых количествах. Применение качественного анализа в целях диагностики платиноидов вызвано необходимостью выявления минералов, с которыми связана платина, определение их элементного состава и решения вопроса о целесообразности сопутного технологического извлечения благородных металлов. С помощью качественного анализа удалось отработать технологические условия для концентрации платиноидов в определенных продуктах. Объектами исследования были зерна и микрозерна размерами от сотых долей миллиметра до целого. Предварительно были подобраны условия анализа. Рабочий диаметр кратера ~80-100 мкм. Установлена относительная чувствительность обнаружения Pt, Pd, Au, Fe, Ag, Cu, Ni, Pb

Полученные данные согласуются с результатами рентгеноспектрального анализа (микросонд "Сателла М8 46").

Оценка перспективности получения кобальт-пиритного концентрата с помощью полуколичественного метода.

Поведение кобальта в пирите железорудных месторождений (его содержание в различных генерациях, равномерность распределения в кристаллах и т.п.) Алтая, Казахстана, Хакассии, Горной Шории, Саян и Урала было изучено по данным полуколичественного метода [4]. Пириты технологических проб вышеуказанных руд были представлены на анализ включениями порядка десяти долей миллиметра до целого в рудных полировках (аншлифах). Осуществлен выбор оптимальных условий анализа, произведен подбор эталонов. Рабочий диаметр кратера 80 мкм. Оценена воспроизводимость метода, проведен сравнительный анализ с данными рентгеноспектрального анализа.

Полученные результаты представляют для технологов ценную информацию при решении вопроса комплексного использования руд.

Количественное определение изоморфного железа в сфалеритах колчеданных руд Урала.

Для установления "предела обогатимости" цинковых концентратов разработана методика количественного определения изоморфного железа в сфалеритах [5]. Условия анализа подобраны с учетом размеров исследуемых сфалеритов в аншлифах порядка 100 мкм (диаметр кратера 50-70 мкм, глубина кратера 40-50 мкм). Диапазон определяемых концентраций железа 0,1-15,0%, коэффициент вариации 15-20%. Особое внимание уделено вопросу эталонирования. Показано, что используемые в качестве эталонов природные сфалериты обеспечивают получение особо точных результатов. Проведена оценка изоморфного железа в сфалеритах семи колчеданных руд Урала. Правильность результатов оценивалась по данным рентгеноспектрального анализа.

Приведенные примеры подтверждают основные достоинства метода лазерной микроспектроскопии: простоту, экспрессность, массовость. Вышеприведенные исследования проведены без отбора монофракций, что делает метод весьма экономичным.

Литература.

1. Менке Г., Менке Л. "Введение в лазерный микроспектральный анализ" пер. с нем. Изд-во "Мир", М., 1968.
2. Уфимцева Р.Н., Ослоповских В.Н., Феттих И.К. - Тезисы докладов III Всесоюзной научно-технической конференции по методам анализа, Свердловск, 8, 1972.
3. *Moenne H, Moenne - Blankenburg L.*
"Laser micro-spectrochemical analysis"
на англ. яз. London, 1973.
4. Уфимцева Р.Н., Маркова Э.А., Соломонова Ф.К., Зайцева Л.А. "Известия Высших учебных заведений, Горный журнал", № 10, 3, 1976.
5. Уфимцева Р.Н., Ослоповских В.Н., Маркова Э.А. - Зав.лаб. 8, 954, 1975.

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЛАЗЕРНОГО МИКРОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА
МИНЕРАЛОВ НА УСТАНОВКЕ LMA-I

В последние годы широкое распространение в различных областях науки и техники, и в частности в геологии, получил микро-спектральный анализ, новые возможности которого открылись с появлением оптических квантовых генераторов-лазеров.

В докладе рассмотрены результаты методических исследований по лазерному микроспектральному анализу минералов на установке LMA-I (К.Цайсс, Йена, ГДР), полученные в Институте геологических наук АН Арм.ССР и "Армнипроцветмете" Министерства цветной металлургии СССР, и некоторые приемы интерпретации полученных данных.

1. Проведено определение чувствительности лазерного микро-анализа на LMA-I и сделано сопоставление с другими методами анализа.

2. Изучен характер лазерно-искрового возбуждения в сравнении с общепринятыми приемами возбуждения спектра в эмиссионной спектроскопии. При определении степени близости характеров спектров использован количественный критерий и показано, что лазерный спектр более идентичен спектру, полученному от генератора ИГ-3. Обсуждается целесообразность использования искрового спектра железа от ИГ-3 в качестве реперного для лазерных спектрограмм.

3. Проведена определенная систематизация по выбору удобных для анализа спектральных линий в лазерных спектрах с использованием литературных данных и опыта работы лабораторий ВИАСа, ИГЭМ АН СССР, ЦНИГТИ, Уралмеханобра и КазВИГТа.

4. Рассмотрена возможность количественной оценки содержания элементов-примесей в мономинералах:

а) с целью исследования одного из стержневых вопросов количественного микроспектрального анализа - применимости к нему эталонирования - изучены возможности использования при лазерном микроанализе эталонов, серийно выпускаемых для обычного спектрального анализа. Путем построения градуированных графиков (рис.1) и определения воспроизводимости результатов показана целесообразность этого после дополнительной обработки эталонов, имеющей целью повысить их однородность;

б) изучена возможность использования в качестве линий срав-

нения в сфалерите двух линий цинка с различными спектральными характеристиками ($Zn I 3075,9$ и $Zn II 2557,9 \text{ \AA}$). Разброс данных по абсолютным почернениям более четкой линии $Zn I$ ($\sigma_s = 6,9$) с 95% доверительной вероятностью оказался меньше, чем для более диффузной линии $Zn II$ ($\sigma_s = 9,6$). Однако дальнейшая проверка эффективности этих линий в отношении выполнения ими роли линий сравнения при определении примесей показала их равноценность;

в) учитывая самообращенность единственно пригодной в качестве внутреннего стандарта — линии свинца ($Pb I 2663,2 \text{ \AA}$) в галените, нами предложена и экспериментально обоснована возможность использования для указанных целей правой компоненты ("крыла") вышеприведенной линии (рис.2);

г) установлено различие методических ошибок для минералов разного типа. Так, разбросы данных по абсолютным почернениям линий (основных элементов) — цинка в сфалерите и свинца в галените с 99% доверительной вероятностью превышает погрешность воспроизведения почернений линий железа в пирите. В качестве меры минимальной методической (и практически неустраняемой) ошибки воспроизводимости результатов рассчитывался разброс данных для разности почернений двух в высшей степени гомологичных линий железа ($Fe II 2598,4 - Fe II 2599,4 \text{ \AA}$) в сфалерите и галените и линий $Fe I 3273,00 - Fe I 3265,62 \text{ \AA}$) — в пирите и рассчитаны коэффициенты вариации.

$$V_{\text{сфал.}} = 12,6\%; \quad V_{\text{гален.}} = 21,8\%; \quad V_{\text{пир.}} = 8,4\%.$$

Полученные данные характеризуют методические ошибки, обусловленные флуктуациями микрооднородности фотопластинок и показаний микрофотометра;

д) в итоге проведенных исследований предлагается схема статистически планируемого эксперимента по установлению возможности эталонирования и обеспечению правильности анализа при использовании как естественных стандартных образцов, так и искусственно приготовленных эталонов.

5. С привлечением современных методов математической статистики исследована возможность получения при помощи микроспектрального лазерного анализа более широкой информации о характере распределения, взаимной связи и форме вхождения элементов-примесей в минералах:

а) предлагается новый подход к оценке величин аналитической и геохимической дисперсий. В качестве меры методической дисперсии при оценке содержаний элементов по абсолютным почернениям линий рекомендуется использовать среднеквадратичные отклонения почерне-

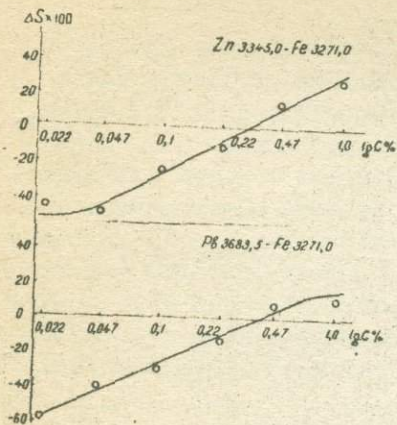


Рис.1. Аналитические градуировочные графики

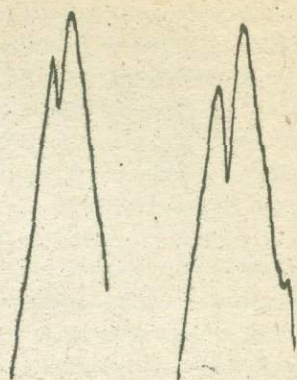


Рис.2. Регистрограммы линии РЬ I 2663,2 А

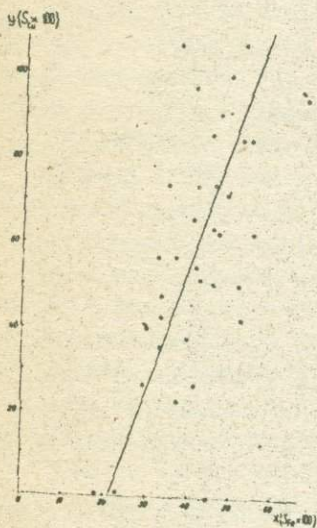


Рис.3. Корреляционная зависимость между содержаниями **Cu** и **Fe** в сфалерите.

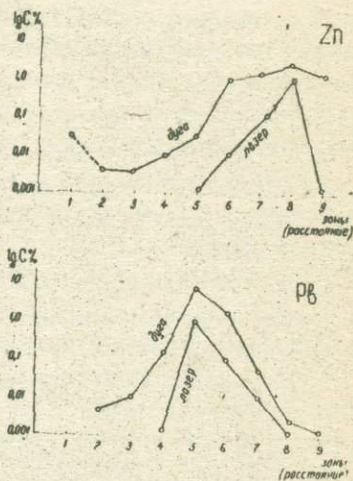


Рис.4. Зональное распределение **Zn** и **Pb** по данным обычного дугового и лазерного микроспектрального анализа.

ний линий элемента, входящего в формулу минерала и гомогенность распределения которого не вызывает сомнений. Значимость превышения геохимической дисперсии над методической определяется статистическим сопоставлением при помощи критерия Фишера дисперсии абсолютных почернений линий элементов-примесей и дисперсии абсолютных почернений линий элемента - основы минерала.

Установлена высокая значимость превышения дисперсии меди над дисперсией железа в пирите; меди и железа над цинком в сфалерите; меди, серебра и железа над свинцом в галените, что является убедительным доводом в пользу "механического" вхождения основной массы указанных примесей в минералы.

