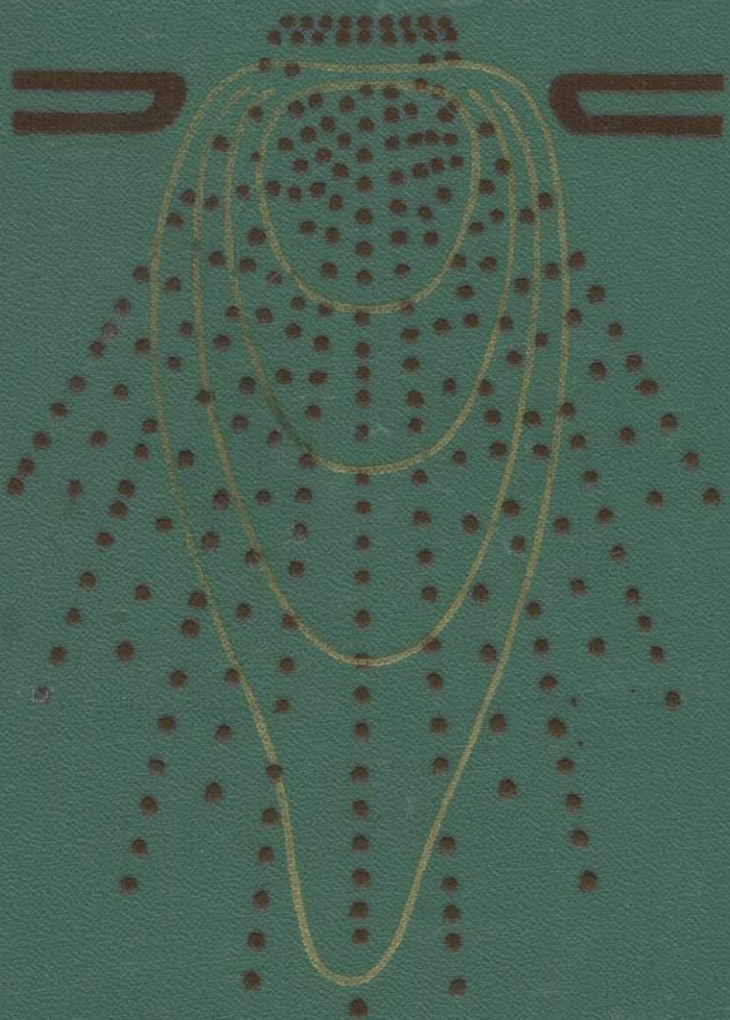
А.К.РУСАНОВ

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РУД И МИНЕРАЛОВ



А. К. РУСАНОВ

543.42

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РУД И МИНЕРАЛОВ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

2552

МОСКВА «НЕДРА» 1978

Геологический институт АН Арм.ССР Библиотека

УДК 543.42:553.1

Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. Изд. 2, перераб. и доп. М., «Недра», 1978. 400 с.

Изложены теория и практика количественного спектрального определения элементов в рудах и минералах. Рассмотрены физические особенности свободно горящей дуги с вертикальным положением электродов и горящей в потоке воздуха дуги между горизонтально расположенными электродами. Освещены методы анализа с испарением образцов из канала электрода угольной дуги и метод с вдуванием порошков в плазму дуги. Исследовано возникновение систематических ошибок при анализе руд переменного состава и описаны способы их устранения. Уделено внимание спектральному микроанализу: анализу зерен минералов с возбуждением спектра в угольной дуге и исследованию в шлифах микровключений минералов с испарением последних лучом лазера. Даны примеры количественного определения в рудах и минералах разнообразных элементов с фотографической и фотоэлектрической (квантометрической) регистрацией спектра. Приведены длины волн линий 75 элементов, значения потенциалов возбуждения линий и потенциалов ионизации атомов элементов, ряды летучести элементов и их соединений и др.

Книга является практическим руководством по проведению количественного спектрального анализа. Она рассчитана на спектроскопистов-аналитиков геологической службы, занимающихся анализом руд и минералов, а также будет полезна специалистам по спектральному анализу других природных объектов.

Табл. 133, ил. 371, список лит. — 416 назв.

Р $\frac{20808-093}{043(01)-78}$ 47—78

© Издательство «Недра», 1978

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая работа посвящена теоретическим основам и практическим методам применения количественного эмиссионного спектрального анализа. За годы, прошедшие после первого издания книги, эмиссионный спектральный анализ получил дальнейшее развитие. Это потребовало переработки ряда глав с учетом новых данных.

Книга дополнена описанием новой спектральной аппаратуры для анализа минерального сырья; более подробно, чем в первом издании, изложена теория спектрального анализа руд и минералов; включены сведения об электрическом поле дуги, распределении температуры и концентрации электронов в плазме дуги, а также о концентрации атомов и интенсивности излучаемых ими спектральных линий. Рассмотрено влияние состава анализируемых проб на интенсивность спектральных линий в свете изменения температуры, концентрации атомов и степени ионизации атомов в плазме дуги. Описаны способы улучшения чувствительности, правильности и предела обнаружения элементов при анализе минерального сырья. Приведены новые данные об использовании лазера в спектральном микроанализе, экспрессных способах подготовки металлометрических проб к спектральному анализу с вдуванием порошков воздухом в плазму дуги, а также об автоматизации обработки спектрограмм и построении ореолов рассеяния элементов при геохимических поисках полезных ископаемых. Дано определение элементов с высокими потенциалами возбуждения спектральных линий (хлор, бром, иод, сера). Общее число элементов, для которых приведены условия получения их спектров, увеличено до 75.

Изложенные в книге сведения могут быть использованы не только при анализе минерального сырья, но и любых других порошкообразных веществ: почв, зол растений и ископаемых углей, продуктов металлургического и химического производства (шлаки, шламы, котрельные пыли, окислы, соли, разнообразные органические вещества), а также осадков, получаемых из растворов и природных вод.

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность профессорам Л. В. Липису, Я. Д. Райхбауму и Л. Н. Филимонову за полезные замечания, сделанные ими при просмотре рукописи. Автор выражает также благодарность сотруднику Всесоюзного научно-исследовательского института минерального сырья Р. С. Фридман и коллективу спектральной лаборатории этого института за ценную помощь при подготовке работы.

Все указания на недостатки, обнаруженные в книге, автор примет с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

Температура электрической дуги достаточно высока для испарения всех известных нам веществ и для возбуждения спектров большинства элементов. В настоящее время электрическая дуга используется для непосредственного определения 70 элементов, встречающихся в рудах (рис. 1).

Расположенные в правой части таблицы элементы (O, N, S, элементы группы галогенов и благородных газов) обладают высоким потенциалом возбуждения, и их спектры не могут быть получены с помощью обычной угольной дуги. Непосредственное определение серы и

Периоды	Группы элементов																
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	H																	He
II	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
III	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	43	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
VI	Cs	Ba	P.З.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi		85	Rn
VII	87	Ra	Ac	Th	Pa	U												

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Рис. 1. Спектральное определение элементов в рудах и минералах. Элементы, находящиеся в контуре из сплошной линии, определяются с использованием дуги. Элементы, заключенные в контур из прерывистой линии, определяются с использованием искры или мощного дугового разряда

элементов группы галогенов возможно при использовании в качестве источника возбуждения спектра искры и комбинации пламени вольтовой дуги и искрового разряда, а также дуги переменного тока с повышенной мощностью разрядов. Однако эти способы определения элементов еще не получили широкого распространения.

Фтор легко определяется по появлению в спектре дуги полос, излучаемых молекулой CaF при испарении руд, содержащих кальций. Значительно реже по аналогичным молекулярным спектрам определяются другие галогены. Спектральный анализ руд на содержание остальных элементов с высокими потенциалами возбуждения (кислород, азот, водород, благородные газы) мало разработан. Определение благородных газов в рудах часто производится после их выделения по излучаемым газоразрядными трубками спектрам.

ГЛАВА I

АППАРАТУРА

При спектральном анализе минерального сырья и особенно сырья, обладающего многолинейным спектром, широко применяются дифракционные спектрографы.

Спектрограф ДФС-13, используемый в Советском Союзе, имеет зеркальный объектив с фокусным расстоянием 4 мм и снабжен двумя взаимозаменяющимися плоскими решетками с числом штрихов 600 и 1200 на 1 мм. Обратная дисперсия спектрографа с решеткой 600 штр/мм в первом порядке равна 4 Å/мм, во втором — 2 Å/мм. Ход лучей в спектрографе показан на рис. 2. Пройдя через щель 1 спектрографа, луч от источника света с помощью зеркала 2 отклоняется под прямым углом и направляется на объектив 3. Отраженный от дифракционной решетки 4 и разложенный по длинам волн пучок света возвра-

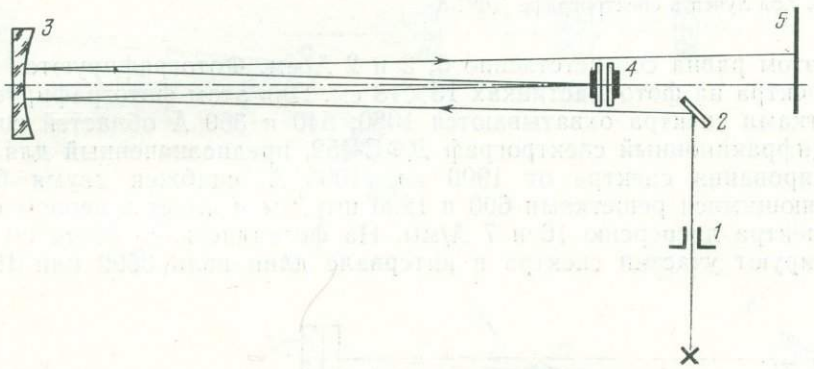


Рис. 2. Ход лучей в спектрографе ДФС-13

щается на объектив и затем направляется в фокальную плоскость фотопластинки 5. Спектры фотографируются на фотопластинках отдельными участками длиной 24 см. С помощью специального механизма можно поворачивать дифракционные решетки и выводить области спектра, охватывающие рабочие интервалы спектра в 1000 Å при использовании решетки 600 штр/мм и 500 Å при работе с решеткой 1200 штр/мм. Длины волн выведенных участков спектра первого порядка отсчитывают по шкале на барабане. Спектрограф имеет кассету для фотопластинок размером 9×24 см и адаптер, заряжаемый пленкой шириной 35 мм. Разрешающая сила прибора, 72 000 при работе с решеткой 600 штр/мм и 144 000 при использовании решетки 1200 штр/мм, близка к теоретической.

Широко применяется дифракционный спектрограф ДФС-8, работающий, как и спектрограф ДФС-13, по автоколлимационной схеме (рис. 3). Свет от источника проходит осветительную систему, состоящую из конденсоров *1*, входную щель *2* и с помощью поворотного зеркала *3* направляется на сферическое зеркало *4*. После отражения от зеркала свет падает на дифракционную решетку *5*. Разложенный в спектр пучок возвращается на зеркало *4* и после отражения от него собирается в фокальной плоскости фотопластинки.

Блики и рассеянный свет в приборе устраняются двумя диафрагмами: в плоскости сферического зеркала и между кассетной частью и зер-

калом. Для контроля установки участка длин волн над каждым спектром можно впечатать шкалу длин волн.

Шкала *6*, нанесенная на стеклянную пластинку, освещается лампочкой *7* через матовое стекло *8* и с помощью проекционного объектива *9* изображается на фотопластинке.

Спектрограф ДФС-8 снабжен зеркальным объективом и имеет сменные плоские решетки 600; 1200 и 1800 штр/мм. Обратная дисперсия

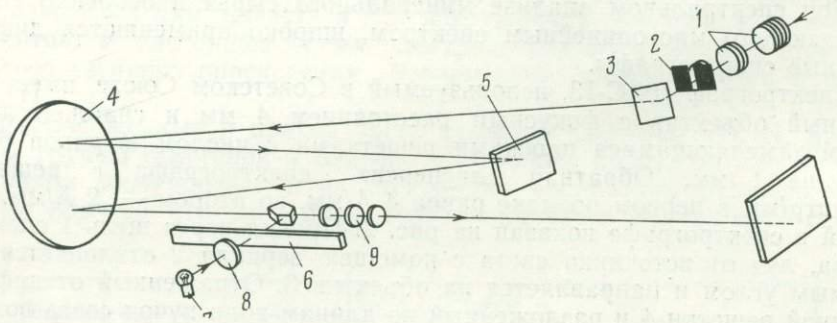


Рис. 3. Ход лучей в спектрографе ДФС-8

при этом равна соответственно 6; 3 и 2 Å/мм. Фотографируются участки спектра на фотопластинках 13×18 см. При этом фотографируемыми участками спектра охватываются 1080; 540 и 360 Å областей спектра.

Дифракционный спектрограф ДФС-452, предназначенный для фотографирования спектра от 1900 до 11000 Å, снабжен двумя быстро сменяющимися решетками 600 и 1200 штр/мм и имеет в первом порядке спектра дисперсию 16 и 7 Å/мм. На фотопластинке 9×24 см фотографируют участки спектра в интервале длин волн 3600 или 1900 Å.

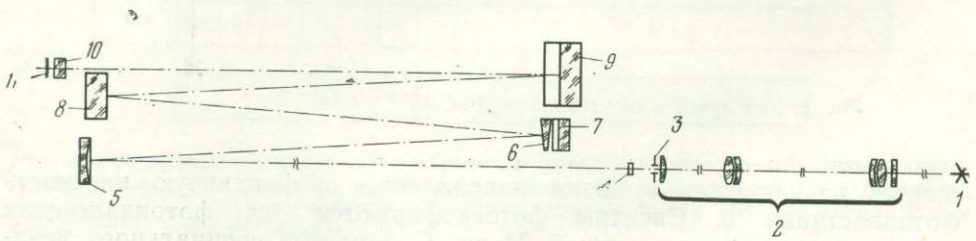


Рис. 4. Ход лучей в спектрографе СТЭ-1

В спектрографе имеется реле времени для включения генератора возбуждения спектра и для автоматического передвижения кассеты.

При спектральном анализе минерального сырья на большое число элементов, аналитические линии которых распределяются по широкому диапазону спектра, применяется дифракционный спектрограф СТЭ-1 со скрещенной оптикой, с помощью которого можно разделять обычно накладывающиеся друг на друга спектры нескольких порядков (рис. 4). Свет, излучаемый источником *1*, направляется трехлинзовой осветительной системой *2* на щель *3*. После прохождения света через сферический объектив *4* сферический зеркальный объектив *5* направляет параллельный пучок света на скрещенную призму *6* и дифракционную решетку *7*, разлагающие пучок света в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Отраженные от решетки лучи света направляются обратно через призму *6* на плоское зеркало *8*, а затем на зеркальный объектив *9*, фокусирующий лучи в фокальной плоскости фотопластинки *11*. Для корректировки кривизны поля используется линза *10*.

Таблица 1

Фотографируемые интервалы спектра при работе со спектрографом СТЭ-1

Используемая оптика	Решетка, штр/мм	Область спектра, Å	Порядок спектра	Обратная дисперсия, Å/мм	Разрешающая сила
Кварцевая	600	2200—2700	5	3,8	165000
		2500—3375	4	4,7	132000
		3360—4500	3	6,4	99000
Стеклянная	300	4500—5400	5	7,6	82500
		5000—6750	4	9,4	67000
		6750—9000	3	12,8	49500

Спектрограф СТЭ-1 предназначен для раздельного последовательного фотографирования областей спектра 2200—4500 и 4500—9000 Å. В первом случае используется плоская решетка 600 штр/мм в комбинации с кварцевой призмой, во втором — плоская решетка 300 штр/мм в комбинации со стеклянной призмой. Переход от ультрафиолетовой

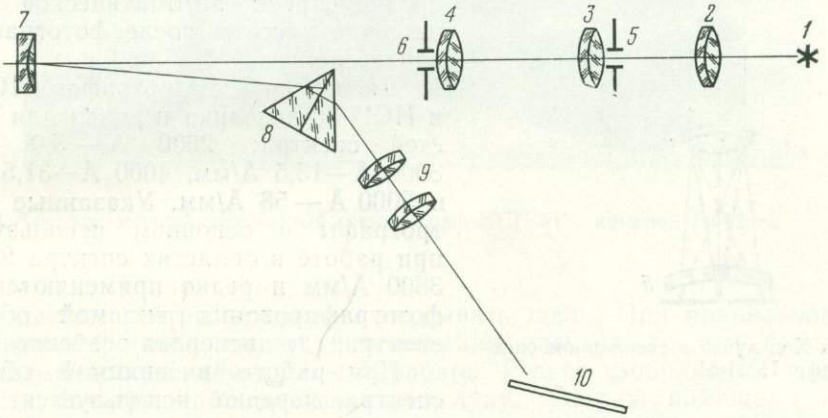


Рис. 5. Ход лучей в спектрографе ИСП-28

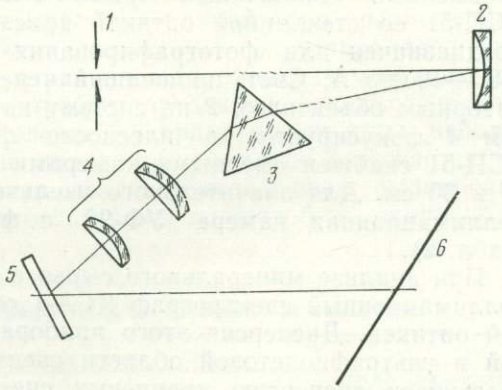


Рис. 6. Ход лучей в спектрографе ИСП-30.

1 — входная щель; *2* — объектив коллиматора; *3* — призма; *4* — объектив камеры; *5* — поворотное зеркало; *6* — фокальная плоскость

к видимой области спектра быстро осуществляется с помощью специального механизма.

Спектры фотографируют либо на фотопластинки размером 13×18 см, либо на пленку того же размера или пленку шириной 35 мм. При работе со спектрографом СТЭ-1 на фотопластинке один под другим одновременно фотографируются спектры 3, 4 и 5-го порядков (табл. 1).

При анализе руд и минералов, спектры которых не отличаются обилием линий, широко используются кварцевый спектрограф сред-

ней дисперсии ИСП-28 и его усовершенствованная модель ИСП-30. С помощью этих спектрографов на фотопластинках размером 9×24 см фотографируются спектры в интервале 2050—6900 Å.

Свет от источника возбуждения спектра *1* (рис. 5) с помощью осветительной системы *2—5* проходит через щель *6* и направляется в виде параллельного пучка зеркальным объективом *7* на кварцевую призму *8*. Разложенный в спектр пучок света фокусируется камерным объективом *9* в фокальной плоскости спектрографа *10*, совпадающей с плоскостью фотопластинки.

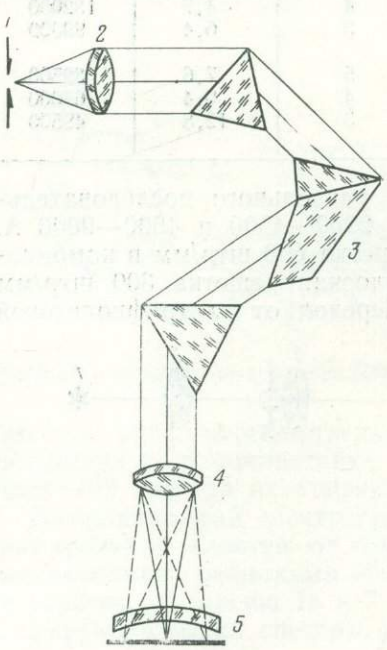


Рис. 7. Ход лучей в стеклянном спектрографе ИСП-51

В отличие от спектрографа ИСП-28, спектрограф ИСП-30 (рис. 6) имеет меньшие габариты и массу.

В спектрограф ИСП-30 вмонтировано реле времени, позволяющее автоматически задавать продолжительность работы источника возбуждения спектра, а также осуществлять предварительный обжиг электродов. В нем предусмотрено автоматическое перемещение кассеты после фотографирования спектра.

Дисперсия спектрографов ИСП-28 и ИСП-30 невелика и равна для областей спектра: 2000 Å — 3,9 Å/мм, 3000 Å—13,5 Å/мм, 4000 Å—31,5 Å/мм и 5000 Å — 58 Å/мм. Указанные спектрографы в основном используются при работе в областях спектра 2100—3800 Å/мм и редко применяются для фотографирования видимой области спектра, где дисперсия особенно мала.

При работе в видимой области спектра нередко используется трехпризменный снабженный тремя сменными камерами спектрограф ИСП-51 со стеклянной оптикой (рис. 7 и 8). Спектрограф ИСП-51 предназначен для фотографирования области спектра в интервале 3650—10 000 Å. Свет, прошедший через щель *1*, направляется коллиматорным объективом *2* на систему из трех призм *3* и затем объективом *4* фокусируется в плоскости фотопластинки *5*. Спектрограф ИСП-51 снабжен сменными камерами с фокусными расстояниями 12; 27 и 80 см. Для значительного увеличения дисперсии придается автоколлимационная камера УФ-90 с фокусным расстоянием 130 см (табл. 2).

При анализе минерального сырья в ряде случаев применяется автоколлимационный спектрограф КСА-1 со сменной стеклянной и кварцевой оптикой. Дисперсия этого прибора при работе с кварцевой оптикой в ультрафиолетовой области спектра приблизительно в три раза превышает дисперсию кварцевых спектрографов ИСП-30 и ИСП-28, а при работе со стеклянной оптикой в видимой области спектра приближается к дисперсии спектрографа ИСП-51 с камерой УФ-84.

Полученные с помощью спектрографов фотографии спектров обычно рассматриваются с использованием спектропроекторов, при работе с которыми увеличенное в 15—20 раз изображение спектра проектируется на белый экран.

Щели принадлежат к числу наиболее часто портящихся частей спектрографов и состоят из двух пластинок. Они изготовляются из стали, не поддающейся коррозии, и имеют единообразно заточенные

края, расстояние между которыми можно регулировать с помощью микрометренного винта.

При работе с щелью необходимо помнить, что нулевое положение шкалы барабана часто не соответствует моменту соприкосновения щечек щели, что влечет за собой систематические ошибки в отсчетах ширины щели по нанесенным на барабане делениям. Положение нулевого деления барабана может быть легко проверено, если во время

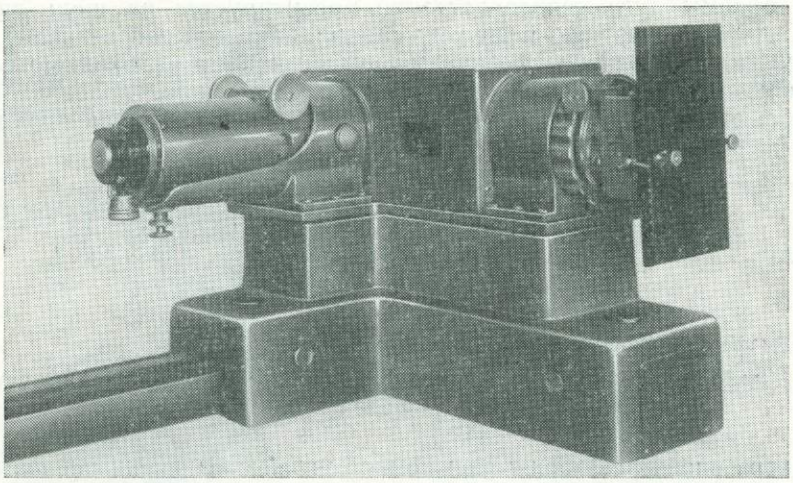


Рис. 8. Трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51 с камерой $f=12$ см

наблюдения спектра осторожно закрывать щель. При правильном положении барабана момент исчезновения спектра должен совпадать с нулевым положением шкалы барабана. Резкое изображение видимой области спектра наблюдается через лупу, которую помещают перед прорезом в камере спектрографа после удаления кассеты. Появление клиновидного изображения спектральных линий при равномерном освещении щели спектрографа свидетельствует о непараллельности щечек щели. Она может быть устранена осторожным изменением наклона одной из щечек щели, что требует предварительного отсоединения щели от спектрографа. Появление на краях щечек щели небольших царапин или их разрушение под влиянием паров отражается на виде спектральных линий и часто делает невозможным выполнение спектральных анализов. Перед работой щель должна быть очищена от

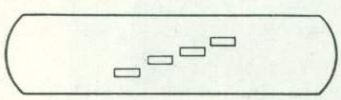
Таблица 2

Линейная дисперсия спектрографа ИСП-51 со сменными камерами

Область спектра, Å	Дисперсия Å/мм			Автоколлимационная УФ-90 с $f=130$ см
	Камера с $f=12$ см	Камера с $f=27$ см	Камера УФ-84 с $f=80$ см	
10000	770	342	115	37
8000	441	196	66	21
7000	386	149	50	16
6000	196	87	29,4	9,3
5000	105	47	17,5	5
4000	43	19	6,3	2
3000	24,5	11,0	3,7	1

приставших к ней пылинок заостренной деревянной палочкой. Пылинки могут перекрывать щель и этим вызывать появление на спектрограммах продольных светлых полос. Для получения спектра сравнения перед щелью укрепляют диафрагмы с отверстиями (рис. 9). Передвижение диафрагмы позволяет поочередно освещать отдельные участки щели и таким образом получать на фотопластинке несколько спектров, расположенных рядом.

При работе с дугой очень часто увеличенное в 2—3 раза изображение плазмы дуги непосредственно проектируется на щель спектрографа, причем вплотную к щели устанавливается экран из белой бумаги с прорезом. При проектировании дуги на экран необходимо следить за тем, чтобы изображение раскаленных концов электродов не накладывалось на щель. Положение дуги по отношению к щели определяет-



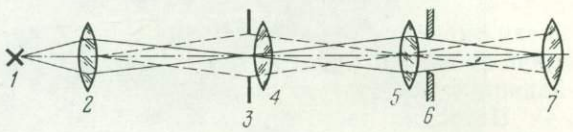


Рис. 9. Диафрагма, укрепляемая перед щелью спектрографа

Рис. 10. Схема освещения щели спектрографа с помощью трех линз и промежуточного экрана

ся по совмещению изображения концов углей с нанесенными на экране отметками.

Равномерное освещение щели получается при использовании приспособления из трех линз и промежуточного экрана (рис. 10). Изображение источника возбуждения спектра *1* проектируется с помощью линзы *2* на промежуточный экран *3*, снабженный отверстием, изображение которого, в свою очередь, проектируется линзой *5* на коллиматорную линзу *7* спектрографа. Установленная вплотную к экрану линза *4* дает изображение линзы *2* на щели *6* спектрографа.

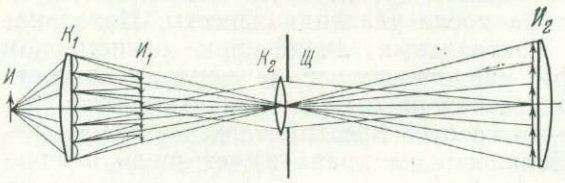


Рис. 11. Растровый конденсор.
И — источник света; K_1 — растровый конденсор; $И_1$ — изображения источника, построенные растром; K_2 — конденсор; *Щ* — щель; $И_2$ — увеличенное изображение $И_1$ на объективе коллиматора

На рис. 11 приведена схема освещения щели спектрографа растровым конденсором. Растровый конденсор представляет собой плосковыпуклую линзу, к плоской стороне которой приклеены расположенные рядами небольшие линзочки. На объектив спектрального аппарата проектируется много уменьшенных изображений источника света. Эти изображения сравнительно мало смещаются при случайных отклонениях источника возбуждения спектра (дуга, искра, пламя) в сторону от оптической оси прибора. Применение растрового конденсора существенно уменьшает опасность диафрагмирования света, идущего от различных участков источника возбуждения спектра при его перемещении во время регистрации спектра.

Более подробные сведения о спектральной аппаратуре, используемой при качественном и количественном спектральном анализе веществ, можно найти в ряде книг [6; 9; 57; 29; 33; 39; 49].

Источником возбуждения спектров руд и минералов обычно служит дуга, образованная между спектральночистыми угольными электродами. В тех случаях, когда испаряются небольшие количества порошков

из каналов нижних электродов, последние затачивают с помощью фрез. Одновременно высверливают отверстия и уменьшают до необходимой величины внешний диаметр конца электрода.

При количественном спектральном анализе руд часто фотографируют спектр и измеряют почернение спектральных линий на фотопластинке. За величину почернения проявленной фотопластинки принимается

$$S = \lg \frac{i_0}{i},$$

где i_0 — интенсивность луча света, прошедшего через незачерненное место фотопластинки; i — интенсивность того же луча, прошедшего через почерневшее после проявления место.

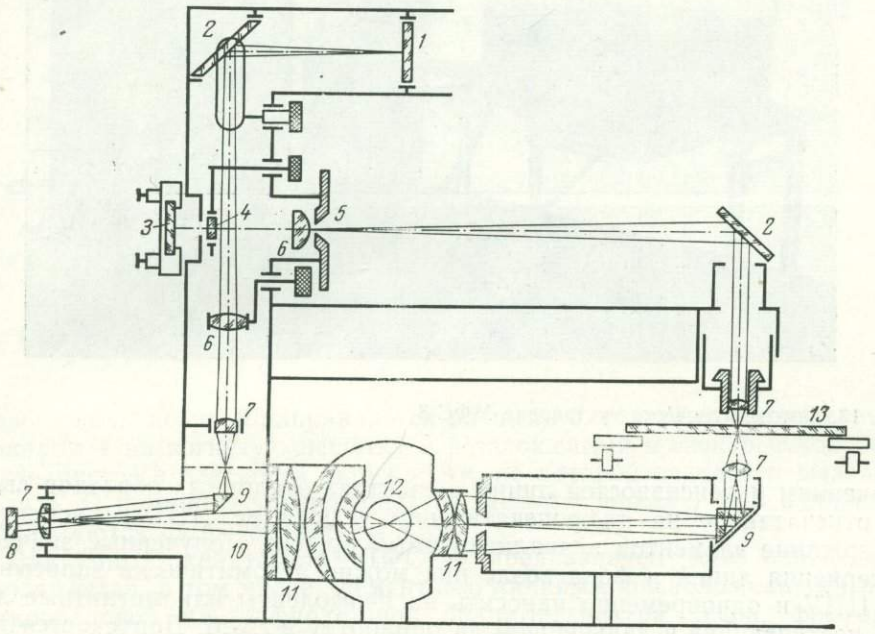


Рис. 12. Оптическая схема микрофотометра МФ-2.

1 — экран; *2* — зеркало; *3* — фотоэлемент; *4* — фильтр; *5* — экран с щелью; *6* — линза; *7* — объектив; *8* — зеркало гальванометра; *9* — поворотная призма; *10* — пластинка со шкалой; *11* — конденсор; *12* — лампа; *13* — столик для фотопластинок

Почернение линий спектра изменяется главным образом в результате изменений интенсивности света и продолжительности освещения пластинки, так как при фотографировании спектров условия проявления и фотоматериалы обычно те же. Почернение линий на фотопластинке измеряют с помощью специально выпускаемых для этой цели микрофотометров (рис. 12). Фотопластинку укрепляют на столике и увеличенное изображение участка спектра проектируется на белый снабженный щелью экран, за которым помещен фотоэлемент. Передвигая с помощью микрометренного винта фотопластинку, заставляют изображение спектральной линии медленно надвигаться на щель и одновременно наблюдают показания шкалы гальванометра. Минимальное показание гальванометра, отсчитываемое по шкале, характеризует почернение центра спектральной линии на фотопластинке. Для получения правильных отсчетов изображение линий должно быть по крайней мере на $^1/_3$ шире щели экрана.

Выполнение анализов значительно ускоряется при использовании микрофотометров — денситометров, снабженных компьютерами, которые в течение нескольких минут позволяют для фотопластинок длиной до 24 см находить и измерять почернения спектральных линий десятков элементов [282; 301; 341; 365; 382; 399]. По заложенной в нем программе, учитывающей характеристическую кривую фотопластинки, компьютер осуществляет также переход от значений почернения линий и фона спектра к значениям их интенсивностей, вычисляет свободные от фона значения интенсивностей линий определяемых элементов и по

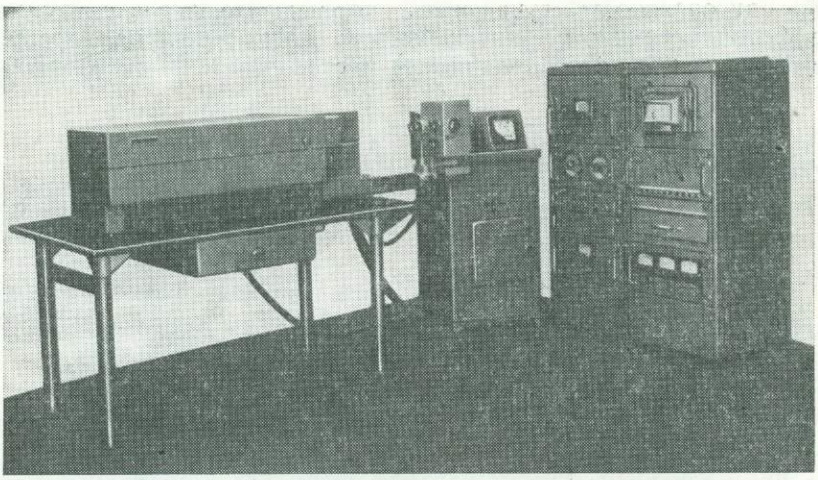


Рис. 13. Фотоэлектрическая установка МФС-3

значениям интенсивностей линий в спектрах эталонных образцов выдает отпечатанное на цифропечатающем устройстве (ЦПУ) процентное содержание элементов в анализируемых пробах. Полученные значения почернения линий и фона возле них можно автоматически записывать на ЦПУ и одновременно наносить на перфоленты или магнитные ленты, поступающие в дальнейшем на обработку в ЭВМ. Допускается также и прямая связь между денситометрами и ЭВМ.

Применение автоматических денситометров, как и квантометров, наиболее эффективно при массовом анализе проб [91].

При ускоренном анализе минерального сырья, особенно с введением порошков воздушной струей в плазму дуги, применяется фотоэлектрическая регистрация спектра [176]. На рис. 13 показана фотоэлектрическая установка МФС-3, в которой разложение света в спектр достигается при помощи вогнутой дифракционной решетки 1200 штр/мм радиусом кривизны 1 м. Обратная линейная дисперсия в первом порядке спектра для рабочей области 2000—5000 Å равна 8,3 Å/мм.

Аналитические линии выделяются из спектра с помощью выходных щелей, установленных в фокальной поверхности спектрального прибора. Световые потоки от выбранных линий проектируются на фотокатоды фотоумножителей, в анодные цепи которых включены накопительные конденсаторы. В приборе может быть установлено до 16 приемных каналов с выходными щелями и фотоумножителями. Электронно-регистрирующее устройство обеспечивает последовательное измерение зарядов на накопительных конденсаторах. Показания выходного прибора пропорциональны относительной или абсолютной интенсивности анализируемых линий. На установках МФС-4, МФС-5 и МФС-6 с решеткой 1800 штр/мм получают спектры в области 2000—3600 Å с дис-

персией 5,5 Å/мм. Количество определяемых элементов соответственно равно 12, 16 и 22. Предусмотрена выдача напечатанных на ЦПУ результатов анализа.

Для измерения интенсивности линий большого числа элементов используется 36-канальный квантометр ДФС-36, предназначенный для фотоэлектрической регистрации интенсивности 36 спектральных линий в интервале спектра первого порядка 1900—7000 Å при дифракционной решетке 1200 штр/мм или 1900—5000 Å при решетке 1800 штр/мм. Величина обратной линейной дисперсии соответственно равна 4,0 и 2,7 Å/мм. Свет от источника возбуждения *1* (рис. 14) с помощью рас-

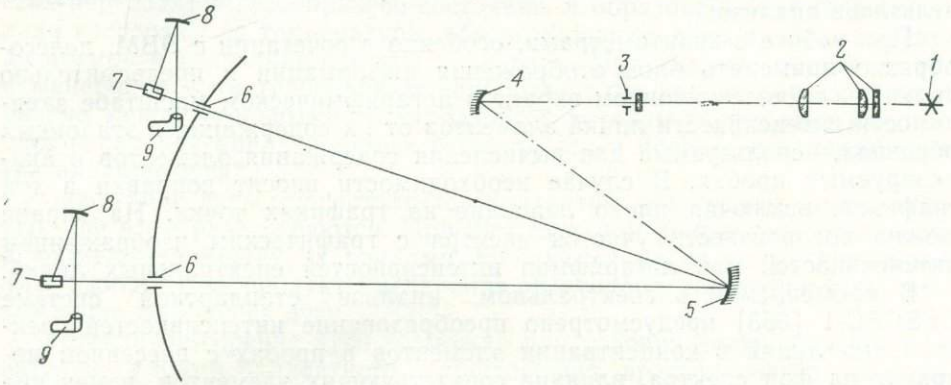


Рис. 14. Ход лучей в квантометре ДФС-36

трового конденсора *2* направляется на щель *3*, а затем отражательным зеркалом *4* на вогнутую решетку *5*. Разложенный в спектр пучок света фокусируется в плоскости окружности, на которой находятся выходные щели *6*. С помощью укрепленных за щелями зеркал *7* и *8* лучи света направляются на фотоэлементы *9*.

Вакуумный квантометр ДФС-41 предназначен для определения 24 элементов, в том числе элементов с линиями, расположенными в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра (сера, фосфор и углерод). Квантометр имеет четыре программы для измерения интенсивностей спектральных линий 12 элементов в каждой программе. Квантометр позволяет работать в диапазоне спектра 1750—3800 Å при обратной дисперсии 5,5 Å/мм. В квантометре предусмотрено применение продуваемого аргоном штатива, электронно-вычислительного устройства и цифрового вольтметра. Более совершенная модель вакуумного квантометра ДФС-40 снабжена двумя одновременно работающими дифракционными решетками с 1800 и 2400 штр/мм, из которых одна предназначена для получения спектра от 1700 до 3400 Å с обратной дисперсией 2,7 Å/мм, другая — для получения спектра от 3300 до 5500 Å с обратной дисперсией 3,6 Å/мм. Квантометр предназначен для определения 40 элементов и имеет 12 программ для одновременного определения в каждой программе 16 элементов. Электронная регистрирующая схема обеспечивает измерение логарифмов интенсивностей спектральных линий и выдачу процентного содержания элементов в пробах на ЦПУ.

Открываемая квантометрами возможность быстрого одновременного измерения интенсивности линий примесей определяемых элементов и интенсивности линий элементов, присутствующих в большом количестве в исследуемом веществе, позволяет использовать программы, учитывающие влияние изменения состава проб на результаты анализа [183].

Особенно значительно повышается скорость выполнения анализа при использовании снабженных компьютерами квантометров, способных по заложенным в них программам выдавать за короткий промежуток времени напечатанные на ЦПУ цифровые значения содержания элементов в пробах [353; 400; 404]. В ряде случаев применение снабженных компьютерами квантометров позволяет выполнять ежедневно анализ 140 геологических образцов с определением в каждом образце около 20 элементов [400]. При этом на подготовку проб к анализу затрачивается в три-четыре раза больше времени, чем на получение спектра проб, измерение интенсивностей спектральных линий и выдачу результатов анализа.

При работе с квантометрами, особенно в сочетании с ЭВМ, целесообразно применять блок отображения информации и предварительно получать на телевизионном экране в логарифмическом масштабе зависимости интенсивности линий элементов от их содержания в эталонных образцах, используемые для вычисления содержания элементов в анализируемых пробах. В случае необходимости вносят поправки в ход графиков, исключая плохо лежащие на графиках точки. На экране можно воспроизвести участок спектра с графическим изображением интенсивностей или логарифмов интенсивностей спектральных линий.

В применяемой в спектральном анализе стандартной системе CESPEC-1 [353] предусмотрено преобразование интенсивностей спектральных линий в концентрации элементов в пробах с внесением поправок на фон спектра, влияние сопутствующих элементов, изменение концентрации элемента внутреннего стандарта и пр.

Наряду с квантометрами в анализе руд и минералов применяются дифракционные спектрометры в сочетании с «анализаторами изображений» спектров, например, снабженный эшелетом, собранный по схеме Черни-Турнера, спектрометр, позволяющий работать в 53—63 порядках спектра при дисперсии около 4 Å/мм [318]. Спектр проектируют на поверхность фотокатода и с десятикратным увеличением рассматривают на экране «анализатора изображения», на котором для каждой спектральной линии в линейном или логарифмическом масштабах графически показана их интенсивность.

Использование в сочетании с ЭВМ квантометров и автоматических денситометров позволяет вычислять воспроизводимость определения элементов в партиях проб и выяснять, для каких партий проб требуется повторение анализов.

С применением ЭВМ можно повысить надежность определения элементов, устанавливая по заложенной в ней программе, соответствует ли общий состав используемых эталонных порошков составу анализируемых проб и какие из эталонов должны быть использованы в анализе. Имеется обзор работ по применению ЭВМ в аналитической химии и анализе минерального сырья [277].

ГЛАВА II

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДУГА

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Для проведения эмиссионного спектрального анализа твердые вещества переводят в газообразное состояние, а образовавшееся газовое облако нагревают до температуры, обеспечивающей диссоциацию молекул до атомов и излучение спектра последних. При анализе порошков руд и минералов этим требованиям наиболее полно удовлетворяет дуговой разряд между угольными электродами, в котором происходит как процесс испарения анализируемых веществ, так и процесс излучения спектра плазмой дуги*.

Зажигание дуги осуществляется контактом электродов, концы которых при этом разогреваются. При последующем разведении электродов в промежутке между их концами появляются раскаленные ионизованные газообразные продукты испарения электродов, обеспечивающие прохождение тока через дугу.

Устойчивое горение дуги возможно при условии включения последовательно с дугой балластного сопротивления, превышающего сопротивление дуги. Включение балластного сопротивления неизбежно сопровождается повышенным расходом энергии на нагревание сопротивления. Дуга горит устойчиво в том случае, когда мощность, расходуемая на добавочное сопротивление, равна или превышает мощность, расходуемую в дуге.

Если обозначить через R_1 и R_2 сопротивление дугового промежутка и балластного сопротивления, то при напряжении U на клеммах генератора сила тока I, протекающего через дугу, будет определяться выражением

$$I=\frac{U}{R_1+R_2}.$$

При $R_2>R_1$ сила тока в дуге определяется главным образом величиной балластного сопротивления, и увеличение сопротивления дугового промежутка при случайных отклонениях не вызывает значительного снижения силы тока и разрыва дуги. Повышение силы тока при неизменном дуговом промежутке вызывает снижение напряжения между электродами (рис. 15). Падение напряжения с возрастанием силы тока особенно заметно, когда работают с маломощными дугами, питаемыми током небольшой силы.

Высокая температура газового облака, изменяющаяся для горящей на воздухе дуги в зависимости от испаряемых в ней элементов в пределах 4000—6500 К, обусловливает полную или частичную диссоциацию молекул до атомов и вызывает полную или частичную ионизацию последних, приводящую к появлению в плазме дуги электронов и положительно заряженных ионов.

Проводимость столба дуги лишь частично обусловлена дрейфом ионов по направлению к катоду и в основном определяется более быстро двигающимися по направлению к аноду электронами, несущими отрицательный заряд. В облаке дуги, называемой плазмой, между молекулами, атомами, ионами и электронами имеются условия локального термического равновесия, что позволяет говорить об единой для моле-

* Детальное изложение теории возбуждения в угольной дуге дано П. В. Бауманом [63].

кул, атомов, ионов и электронов температуре, соответственно законам кинетической теории газов.

При температуре плазмы T средние значения кинетических энергий движения молекул, атомов, ионов и электронов подчиняются выражению

$$\frac{m_{ат} \cdot v_{ат}^2}{2} = \frac{m_{ион} \cdot v_{ион}^2}{2} = \frac{m_{мол} \cdot v_{мол}^2}{2} = \frac{m_{эл} \cdot v_{эл}^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \qquad (II,1)$$

где m — массы соответствующих частиц; v — средняя скорость их движения; k — постоянная Больцмана.

В узких прианодной и прикатодной областях дуги постоянного тока, как правило, не создаются указанные выше условия термического равновесия, что не позволяет характеризовать плазму в этих участках облака дуги единой температурой.

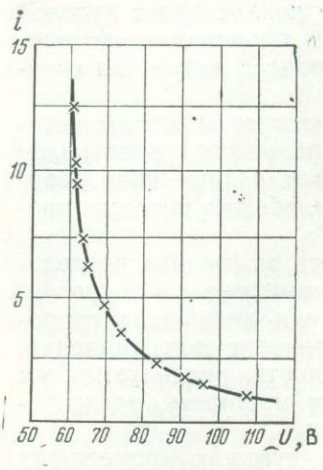


Рис. 15. Вольт-амперная характеристика угольной дуги при промежутке между электродами 5 мм

Под влиянием сильного падения напряжения вблизи анода электроны в прианодном слое получают значительную скорость движения и бомбардируют анод: на поверхности анода появляется хорошо заметное на глаз горячее пятно, дающее интенсивное местное испарение электрода. В результате соударения с электронами и в меньшей степени друг с другом молекулы, атомы и ионы приходят в возбужденное состояние и излучают свет.

При вертикальном положении электродов смешанные с воздухом раскаленные газообразные продукты испарения электродов под влиянием восходящих струй нагретого воздуха принимают форму цилиндра, несколько сжимающегося у электродов. В дуге, образованной между чистыми угольными электродами, довольно отчетливо заметна синяя центральная часть (ядро), окруженная менее нагретой газовой оболочкой.

При горизонтальном положении электродов восходящая струя воздуха отклоняет вверх центральную часть пламени дуги и создает факел дуги, в основании которого также можно заметить деформированный синий участок. Работа с горизонтально расположенными электродами довольно часто дает возможность наблюдать отрыв дуги от электродов и прекращение горения дуги. В этом положении электродов устойчивое горение дуги возможно при отклонении пламени дуги вниз при помощи расположенных под дугой электромагнитов или поджига дуги от непрерывно работающего активизатора дуги.

В спектральном анализе порошкообразных веществ наряду с дугой постоянного тока широко используется дуга переменного тока. В случае наиболее распространенной частоты переменного тока 50 Гц смена полюсов электродов происходит 100 раз в секунду, и дуговой разряд состоит из повторяющихся через каждые 0,01 с вспышек дуги.

В тех случаях, когда дуговой разряд образуется между электродами, обладающими достаточно высокой теплопроводностью, концы их в моменты прекращения горения дуги успевают охлаждаться до температуры, при которой эмиссия электронов с поверхности электродов не происходит. Последующее возрастание напряжения на электродах не сопровождается возникновением разряда, и горение дуги прекращается. Дуги, образовавшиеся между чистыми графитовыми и особенно металлическими электродами, обычно не горят при их питании переменным током.

Достаточно высокие значения силы тока (25—40 А) позволяют зажигать дугу от переменного тока, но горение ее обычно нестабильно.

При испарении из канала электрода угольной дуги соединений легко ионизируемых элементов промежуток между электродами заполняется ионизированным газовым облаком, что каждый раз способствует возникновению разряда.

Измерение температуры дуги, выполненное многочисленными исследователями, показало. что наиболее высокой температурой обладает центральная токопроводящая область дуги. В дуге, горящей между чистыми угольными электродами, температура этой области обычно достигает 6500 К.

Температура дуги мало зависит от силы тока, питающего дугу, и от величины дугового промежутка и возрастает проблизительно на 800° при изменении силы тока от 3 до 12 А. Сравнительно небольшое увеличение температуры дуги при повышении силы тока, питающего ее, объясняется тем, что увеличение силы тока одновременно сопровождается расширением диаметра столба дуги, проводящего ток, вследствие чего плотность тока в дуге мало изменяется.

При питании дуги током не более 40—50 А плотность тока в дуге обычно не превышает 90 А/см². Дальнейшее увеличение силы тока вызывает повышение плотности тока, поэтому для сильноточных дуг характерно возрастание мощности, реализуемой единицей объема облака дуги, и значительное увеличение температуры последнего с повышением тока, питающего дугу. Однако сильноточные дуги с силой тока 40 А и выше редко применяются в спектральном анализе.

Наблюдаемое в горящей дуге падение напряжения U между электродами слагается как из падения напряжения $U_{ст}$ в газовом столбе дуги, так и из падения прианодного $U_а$ и прикатодного $U_к$ напряжения: $U = U_{ст} + U_а + U_к$ (рис. 16).

25552

Обычно в рабочем участке газового столба дуги распределение падения потенциала по длине l газового столба постоянно

$$U_{ст} = El, \quad \text{где} \quad E = \frac{dU_{ст}}{dl}$$

и является градиентом напряжения столба дуги.

В угольной дуге только около 25—30% общего падения напряжения, а следовательно, и реализуемой в дуге мощности приходится на долю газового столба дуги.

Появление в облаке дуги легко ионизируемых атомов элементов обусловливает повышение проводимости столба дуги и всегда вызывает падение напряжения между электродами, сопровождающееся уменьшением падения прианодного и прикатодного напряжения $U_а + U_к$, а главное, снижением градиента напряжения E в столбе дуги. Особенно значительное падение этих величин наблюдается при испарении в дуге соединений щелочных элементов, обладающих наименьшими величинами потенциалов ионизации. Так, испарение в угольной дуге постоянного тока соединений легко ионизируемых щелочных элементов может привести к уменьшению градиента напряжения в столбе дуги в 2—2,5 раза и общей мощности дуги в 2,5—3 раза.

Понижение градиента потенциала E в столбе дуги при появлении в угольной дуге элементов с более низкими, чем у углерода, потенциалами ионизации в достаточно высокой концентрации обусловливает снижение мощности, реализуемой в единице объема газового облака, и неизбежно сопровождается уменьшением температуры дуги (рис. 17) [258].