Распределение других примесей, как например, кадмия и марганца в сфалерите, отличается достаточной однородностью и может рассматриваться в качестве косвенного доказательства их изоморфного вхождения в минерал;

б) рассмотрение парных корреляционных зависимостей между содержаниями элементов-примесей в минералах позволило уточнить минеральную форму механических включений указанных элементов. Так, величина коэффициентов корреляции ($\Gamma_{S} = +0,67$ и $\Gamma_{AS} = 0,51$) между содержаниями меди и железа в сфалерите (рис.3) с 99% достоверной вероятностью подтверждает наличие положительной корреляционной зависимости между ними и является весомым доказательством в пользу халькопиритной формы микровключений Cu и Fe. В галените: $\Gamma_{Cu-Ag} = +0,94$, $\Gamma_{Cu-Fe} = +0,29$ и $\Gamma_{Fe-Ag} = +0,02$. Это доказывает в частности, что в изученном минерале механические включения меди носят в основном не халькопиритный характер, а имеют форму какого-то медно-серебряного соединения.

б. На примере решения технологической задачи по разработке методики получения продуктов возгона (пиротермической) отходов металлургического производства и изучения пространственного распределения элементов, конденсирующихся зонально на конденсатах вдоль вакуумной печи, проведено сопоставление эффективности микролазерного и обычного дугового метода спектрального анализа (рис.4).

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ
 В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ НА РЕНТГЕНО-ФЛУО-
 РЕСЦЕНТНОМ СПЕКТРОАНАЛИЗАТОРЕ VRA-2.

внедрение рентгено-флуоресцентного метода определения пороодообразующих элементов существенно по сравнению с химическим сокращает время анализа, что позволяет вести более широкие геохимические исследования, основанные на массовых анализах вещества.

Квантометры уже широко внедрены в практику силикатного анализа.

В данной работе показана возможность использования рентгено-флуоресцентного спектроанализатора VRA-2. применение этого прибора, благодаря его высокой стабильности, исключающей необходимость частого повтора эталонов, и высокой чувствительности, снижающей время экспозиции, не менее эффективно, чем квантометра.

Кроме того, последовательность определения элементов на VRA-2 дает возможность дифференцированного подхода к выбору оптимальных условий съемки. Так, для легких элементов (Na, Mg) мы использовали максимальную мощность рентгеновской трубки с хромовым анодом - 50 кв/30 ма, тогда как для других элементов была достаточна мощность 40 кв/20 ма.

При съемке Ti, Ca, K, Fe, Si - элементов с высокой контрастностью линий оказалось необязательным измерение фона. А чтобы уменьшить ошибки счета импульсов Mg и Na , потребовалось увеличение экспозиции до 40 и даже до 200 секунд.

Определяли в трех типах пород (базальтах, габброидах, гранитоидах) восемь пороодообразующих элементов ($Si, Al, Mg, K, Ca, Na,$

Ti, Fe). Пользовались эмпирическим методом калибровочных кривых, построенных по большому количеству измерений прессованных таблеток надежно химически проанализированных пород исследуемого состава и имеющихся всесоюзных стандартов. Чтобы избежать влияния как устойчивых изменений характеристик спектрометра (износа рентгеновской трубки, смещения напряжения), так и кратковременных помех (различная степень вакуума, расширение и сжатие кристаллов) применялась методика соотношения интенсивностей линий в анализируемом образце и опорном стандарте. Опорный стандарт - отполированная таблетка природного амфиболита для Si, Al, Mg, Fe, Ti и стекла для K, Ca, Na .

для K, Na был получен единый прямолинейный калибровочный график для всех исследуемых типов пород, для Si, Mg, Ca - единая кривая, имеющая различный наклон в различных интервалах концентраций, Ti и Fe дают различные графики для различных типов пород.

Наиболее сложной является калибровка Al , которая различна не только для исследуемых типов пород, но и различна внутри типов в зависимости от содержания в пробах кремнезема. Ошибки воспроизводимости и ошибки счета импульсов для различных элементов в зависимости от определяемых концентраций представлены на рис.1.

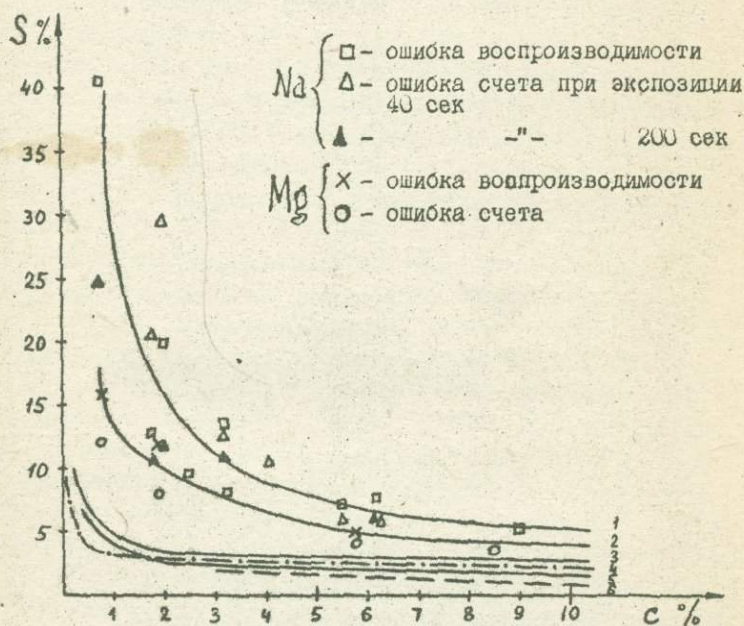


Рис.1. Зависимость относительного стандартного отклонения от концентрации определяемого компонента.
1 - Na_2O ; 2 - MgO ; 3 - K_2O ; 4 - TiO_2 ; 5 - CaO ; 6 - $Fe_{общ}$.

для определяемых содержаний SiO_2 относительная среднеквадратичная ошибка воспроизводимости составляет 1,5%, для Al_2O_3 - 2,2%.

Расхождения результатов параллельных определений, которыми служат две стороны "таблетки" пробы, укладываются в допустимые

пределы (Инструкция НСАМ ВИС, 1975 г.) для всех компонентов, за исключением Na_2O при концентрациях менее 2% и MgO - менее 0,5%. для окислов Al, K, Ca, Ti, Fe такие расхождения не превышают по - ловины допуска.

Производительность анализа на восемь элементов - 100 проб за 12 рабочих смен без учета времени подготовки излучателей.

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА БУФЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В УСЛОВИЯХ ВДУВАНИЯ ПРОБ В ДУГУ

При вдувании порошковых проб в дугу создаются идеальные условия воздействия буферных смесей на дуговую плазму в связи с тем, что концентрация буферирующего вещества не изменяется в течение всего времени горения дуги. Одновременное поступление в плазму дуги атомов определяемых элементов и буферирующих приводит к образованию однородной по составу плазмы на протяжении всего процесса испарения пробы. При этом температурный режим дуги, задаваемый буферными смесями, оказывает влияние как на условия возбуждения атомов элементов, так и на полноту испарения частиц пробы непосредственно в плазме разряда. Оба эти фактора являются одними из определяющих в формировании интенсивности спектральных линий элементов.

В данной работе изучается эффект воздействия элементов буферной смеси на интенсивность спектральных линий элементов (индия, галлия, таллия, ванадия, кобальта, никеля, железа, меди, висмута, германия, сурьмы, мышьяка, кадмия), введенных в различные матрицы (PbS , ZnO , Fe_2O_3 , порода). Рассматриваются с этой целью трехкомпонентные буферные смеси, в состав которых входят: углекислый натрий, окись кремния и угольный порошок.

Экспериментальная часть работы выполнена на спектрографе СТЭ-1 при испарении смесей проб с буфером в отношении 1:4 в аппаратуре УСА-5 с ленточным транспортером в дуге переменного тока (генераторы ДГ-1 и ДГ-2 при $I = 22a$, $V = 220$ в). Для распыления порошков, поступающих в дугу, применена высокочастотная искра от генератора ПС-39.

С привлечением математического планирования эксперимента на диаграммах состав-свойство выявлены общие тенденции в изменении интенсивности спектральных линий, температуры дуги и электрического давления в зависимости от соотношения компонентов трехкомпонентной буферной смеси. Матрица планирования приведена в таблице. В качестве функции отклика представлена одна из исследуемых характеристик - температура дуги.

Х) Планирование эксперимента на диаграммах состав-свойство выполнено Чемдэвой Т.А.

Таблица

Матрица планирования для {3, 4} - решетки
Функция отклика - температура дуги, T⁰K

№- буфера	План Содержание компонен- тов (%) в буфере			План В симплексных коорди- натах			Функция отклика -темпера- тура ду- ги, T ⁰ K
	Na ₂ CO ₃ x ₁	C x ₂	SiO ₂ x ₃	z ₁	z ₂	z ₃	
1	50	30	20	1	0	0	5512
2	10	90	0	0	1	0	5809
3	10	30	60	0	0	1	6083
4	30	60	10	1/2	1/2	0	5520
5	30	30	40	1/2	0	1/2	5766
6	10	60	30	0	1/2	1/2	5872
7	23,3	50	26,7	1/3	1/3	1/3	5738
8	30	45	25	1/2	1/4	1/4	5618
9	20	60	20	1/4	1/2	1/4	5695
10	20	45	35	1/4	1/4	1/2	5704

Коэффициенты полинома

β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	β_{123}	β_{123}
5512	5809	6083	-562	-126	-296	1712	3424	-7680

При замещении в буферной смеси углекислого натрия уголь-
ным порошком и окисью кремния для всех исследуемых элементов и
матриц в области планирования эксперимента {z₁, z₂, z₃} наблюдается
тенденция роста интенсивности спектральных линий, рис. 1, что на-
ходится в тесной связи с изменением температуры дуговой плазмы
для той же области симплекса, рис. 2. Однако при рассмотрении кра-
евых точек симплекса, соответствующих 100% содержанию SiO₂ и
угольного порошка, намечаются максимумы в интенсивности спектраль-
ных линий элементов, располагающиеся в области изменения темпе-
ратуры дуги от 5800⁰K до 6300⁰K в соответствии с увеличением

потенциала ионизации элементов от 6 эв до 9 эв.

Таким образом, при вдувании порошков в дугу буферными смесями различного состава возможно воздействовать на температуру дуги, изменяя ее в пределах 800–1000°K. При этом наибольший спектральный выход излучения наблюдается при температурах дуги 5800°K–6300°K. Для элементов с низкими потенциалами ионизации (6–7 эв) максимальная интенсивность линий получена при T=5800–5900°K, для состава буферной смеси, содержащей не более 10% углекислого натрия и 90% угольного порошка. При отсутствии углекислого натрия в буфере и замещении угольного порошка на окись кремния температура дуги повышается до 6000–6300°K, что влечет за собой резкое понижение интенсивности спектральных линий таких элементов как индий, галлий, ванадий и усиление интенсивности линий германия, сурьмы, висмута, мышьяка.