При одновременном испарении нескольких элементов, различающихся по потенциалам ионизации, реализуемая в единице объема столба дуги мощность разряда определяется эффективным ионизационным потенциалом газа $V_{i\,эф}$, заполняющего дугу [346]. Величина потенциала

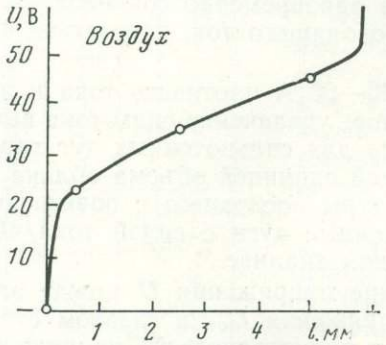
Библиотека

для газа, состоящего из m компонентов, определяется следующим выражением [259]:

$$V_{i_{эф}} = -kT \ln \left(\frac{n_1 (1 - x_1)}{N} \cdot e^{-\frac{V_{i_1}}{kT}} + \frac{n_2 (1 - x_2)}{N} \cdot e^{-\frac{V_{i_2}}{kT}} + \ldots + \right.$$

$$\left. + \frac{n_m (1 - x_m)}{N} \cdot e^{-\frac{V_{i_m}}{kT}} \right), \qquad \text{(II,2)}$$

где k — константа Больцмана; $V_{i_1}, V_{i_2}, \ldots, V_{i_m}$ — ионизационные потенциалы атомов элементов; N — общая концентрация атомов элементов; $n_1, n_2, \ldots, n_m$ — концентрация атомов отдельных элементов в дуге; $x_1, x_2, \ldots, x_m$ — степень ионизации атомов.



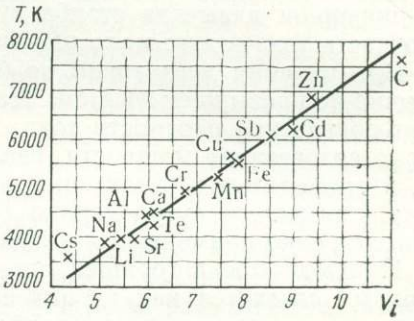


Рис. 16. Распределение потенциала вдоль оси угольной дуги постоянного тока

Рис. 17. Зависимость температуры угольной дуги постоянного тока от потенциала ионизации V_i элементов [258]

Из уравнения следует, что величина $V_{i_{эф}}$ определяется преимущественно ионизационным потенциалом элемента с наименьшей величиной V_i, если степень ионизации атомов не близка к единице, что обычно бывает при малой концентрации атомов в дуге.

Результирующая степень ионизации газа $x_{рез}$ связана с температурой дуги и эффективным ионизационным потенциалом газа $V_{i_{эф}}$ уравнением

$$\frac{x_{рез}^2}{1 - x_{рез}^2} = 3{,}16 \cdot 10^{-7} \cdot T^{\frac{5}{2}} \cdot e^{-\frac{V_{i_{эф}}}{kT}}, \qquad \text{(II,3)}$$

где

$$x_{рез} = \frac{x_1 n_1 + x_2 n_2 + \cdots + x_m n_m}{n_1 + n_2 + \cdots + n_m}.$$

Появление в плазме дуги элементов с малым ионизационным потенциалом в достаточно большой концентрации всегда снижает температуру дуги и вызывает соответствующее изменение условий возбуждения спектров.

2. ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ И ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ

Состав плазмы дуги зависит от способности присутствующих в ней молекул реагировать друг с другом, а также от диссоциации молекул и ионизации появляющихся при этом атомов.

Для центральной горячей зоны дуги, горящей между чистыми угольными электродами, характерно равновесие диссоциации стойких при температуре дуги молекул, например, молекул

$$O_2 \rightleftarrows 2O;\quad NO \rightleftarrows N+O;\quad C_2 \rightleftarrows 2C;\quad CN \rightleftarrows C+N;$$
$$OH \rightleftarrows O+H;\quad N_2 \rightleftarrows 2N;\quad CO \rightleftarrows C+O.$$

В плазме горящей на воздухе угольной дуги в основном присутствуют следующие молекулы и атомы: N_2, O, CO, N, NO, O_2, CN, C, C_2. Концентрация в дуге молекул N_2 достигает $9\cdot10^{17}$ мол/см^3. Кислород в основном присутствует в атомарном состоянии. При этом концентрация его атомов мало зависит от состава испаряемых в дуге соединений элементов и обычно изменяется от $2\cdot10^{17}$ до $5\cdot10^{17}$ ат/см^3 при изменении температуры дуги от 6500 до 5000 К. Концентрация молекул CO может достигать $1{,}8\cdot10^{17}$ мол/см^3, а атомов азота $0{,}8\cdot10^{17}$ ат/см^3. Концентрация остальных атомов и молекул весьма мала и находится в пределах от $1\cdot10^{15}$ мол/см^3 для NO до $1\cdot10^{11}$ мол/см^3 для C_2.

Несмотря на малое содержание молекул CN и C_2 центральные горячие участки дуги излучают их интенсивные полосы в области спектра 3600—4200 Å и 4500—4600 Å. Однако полосы CN легко устраняются при помещении дуги в камеру, заполненную газом, не содержащим азота (CO_2, H_2, Ar и др.).

Кроме указанных атомов и молекул в дуге может содержаться до 1% других атомов и молекул, поступающих в дугу при испарении руд и минералов из канала электрода. Эти атомы и молекулы энергично реагируют с присутствующим в плазме кислородом, образуя соответствующие кислородные соединения. Молекулы с энергией диссоциации $<6{,}0$ эВ почти полностью диссоциируют на атомы при температуре дуги. Отдельные участки плазмы могут отличаться по составу вследствие различия их температуры, а также условий поступления в нее газообразных продуктов испарения руд и электродов.

Для периферийных холодных областей дуги характерно присутствие кислородных соединений элементов, на что указывает появление полос AlO, SiO, CaO, BaO, SrO, LaO, YO и окислов многих других элементов [67; 79]. В облаке дуги могут наблюдаться молекулярные спектры галлоидных соединений элементов.

В табл. 3, составленной П. Баумансом [63] по литературным данным [67; 343; 345; 348; 351; 73], приведены значения энергий диссоциации некоторых двухатомных молекул, в основном определяющие значения констант K равновесия $MeO \rightleftarrows Me+O$, где [MeO] концентрация двух-

Таблица 3

Энергия диссоциации двухатомных молекул, эВ

Молекулы	E_d	Молекулы	E_d	Молекулы	E_d
AgO	(1,8)	MgO	3,9	AlF	6,7
AlO	$\leqslant$5,0	MnO	(4,4)	BaCl	(2,7)
AsO	5,0	PO	(6,2)	BaF	5,8
BO	8,3	PbO	(4,3)	CaCl	$\leqslant$2,8
BaO	5,0	SO	5,4	CaF	5,4
BeO	4,6	SbO	(3,8)	GaF	6,2
BiO	(2,9)	ScO	6,0	InF	5,5
CaO	3,9	SiO	(8,0)	KF	5,0
CrO	5,3	SnO	5,4	MgF	4,5
CuO	4,9	SrO	4,1	MnF	(3,9)
FeO	4,3	TiO	6,8	NiCl	(7,3)
GaO	(2,9)	VO	6,4	SiCl	(4,0)
GeO	6,8	WO	(7,2)	SiF	5,4
InO	(1,3)	YO	(9)	SnF	(3,9)
LaO	8,2	ZrO	7,8	SrF	5,4

атомных молекул окислов, а [Me] и [O] — концентрации свободных атомов элементов и кислорода:

$$K=\frac{[\mathrm{MeO}]\cdot[\mathrm{O}]}{[\mathrm{MeO}]}=\frac{n_{\text{ат}}n_0}{n_{\text{мол}}}. \qquad \text{(II,4)}$$

Константа диссоциации определяет степень диссоциации α молекул:

$$K=\frac{n_{\text{ат}}n_0}{n_{\text{мол}}}=\frac{\alpha}{1-\alpha}\,n_0; \qquad \frac{\alpha}{1-\alpha}=\frac{K}{n_0}. \qquad \text{(II,5)}$$

Степенью диссоциации $\alpha=\frac{n_a}{n_a+n_{\text{мол}}}$ определяется доля распавшихся на атомы молекул. Значение α изменяется от 0 до 1. При $\alpha=0$ диссоциация молекул не наблюдается, и присутствующие в облаке атомы элементов полностью связаны с атомами кислорода. При $\alpha=1$ наблюдается полная диссоциация всех молекул, и в облаке дуги присутствуют лишь свободные атомы элемента.

Константа диссоциации, а следовательно, и степень диссоциации молекул изменяются с температурой.

Как следует из термодинамики, константа равновесия (диссоциации) связана с температурой:

$$K=e^{-\frac{E_d}{kT}}\cdot B,$$

где E_d — энергия диссоциации молекул, эВ [63]; B — энтропийный член в уравнении, определяющий процесс диссоциации.

На основании этого предлагается полуэмпирическое уравнение

$$K\approx 5\cdot 10^{24}\cdot 10^{\frac{-5040E_d}{T}}. \qquad \text{(II,6)}$$

Несмотря на присутствие в плазме дуги кислорода, способствующего смещению равновесия в сторону образования молекул, последние при температуре свыше 5500 К находятся в диссоциированном состоянии.

Константа диссоциации двухатомной молекулы связана с атомной массой M_1 и M_2 и молекулярной массой M_3 выражением

$$K=1{,}88\cdot 10^{20}\frac{Z_1Z_2}{Z_3}\left(\frac{M_1\cdot M_2}{M_3}\right)^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}\cdot 10^{\frac{-5040E_d}{T}}, \qquad \text{(II,7)}$$

где Z_1 и Z_2 — суммы по состояниям первого и второго атомов, а Z_3 — сумма по состояниям молекулы.

Высокая температура дуги обусловливает ионизацию нейтральных атомов A элементов, при которой в плазме появляются ионы A^+ и электроны $\bar{e}$: $A\rightleftarrows A^+ + \bar{e}$. Равновесие между концентрациями $[A]$, $[A^+]$ и $[\bar{e}]$ определяется характерной для каждого элемента константой ионизации:

$$K_n=\frac{[A^+]\cdot[\bar{e}]}{[A]}=\frac{n_{\text{ион}}n_e}{n_{\text{ат}}}, \qquad \text{(II,8)}$$

зависящей от температуры и возрастающей с увеличением последней. Если имеют дело с парциальными давлениями атомов $p_{\text{ат}}=[A]\cdot kT$, ионов $p_{\text{ион}}=[A^+]\cdot kT$ и электронов $p_e=[\bar{e}]\cdot kT$, пропорциональными концентрациям, то

$$K_p=\frac{p_{\text{ион}}p_e}{p_{\text{ат}}}=K_nkT, \qquad \text{(II,9)}$$

где k — константа Больцмана.

Как указывалось ранее, температура газов в дуге зависит от их эффективного ионизационного потенциала. Любые изменения состава газа, сопровождающиеся изменением эффективного ионизационного потенциала газа, неизбежно изменяют значение константы ионизации, а следовательно, и концентрацию нейтральных и ионизированных атомов. Так, испарение в дуге щелочных элементов, снижающее эффективный

ионизационный потенциал газа и его температуру, сдвигает равновесие влево и уменьшает концентрации ионов при одновременном увеличении концентрации нейтральных атомов, присутствующих в дуге элементов.

Устанавливающееся в дуге соотношение между концентрацией ионизированных атомов $n_{ион}$ и общей концентрацией атомов $N = n_{ат} + n_{ион}$ для каждого элемента в облаке определяется степенью ионизации

$$x = \frac{n_{ион}}{n_{ион} + n_{ат}} = \frac{n_{ион}}{N}, \qquad (II,10)$$

которая варьирует в пределах от 0 до 1. При $x = 0$ в облаке дуги присутствуют исключительно нейтральные атомы элементов. При $x = 1$ наблюдается полная ионизация атомов и в облаке дуги находятся ионы элемента.

Константа ионизации связана со степенью ионизации x простым выражением

$$K_n = \frac{x^2}{1 - x} N. \qquad (II,11)$$

Из этого выражения следует, что степень ионизации атомов элементов зависит от общей концентрации атомов элемента в облаке дуги. Увеличение последней при постоянной температуре облака дуги способствует уменьшению степени ионизации атомов элемента.

Увеличение концентрации электронов n_e при появлении в дуге легко ионизируемых элементов вызывает уменьшение степени ионизации других элементов в соответствии с уравнением

$$K_n = \frac{x}{1 - x} n_e. \qquad (II.12)$$

Зависимость константы ионизации от температуры и потенциала ионизации V_i элементов может быть представлена выражением

$$\lg K_n = \frac{3}{2} \lg T - \frac{5040}{T} V_i + \lg \frac{Z_i}{Z_a} + 15{,}684, \qquad (II,13)$$

где Z_i и Z_a — зависящие от температуры суммы по состояниям атомов (а) и ионов (i)

$$Z = \sum g_s \cdot 10^{\frac{-5040 E_s}{T}},$$

где g_s — статистический вес; E_s — энергия возбуждения s-того уровня, эВ.

Степень ионизации атомов x связана с температурой плазмы дуги, горящей при атмосферном давлении, и с потенциалом ионизации атомов V_i (в эВ) уравнениями

$$\lg \frac{x}{1 - x} = -\lg n_e + \frac{3}{2} \lg T - \frac{5040}{T} \cdot V_i + \lg \frac{Z_i}{Z_a} + 15{,}684, \qquad (II,14)$$

$$\lg \frac{x}{1 - x} = -\lg p_e + \frac{5}{2} \lg T - \frac{5040}{T} \cdot V_i + \lg \frac{Z_i}{Z_a} - 6{,}18. \qquad (II,15)$$

Если вместо истинных значений потенциалов ионизации элементов V_i пользоваться исправленными с учетом зависимости от температуры зна-

чений $\frac{Z_i}{Z_a}$ кажущимися потенциалами ионизации $\overline{V}_i$, то формулы (II,14) и (II,15) примут рабочий вид [63; 307; 308]:

$$\lg \frac{x}{1-x} = -\lg n_e + \frac{3}{2}\lg T - \frac{5040}{T}\overline{V}_i + 15{,}684, \qquad \text{(II,16)}$$

$$\lg \frac{x}{1-x} = -\lg p_e + \frac{5}{2}\lg T - \frac{5040}{T}\overline{V}_i - 6{,}18. \qquad \text{(II,17)}$$

Кажущиеся значения потенциалов ионизации приводятся в табл. 4*.

Выражения позволяют определить степень ионизации любого из присутствующих в дуге атомов элемента по их кажущимся потенциалам ионизации $\overline{V}_i$ в эВ, если известны температура дуги, а также концентрация n_e в ней электронов или электронное давление p_e.

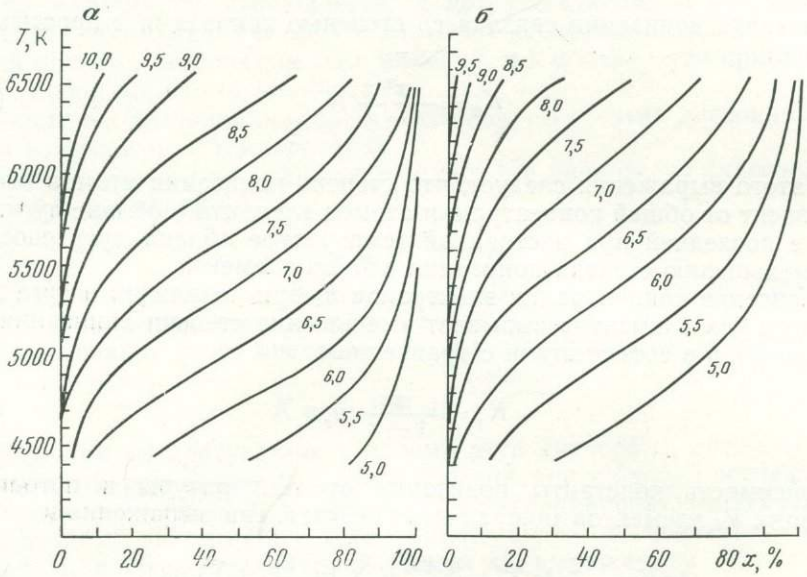


Рис. 18. Зависимость степени ионизации x атомов от температуры плазмы дуги и величины кажущегося потенциала ионизации $\overline{V}_i$ (в эВ) атомов [63].

а — при концентрации электронов в плазме $5 \cdot 10^{14}$ эл/см^3; *б* — при концентрации электронов в плазме $5 \cdot 10^{15}$ эл/см^3

На рис. 18 по составленным данным [63] приводится зависимость степени ионизации x атомов от температуры плазмы дуги и величины кажущегося потенциала ионизации $\overline{V}_i$ (в эВ).

Температура дуги вычисляется из отношения интенсивностей линий элемента с известными значениями атомных постоянных и потенциалов возбуждения линий. Значения n_e и p_e определяют из соотношения интенсивностей линий, принадлежащих ионизированным (II) и нейтральным (I) атомам одного элемента, по формулам

$$\lg n_e = -\lg \frac{I_{II}}{I_I} + \lg \frac{P_{II}}{P_I} - \frac{5040}{T}(V_i + E_{II} - E_I) + \frac{3}{2}\lg T + 15{,}684, \qquad \text{(II,18)}$$

$$\lg p_e = -\lg \frac{I_{II}}{I_I} + \lg \frac{P_{II}}{P_I} - \frac{5040}{T}(V_i + E_{II} - E_I) + \frac{5}{2}\lg T - 6{,}18. \qquad \text{(II,19)}$$

---

* Применение кажущихся потенциалов ионизации атомов дает наилучшие результаты при температуре плазмы 5000—6500 К, т. е. в интервале температур, оптимальном для возбуждения линий подавляющего большинства элементов.

Таблица 4

Истинные V_i и кажущиеся $\overline{V}_i$ потенциалы ионизации атомов элементов для различных температурных интервалов [308]

Элемент	V_i, эВ	Кажущиеся потенциалы ионизаций $\overline{V}_i$, эВ						
		3400—4000 К	4000—4600 К	4400—5000 К	5000—5600 К	5400—6000 К	6000—6600 К	6400—7000 К
Ac	6,90	7,21	7,21	7,21	7,22	7,22	7,24	7,24
Ag	7,57	7,79	7,83	7,85	7,89	7,91	7,95	7,97
Al	5,98	6,54	6,63	6,70	6,79	6,85	6,94	7,01
As	9,81	9,75	9,72	9,71	9,68	9,67	9,65	9,64
Au	9,22	9,46	9,50	9,53	9,57	9,59	9,62	9,63
B	8,30	8,87	8,96	9,02	9,12	9,18	9,27	9,33
Ba	5,21	4,97	4,97	4,98	5,01	5,04	5,08	5,12
Be	9,32	9,10	9,07	9,05	9,02	9,00	8,98	8,96
Bi	7,29	7,73	7,79	7,84	7,90	7,93	7,98	8,01
C	11,36	11,39	11,42	11,44	11,46	11,48	11,51	11,53
Ca	6,11	5,89	5,86	5,85	5,83	5,83	5,83	5,84
Cd	8,99	8,77	8,73	8,71	8,67	8,65	8,62	8,59
Co	7,86	7,90	7,91	7,91	7,92	7,92	7,93	7,94
Cr	6,76	6,85	6,88	6,91	6,94	6,96	7,00	7,02
Cs	3,89	4,13	4,19	4,24	4,33	4,41	4.54	4,65
Cu	7,72	7,96	8,01	8,04	8,10	8,14	8,20	8,23
Fe	7,87	7,72	7,70	7,69	7,67	7,66	7,66	7,66
Ga	6,00	6,51	6,60	6,66	6,75	6,81	6,91	6,97
Ge	7,90	8,04	8,07	8,09	8,13	8,15	8,19	8,22
Hf	6,80	7,05	7,05	7,05	7,04	7,04	7,03	7,03
Hg	10,43	10,21	10,17	10,15	10,11	10,09	10,05	10,03
In	5,78	6,20	6,28	6,34	6,43	6,50	6,59	6,65
K	4,34	4,57	4,61	4,65	4,71	4,75	4,83	4,89
La	5,61	5,52	5,53	5,54	5,56	5,58	5,61	5,63
Li	5,39	5,61	5,66	5,68	5,73	5,76	5,82	5,86
Mg	7,64	7,42	7,39	7,37	7,34	7,32	7,30	7,29
Mn	7,43	7,38	7,36	7,36	7,35	7,35	7,35	7,35
Mo	7,10	7,20	7,23	7,24	7,27	7,29	7,31	7,32
Na	5,14	5,36	5,40	5,43	5,47	5,50	5,55	5,59
Nb	6,88	6,96	6,96	6,97	6,97	6,97	6,98	7,00
Ni	7,63	7,99	8,04	8,06	8,10	8,12	8,14	8,16
Os	8,50	8,71	8,72	8,74	8,76	8,77	8,80	8,82
P	10,48	10,26	10,23	10,21	10,18	10,16	10,14	10,13
Pb	7,41	7,25	7,26	7,28	7,30	7,33	7,36	7,39
Pd	8,33	7,92	7,92	7,92	7,94	7,95	7,98	8,00
Pt	9,00	9,26	9,28	9,30	9,31	9,32	9,33	9,33
Ra	5,28	5,08	5,07	5,07	5,09	5,12	5,15	5,18
Rb	4,18	4,41	4,46	4,50	4,56	4,62	4,71	4,78
Re	7,87	7,84	7,85	7,86	7,88	7,90	7,94	7,96
Rh	7,46	7,61	7,65	7,67	7,71	7,74	7,78	7,80
Ru	7,36	7,46	7,48	7,50	7,53	7,55	7,58	7,60
S	10,36	10,60	10,64	10,67	10,71	10,73	10,77	10,79
Sb	8,64	8,81	8,80	8,79	8,78	8,78	8,77	8,77
Sc	6,54	6,33	6,29	6,27	6,25	6,24	6,24	6,25
Se	9,75	9,92	9,96	9,98	10,01	10,04	10,07	10,08
Si	8,15	8,30	8,33	8,35	8,39	8,41	8,45	8,47
Sn	7,34	7,46	7,50	7,53	7,57	7,59	7,63	7,66
Sr	5,69	5,48	5,46	5,45	5,45	5,46	5,49	5,50
Ta	7,88	7,78	7,77	7,76	7,76	7,76	7,76	7,77
Tc	7,28	7,35	7,37	7,39	7,42	7,44	7,48	7,51
Te	9,01	9,11	9,14	9,15	9,17	9,19	9,20	9,21
Ti	6,82	6,59	6,57	6,56	6,55	6,55	6,56	6,57
Tl	6,11	6,36	6,42	6,46	6,53	6,57	6,65	6,70
V	6,74	6,77	6,77	6,77	6,78	6,79	6,81	6,82
W	7,98	7,95	7,95	7,95	7,94	7,94	7,94	7,93
Y	6,38	6,29	6,27	6,25	6,25	6,25	6,27	6,28
Zn	9,39	9,17	9,13	9,11	9,07	9,05	9,01	8,99
Zr	6,84	6,73	6,72	6,72	6,72	6,73	6,74	6,76

В этих выражениях I_{I} — интенсивность линий, соответствующих переходу между уровнями m и n, а I_{II} — между уровнями k и l.

$$P_{\text{I}}=\frac{h\nu_{mn}A_{mn}g_m}{Z_{\text{a}}}, \qquad \text{(II,20)}$$

$$P_{\text{II}}=\frac{h\nu_{kl}A_{kl}g_k}{Z_i}, \qquad \text{(II,21)}$$

где h — постоянная Планка; ν — частоты спектральных линий; A — вероятности переходов $m\longrightarrow n$ и $k\longrightarrow l$; g — статистические массы возбужденных уровней m и k; Z_{a} и Z_i — суммы по состоянию атомов (а) и ионов (i); E_{I} и E_{II} соответственно энергетические состояния уровней m и k.

Для используемых линий должны быть известны соотношения атомных коэффициентов P_{I} и P_{II}, а также потенциалы возбуждения линий E_{II} и E_{I} и потенциал ионизации атомов элемента V_i. Например, при использовании линий Mg II 2795,5 Å и Mg I 2779,8 Å значения p_{e} могут быть определены по рабочей формуле [63]

$$\lg p_e=-\lg\frac{I_{\text{II}}}{I_{\text{I}}}-4{,}91\frac{5040}{T}+\frac{5}{2}\lg T-6{,}68. \qquad \text{(II,22)}$$

Соответственно при использовании линий Mg II 2795,5 Å и Mg I 2852,1 Å для определения значений p_e применяется формула

$$\lg p_e=-\lg\frac{I_{\text{II}}}{I_{\text{I}}}-7{,}72\frac{5040}{T}+\frac{5}{2}\lg T-6{,}11. \qquad \text{(II,23)}$$

Для перехода от значений электронной концентрации n_e к электронному давлению p_e в атмосферах используется выражение

$$n_e=\frac{7{,}34\cdot10^{21}}{T}p_e. \qquad \text{(II,24)}$$

Используемые линии должны быть свободны от реабсорбции. В дуге атомы элементов (Rb, Cs, K, Na, Li) с низкими значениями потенциалов ионизации (3,9—5,3 эВ) могут быть почти полностью ионизированы. Атомы с кажущимся потенциалом ионизации более 9 эВ при максимально возможной температуре дуги мало ионизированы.

3. ПРОЦЕССЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ РУД И МИНЕРАЛОВ

Интенсивность спектральных линий определяемых элементов зависит не только от концентрации C элементов в анализируемой пробе, но также и от показанных на рис. 19* процессов. Во главе указанной цепи процессов находятся сравнительно медленно протекающие процессы испарения пробы после ее расплавления, вызывающие появление в излучающей свет плазме дуги молекул элементов, концентрация M которых в плазме определяется скоростью их поступления в плазму и скоростью конвекционного и диффузионного удаления их из плазмы.

В первом приближении устанавливающееся при этом соотношение между концентрацией молекул M в облаке дуги и концентрацией элемента C в твердом веществе выражается уравнением $\frac{M}{C^i}=a$.

Быстро протекающие и обусловленные составом и температурой облака дуги химические реакции приводят к образованию новых молекул и определяют концентрацию M_1 последних в облаке дуги. Концентрация атомов в плазме определяется процессами диссоциации молекул, зави-

* Быстро протекающие в газовой фазе процессы развиваются практически одновременно и рассматриваются последовательно только для удобства изложения.

сящими от температуры и состава газового облака, энергии диссоциации и концентрации молекул.

При диссоциации двухатомных молекул значения N и M_1 связаны между собой выражением $N=M_1\alpha$, где α — степень диссоциации молекул, изменяющаяся в пределах от 0 до 1. Далее следуют процессы ионизации, зависящие от температуры плазмы и концентрации в ней электронов, а также от ионизационного потенциала атомов, приводящие к уменьшению концентрации нейтральных атомов в результате образования из них ионизированных атомов. Концентрация $n_{ат}$ остающихся в плазме дуги нейтральных атомов определяется выражением

$$n_{аг}=N(1-x), \qquad (II,25)$$

где N — общая концентрация атомов и ионов в облаке дуги; x — степень ионизации атомов.

Концентрация $n_{ион}$ однократно ионизированных атомов в облаке дуги выражается уравнением

$$n_{ион}=Nx. \qquad (II,26)$$

Затем следуют процессы возбуждения нейтральных и ионизированных атомов и высвечивания ими спектральных линий. Интенсивность I_I и I_{II} спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов определяется выражениями

$$I_I=P_I n_{ат} e^{-\frac{E_I}{kT}}, \qquad (II,27)$$

$$I_{II}=P_{II} n_{ион} e^{-\frac{E_{II}}{kT}}. \qquad (II,28)$$

Эти выражения можно преобразовать в удобные для расчетов уравнения

$$I_I=P_I n_{ат}\cdot 10^{\frac{-5040E_I}{T}}, \qquad (II,29)$$

$$I_{II}=P_{II} n_{ион}\cdot 10^{\frac{-5040E_{II}}{T}}, \qquad (II,30)$$

где E_I и E_{II} — потенциалы возбуждения линий, эВ.

Следует иметь в виду, что энергия возбуждения линии иона берется от его основного энергетического уровня; ее нельзя определять как сумму энергии ионизации атома и энергии возбуждения линии иона, то есть значение E_{II} потенциала возбуждения линий ионизированного атома не включает в себя потенциал ионизации V_i атома.

Входящие в атомные константы P_I и P_{II} суммы по состояниям атомов $Z_{ат}$ и ионов $Z_{ион}$ изменяются с изменением температуры

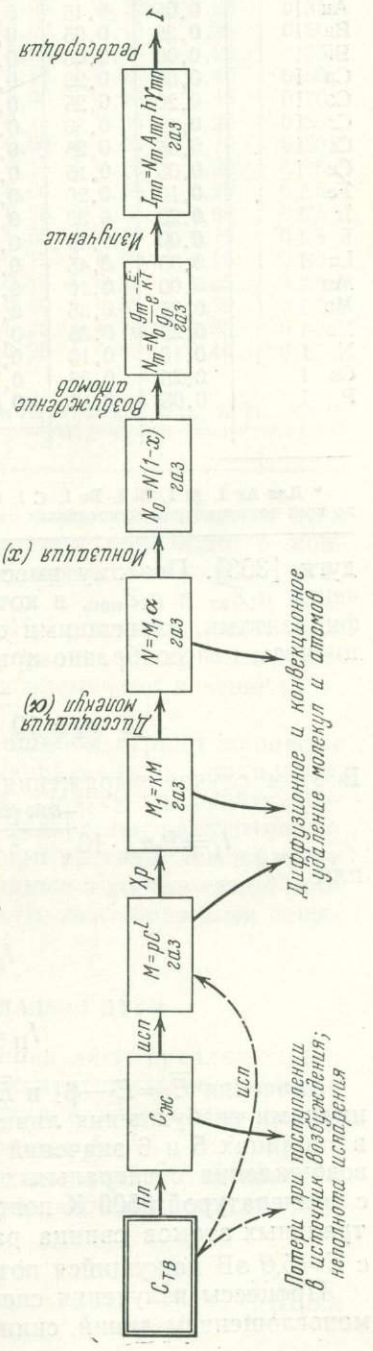


Рис. 19. Процессы, влияющие на интенсивность спектральных линий нейтральных атомов.
Пл — плавление; *исп* — испарение; *Х* — химическая реакция; *С* — атомная концентрация; *М* — молекулярная концентрация; *N* — общая атомная концентрация; N_0 — концентрация нейтральных атомов; N_m — концентрация возбужденных атомов; *I* — интенсивность линий. Состояние вещества: тв — твердое, ж — жидкое

Таблица 5

Поправки к потенциалам возбуждения (эВ) спектральных линий нейтральных атомов для различных температурных интервалов* [308]

Атом	3000—4000 К	4000—5000 К	5000—6000 К	6000—7000 К	Атом	3000—4000 К	4000—5000 К	5000—6000 К	6000—7000 К
Ac I	0,20	0,35	0,50	0,65	Pb I	0,15	0,30	0,50	0,60
As I	0,05	0,10	0,20	0,30	Pd I	0,40	0,55	0,70	0,75
Au I	0,05	0,15	0,25	0,35	Pt I	0,10	0,10	0,15	0,20
Ba I	0,35	0,65	0,90	1,00	Ra I	0,10	0,35	0,70	0,95
Bi I	0,00	0,05	0,10	0,20	Rb I	0,05	0,10	0,30	0,60
Ca I	0,05	0,20	0,40	0,75	Re I	0,10	0,25	0,55	0,85
Co I	0,20	0,25	0,30	0,40	Rh I	0,20	0,25	0,35	0,45
Cr I	0,15	0,30	0,50	0,70	Ru I	0,20	0,35	0,50	0,65
Cs I	0,05	0,25	0,55	0,95	Sb I	0,05	0,15	0,20	0,30
Cu I	0,05	0,15	0,25	0,35	Sc I	0,10	0,20	0,45	0,70
Fe I	0,10	0,20	0,35	0,50	Sn I	0,25	0,30	0,35	0,35
Ir I	0,20	0,30	0,45	0,55	Sr I	0,05	0,25	0,55	0,85
K I	0,00	0,10	0,25	0,45	Ta I	0,35	0,55	0,75	0,95
La I	0,35	0,45	0,60	0,80	Te I	0,05	0,10	0,15	0,20
Mn I	0,00	0,10	0,25	0,45	Ti I	0,15	0,30	0,50	0,75
Mo I	0,25	0,35	0,60	0,85	Tl I	0,05	0,15	0,20	0,25
Nb I	0,20	0,35	0,50	0,65	V I	0,15	0,25	0,40	0,55
Ni I	0,10	0,10	0,15	0,20	W I	0,40	0,55	0,70	0,85
Os I	0,25	0,35	0,55	0,70	Y I	0,10	0,30	0,50	0,75
P I	0,05	0,10	0,20	0,25	Zr I	0,30	0,45	0,60	0,80

* Для Ag I, Al I, Bi I, Be I, C I, Cd I, Ga I, Ge I, Hg I, In I, Li I, Mg I, Na I, Se I, Si I, Zn I во всех температурных интервалах поправки не превышают 0,2 эВ.

дуги [303]. Поэтому вместо $Z_{ат}$ и $Z_{ион}$ должны быть использованы значения $a_1 Z_{ат}$ и $a_2 Z_{ион}$, в которых a_1 и a_2 являются поправочными коэффициентами, зависящими от температуры плазмы дуги. Этим коэффициентам целесообразно придать вид

$$a_1 = 10^{\frac{-5040\beta_1}{T}} \quad \text{и} \quad a_2 = 10^{\frac{-5040\beta_2}{T}}.$$

В этом случае выражения (II,29) и (II,30) принимают удобный вид:

$$I_I = P_I n_{ат} \cdot 10^{\frac{-5040\,(E_I - \beta_1)}{T}} \quad \text{и} \quad I_{II} = P_{II} n_{ион} \cdot 10^{\frac{-5040\,(E_{II} - \beta_2)}{T}}$$

или

$$I_I = P_I n_{ат} \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_I}{T}}, \qquad \text{(II,31)}$$

$$I_{II} = P_{II} n_{ион} \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{II}}{T}}. \qquad \text{(II,32)}$$

Значения $\overline{E}_I = E_I - \beta_1$ и $\overline{E}_{II} = E_{II} - \beta_2$, называемые кажущимися потенциалами возбуждения линий, могут быть вычислены после нахождения в таблицах 5 и 6 значений поправок β_1 и β_2 к истинным потенциалам возбуждения спектральных линий. Например, при использовании дуги с температурой 5500 К поправка к потенциалу возбуждения линий нейтральных атомов свинца равна 0,5 эВ. Для линии Pb I 2873,3 Å с $E = 5{,}6$ эВ кажущийся потенциал возбуждения линии $\overline{E}$ равен 5,1 эВ.

Процессы излучения спектральных линий могут сопровождаться самопоглощением линий, снижающим их интенсивность.

Таблица 6

Поправки к потенциалам возбуждения (эВ) спектральных линий однократно ионизированных атомов элементов для различных температурных интервалов* [308]

Атом	3000—4000 K	4000—5000 K	5000—6000 K	6000—7000 K	Атом	3000—4000 K	4000—5000 K	5000—6000 K	6000—7000 K
Ac II	0,45	0,60	0,75	0,85	Pt II	0,15	0,25	0,35	0,50
As II	0,20	0,20	0,25	0,30	Ra II	0,05	0,10	0,25	0,35
Au II	0,05	0,10	0,30	0,50	Re II	0,00	0,10	0,25	0,50
Ba II	0,25	0,30	0,35	0,40	Rh II	0,10	0,20	0,25	0,35
Bi II	0,05	0,10	0,25	0,40	Ru II	0,15	0,25	0,40	0,50
Ca II	0,05	0,10	0,20	0,35	Sb II	0,30	0,40	0,45	0,70
Co II	0,20	0,25	0,30	0,35	Sc II	0,15	0,20	0,25	0,30
Cr II	0,05	0,15	0,35	0,60	Se II	0,00	0,05	0,10	0,20
Cu II	0,00	0,05	0,10	0,30	Sn II	0,15	0,15	0,20	0,25
Fe II	0,15	0,20	0,25	0,30	Sr II	0,00	0,10	0,20	0,35
La II	0,20	0,25	0,35	0,45	Ta II	0,35	0,50	0,60	0,75
Mn II	0,05	0,10	0,20	0,30	Te II	0,05	0,10	0,15	0,25
Mo II	0,10	0,25	0,55	0,90	Ti II	0,15	0,20	0,25	0,30
Nb II	0,30	0,40	0,50	0,60	V II	0,15	0,25	0,35	0,45
Ni II	0,15	0,25	0,35	0,45	W II	0,40	0,55	0,70	0,85
Os II	0,15	0,25	0,40	0,50	Y II	0,20	0,25	0,35	0,40
					Zr II	0,25	0,35	0,40	0,45

* Для Ag II, Al II, B II, Be II, C II, Cd II, Cs II, Ga II, Ge II, Hg II, In II, K II, Li II, Mg II, Na II, P II, Pb II, Pd II, Rb II, Si II и Tl II во всех температурных интервалах поправки не превышают 0,2 эВ.

Температура и эффективный ионизационный потенциал плазмы дуги определяются в значительной степени потенциалом ионизации и концентрацией присутствующих в дуге атомов, т. е. зависят от состава анализируемой пробы и от процессов ее испарения.

Изменение любого из показанных на рис. 19 процессов может вызвать систематическое изменение интенсивности линии I_{I} и I_{II} и систематические ошибки при определении содержания элементов в веществах, испаряемых в дуге.

Особую роль в возникновении указанных ошибок играют процессы испарения пробы, воздействующие на последующую цепь процессов, влияющих на интенсивность линий. При этом следует учитывать возможность непрерывного изменения условий испарения элементов во время горения дуги вследствие протекающих при высокой температуре химических реакций между веществами, входящими в состав самой пробы, веществом электродов и находящимися в дуге газообразными веществами.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАЗМЫ ДУГИ

Температуру дуги в большинстве случаев определяют предложенным Л. С. Орнштейном способом, основанным на измерении относительной интенсивности линий одного и того же элемента с известными кажущимися потенциалами возбуждения $\overline{E}$ и значениями P.

Из выражения (II,31) получаем для относительной интенсивности двух линий I_1 и I_2, излучаемых нейтральными атомами одного элемента, выражение

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot 10^{\frac{-5040\,(\overline{E}_1 - \overline{E}_2)}{T}}. \qquad \text{(II,33)}$$

Элемент, линии которого используются для определения температуры плазмы, вводят в дугу одновременно с анализируемым веществом, задающим температуры в небольшом и, следовательно, не влияющем на температуру плазмы количестве.

Рабочим формулам для вычисления температур можно придать следующий вид:

$$T = \frac{5040\,(\bar{E}_2 - \bar{E}_1)}{\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{P_1}{P_2}}, \qquad \text{(II,34)}$$

где значения $\bar{E}$ выражены в электронвольтах.

Само собой разумеется, что температура может быть определена не только по измерению относительной интенсивности линий нейтральных атомов, но и по соотношению интенсивностей линий, принадлежащих ионизированным атомам одного элемента.

Если значения потенциалов возбуждения $\bar{E}$ и атомных констант P известны для достаточно большого числа линий одного и того же элемента, имеет смысл, определив их интенсивность, построить график (рис. 20)

$$\frac{1}{5040} \cdot \lg \frac{I}{P} = -\bar{E}\,\frac{1}{T} + \text{const} \qquad \text{(II,35)}$$

и определить температуру из угла α наклона прямой

$$\frac{1}{T} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Спектральные линии, используемые для определения температуры газового облака дуги, должны быть предварительно проверены в условиях введения элемента в облако дуги на отсутствие самопоглощения.

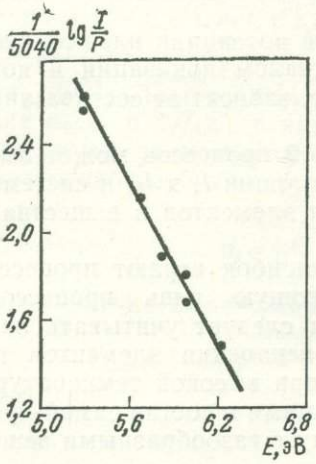


Рис. 20. Зависимость значения $\frac{1}{5040} \lg \frac{I}{P}$ от потенциала возбуждения линий висмута

Указанные простые способы измерения температуры не вызывают особых затруднений в тех случаях, когда имеют дело со столбом газа, в котором наблюдается равномерное распределение температуры и концентрации излучающих свет атомов. В столбе угольной дуги наблюдается падение температуры, а также изменение концентрации атомов при переходе от центральной области дуги к периферическим областям.

При использовании указанных способов измерения температуры обычно определяется температура участка дуги, в котором условия излучения измеряемых линий наиболее благоприятны и в которых концентрация излучающих свет атомов или ионов максимальна. Этим объясняются расхождения в полученных значениях температур при их определении с использованием линий, обладающих различными значениями потенциалов возбуждения, а также линий, принадлежащих различным элементам.

Особенно большие расхождения в определении температуры дуги могут наблюдаться при использовании линий, принадлежащих элементам с различной способностью ионизации, обусловливающей различное распределение концентрации нейтральных и ионизированных атомов по сечению столба дуги. Так, при использовании для определения температуры линий нейтральных атомов элементов с низкими значениями по-

тенциалов ионизации фиксируется температура не центрального, наиболее горячего участка дуги, а более холодных участков с большей концентрацией нейтральных атомов. В противоположность этому, при использовании для определения температур линий, принадлежащих атомам с высокими потенциалами ионизации, измеряется температура горячих центральных участков дуги. Для измерения этих участков можно использовать, например, линии цинка, атомы которого обладают достаточно высоким ионизационным потенциалом (9,4 эВ). Часто применяются линии Zn_1 3072,1 Å, Zn_2 3075,9 Å и Zn_3 3282,3 Å. С помощью этих линий измеряют температуру дуги в интервале 4500—6500 К по формулам [63]

$$T = \frac{20510}{2{,}58 - \lg \frac{I_{3072}}{I_{3066}}} \qquad \text{(II,36)}$$

и

$$T = \frac{18850}{3{,}26 - \lg \frac{I_{3282}}{I_{3076}}}. \qquad \text{(II,37)}$$

Для определения температуры горячих центральных участков дуги целесообразно также применять линии ионизированных атомов, так как в этой области дуги концентрация ионизированных атомов, а следовательно, и интенсивность излучаемых ими линий должны быть максимальными.

Измерения температуры облака дуги по спектрам тех молекул, которые существуют преимущественно в низкотемпературных периферических областях дуги, естественно, приведет лишь к установлению температуры внешнего газового слоя, окружающего горячее облако дуги.

При неравномерном испарении элемента-термометра будет измерена температура главным образом в момент его наиболее энергичного поступления в облако дуги, поэтому в измерении температурных условий возбуждения спектра анализируемого вещества могут быть допущены существенные ошибки, если поступление элемента-термометра в дугу плохо согласуется с поступлением определяемого элемента. Из этих соображений при измерении температурных условий возбуждения спектра в различные моменты горения дуги следует стремиться не только к созданию условий непрерывного и равномерного введения элемента-термометра в дугу, но также к его введению независимо от анализируемого вещества.

Это может быть достигнуто, например, при помещении дуги в камеру, в которую медленно засасывается аэрозоль, образуемый при распылении пульверизатором небольшого количества раствора, содержащего элемент-термометр (рис. 21). При достаточно высокой концентрации элемента-термометра в растворе количество паров воды, вместе с ним поступающих в дугу, незначительно и не оказывает влияния на температуру дуги [235].

Во время испарения руд часто наблюдается изменение соотношения концентраций поступающих в дугу элементов в широких пределах, что неизбежно должно приводить к непрерывному изменению температуры дуги. Особый интерес представляет учет подобных изменений температуры во время самого процесса испарения руды, так как только в этом случае можно составить представление о термических условиях возбуждения элементов в различные моменты их поступления в дугу.

Многолетний опыт работы показывает, что температура дуги в любые моменты испарения руд может быть оценена косвенным путем по разности потенциалов между угольными электродами [34; 236].

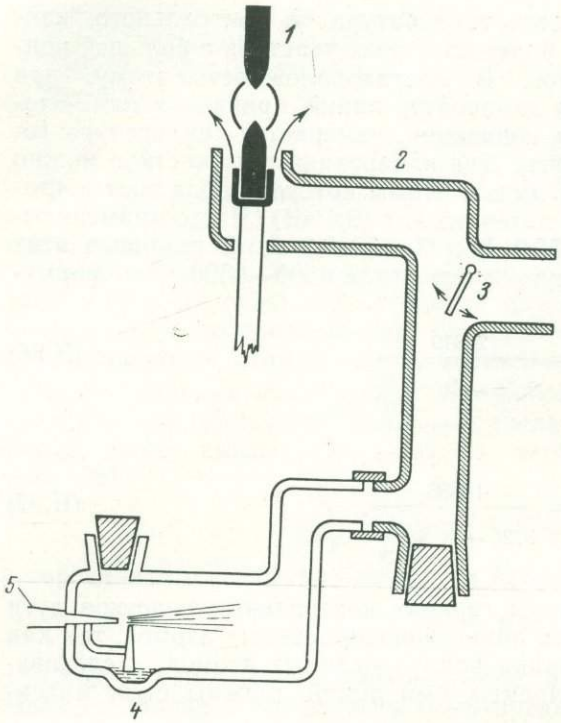


Рис. 21. Приспособление для равномерного введения элемента-термометра в плазму дуги [235].

1 — дуга; *2* — камера; *3* — заслонка, регулирующая количество аэрозоля, поступающего в дугу; *4* — раствор, содержащий элемент-термометр; *5* — пульверизатор

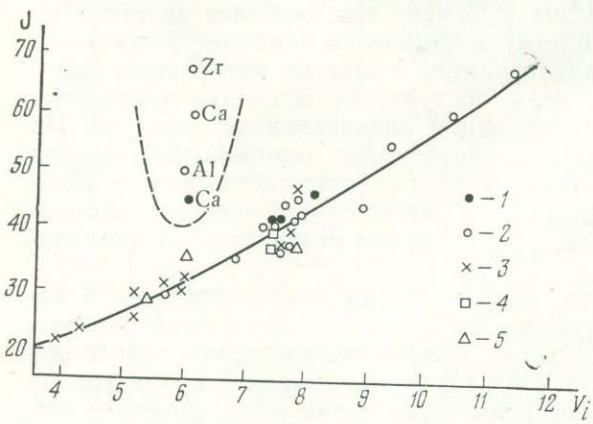


Рис. 22. Зависимость разности потенциала U на электродах от ионизационного потенциала V_i элементов [34; 236].

1 — окислы; *2* — фосфаты; *3* — хлориды; *4* — сульфиды; *5* — металлы

Этот способ измерения температуры дуги основан на том, что изменение эффективного ионизационного потенциала газа в дуге примерно одинаково влияет на приэлектродное падение напряжения и градиент напряжения в столбе дуги. Последний определяет мощность разряда, реализуемого в единице объема столба дуги при постоянной заданной силе тока в дуге.

Возможность определения температуры дуги по значениям напряжения на электродах подтверждается тем, что разность напряжения на электродах и ионизационные потенциалы элементов, испаряемых в дуге, обычно хорошо согласуются. Так, например, найденная зависимость $U=f(V_i)$ для случая испарения разнообразных элементов и их соединений из анода угольной дуги представляется кривой, которая в первом приближении рассматривается как прямая [34]. Из рис. 22 видно, что значения, не укладывающиеся на прямую, относятся к соединениям с малой летучестью.

Зависимость температуры дуги от разности потенциалов между угольными электродами при работе с дугой постоянного тока приведена на рис. 23. Для построения кривой была использована установленная О. П. Семеновой зависимость температур плазмы дуги от ионизационных потенциалов испаряемых в дуге элементов.

Значения температур непосредственно наносят на шкалу вольтметра, присоединенного к клеммам держателей угольных электродов. Изменение температуры дуги при испарении руды записывается с помощью обычного самописца, автоматически регистрирующего напряжения. Само собой разумеется, что нанесение температурной шкалы на шкалу самописца возможно только для определенных значений силы тока и дугового промежутка, которые должны сохраняться неизменными во время испарения руд в дуге.

Возможность определения температуры дуги по разности потенциалов между электродами была подтверждена О. П. Семеновой и П. В. Баумансом [63].

Температурные условия возбуждения спектра можно контролировать по значению относительной интенсивности линий I_I и I_{II}, излучаемых ионизированными и нейтральными атомами одного элемента.

Из уравнений (II,25), (II,26), (II,31) и (II,32) получаем

$$\frac{I_{II}}{I_I} = \frac{P_{II} N x \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{II}}{T}}}{P_I N (1-x) \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_I}{T}}} = A \frac{x}{(1-x)} \cdot 10^{-\frac{\Delta E}{T}}. \qquad \text{(II,38)}$$

Из этого выражения видно, что относительная интенсивность указанных линий зависит не только от температуры T источника возбуждения, но и от значения $\frac{x}{1-x}$, резко снижающегося с уменьшением степени ионизации x при падении температуры дуги.

Относительная интенсивность линий ионизированных и нейтральных атомов особенно чувствительна к изменению температуры дуги и уменьшается с ее падением. Кроме того, падение температуры дуги всегда обусловлено изменением состава облака дуги и появлением в нем легко ионизированных элементов, снижающих эффективный ионизационный потенциал газа, что вызывает дополнительное понижение степени ионизации атомов, а следовательно, и уменьшение отношения интенсивностей линий ионизированных и нейтральных атомов. Изменение относительной интенсивности этих линий указывает не только на изменение температурных условий возбуждения спектра, но также и на изменение состава облака дуги.

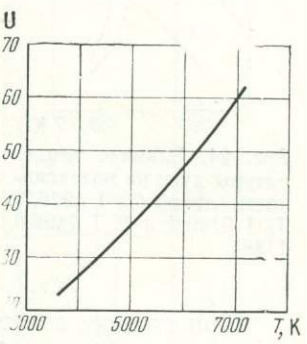


Рис. 23. Зависимость температуры плазмы дуги от разности потенциала между электродами угольной дуги.
$i=5$ А, $l=5$ мм

При удалении по радиусу столба дуги от ее оси интенсивность спектральных линий изменяется из-за уменьшения температуры плазмы дуги и общей концентрации атомов определяемых элементов. При этом уменьшается степень диссоциации молекул и ионизации атомов и увеличивается соотношение концентраций нейтральных и ионизированных атомов.