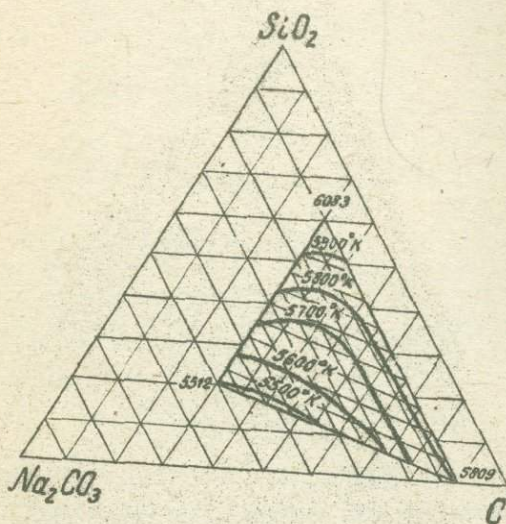


Рис. 2.

Изолинии температур симплекс-решетчатого плана для состава буферных смесей: Na_2CO_3 , SiO_2 , C (угольный порошок) и матрицы - PbS.

ПОЛНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЛЬФРАМИТОВ.

В спектральном анализе минералов вольфрамит занимает особое место, как один из сложнейших и интереснейших объектов исследования. При спектрально-аналитическом определении примесей в вольфрамитах возникают трудности, связанные с чрезвычайной многолинейчатостью спектра вольфрамита, что приводит к частым наложениям на аналитические линии многих элементов, а также является причиной очень высокого фона на спектрограммах. Большие сложности вызывает и поведение вольфрамита в процессе испарения из кратера графитового электрода.

Полный химический анализ вольфрамитов трудоемок, требует больших навесок минерала и не всегда удовлетворяет геохимическим задачам по пределам обнаружения элементов-примесей. Нами предлагаются экспрессные количественные спектральные методы определения железистости вольфрамитов и их анализа на редкие, редкоземельные и породообразующие элементы (Nb , Ta , Sc , Y , La , Si , Mg , Ca , Ti , Al).

1. Определение железистости вольфрамитов. Метод позволяет определять состав вольфрамита из навески 5-10 мг в интервале значений 5-99% $MnWO_4$. В основе метода лежит принцип взаимного стандарта. Условия анализа, Спектрограф ИСП-30, ширина щели 15 мк, источник возбуждения - генератор ДГ-2 в сочетании с автоматом для дувания руд УСА-5, сила тока 20 а, экспозиция 30 сек. 5 мг пробы (этало-на) растирают со 100 мг угольного порошка. В качестве эталонов использован набор вольфрамитов, проанализированных химическим методом в различных лабораториях. Аналитические линии Mn I 304,457 нм, Fe I 301,898 нм, Fe I 309,997 нм, Fe I 302,049 нм. Градуировочные графики строятся в координатах $\Delta S - \lg \frac{С_{пробы}}{С_{станд.}}$. Воспроизводимость метода характеризуется среднеквадратичной ошибкой $\pm 1-2\%$ $MnWO_4$. Систематическая ошибка незначима.

2. Определение редких и редкоземельных элементов Nb , Ta , Sc , La , Y

При составлении физических и химических данных основных элементов вольфрамита и подлежащих определению микропримесей можно заметить, что W , Nb и Ta наиболее труднолетуча, склонны к образованию карбидов и близки между собой по потенциалам ионизации, т.е. их поведение в процессе испарения и возбуждения должно быть сходным. Исходя из этого, в качестве внутреннего стандарта для ниобия и тантала был выбран вольфрам. Группа редкоземельных элементов бо-

лее легколетуча и легковозбудима, для этих элементов в качестве внутреннего стандарта был выбран европий.

При рассмотрении кривых испарения этих элементов видно, что экспозицию целесообразно разделить на две части - "легколетучую" часть использовать для определения редкоземельных элементов, а "труднолетучую" для определения ниобия и тантала. В качестве буфера была выбрана смесь углекислого стронция и угольного порошка, смешанных в отношении 1:1.

Условия анализа. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 шт/мм, щель 15 мк, трехлинзовая система освещения, источник возбуждения ДГ-2, сила тока 16 а. Полная экспозиция 8 мин - легколетучая часть 4.5 мин (для Y, Sc, La), труднолетучая часть 3.5 мин (для Nb и Ta). Эталоны готовятся на основе природных вольфрамитов; определяемые элементы вводятся в виде окислов.

Чувствительность метода характеризуется следующими величинами пределов обнаружения: Nb - 0.001%, Ta - 0.02%, Sc < 0.001%, Y < 0.001%, La - 0.005%. Стандартная относительная ошибка определения 10-15% в зависимости от элемента и содержания его.

3. Определение пороодообразующих элементов Si, Al, Mg, Ca, Ti. Содержание этих элементов в вольфрамитах (0.01%-0.001%) лежит на пределе возможностей химического анализа. Для спектрального анализа это обычные содержания.

Условия анализа. Спектрограф ДФС-8 с решеткой 600 шт/мм, щель 20 мк, трехлинзовая система освещения, источник возбуждения - ДГ-2, сила тока 16 а, экспозиция 90 сек. Проба смешивается в соотношении 1:1 с буфером, состоящим из углекислого стронция и угольного порошка. Внутренний стандарт - никель.

Чувствительность метода характеризуется следующими величинами пределов обнаружения: SiO₂ - 0.01%, TiO₂ - 0.003%, MgO - 0.01%, CaO - 0.04%, Al₂O₃ - 0.001%.

Стандартная относительная ошибка воспроизводимости составляет 10-20% в зависимости от содержания элемента.

Для полного анализа вольфрамитов необходима навеска 70-100 мг.

Спектральное определение молибдена, марганца и бора
в питательных растворах

Нашей целью было разработать методику количественного спектрального определения **Mo, Mn, B** в питательных растворах, с помощью которой можно было бы изучать динамику суточного изменения их содержания. Поэтому для достижения большей точности определений была разработана методика с применением элемента сравнения в качестве внутреннего стандарта.

Определения проводились в сухих остатках питательных растворов. Общая минерализация питательного раствора по рецепту Г.С.Давтяна, используемая в наших гидропонических установках, составляет около 1,6-2,5 г/л.

Выпаренные до состояния сухого остатка 100 мл. питательного раствора до и после их использования растениями доводились до одинакового веса (250 мг) смесью солей, составляющих макрооснову сухих остатков. Это дало нам возможность проводить расчеты сразу на содержание элемента в растворе (а не в сухом остатке) и, что также очень важно, нивелировать влияние макроосновы на почернение линий микроэлементов в спектре.

Образцы испарялись в дуге переменного тока при силе тока 15 а. Спектрограф - ИСП-28. Ширина щели 12 мк, диафрагмы - 1,2 мм. Элементом сравнения являлся никель: кривые испарений во времени исследуемых элементов и элемента сравнения оказались примерно одинаковыми. Величина навески единичного образца составляла 15 мг. К нему добавлялось 5 мг сернокислого никеля и 10 мг угольного порошка для стабилизации процесса испарения и в качестве буфера. Полученная смесь набивалась в отверстие угольного электрода глубиной 3,5 мм и диаметром 4 мм. Верхним электродом также служил угольный электрод, сточенный на конус.

Табл. I

элемент	длина волны А	потенц. возбужд.	внутр. станд.	длина волны	потенц. возб.
Mn	2801,08	4,43	Ni	2821,0	4,42
Mo	3132,59	3,96	Ni	3150,47	4,27
B	2496,7	4,96	Ni	2510,87	6,61

В табл. I приведены длины волн и величины потенциалов возбуждения линий анализируемых элементов и элемента сравнения.

Графики для определения концентраций строились в координатах: $\lg I$ исследуемая линия - концентрация (мг/л).
 $\lg I$ линия сравнения

Вместо логарифма концентрации, как обычно принято, мы определяли прямо концентрацию, поскольку использовали логарифмическую бумагу.

Переход от абсолютных почернений к логарифмам интенсивностей совершался по характеристической кривой, построенной с помощью девятиступенчатого ослабителя. Перед щелью помещался трехступенчатый ослабитель, позволяющий пользоваться наиболее удобными почернениями линий.

В табл. 2 приведены сравнительные данные содержаний микроэлементов, вводимых в раствор (первая графа) и полученных нами до и после использования этих растворов растениями.

Табл. 2

варианты опытов	содержание микроэлементов (в мг/л)		
	Mo	B	Mn
исходный раствор (расчетные данные)	0,042	0,36	0,36
наши данные: исходный раствор	0,036	0,34	0,42
через 1 день после использования	0,018	0,39	0,15
через 2 дня после использования	0,020	0,37	0,16

Исследуемые элементы вводятся в питательный раствор в виде соединений и в количестве: молибденовокислый аммоний - 0,1 мг/л, борная кислота - 2 мг/л, марганец сернокислый - 1 мг/л.

Из таблицы 2 видно, что наши данные для исходного раствора показывают удовлетворительную правильность результатов при сравнении с расчетными (первая графа), а это позволяет нам уловить изменения в содержании исследуемых микроэлементов через 1 и 2 дня после их использования растениями.

Р.С.Эминян, Г.М.Мкртчян
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ
ВОД "САЯТ-НОВА" И "ЗИРАК" МЕТОДОМ ЭМИССИОННОГО
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В настоящей работе ставилась задача спектрографического исследования количественного содержания ряда микроэлементов, выявления взаимосвязи их со степенью минерализации вод и дача их общей характеристики.

Данные, имеющиеся в литературе по изучению микроэlementного состава вышеуказанных вод недостаточны.

Нами детально проанализированы воды из 4-х скважин "Саят-Нова" (скв. I3/64, I4/64, I6/64, I7/64) и минеральные воды "Зирак".

При исследованиях применялись методики приближенно-количественного и количественного спектрального анализа.

Химический состав минеральных вод изучен в сухих остатках, подготовленных по методике И.Ю.Соколова, Ю.Д.Медведева и А.А.Бродского [1].

Предварительные анализы проводились на спектрографе ИСП-28, по методике М.М.Клера [2], усовершенствованной в отношении повышения чувствительности [3, 4] и воспроизводимости [5]. Спектрограммы получены на мозаичной фотопластинке: спектральной типа II и инфра 720.

Результаты определения каждого микроэлемента - это среднее арифметическое из 10 параллельных анализов.

В исследуемых водах установлен большой набор микроэлементов, содержание которых достигает следующих величин:

SiO_2 от 12.17 до 50.53 мг/л; MgO от 0.22 до 0.50 мг/л; Fe от 0.73 до 4.05 мг/л; MnO от 0.56 до 2.02 мг/л; CaO от 0.01 до 0.07 мг/л; S_2O_3 от 0.73 до 30.44 мг/л; Ca от 0.12 до 0.24 мг/л; Li от 0.12 до 1.10 мг/л; B от 1.29 до 67.38 мг/л.

Титан не содержится только в водах "Зирак", а в остальных водах содержится в виде следов. Следы никеля обнаружены в скважинах "Саят-Нова" I3/64, I6/64 и "Зирак", следы молибдена - в скважинах I3/64 и "Зирак".

Распределение найденных микроэлементов и их взаимосвязь со степенью минерализации представлены в виде графиков (рис. I, 2).

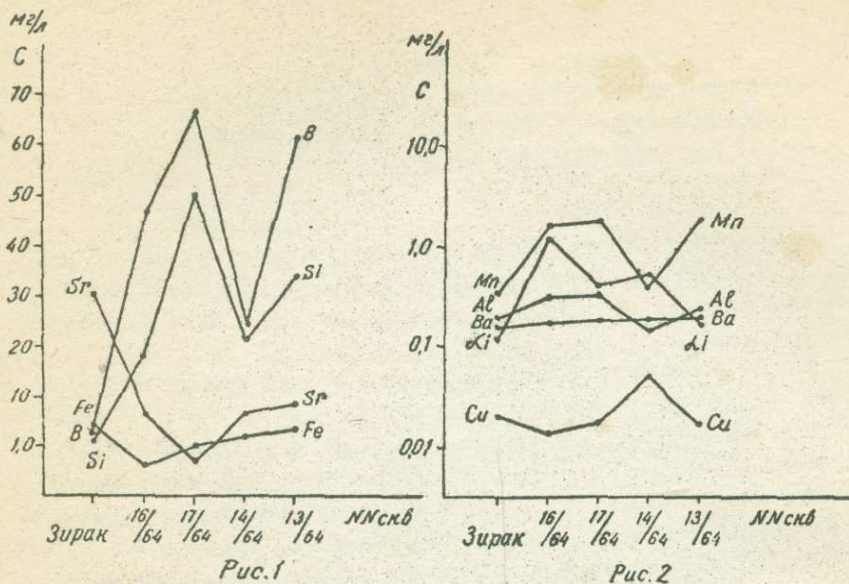


Рис. 1, 2, распределение *Si, B, Fe, Sr* и *Cu, Li, Ba, Al, Mn* в водах "Саят-Нова", "Зирак" и зависимость их содержания от общей минерализации. По оси абсцисс скважины расположены в порядке возрастания минерализации.

Из приведенных кривых видно, что содержание алюминия и кремния максимальны в скважине "Саят-Нова" 17/64, марганца и бора-скв. 13/64, лития в скв. 16/64, меди и бария в скв. 14/64, железа и стронция в скважине "Зирак".

В наименьшем количестве *Si, Mn, Ba, B* и *Li* содержатся в скважинах "Зирак", "Саят-Нова" 14/64, *Fe* и *Cu* 16/64. *Sr* 17/64.

Продолжая исследования, мы задались целью оценить содержание в водах элементов *Ni, Ti, Mo*, обнаруженных нами в виде следов, и при возможности выявить новые ранее неустановленные химические элементы.

Для дальнейшего повышения чувствительности анализа за счет ослабления сплошного фона спектра и устранения взаимного наложения аналитических линий использован дифракционный спектрограф ДФС-13, с решеткой 600 штр/мм. и специальные интегрально-дифференциальные диафрагмы (шторки), устанавливаемые перед щелью спектрографа и перемещаемые в процессе съемки спектров [6]. Такие шторки (рис. 3) регистрируют как эмиссию за различные периоды

излучения, так и суммарные спектры проб и позволяют выбирать для анализа спектр с оптимальным соотношением интенсивности аналитической линии и фона.

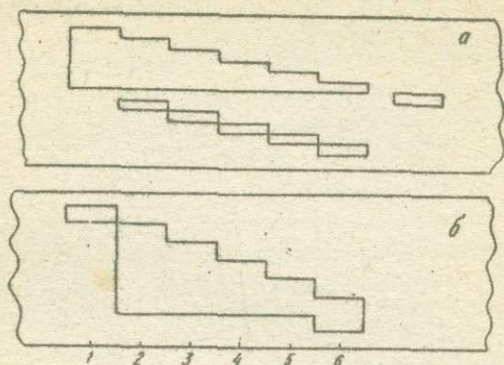


Рис.3 Экспериментальная интегрально-дифференциальная (а) и аналитическая интегральная (б) шторки. Через вырез 1 шторки "б" фотографируется реперный спектр железа, через вырезы 2-6 спектр пробы; нижняя часть выреза 6-го служит для контроля полноты испарения элементов.

На фотопластинке типа 2 регистрировался интервал спектра с длиной волны $2600-3600 \text{ \AA}$ и изучались аналитические линии элементов, находящихся в этой области.

Надежно установлено и количественно оценено содержание Ti , Ma , Zn , Pb , Ag , Co , Ni . Установлено также наличие германия.

Обобщая вышеизложенное следует отметить, что применение спектрографа с большой дисперсией (ДФС-13) в сочетании со специальными приемами регистрации спектра позволило повысить чувствительность спектрального анализа и установить в минеральных водах "Саят-Нова" и "Зирак", а также в водах здравницы "Джермук" [7], наличие широкой гаммы микроэлементов и количественно оценить их содержание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методическое руководство по определению микроэлементов в природных водах при поисках рудных месторождений.

Госгеолтехиздат Москва 1961

2. Клер М.М.

Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья.

Госгеолтехиздат, 1959

3. Мкртчян Г.М. Мартиросян М.Я.
О возможности повышения чувствительности полного спектрального анализа минеральных веществ при использовании спектрографа средней дисперсии.
Изв. АН Арм.ССР, Науки о Земле 1967г. I-2
4. Мкртчян Г.М. Эминян Р.С.
Методика повышения чувствительности спектрального определения микроэлементного состава минеральных вод.
Сборник научных трудов НИИ Киф МЗ Арм.ССР
выпуск XII Ереван 1969г.
5. Мкртчян Г.М. Мартиросян М.Я.
К вопросу о точном воспроизведении условий и повышении правильности полного спектрального анализа геологических материалов.
Тез. док. первой науч. тех. конференции ^{№2} "Стандартизации, унификации и стандартизации методов спектрального анализа" Тбилиси 1966
6. Карапетян А.И., Мкртчян Г.М., Мелконян Р.Л., Гуимджян О.Л., Паланджян С.А.
К вопросу германиености магнетитов различного происхождения.
Изв. АН Арм.ССР Науки о земле, т.19, №6, 1966
7. Эминян Р.С. Мкртчян Г.М.
Изучение макро и микроэлементного состава минеральной воды "Джермук" методом эмиссионного спектрального анализа.
Тез. док. научной конференции посвященной 10-летию организации филиала института на курорте Джермук.
(12-13 октября 1975г.) Ереван

К ПРИМЕНЕНИЮ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД АРМЯНСКОЙ ССР.

/ г.Ереван, НИИ курортологии и физиотерапии/

1. При оценке ионного состава подземных минеральных вод серьезное внимание уделяется изучению микроэлементов, которые определяют важные специфические особенности вод: их питьевые качества, лечебные свойства, промышленную ценность.

2. В настоящее время среди методов исследований микроэлементного состава подземных минеральных вод /весовой, колориметрический, полярографический и др./ широко используется оптический эмиссионный анализ и, в частности, приближенно-количественный метод М.М. Клера, основанный на ступенчатом ослаблении интенсивности спектральных линий на три порядка и позволяющий наиболее просто определять большое число элементов в широком диапазоне концентраций. Указанный метод применяется нами при работе на кварцевом спектрографе средней дисперсии /ИСП-28/ с учетом усовершенствований по повышению чувствительности /1,2/ и воспроизводимости /2,3/ метода. В качестве контрольного образца используется стандарт ИНИСГО / №55-а шамотовая пробка/. Спектр регистрируется на двух пластинках: СП-тип II и ИНФРА-720. Для каждой пластинки вводится по указанному стандарту поправка на временной фактор.

3. Эффективность применения спектрального анализа рассматривается на примере изучения микроэлементного состава наиболее распространенных для Армении $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$, $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$, Cl-Na типов подземных минеральных вод, на базе которых работают известные курорты Арзни, Анкаван, бальнеолечебница Азатаван, а также заводы розлива минеральных вод Арзни, Анкаван, Дичи, Камо.

Предварительно произведено концентрирование микроэлементов путем выпаривания воды с серной кислотой до образования сухого остатка. Однако, как свидетельствует практика работ, в каждом конкретном случае следует прибегать к наиболее удобному и эффективному способу обработки проб воды.

4. По данным проведенных исследований для подземных минеральных вод рассматриваемых гидрохимических типов установлен вполне определенный набор микроэлементов /см.табл./

Элементы	ТИПЫ ВОД		
	Анкаван, Норабер Улашик, Урут, Караундж	Арзни, Анкаван, Орбатех, Кара- шамб, Двин	Азатаван
Кремний	12,72-41,00	3,90-12,54	11,35
Бор	2,64-14,06	1,07-101,70	85,10
Железо	0,35-13,56	0,32-8,00	3,55
Марганец	0,43-1,98	0,10-1,26	0,27
Алюминий	0,47-1,70	0,47-7,46	4,61
Стронций	0,55-1,23	0,53-6,10	6,38
Литий	0,20-1,07	0,99-17,29	17,37
Барий	0,31-0,55	-	-
Медь	0,03-0,21	0,02-0,81	0,74
Мышьяк	-	-	2,30

Содержания элементов в таблице приведены в миллиграммах на 1 литр воды. Кроме того, в незначительных количествах в водах определены молибден, кобальт, рубидий, титан, никель.

5. Для исследуемых типов вод выявлены некоторые характерные геохимические зависимости, которые выражаются: а/ в прямой связи между концентрацией бора, стронция, лития, рубидия, бария и величиной общей минерализации вод, б/ в росте концентрации лития и бора с повышением содержания в растворе натрия+калия, в/ в уменьшении содержания бора с ростом концентрации ионов кальция и т.д.

6. Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными химико-аналитической лаборатории НИИ курортологии и физиотерапии, а также с материалами других исследователей /4/.

Литература

1. Мкртчян Г.М., Мартirosян М.Я. О возможности повышения чувствительности полного спектрального анализа минеральных ве-

ществ при использовании спектрографа средней дисперсии. Известия АН Арм.ССР, серия Науки о Земле, № 1-2, 1967

2. Мкртчян Г.М. Повышение эффективности спектрального анализа геологических исследований. Автореферат кандидатской диссертации. М. 1970.