В спектральном анализе изображение дуги проектируется на щель спектрального аппарата или на его коллиматорную линзу. В первом случае регистрируется интегрированное по толщине дуги излучение узкого вертикального центрального участка дуги, во втором — интегрированное излучение поперечного столба дуги.

Таким образом, в спектральном анализе имеют дело с эффективными значениями интенсивностей линий $I_{эф}$ и эффективными значениями температуры $T_{эф}$, концентраций электронов $n_{e_{эф}}$, степени диссоциации молекул $\alpha_{эф}$, степени ионизации атомов $x_{эф}$, общей концентрации атомов определяемых элементов $N_{эф}$, концентрации нейтральных и ионизированных атомов $n_{ат_{эф}}$ и $n_{ион_{эф}}$, а также радиусов $r_{эф}$ дуги.

Под эффективными значениями подразумеваются те значения T, n_e, α, x, N, $n_{ат}$, $n_{ион}$ и r, которые должен иметь радиально однородный цилиндрический дуговой источник, излучающий линии с той же интен-

сивностью, что и радиально неоднородный источник света*. Возможность использования в спектральном анализе эффективных значений интенсивностей линий и факторов, их определяющих, показана в работе П. В. Бауманса [63]. В дальнейшем, если не оговорено, что имеют дело со значениями интенсивностей линий и определяющих ее факторов в расположенных по радиусу дуги участках плазмы, это означает, что подразумеваются их эффективные значения.

5. ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАЗМЫ ДУГИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ИСПАРЯЕМОМ ВЕЩЕСТВЕ

При неполной диссоциации молекул и неполной ионизации атомов в плазме дуги одновременно присутствуют находящиеся в равновесии молекулы, атомы и ионы.

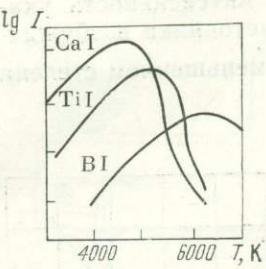


Рис. 24. Влияние температуры дуги на интенсивность линий Ca I 4226,7, Ti I 3199,9 и B I 2496,8 [186]

При этом общая концентрация N атомов элемента, входящих в состав молекул, а также присутствующих в свободном состоянии и в виде ионов, равна сумме концентраций молекул MeO, свободных атомов и ионов

$$N = n_{мол} + n_{ат} + n_{ион}. \qquad (II,39)$$

С. Л. Мандельштамом [186] было показано, что при возрастании температуры плазмы дуги в большинстве случаев наблюдается сначала увеличение, а затем уменьшение интенсивности спектральных линий (рис. 24). При объяснении зависимости интенсивности линий от температуры необходимо учитывать не только степень ионизации атомов, но также и степень диссоциации молекул [63; 182].

При степени диссоциации молекул

$$\alpha = \frac{n_{ат}}{n_{мол} + n_{ат}},$$

степени ионизации атомов

$$x = \frac{n_{ион}}{n_{ат} + n_{ион}}$$

и с учетом выражения (II,39) концентрация свободных атомов $n_{ат}$ и концентрация ионов $n_{ион}$ определяются по формулам

$$n_{ат} = \frac{(1-x)\alpha}{1-x(1-\alpha)} N = m_{ат} N \qquad (II,40)$$

---

* При проектировании изображения вертикальной дуги на щель спектрального аппарата для линий, излучаемых нейтральными атомами, имеем

$$I_1 = 2 r_{эф} \frac{1}{4\pi} P_1 \cdot 10^{\frac{-5040 E_I}{T}},$$

где I — мощность, излучаемая единицей объема плазмы, в единице телесного угла.

При проектировании изображения дуги на коллиматорную линзу

$$I_1 = 2\pi r_{эф}^2 \frac{1}{4\pi} P_1 \cdot 10^{\frac{-5040 E_I}{T}}.$$

При добавлении элементов-буферов к испаряемым в дуге рудам и минералам эффективные радиусы дуги сравнительно мало зависят от состава последних. При неизменных условиях получения спектра (сила тока, расстояние между электродами и пр.) можно считать эффективные радиусы дуги постоянными и не учитывать влияние изменения их на интенсивность спектральных линий определяемых элементов.

и

$$n_{\text{ион}} = \frac{\alpha x}{1 - x(1-\alpha)} N = m_{\text{ион}} N. \qquad \text{(II,41)}$$

Из выражений (II,31), (II,32), (II,40) и (II,41) получаем

$$I_{\text{I}} = P_{\text{I}} m_{\text{ат}} N \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{\text{I}}}{T}}, \qquad \text{(II,42)}$$

$$I_{\text{II}} = P_{\text{II}} m_{\text{ион}} N \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{\text{II}}}{T}}, \qquad \text{(II,43)}$$

где

$$m_{\text{ат}} = \frac{(1-x)\alpha}{1 - x(1-\alpha)} \quad \text{и} \quad m_{\text{ион}} = \frac{\alpha x}{1 - x(1-\alpha)}.$$

Из этих выражений видно, что объяснение зависимости интенсивности линий нейтральных (I) и ионизированных (II) атомов может быть дано

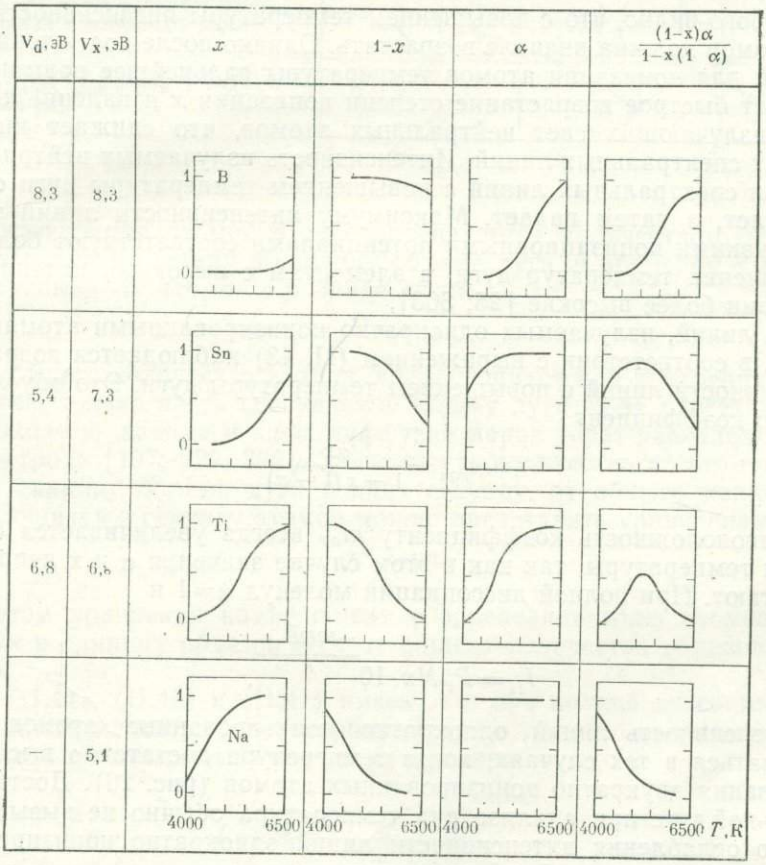


Рис. 25. Зависимость степени ионизации x атомов, степени диссоциации молекул α и функций (1—x) и $m_{\text{ат}} = \frac{(1-x)\alpha}{1-x(1-\alpha)}$ от температуры.

Рассматривается равновесие $MeO \rightleftarrows Me + O$; концентрация электронов 10^{15} эл/см³; концентрация атомов кислорода линейно изменяется от $5 \cdot 10^{17}$ ат/см³ при температуре 4000 К до $1{,}25 \cdot 10^{17}$ ат/см³ при 6500 К [307]

лишь при учете изменения значений коэффициентов $m_{\text{ат}}$ и $m_{\text{ион}}$ с температурой (рис. 25). Для элементов, образующих в дуге не полностью диссоциирующие молекулы, повышение температуры дуги сопровож-

дается возрастанием коэффициента $m_{ат}$. Это способствует повышению интенсивности линий нейтральных атомов с повышением температуры плазмы дуги.

После достижения достаточно высокой степени диссоциации молекул дальнейшее повышение температуры сопровождается понижением значения коэффициента $m_{ат}$ вследствие все более проявляющегося процесса ионизации атомов и возрастания степени ионизации x атомов. При $\alpha=1$

$$m_{ат}=\frac{(1-x)\,\alpha}{1-x\,(1-\alpha)}=1-x.$$

При полной диссоциации молекул зависимость интенсивности спектральных линий, излучаемых нейтральными атомами, от температуры определяется выражением

$$I_{I}=P_{I}N\,(1-x)\cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{I}}{T}}, \qquad (II,44)$$

из которого видно, что с повышением температуры интенсивность линий этих атомов должна вначале возрастать. Однако после достижения необходимой для ионизации атомов температуры дальнейшее повышение ее вызывает быстрое возрастание степени ионизации x и падение концентрации излучающих свет нейтральных атомов, что снижает интенсивность их спектральных линий. Интенсивность излучаемых нейтральными атомами спектральных линий с повышением температуры дуги сначала возрастает, а затем падает. Максимуму интенсивности линий элементов с низкими ионизационными потенциалами соответствуют более низкие значения температур дуги, а элементам с высокими потенциалами ионизации более высокие [25; 306].

Для линий, излучаемых однократно ионизированными атомами элементов, в соответствии с выражением (II, 43) наблюдается возрастание интенсивности линий с повышением температуры дуги. Это обусловлено тем, что коэффициент

$$m_{ион}=\frac{\alpha x}{1-x\,(1-\alpha)}$$

в противоположность коэффициенту $m_{ат}$ всегда увеличивается с повышением температуры, так как в этом случае значения α и x непрерывно возрастают. При полной диссоциации молекул $\alpha=1$ и

$$I_{II}=P_{II}Nx\cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{II}}{T}}. \qquad (II,45)$$

Интенсивность линий однократно ионизированных атомов может уменьшаться в тех случаях, когда температура достаточно высока для образования двукратно ионизированных атомов (рис. 26). Достигаемая в угольной дуге при анализе руд температура обычно не вызывает заметного ослабления интенсивности линий однократно ионизированных атомов из-за их дальнейшей ионизации.

Было показано [116], что оптимальные значения $T_{опт}$ плазмы, обеспечивающие максимальную интенсивность излучаемых нейтральными атомами спектральных линий, можно ориентировочно определить из уравнения

$$T_{опт}=2450+390\overline{V}_{i}+80\overline{E},$$

в котором $\overline{V}_{i}$ — кажущиеся потенциалы ионизации атомов, а $\overline{E}$ — кажущиеся потенциалы возбуждения спектральных линий, выраженные

Таблица 7

Зависимость $T_{опт}$ К для спектральных линий, излучаемых нейтральными атомами, от потенциала ионизации атомов $\overline{V_i}$ и потенциала возбуждения линий $\overline{E}$

$\overline{E}$, эВ	$\overline{V_i}$, эВ				
	5	6	7	8	9
3	4600	5000	5400	5800	6200
4	4700	5100	5500	5900	6300
5	4800	5200	5600	6000	6500

в электронвольтах. Вычисленная по этому уравнению зависимость $T_{опт}$ от величин $\overline{V_i}$ и $\overline{E}$ дана в табл. 7.

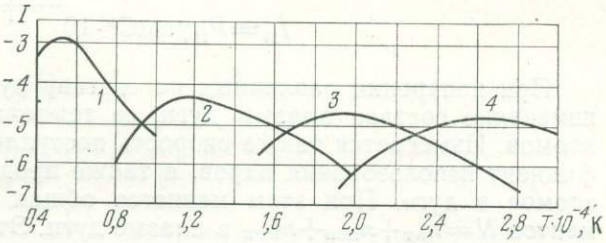


Рис. 26. Зависимость интенсивности линий кремния от температуры.
1 — Si I 3905; *2* — Si II 4128 и 4131; *3* — Si III 4553, 4568 и 4575; *4* — Si IV 4089 и 4116 [52]

Концентрация атомов в дуге определяется количеством n^* атомов, поступающих в секунду в единицу объема дуги, и временем τ (в секундах) пребывания атомов в разряде дуги:

$$N = n^* \tau. \qquad \text{(II,46)}$$

Из общего количества атомов, появляющихся при испарении навески вещества, только часть поступает в плазму дуги из-за рассеяния паров при выходе из канала и из-за диффузии паров через раскаленные стенки электрода [197; 229; 362]. Зависимость количества n^* атомов, входящих в единицу объема дуги в одну секунду, от общего количества n образующихся в секунду атомов можно представить уравнением

$$n^* = \gamma n. \qquad \text{(II,47)}$$

В этом уравнении коэффициент γ определяет долю атомов, поступающих в единицу объема дуги от общего количества образовавшихся атомов.

Из (II,44), (II,46) и (II,47) имеем, что при полной диссоциации молекул интенсивность нереабсорбированных линий, излучаемых нейтральными атомами, выражается уравнением

$$I_I = P_I \gamma n \tau (1 - x) \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_I}{T}}. \qquad \text{(II,48)}$$

Для линий, излучаемых ионизированными атомами, из выражений (II,45), (II,46) и (II,47) имеем

$$I_{II} = P_{II} \gamma n \tau x \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{II}}{T}}. \qquad \text{(II,49)}$$

При спектральном анализе минерального сырья исследуют твердые пробы, в которых должна быть определена концентрация C присутствующих в них элементов.

Экспериментально установлено, что количество атомов n, образующихся в единицу времени при постоянных условиях испарения вещества, связано с их концентрацией в веществе уравнением

$$n=\omega C^b, \qquad \text{(II,50)}$$

где ω и b — коэффициенты, зависящие от состава вещества и от условий его испарения [193; 197]. В соответствии с уравнениями (II,48) и (II,49) зависимость интенсивности I_{I} линий, излучаемых нейтральными атомами, и I_{II} линий, излучаемых ионизированными атомами, от концентрации C атомов в испаряемом веществе может быть представлена следующими выражениями:

$$I_{\text{I}}=P_{\text{I}}\gamma\tau\omega(1-x)C^b\cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{\text{I}}}{T}}, \qquad \text{(II,51)}$$

$$I_{\text{II}}=P_{\text{II}}\gamma\tau\omega x C^b\cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{\text{II}}}{T}}. \qquad \text{(II,52)}$$

При испарении различных по составу руд и минералов происходит изменение состава плазмы дуги, ее температуры и степени ионизации атомов. Изменяется также скорость поступления атомов в дуге и коэффициент использования паров, а также продолжительность пребывания атомов в дуге. При этом меняется общая концентрация атомов элементов $N=n_{\text{ат}}+n_{\text{ион}}+n_{\text{мол}}$ в плазме дуги. Это является одной из основных причин изменения интенсивностей спектральных линий при изменении состава испаряемого вещества [82; 104; 118; 161; 184; 227; 228; 256; 268; 297; 409; 411]. Для достаточно широкого интервала концентраций элементов в испаряемом веществе $I=f(C)$ может быть представлена уравнением $I=aC^b$. Эта зависимость усложняется тем, что значения γ и τ могут зависеть от концентрации элемента. Указанное выражение применимо и в этом случае, но тогда коэффициент b зависит не только от условий парообразования элемента, но и от коэффициента использования паров и продолжительности пребывания атомов в плазме дуги. Коэффициент b также зависит от реабсорбции линий. Было найдено, что средняя продолжительность пребывания атомов в плазме при испарении вещества из канала электрода угольной дуги постоянного тока обычно составляет $n\cdot 10^{-3}$ с (табл. 8).

Таблица 8

Среднее время пребывания τ атомов в плазме различных источников света [184]

Источник света	Условия опыта	$\tau\cdot 10^3$, с			
		Li	Na	Tl	Hg
Угольная дуга постоянного тока	Свободно горящая $i=10$ А	1,2	1,7	2,5	5,0
	Обдуваемая воздухом, $i=10$ А	0,7	—	1,4	3,0
Угольная дуга переменного тока	Свободно горящая, $i=10$ А	3,2	4,1	6,9	6,7
Плазменная струя	Расход аргона 2 л/мин, $i=15$ А	0,48	—	0,47	0,45
	Расход аргона 8 л/мин, $i=15$ А	0,25	—	0,23	0,24
Воздушно-ацетиленовое пламя	Расход горючей смеси 2 л/мин	9,2	9,6	9,7	—
	Расход горючей смеси 5 л/мин	3,2	3,4	3,3	—

На продолжительность пребывания атомов в этой дуге большое влияние оказывает скорость выноса ионизованных атомов электрическим полем дуги. Для элементов с низкими потенциалами ионизации характер-

но уменьшение значения среднего времени их пребывания в дуге. Увеличение массы атомов, замедляющее диффузионный выход атомов из дуги, способствует увеличению пребывания атомов в дуге.

Для дуги переменного тока, по сравнению с дугой постоянного тока, характерно увеличение в 2—3 раза времени пребывания атомов в дуге и малое влияние на τ потенциалов ионизации атомов. При этом отчетливо наблюдается возрастание времени пребывания атомов с увеличением их массы. Из табл. 8 видно, что обдувание дуги воздухом, способствующее выносу атомов, сокращает время пребывания последних в дуге. Средняя продолжительность пребывания атомов в дуге зависит от силы тока, питающего дугу, расстояния между электродами, а также от состава плазмы и, следовательно, состава испаряемого вещества.

ГЛАВА III

ИСПАРЕНИЕ РУД И МИНЕРАЛОВ ИЗ КАНАЛА УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

В практике спектрального анализа руд и минералов наиболее часто применяются дуги между угольными и графитовыми электродами, питаемые постоянным или переменным (50 Гц) током силой 8—25 А с дуговыми промежутками 4—6 мм.

Для питания дуги постоянным током используют динамомашины или, что более удобно, полупроводниковые выпрямители напряжением 170—250 В и мощностью 2—5 кВт. Схема питания дуги приведена на рис. 27.

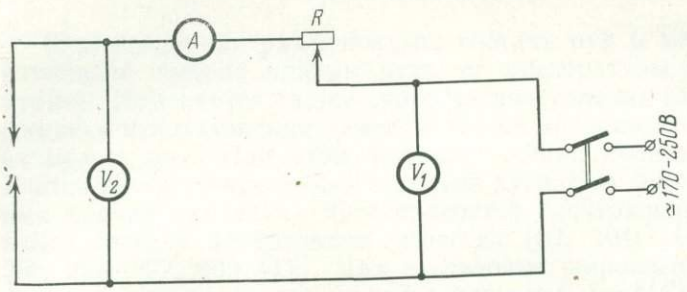


Рис. 27. Схема питания вольтовой дуги.

B — дуговой промежуток; *R* — сопротивление, регулирующее силу тока; *A* — амперметр; V_1 и V_2 — вольтметры для измерения напряжения на клеммах генератора и между электродами

Дугу, питаемую постоянным током, удобно зажигать с помощью небольшого искрового разряда, образующего в разрядном промежутке канал, проводящий ток. При этом применяют токи высокой частоты от активизаторов, которые включаются в цепь дуги [315]. Схема активизатора, предложенного Н. С. Свентицким [37], показана на рис. 28. При включении рубильника на концы разведенных угольных электродов на-

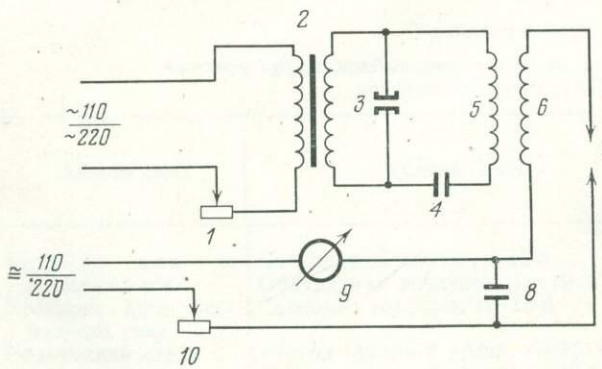


Рис. 28. Схема питания активизированной дуги переменного тока [37].

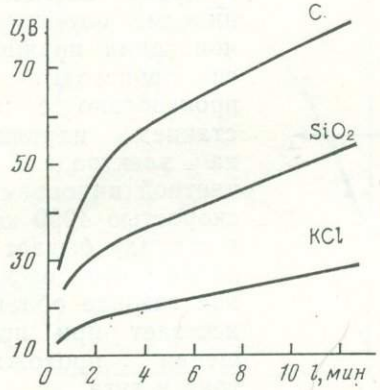
1 — реостат; *2* — трансформатор 110, 220/3000 В; *3* — искровой промежуток; *4* — конденсатор; *5, 6* — индуктивно связанные катушки; *7* — разрядный промежуток; *8* — блокирующий конденсатор 0,5 мкФ; *9* — амперметр; *10* — балластное сопротивление

кладывается напряжение 170—250 В от питающего дугу генератора. Затем приводится в действие высокочастотный контур активизатора дуги, и между концами угольных электродов образуется слабый искровой разряд, вызывающий зажигание дуги. Провода, соединяющие активизатор дуги с сетью, должны быть закорочены блокировочным конденсатором, чтобы предотвратить проникновение токов высокой частоты в сеть низкого напряжения.

Активизаторы дуги широко используются также для зажигания дуг как между угольными, так и между металлическими электродами от переменного тока напряжением 120—220 В. В последнем случае горение дуги происходит в условии непрерывной работы активизатора.

При питании дуги постоянным током силой 5—20 А и дуговом промежутке 5 мм между электродами из чистого графита устанавливается разность напряжения 52—62 В и мощность дуги изменяется от 0,3 до 1,2 кВт. Увеличение силы тока при постоянном расстоянии между электродами приводит к снижению напряжения между электродами. Падение напряжения с возрастанием силы тока особенно заметно, когда работают с маломощными дугами, питаемыми током небольшой силы.

Расстояние между концами угольных электродов при работе с дугой всегда поддерживается постоянным, так как изменение дугового промежутка сопровождается изменением силы тока и разности потенциалов между электродами, а следовательно, и мощности дуги (рис. 29). Увеличение силы тока всегда сопровождается повышением мощности дуги (рис. 30).



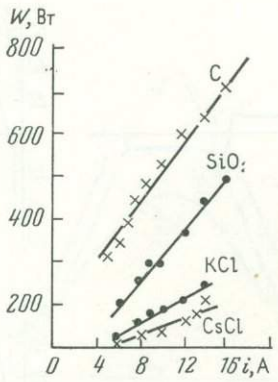


Рис. 29. Зависимость напряжения от длины дугового промежутка для чистых угольных электродов и при введении в них SiO_2 и KCl [17].
Постоянный ток 8 А.

Рис. 30. Зависимость мощности дуги W от силы тока i при введении в угольные электроды различных веществ [17].
Угольная дуга постоянного тока; l=4 мм

При анализе руд и минералов наряду с горящей непрерывно дугой постоянного тока широко используется также дуга переменного тока, в которой быстро чередуются процессы возникновения и затухания дуги. Для дуги переменного тока (220 В, 20 А; 50 Гц), вспыхивающей 100 раз в секунду, на рис. 31 показана полученная А. Э. Канторовичем осциллографическая запись изменения напряжения между электродами и силы тока, питающего дугу во время развития каждого разряда в облаке дуги.

После поджигания дуги в точке *a* наблюдается мгновенное падение напряжения на электродах. В дальнейшем во время горения дуги, которому соответствует участок *bc* на осциллограммах, напряжение на электродах мало изменяется. Сила тока после поджигания дуги сначала возрастает, а затем плавно снижается. Участок *cd* на осциллограммах соответствует паузам между разрядами. Существует явная зависимость между потенциалами ионизации испаряемых элементов и величиной напряжения на электродах во время горения дуги, а также паузами между разрядами: напряжение на электродах и паузы между разрядами увеличиваются с повышением потенциалов ионизации атомов, поступающих в дуговой промежуток. При достаточно низком значении по-

тенциалов ионизации и большом количестве вещества, испаряемого из канала электрода, паузы между разрядами исчезают. Это наблюдается, например, при испарении хлорида калия.

Изменение значений T, n_e, N, x и I во время развития разрядов определялось фотографированием спектра дуги через установленный перед щелью спектрографа стробоскоп (вращающийся синхронно диск с прорезанными вдоль радиуса отверстиями). В момент прекращения прохождения тока через дугу в промежутке между электродами продолжают присутствовать не успевшие удалиться излучающие спектр раскаленные газы. При содержании в пробе элементов с низкими потенциалами ионизации поджиг дуги происходит самопроизвольно с возрастанием напряжения на электродах. При цветной киносъемке со скоростью 4000 кадров в секунду бывает ясно видно, что раскаленное газовое облако не исчезает при прекращении прохождения тока в дуге.

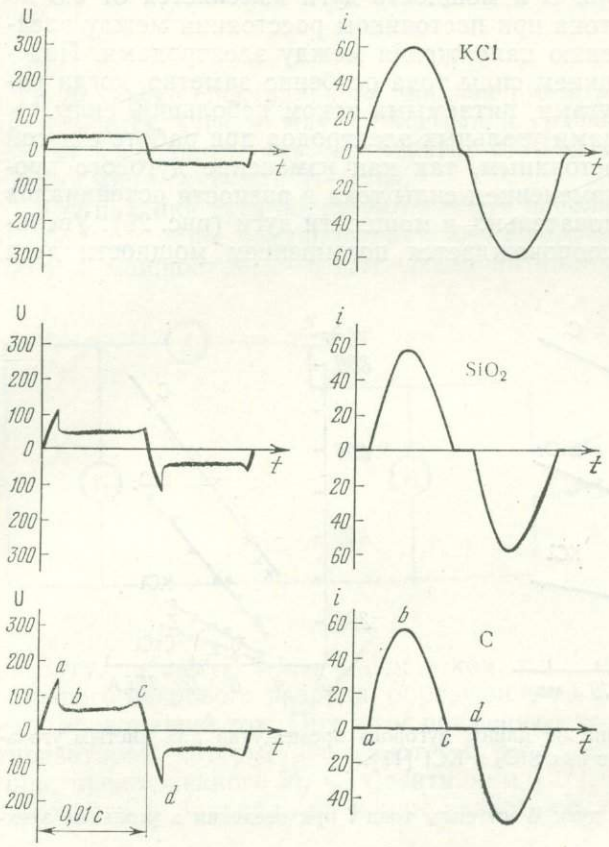


Рис. 31. Осциллограммы напряжения и силы тока. Испарение кварца и хлорида калия из канала электрода угольной дуги

Интегрированные за время существования разряда значения T, n_e и x мало отличаются от их значений в моменты наиболее полного развития каждого разряда (табл. 9). Поэтому при работе с дугой переменного тока можно фотографировать излучаемый спектр без стробоскопа и иметь дело с интегрированными по времени существования разряда значениями T, n_e, x и I.

Соответственно изменению силы тока в каждом разряде происходит возрастание, а затем понижение температуры дуги, концентрации в ней электронов, а также общей концентрации атомов:

$$N = n_{ат} + n_{ион} + n_{мол}.$$

Оказывающий влияние на интенсивность линий радиус окружности участка дуги, способного излучать спектральные линии, также сначала увеличивается, а затем уменьшается. Это вызывает возрастание, а затем понижение интенсивности спектральных линий, излучаемых разрядом.

На рис. 32 и 33 для угольной дуги переменного тока (220 В, 10 А, 50 Гц) показано временное изменение значений T, N, x, а также интенсивности I линии алюминия для случая испарения из канала нижнего

Таблица 9

Температура дуги, концентрация электронов в плазме и степень ионизации атомов [207]

	T, K	n_e	Степень ионизации									
			Ni	V	Si	Y	Ag	Al	Be	La	Ge	In
В момент максимального развития разряда	6430	$4{,}4 \cdot 10^{15}$	0,21	0,74	0,13	0,88	0,27	0,70	0,056	0,96	0,21	0,81
При интегрировании по времени существования разряда	6240	$3{,}2 \cdot 10^{15}$	0,17	0,70	0,10	0,87	0,23	0,65	0,041	0,96	0,16	0,78

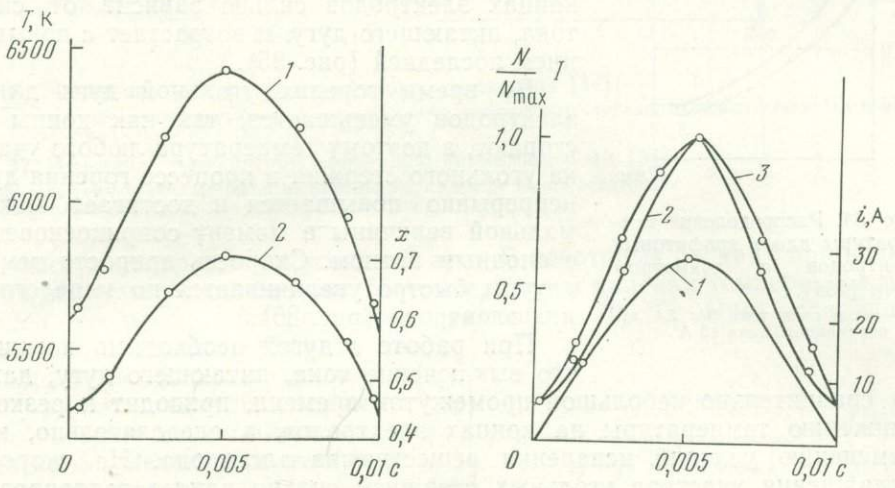


Рис. 32. Изменение во время горения дуги температуры плазмы *(1)* и степени ионизации атомов алюминия *(2)* [206].
Угольная дуга переменного тока (220 В, 50 Гц)

Рис. 33. Изменение во время горения дуги силы тока (*1*) относительной интенсивности линии Al I 2652,5 Å (*2*) и относительной концентрации атомов алюминия (*3*) [206].
Угольная дуга переменного тока (220 В, 50 Гц)

электрода смеси (1 : 1) графита и буфера ($SrSO_4$), содержащей примесь Al_2O_3* [206].

1. ТЕМПЕРАТУРА УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

При горении угольной дуги постоянного тока между чистыми электродами наивысшей температурой (около 3800 °С) обладает конец анода в области хорошо заметного глазом анодного пятна. Температура конца катода значительно ниже и обычно не превышает 3000 °С, вследствие чего малолетучие вещества предпочтительно испарять в аноде, а легко испаряемые — в катоде. При сравнительно небольшом удалении от конца электрода наблюдается быстрое падение температуры вдоль угольного стержня вследствие интенсивного излучения тепла раскален-

* При испарении не смешанного с буфером порошка графита, содержащего небольшую примесь элементов, отмечается, что в момент, когда электрод является катодом, концентрация электронов в дуге понижается и мало изменяется во время развития разряда. Наблюдалось также, что при этом интенсивность спектральных линий элементов с низкими потенциалами ионизации максимальна в начальной стадии образования разряда [81].

ным электродом, отвода тепла от конца электрода вдоль угольного стержня, а также охлаждения стенок угля восходящим вверх током воздуха (рис. 34).

Особенно большое падение температуры наблюдается в непосредственной близости к раскаленным концам электродов. В графитовых электродах, хорошо отводящих тепло, температура возле концов электродов ниже, чем у концов менее теплопроводящих угольных стержней. Концы быстро отводящих тепло металлических стержней вообще сильно не раскаляются. Уменьшение скорости отвода тепла при уменьшении диаметра стержней приводит к повышению температуры на концах электродов.

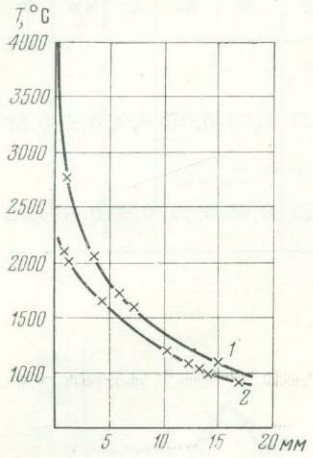


Рис. 34. Распределение температуры вдоль графитовых электродов с диаметром 6 мм [234].

1 — анод, сила тока 9А; *2* — дуга переменного тока 15 А

В отличие от плазмы дуги температура на концах электродов сильно зависит от силы тока, питающего дугу, и возрастает с повышением последней (рис. 35).

Во время горения угольной дуги длина электродов уменьшается, так как концы их сгорают, а поэтому температура любого участка угольного стержня в процессе горения дуги непрерывно повышается и достигает максимальной величины в момент соприкосновения с анодным пятном. Скорость прироста температуры быстро увеличивается по мере сгорания электрода (рис. 36).

При работе с дугой необходимо помнить, что выключение тока, питающего дугу, даже на сравнительно небольшой промежуток времени, приводит к резкому снижению температуры на концах электродов, а следовательно, и к изменению условий испарения вещества из электрода. На скорость охлаждения участков угольных стержней сильно влияет теплопровод-

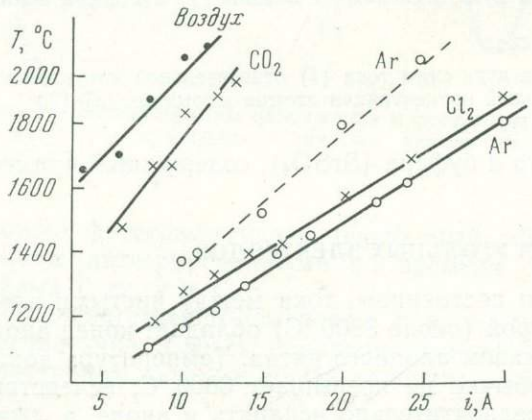


Рис. 35. Зависимость температуры анода от силы тока для угольных дуг, горящих в различных газовых средах [17].

Пунктирная линия — электрод с шейкой. Температура измерялась на расстоянии 2 мм от конца электрода

ность электродов (рис. 37). Так, например, через одну секунду после выключения тока температура падает от 2000 до 1500 °С для хорошо проводящих тепло графитовых электродов и до 1750 °С для значительно хуже проводящих тепло угольных стержней. Неустойчивое горение дуги переменного тока между быстро отводящими тепло графитовыми стержнями обусловливается заметным снижением температуры на концах электродов за время прохождения переменного тока через нулевое положение и прекращением излучения электродами потока электронов.

Приведенные выше данные о температуре угольных электродов относятся к случаю горения дуги между чистыми угольными стержнями.

Особенно значительно падает температура электрода при заполнении отверстия электрода веществами с низкой температурой кипения, кото-

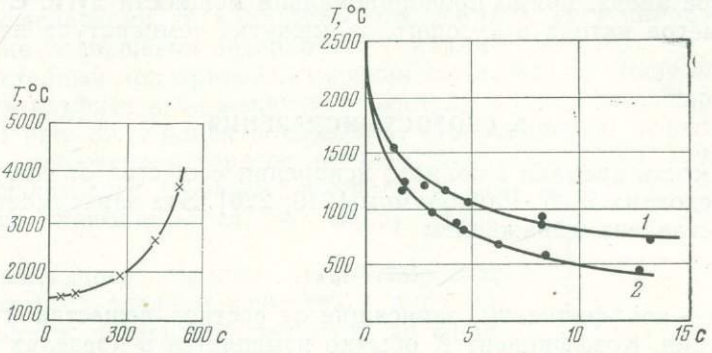


Рис. 36. Изменение температуры графитового электрода [34].
i=9 А; l=5 мм; первоначальное расстояние участка графитового стержня от конца электрода 8 мм; диаметр электрода 6 мм

Рис. 37. Изменение температуры электродов диаметром 6 мм [34].
Измерялась температура стержня на расстоянии 1,5 мм от конца электрода.
1 — графитовый электрод; *2* — угольный электрод

рые быстро испаряются в угольной дуге. В некоторых случаях при испарении веществ с особенно низкой температурой кипения температура на концах угольных электродов не превышает 700 °С. При испарении веществ с высокой температурой кипения (окислы циркония, редких земель, тория и пр.) обычно не наблюдается заметного уменьшения температуры электрода.

Снижению температуры угольного электрода способствует также увеличение количества введенного в отверстие вещества. Температура электрода по мере уменьшения диаметра испаряемой капли постепенно повышается и достигает максимальной величины после полного испарения капли (рис. 38).

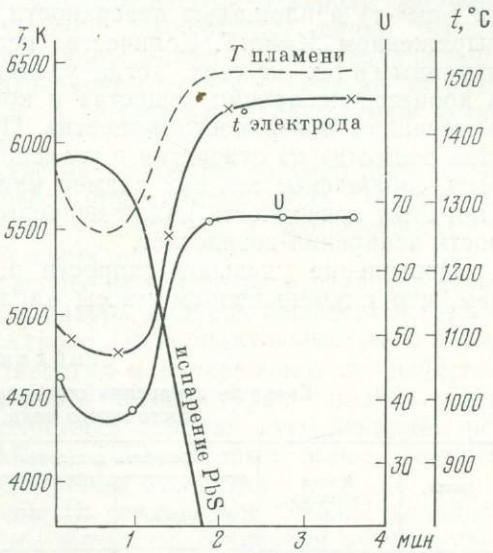


Рис. 38. Изменение температуры электрода и плазмы дуги при испарении галенита (PbS) из канала угольного анода [236].
U — разность потенциала между угольными электродами; t — температура электрода на расстоянии 3 мм от конца; T — температура плазмы

Охлаждение угольных электродов происходит не только в результате соприкосновения конца электрода с «холодной» каплей испаряемого вещества, но также вследствие уменьшения общей мощности дуги при заполнении дугового промежутка парами элементов с достаточно низкими значениями ионизационных потенциалов. Температура угольного электрода при испарении элементов с низкой величиной ионизационного потенциала может быть повышена путем увеличения силы тока, питающего дугу, и уменьшения диаметра электрода на небольшом расстоянии от конца электрода.

Температура участка стержня угольного анода на расстоянии нескольких миллиметров от его конца связана с мощностью дуги выражением $\lg T = a \lg W - b$, где a и b коэффициенты, зависящие от диаметра и материала электрода [320]. Температура катода, в противоположность температуре анода, прямо пропорциональна мощности дуги. С увеличением диаметра катода и дугового промежутка температура катода понижается.

2. СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ

Зависимость времени t полного испарения вещества от его массы m была исследована Я. Д. Райхбаумом [219; 220]. Эта зависимость может быть представлена выражением

$$t = am_0^K, \qquad \text{(III,1)}$$

где K и a — коэффициенты, зависящие от состава вещества и условий его испарения. Коэффициент K обычно изменяется в пределах 0,5—0,7. Для веществ с высокой температурой кипения значения этого коэффициента могут снижаться до 0,25. Коэффициент a пропорционален изменению теплосодержания при парообразовании (на 1 моль).

Ряды летучести элементов и их соединений, составленные ранее [238; 240; 248], хорошо согласуются с тепловыми характеристиками вещества.

Помещенное в отверстие электрода анализируемое вещество обычно образует каплю расплава в первые моменты после зажигания дуги. Количество вещества M, теряемого в единицу времени каплей испаряемого вещества, характеризуется удельной скоростью испарения m (в г/см^2·с) и площадью поверхности S капли, связанных между собой выражением $M = mS$. Количество испаряемого материала остается неизменным в тех случаях, когда удельная скорость испарения постоянна в процессе испарения вещества и когда испарение не сопровождается изменением поверхности вещества. При испарении небольшого количества вещества из отверстия в угольном электроде эти условия не могут быть соблюдены, так как размер капли расплава всегда уменьшается. При этом поверхность капли непрерывно сокращается, а удельная скорость испарения возрастает.

Повышение удельной скорости испарения обусловлено, во-первых, тем, что с уменьшением массы капли количество тепла, получаемого

Таблица 10

Скорость испарения серебра из анода угольной дуги постоянного тока (5 А, 200 В)

Время, с	Масса королька, г	Скорость испарения		Поверхность королька S, см$^2 \cdot 10^2$	Удельная скорость испарения	
		M, г/с·10^4	$\frac{\text{ат}}{\text{с}} \cdot 10^{17}$		m, $\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \cdot 10^2$	$\frac{\text{ат}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \cdot 10^{19}$
0	0,029			9,54		
12,5		0,8	4,8		0,09	0,5
25	0,027			9,04		
37,5		1,2	6,7		0,14	0,8
50	0,024			8,41		
62,5		2,4	13,4		0,30	1,7
75	0,018			6,21		
87,5		2,8	15,7		0,48	2,7
100	0,011			4,77		
112,5		2,6	14,6		0,68	3,8
125	0,0048			2,89		
137,5		2,0	11,2		1,38	7,7

каплей на единицу ее массы, увеличивается. Во-вторых, при сгорании концов электродов температура дна отверстия непрерывно возрастает, так как оно приближается к пламени дуги. При испарении капли расплава сначала наблюдается быстрое увеличение количества вещества M, поступающего в дугу, а в дальнейшем несмотря на повышение удельной скорости испарения m, количество входящих в дугу паров снижается вследствие уменьшения поверхности S капли (табл. 10).

Характерный ход кривой испарения вещества, не смачивающего поверхность графита и не меняющего состава в процессе испарения, приведен на рис. 39. Кривая показывает, что испарению вещества из достаточно глубокого отверстия предшествует «холостое» горение дуги, во время которого сгорают электроды и дно отверстия приближается к концу электрода.

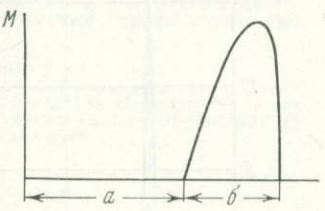


Рис. 39. Кривая испарения вещества.

а — время холостого горения дуги; *б* — время эффективного горения дуги

«Эффективное» горение дуги, сопровождающееся поступлением вещества в дугу, наступает после нагревания вещества до минимальной температуры, обеспечивающей начало его интенсивного испарения, поэтому для каждого вещества в зависимости от температуры кипения должна существовать «критическая» глубина отверстия, при которой оно может испаряться.

Температура дна отверстия в графитовом электроде быстро повышается с уменьшением глубины отверстия. При рассмотрении приведенной на рис. 34 кривой распределения температуры вдоль электродов следует помнить, что распределение температуры вдоль высверленного электрода должно несколько отличаться от распределения температуры вдоль целого стержня. Это объясняется, во-первых, нарушением условий отвода тепла вдоль электрода, во-вторых, нагреванием стенок отверстий за счет тепла, излучаемого пламенем дуги, и, в-третьих, охлаждением электрода каплей испаряемого расплава.

Поскольку температура дна отверстия в процессе горения дуги повышается с ускорением, то и начавшееся при «критической» глубине отверстия поступление вещества также ускоряется, а это способствует крутому подъему кривой испарения вещества.

«Холостое» горение дуги, вызывающее нежелательное усиление фона и линий электродов, зависит от температуры кипения вещества и первоначальной глубины отверстия в электроде. Продолжительность его повышается с увеличением глубины отверстия и с переходом от вещества с низкой к веществам с более высокой температурой кипения. Для уменьшения вредного влияния «холостого» горения дуги вещества рекомендуется испарять от отверстий, глубина которых только немного превышает «критическое» значение глубины отверстия.

Кривые испарения золота, серебра и свинца при глубине каналов, обеспечивающей их испарение сейчас же после зажигания дуги, приведены на рис. 40.

Изменение поверхности корольков золота, серебра и свинца, а также значения их удельной скорости испарения во вермя горения дуги даны на рис. 41. Удельная скорость испарения вычислена с допущением, что она была одинаковой для всех участков поверхности королька.

Продолжительность «эффективного» горения дуги зависит от количества испаряемого вещества. Для испарения достаточно большого количества вещества требуется больше времени, чем можно было бы предполагать, так как при этом охлаждаются электроды и, следовательно, понижается удельная скорость испарения расплава.

Уменьшение глубины отверстия электрода сокращает продолжительность «холостого» горения. При достаточно малой глубине отверстия интенсивное испарение наблюдается непосредственно после зажигания дуги, что может привести к исчезновению максимумов на кривых скоростей испарения вещества и к сокращению продолжительности «эффективного» горения дуги (рис. 42).

Таким образом, при объяснении кривых испарения необходимо учитывать как температуру кипения капли веществ и ее массу, так и температуру дна и стенок канала, из которого оно испарялось, а также ско-

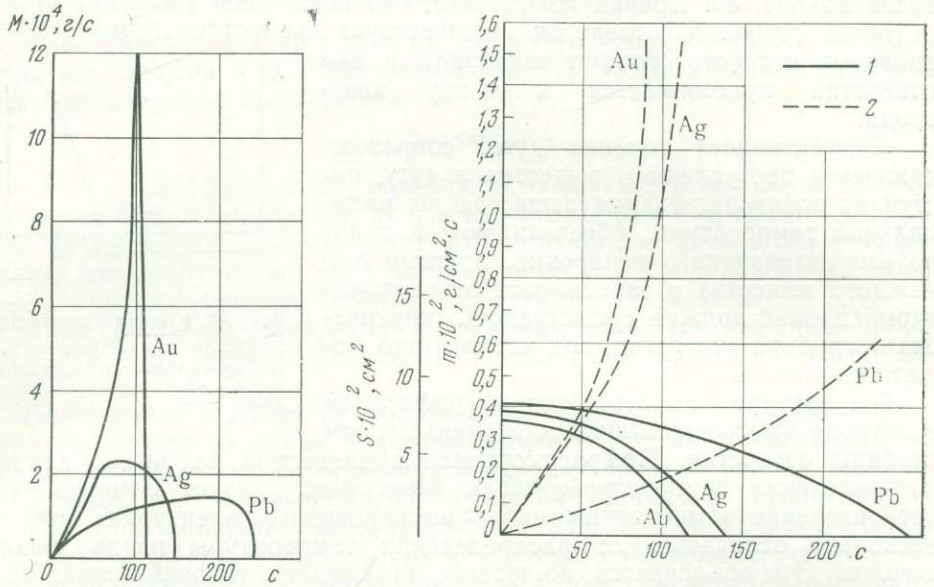


Рис. 40. Скорость испарения свинца, серебра и золота из графитового анода [234].
i=5 А; l=5 мм; диаметр электрода 6 мм; глубина отверстия: Pb — 7 мм, Ag — 5 мм, Au — 4 мм; первоначальный диаметр корольков 0,10—0,15 мм

Рис. 41. Изменение поверхности корольков свинца, серебра и золота при их испарении из графитового анода [234].
i=5 А; l=5 мм; диаметр электрода 6 мм; глубина отверстия: Pb — 7 мм, Ag — 5 мм, Au — 4 мм; первоначальный диаметр корольков 0,10—0,15 мм
1 — поверхность королька; *2* — удельная скорость испарения

рость сгорания концов электродов и наблюдающееся при этом изменение температуры в канале.

Испарение веществ с низкой температурой кипения из мелких отверстий приводит к получению крутопадающих кривых, не обладающих максимумами. При испарении из глубоких отверстий эти вещества дают полого поднимающиеся кривые, круто обрывающиеся в конце испарения. При испарении веществ с высокой температурой кипения из мелких отверстий получаются более полого опускающиеся кривые.

Непрерывное изменение количества элемента, поступающего из капли расплава в облако дуги, неизбежно сопровождается возрастанием, а затем уменьшением концентрации атомов этого элемента в облаке дуги. Этим объясняется то, что при испарении капли расплава из достаточно глубокого электрода интенсивность линий сначала усиливается, а затем ослабляется.

Пример зависимости интенсивности линий от скорости испарения вещества показан на рис. 43. На том же рисунке дана кривая скорости испарения королька меди, которая достаточно хорошо совпадает с кривыми изменения интенсивности линий. При больших скоростях испарения веществ интенсивность линий может быть ослаблена поглощением света газовым облаком дуги. Кроме того, при достаточно больших ско-

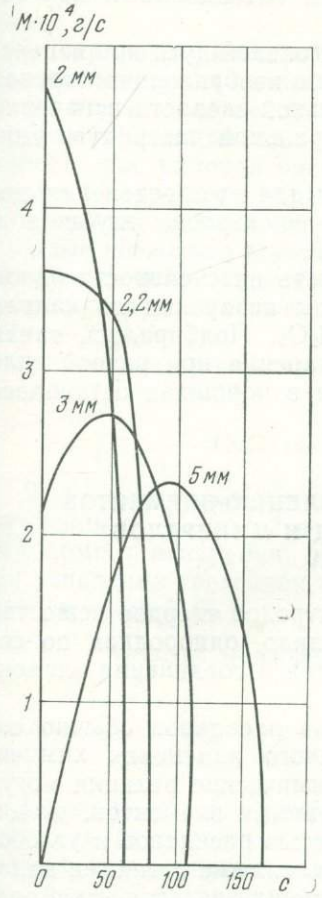
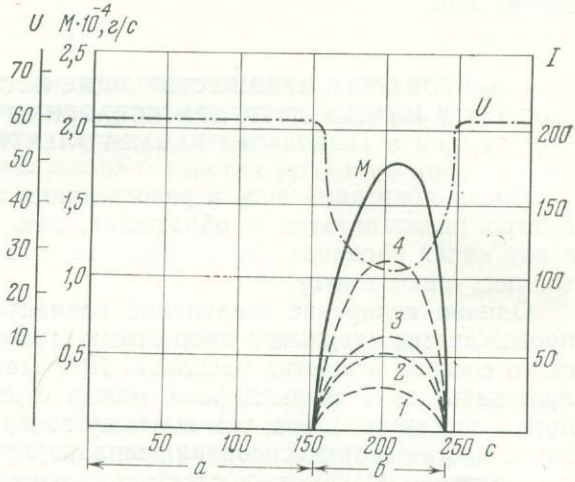


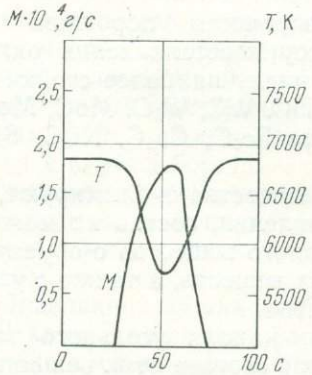
Рис. 42. Скорость испарения корольков серебра весом 0,29 г из графитового анода при глубине отверстия от 2—5 мм [234].

i=5 А; l=5 мм; диаметр электрода 6 мм

Рис. 43. Изменение интенсивности линий меди при испарении корольков меди из отверстия графитового анода [234].

i=5 А; l=5 мм; диаметр электрода 6 мм
M — скорость испарения меди; I — интенсивность линий меди: 1 — 3063,4; 2 — 2882,9; 3 — 2618,4; 4 — 2824,4; U — разность потенциалов между электродами; $а$ — время «холостого» горения дуги; $б$ — время эффективного горения дуги





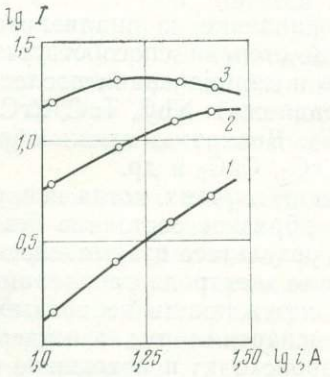


Рис. 44. Изменение скорости M поступления меди и температуры T плазмы дуги при испарении корольков меди из канала графитового электрода [234].