3. Мкртчян Г.М., Мартиросян М.Я. К вопросу о точном воспроизведении условий и повышении правильности полного спектрального анализа геологических материалов. В сб. тезисов докладов Первой научно-технической конференции по Эталонированию, Унифицированию и Стандартизации методов спектрального анализа. Тбилиси, 1966.

4. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М. 1973.

П.Г.Межлумян, Р.С.Эмимян, Г.М.Икртчян

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНОБМЕННЫХ СМОЛ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Спектральное определение микроэлементов в минеральных водах может производиться как непосредственно из раствора, так и после предварительного концентрирования их различными методами: получение сухого остатка, соосаждение с гидроксидом алюминия или с сульфидом кадмия, электролизом, а также адсорбцией различными ионитами.

В настоящем сообщении приводятся результаты методических исследований эффективности применения в качестве сорбента ионообменной смолы КУ-2 в динамическом варианте для углекислых гидрокарбонатных вод Арм.ССР.

Выбраны оптимальные условия и установлены элементы, для которых наблюдается наибольший эффект концентрирования.

Обсуждаются полученные результаты и даны практические рекомендации.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО
СПЕКТРОФОТОМЕТРА - 306 С ГРАФИТОВЫМ АТОМИЗАТОРОМ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ПРОДУКТАХ ПИЩЕВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

Определение следовых содержаний химических элементов в жидких органических и неорганических материалах с пределом обнаружения концентрации до 10^{-12} г. является основным преимуществом пламенной и беспламенной атомно-абсорбционной (АА) спектроскопии.

В настоящее время успешное решение народнохозяйственных задач повышения качества выпускаемой продукции приобретает актуальность и для предприятий пищевой промышленности, например, в коньячном и винодельческом производстве. Необходимо отметить, что для этих производств важное значение имеет и систематическое улучшение способов аналитического контроля с внедрением новых высокочувствительных методов анализа.

Из способов контроля чистоты продуктов и полупродуктов для вышеуказанных производств нами выбрана атомно-абсорбционная методика анализа на спектрофотометре модели 306 Перкин-Элмер в источнике пламени пропан-воздух и с нагреваемым графитовым атомизатором.

При помощи пламенного варианта определения концентрации железа сравнивались результаты анализа водного и спиртного растворов. По этим данным была установлена полная сходимость графиков калибровочных кривых для стандартов.

Исходные стандарты на спиртной основе были приготовлены в интервале концентраций 0,05-0,5 мкг/мл *Cu* и *Sn* и соответственно 0,02-0,2 мкг/мл для *Fe*. Анализируемые спирты разбавлялись бидистиллированной водой от 0 + 100 раз для *Fe* и *Cu*. Оценка содержания примесей некоторых элементов в воде различной степени очистки - обессоливания приведена в таблице 2.

В процессе проведения анализа в графитовую кювету атомизатора вносили 20 или 50 мкл исследуемых спиртных растворов и водных эталонов.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЙ ПРИМЕСЕЙ В ВОДЕ

Таблица 1

Проба	Определяемый элемент, %			
	Fe 10 ⁵	Mg 10 ⁴	Ca 10 ⁴	Al 10 ⁵
Деионизированная вода	1,8	1,0	0,8	1,2
0,8 мегом·см	1,3	0,2	0,7	1,0
1,2 мегом·см	1,0	0,06	0,4	0,9
2,0 мегом·см	0,8	0,04	0,2	0,8
4,0 мегом·см	0,5	0,02	0,15	0,6
18 мегом·см	0,2	0,007	0,05	0,18
21 мегом·см	0,1	0,006	0,03	0,001

Таблица 2

ДАНЫЕ ПО СОДЕРЖАНИЮ НЕКОТОРЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ

№	Анализируемый объект	Содержание микропримесей, %					
		Железо		Медь		Олово	
		мкг/мл	А	мкг/мл	А	мкг/мл	А
Стандартные растворы							
	I	0,02	0,198	0,05	0,176	0,05	0,054
	II	0,04	0,392	0,1	0,278	0,1	0,117
	III	0,08	0,542	0,2	0,608	0,2	0,168
	IV	0,16	0,862	0,4	0,925	0,33	0,217
Коньячный спирт							
	№	0,56	0,252*	13,3	0,743*	0,034	0,040
	№	0,125	0,390	3,85	0,481	0,034	0,041
	№	0,38	0,827	3,45	0,451	0,016	0,019
	№	2,2	0,647	3,1	0,418	0,023	0,027

* - данные по абсорбции относятся к разбавленным пробам

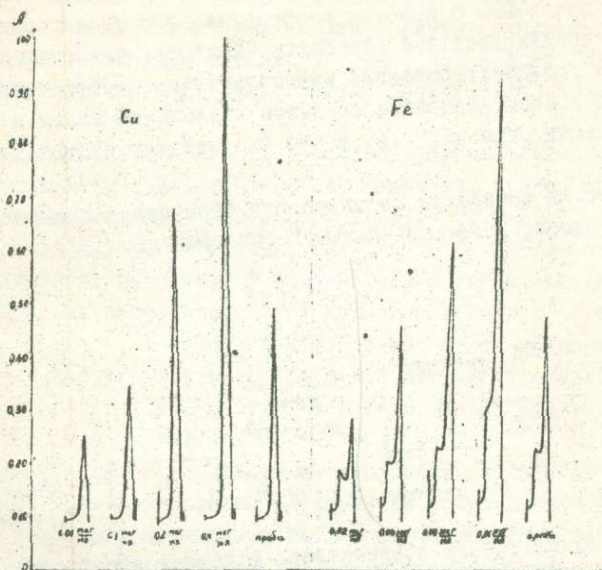


Рис. I Регистрограмма определения меди и железа в коньячном спирте.

Предлагаемым методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии было изучено распределение примесей *Cu, Fe, Sn, Pb* в коньячных спиртах различного характера передела, а также проведены арбитражные анализы для оценки качества продукта.

К МЕТОДИКЕ ПОДГОТОВКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

При спектральном анализе биологических материалов большее значение по сравнению с пробами неорганического происхождения приобретает предварительная обработка образцов, заключающаяся в обогащении /концентрировании/ микроэлементов. В простейшем случае такое концентрирование сводится к удалению влаги и органической части образца, т.е. к его высушиванию и последующему озолению.

Термическая обработка органических образцов - сложный и длительный процесс, требующий большой осторожности /1/.



На рис. схематически представлены основные этапы термической обработки: А - влага, В - органика, С - неорганика.

В связи с тем, что спектральному анализу подвергается не сам исследуемый объект, а продукт его термической обработки (зола), все погрешности этой обработки отражаются на результатах анализа и истинная (биохимическая) закономерность распределения микроэлементов может оказаться затухавшей ложными закономерностями, обусловленными методическими ошибками.

Дисперсионный анализ источников погрешностей показал, что общая ошибка анализа определяется в основном ошибкой озоления: коэффициент вариации спектрального анализа - 19.1%, а коэффициент вариации озоления - 35.4% /2/. Исследованиями установлено, что погрешности термической обработки обусловлены в основном загрязнениями, вносимыми из окружающей среды, частичными или полными потерями легко испаряющихся или находящихся в легко-летучих формах соединений (галлоидных или металлоорганических

ких) микроэлементов, а также зависимостью концентрации химических элементов в золе от степени озоления и могут носить как случайный, так и систематический характер.

Загрязнения по возможности нами устраняются использованием платиновых или кварцевых тиглей, прикрываемых кварцевыми стеклами, применением муфельных печей, выложенных внутри кварцем и критическим подходом к выбору инструментов при отборе проб.

Для предотвращения потерь легко-летучих элементов (мышьяк) ртуть, кадмий и т.д.) образцы не озоляются, а лишь обугливаются при соответственно низкой температуре ($200-250^{\circ}\text{C}$). Некоторое ограничение потерь элементов, находящихся в легко-летучей форме соединения, например, в виде металлобелковых комплексов, можно достичь разрушением этих комплексов, путем перевода элементов в окислы, являющиеся как правило более труднолетучими. Последнее достигается приоткрыванием дверцы муфельной печи в процессе озоления для доступа большого количества воздуха и использованием окислителей.

При полном спектральном анализе золы для обеспечения максимальной чувствительности определения большинства микроэлементов возникает необходимость выбора оптимальных условий озоления. С этой точки зрения длительность и температура озоления оказывают на ряд элементов двойное влияние: с одной стороны их увеличение полнее удаляет органику и повышает степень обогащения элементов, а с другой — приводит к улетучиванию самих элементов и уменьшению их концентрации.

Для выяснения индивидуального влияния температуры и длительности озоления на отдельные элементы, а также в целом на все элементы, проведен эксперимент. Образцы крови, печени и желчи крыс и собак подготовлены в относительно достаточном количестве, усреднены, помещены в отдельные кварцевые тигли и озолены при вариациях температуры (кровь и желчь $450^{\circ}-500^{\circ}\text{C}$, печень $400-450^{\circ}\text{C}$) и длительности озоления (от 2х до 38 часов).

На спектральный анализ отвечивались равные навески полученных зол и по интенсивности аналитических линий оценивалось процентное содержание элемента. Для возможного построения сопоставляемых графиков полученные содержания элементов выражались в относительных единицах по отношению к максимальной в данной серии измерений концентрации.

Полученные результаты позволили установить для определенных температур время озоления, необходимое для получения статистического максимума интенсивности спектральных линий основных микроэлементов.

Проведение озоления по оптимальному времени значительно упрощает этот процесс по сравнению с общепринятым методом озоления до постоянного веса.

Опыт показывает, что в эксперименте по выбору оптимального времени озоления каждое фиксируемое положение необходимо характеризовать 2-3 мя параллельными пробами, анализируя спектрально каждый вариант из 2-х параллельных, для исключения случайных погрешностей. Необходимо при этом учитывать неодинаковость нагрева муфеля в центральной и периферийной частях, используя принцип рандомизации при размещении тиглей в муфеле. Исследование проводить на более доступном биологическом объекте, идентичном по составу анализируемому, например, вместо печени крысы использовать печень крупного рогатого скота.

Эксперименты по выбору оптимальных условий озоления необходимо продолжить, используя предлагаемую методику и принимая к сведению полученные результаты.

Л и т е р а т у р а

1. С.И.Дорфман, С.А.Шипицын, Количественное определение некоторых металлов в головном мозгу человека. Ж. Биохимия, т.20, вып.2, 1955.
2. Р.С.Эминян, Г.М.Мкртчян. К некоторым вопросам спектрального анализа биохимических материалов. Материалы IX научной сессии институтов Курортология и физиотерапии закавказских республик, вып.10, 1966.

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ДРЕВНЕГО МЕТАЛЛА АРМЕНИИ

При исследовании археологического материала применяется целый ряд естественно-научных методов, среди которых спектральный анализ по достоинству занимает одно из ведущих мест. Этим методом, в частности, анализируются такие археологические материалы как камень, стекло и различные цветные металлы. Особенно широкое применение он получил при исследовании древнего металла, найденного в памятниках различных исторических эпох. Роль металла и металлических изделий в хозяйственной жизни древних обществ непомерно велика и поэтому не случайно, что вопросам металлургии и металлообработки в археологической науке придается такое огромное значение.

С помощью спектрального анализа удастся проследить динамику развития различных сплавов, определить уровень развития технологии металлургии на каждом конкретном историческом этапе, проследить пути миграции металла из одного географического региона в другие и на этом основании получить достоверные данные о торгово-экономических связях древних обществ и т.д.

Для решения этих и ряда других вопросов институт археологии и этнографии АН Арм.ССР, следуя примеру других лабораторий (Москва, Ленинград, Тбилиси, Баку и ряд зарубежных археологических центров), стал применять методику приближенного количественного спектрального анализа, разработанную Ш.М.Клером. Данный метод пока что является самым удобным и подходящим для анализа древнего металла, т.к. при этом требуется очень маленькая навеска пробы (5-10 мг), при отборе которой металлические изделия не подвергаются сколько-нибудь серьезной порче. Кроме того, следует учесть скорость и дешевизну анализа, при котором мы получаем данные о концентрации почти всех элементов, входящих в состав анализируемого объекта.

Применяя этот метод эмиссионного спектрального анализа для исследования археологического металла, нам удалось выяснить целый ряд вопросов, связанных с древнейшей металлургией Армении, которые до последнего времени представлялись весьма туманно. Производя массовый анализ всех, или почти всех предметов на медной основе, удалось установить, что на протяжении IY и III тыс. лет до н.э. в Армении употреблялась мышьяковистая бронза, но с рубежа

III тыс. до н.э. начинается эпизодическое появление оловянистой бронзы, которая с течением времени становится доминирующей. Спектральный анализ и статистическая обработка полученных результатов выявили и другую, весьма любопытную закономерность, которая выражалась в том, что уже в первой половине II тыс. до н.э. наряду с двухкомпонентными сплавами на медной основе ($Cu + As$ или $Cu + Sn$) довольно широкое применение начинают получать и многокомпонентные сплавы ($Cu + As + Sn$, $Cu + As + Pb$, $Cu + Sn + Pb$, $Cu + As + Sb$); в дальнейшем (со второй половины II тыс. до н.э.) рецептура этих сплавов продолжает расширяться и принимать всеобщий характер.

Появление новых элементов (Sn, Pb, Sb) не означает вытеснение более архаичного компонента — мышьяка. Анализы показывают, что он продолжает еще долгое время совместно с новыми рецептами оставаться в употреблении у древних металлургов-ремесленников.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА МЕТОДОМ ЭМИССИОННОГО
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Настоящая работа проводилась с целью изучения поведения негазообразных микропримесей в ходе реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза - СВС [1], а также для установления микропримесного состава СВС-продуктов.

Исследования велись с использованием в качестве аналитического метода эмиссионного спектрального анализа с испарением пробы из канала угольного электрода дуги переменного тока на дифракционном спектрографе ДЭС-13, необходимость большой дисперсии и высокого разрешения которого обусловлена многолинейчатостью основных спектров элементов изучавшихся систем (Mo, Ti, Zn, Ni, Nb, Ta). Оценка содержаний производилась по методу ослабления спектральных линий на три порядка [2,3]. С целью повышения точности (воспроизводимости) метода, помимо аналитических линий элементов-примесей замерялись линии элемента-основы. В качестве аналитического критерия использовалась относительная интенсивность (разность числа ступеней) линий определяемых элементов и линий основ. Для обеспечения надежности и достоверности интерпретации спектрограмм изучались также спектры специально подобранных особо чистых реактивов указанных основных элементов. Использовались фотопластинки типа ЭС, чувствительность Ю, спектральные углы ЮСЧ. Предварительные методологические исследования позволили выбрать оптимальные режимы возбуждения и длительность экспозиции спектров, установить круг элементов-примесей, характерных для каждой из исследуемых систем, подобрать аналитические линии, свободные от наложения спектральных линий элементов основ.

В качестве объектов исследования были выбраны карбиды, бориды и силициды переходных металлов, полученные методом СВС по известной методике [4]. Поскольку метод синтеза основан на использовании тандема экзотермического взаимодействия исходных веществ развивающиеся температуры порядка 2000-3700°K [5], то можно ожидать, что в ходе реакции происходит уменьшение содержания примесей, находящихся в исходных материалах. С целью

установления этого факта проводился сравнительный анализ содержания микропримесей в шихте и соответствующем продукте реакции.

Исследования показали, что во всех изученных системах в той или иной степени имеет место очистка по элементам-примесям, обладающим высокими значениями упругости паров [6] — $Mg, Ca, Mn, Cu, Sb, Sn, Pb$. Кроме того, наблюдается возрастание степени очистки от указанных примесей по мере роста температур горения, другими словами, основным фактором, определяющим поведение примесей в ходе синтеза, является экзотермика данной реакции.

Однако следует отметить, что и в системах, имеющих близкие температуры горения, поведение примесей зачастую не идентично. Очевидно, что высокая температура реакции является необходимым, но не всегда достаточным условием высокой степени очистки. Здесь, по-видимому, сказывается значение химических реакций и химической формы соединения как фактора, влияющего на возгонку тех или иных примесей. Разница в их поведении возникает как следствие в летучести и термоустойчивости образующихся соединений.

На наблюдаемый эффект очистки влияют также такие параметры синтеза как плотность образца, его диаметр, реакционная масса. На рис. 1 показана зависимость содержания Sb и Ca в силициде титана Ti_2Si_3 от относительной плотности образца, а на рис. 2 — зависимость содержания Mg в том же продукте от диаметра таблетки.

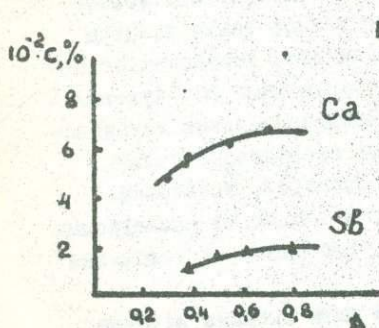


Рис. 1

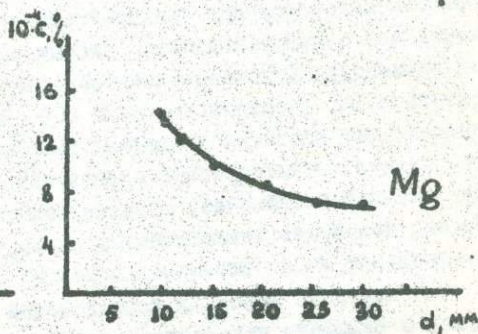


Рис. 2

Из рис. 1 видно, что наиболее значительная очистка системы от Sb и Ca приходится на $\Delta = 0,30-0,35$ (насыпная плотность). По мере увеличения плотности образца содержание этих примесей в продукте увеличивается, что можно объяснить затруднением ультрачистывания из сильно спрессованного образца.

Из рис. 2 видно, что при увеличении диаметра таблетки от 5 до 30 мм содержание Mg в продукте уменьшается из-за возрастания температур реакции, дальнейшее же увеличение диаметра от 30 до 200 мм практически не сказывается на содержании Mg , так как здесь имеет место адиабатическое насыщение.

Изучалось также перераспределение примесей по образцу в ходе реакции. Оказалось, что во время синтеза имеет место миграция примесей из центра образца к периферии.

Из проведенных исследований следует, что в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе происходит очистка от некоторых негазообразных микропримесей, что обеспечивает получение целевых продуктов высокой чистоты.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская. Авт. свидет. № 25522, 1967.
2. М.М. Клер. Приближенно-количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении интенсивности спектральных линий. Госгеолтехиздат, М., 1959.
3. Г.М. Мкртчян, М.Я. Мартиросян. Известия АН Арм.ССР. Науки о Земле № 1-2, 1967.
4. А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская ДАН СССР, т.204, 1972.
5. Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. Термический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза Препринт ОИХФ, Черногоровка, 1975.
6. А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, М., 1961.

Демьянчук А.С., Пономаренко С.М.

ВЫСОКОСТАБИЛИЗИРОВАННАЯ ДУГА ПОСТОЯННОГО ТОКА
КАК ИСТОЧНИК СВЕТА ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

В связи с высокими требованиями, предъявляемыми современной промышленностью, разработка новых источников света и методов контроля химического состава используемых материалов, обладающих высокой чувствительностью и точностью, является одной из актуальных проблем, стоящих в настоящее время перед спектроскопией.

Д.А.Гранькова и Л.И.Киселевский разработали источник света с несменяемым электродом. Устранение влияния верхнего подставного электрода достигается отсосом плазмы через зазоры между электродом и внутренними стенками втулки, в которой он устанавливается. При этом отсос плазмы вызывает радиальное сжатие столба разряда и стабилизирует его положение в пространстве.

В работе Ж.Меембаева с целью повышения стабильности и более высокой чувствительности анализа растворов применено сжатие специального высокочастотного разряда с помощью гидродинамических сил.

Целью настоящей работы является разработка нового источника света, который совмещает в себе одновременно стабилизацию разряда в пространстве и управления процессами возбуждения и поступления вещества пробы в плазму.

В таком источнике устраняются загрязнения плазмы дугового разряда парами подставного электрода. Влияние верхнего электрода на результаты спектрального анализа устраняется отсосом плазмы с помощью пылесоса через канал электрода. Диаметр подставного электрода 6 мм. Скорость отсоса составляет примерно 1200 л/час.

При создании источника была применена гидродинамическая стабилизация разряда. Она обусловлена сжатием разряда воздушными потоками при отсосе воздуха и паров через канал постоянного электрода. В результате отсоса в разрядном промежутке устанавливается течение воздуха, устремляющееся к оси разряда и резко сжимающее его, что приводит к стабилизации разряда в пространстве и увеличению его температуры. Разряд локализуется на малой площади образца, проникая на большую глубину его.

На характер спектра и стабильность горения дуги влияет скорость отсоса плазмы, которая подбирается довольно точно экспериментальным путем и затем строго выдерживается. Как показали опыты,

существенным параметром является величина канала подставного электрода. Изменяя диаметр канала, можно в широком диапазоне управлять процессами испарения веществ и возбуждения их спектров.

Уменьшение диаметра канала электрода при прочих равных условиях испарения пробы повышает степень ионизации элементов. В облако разряда устремляются с большой скоростью свежие порции вещества. Вообще при отсесе плазмы существенно меняются условия образования газового облака и заполнения его парами электродов по сравнению с условиями того же процесса в свободно горящей на воздухе дуге постоянного тока. При этом увеличивается падение напряжения на электродах дуги от 20 В до 120-140 В.