Рис. 45. Зависимость интенсивности линий Al I 3082,16 от силы тока дуги при различных концентрациях алюминия:

1 — 0,1%; 2 — 0,03%; 3 — 0,1%

ростях испарения элемента на интенсивности спектральных линий может отразиться также снижение температуры дуги в тех случаях, когда концентрация элементов с достаточно низкими потенциалами ионизации в облаке дуги повышается.

Как видно из рис. 44, кривая температуры угольной дуги при испарении капли расплава меди является зеркальным изображением кривой скорости испарения этой капли. При максимальной скорости испарения $1{,}75 \cdot 10^{-4}$ г меди в секунду температура центральной части дуги снижается до 5800 К.

Скорость испарения элементов, необходимая для их определения, достигается подбором соответствующей формы электрода, глубины и диаметра канала и силы тока, питающего дугу.

На рис. 45 показана характерная зависимость интенсивности одной из линий алюминия от силы тока при полном испарении из канала анода графитовых порошков, содержащих Al_2O_3. Подбиралась такая глубина каналов, чтобы средняя скорость испарения при разной силе тока для одинаковых концентраций алюминия в порошках оставалась постоянной.

3. ПРОЦЕССЫ, ПРЕДШЕСТВУЮЩИЕ ПОСТУПЛЕНИЮ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАЗМУ ДУГИ ПРИ ИСПАРЕНИИ РУД И МИНЕРАЛОВ ИЗ КАНАЛА ЭЛЕКТРОДА

После зажигания дуги и разогревания электродов твердое вещество быстро расплавляется и образуется, как правило, однородная по составу капля расплава. Затем расплав испаряется и соединения элементов поступают в дугу.

Однако испарение соединений элементов из расплавов обычно сопровождается сложными процессами постепенного изменения химического состава вещества расплава. При этом химические реакции могут протекать как в жидкой фазе, между соединениями элементов, входящих в состав расплава, так и между поверхностью расплавов и углеродом в местах соприкосновения расплава с раскаленными стенками канала электрода. Осуществляются также реакции между поверхностью расплава и газом, особенно окисью углерода, заполняющим канал электрода.

Примешивание к анализируемым порошкам порошков графита в сильной степени способствует процессу восстановления окислов до металлов и карбидизации последних. К числу наиболее стойких карбидов принадлежат: NbC, TaC, ZrC, HfC, TiC, WC, W_2C, MoC, Mo_2C, B_4C, VC, Cr_3C_2. Возможно также образование Fe_3C, Co_3C, Ni_3C, SiC, UC_2, Mn_7C_3, CeC_2, CaC_2 и др.

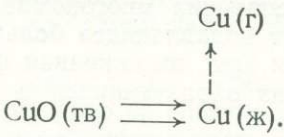
В редких случаях, когда испаряемые вещества сублимируют, переходя в газообразное состояние без расплавления, состав их может изменяться в результате взаимодействия твердого вещества с образующимися в канале электрода расплавами других веществ, а также с углеродом и газом, окружающим испаряемое вещество.

При испарении руд и минералов из канала угольного электрода обычно происходит непрерывное изменение состава этих веществ, сопровождающееся постепенным появлением новых соединений, которые могут поступать в дугу как одновременно с первоначально присутствовавшими в анализируемом веществе и не успевшими измениться соединениями, так и после их полного испарения [34; 195; 240; 248].

Таким образом, условия поступления элементов в дугу из расплавов непрерывно изменяются, что вызывает соответствующие изменения в дальнейшей цепи процессов, связывающих интенсивность линии с концентрацией элементов в анализируемом веществе.

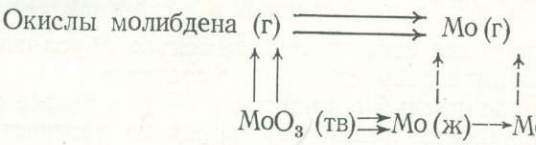
Особую роль играют процессы восстановления до металла окисных, карбонатных и сульфидных соединений элементов, наиболее часто присутствующих в рудах и минералах, а также процессы образования карбидов.

Минералографическое исследование шлифов, полученных из корольков окислов, извлеченных из отверстия угольного электрода, указывает на то, что многие окислы в процессе горения дуги даже в отсутствие примеси графита настолько быстро восстанавливаются до металлов, что скорость поступления элемента в дугу обусловливается не летучестью окисла, а летучестью образовавшегося из него металла. Примером могут служить окислы меди, свинца и олова, восстанавливающиеся до металла в первые несколько секунд после зажигания дуги. Процесс поступления паров меди в дугу представлен на схеме А, где двумя стрелками обозначен быстрый, а пунктирной стрелкой — замедленный ход процесса:



(Схема А)

Для многих окислов не исключена возможность их частичного поступления в пламя в невосстановленном состоянии, особенно в начальный момент испарения. Процесс поступления молибдена в пламя дуги при испарении трехокиси молибдена из отверстия угольного анода представлен схемой Б:

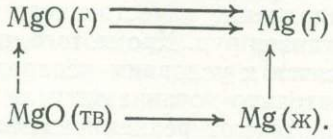


(Схема Б)

Бóльшая часть молибдена успевает испариться в начале горения дуги в виде хорошо летучей трехокиси молибдена. Оставшаяся трехокись восстанавливается до медленно испаряемого в дуге металла, который в месте соприкосновения с поверхностью графита образует трудно летучие карбиды молибдена.

При испарении окислов бора (B_2O_3) в отсутствие примеси графита сначала также быстро испаряются хорошо летучие окислы бора. Однако небольшая часть окислов бора восстанавливается до свободного бора, образующего малолетучий карбид, что является причиной дальнейшего весьма медленного поступления бора в облако дуги. При добавлении к порошкам B_2O_3 порошка графита окислы бора почти полностью превращаются в карбид бора.

В противоположность указанным выше окислам скорость поступления в пламя дуги элементов, образующих малолетучие окислы (окислы бериллия, алюминия, магния, щелочноземельных металлов, редких земель и др.), по-видимому, в значительной степени определяется скоростью образования из окислов более летучих и быстро испаряемых металлов. В качестве примера на схеме В представлено поступление магния в облако дуги из канала угольного электрода:



(Схема В)

Карбонаты элементов, за исключением карбонатов щелочных металлов, при прокаливании в канале электрода обычно быстро разлагаются,

образуя свободную углекислоту и соответствующие окислы. Последние в дальнейшем постепенно восстанавливаются до свободных металлов.

В большинстве случаев исследование корольков, извлеченных из отверстия угольного электрода, показывает, что восстановление сульфидных соединений элементов до свободных металлов происходит менее энергично, чем у окислов. В первые минуты испарения сульфидов скорость поступления элементов в облако дуги обусловливается преимущественно скоростью испарения самого сульфида, а в конечной стадии испарения — главным образом скоростью улетучивания продуктов его восстановления, если последние менее летучи, чем сульфиды.

4. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФРАКЦИОНИРОВАННОГО ПОСТУПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ДУГУ ИЗ РАСПЛАВОВ РУД И МИНЕРАЛОВ. РЯДЫ ЛЕТУЧЕСТИ ЭЛЕМЕНТОВ [238; 240; 248]

Характерной особенностью испарения многокомпонентных сложных веществ, к которым принадлежит подавляющее большинство руд, горных пород и минералов, является ярко выраженная фракционность испарения соединений элементов из образующихся в канале электрода расплавов.

В первую очередь из расплавов в облако дуги поступают наиболее летучие соединения элементов, обладающие наивысшей упругостью паров, и в процессе испарения наблюдается обогащение капли расплава менее летучими соединениями элементов. При этом температура капли расплава постепенно повышается. В конце испарения в облако дуги поступают оставшиеся в капле расплава наименее летучие соединения элементов.

Фракционность испарения соединений элементов обусловливает возрастание, а затем спад интенсивностей линии соответственно изменению скорости поступления соединений элементов в дугу, а также определяет последовательность появления линий различных по летучести соединений элементов.

Так, при испарении из канала угольного электрода одного из урановых минералов в первые же минуты после зажигания дуги в спектре появляются линии цинка, висмута и свинца, образующих хорошо летучие соединения (рис. 46). Линии менее летучих меди и серебра наблюдаются в спектре после испарения большей части цинка, висмута и свинца. Линии железа, кобальта, никеля, образующие значительно менее летучие соединения, появляются через 30 с после начала испарения капли минерала. Линии мало летучего урана появляются в последнюю очередь после освобождения расплава от цинка, свинца и висмута.

Непрерывное изменение интенсивности линий и последовательность их появления в спектре заставляет обычно полностью испарять образцы руд и минералов из канала угольного электрода и регистрировать излучаемый спектр в продолжение всего испарения пробы.

Имеющиеся в литературе сведения о скорости испарения веществ характеризуют преимущественно вещества со сравнительно невысокой температурой кипения. Скорость и последовательность испарения элементов из расплавов трудно летучих двух- и более компонентных систем, к числу которых в большинстве случаев принадлежат расплавы руд и минералов, в литературе почти не освещены. Это в сильной степени затрудняет выполнение качественного и особенно количественного спектрального анализов руд. Кроме того, приводимые в литературе сведения обычно относятся к условиям испарения в вакууме и в среде инертных газов, значительно отличающимся от условий испарения в угольной дуге, где протекают реакции взаимодействия газообразных веществ облака дуги и твердого углерода с расплавом.

Для определения скорости и последовательности поступления элементов из расплавов в плазму дуги фотографировали спектр дуги на

фотопластинках, равномерно смещающихся со скоростью 10 мм в минуту. Фотографировался центральный участок плазмы дуги, увеличенное изображение которого проектировалось линзой непосредственно на щель спектрографа. Исследуемые вещества вводились в изолированном виде или в смеси друг с другом в отверстие нижнего положительного угольного электрода в количестве 20 ± 1 мг. Диаметр электрода составлял 6 мм, диаметр отверстия 4 мм, глубина отверстия 4 мм. Дуга питалась постоянным током силой 9 А при дуговом промежутке 5 мм. Электроды были изготовлены из спектрально чистого графита. В качестве примера на рис. 47 приведено графическое изображение спектра граната $[(Ca, Mg, Fe, Mn)_3Al_2(SiO_4)_3]$, сфотографированного на движущейся фотопластинке.

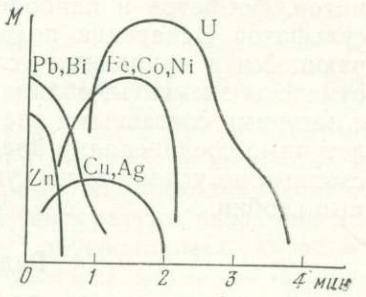


Рис. 46. Кривые испарения элементов из минерала, содержащего сильно отличающиеся по летучести соединения элементов

По высотам спектральных линий и по их взаимному смещению на спектрограммах определяли продолжительность и последовательность поступления элементов в плазму дуги. Определение почернения отдельных участков спектральных линий позволяло устанавливать изменение концентрации элементов в газовом облаке, а следовательно, и скорость поступления элементов в плазму дуги в процессе испарения расплавов из отверстий в угольном электроде.

Построить кривые испарения элементов из расплавов весьма просто, если отказаться от точного определения скорости испарения элемента,

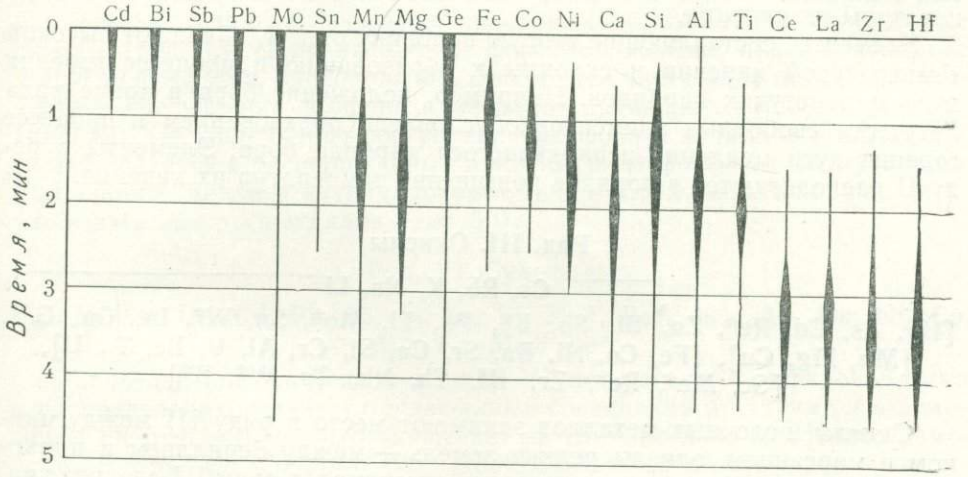


Рис. 47. Изменение почернения линий элементов при фотографировании спектра на движущейся фотопластинке

но сохранить достаточную точность в определении момента появления и исчезновения элементов. В этом случае отпадает необходимость измерения почернения линий с помощью микрофотометра и перехода к интенсивности линий, а также введения поправок на поглощение света в плазме дуги и на колебание температуры дуги во время испарения вещества. Оценка на глаз изменения почернений линий на спектрограммах позволила в 1946 г. установить основные закономерности испарения элементов для большого числа руд, минералов и искусственно приготов-

ленных смесей соединений элементов. При этом рассматривались только те линии, в которых не замечался эффект самообращения.

Полученные сведения позволили составить ряды летучести элементов и их окисных и сульфидных соединений, определяющие последовательность появления линий спектров элементов при испарении минеральных и других веществ из канала угольного электрода.

Одновременно ряды летучести были составлены также для карбонатов, фосфатов и наиболее распространенных в природе хлоридов и сульфатов. Испарению подвергались соединения с наиболее часто встречающейся в природных условиях валентностью элементов. Звездочкой отмечены элементы, обладающие способностью поступать в дугу вместе с летучими составными частями руд, а после восстановления — с малолетучими соединениями элементов. Группы элементов, более чем другие сходных по условиям поступления в облако дуги, заключены в квадратные скобки.

Ряд I. Сплавы металлов

Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W, B

Ряд. II. Сплавы благородных металлов

Ag, Au, Pd, Rh, Pt, Ru, Ir, Os

Металлы платиновой группы располагаются в ряду I летучести элементов, между кобальтом и молибденом. Элементы, расположенные в первой половине ряда I, не способны образовывать в дуге стойкие малолетучие соединения (карбиды), и последовательность распределения этих элементов соответствует последовательности повышения температуры их кипения.

Элементы, составляющие вторую половину ряда I, обладают высокой температурой кипения и склонны к образованию в процессе горения дуги малолетучих карбидов. Например, положение бора в конце ряда летучести свободных элементов обусловлено образованием в процессе горения дуги медленно испаряющегося карбида бора. Элементы в ряду II располагаются в порядке повышения температур их кипения.

Ряд. III. Окислы

Cs, Rb, K, Na, Li

[Hg, As, Cd, Re*, Zn, Bi, Sb, B*, Pb, Tl, Mo*, Sn, W*, In, Ga, Ge], [Mn, Mg, Cu], [Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Cr, Al, V, Be, T , U], [Sc, Mo*, Re*, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, W*, B*]

Окислы щелочных металлов занимают место в ряду III между цинком и марганцем, окислы редких земель — между бериллием и цирконием. При объяснении распределения элементов в ряду III следует учитывать склонность окислов к образованию в процессе горения дуги свободных элементов, вследствие чего ряд III летучести окислов сходен с рядом I летучести свободных элементов. В то же время ряд III летучести окислов в угольной дуге не совпадает с приведенным ниже рядом летучести окислов в вакууме и среде инертных газов [356; 369]: As_2O_3, Tl_2O, Sb_2O_3, MoO_3, PbO, CdO, Bi_2O_3, WO_3, ZnO, SnO, MnO, FeO, CoO, NiO.

В начале ряда III летучести окислов помещены те элементы, которые, как и их окислы, обладают достаточно хорошей летучестью и не дают в дуге медленно испаряемых соединений. В конце ряда III сосредоточены малолетучие, медленно восстанавливающиеся окислы, а также окис-

лы, образующие в процессе испарения медленно улетучивающиеся металлы и карбиды. Например, положение вольфрама, рения и молибдена в конце ряда III объясняется тем, что они образуют малолетучие металлы и карбиды. Окись бора располагается в конце ряда III исключительно в результате образования в процессе испарения малолетучего карбида бора.

Отмеченные звездочкой молибден, рений, вольфрам и бор в основном испаряются в виде хорошо летучих окислов в начале горения дуги.

Ряд. IV. Карбонаты

[Cd, Zn, K, Na, Li, Pb, Tl], [Mn, Mg, Cu], [Fe, Co, Ni], [Ba, Sr, Ca]

При объяснении распределения элементов в ряду IV необходимо учитывать, что все карбонаты, за исключением карбонатов щелочных и отчасти щелочноземельных металлов, в первые же несколько секунд после зажигания дуги под влиянием высокой температуры разрушаются с образованием окислов металлов, что и обусловливает сходство ряда IV с рядом III. Карбонаты щелочноземельных металлов превращаются в окислы после 20—30 с горения дуги.

Ряд. V. Фосфаты

[(Cd, Zn, Bi, Sn, Pb, Na), (Mn, Mg, Cu)], [(Fe, Co, Ni), Ca, Al, Cr, (La, Y, Th, Zr)]

Распределение элементов в ряду V летучести фосфатов сходно с распределением элементов в ряду III летучести окислов. Это объясняется в значительной степени тем, что расплав фосфатов обычно быстро освобождается от фосфора и обогащается окислами металлов. Раздельное поступление фосфора и металлов в пламя дуги особенно отчетливо проявляется при испарении фосфатов тория, циркония, редких земель и других фосфатов, способных образовывать малолетучие окислы (рис. 48). При испарении фосфатов железа, никеля, кобальта и других фосфатов, расположенных в средней части ряда летучести, раздельное поступление фосфора и металлов проявляется менее отчетливо (рис. 49). Одновременное поступление фосфора и металлов в пламя дуги наблюдается в расположенных в начале ряда фосфатах висмута, кадмия, свинца, цинка и натрия, которые могут образовывать хорошо летучие в дуге окислы металлов (рис. 50).

Ряд. VI. Сульфиды

Hg, As, Sn, Ge, Cd, Pb, Sb, Bi, Zn, Tl, Mo*, Re*, In, Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Mo,* Re*

Распределение элементов в ряду VI летучести сульфидов близко к распределению летучести сульфидных соединений в вакууме и в атмосфере инертных газов, что указывает на сравнительно медленное изменение состава сульфидов в дуге. Порядок летучести сульфидов в вакууме и в атмосфере инертных газов следующий: As, Hg, Sb, Sn, Pb, Cd, Bi, Zn, Ni, Fe.

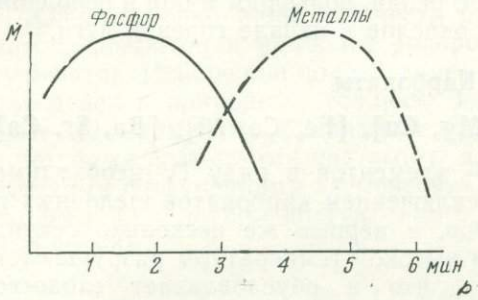
Положение рения и молибдена в конце ряда VI летучести сульфидов объясняется образованием малолетучих металлов и карбидов. Бо́льшая часть рения и молибдена испаряется в виде хорошо летучих сульфидов.

Из сопоставления скоростей испарения окисных и сульфидных соединений следует, что последние, в общем, обладают способностью быстрее испаряться в угольной дуге. Это особенно заметно для германия, скорость испарения сульфида которого в пламени дуги в восемь раз больше скорости испарения окислов.

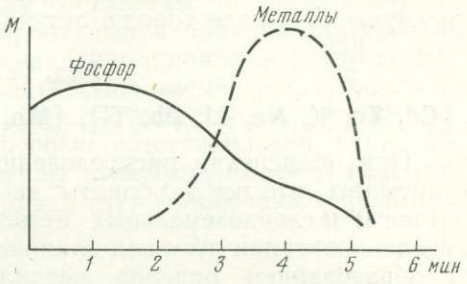
Ряд. VII. Хлориды

[Li, Na, K, Rb, Cs], Mg, [Ca, Sr, Ba]

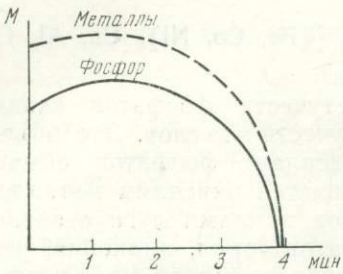
Распределение элементов в ряду VII летучести хлоридов магния, щелочных и щелочноземельных элементов, состав расплавов которых



48



49



50

Рис. 48. Кривые испарения элементов. Фосфаты циркония, тория, иттрия и лантана

Рис. 49. Кривые испарения элементов. Фосфаты железа, кобальта, никеля, марганца и меди

Рис. 50. Кривые испарения элементов. Фосфаты кадмия, висмута, цинка, свинца и натрия

при испарении в угольной дуге заметно не меняется, согласуется с последовательностью повышения температуры кипения хлоридов.

Ряд. VIII. Сульфаты

K, Na, Mg, Li, Ca, Ba

При объяснении распределения элементов в ряду VIII летучести сульфатов необходимо принимать во внимание способность последних частично восстанавливаться в процессе горения дуги до соответствующих сульфидов и частично разрушаться с образованием окислов.

Опыт работы указывает на то, что ряды I—VIII летучести элементов и их соединений во многих случаях позволяют предсказывать последовательность, продолжительность и скорость поступления элементов в пламя дуги из расплавов смесей свободных элементов, окислов, силикатов, сульфидов, карбонатов, фосфатов, хлоридов и сульфатов. В ряде случаев должно наблюдаться и отступление от составленных рядов летучести элементов вследствие возможного образования расплавов с постоянной температурой кипения, при которой состав испаряемого из расплава газа одинаков с составом расплава. В последнем случае фракционированное разделение элементов становится невозможным. Так, невозможна разгонка сурьмы и свинца, сурьмы и магния, сурьмы и висмута [356]. По данным Мотта [369], подтвержденным нашими наблюдениями, невозможна разгонка свинца и висмута, олова и меди, железа, кобальта и никеля.

Отступления от составленных рядов летучести элемента могут иметь место также в результате образования в дуге новых соединений, испарение которых определяет скорость и последовательность поступления в пламя дуги элементов, входящих в состав соединения. Так, изменение условий испарения сурьмы в присутствии меди, приводящее к одновременному испарению сурьмы и меди из расплавов руд, по-видимому, вызывается образованием в расплавах соединения сурьмы и меди.

Однако нарушение приведенной в рядах I—VIII последовательности поступления элементов из расплавов в пламя дуги происходит не так часто, как это можно было предполагать. Поскольку техника фотогра-

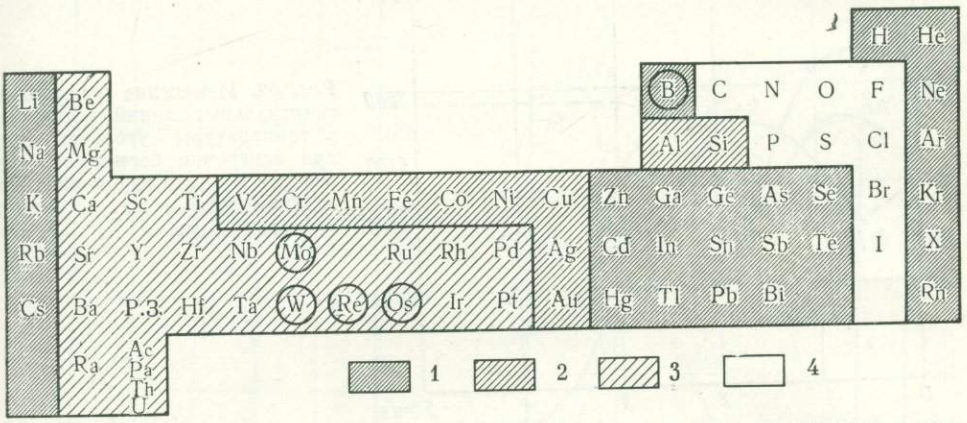


Рис. 51. Распределение элементов по скорости поступления в дугу при испарении руд и минералов из канала угольной дуги.

1 — высокая летучесть; *2* — средняя летучесть; *3* — низкая летучесть; *4* — летучесть сильно зависит от состава испаряемого минерала

фирования спектров на равномерно смещающихся фотопластинках не представляет затруднения, можно рекомендовать спектроскопистам-аналитикам в каждом сомнительном случае самостоятельно определять последовательность и скорость испарения элементов из расплавов исследуемого вещества.

Эффект фракционированного испарения составных частей руд может быть использован для значительного повышения чувствительности открытия летучих элементов при фотографировании спектров дуги в начале испарения руды. Условия раздельного испарения элементов можно улучшить, добавляя к руде соединения элементов, стоящих в рядах летучести между разделяемыми элементами. В этом случае более летучий элемент испаряется в первую очередь вместе с добавленным к руде веществом (буфером), в то время как испарение менее летучего элемента задерживается.

Как и следовало ожидать, существует связь между скоростью испарения элементов в угольной дуге и их положением в периодической системе Д. М. Менделеева. Элементы, стоящие в конце рядов летучести свободных элементов и окислов в угольной дуге, хорошо группируются в таблице (рис. 51). Эти элементы, за исключением молибдена и рения, не образуют природных сульфидных соединений. Элементы, составляющие начало рядов летучести свободных элементов, окислов и сульфидов, также хорошо группируются в таблице. Окисные и сульфидные соединения элементов, обведенных кружками, обладают хорошей летучестью; при постепенном восстанавливании они образуют малолетучие металлы, а затем (за исключением осмия) карбиды.

При количественном анализе минеральных порошков для повышения точности определения элементов часто стремятся создать равномерное и одновременное поступление элементов в дугу и подавить их фракцио-

нированное испарение из расплава анализируемой пробы. Для этого порошки пробы в смеси с графитовым порошком испаряют из достаточно глубоких и неширо́ких отверстий, высверленных в тонких угольных электродах. При этом испаряются изолированные друг от друга частицами графита микрошарики расплава пробы. Представление об изменении почернения линий элементов при испарении порошков руд и минералов, не содержащих порошка графита и разбавленных им, можно получить при ознакомлении с рис. 52 и 53.

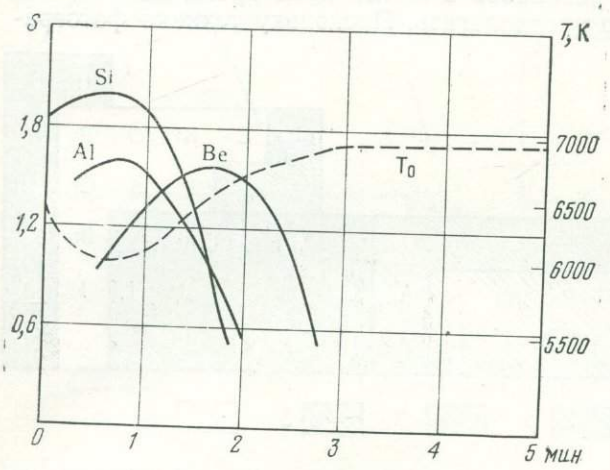


Рис. 52. Изменение почернения спектральных линий элементов и температуры угольной дуги при испарении берилла из отверстия в аноде глубиной 4 мм и диаметром 4 мм. Диаметр электрода 6 мм

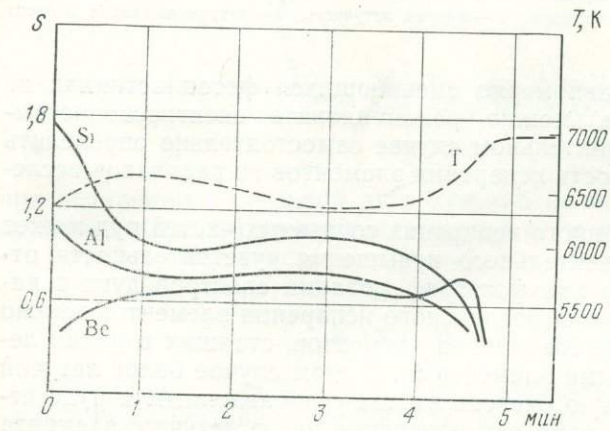


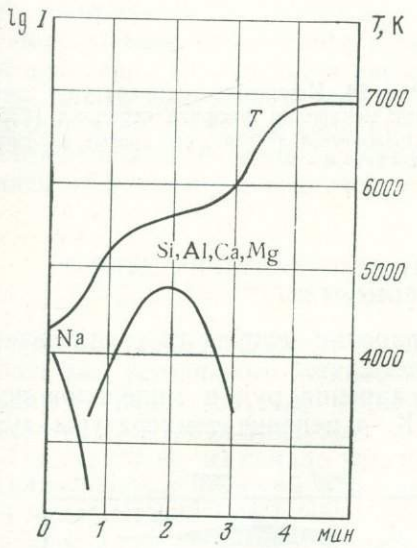
Рис. 53. Изменение почернения спектральных линий элементов и температуры угольной дуги при испарении берилла в смеси с графитовым порошком из отверстия анода глубиной 8 мм и диаметром 1 мм. Диаметр электрода 3 мм

5. ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОНИРОВАННОГО ИСПАРЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ДУГИ

Фракционированное испарение элементов вызывает непрерывное изменение состава облака дуги, а следовательно, и температуры последней. Наибольшее изменение температуры наблюдается при испарении содержащих щелочные элементы руд и минералов, к которым относятся многие алюмосиликаты (полевые шпаты, слюды и др.).

Достаточно высокая летучесть соединений щелочных элементов и малый потенциал ионизации их атомов обусловливает сравнительно низкую температуру дуги в начале испарения расплава. По мере уменьшения количества поступающих в облако дуги соединений щелочных элементов температура облака дуги повышается и достигает 5000 К в момент прекращения испарения щелочных элементов в дугу (рис. 54).

Освобождение расплава от менее летучих соединений кремния, магния, алюминия, кальция и железа и замедление поступления этих элементов в облако дуги приводит к непрерывному повышению температуры дуги до момента полного испарения расплава из канала электрода. После этого температура дуги достигает максимально возможной величины, характерной для дуги, горящей между чистыми угольными электродами.



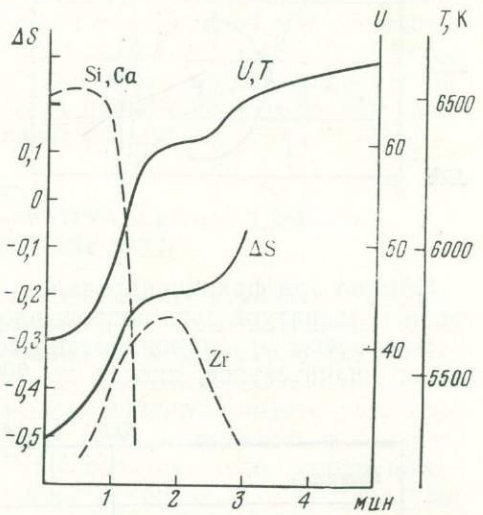


Рис. 54. Изменение температуры дуги и интенсивности линий элементов при испарении полевого шпата [34]

Рис. 55. Изменение температуры дуги и разности потенциала U между электродами при испарении циркония, кремния и кальция из циркона [$ZrSiO_4$] [34].

ΔS — разность почернения линий Hf II 2808,0 и Hf I 2866,4. Прерывистая линия — изменение почернения линий Si, Ca, Zr

Другим примером изменения температуры дуги при фракционном поступлении элементов из расплавов может служить испарение смеси $ZrSiO_4$ и $CaSiO_4$. В процессе испарения смеси температура плазмы дуги постепенно повышается и после полного испарения кальция из отверстия электрода достигает максимума. Изменение относительной интенсивности линии Hf II 2808,0 и Hf I 2866,4 во время испарения смеси полностью соответствует изменению температуры дуги. Скачкообразное повышение температуры в начале третьей минуты испарения смеси совпадает с моментом освобождения расплава от Si и Ca и образования в угольном электроде малолетучих соединений циркония и гафния (рис. 55).

Если потенциалы ионизации V_i элементов, входящих в состав руды, значительно отличаются друг от друга, то кривая зависимости температуры плазмы дуги и разности потенциалов на электродах от продолжительности испарения руды может явиться зеркальным изображением кривой испарения элемента с наименьшим значением V_i. Это явление отчетливо видно, например, при испарении фосфатов, так как в этом случае эффективный ионизационный потенциал газа зависит преимущественно от ионизационного потенциала атомов металлов. Приведенные на рис. 56 кривые изменения температуры плазмы дуги и скорости поступления в плазму фосфора и стронция при испарении фосфата стронция показывает, что минимум температуры плазмы дуги совпадает с максимумом скорости испарения стронция. Наблюдая изменение раз-

ности потенциалов между угольными электродами, можно следить не только за температурой плазмы дуги и скоростью поступления элементов в дугу, но и за моментом прекращения испарения руды из отверстия электрода. В зависимости от состава испаряемых образцов ход изменения температуры во время испарения расплава может быть и сложнее.

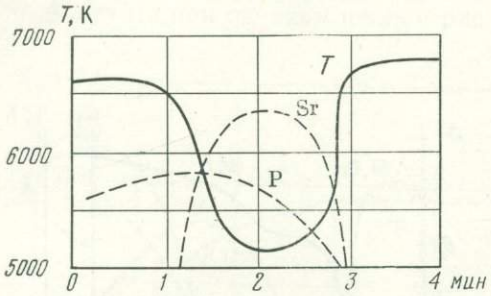


Рис. 56. Изменение температуры дуги при испарении фосфата стронция [235]. Прерывистой линией даны кривые испарения фосфора и стронция

Обычно при фракционированном испарении веществ из канала электрода температура дуги непрерывно повышается.

В процессе фракционированного испарения руд и минералов возможно значительное, иногда до 2000 К, изменение температуры дуги

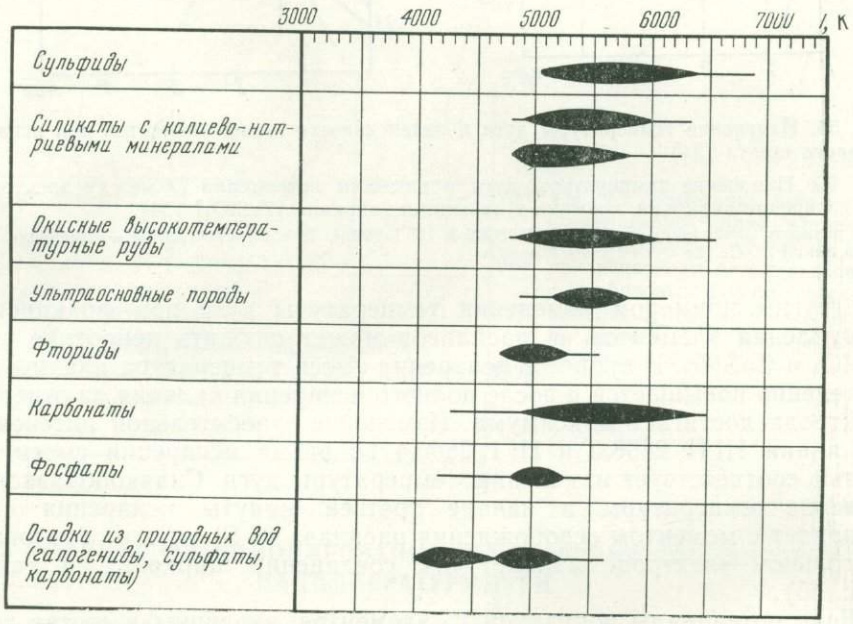


Рис. 57. Интервал наблюдаемых изменений температуры угольной дуги при испарении горных пород [235]

(рис. 57). На рис. 57 толстой чертой показаны наиболее часто наблюдаемые температуры. Самые последние моменты испарения руд, при которых температура дуги приближается к максимально возможной для дуги, горящей между чистыми электродами, не принимались во внимание [235].

Из всего сказанного следует, что значительное изменение температуры во время испарения сложных веществ должно оказывать влияние на интенсивность линий элементов, излучаемых в различные моменты

испарения пробы. Определение температуры облака дуги по усредненной за время горения дуги интенсивности линий не всегда позволяет правильно учитывать влияние температуры на интенсивность линий элементов при фракционированном испарении их из расплавов руд в различные моменты горения дуги. Целесообразно сопоставлять кривые зависимости интенсивности линий от времени горения дуги с кривыми изменения температуры дугового облака. Это позволяет установить, при какой температуре происходило излучение линий определяемого элемента.

Непрерывное изменение состава облака дуги при фракционированном испарении элементов из расплавов руд и минералов сопровождается не только изменением температурных условий возбуждения спектра в облаке дуги, но также непрерывным изменением всей цепи процессов, связывающих интенсивность спектральных линий с концентрацией определяемого элемента в испаряемом образце руды.

6. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ, ТЕМПЕРАТУРА И КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ПЛАЗМЕ ДУГИ

При испарении вещества из канала нижнего электрода необходимо добиваться устойчивого положения плазмы дуги по отношению к электродам и следить за тем, чтобы основание дуги полностью покрывало отверстие электрода (рис. 58).

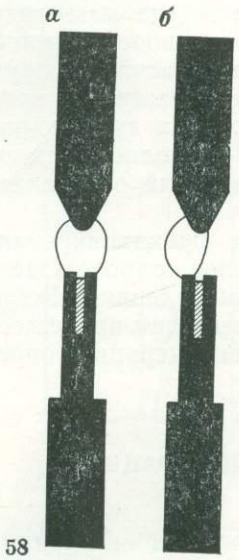
Поступившие из канала электрода пары элементов вместе с восходящим воздушным потоком проходят через дугу, рассеиваясь в радиальном направлении. При этом в плазме наблюдается симметричное по отношению к оси дуги распределение электрического поля и температуры, а также концентрации атомов, молекул, ионов и электронов.

В качестве примера на рис. 59 и 60 приведены электрические поля, характерные для свободно горящей между незаполненными пробой угольными электродами дуги постоянного тока, а также для случая испарения из анода соединений элементов с низкими потенциалами ионизации [87; 88]. Из рис. 61 и 62 видно, что вблизи катода и анода происходит быстрое возрастание напряженности электрического поля. При расстоянии 6—10 мм между не заполненными пробой электродами область с постоянной величиной напряженности электрического поля около 34 В/см наблюдается в центральном участке столба дуги, протяженность которого не превышает 40% от величины дугового промежутка. С уменьшением дугового промежутка область с постоянной величиной напряженности поля становится еще меньше.

При испарении из канала электрода элементов с низкими потенциалами ионизации напряженность электрического поля в центральной, а также приэлектродных областях столба дуги, понижается. На рис. 63 и 64 показаны поля температуры и концентрации электронов, характерные для испарения из канала нижнего электрода угольной дуги постоянного тока элементов с низкими потенциалами ионизации, которые добавляют к анализируемым пробам для стабилизации температуры и концентрации электронов n_e в плазме дуги.

Температура и концентрация электронов сравнительно мало изменяются вдоль оси дуги в обычно используемом при анализе центральном участке столба дуги длиной 3—4 мм. В то же время наблюдается сперва медленное, а затем все более быстрое понижение T и n_e при удалении по радиусу дуги от ее оси.

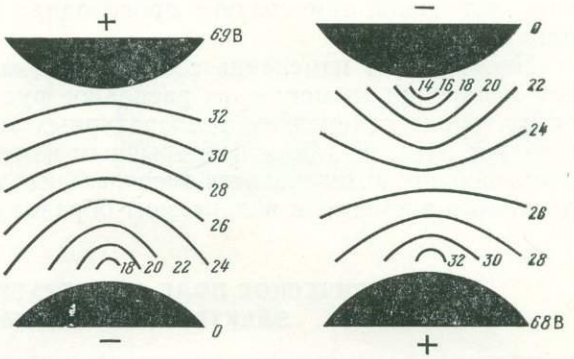
С повышением силы тока в дуге, несмотря на возрастание ее мощности, происходит сравнительно небольшое увеличение температуры дуги и концентрации в ней электронов (рис. 65). Температура дуги и концентрация в ней электронов зависят от расстояния между электро-



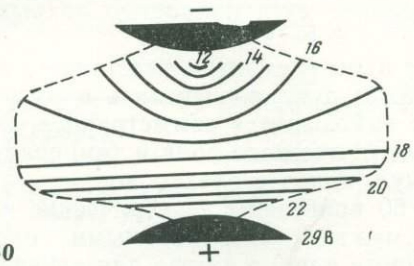
58

Рис. 58. Положение факела дуги между электродами:
а — нормальное; *б* — ненормальное

Рис. 59. Распределение эквипотенциальных поверхностей в плазме дуги, горящей между угольными электродами [88].
i=6 А, l=6 мм



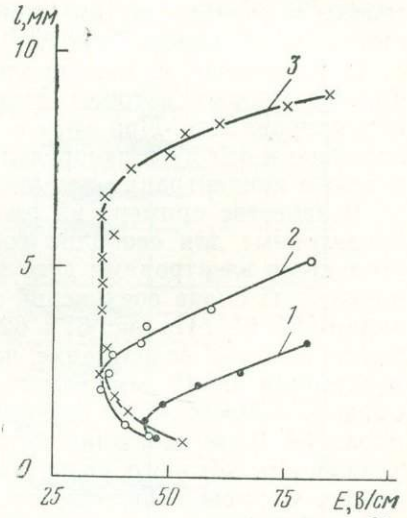
59



60

Рис. 60. Распределение эквипотенциальных поверхностей в плазме угольной дуги при испарении хлорида натрия из анода [87].
i=6 А, l=6 мм

Рис. 61. Распределение градиента потенциала по оси угольной дуги [87].
i= 6 А; *1* — l=4 мм, *2* — l=2 мм, *3* — l=10 мм



61

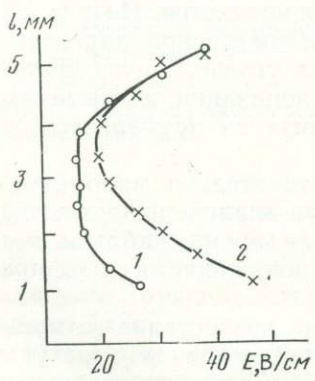
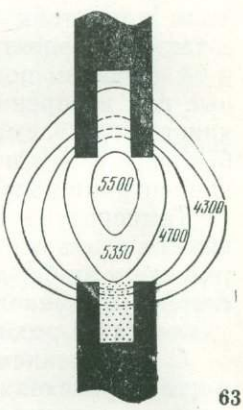


Рис. 62. Распределение градиента потенциала по оси угольной дуги при испарении NaCl из нижнего электрода: анода *(1)* и катода *(2)* [87].
l=5 мм

Рис. 63. Поле температуры (T, К) в угольной дуге постоянного тока при испарении из анода смеси кварца и сернокислого стронция ($SrSO_4$) из нижнего электрода (анода).
i=10 А; l=5 мм



63

дами и быстро уменьшаются с увеличением дугового промежутка* (рис. 66).

Значения T и n_e в сильной степени зависят от концентрации в плазме атомов элементов с низкими потенциалами ионизации. Появление в плазме указанных элементов, являющихся донорами электронов, снижает температуру угольной дуги и одновременно вызывает увеличение

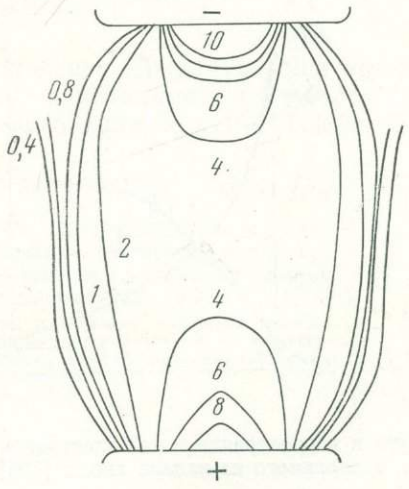


Рис. 64. Поле концентрации электронов ($N_e \cdot 10^{-15}$ эл/см^3) в угольной дуге постоянного тока при испарении из анода хлорида натрия [265].
i=4 А; l=5 мм

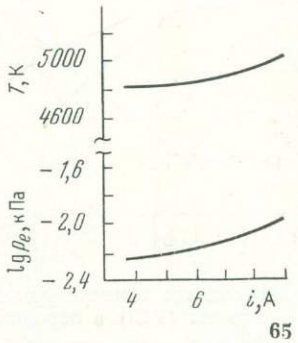


Рис. 65. Зависимость температуры и электронного давления в среднем радиальном сечении столба угольной дуги от силы тока i при испарении пробы, смешанной с буфером BaF_2 (1 : 1), из канала анода (l=9 мм) [324]

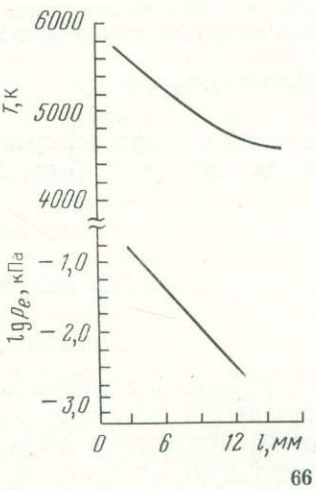


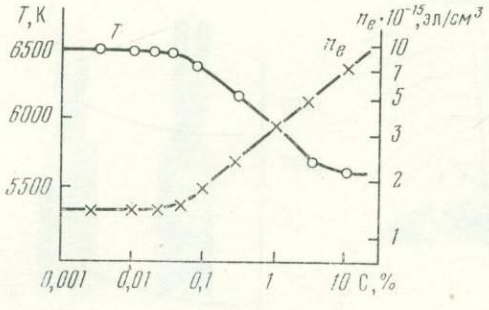
Рис. 66. Зависимость температуры и электронного давления в среднем радиальном сечении столба угольной дуги постоянного тока от длины электродного промежутка [324]. Испарение пробы в смеси с KF (1 : 1) из канала анода (i=9А).

в ней концентрации электронов, обычно изменяющейся в пределах от $n_e \cdot 10^{14}$ до $n_e \cdot 10^{15}$, реже до $n_e \cdot 10^{16}$ эл/см^3.

Следует иметь в виду, что задающие температуру и концентрацию электронов буферные порошки, содержащие элементы с низкими потенциалами ионизации, должны добавляться к анализируемым пробам в достаточно большом количестве. Так, лишь добавление 0,1% калия (0,2% KCl) к графитовому порошку вызывает возрастание концентрации электронов в плазме дуги постоянного тока и понижение ее температуры (рис. 67). При анализе различающихся по составу минералов и особенно по содержанию щелочных элементов для надежной стабилизации T и n_e необходимо добавлять к ним десятки процентов элементов с низкими потенциалами ионизации.

* Изучению особенностей угольной дуги посвящено большое количество работ [320; 321; 322; 323; 325; 326; 338].

Измерения показали, что при испарении в дуге переменного тока угольного порошка, содержащего стронций, наблюдается показанная на рис. 68 зависимость изменения температуры дуги и концентрации в ней электронов от количества испаряемого стронция. Устанавливающиеся в угольной дуге постоянного тока температура и концентрация



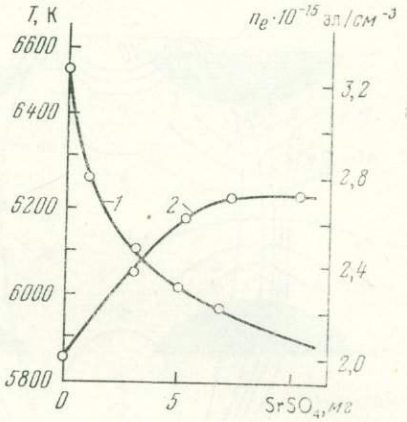


Рис. 67. Зависимость температуры плазмы дуги и концентрации в ней электронов n_e от содержания калия (KCl) в порошке графита, испаряемого из канала анода [109].
Угольная дуга постоянного тока (220 В, 15 А), l=4 мм

Рис. 68. Зависимость температуры плазмы дуги (1) и концентрации в ней электронов n_e (2) от содержания $SrSO_4$ в порошке графита, испаряемого из канала электрода.
Угольная дуга переменного тока (220 В, 10 А)

электронов при испарении элементов с малыми значениями потенциалов ионизации могут быть связаны между собой уравнением

$$\lg n_e = a + \frac{b}{T} + \frac{3}{2} \lg T, \qquad \text{(III,2)}$$

в котором a и b являются константами.

7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ В ПЛАЗМЕ ДУГИ

Вследствие радиального рассеивания атомов при их переносе от нижнего к верхнему электроду и часто наблюдаемого неравномерного движения атомов по оси дуги различные участки плазмы дуги отличаются друг от друга по концентрации атомов*. Поэтому часто наблюдается сложная картина распределения атомов в плазме дуги, зависящая от скорости осевого и радиального переноса паров элементов в дуге.