Работа дуги сопровождается сильным звуковым эффектом. При этом получается перераспределение интенсивностей спектральных линий, которое выражается в том, что интенсивность искровых линий значительно увеличивается, а дуговых - падает. С уменьшением величины диаметра канала электрода увеличивается падение напряжения на межэлектродном промежутке и возрастает температура разряда, что ведет к увеличению жесткости его, т.е. к усилению искрового характера спектра. Наоборот, при увеличении диаметра канала возрастает дуговой спектр.

Описанное разрядное устройство можно отнести к управляемым высокостабильным источникам света для спектрального анализа металлических сплавов. Высокостабилизированная дуга с гидродинамическим сжатием может заменить источники с искровым характером возбуждения, а наличие у нее характера дуговых источников делает ее универсальным источником света для спектрального анализа.

Необходимо отметить, что стабильность разряда в сильной степени зависит также от полярности электродов. В случае, когда проба является катодом, перемещение пятна по поверхности катода и связанное с ним перемещение канала дуги в пространстве практически не происходит, а это приводит к стабилизации излучающей области на оптической оси спектрального прибора, что и увеличивает воспроизводимость результатов спектрального анализа.

Как показали металлографические исследования пятен обжига, полученных под воздействием высокостабилизированной дуги постоянного тока, металл в центре лунки выработан равномерно и селективности не наблюдается.

Как показали исследования различных комплектов эталонов для анализа сталей и чугунов, влияние структуры и состава не сказыва-

ется на результатах анализа легирующих элементов при возбуждении спектров высокостабилизированной дугой постоянного тока.

Стабилизация процессов испарения и поступления, а также управление дуговым разрядом приводит к повышению воспроизводимости результатов анализа.

Результаты проведенных исследований показывают, что в указанном дуговом источнике улучшаются условия испарения анализируемого вещества и быстрого его поступления все новых и новых порций в плазму разряда.

Применение такого источника возбуждения спектра при определении, например, бора в сталях позволило повысить точность анализа в два раза.

В связи с тем, что в таком разряде мало разрушаются электроды, размер пятен поражения незначительный, локализация дуги увеличивается и блуждание ее уменьшается до минимума, то это способствует получению результатов анализа с высокой воспроизводимостью и точностью.

Ошибки в результатах анализа, возникающие вследствие разницы масс эталонов и исследуемых проб, благодаря малому разогреванию последних, сильно снижаются, и различия в условиях испарения проб с разными массами становятся практически ничтожными.

Управляемая дуга успешно применяется нами как источник света при фотографической и фотоэлектрической регистрации спектров для анализа сталей и сплавов. Возбуждение дугой постоянного тока с гидродинамическим сжатием как дугового, так и искрового спектров дает возможность использовать ее в качестве универсального источника света для спектрального анализа.

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В ВОЗДУШНОЙ
И АРГОНОВОЙ СРЕДАХ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОМЕТРИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА СТАЛЕЙ

широкое применение квантометров дает возможность значительно повысить точность и экспрессность методов контроля различных сталей. Известно, что получение точных результатов анализа возможно только при наличии эталонов, соответствующих по химическому составу и структуре исследуемым пробам. Между тем, например, сварные швы, как правило, в сильной степени отличаются от спектральных эталонов как по химическому составу, так и по структуре.

В настоящее время в нашей стране фотоэлектрический метод анализа сталей гостирован. Однако применение ГОСТа не обеспечивает выполнения контроля некоторых материалов с достаточной степенью точности. В связи с этим нами были предприняты исследования по выяснению возможности повышения точности фотоэлектрического метода анализа сталей и сварных соединений в зависимости от геометрии постоянного электрода и окружающей газовой среды. С этой целью были выбраны 91-й и 28-й комплекты эталонов, отличающиеся составом и структурой (на рис.1 и 2 комплекты обозначены • - 91-й, х - 28-й). Влияние последних двух факторов на точность анализа оценивалось одновременной регистрацией спектров двух комплектов при пятикратном экспонировании каждого эталона. По усредненным данным строились градуировочные графики.

Для возбуждения спектров применялся генератор ГЭУ-1, режим дуги переменного тока: время обжига 10 сек, время экспозиции - 25 сек, ток дуги - 4 А, фаза поджига - 90°. В качестве постоянных электродов использовались медные стержни диаметром 0,6 см, заточенные на углы 15°, 45°, 90°, 120°, а также на полусферу. Аналитический промежуток составлял 0,15 см. Исследования проводились на квантометре ДЭС-10М.

На рис.1 представлены градуировочные графики для определения основных легирующих элементов (*Si, Mn, Ni, Cr*) в сталях в воздушной среде. Видно, что градуировочные графики для определения кремния и никеля по двум комплектам эталонов для всех углов заточки постоянного медного электрода не совмещаются. Для марганца наблюдается совпадение графиков при угле 45°, для хрома - при 15°, 45° и 120°.

Таким образом, как показали исследования, применение мед-

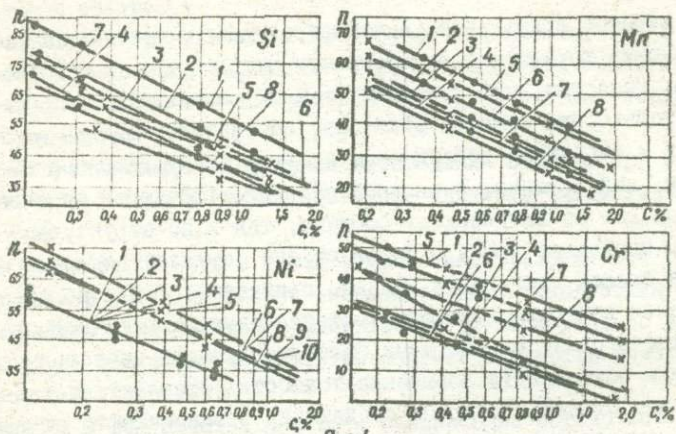


Рис. 1

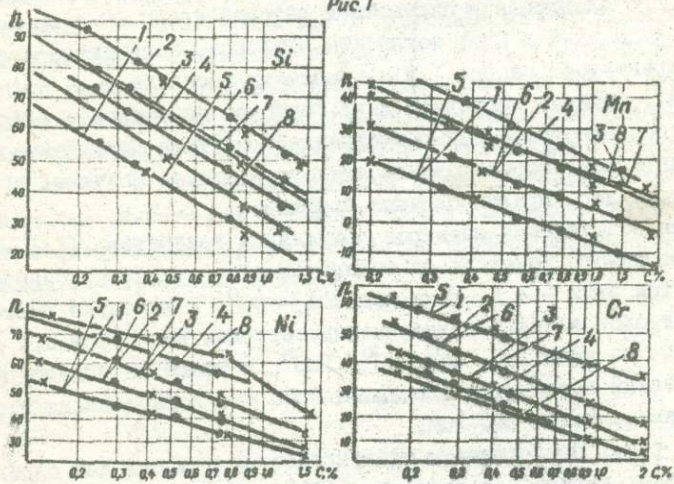


Рис. 2

ного постоянного электрода с малым углом заточки (45°) в воздушной атмосфере устраняет в некоторой степени структурные влияния и состава, но не для всех элементов. Поверхность пробы при этом подвергается локализованному воздействию разряда на малой площади. Влуждание дуги на поверхности пробы при использовании заостренного постоянного электрода уменьшается по сравнению с электродом, заточенным на полусферу.

В связи с тем, что в воздушной атмосфере вследствие её сложного состава (наличия водяных паров, различных примесей и т.д.), протекания окислительных процессов и азотирования устранить полностью влияние состава и структуры для всех легирующих элементов в сталях не удастся, представляло интерес провести аналогичные исследования в инертной атмосфере, в качестве которой был использован аргон.

Следует отметить, что проведенные другими авторами исследования в инертной среде в дуговом разряде были направлены в основном на повышение чувствительности спектрального анализа отдельных легирующих элементов. Экспериментальные данные по вопросу повышения точности спектрального анализа в инертной атмосфере отсутствуют.

На рис. 2 приведены градуировочные графики для определения основных легирующих элементов в сталях в атмосфере аргона. Видно, что градуировочные графики по 91-му и 28-му комплектам эталонов полностью совмещаются для марганца, никеля и хрома при всех углах заточки постоянного медного электрода, кроме полусферы. Совпадение градуировочных графиков для кремния наблюдается при углах заточки постоянного электрода 15° и 45° .

Таким образом, анализ результатов, полученных при исследовании низко- и среднелегированных сталей в среде аргона показал, что градуировочные графики при использовании постоянного медного электрода, заточенного на угол $15-45^\circ$, совпадают для всех легирующих элементов. Из этого следует, что применение аргоновой среды и постоянного медного электрода, заточенного на угол $15-45^\circ$, приводит практически к полному подавлению влияния структуры и состава на результаты спектрального анализа низко- и среднелегированных сталей и сварных соединений, выполненных на этих сталях.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать применение атмосферы аргона и заточенного на угол 45° постоянного медного электрода для анализа сталей с целью устранения влияния состава и структуры, а также повышения точности и экспрессности анализов.

Мушегян С.А.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА БЕЗ СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЭТАЛОНОВ ДЛЯ АНАЛИЗА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ.

Проблема сокращения числа сопровождающих эталонов является весьма важной для количественного эмиссионного спектрального анализа. С уменьшением числа заснимаемых эталонов сокращается время, затрачиваемое на получение и обработку спектрограмм.

Фотографический метод спектрального анализа без сопровождающих эталонов [1] является разработанной формой метода переводного множителя.

Применение этого метода анализа позволяет на гораздо большие сроки сохранить имеющиеся в наличии комплекты дорогостоящих и дефицитных эталонов, и ускорить сам процесс анализа.

Эта методика у нас была применена для экспрессанализа образцов сплава АД-31 на элементы кремния, железа, магния.

Продолжительность анализа для одного образца по методу 3^X эталонов составляет 1 час 10 минут. А при использовании этого метода - 30 минут.

Проведены анализы многих контрольных образцов по этому методу и по методу 3^X эталонов. В таблице приведены результаты контрольных анализов.

№ проб	метод анализа	Si	Fe	Mg
Проба - 35	Метод 3 ^X эталонов	0,88	0,49	0,56
- " -	- " - " -	0,86	0,47	0,53
- " -	Без эталонов	0,88	0,45	0,52
- " -	- " - " -	0,88	0,38	0,56
- " -	- " - " -	0,88	0,48	0,51
- " -	- " - " -	0,89	0,50	0,53
- " -	- " - " -	0,87	0,51	0,57
Проба - 415	Метод 3 ^X эталонов	0,44	0,32	0,64
- " -	- " - " -	0,42	0,31	0,62
- " -	Без эталонов	0,45	0,35	0,76
- " -	- " - " -	0,45	0,38	0,69
- " -	- " - " -	0,43	0,38	0,73
- " -	- " - " -	0,39	0,31	0,66
- " -	- " - " -	0,38	0,30	0,70

Составлена и утверждена рабочая внутривзаводская инструкция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борбат А.М., Малашок Л.С., Тренерт Е.Р.

"Фотографический метод спектрального анализа без сопровождающих эталонов".

В об. Спектроскопия, спектральный анализ и технико-экономический эффект от их применения. Киев 1974 г.

СОРТИРОВКА ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ НА СТИЛОСКОПЕ

В машиностроении, электромашиностроении широкое применение нашли железо-никелевые, медно-никелевые сплавы как пермаллой, константан, нихром, ковар, нейзильбер и другие.

1. Пермаллой

Пермаллой - железо-никелевый сплав, он относится к сплавам со специальными магнитными свойствами. В электромашиностроении пермаллой применяется в усилителях блоков автоматического регулирования электромашин, в сердечниках усилителей.

Сплав 7ЭНМ обладает высокой магнитной проницаемостью в слабых полях.

Сплав 50НН имеет кубическую текстуру и обладает прямо - угольной петлей гистерезиса.

Сплав 50НН и 7ЭНМ на стилоскопе можно отличить по линии $\mu_0 - 3533,05 \text{ А}$. в сплаве 7ЭНМ линия молибдена ярко горит, в сплаве 50НН она отсутствует.

2. Константан, манганин, нихром, нейзильбер

Константан, манганин, нихром относится к сплавам с высоким омическим сопротивлением. Нихром в нашем производстве применяется для электронатревателей, константан - при изготовлении реостатов. Нейзильбер относится к другому классу сплавов. Это сплав с заданными упругими свойствами, применяющийся для упругих элементов. Его нужно уметь отличать от константана и манганина.

3. Сплавы расширения

К этим сплавам относятся сплавы типа ковар, инвар. Это железо-никелевые сплавы, имеющие аномальное тепловое расширение. Сплав ковар 29НК имеет заданный низкий коэффициент линейного расширения, а инвар - минимальный коэффициент линейного расширения. Сплавы этого класса широко применяются в машиностроении, приборостроении.

Аналитические признаки для сортировки всех перечисленных выше сплавов приведены в табл. I.

Таблица I

Гр. сплав	О ц е н к а и н т е н с и в н о с т е й				
	W 4648,66 Fe 4654,50	Cr 4651,13 Ni 4548,66	Mn 6021,80 Fe 6024,06	Co 4857,8	Cr 4922,27
I Константан	$Ni > Fe$	$Cu \gg Ni$	$Mn \leq Fe$	Co нет	
I Манганин	Ni нет (есть 3000,3)	Cu очень интенс.	Mn очень интенс. Fe нет	Co нет	
I Нейзильбер	" "	$Cu > Ni$	Mn нет	Co нет	Zn 6362,3 интенсив- на
II Нихром	Ni интен- сивная	Cu нет	Mn нет	Co нет	Cr есть
III Ковар	$Ni \leq Fe$	Cu нет	Mn нет	Co есть	Cr нет
Инвар		Cu нет	Mn нет	Co нет	Cr нет
	Fe 4859,7 Ni 4644,41	Mo 5533,05	Al		
Пермалой 50НН	Fe = Ni	Mo нет			
Пермалой 79НН	Fe \ll Ni	Mo интен- сивна			

При анализе тонкой проволоки необходимо скрутить её в жгут толщиной в несколько миллиметров и включить дугу только на время определения одного элемента.

Анализ сплавов проводится в следующем порядке.

В первую очередь определяется медь, и если она присутствует, то по никелю и марганцу уточняется сплав первой группы.

При отсутствии меди по хрому и кобальту определяется сплав второй группы.

Сплавы третьей группы можно отличить по хрому и кобальту.

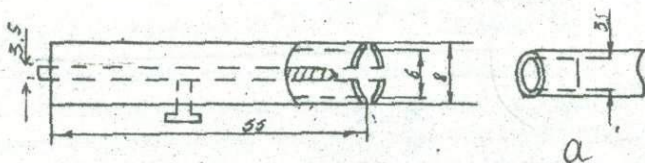
ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ СВЕРЛЕНИЯ И ЗАТОЧКИ УГОЛЬНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СПЕКТРАЛЬНОМ
АНАЛИЗЕ

Для сверления и заточки угольных электродов, используемых в спектральном анализе, в основном применяется станок СЗУ-2, который в настоящее время не выпускается.

Кировоаканский завод (АрмССР) приступил к выпуску универсального прецизионного станка УЭС-3 для заточки как угольных, так и металлических электродов, однако этот станок трудно приобрести и к тому же стоимость его довольно велика.

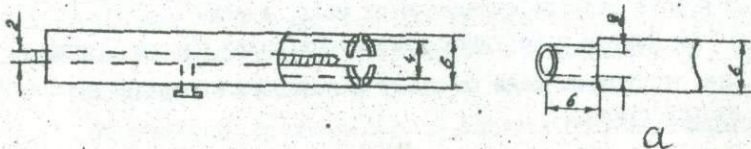
В лаборатории микроэлементов Ереванского зооветеринарного института при решении вышеуказанного вопроса разработаны приспособления - фрезы для сверления и заточки электродов различной формы.

Фрезы для изготовления нижнего электрода.



Фиг.1. Фреза для изготовления электрода с наружным диаметром 6 мм, отверстием глубиной 4 мм, диаметром 3,5 мм.

а) Образец готового электрода



Фиг.2. Фреза для изготовления электрода с наружным диаметром 4 мм, отверстием глубиной 6 мм, диаметром 2 мм.

а) Образец готового электрода.

Фреза для изготовления верхнего электрода.

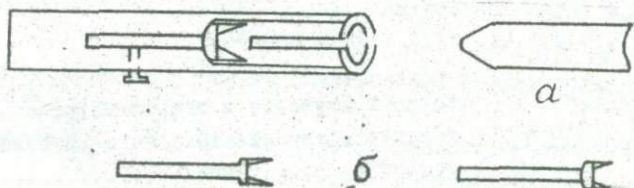


Рис.3. Общий вид фрезы.

- а) Образец готового электрода
- б) Ножи для заточки электродов с разными углами конуса.

Приспособления укрепляют в патроне электродвигателя (тип асинхронный, 1400 об/мин, мощность - 4 квт).

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	стр.
Шаевич А.Б.	Метрологическое обеспечение спектрально-го анализа 5
Жиглинский А.Г., Бабаев В.С., Калмаков А.А., Фафурина Э.И., Царев В.И. и Шербакова Т.Н.	Корреляционный спектральный анализ..... 9
Мкртчян Г.М., Авсаян А.А., Мартirosян И.Я.	Вопросы изучения и оценки метрологических характеристик спектрального анализа в геологии 11
Африкян О.Б., Тер-Мкртчян К.А.	О состоянии спектроаналитической службы контроля особо чистых веществ, некоторые пути ее совершенствования и перспективы внедрения методических разработок 16
Логинова Л.Г., Арапова Р.М., Малашкина М.М.	Применение направленных высокотемпературных химических реакций в электроде при спектральном количественном определении редких элементов в мономинералах 19
Африкян О.Б., Мирзоян С.В., Лебедев В.И., Бабаян Г.Г., Мхитарян А.А.	Высокочувствительный анализ алюмоаммонийных квасцов, окиси алюминия, корунда, ИАГ и других монокристаллов методами атомно-абсорбционной спектрофотометрии и спектрографического варианта вдувания проб в плазму трехфазной дуги 22
Мартirosян И.Я., Мкртчян Г.М.	Эффективность использования стандартных образцов минерального сырья в спектроаналитической практике 26
Уфимцева Р.Н., Зайцева Л.А., Ослоповских В.Н.	Исследование минерального сырья методом лазерной микроспектроскопии 29
Мкртчян Г.М., Амирбекян Э.Г., Мартirosян И.Я., Мнацаканян С.А.	Изучение некоторых аналитических и геохимических возможностей лазерного микроспектрального анализа минералов на установке [МА-1 32

Траянова М.В., Берсеяева Н.П.	О возможности определения породообразующих элементов в силикатных горных породах на рентгено-флуоресцентном спектроанализаторе VRA-2.....	36
Сердобова Л.И. Большакова Н.А.	О влиянии состава буферных смесей на интенсивность спектральных линий в условиях вдувания проб в дугу	39
Тимохина Л.А. Шейнина Г.А.	Полный спектральный анализ вольфремитов	43
Араратян Л.А.	Спектральное определение молибдена, марганца и бора в питательных растворах....	45
Эмирян Р.С. Мкртчян Г.М.	Изучение микроэлементного состава минеральных вод "Саят-Нова" и "Зирак" методом эмиссионного спектрального анализа	47
Еганян К.А.	К применению метода спектроскопии при изучении микроэлементного состава подземных минеральных вод Армянской ССР	51
Межлумян П.Г. Эмирян Р.С. Мкртчян Г.М.	Изучение эффективности применения ионообменных смол при спектральном анализе минеральных вод	54
Африкян О.Б. Абелян Н.В. Котельникова Л.Л.	Эффективность использования атомно-абсорбционного спектрофотометра - 306 с графитовым атомизатором для количественного определения микропримесей в продуктах пищевой промышленности	55
Эмирян Р.С. Мкртчян Г.М.	К методике подготовки биологических образцов для спектрального анализа	58
Геворкян А.Ц.	Эмиссионный спектральный анализ в изучении древнего металла Армении	61
Мартirosян Н.А. Мкртчян Г.М. Долуханян С.К. Мартirosян М.Я.	Исследование процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза методом эмиссионного спектрального анализа.....	63
Демьянчук А.С. Пономаренко С.М.	Высокостабилизированная дуга постоянного тока как источник света для спектрального анализа металлических сплавов	66
Демьянчук А.С. Ерошенко Л.Е.	Влияние геометрии постоянного электрода в воздушной и аргоновых средах на результаты квантометрического анализа сталей	69

Мушегян С.А.	Применение спектрального метода без сопровождающих эталонов для анализа алюминий-магниевого сплава	72
Татенко В.А.	Сортировка железо-никелевых и медно-никелевых сплавов на стилоскопе.....	74
Александрян А.А.	Приспособление для обработки угольных электродов, используемых в спектральном анализе.....	76

Подписано к печати
 Формат 31 x 42, 1/16
 Заказ 366

Сдано в производство 2/ХЦ-77г.
 5 п/л ВФ-06877
 Тираж 300 Бесплатно.

 Ротапечатная мастерская
 Госкомитета цен Совета Министров Армянской ССР

2226