По П. В. Баумансу [63], аксиальная скорость V смещения атомов, поступивших из канала нижнего электрода в дугу, в основном зависит от скорости направленного вверх равномерного конвекционного движения газа V_K и диффузионного смещения атомов V_D, а в дуге постоянного тока при испарении вещества из анода — в большей степени от дополнительной скорости V_E, возникающей вследствие переноса ионов от анода к катоду в электрическом поле дуги:

$$V = V_K + V_D + V_E. \qquad \text{(III,3)}$$

Скорость V_K конвекционного движения атомов приблизительно постоянная и равна $\sim$150 см/с. Скорость V_D диффузионного, направ-

* Распределение атомов в дуге постоянного тока обстоятельно рассмотрено Л. Галаном [334].

ленного вверх по оси дуги смещения атомов невелика и обычно не превышает 10—30 см/с. Поэтому часто не принимают во внимание влияние диффузионного смещения атомов на суммарную скорость движения атомов по оси дуги.

Следует иметь в виду, что проявляющая себя в дуге постоянного тока скорость V_E зависит от степени ионизации x атомов, подвижности ионов μ и напряженности электрического поля дуги E [63]:

$$V_E = x\mu E. \qquad \text{(III,4)}$$

Значение V_E для хорошо ионизирующихся атомов может достигать 10 м/с и превышать в 5—6 раз скорость направленного вверх конвекционного движения V_K. Таким образом, основным вкладом в суммарную осевую скорость V движения атомов в дуге постоянного тока является скорость переноса V_E.

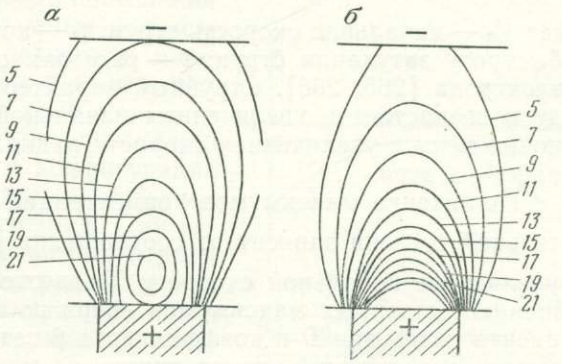


Рис. 69. Поле концентрации атомов примесей элементов при испарении вещества из канала нижнего угольного анода [266]:

а — при замедлении движения атомов на небольшом расстоянии от нижнего электрода, *б* — при равномерном движении атомов

При небольших скоростях переноса атомов в плазме характерно появление максимумов концентраций атомов вблизи нижнего электрода, проявляющихся все более отчетливо с увеличением количества атомов, поступающих в единицу времени в дугу из канала электрода (рис. 69, *б*).

Скорость смещения атомов от анода к катоду зависит от распределения напряженности электрического поля вдоль оси дуги, достаточно равномерного в центральном участке оси дуги и быстро возрастающего вблизи электродов. Поэтому при выходе из канала анода способные к ионизации атомы часто обладают более высокой скоростью смещения к катоду, чем в центральном участке оси дуги.

При движении паров в плазме вследствие ее вязкости происходит их торможение до свойственных центральным участкам плазмы более низких скоростей смещения атомов по направлению к катоду. Это является причиной неравномерного распределения концентрации атомов вдоль оси дуги и появления в зоне торможения максимумов их концентраций [266]. Для этого случая характерно распределение атомов в плазме, показанное на рис. 69, *а*.

Появление в центре дуги обогащенных атомами участков плазмы наблюдалось Ю. И. Беляевым и Э. Е. Вайнштейном [90; 102]. Сведения о распределении атомов в плазме были получены ими при испарении радиоактивных изотопов из канала электрода угольной дуги постоянного тока и фотографировании гамма-излучения плазмы с помощью свинцовой камеры обскуры. В ряде случаев участки плазмы вблизи верхнего электрода обогащаются атомами. Это часто происходит при испарении из анода небольшого (1—2 мг) количества вещества. При этом температура дуги обычно не снижается, что способствует ионизации атомов, а напряженность электрического поля дуги, вызывающая миграцию ионов в дуге постоянного тока, не ослабевает.

Добавление к испаряемому веществу элементов с низкими потенциалами ионизации смещает в дуге постоянного тока максимумы концент-

раций примесей элементов вниз по оси дуги. Это объясняется тем, что скорость вхождения V_0 атомов из прианодной области дуги в центральные участки плазмы понижается из-за того, что величина $V_E = x\mu E$ уменьшается при снижении напряженности электрического поля и степени ионизации атомов.

При достаточно большой скорости вхождения атомов в плазму из нижнего электрода может возникать струйное движение паров вдоль оси дуги [223]. В первом приближении изменение скорости струйного движения (за исключением области у верхнего электрода) может быть представлено выражением

$$V_l = \frac{V_0}{1 + \beta l}, \qquad \text{(III,5)}$$

где V_0 — начальная скорость струи; β — коэффициент, характеризующий быстроту затухания струи; l — расстояние участка плазмы от нижнего электрода [265; 266]. Струйный характер поступления паров в плазме дуги возрастает с увеличением начальной скорости движения струи и понижается с увеличением скорости радиального диффузионного выхода паров из дуги.

Положение максимумов концентраций атомов на оси дуги в значительной степени зависит от соотношения $\frac{V_0}{\beta D} = a$ [265]. В то время как увеличение начальной скорости V_0 движения атомов способствует смещению указанных максимумов вверх по оси дуги, увеличение коэффициента диффузии D и коэффициента β затухания струи сдвигает максимумы концентраций атомов вниз.

В табл. 11 приведены значения $\frac{V_0}{\beta D}$ для атомов бериллия, цинка, свинца и лития, у которых начальная скорость вхождения в плазму дуги, а также скорость их диффузии различны.

Из рис. 70 видно, что значение $\frac{V_0}{D\beta}$ хорошо согласуется с найденными для атомов указанных элементов положениями максимумов концентраций атомов на оси дуги при их поступлении в плазму из анода угольной дуги совместно со снижающими температуру дуги легко ионизирующимися атомами натрия. Для обладающего наименьшим значением $\frac{V_0}{\beta D}$ атомов бериллия максимум их концентрации совпадает с местом выхода паров из канала нижнего электрода.

В дуге переменного тока распределение концентрации атомов в плазме дуги проще, чем в дуге постоянного тока. Показанная на рис. 71

Таблица 11

Положение максимумов концентраций атомов примесей элементов на оси угольной дуги при испарении из канала электрода (анода) смеси угольного порошка и хлорида натрия, содержащей примесь $BeCl_2$, $PbCl_2$, $ZnCl_2$ и LiCl [265]
Сила тока 10 А; расстояние между электродами 5 мм; канал: диаметр 3 мм, глубина 4 мм, толщина стенок электрода 1 мм

Элемент	Расстояние от анода максимума концентрации атомов на оси дуги, мм	$\frac{V_0}{\beta D}$	$\overline{V_l}$, эВ	D, см²/с	V_0, см/с	β, см$^{-1}$	Характеристика плазмы
Be	0	1,1	9,3	47	400	8	$T = 5700$ К
Zn	1	3,1	9,4	16	400	8	$E = 12$ В/см
Pb	1,5	4,8	7,4	13	500	8	$n_e = 4 \cdot 10^{15}$см$^{-3}$
Li	2,5	7,3	5,4	30	2400	11	$R = 0{,}55$ см

для случая испарения порошков руд и минералов в смеси с буфером ($SrSO_4$) картина распределения атомов элементов-примесей часто наблюдается в дуге переменного тока независимо от потенциала ионизации этих элементов, так как эта дуга не имеет постоянного электрического поля, заставляющего ионизированные атомы непрерывно смещаться в одном направлении вдоль оси дуги [206].

При испарении в дуге переменного тока не разбавленных буферными порошками порошков руд и минералов не исключена возможность сравнительно небольшого повышения концентрации легко ионизируемых атомов элементов-примесей вблизи верхнего и нижнего электродов из-за возрастания вблизи них напряженности электрического поля.

При движении паров, достигающем верхнего электрода, его размеры и конфигурации влияют на распределение атомов в дуге как постоянного, так и переменного тока. При замене заточенного на конус верхнего электрода заточенным на плоскость электродом и при увеличении его диаметра восходящий поток газа все более и более задерживается электродом, и вблизи электрода могут появляться участки плазмы, обогащенные атомами испаряемого элемента (рис. 72). В этом случае поля концентрации атомов принимают вид, показанный на рис. 73, *а*. Не исключена возможность образования также показанного на рис. 73, *б* поля концентрации атомов [267].

Удаление по радиусу дуги от ее оси, как в дуге постоянного, так и переменного тока, обычно сопровождается понижением общей концентрации атомов $N = n_{ат} + n_{ион} + n_{мол}$ (рис. 69, 73 и 74).

Увеличение диаметра канала угольного анода может изменять условия поступления из него атомов в плазму дуги и немного смещать максимум общей концентрации атомов в радиальном направлении в сторону от оси дуги [326]. Это смещение наиболее отчетливо проявляется вблизи анода и становится все менее заметным по мере удаления от него.

При удалении от оси дуги из-за понижения температуры происходит зависящее от потенциала ионизации атомов непрерывное увеличение соотношения концентраций нейтральных и однократно ионизированных атомов $\frac{n_{ат}}{n_{ион}}$

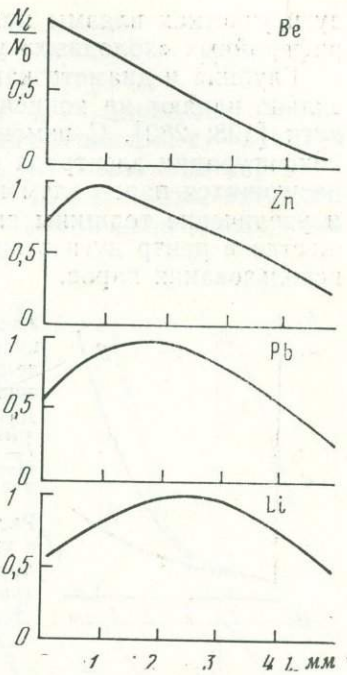


Рис. 70. Распределение относительной концентрации атомов по оси дуги постоянного тока [265].

Испарение из канала нижнего электрода (анода) смеси угольного порошка и хлорида натрия, содержащей примесь $BeCl_2$, $ZnCl_2$, $PbCl_2$ и LiCl. i=10 А, l=5 мм; канал: диаметр 3 мм, глубина 4 мм, толщина стенок 1 мм

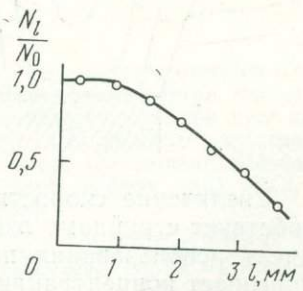


Рис. 71. Распределение вдоль оси угольной дуги переменного тока (220 В, 10 А) относительной концентрации атомов никеля [206].

Испарялась смесь кварца и угольного порошка (1 : 1), содержащая 50% $SrSO_4$ и примесь NiO

Атомы, которые в горячем центральном участке дуги хорошо ионизируются в расположенных по радиусу менее нагретых участках плазмы могут давать максимум концентраций нейтральных атомов.

Для ионизированных атомов характерно непрерывное понижение их концентрации по радиусу дуги, и в достаточно удаленных от оси

дуги участках плазмы присутствуют только нейтральные атомы. В периферийных «холодных» участках плазмы образуются молекулы.

Глубина и диаметр канала в нижнем электроде и его конфигурация сильно влияют на концентрацию атомов и их распределение в плазме дуги [198; 282]. С изменением глубины и диаметра канала, а также конфигурации электрода изменяется и коэффициент использования образующихся паров элементов. Уменьшение диаметра канала электрода и увеличение толщины его стенок способствуют поступлению паров вещества в центр дуги в виде тонкой струи и увеличению коэффициента использования паров.

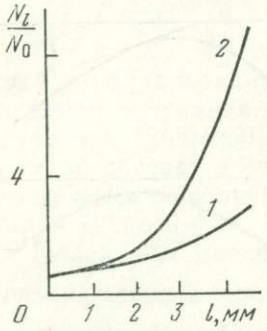
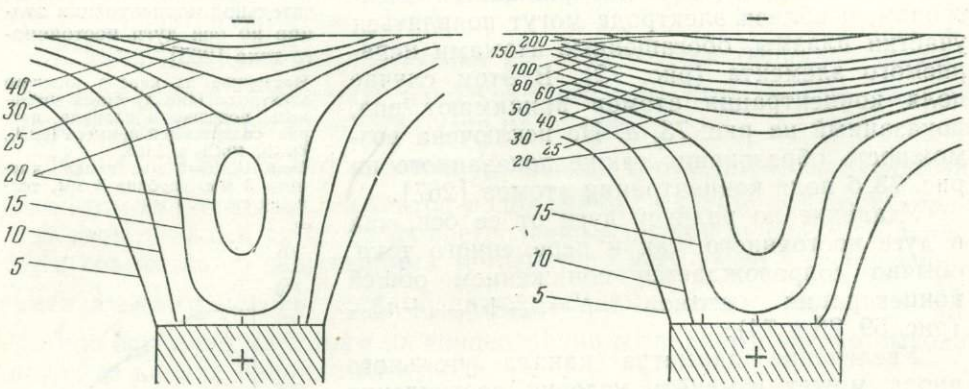


Рис. 72. Распределение относительной концентрации атомов цинка по оси угольной дуги при испарении из канала нижнего электрода (анода) графитового порошка, содержащего примесь $ZnCl_2$ [265].

Диаметр электрода 4 мм. i=10 А; канал: диаметр 3 мм, глубина 4 мм, толщина стенок 2 мм; l=5 мм.
1 — верхний электрод конусообразной формы; *2* — верхний электрод заточен на плоскость. Указаны относительные значения концентраций атомов в плазме

Рис. 73. Возможные поля концентраций атомов $N \cdot 10^{-12}$ см$^{-3}$ в угольной дуге при цилиндрической форме верхнего электрода и испарении вещества из канала нижнего электрода (анода) [267].

Диаметр электрода 4 мм.



Увеличение скорости выходящих из канала электрода атомов способствует струйному вхождению паров в центр дуги. При этом коэффициент использования паров увеличивается. Это увеличение не всегда повышает концентрацию атомов в плазме дуги, так как увеличение скорости вхождения паров вызывает уменьшение продолжительности пребывания атомов в плазме дуги. При этом, несмотря на увеличение коэффициента использования паров, может наблюдаться сначала повышение, а затем снижение концентрации атомов в плазме [170].

8. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ПЛАЗМЕ ДУГИ

Интенсивность спектральных линий нейтральных атомов (I) и однократно ионизированных атомов (II) в каждом участке плазмы дуги определяется температурой этого участка, концентрацией в нем атомов и степенью ионизации последних.

$$I_1 = P_1 N (1-x) \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_1}{T}},$$

$$I_{II} = P_{II} N x \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{II}}{T}},$$

где концентрация атомов $N = \gamma n \tau$ зависит от n — количества атомов, образующихся в единицу времени при испарении вещества, τ — времени пребывания атомов в дуге, γ — коэффициента использования паров.

Интенсивность спектральных линий зависит от силы тока, питающего дугу, и от расстояния между электродами. Увеличение силы тока в дуге сопровождается, как правило, ростом интенсивности спектральных линий.

Это в основном связано с повышением скорости испарения элементов, а не с изменением температуры плазмы дуги и продолжительности τ пребывания атомов в плазме дуги [170; 226]. При повышении силы тока в дуге величина τ обычно мало изменяется, так как одновременно с увеличением τ из-за расширения дуги происходит уменьшение τ из-за увеличения скорости выноса элементов восходящим потоком воздуха (рис. 75).

Увеличение дугового промежутка, в противоположность увеличению силы тока в дуге, ослабляет интенсивность спектральных линий (рис. 76), поскольку температура плазмы понижается, а продолжительность нахождения атомов в дуге сокращается. Из рис. 77 видно, что понижение значений τ с возрастанием расстояния между электродами особенно отчетливо проявляется в присутствии элементов-буферов с низкими потенциалами ионизации.

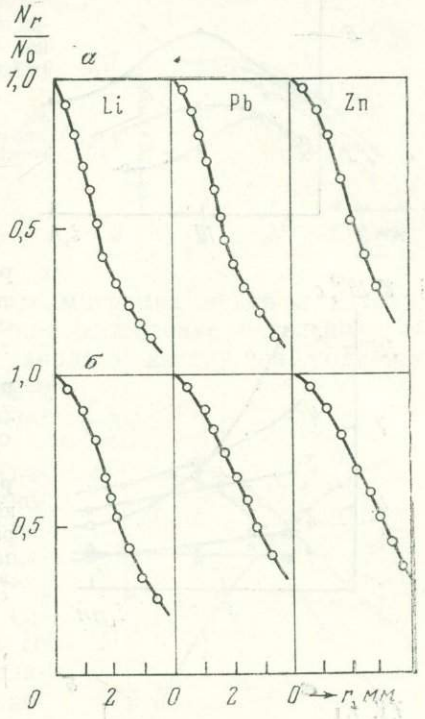


Рис. 74. Распределение относительной концентрации атомов лития, свинца и цинка по радиусу угольной дуги при испарении из нижнего электрода (анода) смеси графитового порошка, содержащего примесь LiCl, $PbCl_2$ и $ZnCl_2$ [265].

i=10 А; l=5 мм; канал: диаметр 3 мм, глубина 4 мм толщина стенок 1 мм. *а* — без добавления NaCl; *б* — в присутствии NaCl

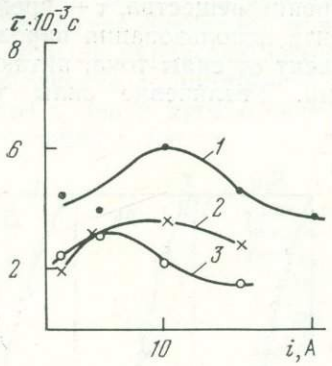
Наблюдается зависимость распределения интенсивностей спектральных линий в плазме дуги от состава испаряемого вещества, конфигурации электродов и их температуры, глубины и диаметра канала в электроде, а также от того, производится ли испарение из нижнего или верхнего электрода. При использовании дуги постоянного тока распределение интенсивности спектральных линий сильно зависит от полярности электрода, из которого испаряется анализируемое вещество. На рис. 78 показано распределение интенсивности спектральной линии Sb I 2877,9 по оси электрода дуги постоянного тока при испарении сурьмы из нижнего или верхнего электродов и при изменении полярности последних [117].

В практике спектрального анализа наибольший интерес представляет распределение интенсивности линий в плазме дуги при испарении пробы из нижнего электрода одновременно с буферными элементами (щелочные и щелочноземельные элементы).

При испарении из анода большого количества буферных элементов интенсивность спектральных линий вдоль оси рабочего центрального участка столба дуги, в котором температура и концентрация электронов, а следовательно и степень ионизации атомов, сравнительно мало

изменяются, в первую очередь зависит от рассмотренного ранее распределения концентрации атомов на оси дуги.

В отличие от дуги постоянного тока более простое распределение атомов, а следовательно и интенсивности линий, имеет место в дуге



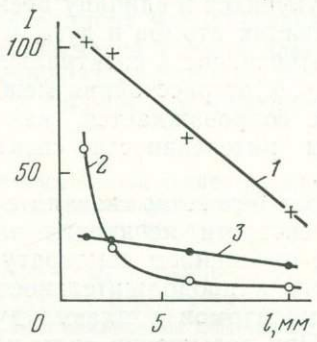


Рис. 75. Зависимость среднего времени пребывания атомов в угольной дуге постоянного тока от силы тока [170].

1 — ртуть; *2* — цинк; *3* — таллий

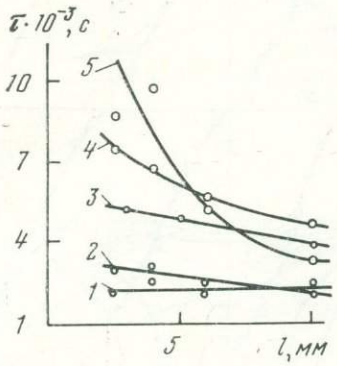


Рис. 76. Зависимость интенсивности линий Zn I 3075, 9 *(1)*, Tl I 2767,9 *(2)* и Hg I 3125,7 *(3)* от расстояния между электродами [170]

Рис. 77. Зависимость среднего времени пребывания атомов в угольной дуге постоянного тока от расстояния между электродами [170].

1 — таллий. *2* — цинк; *3* — ртуть; *4* — таллий при испарении в присутствии NaCl; *5* — свинец при испарении в присутствии NaCl

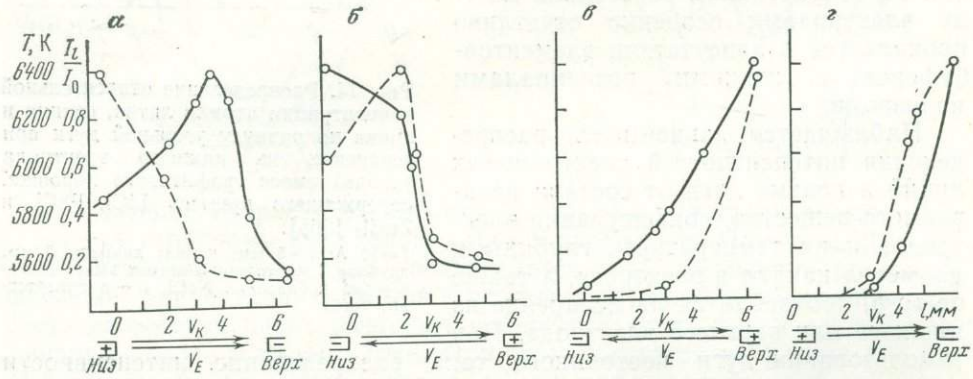


Рис. 78. Распределение интенсивности линий Sb I 2877,9 по длине дугового промежутка при испарении смеси графитового порошка и карбоната натрия, содержащей примесь Sb_2O_3, из нижнего или верхнего электродов и изменений полярности последних [117].

Угольная дуга постоянного тока (i=10 А). Стрелки показывают направление конвекционного переноса V_K атомов и их переноса V_E электрическим полем дуги. Сплошная линия — без добавления LiF к угольному порошку; прерывистая линия — с добавлением 2% LiF к угольному порошку. Испарение: *а, б* — из нижнего электрода; *в, г* — из верхнего электрода

переменного тока, в которой через каждые 0,01 с изменяется направление миграции ионов в электрическом поле дуги. Для этой дуги при испарении из нижнего электрода вещества совместно со $SrSO_4$ характерно постепенное понижение интенсивности линий примесей элементов вдоль

оси дуги при удалении от нижнего электрода, мало зависящее от их потенциала ионизации (рис. 79). Это ослабление интенсивности линий хорошо согласуется с постепенным понижением концентрации атомов вдоль оси дуги (см. рис. 71). В отличие от дуги переменного тока при испарении элементов совместно со стронцием из анода угольной дуги

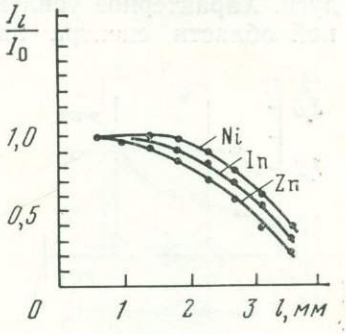


Рис. 79. Изменение интенсивности спектральных линий Ni I 3050,8, In I 3039,4 и Zn I 3282,2 вдоль оси угольной дуги переменного тока (220 В, 9 А, 50 Гц) [206].

Испарение 0,25 мг смеси кварца, содержащего примесь Ni, In, Zn, в присутствии 40 мг $SrSO_4$ из нижнего электрода. Канал: диаметр 1,4 мм, глубина 6,5 мм, толщина стенок 0,6 мм; l=4 мм

постоянного тока, в которой проявляется миграция ионов к катоду, сходное с дугой переменного тока плавное ослабление интенсивности линий при переходе вдоль оси дуги от анода к катоду, наблюдается только для мало ионизирующихся в дуге элементов с высоким потенциалом ионизации (рис. 80).

Усиление интенсивностей линий в центральных областях плазмы дуги постоянного тока, свидетельствующее о существовании в этой дуге участков плазмы с повышенной концентрацией атомов элементов, наблюдалось при испарении минералов совместно со стронцием для элементов со средними значениями потенциалов ионизации. Только для обладающих большой скоростью переноса по оси дуги постоянного тока атомов с малыми значениями потенциалов ионизации происходит непрерывное увеличение интенсивности излучаемых ими линий при удалении от анода к катоду. При этом наибольшей интенсивностью линий обладает прикатодный участок плазмы.

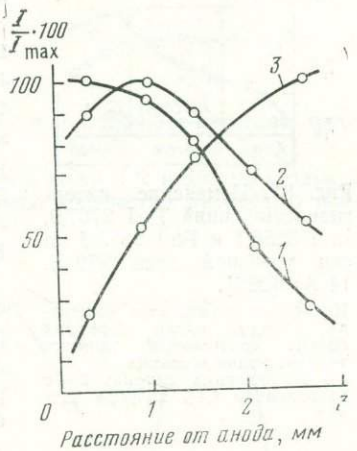


Рис. 80. Изменение интенсивности спектральных линий при испарении углекислого стронция ($SrCO_3$), содержащего примеси элементов, из канала нижнего электрода (анода) [416].

Угольная дуга постоянного тока (220 В, 10 А). Канал: диаметр 2 мм, глубина 4 мм, толщина стенок 1 мм.

Потенциальная ионизация $\overline{V_i}$ элемента: *1* — 8—9 эВ; *2* — 7—8 эВ; *3* — 5—7 эВ.

При испарении в дуге постоянного тока навески пробы совместно с щелочными элементами наблюдается более значительное, чем при испарении совместно с щелочноземельными элементами, смещение максимумов концентраций атомов элементов-примесей от катода к аноду, сопровождаемое смещением максимумов интенсивностей их линий вниз по оси дуги. Пример распределения интенсивности линий легко ионизируемых в дуге элементов по оси дуги постоянного тока при испарении пробы совместно с щелочными элементами показан на рис. 81. Из этого рисунка видно, что добавление около 4% хлорида натрия к окиси бериллия, содержащей примесь таллия (6,6 эВ), индия (6,5 эВ) и свинца (7,3 эВ), вызывает перемещение максимумов интенсивностей линий указанных элементов из прикатодной области верхнего электрода в середину столба дуги.

Наиболее значительное прикатодное усиление интенсивности линий нейтральных и ионизированных атомов обычно проявляется при испарении неразбавленного буфером небольшого количества вещества, так как при этом температура дуги не снижается и электрическое поле не ослабевает, что способствует ионизации атомов и их переносу к катоду дуги. Характерное усиление интенсивности линий висмута в прикатодной области спектра наблюдалось нами, например, при испарении небольшого количества фосфата висмута ($BiPO_4$). Фосфор, поступающий в дугу с той же скоростью, что и висмут, и одновременно с ним, обладает высоким потенциалом ионизации (10,1 эВ), и его атомы при температуре дуги не ионизируются. Поэтому в противоположность линиям висмута, атомы которого сравнительно легко ионизируются, линии фосфора обладают наибольшей интенсивностью в участке плазмы дуги, расположенном вблизи нижнего электрода, являющегося анодом (рис. 82).

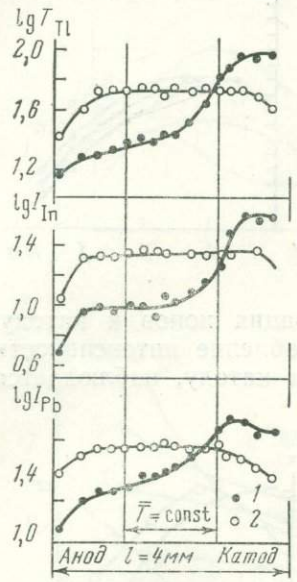


Рис. 81. Изменение интенсивности линий Tl I 2767,9, In I 3256,1 и Pb I 2873,3 по оси угольной дуги (270 В, 14 А) [256].

Испарение из нижнего электрода (анода) окиси бериллия (BeO), содержащей примесь таллия, индия и свинца. *1* — без хлорида натрия; *2* — с добавлением 4,4% хлорида натрия

Как и следовало ожидать при появлении в испаряемом веществе достаточно большого количества элементов с малыми потенциалами ионизации, снижающих скорость осевого переноса способных к ионизации атомов, усиление линий последних в прикатодной области исчезает. Так, обычно наблюдаемое прикатодное усиление линий рубидия при испарении небольшого количества полевого шпата, содержащего рубидий, исчезает при добавлении к полевому шпату большого количества калия в виде K_2SO_4 (рис. 83).

Объясняя распределение интенсивности спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов по радиусу дуги, необходимо принимать во внимание не только рассмотренное ранее распределение по радиусу концентраций излучающих линий атомов и ионов, но также и непрерывное понижение температуры при удалении от центра к периферии плазмы. На рис. 84 показаны типичные случаи радиального изменения в плазме дуги интенсивности линий, излучаемых нейтральными атомами элементов. Кривая *а* характерна для элементов с высокими значениями потенциалов ионизации (цинк, кадмий, мышьяк, ртуть, бериллий, бор, фосфор и др.), для которых при максимально возможной температуре центральной области дуги степень ионизации мала и концентрация нейтральных атомов мало понижается в результате ионизации. Напротив, для элементов с низкими потенциалами ионизации (цезий, рубидий, калий, натрий, литий, барий, стронций, кальций и др.) в центральных горячих участках плазмы дуги происходит сильная ионизация атомов, а следовательно, и снижение интенсивности излучаемых ими линий. В случае низких значений потенциалов ионизации — кривая *б* — максимальной интенсивностью излучения линий обладают более холодные, удаленные от оси дуги участки плазмы. Наконец, для значительного числа элементов со средними значениями потенциалов ионизации атомов типичны кривые *в*, переходные от кривых *а* к кривым *б*.

При понижении температуры центральной области дуги влияние степени ионизации на интенсивность линий уменьшается, и максимумы

на кривых изменения интенсивностей линий вдоль радиуса исчезают (рис. 85). При низкой температуре дуги на радиальное изменение интенсивности линий оказывает заметное влияние степень диссоциации молекул.

Для радиального изменения интенсивности линий, излучаемых однократно ионизированными атомами, характерна высокая интенсивность

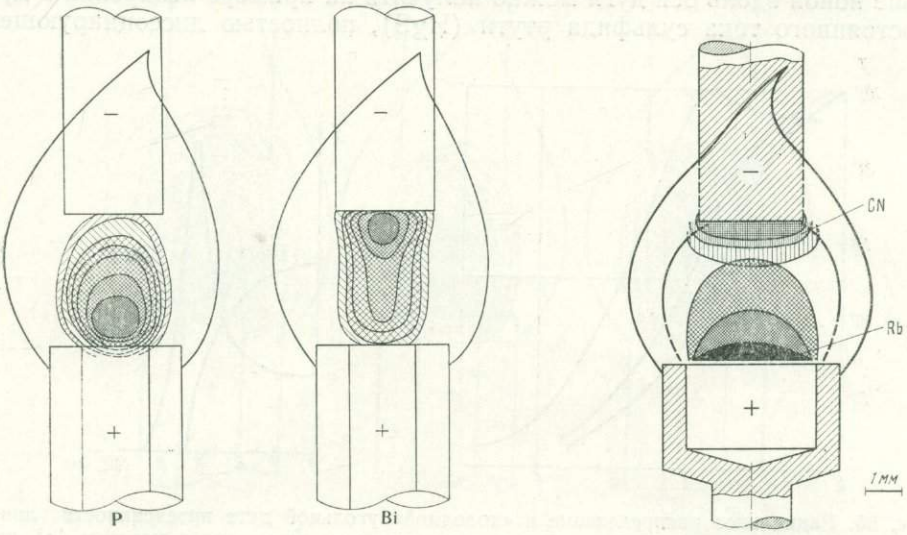


Рис. 82. Распределение интенсивности линий Bi I 2515,7 и P I 2554,9 в угольной дуге при испарении $BiPO_4$.

Рис. 83. Распределение интенсивности линии Rb I 4201,8 и полос CN в плазме угольной дуги. Испарение полевого шпата, содержащего небольшое количество рубидия, в присутствии большого количества K_2SO_4 [255]

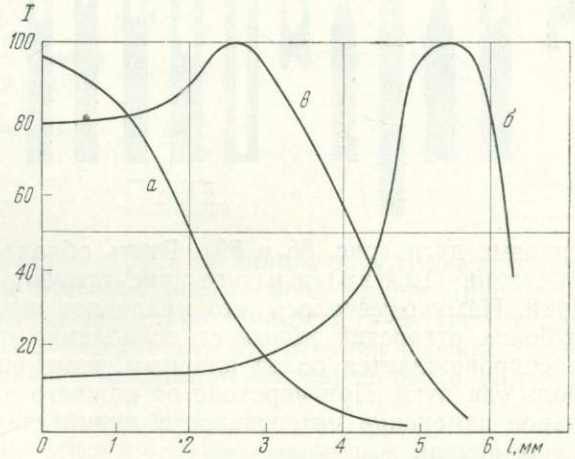


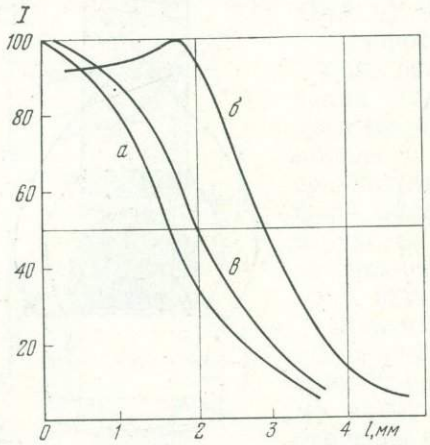
Рис. 84. Радиальное распределение в «горячей» угольной дуге интенсивности линий нейтральных атомов при испарении элементов из канала электрода. Атомы с высоким (*а*), низким (*б*) и промежуточным (*в*) потенциалами ионизации

линий в центральной области дуги и снижение интенсивности линий при переходе к периферическим, более холодным областям плазмы (рис. 86).

При анализе руд и минералов достаточно высокая концентрация паров элементов в плазме дуги, способствующая увеличению интенсивности их линий, достигается надлежащим выбором не только диаметра и глубины высверленного в электроде отверстия, но также и формы электрода (рис. 87), при которой канал, играющий роль микропечи, разогревается до температуры, необходимой для быстрого испарения

соединений определяемого элемента из расплава. Изменяя силу тока дуги, также можно воздействовать на температуру электродов, а следовательно, и на количество поступающих в единицу времени в плазму дуги элементов или их соединений.

Представление о влиянии глубины отверстия на интенсивность спектральных линий элементов при отсутствии смещения в электрическом поле ионов вдоль оси дуги можно получить на примере испарения в дуге постоянного тока сульфида ртути (HgS), полностью диссоциирующего



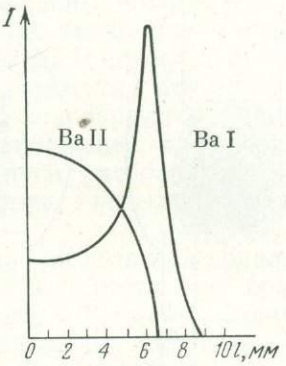


Рис. 85. Радиальное распределение в «холодной» угольной дуге интенсивности линий нейтральных атомов при испарении из канала электрода элементов с высоким *(а)*, низким *(б)* и промежуточным *(в)* потенциалами ионизации

Рис. 86. Изменение интенсивности линий Ba I 5535,5 и Ba II 5854,0 при переходе от центра к периферической области угольной дуги [64].
i=5 А, l=5 мм



Рис. 87. Форма заточки электродов

в плазме дуги (рис. 88 и 89). Ртуть обладает высоким потенциалом ионизации (10,4 эВ) и в дуге присутствуют только нейтральные атомы ртути. Нами отмечалось, что медленное испарение HgS из достаточно глубоких отверстий вызывает ослабление интенсивности линий ртути, но сопровождается более плавным изменением интенсивности линий вдоль оси дуги. При переходе от нижнего электрода к верхнему радиальное изменение интенсивности линий становится все более и более равномерным.

Уменьшение глубины канала сокращает продолжительность испарения сульфида ртути; количество атомов ртути, поступающих в единицу времени в плазму дуги, увеличивается, что способствует возникновению струйного поступления паров ртути.

Объяснение наблюдаемого в ряде случаев возрастания, а затем снижения интенсивности линий при увеличении скорости вхождения атомов в дугу следует искать в том, что увеличение скорости поступления ртути в плазму дуги сопровождается одновременным повышением коэффициента использования паров γ и снижением времени пребывания τ атомов в дуге [113]. При этом возможны случаи, при которых

увеличение скорости струи сначала приводит к увеличению, а затем к уменьшению произведения $\gamma\tau$ в уравнении $I = P\gamma n\tau(1-x)\cdot 10^{\frac{-5040E}{T}}$. Особенно отчетливо это проявлется при испарении летучих примесей

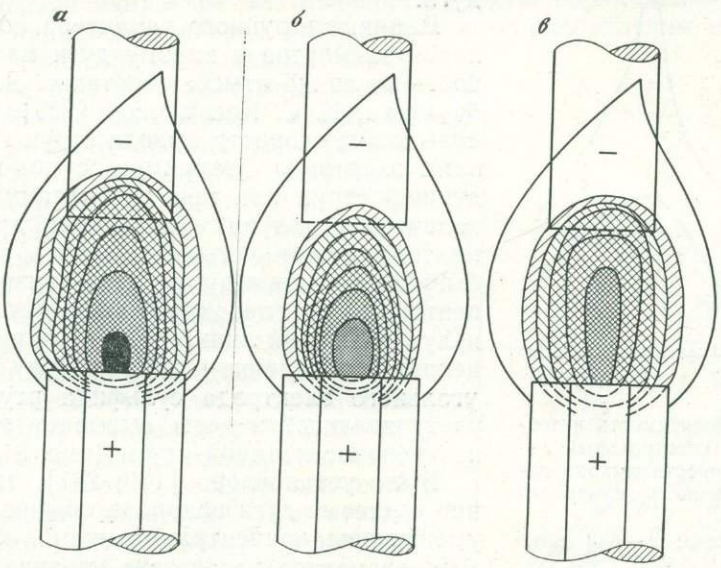


Рис. 88. Распределение интенсивности линий Hg I 3023,5 по оси угольной дуги (170 В; 4,5 А).

Испарение 10 мг HgS при глубине канала в аноде: *а* — 6 мм; *б* — 17 мм; *в* — 21 мм. Диаметр канала 2,2 мм

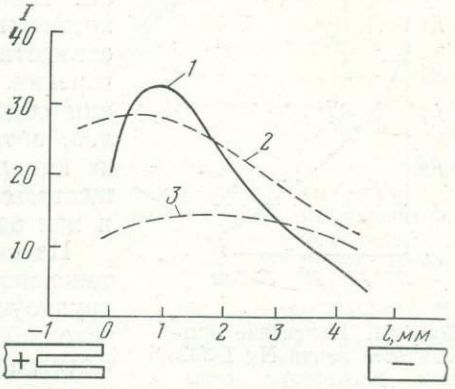


Рис. 89. Изменение интенсивности линий Hg I 3023,5 вдоль угольной дуги (170 В, 4,5 А).

Размеры канала: диаметр 2,2 мм, глубина 6 мм *(1)*, 17 мм *(2)*, 21 мм *(3)*

элементов (сурьма, мышьяк, ртуть и др.) из силикатных горных пород в нагреваемой до постоянной температуры стальной камере (рис. 90).

В табл. 12 в качестве примера приведена зависимость интенсивности линий ртути 2536,5 Å от продолжительности пребывания атомов ртути в плазме дуги и от коэффициента использования паров ртути при ис-

Таблица 12

Зависимость интенсивности линий Hg 2536,5 Å от времени пребывания τ атомов ртути в плазме и коэффициента использования паров γ [113]

Интенсивность линий	Время пребывания атомов в плазме, 10^{-3} с	Коэффициент использования паров γ	$\gamma\tau$	Диаметр сопла камерного электрода, см
99,0	2,1	88,0	0,18	0,04
105,0	2,4	80,0	0,19	0,09
108,0	2,75	74,0	0,20	0,14
99,0	3,15	59,5	0,19	0,20
89,0	3,9	47,0	0,18	0,30

парении силикатных горных пород из камерного электрода. Летучие соединения указанных элементов поступали через укрепленные на камерном электроде, различавшиеся по диаметру, графитовые сопла с разными диаметрами, игравшие роль анодов дуги.

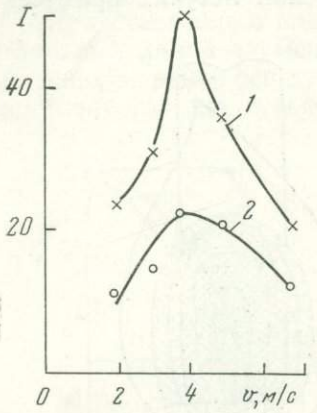


Рис. 90. Зависимость интенсивности спектральных линий от скорости выхода паров из канала камерного электрода.

1 — As I 2288,1; *2* — Sb I 2311,5 [113]

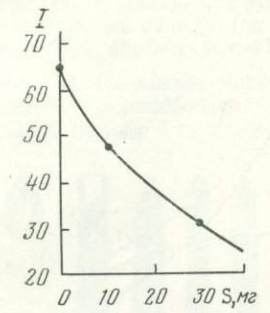


Рис. 91. Изменение интенсивности линии Hg I 3023,5 при добавлении серы к сульфиду ртути.

Угольная дуга постоянного тока (170 В, 5 А). Время полного испарения 10 мг HgS — 20 с

Влияние струйного характера поступления паров элементов в плазму дуги на интенсивность их линий отмечается также Я. Д. Райхбаумом и Е. С. Костюковой [223]. Излишнее повышение скорости выхода струи газа из канала электрода (например, с помощью воздушной струи или при добавлении большого количества летучих соединений других элементов) может сильно сократить время пребывания атомов в дуге и этим снизить их концентрацию, а следовательно и интенсивность излучаемых ими линий. Так, по нашим наблюдениям, добавление к испаряемому из канала угольного электрода сульфида ртути быстро улетучивающейся серы вызывает ослабление интенсивности линий ртути (рис. 91).

Было установлено [180; 221], что появление в плазме дуги водорода обычно вызывает уменьшение концентрации атомов определяемых элементов вследствие увеличения скорости их выхода из дуги. Ослабление интенсивности линий летучих элементов, поступающих совместно с водой в плазму дуги в начале ее горения, наблюдается, например, при испарении содержащих H_2O и группы OH минералов, а также при добавлении к испаряемым из канала электрода рудам и минералам веществ, содержащих водород. Это отмечалось и при вдувании порошков в дугу [244].

Из сказанного следует, что изменение интенсивности линий элементов зависит от ряда трудноучитываемых факторов. При выборе условий анализа рекомендуется каждый раз фотографировать спектр разных участков плазмы дуги, определять интенсивность излучаемых ими линий элементов и на основании полученных данных выбирать рабочий участок плазмы дуги.

9. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-БУФЕРОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Ранее указывалось, что добавление к испаряемой пробе элементов-буферов с низкими потенциалами ионизации для стабилизации температуры плазмы дуги и концентрации в ней электронов не только приводит к перераспределению интенсивности линий по оси и по радиусу дуги, но также сильно влияет на интенсивность линий, усредненную по рабочему участку столба дуги. В качестве элементов-буферов наиболее часто используют соединения калия, натрия, лития, бария и стронция, атомы которых обладают наименьшими из всех элементов, за исключением цезия и рубидия, потенциалами ионизации (в эВ): K — 4,7, Ba — 5,0, Sr — 5,5, Na — 5,5, Li — 5,7. Следует иметь в виду, что соединения

стронция и бария испаряются из канала электрода равномернее, чем соединения щелочных элементов, и обычно лучше удовлетворяют требованиям одновременного поступления в дугу с определяемыми элементами.

Характерное изменение интенсивности спектральных линий атомов элементов-примесей в кварце (SiO_2) при его разбавлении в 40 раз порошком графита, содержащим $SrSO_4$, показано на рис. 92 и 93. Смесь порошков испарялась из канала электрода угольной дуги переменного тока (220 В, 10 А, 50 Гц). С увеличением количества добавляемого $SrSO_4$ значительно и непрерывно увеличивается интенсивность спектральных линий, излучаемых нейтральными атомами элементов с низкими потенциалами ионизации. Для линий излучаемых нейтральными атомами с достаточно высоким потенциалом ионизации интенсивность обычно возрастает, а затем немного понижается. То же наблюдается и для линий однократно ионизированных атомов с малыми значениями потенциалов ионизации. Для атомов с высокими потенциалами ионизации увеличение количества испаряемого в дуге $SrSO_4$ вызывает непрерывное ослабление интенсивности линий, излучаемых однократно ионизированными атомами.

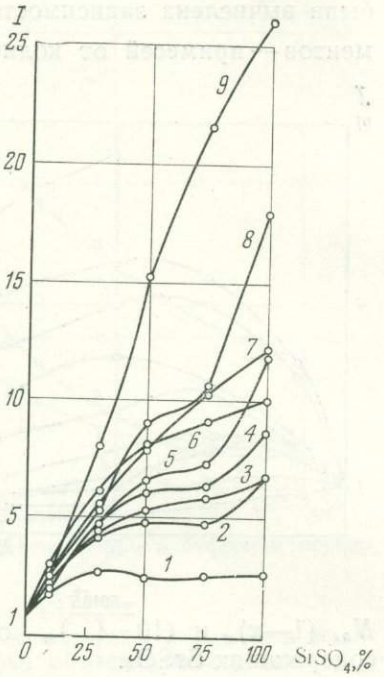


Рис. 92. Зависимость интенсивности линий нейтральных атомов от содержания $SrSO_4$ в буферном порошке. Порошок минерала разбавлен в 40 раз буферным порошком [207].

1 — Si I 2987,6; *2* — Fe I 2813,3; *3* — Mg I 2783,0; *4* — Mn I 2801,1; *5* — V I 3066,4; *6* — Ni I 3050,8; *7* — Co I 3044,0; *8* — Cr I 3017,6; *9*— Ca I 3006,9

Увеличение количества испаряемого в дуге стронция сопровождается значительным и быстрым усилением фона спектра, что ухудшает условия определения элементов (рис. 94). Благоприятная для определения примесей элементов максимальная относительная интенсивность линий нейтральных атомов и фона наблюдается при содержании 30—50% $SrSO_4$ в графитовом порошке. Для большей части линий однократно ионизированых атомов относительная интенсивность линий и фона наиболее высока при 40% $SrSO_4$ в порошке графита.

Показанная на рис. 92 и 93 зависимость интенсивности линий от количества испаряемого в дуге $SrSO_4$ обусловлена особенностями изменения температуры плазмы, концентрации атомов элементов в плазме и степени ионизации последних. Температура плазмы, равная 6500 К в отсутствие $SrSO_4$, сначала быстро, а затем медленно снижается при увеличении содержания $SrSO_4$ в графитовом порошке (рис. 95). При введении 70% $SrSO_4$ в графитовый порошок концентрация электронов в плазме дуги возрастает в 1,1—1,3 раза (от $2{,}0 \cdot 10^{15}$ до $2{,}7 \cdot 10^{15}$ эл/см^3). Дальнейшее увеличение содержания $SrSO_4$ в графитовом порошке вызывает медленное возрастание значений n_e. С увеличением содержания $SrSO_4$ в буферном порошке степень ионизации x атомов снижается.

Для ряда примесей элементов в кварце было определено соотношение $\frac{I}{I_*}$, в котором I — интенсивность спектральной линии при испарении кварца с добавлением к нему $SrSO_4$, I_* — интенсивность линий при испарении кварца, не содержащего $SrSO_4$ [207].

Из выражения

$$\frac{I}{I_*} = \frac{N(1-x)\cdot\left(10^{\frac{-5040\overline{E}}{T}}\right)}{N_*(1-x)_*\cdot\left(10^{\frac{-5040\overline{E}}{T}}\right)_*}$$

была вычислена зависимость отношения концентраций $\frac{N}{N_*}$ атомов элементов — примесей от количества испаряемого в дуге $SrSO_4$. Значение

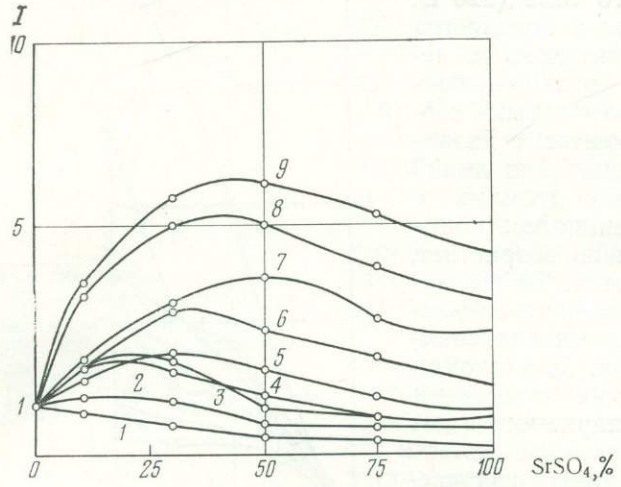


Рис. 93. Зависимость интенсивности линий однократно ионизированных атомов от содержания $SrSO_4$ в буферном порошке. Порошок минерала разбавлен в 40 раз буферным порошком [207].
1 — Be II 3131,1; *2* — Zn II 2722,6; *3* — Nb II 3094,2; *4* — Ta II 2752,5; *5* — Fe II 2617,8; *6* — Mo II 2816,1; *7* — V II 3102,3; *8* — Cr II 2849,8; *9* — Y II 3216,7

N_*, $(1-x)_*$ и $(10^{\frac{-5040\overline{E}}{T}})_*$ относится к случаю вдувания порошков, не содержащих $SrSO_4$.

Состав введенных в кварц элементов примесей и длины волн спектральных линий, а также потенциалы возбуждения последних приведены в табл. 13. Оказалось, что с увеличением количества испаряе-

Таблица 13

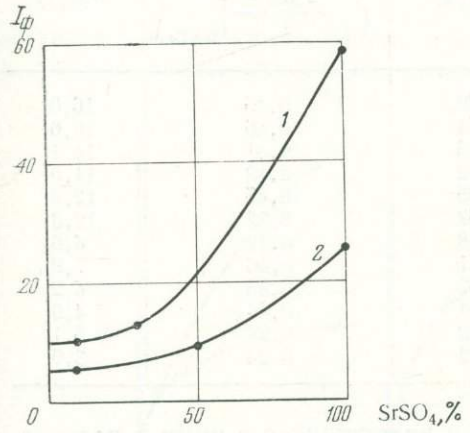
Состав испарявшихся соединений элементов и длины волн спектральных линий [206]

№ п/п	Элемент	Потенциал возбуждения линий $\overline{E}$, эВ	Длина волны, Å	Испаряемое соединение элемента
1	In	4,1	1 3039,4	In_2O_5
2	V	3,6	1 3185,4	V_2O_5
3	Al	4,7	1 2652,5	Al_2O_3
4	Mg*	4,3	1 2352,1	$MgCl_2$
5	Fe	4,2	1 2720,9	Fe_2O_3
6	Ag	3,8	1 3280,6	$AgNO_3$
7	Bi	6,0	1 2938,3	Bi_2O_3
8	Ni	4,0	1 3050,8	Ni_2O_3
9	Ge	5,0	1 3039,1	GeO_2
10	Cd	3,8	1 3261,1	CdO
11	Be	7,4	1 2650,6	BeO
12	Zn*	7,8	1 3232,3	$ZnCl_2$

* Поступление этих элементов в плазму дуги осуществлялось равномерным введением снизу в дугу распыленного до туманообразного состояния раствора их хлоридов.

мого $SrSO_4$ происходит увеличение концентрации $N = n_{ат} + n_{ион}$ атомов каждого элемента в плазме, зависящее от энергии ионизации атомов и все заметнее проявляющееся по мере уменьшения потенциала иониза-

ции атомов (рис. 96, 97). Наблюдаемое с увеличением содержания $SrSO_4$ в испаряемом веществе повышение концентрации атомов в плазме дуги переменного тока оказывает весьма большое и часто решающее влияние на интенсивность спектральных линий нейтральных атомов и особенно излучаемых легко ионизирующимися атомами (табл. 14,



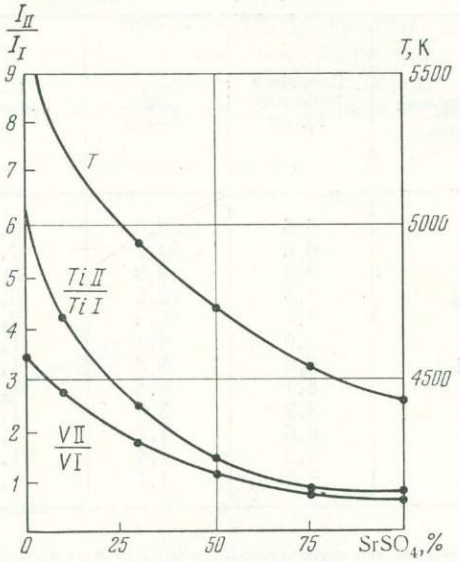


Рис. 94. Зависимость интенсивности фона от содержания $SrSO_4$ в буферном порошке [207].

1 — область спектра 3100 Å; *2* — область спектра 2950

Рис. 95. Зависимость температуры плазмы дуги и относительной интенсивности искровых и дуговых линий элементов от содержания $SrSO_4$ в графитовом порошке.

Угольная дуга переменного тока (220 В, 9 А).
V I 3066,4 и V II 3102,3; Ti I 2956,1 и Ti II 3073,0

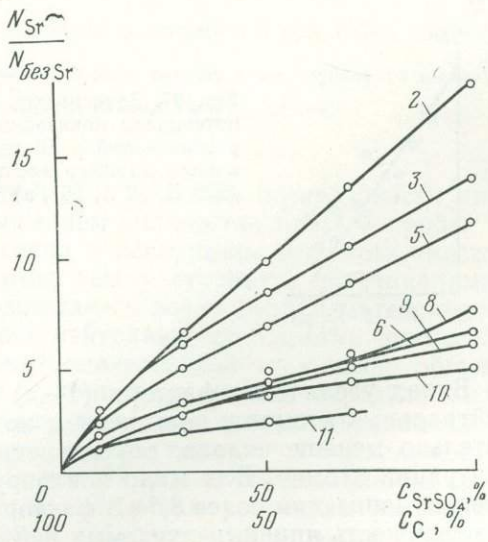


Рис. 96. Увеличение концентрации атомов в плазме при разбавлении смеси окислов элементов в 40 раз смесью $SrSO_4$ и графитового порошка [206].

Испарение из канала нижнего электрода угольной дуги переменного тока (220 В, 10 А, 50 Гц). Цифры соответствуют номерам элементов в табл. 13

рис. 98). Это хорошо совпадает с ранее наблюдавшимся усилением интенсивности линий в генерируемой плазматроном плазме при появлении в ней ионов посторонних элементов [387]. Такое усиление интенсивности линий объясняется снижением скорости радиального выхода ионов

Таблица 14

Изменение интенсивности линий элементов, концентрации их атомов в плазме и значений $1-x$ и $10^{\frac{-5040\,\overline{E}}{T}}$ при разбавлении окислов в 40 раз угольным порошком, содержащим 50 % $SrSO_4$ [206]

Элемент	Потенциал ионизации $\overline{V}_i$, эВ	$\frac{I_{Sr}}{I_{без\ Sr}}$	$\frac{1-x_{Sr}}{1-x_{без\ Sr}}$	$\frac{\left(10^{\frac{-5040\,\overline{E}}{T}}\right)_{Sr}}{\left(10^{\frac{-5040\,\overline{E}}{T}}\right)_{без\ Sr}}$	$\frac{N_{Sr}}{N_{без\ Sr}}$
In	6,6	28,8	3,90	0,46	16,0
V	6,8	30,2	2,54	0,46	18,6
Al	6,9	19,9	3,46	0,41	14,1
Mg	7,3	12,2	2,70	0,42	11,0
Fe	7,7	10,9	2,05	0,45	12,0
Bi	8,0	6,4	1,67	0,32	12,3
Ag	8,0	5,2	1,68	0,47	6,6
Ni	8,1	5,5	1,51	0,46	7,9
Ge	8,2	3,5	1,50	0,38	6,2
Cd	8,6	2,7	1,24	0,44	4,9
Be	9,0	1,4	1,12	0,24	5,1
Zn	9,0	1,1	1,12	0,24	3,9

элементов-примесей, а следовательно и находящихся с ними в равновесии атомов, что способствует повышению общей концентрации атомов в плазме. Появление в плазме дуги посторонних ионов стронция особенно значительно усиливает интенсивность линий легко ионизирующихся атомов определяемых элементов и слабее влияет на интенсивность линий атомов с высокими потенциалами ионизации, степень ионизации которых в дуге мала.

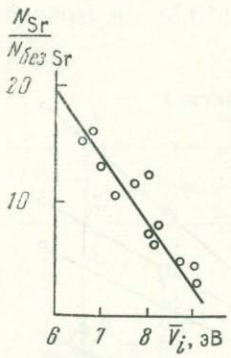


Рис. 97. Зависимость концентрации атомов в плазме дуги от потенциала ионизации элементов. Испарение смеси окислов, разбавленной в 40 раз угольным порошком с 50% $SrSO_4$ из канала нижнего электрода угольной дуги переменного тока (220 В, 10 А, 50 Гц) [206].

Вклад увеличения фактора $(1-x)$ в усиление интенсивности линий нейтральных атомов с повышением количества испаряемого $SrSO_4$ значительно меньше вклада, обусловленного возрастанием значения концентрации атомов. Для мало ионизируемых в дуге элементов с потенциалом ионизации более 8,5 эВ фактор $(1-x)$ практически не влияет на интенсивность линий, излучаемых нейтральными атомами.

Роль снижающего интенсивность линий фактора $10^{\frac{-5040\,\overline{E}}{T}}$ возрастает с увеличением содержания $SrSO_4$ в буферном порошке и проявляется наиболее отчетливо для линий нейтральных атомов с большими потенциалами возбуждения. В последнем случае занижающее интенсивность

линий влияние фактора $10^{\frac{-5040\overline{E}}{T}}$ может компенсировать усиливающее интенсивность линий нейтральных атомов влияние факторов N и $(1-x)$.

По сравнению с линиями, излучаемыми нейтральными атомами, для линий, излучаемых однократно ионизованными атомами, роль снижающего интенсивность линий фактора $10^{\frac{-5040\overline{E}_{II}}{T}}$ проявляется более отчетливо. Кроме того, снижение степени ионизации x при появлении ионов стронция в плазме дуги, в соответствии с выражением (II,45), дополнительно ослабляет интенсивность линий ионизированных атомов. Снижающее интенсивность линий влияние изменения факторов $10^{\frac{-5040\overline{E}_{II}}{T}}$ и x почти всегда превышает усиливающее интенсивность линий влия-

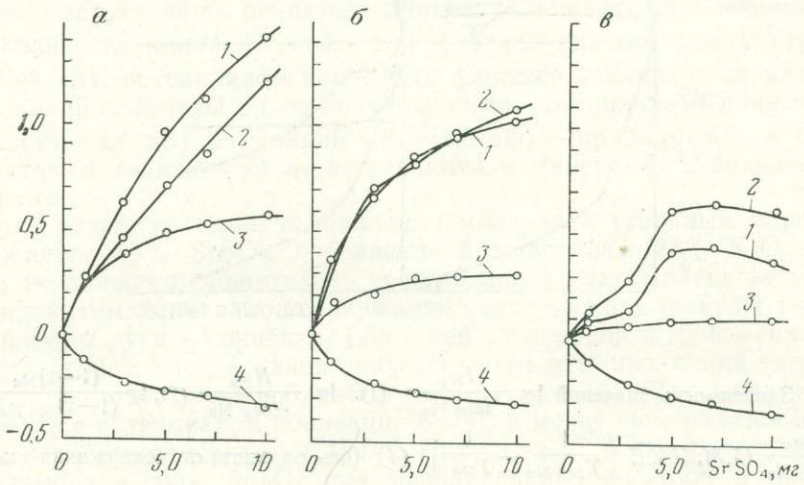


Рис. 98. Зависимость значений $\lg \frac{I_{Sr}}{I_{без\ Sr}}$ (*1*), $\lg \frac{N_{Sr}}{N_{без\ Sr}}$ (*2*), $\lg \frac{(1-x)_{Sr}}{(1-x)_{без\ Sr}}$ (*3*) и $5040\overline{E}\left(\frac{1}{T_{без\ Sr}} - \frac{1}{T_{Sr}}\right)$ (*4*) (ось ординат) от количества испаряемого в дуге $SrSO_4$ [207].

Угольная дуга переменного тока (220 В, 10 А, 50 Гц). Канал: диаметр 4 мм, глубина 6,5 мм, толщина стенок 1 мм
а — In I 3039,4; *б* — Fe I 2720,9; *в* — Cd I 3261,1; V_i (в эВ): In — 6,6, Fe — 7,7, Cd — 8,6

ние фактора N и приводит к быстрому ослаблению интенсивности линий ионизированных атомов с повышением количества $SrSO_4$ в пробе.

Следует иметь в виду, что введение в испаряемое вещество вместо стронция элементов с более низкими, чем у стронция, потенциалами ионизации далеко не всегда сопровождается возрастанием интенсивности спектральных линий, излучаемых нейтральными атомами примесей элементов, несмотря на наблюдаемое значительное увеличение общей концентрации в плазме способных к ионизации атомов определяемых элементов. Это отчетливо проявляется, например, при добавлении хлорида натрия к испаряемой в дуге постоянного тока окиси бериллия, содержащей примесь железа [256]. Из рис. 99 видно, что добавление хлорида натрия вначале сопровождается небольшим усилением интенсивности линии Fe I 2735,5 Å, излучаемой нейтральными атомами железа, а затем приводит к понижению интенсивности этой линии вследствие быстрого увеличения снижающего интенсивность линий температурного фактора. Быстрое уменьшение фактора x в выражении (II,45), дополнительно снижающего интенсивность линий однократно ионизированных атомов, способствует непрерывному и значительному ослаблению линии

Fe II 2739,5 Å с увеличением содержания хлорида натрия в окиси бериллия. Таким образом, при добавлении элементов-буферов с малыми значениями потенциалов ионизации всегда следует выяснить, как они влияют на интенсивность спектральных линий.

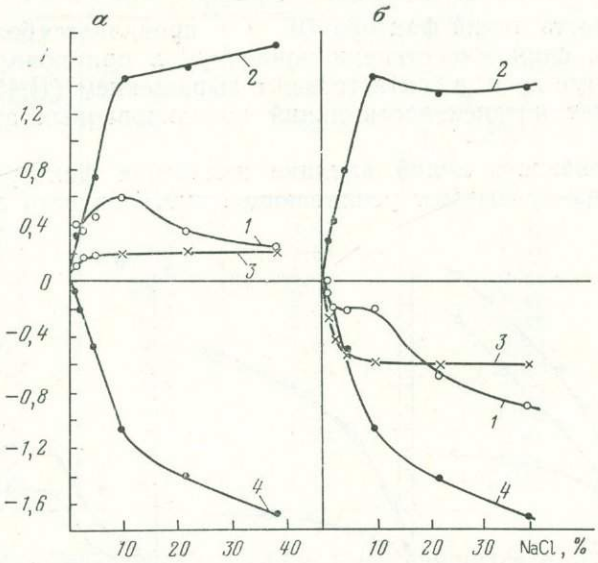


Рис. 99. Зависимость значений $\lg \frac{I_{Na}}{I_{\text{без Na}}}$ (*1*), $\lg \frac{N_{Na}}{N_{\text{без Na}}}$ (*2*), $\lg \frac{(1-x)_{Na}}{(1-x)_{\text{без Na}}}$ (*а,3*), $\lg \frac{x_{Na}}{x_{\text{без Na}}}$ (*б,3*), $5040\bar{E}\left(\frac{1}{T_{\text{без Na}}}-\frac{1}{T_{Na}}\right)$ (*4*) (ось ординат) от содержания хлорида натрия в окиси бериллия [256].

Угольная дуга постоянного тока (270 В, 14 А). Испарение 30 мг BeO из канала нижнего электрода (анода). *а* — Fe I 2735,5; *б* — Fe II 2739,5

Таблица 15

Влияние присутствия калия в кварце, содержащем примеси In_2O_3, Al_2O_3 и NiO, определяющих интенсивность

Состав порошков	Разбавление пробы смесью (1:1) угольного порошка с 50% $SrSO_4$	Т, К	$n_e \cdot 10^{-15}$, эл/см³	In 3039,4 Å; $\bar{V}_i$=6,6 эВ			
				$\lg \frac{(1-x)_K}{(1-x)_{\text{без K}}}$	$\lg \frac{I_K}{I_{\text{без K}}}$	$\lg \frac{\left(10^{\frac{-5040\,E}{T}}\right)_K}{\left(10^{\frac{-5040\,E}{T}}\right)_{\text{без K}}}$	$\lg \frac{N_K}{N_{\text{без K}}}$
SiO_2	40	6010	3,0				
SiO_2 с 28% K_2O	40	6000	3,0	1,0	1,2	1,0	1,2
SiO_2	5	6045	3,4	1,3	2,8	1,0	2,2
SiO_2 с 28% K_2O	5	6010	4,6				

Добавление элементов с низкими потенциалами ионизации к анализируемому веществу в основном преследует цель стабилизации температуры плазмы дуги и концентрации в ней электронов для устранения влияния, которое оказывает изменение состава руд и минералов на условия излучения плазмой линий определяемых элементов. Кроме того, добавление достаточно большого количества элемента-буфера нивелирует состав испаряемого вещества и способствует стабилизации условий поступления атомов определяемых элементов в дугу и их выхода из плазмы дуги.

По нашим наблюдениям, разбавление в 40 раз минералов смесью 50% $SrSO_4$ и 50% угольного порошка и полное испарение 10—20 мг этой смеси из канала электрода угольной дуги переменного тока (220 В, 10 А, 50 Гц) устраняет влияние изменения состава минералов на интенсивность спектральных линий подавляющего большинства элементов. Следует лишь опасаться появления в минералах весьма больших количеств калия ($\overline{V}_i$=4,6 эВ) с более низким, чем у стронция ($\overline{V}_i$=5,4 эВ), потенциалом ионизации. Сильнее влияющие на интенсивность линий элементы с еще более низкими потенциалами ионизации — цезий ($\overline{V}_i$=4,4 эВ) и рубидий ($\overline{V}_i$=4,6 эВ) — принадлежат к редким элементам и практически не встречаются в минералах в значительном количестве.

При указанном выше разбавлении минералов угольным порошком, содержащим 50% $SrSO_4$, добавление к минералам 28% K_2O в виде K_2SO_4 (количество, значительно превышающее максимально возможное для силикатных минералов содержание калия) мало влияет на температуру плазмы дуги и концентрацию в ней электронов и не изменяет значения факторов, определяющих интенсивность атомных линий элементов с потенциалом ионизации 6,8 эВ и выше (табл. 15). Для малого числа элементов с потенциалом ионизации 6,6 эВ и менее наблюдается небольшое усиление интенсивности линий. Снижение в восемь раз количества испаряемого в дуге $SrSO_4$ при разбавлении минералов в пять раз смесью 50% $SrSO_4$ и 50% угольного порошка вызывает при добавлении 28% K_2O к минералам небольшое усиление интенсивности линии у эле-

на температуру плазмы дуги, концентрацию в ней электронов и значения факторов, спектральных линий [207]

A 2575,1 Å; $\overline{V}_i$=6,8 эВ				Ni 3003,6 Å; $\overline{V}$=8,1 эВ			
$\lg\frac{(1-x)_K}{(1-x)_{\text{без К}}}$	$\lg\frac{I_K}{I_{\text{без К}}}$	$\lg\frac{\left(10^{\frac{-5040\,E}{T}}\right)_K}{\left(10^{\frac{-5040\,E}{T}}\right)_{\text{без К}}}$	$\lg\frac{N_K}{N_{\text{без К}}}$	$\lg\frac{(1-x)_K}{(1-x)_{\text{без К}}}$	$\lg\frac{I_K}{I_{\text{без К}}}$	$\lg\frac{\left(10^{\frac{-5040\,E}{T}}\right)_K}{\left(10^{\frac{-5040\,E}{T}}\right)_{\text{без К}}}$	$\lg\frac{N_K}{N_{\text{без К}}}$
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
1,2	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

ментов с $\overline{V_i}$=6,8 эВ и значительное усиление интенсивностей линии элементов с $\overline{V_i}$=6,6 эВ менее.

Для малолетучих элементов (Zr, Nb, Ta и др.) или элементов, образующих в канале угольного электрода малолетучие карбиды (Mo, W), может наблюдаться понижение интенсивности их линий, вызванное частичным удерживанием элементов дном и стенками графитового электрода. В присутствии большого количества посторонних малолетучих элементов испарение примесей определяемых малолетучих элементов замедляется, и последние поступают в дугу после испарения основной массы стронция, стабилизирующего температуру плазмы дуги и концентрацию в ней электронов, а также условия поступления и выхода атомов из плазмы дуги. Это часто приводит к возникновению значительных отрицательных ошибок в определении примесей малолетучих элементов.

ГЛАВА IV

ИСПАРЕНИЕ РУД И МИНЕРАЛОВ С ВДУВАНИЕМ ПОРОШКОВ В ДУГУ

При разработке спектрального метода анализа с вдуванием порошка в дуговой разряд авторы преследовали цель создать метод, при котором можно непрерывно и равномерно с управляемой скоростью вводить вещество малыми, полностью испаряющимися порциями в стабильную по времени и пространству плазму с постоянным составом, температурой и концентрацией электронов [252; 253; 386].

При таком способе испарения можно предполагать, что влияние изменения в составе исследуемого вещества в значительной степени уменьшится, а воспроизводимость и для многих элементов чувствительность определения повысятся. Следовало ожидать значительного повышения скорости анализа, особенно при автоматизации подачи порошков в разряд и при фотоэлектрическом измерении интенсивности спектральных линий.

Многолетняя практика подтвердила целесообразность применения метода вдувания порошков при анализе многих веществ и особенно в геологии при исследовании разнообразных по составу образцов горных пород руд и минералов, а также в заводских условиях при контроле технологических процессов [80]. Особенно широко вдувание порошков применяют при геохимических (металлометрических) поисках месторождений полезных ископаемых по ореолам рассеяния элементов над выходами рудных тел. Из десятков миллионов ежегодно выполняемых определений элементов с фотографированием спектров большинство осуществляется с применением экспрессного метода вдувания порошков в дуговой разряд.

Одно из важнейших преимуществ этого метода заключается в том, что при равномерном вдувании порошков состав облака дуги, определяемый составом и способностью испарения частиц порошка, остается неизменным во время горения дуги. При вдувании порошков в дугу в противоположность испарению из канала электрода концентрация атомов и электронов в плазме, а также температура плазмы, и следовательно, интенсивность линий, интегрированные по времени развития разрядов, остаются постоянными в любой момент горения дуги (рис. 100 и 101). Это упрощает выполнение анализа и дает более высокую по сравнению с испарением из канала (диаметр 3,5 мм, глубина 4 мм) воспроизводимость определения элементов, особенно при использовании негомологичных пар линий (табл. 16). При вдувании порошков время регистрации спектра сокращается в 3—20 раз. Подтвердилась также широкая возможность автоматизации получения спектров, в том числе с фотоэлектрической их регистрацией.

Вдувание порошков дает возможность повысить на два-три порядка чувствительность определения элементов, если элемент входит в состав одного из минералов, присутствующих в порошке в виде механических примесей. Возникающие при поступлении в дугу зерен минералов импульсы регистрируются сцинтилляционным способом [224; 275].

Однако не во всех случаях удается полностью испарять элементы из вдуваемых в дугу частиц порошков: это обусловливает зависимость интенсивности линий от размеров и состава последних.

При спектральном анализе веществ с вдуванием порошков в плазму дуги необходимо рассматривать процессы, влияющие на интенсивность

спектральных линий: 1) укрупнение частиц при их столкновении после вхождения в плазму или при поступлении в виде слипшихся комочков; 2) дробление крупных частиц выделяющимися из них газами с образованием более мелких частиц; 3) фракционированное последовательное поступление соединений элементов из расплавов частиц в дугу; 4) химические реакции взаимодействия слипшихся в комочки частиц различного состава, протекающие в жидкой фазе; 5) химические реакции взаимодействия жидкой (твердой) фазы частиц с окружающей их газовой фазой плазмы; 6) гомогенные реакции, протекающие между газообраз-

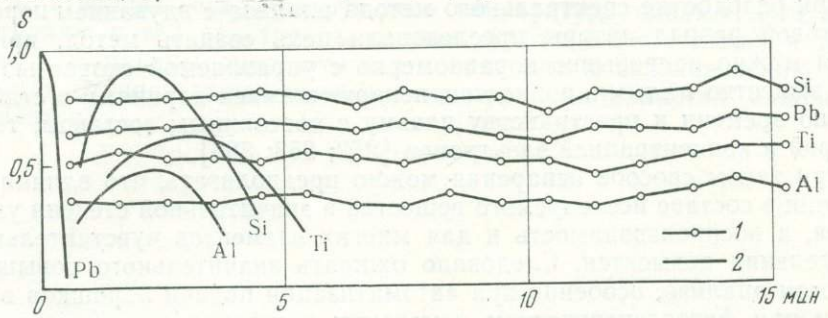


Рис. 100. Изменение почернения линий Si I 2528,5, Pb I 2873,3, Ti II 3078,6 и Al II 2660,4 во время горения дуги.
Испарение силиката, содержащего примесь галенита (PbS).
1 — вдувание порошка; *2* — испарение из канала угольного электрода

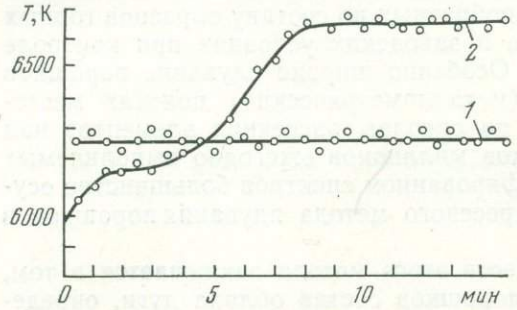


Рис. 101. Изменение температуры плазмы дуги во время горения дуги.
Испарение силиката, содержащего примесь галенита (PbS).
1 — вдувание порошка; *2* — испарение из канала угольного электрода

ными продуктами испарения частиц и газообразным веществом облака дуги [243; 245; 246; 247].

При изучении этих процессов необходимо принимать во внимание, что для испарения элементов и для химических реакций при вдувании частиц в облако дуги предоставляется ограниченное время ($3 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-3}$ с), обусловленное продолжительностью пребывания частиц в дуговом разряде, которое в десятки тысяч раз меньше времени, предоставляемого для химических реакций при испарении вещества из канала электродов.

1. АППАРАТУРА ДЛЯ ВДУВАНИЯ ПОРОШКОВ

Дуговой разряд образуется между горизонтально расположенными на расстоянии около 7 мм угольными электродами диаметром 6 мм. Активизированная дуга переменного тока (220 В, 15—30 А) питается от генераторов, с помощью которых на электроды дополнительно накладываются токи высокой частоты, поджигающие дугу сто раз в секунду в такт пульсации напряжения переменного тока. При определении элементов, линии которых перекрываются полосатым спектром, появляющимся при работе с угольными электродами, может быть использована дуга 220 В, 14 А, образованная между медными электродами диаметром 3—4 мм. Эта дуга применяется также в тех случаях, когда угольные электроды загрязнены определяемыми элементами.

Дуги образуются в керамическом цилиндре диаметром 6 см и высо-

Таблица 16

Сопоставление воспроизводимости определения элементов методами вдувания порошков и испарения из канала угольного электрода

Аналитические пары линий Å	Потенциалы ионизации элементов, эВ	Потенциалы возбуждения линий, эВ	Разность потенциалов возбуждения, эВ	Воспроизводимость S_r (%)		Различие в летучести элементов
				Воздушное дутье	Испарение из кратера	
Fe I 2929,0 Fe I 2912,2	7,9 7,9	6,4 6,4	0,0	2,5	—	Отсутствует
Fe I 2929,0 Fe I 2584,5	7,9 7,9	6,4 5,6	1,8	—	6	»
Fe I 2929,0 Co I 3044,0	7,9 7,9	6,4 4,1	2,3	4	7,5	Малое
Sn I 2840,0 Sb I 2877,9	7,3 8,6	5,4 5,4	0,0	6	14	»
Pb I 2873,3 Sn I 2850,6	7,4 7,3	5,6 5,4	0,2	5	—	»
Fe I 2929,0 W I 2947,0	7,9 8,0	6,4 4,6	1,8	4	—	Заметное
Fe I 2929,0 Mg I 2779,8	7,9 7,6	6,4 —	—	4	6	»
Fe I 2929,0 Al I 2660,4	7,9 6,0	6,4 4,7	1,7	6	10	»
Fe I 2929,0 Ti II 3078,6	7,9 6,8	6,4 10,9	4,5	4	31	Заметное
Fe I 2763,1 Pb I 2873,3	7,9 7,4	5,5 5,6	0,1	6	—	Большое
Pb I 2873,3 Ti I 2956,1	7,4 6,8	5,6 4,2	1,4	5	—	»
Pb I 2873,3 Ti II 3078,6	7,4 6,8	5,6 10,9	5,3	6	—	»

той 9 см, через который сверху вниз со скоростью 2,5—3,5 м/с равномерно просасывается воздух. При этом образуется устойчивый и направленный вниз факел дуги. Свет дуги через отверстие в стенке цилиндра поступает на щель спектрального аппарата [252; 253]. От 0,05 до 0,3 г анализируемого порошка наносят с помощью откидного шаблона ровным слоем в виде полоски шириной около 4 мм и длиной 15 мм на ленту транспортера (рис. 102). Шаблон изготовляют из плексигласа в виде корытца с прорезью внизу.

Порошок в течение 20 с равномерно ссыпается с транспортера, движущегося со скоростью 0,5—1 см/с, и проходит через воронку, в керамическом тубусе которой образуется высоковольтный искровой разряд [290], разбивающий комочки слипшихся частиц порошка. Затем порошок в пылевидном состоянии захватывается спускающимся потоком воздуха, равномерно поступает в дуговой разряд и испаряется в нем.

В противоположность методу просыпки порошков сквозь свободно горящую дугу [191] при введении порошков воздухом дуговой промежуток во время пауз между разрядами каждый раз полностью освобождается от газообразных продуктов, образующихся при испарении частиц порошков и электродов. Не наблюдается также отклонения частиц в сторону от дуги и налипания их на электроды, а поэтому фракционированное испарение порошка с концов электродов, снижающее точность определения элементов, исключается. Это позволит во многих случаях быстро и последовательно получать спектры анализируемых порошков без смены электродов.

Появление в спектре электродов слабых линий элементов при случайном попадании частиц порошка на электроды устраняется предварительным обжиганием в дуге электродов в течение 10—15 с.

Введение порошков в плазму дуги по описанной схеме производится с помощью аппарата АВР-2 (рис. 103). На рисунке не показаны транспортер и керамический тубус к воронке, в котором образуется искровой разряд. При работе на аппарате АВР-2 в сочетании со спектрографами, снабженными реле времени, одновременно зажигают дугу и пускают транспортер, а через заданный интервал времени выключают дугу и одновременно прекращают поступление порошка в дуговой промежуток. С помощью реле времени можно перед пуском транспортера предварительно быстро обжечь в дуге концы электродов при перекрытой щели спектрографа, если есть необходимость удаления с поверхности электродов следов порошка ранее анализировавшейся пробы. После выключения аппарата для вдувания порошков кассета спектрографа автоматически переводится. За семичасовой рабочий день при введении порошков в плазму разряда один аналитик фотографирует до 400—500 спектров анализируемых проб. За 20 с горения дуги сгорает 2—3 мм стержня каждого электрода, и, следовательно, двух электродов длиной 20 см достаточно для фотографирования около 60 спектров.

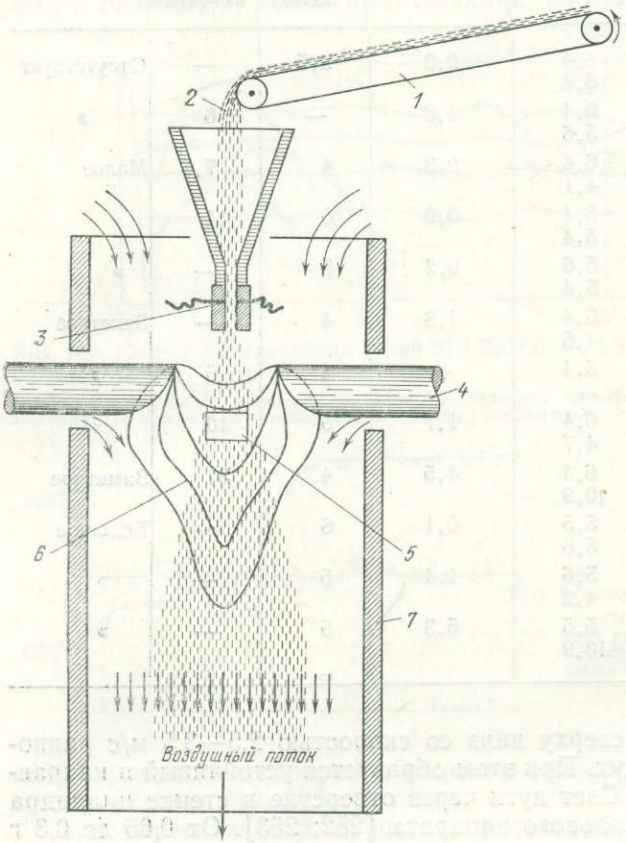


Рис. 102. Введение порошка воздухом в дугу [252; 253].

1 — транспортер; *2* — порошок руды; *3* — искровой разряд; *4* — электроды; *5* — рабочая область дуги; *6* — факел дуги; *7* — камера

Расстояние между угольными электродами поддерживают постоянным, немного сдвигая угли после получения каждого спектра. Рабочее расстояние между углями контролируют по теневой проекции их концов на экран, на который нанесена отметка положения электродов.

В настоящее время предложено много новых вариантов аппаратов для вдувания порошков в плазму разряда. Следует отметить полуавтомат Ю. А. Копейкина УСА-5 [149]. В этом аппарате угольные электроды расположены под бóльшим углом, чем в аппарате АВР-2, и автоматически устанавливаются на заданном расстоянии после фотографирования спектра каждой пробы. В дополнение к отсосу воздуха медленно вдувают порошок из трубки, установленной над дуговым промежутком. Анализируемый порошок высыпается в эту трубку из мерного стакан-

чика, наклоняемого с помощью специального механизма, и распыляется с помощью вибрирующего в трубке поршня. Включение дугового разряда и подача порошка, как и прекращение работы аппарата и последующее перемещение кассеты спектрографа, автоматизированы.

В дальнейшем были предложены аппараты, в которых анализируемый порошок вдувается в плазму разряда из трубок, установленных под дуговым промежутком [146; 167; 232; 249].

Указанные способы введения порошков в плазму дуги сочетаются с отсосом вверх воздуха, обеспечивающим горение дуги в потоке воздуха и непрерывное удаление, как и в аппарате АВР-2, продуктов испарения электродов и порошков из дугового промежутка.

На рис. 104 показана схема простого приспособления для введения по способу Г. И. Кибисова [146] порошков в плазму разряда. Порошок помещают в небольшой стеклянный сосуд, имеющий в дне отверстие, через которое снизу поступает воздух. Струя воздуха увлекает порошок,

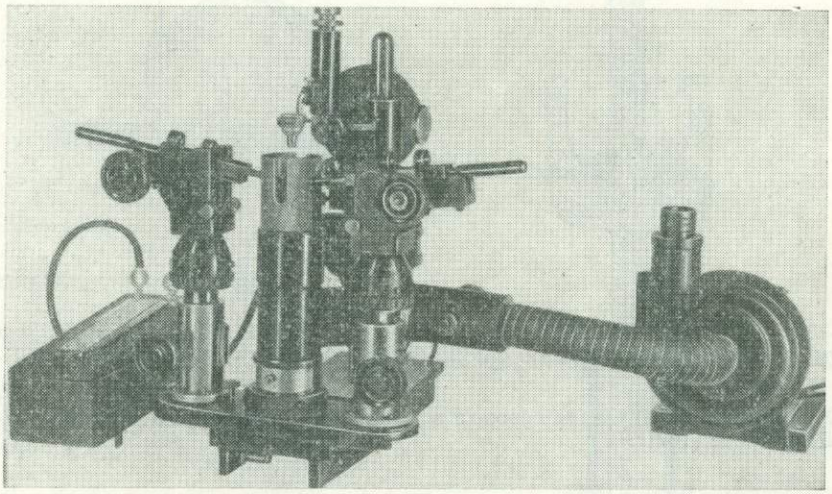


Рис. 103. Аппарат АВР-2 для вдувания порошков в плазму дуги.

который по установленной над центром сосуда стеклянной трубке вносится в дуговой разряд. Вместо отсоса воздуха вверх дуговой разряд равномерно и непрерывно обдувается снизу достаточно широким потоком воздуха, стабилизирующим положение факела дуги и удаляющим продукты испарения из дугового промежутка. Для большей равномерности подачи порошка в дугу сосуд с порошком сотрясается с помощью магнитного вибратора. Скорость прохождения воздуха через трубку легко регулируется.

В автомате Ю. Н. Кузнецова АПС-ПВ-40 [167] анализируемые порошки помещают в цилиндры, дно которых затягивается резиновой пленкой. При ударах снизу по резиновой мембране молоточком, соединенным с электрическим вибратором, порошок взмучивается и выносится через трубку, укрепленную в крышке, которая закрывает цилиндр (рис. 105). Около 30 цилиндров устанавливаются в расположенных по окружности гнездах диска и при повороте диска поочередно подводятся под дуговой промежуток. Передвижение диска, зажигание и прекращение горения дуги, а также смещение кассеты после фотографирования спектра каждой пробы автоматизированы.

Возможностью независимого изменения в широких пределах скорости прохождения частиц через дуговой разряд и количества поступаю-

щего в единицу времени в разряд порошка обладает аппарат АВР-3 [249], устраняющий слипание частиц и обеспечивающий равномерное их вхождение в плазму дуги. При работе с этим аппаратом можно вдувать порошки не только воздухом, но и другими газами (N_2, O_2, CO_2, Ar и др.) и таким образом менять состав плазмы дуги.

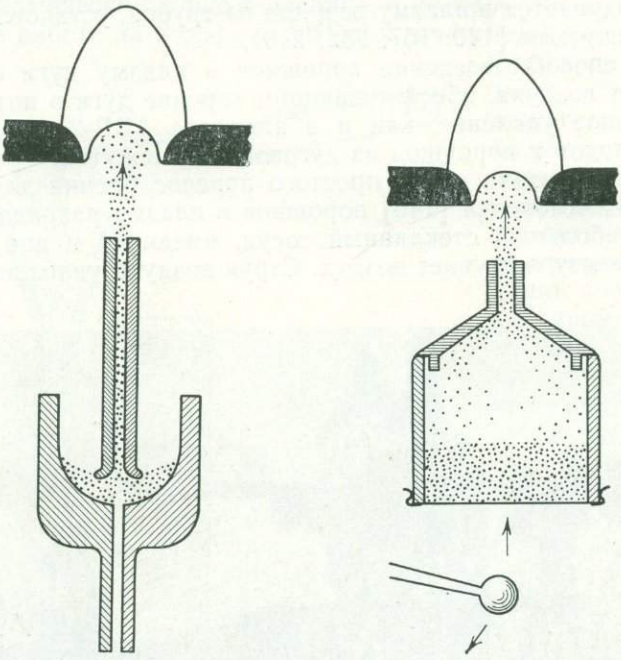


Рис. 104. Сосудик для вдувания порошка в плазму дуги [146]

Рис. 105. Сосудик для вдувания порошка в плазму дуги при ударах молоточком по резиновой мембране [167]

В плексигласовой камере размером 8×8×2 см (рис. 106) помещен круглый столик, продолжительность одного оборота которого можно варьировать в пределах от 20 до 60 с. На столике поочередно устанавливают металлические диски, на поверхность которых предварительно ровным кольцевым слоем шириной 5 мм насыпают 10—100 мг анализируемого порошка. В камеру через нижнее отверстие поступает воздух, который выходит из камеры через укрепленную на ее откидной крышке стеклянную трубку с диаметром отверстия 1,5 мм. Выходя из камеры через трубку, воздух засасывает частицы порошка, которые при вращении диска равномерно вносятся в центр пламени дуги, образованной между горизонтально расположенными угольными или металлическими электродами. Чтобы усилить засасывание порошка в трубку, на конце ее укрепляют две проволочки, и между ними и поверхностью вращающегося диска образуются две маломощные искры (рис. 107). При прохождении порошка между этими искрами возникающие при разрядах воздушные волны сдувают с двух сторон порошок под стеклянную трубку. Одновременно разрушаются комочки и в пламя дуги поступают изолированные частицы порошка, что приводит к более полному их испарению. Улучшению распыления порошка и устранению слипания частиц способствует также образование дополнительного искрового разряда внутри трубки.

Искры включаются последовательно и питаются от высокочастотного контура генератора ПС-39, используемого для поджига дуги переменно-

го тока. В ряде случаев целесообразно разбавлять пробу порошком графита в отношении 1 : 1—1 : 2. Скорость введения порошков в облако дуги можно варьировать от 0,5 до 10 мг/с.

Перед поступлением в камеру воздух проходит через гидравлический затвор, выпускающий избыток воздуха и автоматически поддерживаю-

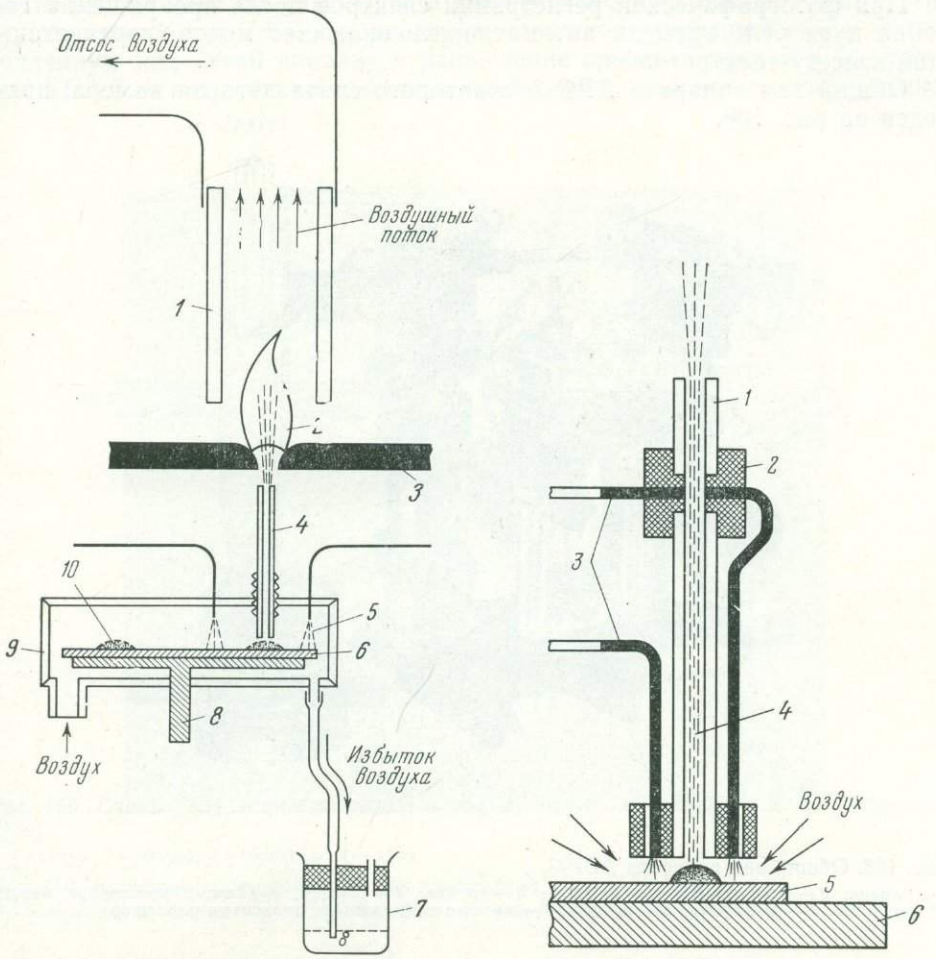


Рис. 106. Схема вдувания порошков в плазму дуги из аппарата АВР-3 [249].

1 — труба отсоса воздуха; *2* — плазма дуги; *3* — электроды угольные или металлические; *4* — стеклянная трубка; *5* — искра; *6* — диск; *7* — регулятор давления воздуха в камере (5—8 мм вод. ст.); *8* — вращающийся столик; *9* — камера; *10* — порошок

Рис. 107. Приспособление для искрового распыления порошка в аппарате АВР-3 [249].

1 — стеклянная трубка; *2* — изолятор; *3* — электроды; *4* — частицы порошка; *5* — металлический диск; *6* — столик

щий постоянное давление в камере (4—7 мм вод. ст.) независимо от количества поступающего в нее воздуха.

Для стабилизации положения направленного вверх факела дуги и для удаления газообразных продуктов испарения порошков из дугового промежутка пламя дуги отсасывают через установленную над дугой трубу. Когда крышку камеры откидывают для смены дисков, в дуговой промежуток автоматически вдвигается пластинка-шаблон, и концы электродов сближаются до соприкосновения с шаблоном. При закрывании камеры электроды автоматически закрепляются в заданном положе-

нии. С помощью пусковой кнопки одновременно зажигается дуга и приводится в движение диск. Выключить дугу и остановить диск через заданный интервал времени можно с помощью реле времени, которое, например при работе с квантометром, автоматически в нужный момент включает и выключает пульт управления.

При фотографической регистрации спектров после прекращения горения дуги реле времени автоматически включает мотор, передвигающий кассету спектрографа.

Общий вид аппарата АВР-3, с которого снята дуговая камера, приведен на рис. 108.

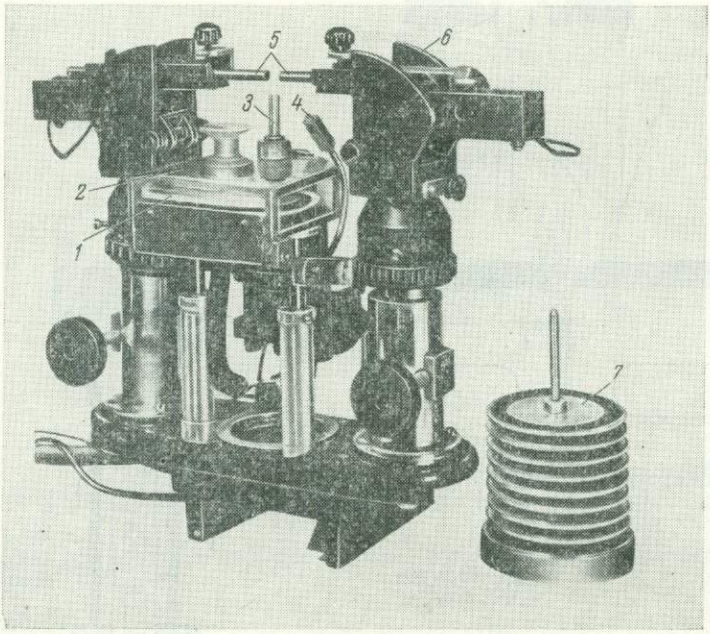


Рис. 108. Общий вид аппарата АВР-3.

1 — камера; *2* — откидывающаяся крышка; *3* — трубка; *4* — шаблон, задающий расстояние между электродами; *5* — электроды; *6* — штатив; *7* — диски с насыпанными полосками порошков

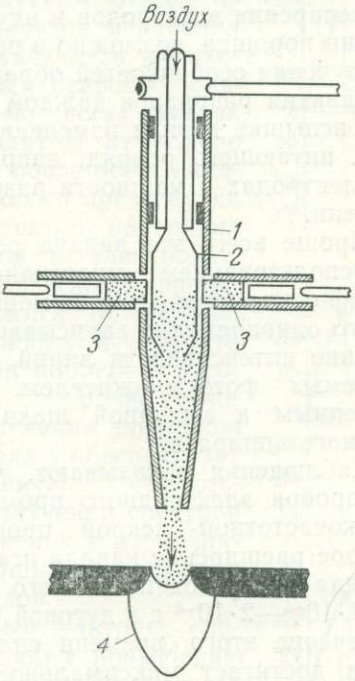
Заслуживает внимания аппарат В. Г. Теплякова [278] с принудительным вдуванием порошков сверху вниз в дуговой разряд и отсосом, как и в аппарате АВР-2, газа, заполняющего промежуток между электродами. С этим аппаратом можно в течение одной экспозиции несколько раз попеременно фотографировать спектры эталонных порошков и спектры порошков анализируемой пробы. На фотопластинке получаются два раздельных и примыкающих друг к другу спектра, один из которых принадлежит эталону, а другой — анализируемой пробе.

В камеру (рис. 109), установленную над дугой, могут автоматически вводиться брикеты. Один из них изготовлен из анализируемого порошка, другой — из эталонного. В камере вращается полый вал с фрезой, выполненной в виде щетки из шести-восьми тонких стальных проволочек, укрепленных по кольцу торца вала. Брикеты подаются в камеру при помощи толкателей, и по мере подачи фреза равномерно стачивает их концы. Образующиеся порошки распыляются сжатым воздухом, проходящим через канал внутри вала. Можно одновременно подавать порошок анализируемой пробы и порошок, свободный от определяемых элементов, но содержащий элементы-внутренние стандарты. При этом

получается однородная смесь, которая направляется воздухом в дуговой промежуток.

Аппарат очищается перед введением в него новой порции порошка сильной струей воздуха.

В последнее время применяется аппарат АИ-3 [212], в котором учтены наиболее оправдавшие себя в работе конструктивные особенности других аппаратов: АВР-2 — введение порошков транспортеров в установленную над дугой воронку и распыление порошка искрой в ее тубусе; УСА-5 — автоматическое сближение расположенных под углом



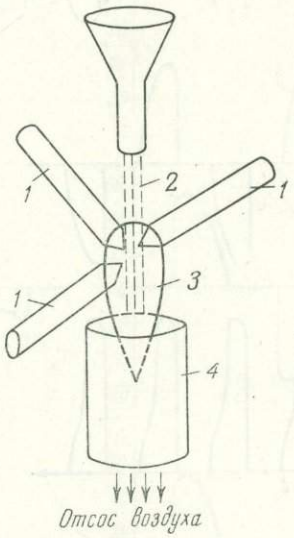


Рис. 109. Схема вдувания порошков в плазму дуги в аппарате В. Г. Теплякова [278].

1 — камера; *2* — фреза; *3* — брикеты; *4* — дуга

Рис. 110. Вдувание порошков в плазму трехфазной дуги [121, 122].

1 — электроды; *2* — порошок руды; *3* — факел дуги; *4* — труба для отсоса воздуха

электродов после их сгорания; УСА-6 — очистка стенок аппарата струей воздуха от осевших на них порошков перед введением в дугу новой пробы.

Для повышения полноты испарения частиц используется конусообразная сильноточная, питаемая током 60—70 А, трехфазная дуга [121; 122].

Порошок после прохождения через воронку поступает в отсасываемую вниз плазму дуги, образованную между тремя угольными электродами (рис. 110). Во время просыпания порошка воронка встряхивается с помощью электрического вибратора. Порошок распыляется искрой в тубусе воронки. Рукоятками штатива можно сближать и раздвигать электроды, а также перемещать их в вертикальной плоскости.

2. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ДУГИ ПРИ ВДУВАНИИ ПОРОШКОВ И ОТСОСЕ ПРОДУКТОВ ИСПАРЕНИЯ ИЗ ДУГОВОГО ПРОМЕЖУТКА

При вдувании порошков в дуговой разряд частицы порошка, равномерно проходящие со струей воздуха через дугу, испаряются, и горение дуги происходит в потоке воздуха. При этом существенно меняются

условия развития дуги и заполнения ее продуктами испарения электродов по сравнению с условиями того же процесса в свободно горящей на воздухе дуге переменного тока.

В случае, если питание дуги осуществляется переменным током с частотой 50 Гц, дуговой разряд состоит из повторяющихся 100 раз в секунду вспышек. Объяснение особенностей горящего в потоке воздуха дугового разряда, из которого принудительно непрерывно удаляются продукты испарения электродов и вдуваемых частиц порошка, возможно в результате изучения особенностей образования и развития разряда в каждой отдельной вспышке дуги и изменения силы тока, питающего разряд, напряжения на электродах и мощности разряда во времени.

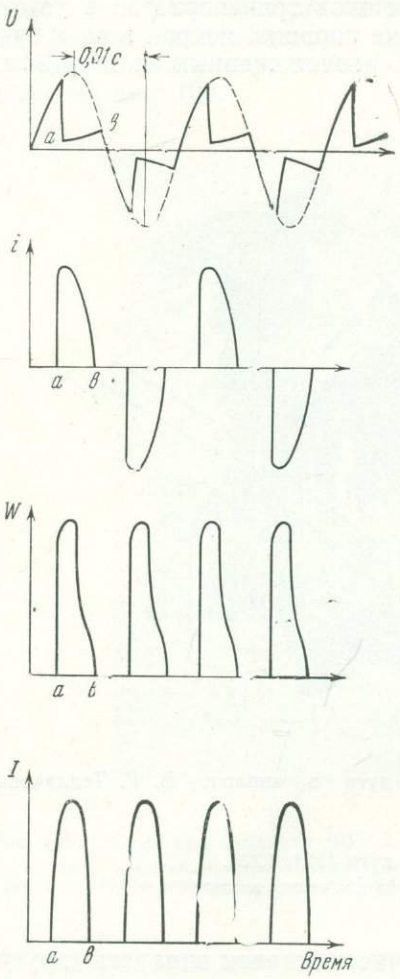


Рис. 111. Изменение напряжения U на электродах, силы тока i, мощности W и интенсивности I спектральных линий во время развития разрядов угольной дуги [244]

Проще всего эта задача решается с использованием многоканального шлейф-осциллографа, с помощью которого одновременно записывается изменение интенсивности линий, регистрируемых фотоумножителем, присоединенным к выходной щели спектрального аппарата.

Наблюдения показывают, что после пробоя электродного промежутка высокочастотной искрой происходит быстрое расширение канала искрового разряда и переход последнего в течение $1 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-4}$ с в дуговой разряд. В течение этого времени сила тока почти достигает максимальной величины. Моменту пробоя искрой электродного промежутка и образования дугового разряда соответствует время *а* (рис. 111). В момент образования дугового разряда падает напряжение на электродах. В дальнейшем напряжение на электродах слегка увеличивается до момента *в* прекращения горения дуги. После этого наступает пауза между разрядами.

Наблюдаемые изменения интенсивности линий хорошо согласуются с изменением силы тока и мощности дугового разряда. Интенсивность линий быстро возрастает после поджига дуги искрой и круто падает после прохождения через максимум. Несколько замедляется возрастание интенсивности линий в первые моменты после поджига дуги, что объясняется затратой времени на расплавление частиц и нагревание расплава до температуры, обеспечивающей его энергичное испарение.

На рис. 112 приведены полученные А. Э. Канторовичем осциллограммы изменения напряжения на электродах и силы тока в дуге при вдувании порошков хлорида калия, кварца и графита.

Важной отличительной особенностью дуги, горящей в условиях вдувания порошков в разряд, является высокое постоянство и независи-

мость времени поджига дуги от состава вещества, определяющего скорость его испарения, а также от ионизационного потенциала входящих в его состав элементов (рис. 113, табл. 17).

Наблюдения показывают, что время поджига разрядов не зависит от дисперсности вдуваемых частиц, а после достижения некоторой минимальной скорости отсоса (1,8—2,0 м/с) продуктов испарения из дугового промежутка — и от скорости вдувания порошков (рис. 114). Это явление объясняется тем, что при вдувании порошков в дугу и отсосе из нее продуктов испарения поджигание дуги высокочастотным искровым разрядом во всех случаях происходит в атмосфере воздуха после освобождения дугового промежутка от продуктов испарения порошков и электродов.

Независимость времени поджига от состава, дисперсности и скорости вдувания порошков в сочетании с равномерностью вдувания порошков в разряд обеспечивает повышенную стабильность излучения спектров по сравнению с испарением порошков из каналов электродов.

Любые факторы, способствующие повышению концентрации элементов в дуге, особенно элементов **с низкими** потенциалами ионизации, должны неизбежно изменять мощность разрядов при вдувании порошков в дугу. Возможное при анализе руд снижение потенциала ионизации вводимых в разряд атомов элементов от 11,5 эВ (углерод) до 4,7 эВ (калий) приводит к понижению напряжения на электродах в 1,2 раза и к падению мощности разрядов в 1,7 раза.

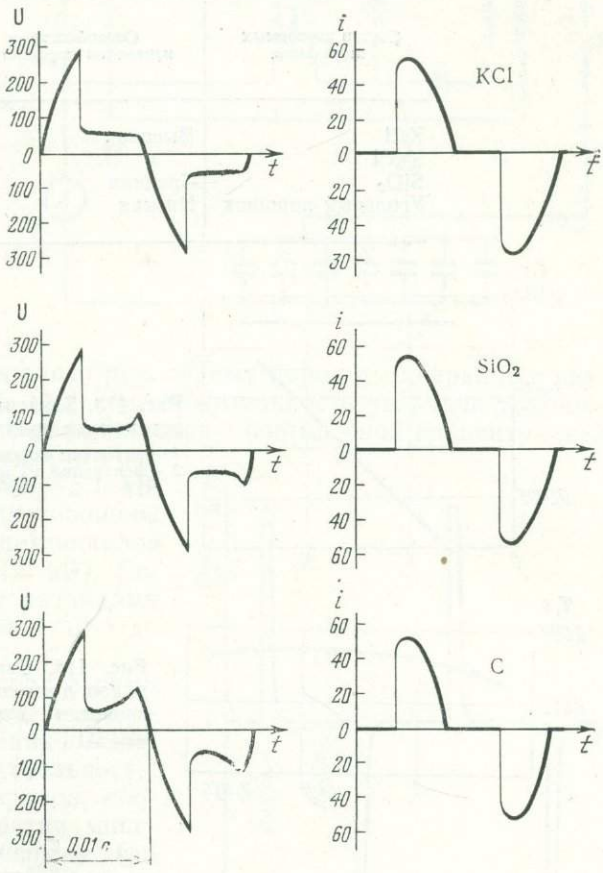


Рис. 112. Осциллограммы напряжения и силы тока угольной дуги при вдувании в плазму хлорида калия, кварца и графита

Повышение крупности вдуваемых частиц, замедляющее их испарение и обычно вызывающее уменьшение концентрации продуктов испарения частиц в дуге, сопровождается увеличением напряжения на электродах и мощности разрядов и часто оказывает воздействие, противоположное тому, которое наблюдается при снижении потенциалов ионизации атомов, вводимых в разряд.

Особенно значительного увеличения напряжения на электродах и мощности разрядов следует ожидать и при повышении скорости вдувания порошков в дугу, хотя бы только потому, что увеличение скорости вдувания, а следовательно, уменьшение времени пребывания частиц в разряде, должно снижать их испаряемость. Повышение скорости обдувания дуги за счет увеличения выноса продуктов испарения частиц по-

рошка из токопроводящей зоны дуги и ухудшения условий испарения частиц способствует понижению концентрации продуктов испарения в дуге, а следовательно, увеличению градиента напряжения в облаке дуги и мощности разряда. .

Таблица 17

Состав вдуваемых порошков и значения потенциалов ионизации присутствующих в них элементов

Состав вдуваемых порошков	Способность испарения порошка	Потенциал ионизации $\overline{V_i}$, эВ
KCl	Высокая	K—4,7
NaCl	»	Na—5,5
SiO_2	Средняя	Si—8,4
Угольный порошок	Низкая	C—11,5

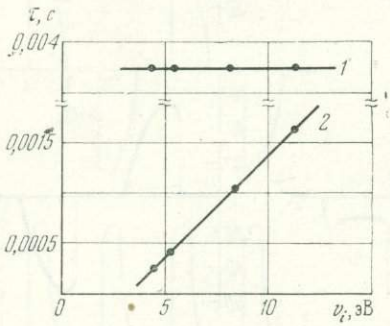


Рис. 113. Зависимость времени поджига дуги τ от потенциала ионизации испаряемых элементов.
1 — вдувание порошков в плазму горизонтальной дуги; *2* — испарение из канала электрода вертикальной дуги

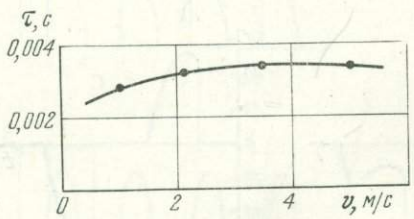
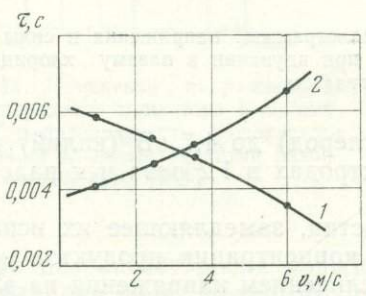


Рис. 114. Зависимость времени поджига разрядов дуги от скорости потока воздуха, обдувающего дугу (горизонтальная дуга 18 А, 220 В)



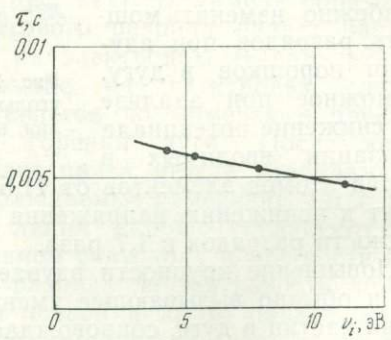


Рис. 115. Зависимость продолжительности вспышек угольной дуги *(1)* и продолжительности пауз между вспышками *(2)* от скорости ее обдува воздухом

Рис. 116. Зависимость продолжительности развития разряда от потенциала ионизации испаряемых элементов. Скорость вдувания порошка — 3,5 м/с

Изменение состава порошков и особенно ионизационного потенциала атомов испаряемых элементов, дисперсности порошков и скорости вдувания последних также неизбежно влияет на продолжительность

разряда: с повышением ионизационного потенциала испаряемых элементов и увеличением крупности частиц порошков и скорости их вдувания в дугу продолжительность разрядов сокращается, а паузы между ними соответственно увеличиваются (рис. 115, 116).

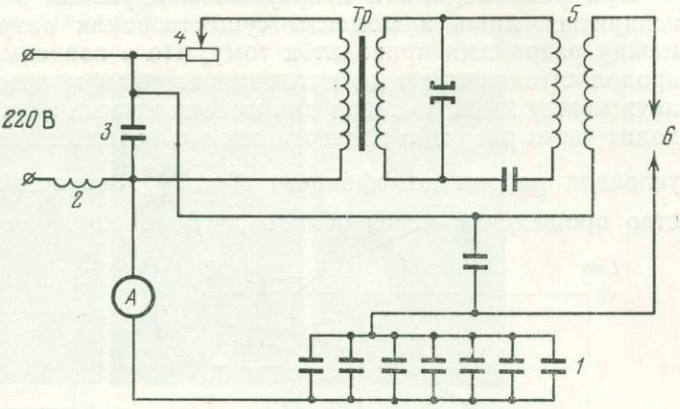


Рис. 117. Схема генератора мощной дуги переменного тока [274].

1 — конденсаторы 140—1600 мкФ; *2* — катушка индуктивности; *3* — конденсатор 1 мкФ; *4* — реостат; *5* — индуктивно связанные катушки; *6* — дуговой промежуток

В принятых условиях анализа руд, горных пород и минералов с вдуванием порошков в облако дуги, продолжительность разрядов $\tau_{разр}$ может варьировать от $6 \cdot 10^{-3}$ с для порошков с повышенной концентрацией элементов, обладающих низкими потенциалами ионизации (Na — 5,1 эВ, K — 4,3 эВ), до $3 \cdot 10^{-3}$ с для порошков с высоким значением потенциалов ионизации (графит, C — 11,3 эВ). Соответственно паузы между разрядами изменяются в пределах от $7 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ с.

Использование генераторов с регулируемым по фазе поджигом позволяет влиять на момент возникновения разрядов и на их продолжительность. Повышение мощности разрядов, способствующее испарению частиц минералов, достигается увеличением (до 30—40 А) силы тока, питающего дугу.

Для возбуждения спектра вдуваемых в дуговой промежуток порошков иногда применяются генераторы (рис. 117), в которых балластное сопротивление заменено батареей конденсаторов емкостью 140—160 мкФ [274]. При работе с таким генератором увеличиваются паузы между разрядами и резко сокращается продолжительность разрядов, что сопровождается увеличением их мощности в 3—15 раз (рис. 118). Температура разрядов повышается, благодаря чему возможно получение спектров элементов с высокими потенциалами возбуждения линий. Однако эти спектры имеют большой фон, затрудняющий выполнение анализов. Фон уменьшается в коротковолновых областях спектров 1900—2700 Å, которые используются в основном при определении элементов, обладающих достаточно интенсивными линиями в этом участке спектра (селен, мышьяк, теллур, кадмий, бериллий и др.). Работа генератора сопровождается сильным звуковым эффектом.

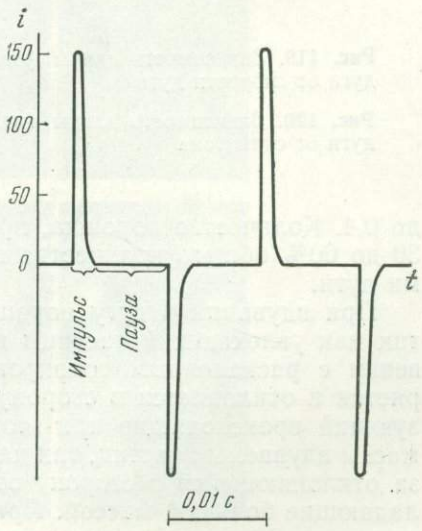


Рис. 118. Осциллограмма тока мощной дуги

3. ДИНАМИКА РАЗВИТИЯ РАЗРЯДА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ИСПАРЕНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА И ЭЛЕКТРОДОВ В ПЛАЗМЕ ДУГИ

При равномерном и непрерывном вдувании в дугу порошки могут испаряться лишь в моменты существования разрядов. Наличие пауз между разрядами приводит к тому, что в зависимости от соотношения продолжительности $\tau_{разр}$ дуговых разрядов и продолжительности $\tau_{пауз}$ пауз между ними бо́льшая или меньшая часть вдуваемого порошка проходит через разряд и подвергается его воздействию. При общепринятых условиях работы коэффициент $K = \frac{\tau_{разр}}{\tau_{пауз}}$, который определяет количество прошедшего через облако дуги порошка, может меняться от 1,5

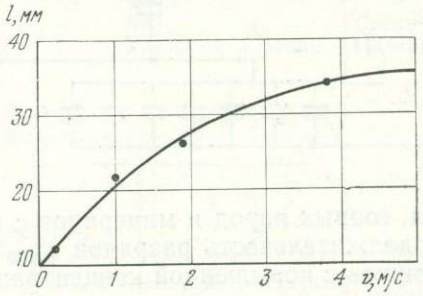


Рис. 119. Зависимость длины факела дуги от скорости дутья

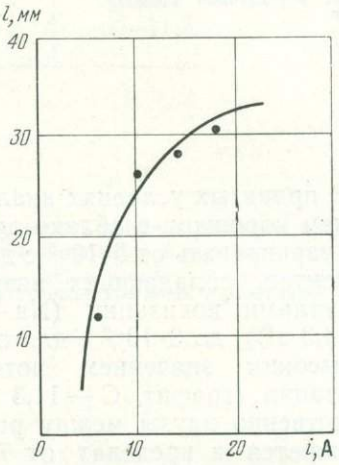


Рис. 120. Зависимость длины факела дуги от силы тока

до 0,4. Количество порошка, прошедшего через разряды, составляет от 30 до 60% общего количества порошка, прошедшего между электродами дуги.

При вдувании в дугу порошок стремится обогнуть дуговой разряд, так как увлекающий частицы порошка поток воздуха при соприкосновении с раскаленным токопроводящим участком дуги сильно расширяется и отклоняется в сторону от разряда. Коэффициент, характеризующий происходящие при этом потери порошка, должен зависеть от массы вдуваемых частиц, так как частицы с малой массой легче следуют за отклоняющейся в сторону от дуги струей воздуха, чем частицы, обладающие большой массой. При вдувании порошков, состоящих из смеси частиц различного размера и удельного веса, должно наблюдаться некоторое избирательное поступление частиц в разряд из-за различных условий их вхождения в дугу. В результате соотношение газообразных компонентов в дуге может нарушаться при изменении распределения частиц по дисперсности в исследуемых порошках, состоящих из механической смеси частиц различного состава.

В момент поджига дуги искрой разряд образуется среди крупинок порошка, заполняющих дуговой промежуток. Крупинки частично захватываются развивающимся разрядом, частично отбрасываются в сторону воздушной волной. Образующееся в дуговом разряде газовое облако, которое содержит раскаленные продукты испарения электродов и вдуваемого порошка и не успевшие испариться частицы порошка, смещается в направлении движения потока воздуха.

В горячем токопроводящем участке дуги по мере прохождения через нее воздуха непрерывно вновь образуется раскаленное газовое облако.

Этим объясняется то, что после поджига дуги искровым разрядом появляется факел, направленный в сторону движения потока воздуха и постепенно вытягивающийся со скоростью движения воздуха. По мере удаления от горячего токопроводящего участка дуги газовый факел быстро охлаждается и одновременно происходит диффузионное рассеивание, ограничивающее наблюдаемые размеры языка факела.

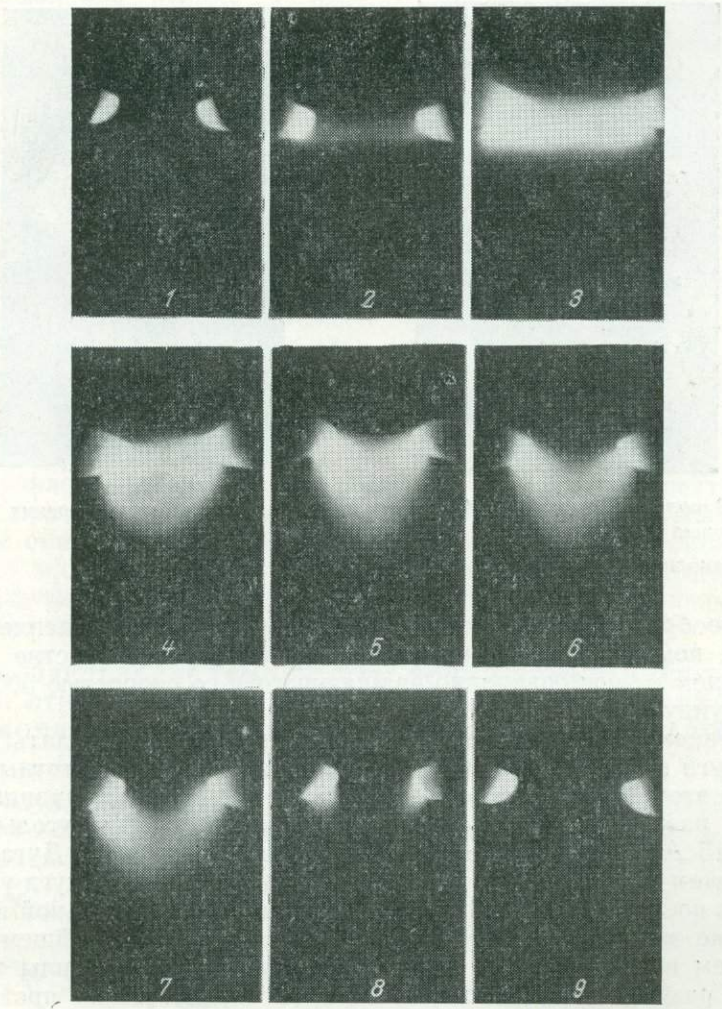


Рис. 121. Последовательность развития разряда обдуваемой воздухом угольной дуги.

1 — 0 с; *2* — $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ с; *3* — $1 \cdot 10^{-3}$ с; *4* — $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ с; *5* — $2 \cdot 10^{-3}$ с; *6* — $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ с; *7* — $3 \cdot 10^{-3}$ с; *8* — $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ с; *9* — $4 \cdot 10^{-3}$ с

Размеры факела зависят от скорости обдувания дуги воздухом и силы тока, питающего дуговой разряд (рис. 119, 120). В принятых при работе интервалах силы тока 10—30 А и скорости движения обдувающего дугу воздуха 2,0—4,0 м/с длина факела для угольной дуги составляет 25—35 мм, ширина 9—15 мм.

Динамика развития отдельных разрядов и заполнения их газообразными продуктами испарения вдуваемого порошка и электродов может быть исследована при помощи киносъемки с фотографированием дуги со скоростью 4000 кадров в секунду. При скоростном фотографирова-

нии дуги на цветную обратимую кинопленку рассматривание увеличенных кадров пленки позволяет в тех случаях, когда продукты испарения порошков или электродов имеют характерную окраску, делать заключение не только об изменении конфигурации и скорости развития дуги, но также об особенностях и скорости заполнения дуги продуктами испарения электродов и частиц порошка.



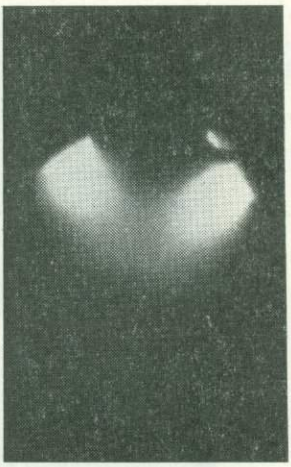


Рис. 122. Заполнение центральной области разряда продуктами испарения вдуваемых частиц порошка

Рис. 123. Заполнение разряда продуктами испарения электродов

Целесообразно также фотографировать на цветной пленке дуговой разряд с помощью обычного фотоаппарата через отверстие в диске, укрепленном на оси синхронно вращающегося со скоростью 3000 оборотов в секунду моторчика [150].

При таком способе фотографирования можно наблюдать развитие облака дуги в любой момент после поджига ее высокочастотным разрядом. При этом получаются фотографии нескольких наложившихся друг на друга разрядов. На рис. 121 приведены фотографии угольной дуги (220 В, 15 А) в различные моменты развития разряда. Дуга обдувалась потоком воздуха со скоростью 3 м/с. Факел разряда дуги уже через $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ с после поджига дуги искрой достигает максимальной величины и затем не изменяется в течение $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ с. В дальнейшем в связи с падением напряжения на электродах и уменьшением силы тока, питающего разряд, дуга затухает. В момент прекращения прохождения тока через дугу в ряде случаев наблюдается отрыв дуги от электродов. Оторвавшееся от электродов движущееся облако дуги, содержащее продукты испарения частиц, продолжает некоторое время излучать свет.

Отличительной особенностью горения дуги в условиях вдувания порошка является пространственное разделение продуктов испарения вдуваемого порошка и электродов на всех продолжающихся $3—6 \cdot 10^{-3}$ с стадиях развития разрядов: продукты испарения порошков всегда образуют симметричное газовое облако в центре разряда, в то время как продукты испарения электродов всегда сосредоточены у их концов и имеют вид факелов, сближающихся по мере удаления от электродов и обычно смыкающихся в более холодных участках дугового облака, не проводящих ток.

На рис. 122 и 123 показаны фотографии развития разрядов спустя $2 \cdot 10^{-3}$ с после их поджига искрой, на которых видно заполнение облака продуктами испарения электродов и порошка. На рис. 124 представлено

усредненное во времени распределение продуктов испарения вдуваемого порошка и электродов в облаке дуги. Показанная на этих рисунках особенность усредненного во времени распределения концентрации элементов в облаке подтверждается также измерениями аномальной дисперсии в облаке дуги [190].

Концентрация атомов в центральной области дуги при обычно наблюдаемых условиях испарения порошков и при высоких содержаниях элементов в порошках может достигать 10^{15}—10^{16} ат/см^3.

На увеличенных кадрах скоростной цветной киносъемки дуги можно измерять скорость расширения и смещения окрашенных газообразных продуктов испарения электродов и вдуваемого порошка в дуге. Наблюдения показывают, что диффузионное расширение окрашенных продуктов испарения в дуге происходит со скоростью несколько метров в секунду и соизмеримо со скоростью удаления продуктов испарения из излучающей спектр области разряда при смещении дуги потоком обдувающего дугу воздуха. Так, скорость смещения границы расширяющегося зеленого облака меди равна 3,5 м/с. Поэтому не только скорость обдувания воздухом дуги, но и диффузионное удаление атомов из дуги оказывает влияние на концентрацию элементов в дуге.

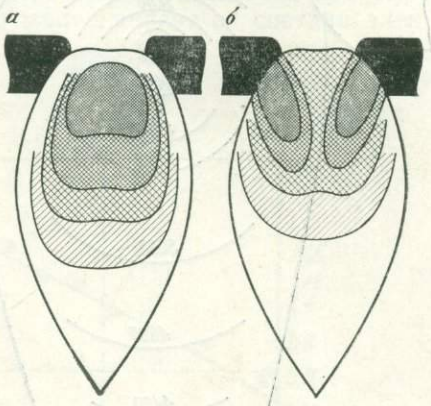
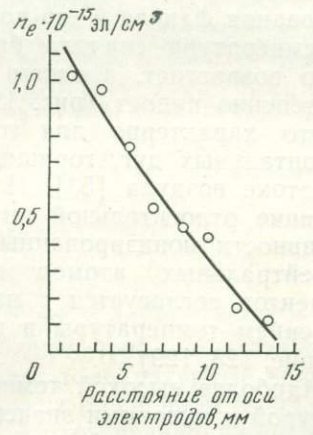


Рис. 124. Усредненное по времени распределение продуктов испарения в плазме дуги:
а — вдуваемого порошка, *б* — электродов

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛИНИЙ ИОНИЗИРОВАННЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАЗМЕ ДУГИ

При вдувании порошков руд и минералов, не содержащих больших количеств элементов с низкими потенциалами ионизации, наивысшая концентрация электронов $1—5 \cdot 10^{15}$ эл/см^3 обычно наблюдается в участ-



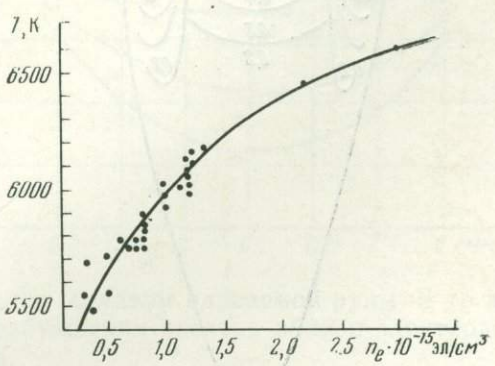


Рис. 125. Распределение концентрации электронов вдоль факела дуги между горизонтально расположенными электродами.
Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А). Скорость воздуха, обдувающего дугу, — 3 м/с

Рис. 126. Корреляция между температурой и концентрацией электронов n_e в участках плазмы факела дуги при вдувании в дугу порошков руд и минералов

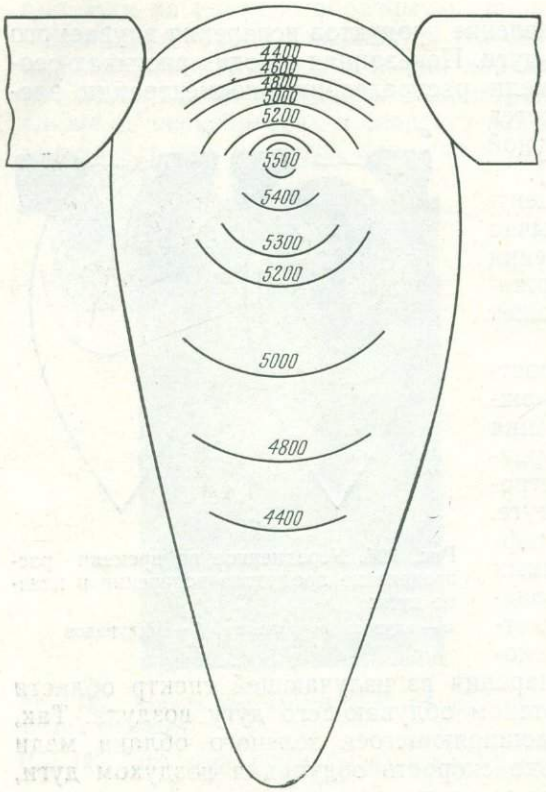


Рис. 127. Распределение температуры в плазме угольной дуги при вдувании порошка руды

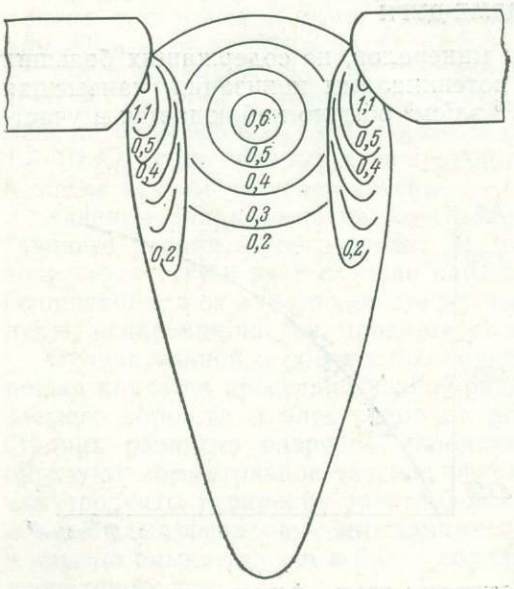


Рис. 128. Распределение относительной интенсивности линий V II 3110,7 и V I 3185,4 в плазме угольной дуги при вдувании порошка руды, содержащего 0,1% V_2O_5

ках плазмы на расстоянии 1—3 мм от оси дуги. При удалении от этого участка плазмы по направлению к концу факела дуги концентрация электронов плавно понижается (рис. 125). Между температурой и концентрацией электронов в участках плазмы, расположенных вдоль факела дуги, наблюдается положительная корреляция (рис. 126).

Для выяснения закономерности распределения температуры в дуге при вдувании порошкообразных веществ измеряли температуру различных областей дуги способом Орнштейна. В дугу вдували порошки, содержащие небольшие количества элементов, для спектральных линий которых были известны значения вероятностей переходов и статистических весов возбужденных уровней, а также потенциалов возбуждения линий.

Одновременно с температурой определяли также относительную интенсивность искровых и дуговых линий элементов, зависящую от температуры разряда и степени ионизации атомов. При переходе от основания факела к его концу температура сначала быстро возрастает, а затем постепенно падает (рис. 127). Это характерно для горизонтальных дуг, горящих в потоке воздуха [53]. Изменение относительной интенсивности ионизированных и нейтральных атомов элементов согласуется с изменением температуры в дуге (рис. 128, 129).

Наиболее высокой температурой и высокими значениями относительной интенсивности линий I_{II}/I_I обладает участок факела дуги на расстоянии 2—3 мм от оси электрода.

Отличительной особенностью дуги, горящей при непрерывном отсосе продуктов испарения из дугового промежутка, является то, что условия возбуждения спектра в центральной зоне дугового разряда, определяемые концентрацией и особенно ионизационным потенциалом присутствующих в нем элементов, сравнительно мало зависят от состава элек-

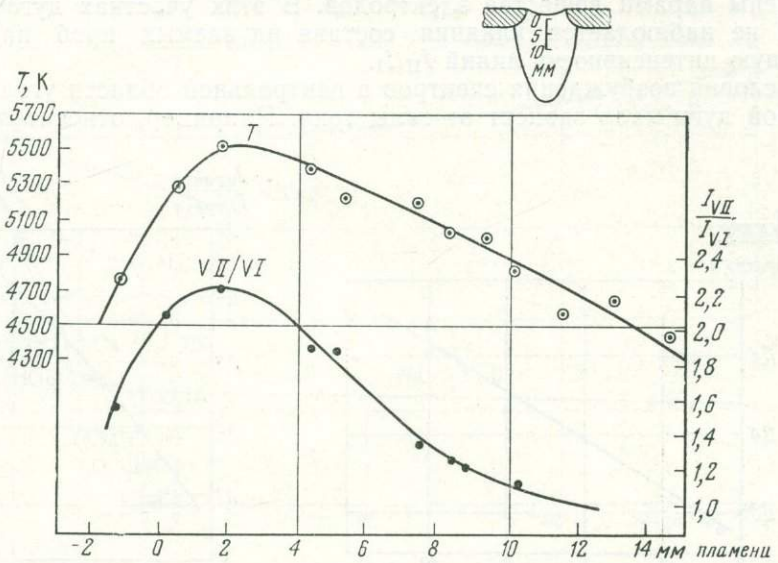


Рис. 129. Изменение температуры и относительной интенсивности линий V II 3110,7 и V I 3185,4 вдоль факела дуги от основания факела к его концу

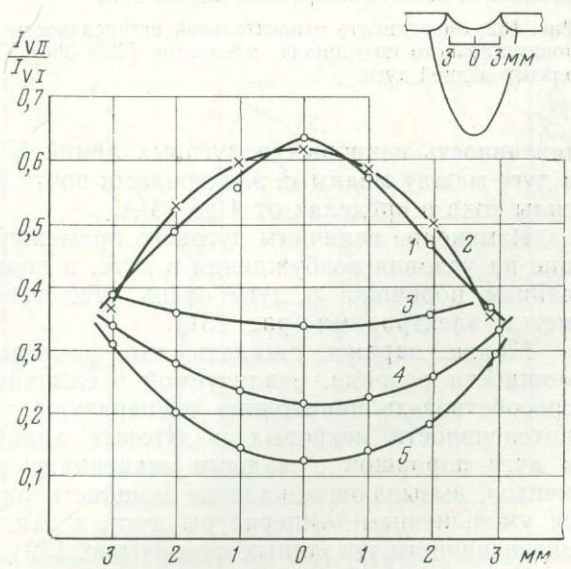


Рис. 130. Распределение относительной интенсивности линий V II 3110,7 и V I 3185,4 в плазме медной дуги при переходе через центр дуги параллельно оси электродов [244].

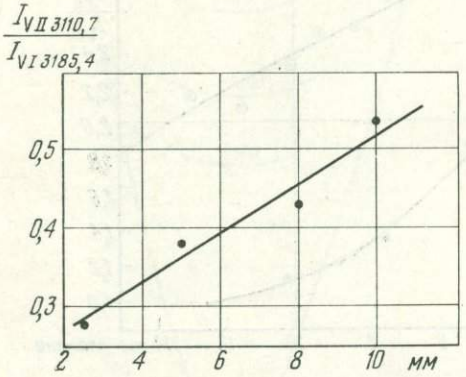
i=15 А; дуговой промежуток 6 мм, скорость отсоса воздуха 1,4 м/с. Состав вдуваемого порошка: *1* — графит; *2* — $(NH_4)_2SO_4$; *3* — $CuSO_4$; *4* — $(NH_4)_2SO_4$ (90%) и NaCl (10%); *5* — $(NH_4)_2SO_4$ (80%) и NaCl (20%)

тродов и преимущественно задаются составом вдуваемой руды. В то же время температурные условия возбуждения спектра вблизи электродов зависят в основном от их состава.

Это отчетливо видно на рис. 130, на котором показано изменение относительной интенсивности искровых и дуговых линий ванадия для участков дуги, расположенных на прямой, пересекающей дугу параллельно оси электродов в той части, в которой излучение спектра максимально. Наибольшее влияние состава порошка на относительную интен-

сивность этих линий наблюдается в центральной области дуги, заполненной продуктами испарения вдуваемых частиц. По мере перехода от центра дуги к электродам это влияние уменьшается, так как участки дуги, расположенные в непосредственной близости от электродов, практически свободны от продуктов испарения частиц порошка и заполнены парами вещества электродов. В этих участках дугового разряда не наблюдается влияния состава вдуваемых проб на относительную интенсивность линий I_{II}/I_{I}.

Условия возбуждения спектров в центральной области угольной или медной дуги мало зависят от силы тока. Например, относительная ин-



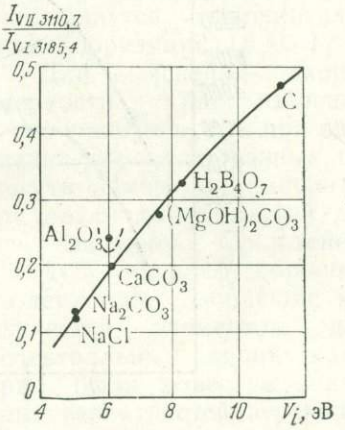


Рис. 131. Зависимость относительной интенсивности линий V II 3110,7 и V I 3185,4 от расстояния между электродами медной дуги

Рис. 132. Зависимость относительной интенсивности линий V II 3110,7 и V I 3185,4 от ионизационного потенциала элементов [253; 386]. Соединения элементов вдувались в плазму медной дуги

тенсивность искровых и дуговых линий V II 3110,1 Å и V I 3185,4 Å в дуге между медными электродами почти не изменяется при изменении силы тока в пределах от 4 до 16 А.

Изменение величины дугового промежутка оказывает большое влияние на условия возбуждения в дуге, и поэтому при анализе руд с вдуванием порошков в дугу очень существенно постоянство расстояния между электродами (рис. 131).

Можно заранее ожидать, что факторы, способствующие падению мощности разряда, реализуемой в единице объема дуги, будут также способствовать понижению температуры и уменьшению относительной интенсивности искровых и дуговых линий элементов. Так, вдувание в дугу порошков с малыми значениями потенциалов ионизации элементов, вызывающее падение мощности разряда, всегда сопровождается уменьшением температуры дуги, а также снижением относительной интенсивности указанных линий (рис. 132).

При увеличении количества вдуваемых в дуговой разряд порошков соединений элементов с низкими значениями потенциалов ионизации температура сначала снижается быстро, а затем все более и более медленно. После достижения некоторой минимальной температуры увеличение количества вводимого в разряд элемента перестает влиять на температуру дуги (рис. 133). Примешивание достаточно большого количества соединений элементов с низкой величиной потенциала ионизации к анализируемым пробам перед их вдуванием в дугу стабилизирует температуру дугового разряда и концентрацию в нем электронов.

При работе с угольной дугой добавление к вдуваемым порошкам силикатных руд 20% хлорида натрия обычно вызывает падение температуры дуги от 6500—6850 до 5000 К и надежную ее стабилизацию [253].

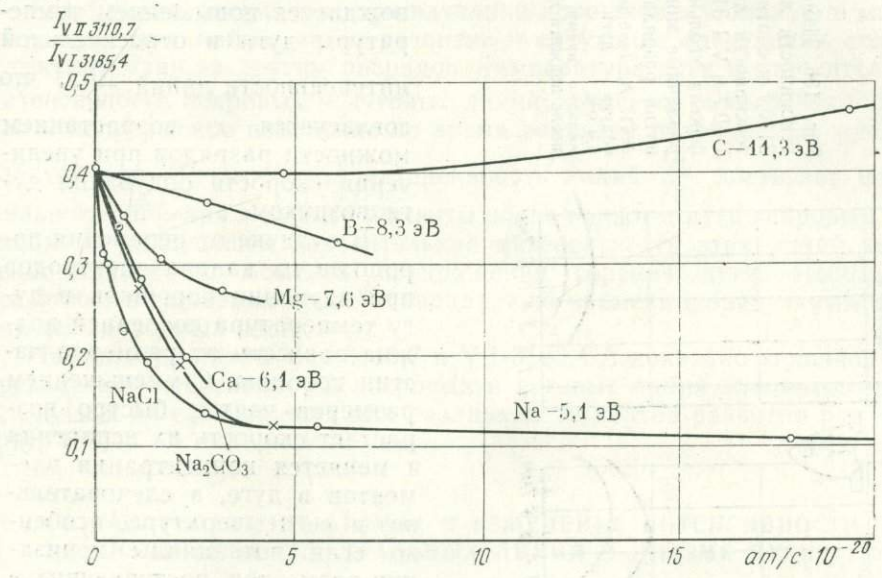
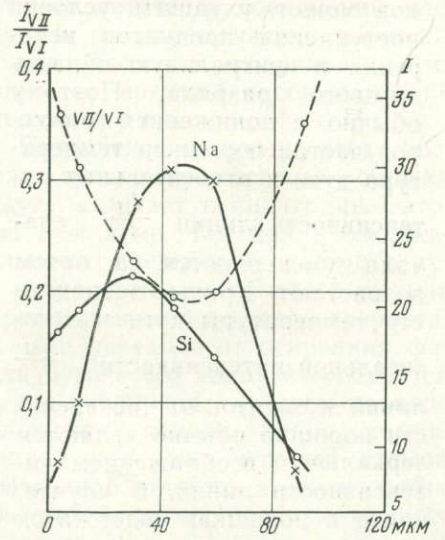


Рис. 133. Зависимость относительной интенсивности линий V II 3110,7 и V I 3185,4 от количества атомов Na, Ca, Mg, B и C, вводимых в единицу времени в зону разряда горизонтальной медной дуги, горящей в токе воздуха [253; 386].



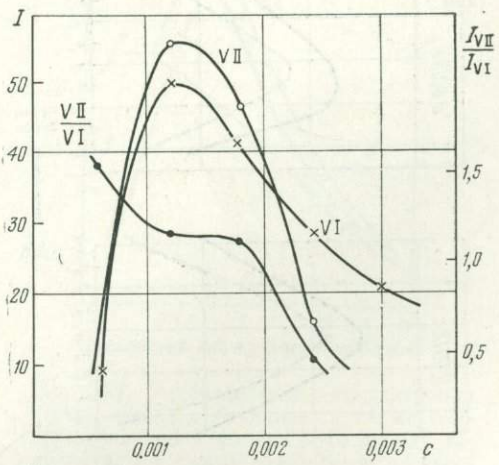


Рис. 134. Зависимость интенсивности линий Na I 2680,4 Si I 2532,4 и относительной интенсивности линий V II 3110,7 и V I 3185,4 от диаметра частиц порошков стекла, содержащего 15% натрия

Рис. 135. Зависимость абсолютной и относительной интенсивности линий ванадия V II 3110,7 и V I 3185,4 от времени, прошедшего с момента поджига дуги. Угольная дуга (18 А, 220 В). Скорость вдувания 4 м/с

Как было отмечено Г. И. Кибисовым, тщательное истирание смеси порошков пробы с буферным порошком повышает стабильность температуры дугового разряда.

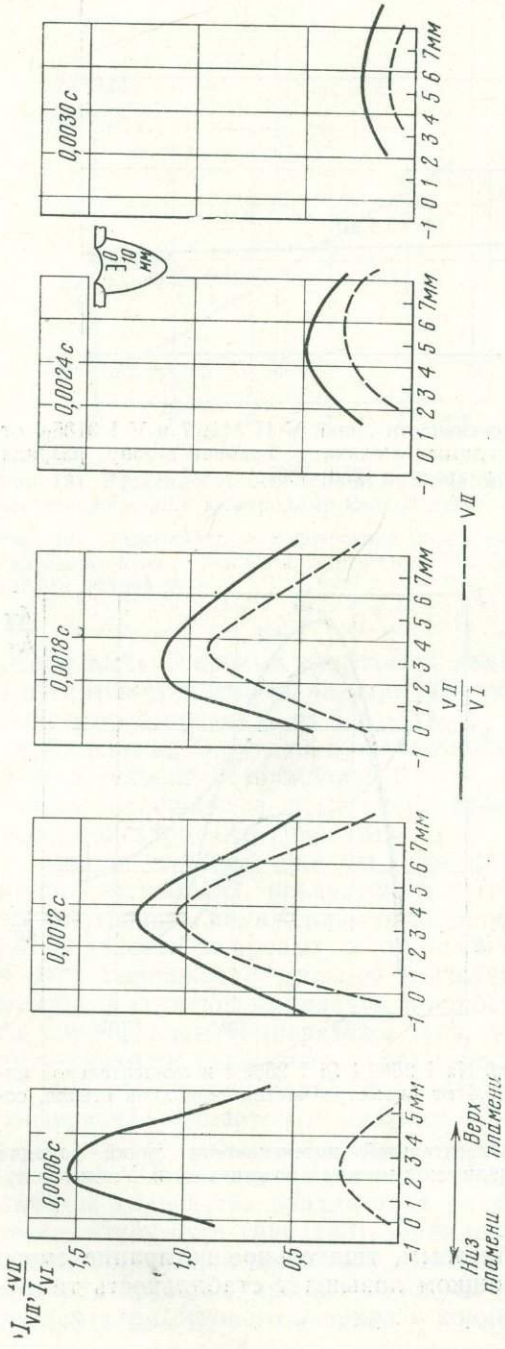


Рис. 136. Изменение интенсивности линий V II 3110,7 и соотношения интенсивности линий V II 3110,7 и V I 3185,4 вдоль факела угольной дуги в различные моменты развития разряда ([244]. i=15 А, l=6 мм, скорость обдува дуги воздухом 2,0 м/с. Указано время, прошедшее после поджига дуги искрой

Увеличение скорости вдувания порошков в дугу, снижающее концентрацию элементов в дуге, всегда сопровождается повышением температуры дуги и относительной интенсивности линий $\frac{I_{II}}{I_I}$, что согласуется с возрастанием можности разрядов при увеличении скорости обдувания дуги воздухом.

В отличие от испарения порошков из канала электродов при вдувании порошков в дугу температура последней должна зависеть от размеров частиц порошка. С уменьшением размеров частиц быстро возрастает скорость их испарения и меняется концентрация элементов в дуге, а следовательно, и ее температура, особенно если потенциалы ионизации элементов, поступающих в облако из частиц, малы.

В ряде случаев слишком большое измельчение порошков может ухудшить условия поступления продуктов испарения в центральную область дугового разряда. Поэтому обычно с понижением размеров частиц порошков температура дуги и относительная интенсивность линии $\frac{I_{II}}{I_I}$ сначала уменьшаются, а затем возрастают. Кривые зависимости температуры дуги и относительной интенсивности $\frac{I_{II}}{I_I}$ линий элементов от дисперсности порошка обычно являются зеркальным изображением интенсивности линий. В случае, когда в порошках содержатся элементы, сильно различающиеся по потенциалам ионизации, таким зеркальным изображением являются кривые интенсивностей линий, которые принадлежат элементам с наименьшими значениями потенциалов ионизации. Это наблюдается, например, при вдувании порошков натриевого стекла, содержащего ванадий:

кривая относительной интенсивности линий V II 3110,7 Å и V I 3185,4 Å согласуется с кривой зависимости интенсивности линий натрия от размеров вдуваемых частиц порошка стекла, а не кремния, обладающего достаточно большим потенциалом ионизации (рис. 134).

Как указывалось ранее, при вдувании порошков в угольную и металлическую дуги наблюдается развитие и затухание следующих сто раз в секунду один за другим разрядов. Температура дуги и относительная интенсивность искровых и дуговых линий элементов испытывают быстрое и непрерывное изменение во время развития разрядов. Из рис. 135 следует, что относительная интенсивность линий $\frac{I_{II}}{I_I}$ достигает максимального значения в первые моменты после поджига дуги искровым разрядом. В дальнейшем относительная интенсивность этих линий постепенно падает до момента прекращения горения дуги. Небольшая остановка в снижении кривой совпадает по времени с энергичным испарением вдуваемых частиц.

На примере линий V II 3110,7 и V I 3185,4 Å показано типичное распределение интенсивностей искровых и дуговых линий элементов вдоль оси дуги и их соотношения для различных моментов развития разрядов (рис. 136).

5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ И ИЗМЕНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ПЛАЗМЕ ДУГИ

Общая концентрация атомов в плазме дуги зависит не только от концентрации атомов во вдуваемых порошках руд и минералов, но и от скорости поступления атомов в излучающую спектр зону разряда, то есть от летучести соединений элементов, от массы частиц порошка, а при неполном испарении частиц также от времени пребывания последних в дуге.

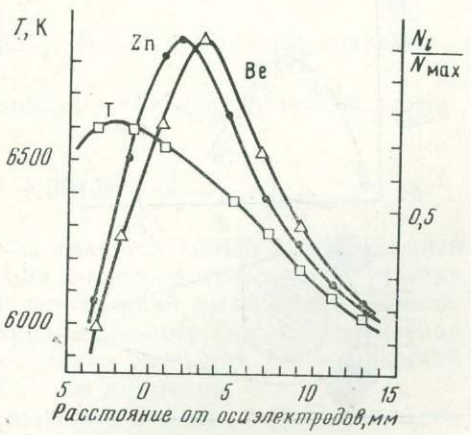


Рис. 137. Распределение концентрации атомов цинка и бериллия, а также температуры вдоль факела дуги между горизонтально расположенными электродами.

Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А)

Повышение скорости потока воздуха, вносящего частицы порошка в дугу, снижает концентрацию атомов в плазме, так как продолжительность пребывания частиц в дуге сокращается, а скорость выхода паров элементов из дуги возрастает. При переходе от основания факела дуги к его концу наблюдается сперва увеличение, а затем плавное понижение концентрации атомов. Наибольшая концентрация атомов обычно наблюдается в центральных участках плазмы, расположенных на расстоянии 2—4 мм ниже оси электродов.

Максимумы концентраций атомов не обязательно совпадают с максимумом температуры в плазме дуги и иногда располагаются в смещенных к концу факела менее горячих участках плазмы (рис. 137). Это объясняется тем, что после вхождения частиц в дугу требуется некоторое время на их разогревание до температуры, обеспечивающей быстрое поступление определяемых элементов из частиц в плазму. Максимумы концентраций атомов в плазме могут смещаться вдоль факела дуги в зависимости от летучести соединений элементов и осо-

бенно от размеров частиц, определяющих скорость поступления из них соединений элементов в плазму. Так, например, при вдувании в дугу частиц стекла, содержащего одновременно окиси цинка и бериллия, максимум концентрации атомов хорошо летучего цинка оказывается смещенным к основанию факела дуги по отношению к максимуму концентрации менее летучего бериллия.

То же имеет место и для линий висмута, максимумы концентраций атомов которого смещаются вдоль факела дуги с увеличением скорости его поступления в плазму дуги при вдувании вместо содержащих висмут

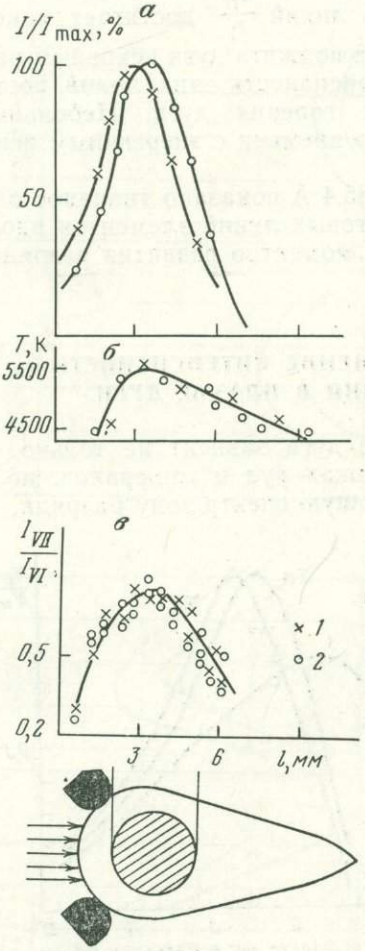
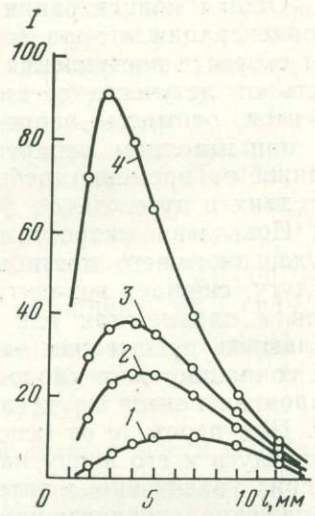


Рис. 138. Распределение вдоль факела дуги относительной концентрации атомов висмута (*а*), температуры (*б*), относительной интенсивности линий ванадия (*в*) [251]. V II 3110,7 и V I 3185, 4.

1 — вдувание смеси порошков стекла и окиси висмута; *2* — вдувание порошка стекла с приплавленной окисью висмута

Рис. 139. Распределение интенсивности линий Ca I 3006,9 вдоль факела дуги при вдувании смеси кварца (SiO_2) и кальцита ($CaCO_3$).

Диаметр частиц $CaCO_3$ (в мкм): *1* — <120; *2* — <75; *3* — <40; *4* — <15.



крупных (диаметр 70 мкм) частиц стекла более мелких (диаметр 5—10 мкм), примешанных к порошку стекла частиц окиси висмута (рис. 138). При испарении обеих серий порошков распределение температуры вдоль факела дуги не изменялось. Не изменялось также распределение вдоль факела дуги отношения интенсивностей искровых и дуговых линий элементов, зависящего от температуры и степени ионизации атомов, что указывало на постоянство степени ионизации атомов.

На рис. 139 показано распределение интенсивности линии Ca I 3006,9 Å вдоль факела дуги при вдувании в дугу смеси порошков кварца (SiO_2) и кальцита ($CaCO_3$). Увеличение диаметра частиц кальцита при постоянном соотношении кварца и кальцита в порошках вызывает снижение интенсивности линий спектра кальция, а также смещение максимумов их интенсивностей вниз по факелу дуги.

Таблица 18

Состав испарявшихся соединений элементов, длины волн спектральных линий и потенциалы ионизации элементов

Элемент	Кажущийся потенциал ионизации $\overline{V_i}$, эВ	Длина волны спектральной линии, Å	Кажущийся потенциал возбуждения линии $\overline{E}$, эВ	Соединение элемента
Ba	5,1	3071,6	3,1	$BaCo_3$
V	6,8	3205,6	4,7	V_2O_5
Mg	7,3	2852,0	4,3	MgO
Sn	7,6	3262,3	4,5	SnO_2
Ni	8,1	2992,6	4,0	Ni_2O_3
Cd	8,6	3261,1	3,8	CdO
Be	9,0	2550,6	7,4	BeO
Zn	9,0	3282,3	7,8	ZnO

Таким образом, изменение распределения интенсивностей линий вдоль факела дуги и смещение положения их максимумов в факеле свидетельствуют о возможности возникновения ошибок при определении содержания примесей элементов, например, вследствие изменения дисперсности вдуваемых в плазму порошков или летучести соединений элементов, а также скорости вдувания порошков в дугу.

Автором совместно с Т. И. Тарасовой изучалось изменение интенсивности излучения спектральных линий вдоль факела дуги для случаев введения в плазму порошков кварца и силикатной руды, содержащих одновременно указанные в табл. 18 окислы элементов. При этом определялось изменение вдоль факела плазмы дуги значений температурного фактора $5040\overline{E}\left(\frac{1}{T_*}-\frac{1}{T}\right)$, фактора $\lg\frac{N}{N_*}$, а также зависящего от степени ионизации атомов фактора $\lg\frac{1-x}{1-x_*}$. Все эти факторы связаны со значением $\lg\frac{I}{I_*}$ интенсивности линий излучаемых нейтральными атомами выражением

$$\lg\frac{I}{I_*}=\lg\frac{N}{N_*}+\lg\frac{1-x}{1-x_*}+5040\overline{E}\left(\frac{1}{T_*}-\frac{1}{T}\right).$$

В этом выражении, где $N=n_{ат}+n_{ион}$ является общей концентрацией атомов, отмеченные звездочкой значения факторов относятся к участку плазмы, в котором интенсивность излучения линий была максимальной. На расстоянии 15 мм ниже оси электродов диаметр факела постепенно уменьшается к концу. Поэтому в измеренные значения интенсивностей линий вводились поправки на изменение его диаметра.

Во всех случаях при переходе от основания факела сверху вниз через наиболее горячие его участки наблюдается сперва увеличение, а затем более пологое уменьшение температурного фактора и значений $\lg\frac{N}{N_*}$ а это вызывает возрастание, а затем понижение интенсивности линий вдоль дугового факела (рис. 140).

Рассеивание атомов в стороны от оси факела дуги может снижать в 3—10 раз концентрацию атомов в участках плазмы, удаленных на расстояние 15—20 см от оси электродов. Уменьшающее интенсивность линий влияние температурного фактора возрастает с увеличением потенциала возбуждения линий. Для элементов, способных к ионизации в факеле дуги, наблюдается уменьшение степени ионизации вдоль факела дуги и постепенное увеличение значения $\lg\frac{1-x}{1-x_*}$. Однако наблюдающееся при этом усиление интенсивности линий нейтральных атомов не

в состоянии компенсировать уменьшающее интенсивность линий суммарное влияние $\lg \frac{N}{N_*}$ и температурного фактора. Для элементов с высоким потенциалом ионизации, например цинка, степень ионизации атомов мала и не влияет на распределение интенсивности линий нейтральных атомов вдоль факела дуги.

Понижение степени ионизации вдоль факела дуги при переходе к менее нагретым участкам плазмы всегда сопровождается снижением значения $\lg \frac{x}{x_*}$ в уравнении

$$\lg \frac{I}{I_*} = \lg \frac{N}{N_*} + \lg \frac{x}{x_*} + 5040\bar{E}\left(\frac{1}{T_*} - \frac{1}{T}\right),$$

что способствует уменьшению интенсивности линий ионизированных атомов вдоль факела дуги.

Характерные для вдувания порошков в дугу поля интенсивностей линий нейтральных и ионизированных атомов в плазме дуги показаны на рис. 141.

Наибольшая интенсивность спектральных линий, принадлежащих газообразным продуктам испарения электродов, всегда приурочена к участкам облака дуги, соприкасающимся с электродами. Излучающие спектр вещества электродов участки газового облака имеют вид факелов (рис. 142). Сопоставление рисунков 141 и 142 показывает, что распределение интенсивности линий элементов, присутствующих в электродах, а также полос CN, образующихся в облаке угольной дуги, не совпадает с распределением интенсивности линий спектра вдуваемых порошков.

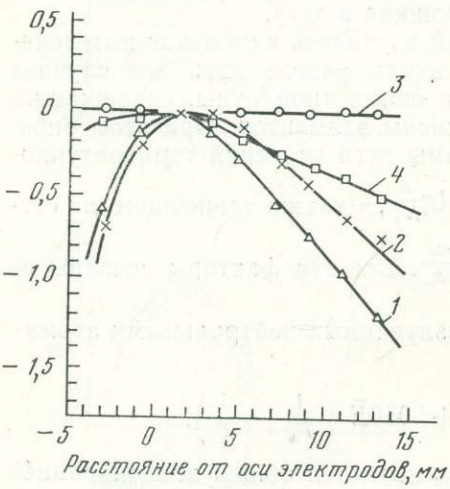


Рис. 140. Распределение значений $\lg \frac{I_l}{I_*}$ (*1*), $\lg \frac{N_l}{N_*}$ (*2*), $\lg \frac{(1-x)_l}{(1-x)_*}$ (*3*), $5040\,E\left(\frac{1}{T_*} - \frac{1}{T_l}\right)$ (*4*) вдоль факела дуги при вдувании в дугу кварца, содержащего примесь окиси цинка.

Измерялась интенсивность линии Zn I 3282,3. Значения I_*, $(1-x)_*$ и T_* соответствуют участкам факела дуги на расстоянии 2 мм ниже оси электродов, в которых интенсивность линий цинка максимальна

Для выяснения вопроса, какие именно участки облака дуги и на какой стадии развития разряда целесообразно использовать при анализе вдуваемых порошков для получения максимальных интенсивностей линий и значений соотношения интенсивностей линий и фона спектра, фотографировались спектры вдуваемых порошков в различные моменты развития разряда. Оказалось, что наиболее выгодной с аналитической точки зрения является центральная область дуги, расположенная на расстоянии 2—5 мм от оси электродов. На рис. 143 видно, что фон спектра возрастает вместе с интенсивностью линий и максимум фона по времени развития разрядов совпадает с максимумом интенсивности линий спектра элементов, входящих в состав вдуваемых порошков. Соотношение интенсивности линий и фона в этот момент развития разряда обычно является максимальным, что благоприятствует повышению чувствительности определения элементов. Однако едва ли имеет смысл фотографировать спектры через стробоскоп лишь в указанные моменты развития разряда, так как интенсивности линий элементов и фона, излучаемых в на-

чальной и конечной стадиях развития разряда, малы и слабо влияют на суммарную интенсивность линий и фона, усредненную по времени развития разряда.

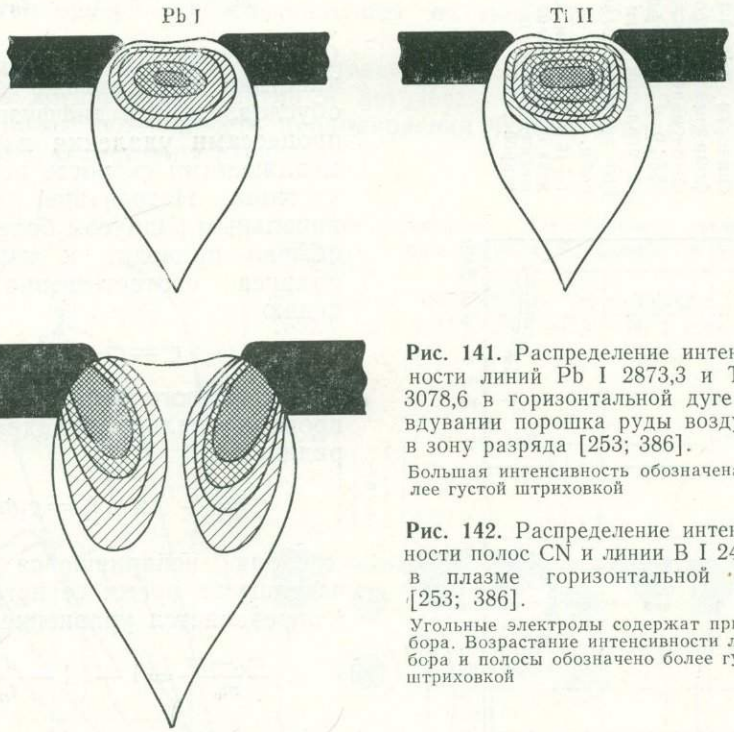


Рис. 141. Распределение интенсивности линий Pb I 2873,3 и Ti II 3078,6 в горизонтальной дуге при вдувании порошка руды воздухом в зону разряда [253; 386].

Большая интенсивность обозначена более густой штриховкой

Рис. 142. Распределение интенсивности полос CN и линии B I 2497,7 в плазме горизонтальной дуги [253; 386].

Угольные электроды содержат примесь бора. Возрастание интенсивности линии бора и полосы обозначено более густой штриховкой

6. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ВДУВАЕМЫХ ЧАСТИЦ И ФРАКЦИОНИРОВАННОГО ИСПАРЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ АТОМОВ В ПЛАЗМЕ И НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Рядом исследователей было отмечено, что скорость испарения частиц в значительной степени зависит от массы частиц, а также от энергии, затрачиваемой на их расплавление и парообразование [181; 225; 263; 264].

Если все тепло, подводимое к малой по размеру частице, расходуется на ее нагревание, то в соответствии с уравнением баланса энергии

$$-\lambda \frac{dm}{dt} = \alpha \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) S$$

скорость ее испарения $\frac{dm}{dt}$ пропорциональна поверхности S частицы. В этом выражении λ—удельная теплота испарения; m—масса частицы и t — время ее нагревания, T_1 — температура поверхности частицы и T_2 — температура среды, в которой находится частица. Величина коэффициента теплообмена α определяется теплопроводностью поверхности частицы и прилегающих к ним слоев среды, а также протекающими в них конвекционными и диффузионными процессами. При испарении в течение времени t частицы с начальным радиусом r_0 происходит уменьшение ее радиуса в соответствии с уравнением $r = r_0 - k t$; $k = \frac{\alpha (T_2 - T_1)}{\rho \lambda}$, где ρ — плотность частицы.

Из этого уравнения следует, что при малых размерах частицы время полного ее испарения t_n пропорционально радиусу частицы: $t_n = \frac{r_0}{k}$ и

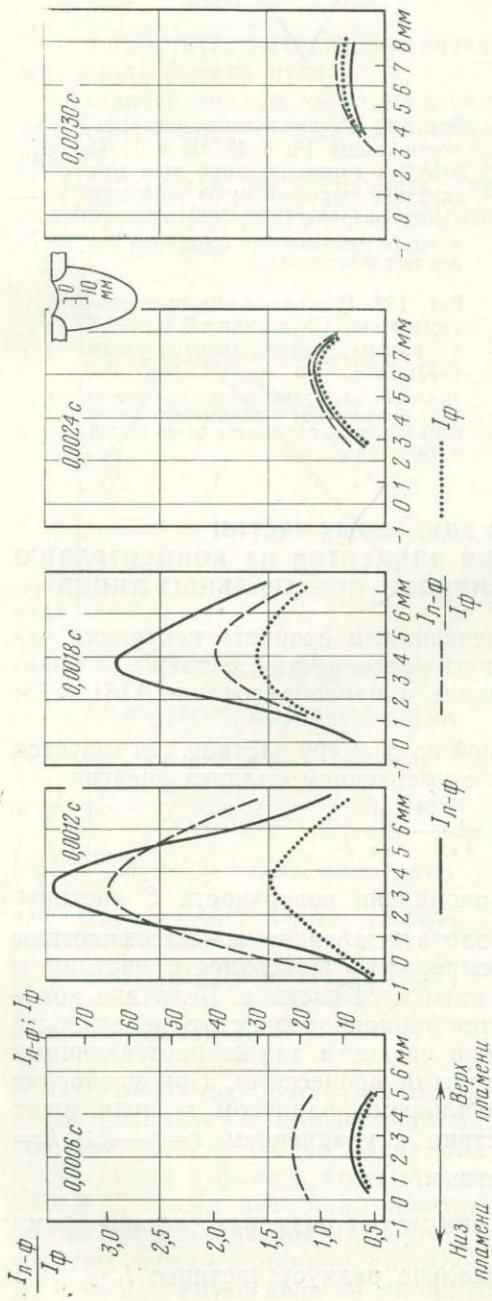


Рис. 143. Изменение интенсивности линий Fe I 3556,9 фона спектра и соотношения интенсивности линий Fe I 3556,9 и фона вдоль факела угольной дуги в различные моменты развития разряда.
$i=15$ А, $l=6$ мм, скорость обдува 3 м/с. Указано время, прошедшее после поджига дуги искрой

$t_n = pm^{1/3}$. Доля испарившейся ее массы

$$\frac{m_0 - m}{m_0} = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_n}\right)^3.$$

С увеличением размеров частицы кинетика ее испарения все более обусловливается диффузионными процессами удаления паров, замедляющими скорость испарения частицы. Нагревание частиц с начальным радиусом более 2 мкм обычно приводит к изменению радиуса соответственно уравнению

$$r^2 = r_0^2 - k_1 t.$$

Время полного испарения частиц пропорционально квадрату их радиуса

$$t_n = \frac{r_0^2}{k_1} \quad \text{и} \quad t_n = p_1 m^{2/3}.$$

Доля испарившейся массы частицы за время ее нагревания t определяется уравнением

$$\frac{m_0 - m}{m_0} = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_n}\right)^{3/2}.$$

Указанные выражения не учитывают начальной стадии испарения не успевших прогреться частиц, составляющей в ряде случаев до 30% общей продолжительности их испарения. Следует иметь в виду, что иногда после вхождения в плазму частицы могут дробиться из-за быстрого газообразования внутри них.

Из сказанного следует, что с повышением дисперсности вдуваемого в дугу порошка быстро возрастает полнота его испарения. Наблюдающееся при этом повышение концентрации атомов элементов в дуге сопровождается быстрым возрастанием интенсивности их линий.

Повышение интенсивности линий наблюдается, однако, до определенных размеров частиц, после чего дальнейшее уменьшение их размеров сопровождается для многих элементов снижением интенсивности линий (рис. 144). Нередко также наблюдается парадоксальное, на первый взгляд,

уменьшение интенсивности линий с повышением летучести соединений определяемых элементов. Чтобы объяснить зависимость интенсивности линий элементов от размеров и состава вдуваемых частиц, необходимо учесть, на какой глубине вхождения в облако частицы нагреваются до температуры, обеспечивающей их энергичное испарение [246; 385].

Максимально возможная интенсивность линий наблюдается в тех случаях, когда масса частиц и летучесть образующего их вещества обеспечивают возможность проникновения частиц в наиболее горячую излучающую свет зону дуги.

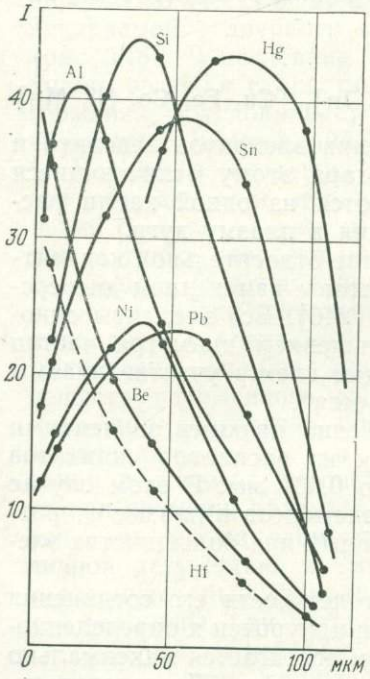


Рис. 144. Зависимость интенсивности линий от диаметра частиц порошка граната, вдуваемого в дугу из аппарата АВР-3.

Hf I 2861,7; Be I 2650,5; Ni I 3050,8; Al I 2367,1; Si I 2532,4; Sn I 3034,1; Pb I 2833,1; Hf I 2655,1

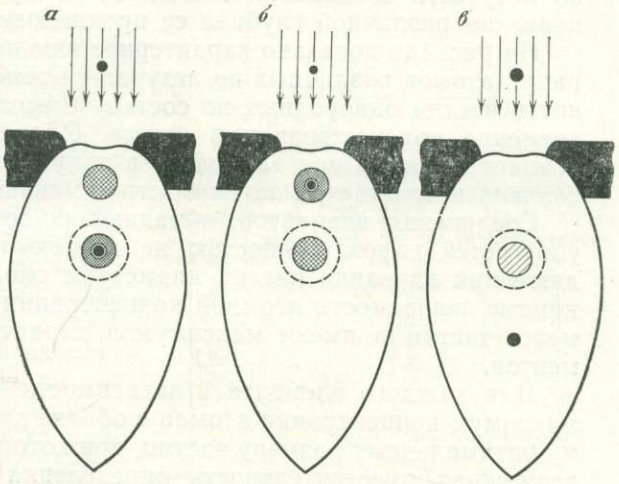


Рис. 145. Заполнение излучающего спектр участка дуги газообразными соединениями элементов при прохождении частиц через дугу [385; 246].

а — элемент энергично испаряется при вхождении частицы в центр дуги; *б* — элемент энергично испаряется до вхождения частицы в центр дуги; *в* — элемент не успевает испариться при прохождении частицы через центр дуги. Излучающая спектр область разряда обведена пунктиром. Густой штриховкой отмечены области дуги с высокой концентрацией газообразных продуктов испарения частиц.

При быстром испарении частиц в этой зоне образующееся из них газовое облако имеет максимально возможную концентрацию (рис. 145, *а*).

Уменьшение массы частиц или повышение летучести вещества, входящего в их состав, приводит к тому, что частицы в значительной степени могут испаряться до того, как они войдут в наиболее горячую излучающую свет область разряда. Образовавшееся газовое облако в дальнейшем передвигается со скоростью обдувающего дугу воздуха по направлению к излучающей свет горячей зоне дуги. Концентрация в облаке испарившихся элементов вследствие конвекционного и диффузионного рассеивания молекул, атомов и ионов быстро уменьшается, что снижает интенсивность линий, излучаемых горячей зоной дуги (рис. 145, *б*). Крупные частицы и соединения элементов, обладающих особенно низкими значениями упругости паров (цирконий, гафний, ниобий, тантал и др.), полностью не испаряются, что вызывает уменьшение

концентрации паров в излучающей спектр зоне дуги и ослабление интенсивности линий (рис. 145, *в*).

При анализе веществ сложного состава, к числу которых принадлежат руды и минералы, несмотря на малое ($n \cdot 10^{-3}$ с) время их пребывания в облаке дуги, всегда наблюдается фракционированное испарение соединений элементов из капелек расплавов соответственно расположению элементов в рядах летучести.

Ряд IX. Окислы и карбонаты

[As, Hg, Tl, Sb, Mo, Pb, Cd, Bi, W, Zn, (K, Na, Li), B, In, Ga, Ge, Cu], [Fe, Co, Ni, Si], [Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Be, Sc, редкие земли, Hf, Zr, Th]

Ряд X. Сульфиды

[As, Hg, Sb, Sn, Ge, Pb, Cd, Zn, Mo, Ag, Tl, In], [Cu, Fe, Co, Ni, Mn]

Различие во времени энергичного испарения элементов невелико и часто не превышает 10^{-3}—10^{-5} с, но благодаря этому отличающиеся по летучести соединения элементов испаряются из одной капли расплава на различной глубине ее проникновения в плазму дуги.

На рис. 146 показано характерное изменение относительной концентрации атомов различных по летучести элементов с изменением дисперсности частиц однородных по составу стекол [246]. Все элементы одновременно присутствовали в стекле. С уменьшением диаметра частиц концентрация атомов элементов в излучающем спектр участке плазмы сначала возрастает, а затем быстро уменьшается*.

Соединения элементов, обладающих особенно низкими значениями упругостей паров, полностью не испаряются из расплавов силикатов даже при вдувании частиц диаметром около 0,004 мм. В этом случае кривые зависимости атомной концентрации элементов в плазме от размеров частиц не имеют максимумов, характерных для большинства элементов.

Для каждого элемента в зависимости от летучести его соединения максимум концентрации атомов в облаке дуги приурочен к определенному оптимальному размеру частиц, при котором достигается максимально возможная чувствительность определения элементов. Последовательность смещения максимумов кривых согласуется с последовательностью расположения элементов в рядах летучести их соединений, составленных для угольной дуги. Таким образом, ряды летучести ориентируют в выборе такой дисперсности порошков, которая дает максимальную чувствительность определения элементов. На рис. 147 показано, что оптимальные размеры частиц силикатов, обеспечивающие максимальную концентрацию атомов в плазме, а следовательно, и максимальную интенсивность линий элементов, зависят от температуры кипения окислов элементов.

В установленной зависимости концентрации атомов элементов в дуге от летучести соединений элементов и от размеров испаряемых частиц могут быть отступления, обусловленные образованием прочных сложных соединений, испаряющихся без разложения. Так, для сурьмы иногда не наблюдается острых максимумов на кривых зависимости концентрации атомов в плазме от диаметра вдуваемых частиц силикатов; германий, обычно испаряющийся быстрее железа, ведет себя так же, как и железо при испарении его из окиси железа.

---

* Порошки испарялись в условиях, при которых фракционированное испарение элементов проявляется наиболее отчетливо. При использовании более мощной дуги влияние дисперсности порошков на концентрацию элементов в облаке дуги, а следовательно, и на интенсивность их линий, менее заметно.

Сложная зависимость интенсивности линий от фракционности испарения элементов из частиц часто является причиной возникновения систематических ошибок при анализе руд с использованием эталонов, изготовленных механическим смешиванием соединений элементов со свободными от определяемых элементов образцами руд. Например, при вдувании окисных железных руд, содержащих изоморфные и достаточно прочно удерживаемые соединения окислов германия, интенсивность линий германия больше, чем при вдувании свободной от германия окисной железной руды, содержащей механическую примесь легко испаряемой двуокиси германия (рис. 148). В последнем случае излишне высокая скорость испарения германия обусловливает снижение интенсивности его линий.

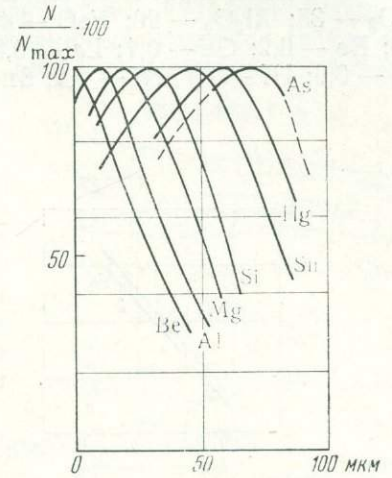


Рис. 146. Зависимость относительной концентрации атомов элементов в плазме дуги от диаметра частиц вдуваемого порошка стекла [385; 246].

Угольная дуга (18 А, 220 В); скорость вдувания 3,0 м/с

Из всего сказанного следует, что при вдувании порошков изменение состава частиц и их размеров, а также скорости их вдувания, влияющие на испарение входящих в состав частиц элементов, должно приводить к возникновению систематических ошибок при анализе веществ переменного состава. Однако при достаточно большом измельчении частиц и использовании достаточно мощной дуги интервал времени, разделяющий испарение из частиц элементов с различной летучестью, во многих случаях может быть сокращен до такой величины, при которой элементы практически испаряются на одинаковой глубине вхождения частиц в дуги. В этом случае систематические ошибки не проявляются при варьировании состава анализируемых проб, содержащих добавки буферных порошков, задающих состав и температуру плазмы дуги.

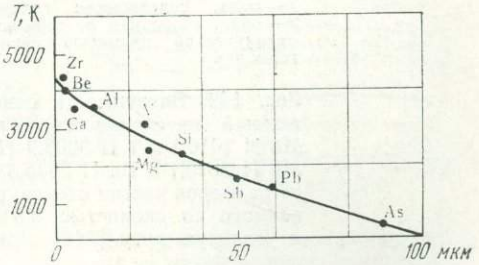


Рис. 147. Зависимость диаметра частиц, обеспечивающих максимальную концентрацию элементов в плазме дуги, от температуры кипения окислов элементов [385; 246].

Вдувание в дугу порошков гранатов, содержащих примесь свинца, сурьмы, ванадия, бериллия, циркона, мышьяка. Горизонтальная угольная дуга переменного тока (18 А, 220 В), скорость вдувания 3,0 м/с

Сокращение интервала времени между испарением из частиц порошка хорошо летучих и малолетучих соединений элементов приводит к тому, что с увеличением дисперсности порошка отношение интенсивностей линий этих элементов уменьшается (рис. 149). При замедлении вдувания порошков эффект фракционированного раздельного поступления элементов из частиц, так же как и относительная интенсивность линий хорошо летучих и малолетучих элементов, уменьшается (рис. 150).

В условиях раздельного вхождения частиц в облако дуги они не слипаются, а следовательно, испарение одних частиц не влияет на испарение других, если состав и температура плазмы постоянны.

При постоянных температуре и составе плазмы дуги появление в анализируемых порошках посторонних частиц не должно вызывать

изменения интенсивности линий спектра порошков. Так, добавление к порошкам гранатов, содержащих примеси элементов, порошка того же граната, не содержащего этих элементов, мало изменяет интенсивность линий определяемых элементов. Анализу подвергались гранаты (алюмосиликаты Ca, Mg, Fe, Mn), к которым были приплавлены одновременно окислы разных элементов, сильно различающиеся по условиям испарения. Полученный сплав имеет следующий состав (в %): SiO_2 — 35; Al_2O_3 — 20; FeO — 40; CaO — 3; MnO — 2 и примеси Ce — 1,6; Be — 0,2; Ge — 0,1; La — 0,8; V — 0,3; Sb — 1,2; Zr — 0,4; Co — 0,3; Pb — 0,6; Hf — 1,7; Ni — 0,2; Sn — 0,3.

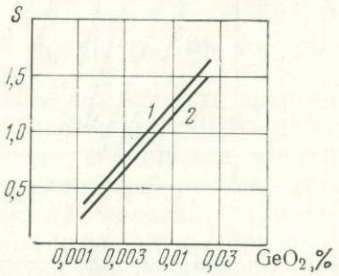


Рис. 148. Зависимость почернения линии Ge I 3039,1 от содержания германия в окисной железной руде [291].

1 — руда, содержащая германий; *2* — руда, свободная от германия с механической примесью двуокиси германия

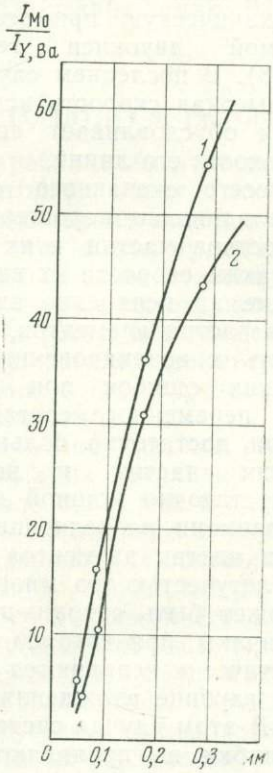


Рис. 149. Зависимость относительной интенсивности линий Mo II 2816,1 и Y II 3203,3 (*1*) и Mo II 2816,1 и Ba II 2335,3 (*2*) от размеров частиц стекла, вдуваемого со скоростью 3,5 м/с в угольную дугу [244]

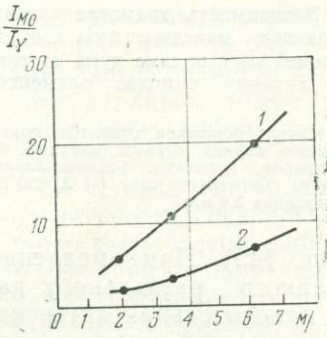


Рис. 150. Зависимость относительной интенсивности линий Mo II 2816,15 и Y II 3203,32 от скорости вдуваемого в угольную дугу части порошка стекла [244].

Диаметр частиц: *1* — 0,07 мм; *2* — 0,04 мм

После измельчения этого сплава порошки классифицировали по дисперсности частиц и каждый из порошков разбавляли в отношении 1 : 1 также классифицированным по дисперсности частиц порошком граната, свободного от примесей элементов. Получали серии смесей порошков, содержащих частицы сплава постоянного диаметра и постепенно увели-

чивающиеся по диаметру частицы граната, не содержащего примесей элементов. Появление в порошках посторонних частиц, сильно различающихся по размерам, мало влияет на интенсивность линий элементов, входящих в состав частиц анализируемых порошков (рис. 151).

Полученные результаты говорят о том, что при анализе минеральных веществ с вдуванием порошков в дугу изменение состава пустой породы, свободной от определяемых элементов, не оказывает большого влияния на результаты анализа при вхождении неслипшихся частиц порошка в плазму, если к анализируемой пробе примешивают буферные вещества, задающие состав, эффективный ионизационный потенциал и температуру плазмы.

При вдувании порошков в плазму дуги независимые от состава проб результаты анализа должны получаться при определении элементов, преимущественно встречающихся в виде одних и тех же минералов постоянного состава, например, при определении свинца и цинка в виде галенита (PbS) и сфалерита (ZnS).

Независимость испарения отдельных частиц порошка в дуге открывает широкую возможность изготовления эталонных порошков, в которых состав частиц «пустой породы» может быть неидентичен составу тех же частиц в анализируемой пробе.

При недостаточно высокой дисперсности порошков изменение состава и дисперсности присутствующих в пустой породе частиц, которые содержат определяемые элементы, является основной причиной изменения интенсивности их линий и возникновения систематических ошибок. Эти ошибки не могут быть устранены введением буферных порошков в анализируемую пробу.

При способах вдувания порошков, не гарантирующих поступление порошков в виде изолированных частиц, часто наблюдается изменение интенсивностей линий из-за слипания частиц в комочки, которые образуют в облаке дуги медленно испаряющиеся крупные капли расплавов. В этом случае изменение состава и дисперсности посторонних частиц влияет на интенсивность линий спектра анализируемого вещества и вызывает систематические ошибки определения элементов даже при условии стабилизации температуры и состава плазмы дуги.

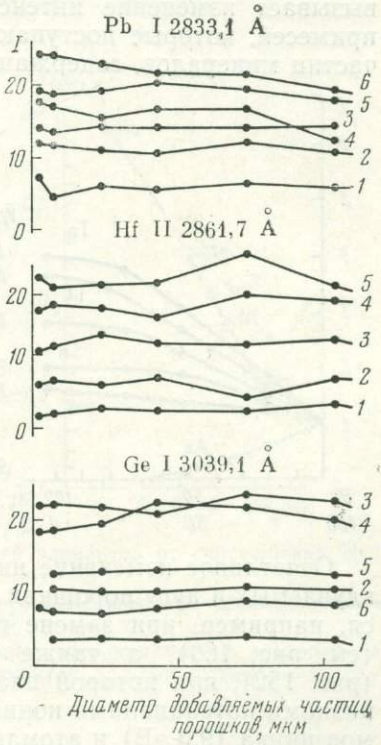


Рис. 151. Влияние посторонних частиц на интенсивность линий свинца, германия и гафния в гранатах с приплавленными окислами этих элементов.

Порошки гранатов разбавлялись в соотношении 1 : 1 порошками гранатов, не содержащими указанных элементов. Диаметр частиц порошков граната, содержащих примеси элементов (в мкм): *1* — 90; *2* — 60; *3* — 34; *4* — 24; *5* — 6; *6* — 1 [385; 246]

Увеличение количества вводимых в единицу времени в облако дуги порошков способствует слипанию частиц в комочки, что в большинстве случаев вызывает уменьшение интенсивности линий элементов, расположенных в конце ряда летучести и может сопровождаться повышением интенсивности линий хорошо летучих элементов. При очень большом количестве вводимого в дугу порошка спектр последнего может состоять только из линий хорошо летучих элементов.

7. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-БУФЕРОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Изменение состава частиц пустой породы, составляющей основную массу анализируемого порошка, обычно сопровождается заметным изменением общего состава порошка*. При этом изменяется состав плазмы дуги, ее температура и концентрация в ней электронов, а также продолжительность пребывания атомов в дуге. С изменением температуры дуги изменяется также скорость испарения элементов. Это вызывает изменение интенсивности спектральных линий элементов-примесей, которые поступают в дугу из находящихся в пустой породе частиц минералов, содержащих эти элементы.

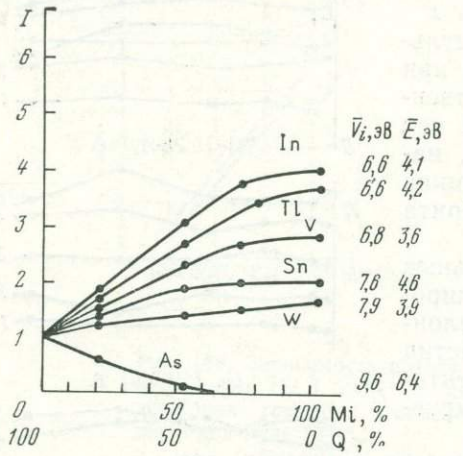


Рис. 152. Зависимость интенсивности линий примесей элементов от соотношения слюды (Mi) и кварца (Q) во вдуваемых в плазму дуги порошках [251].

Смеси Mi и Q содержали постоянные количества окислов элементов. Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А, 50 Гц).
In I 3256, 1; Tl I 2767,9; V I 3185,4; Sn I 3262,3; W I 2944,4; As I 2349, 8

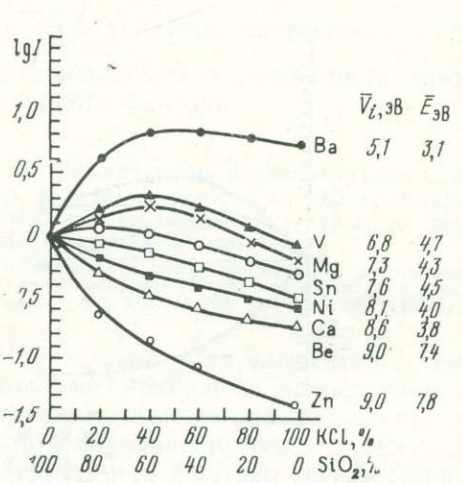
Отчетливое изменение интенсивностей линий элементов-примесей во вдуваемых в дугу порошках при изменении их общего состава отмечается, например, при замене цинковой обманки (ZnS) галенитом (PbS) (см. рис. 160), а также кварца (SiO_2) микроклином ($KAlSi_3O_8$) (рис. 152), при которой плазма дуги обогащается элементами с более низкими потенциалами ионизации: атомами свинца (7,4 эВ) вместо атомов цинка (9,0 эВ) и атомами калия (4,8 эВ) и натрия (5,5 эВ) вместо атомов кремния (8,4 эВ).

Для того чтобы устранить влияния изменения общего состава порошков на интенсивность спектральных линий элементов-примесей, можно добавить к анализируемым порошкам достаточно большое количество порошков соединений элементов-буферов с низкими потенциалами ионизации, например хлорида калия. Калий обладает наиболее низким кажущимся потенциалом ионизации (4,8 эВ), уступая в этом только весьма редким цезию и рубидию, и является наиболее доступным и эффективным элементом-буфером. Воздействие калия на интенсивность спектральных линий элементов-примесей исследовалось автором совместно с Т. И. Тарасовой в участке плазмы на расстоянии 2—5 мм от оси электродов, в котором интенсивность спектральных линий была наибольшей. В плазму дуги вдувались содержащие постепенно увеличивающиеся количества хлорида калия порошки кварца с примесью окислов элементов. При этом содержание примесей окислов элементов и размеры их частиц во вдуваемых в дугу порошках оставались постоянными. С увеличением содержания хлорида калия в испаряемых порошках и с появлением в плазме все большего количества атомов калия наблюдается показанное на рис. 153 изменение интенсивностей спектральных линий нейт-

* В более редких случаях при достаточно большом количестве частиц, содержащих определяемые элементы, должно приниматься во внимание также изменение состава плазмы, обусловленное изменением состава этих частиц.

ральных атомов. Отчетливо видна зависимость интенсивности спектральных линий от потенциала ионизации атомов (рис. 154).

Для линий нейтральных атомов с кажущимся потенциалом ионизации $>7{,}6$ эВ добавление хлорида калия к кварцу вызывает плавное понижение интенсивности линий элементов-примесей, все более значительное при увеличении потенциала ионизации атомов. При добавлении к кварцу хлорида калия наблюдается сперва возрастание, а затем уменьшение интенсивности линий нейтральных атомов с кажущимся потенциалом ионизации $<7{,}6$ эВ, все отчетливее проявляющееся с понижением потенциала ионизации элемента.



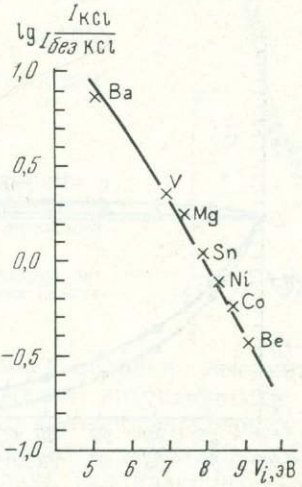


Рис. 153. Зависимость интенсивностей линий примесей элементов от соотношения KCl и SiO_2 во вдуваемых в дугу порошках.

Вводимые в дугу порошки смесей KCl и SiO_2 содержали постоянные количества примесей окислов элементов. Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А, 50 Гц)

Рис. 154. Увеличение интенсивности линий нейтральных атомов-примесей элементов в кварце в зависимости от потенциала ионизации элементов при добавлении к кварцу 40% хлорида калия.

Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А, 50 Гц).

Максимальное увеличение интенсивности этих линий имеет место при добавлении 30—40% хлорида калия к кварцу. Едва ли следует добавлять к анализируемым порошкам руд и минералов большое количество хлорида калия, так как при этом заметно снижается интенсивность линий большей части элементов, а следовательно, и чувствительность определения элементов-примесей. Введение 10% хлорида калия достаточно надежно стабилизирует температуру плазмы дуги и концентрацию в ней электронов при анализе руд и минералов, не содержащих переменных высоких количеств щелочных элементов. Напомним, что введение буфера не устраняет влияния состава и размеров частиц руд и минералов, содержащих определяемые элементы, на условия поступления из них элементов в плазму дуги.

Объяснение зависимости интенсивности излучаемых нейтральными атомами линий элементов-примесей от содержания хлорида калия в испаряемых в дуге порошках руд и минералов в соответствии с выражением

$$\lg \frac{I}{I^*} = \frac{N}{N_*} + \frac{1-x}{1-x_*} + 5040\bar{E}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)$$

следует искать во влиянии добавок хлорида калия на температуру плазмы, степень ионизации атомов и общую концентрацию атомов в плазме

дуги. Значения I_*, N_*, T_* и x_* относятся к случаю вдувания в плазму дуги порошков кварца, не содержащих хлорида калия. На рис. 155 и 156 для сильно различающихся потенциалами ионизации цинка и ванадия показана зависимость значений $\lg\frac{I}{I_*}$, а также $\lg\frac{1-x}{1-x_*}$, $\lg\frac{N}{N_*}$ и $5040\overline{E}\left(\frac{1}{T_*}-\frac{1}{T}\right)$ от содержания хлорида калия в кварце.

На примере хлорида калия видно, что в усилении интенсивностей спектральных линий при появлении во вдуваемых в дугу порошках со-

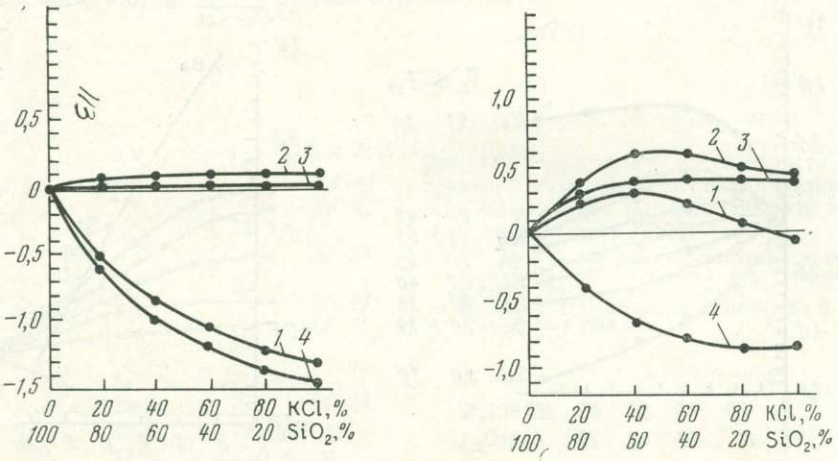


Рис. 155. Зависимость значений $\lg\frac{I_{KCl}}{I_{без\ KCl}}$ (*1*), $\lg\frac{N_{KCl}}{N_{без\ KCl}}$ (*2*), $\lg\frac{(1-x)_{KCl}}{(1-x)_{без\ KCl}}$ (*3*) и $5040\overline{E}\left(\frac{1}{T_{без\ KCl}}-\frac{1}{T_{KCl}}\right)$ (*4*) (ось ординат) от количества калия во вдуваемых в плазму дуги порошках кварца, содержащих постоянное количество примеси окиси цинка.

Zn I 3282,3; $\overline{V_i}$ — 9,0 эВ; $\overline{E}$ — 7,8 эВ. Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А, 50 Гц)

Рис. 156. Зависимость значений $\lg\frac{I_{KCl}}{I_{без\ KCl}}$ (*1*), $\lg\frac{N_{KCl}}{N_{без\ KCl}}$ (*2*) $\lg\frac{(1-x)_{KCl}}{(1-x)_{без\ KCl}}$ (*3*) и $5040\overline{E}\left(\frac{1}{T_{без\ KCl}}-\frac{1}{T_{KCl}}\right)$ (*4*) (ось ординат) от количества калия во вдуваемых в плазму дуги порошках кварца, содержащих постоянное количество примеси окиси ванадия.

V — I 3205,6; V_i = 6,8 эВ; $\overline{E}$ = 4,7 эВ. Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А, 50 Гц)

единений элементов с низкими потенциалами ионизации большое значение имеет повышение концентрации атомов $N=n_{ат}+n_{ион}$ в плазме дуги, особенно отчетливое для атомов определяемых элементов с низкими потенциалами ионизации (рис. 157). Сходное возрастание концентрации атомов в плазме и усиление интенсивности линий в присутствии элементов с низкими потенциалами ионизации ранее отмечалось также для спектра излучаемого плазматроном [387].

В присутствии хлорида калия благодаря снижению степени ионизации атомов определяемых элементов возрастает фактор $\lg\frac{1-x}{1-x_*}$, что особенно ясно проявляется для элементов с низкими потенциалами ионизации.

Одновременно с увеличением факторов $\lg\frac{N}{N_*}$ и $\lg\frac{1-x}{1-x_*}$, что способствует повышению интенсивности линий нейтральных атомов, быстро и весьма значительно понижается температурный фактор, снижающий интенсивность спектральных линий. Повышение интенсивности спектральных линий нейтральных атомов с малыми значениями потенциалов ионизации при добавлении не слишком больших количеств хлорида калия к кварцу объясняется тем, что только при таком количестве хлорида калия вклад факторов $\lg\frac{N}{N_*}$ и $\lg\frac{1-x}{1-x_*}$ в усиление интенсивности линий превышает снижающий интенсивность линий вклад температурного фактора.

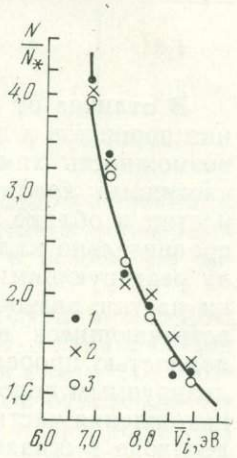


Рис. 157. Влияние калия на концентрацию атомов элементов в плазме дуги в зависимости от их кажущихся потенциалов ионизации при введении в дугу порошков кварца с примесью окисных соединений элементов.

N_* — концентрация атомов при вдувании в дугу порошка кварца без KCl; N — концентрация атомов при вдувании в дугу порошка кварца, содержащего 40% KCl *(1)*, 50% KCl *(2)* и 60% KCl *(3)*

Наблюдаемое для элементов со средними и особенно высокими потенциалами ионизации непрерывное понижение интенсивности линий нейтральных атомов при добавлении любого количества хлорида калия к кварцу обусловлено тем, что вклад понижающего интенсивность линий температурного фактора всегда больше вклада усиливающих интенсивность линий факторов $\lg\frac{N}{N_*}$ и $\lg\frac{1-x}{1-x_*}$.

С увеличением содержания хлорида калия во вдуваемых в плазму порошках увеличение концентрации атомов определяемых элементов в плазме дуги все более замедляется. При достаточно большом содержании хлорида калия в порошках дальнейшее добавление его понижает концентрацию атомов в плазме. Это происходит потому, что при достаточно большом содержании хлорида калия понижение температуры плазмы дуги заметно снижает скорость испарения определяемых элементов из частиц порошка, а следовательно, и концентрацию их атомов в плазме дуги.

При вдувании порошков в дугу добавление к ним хлорида калия всегда снижает интенсивность линий ионизированных атомов, за исключением линий элементов с наиболее низкими потенциалами ионизации, интенсивность которых сперва немного возрастает, а затем быстро падает. Это объясняется тем, что с увеличением содержания хлорида калия во вдуваемых в плазму порошках для линий ионизированных атомов происходит понижение не только температурного фактора, но также и фактора, зависящего от изменения степени ионизации атомов. Поэтому суммарное значение снижающих интенсивность спектральных линий факторов $\lg\frac{x}{x_*}$ и $5040\bar{E}\left(\frac{1}{T_*}-\frac{1}{T}\right)$ в выражении

$$\lg\frac{I}{I_*}=\lg\frac{N}{N_*}+\lg\frac{x}{x_*}+5040\bar{E}\left(\frac{1}{T_*}-\frac{1}{T}\right)$$

для интенсивности линий, излучаемых однократно ионизированными атомами, почти всегда превосходит усиливающее интенсивность линий значение фактора $\lg\frac{N}{N_*}$.

8. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИ ВДУВАНИИ ПОРОШКОВ В ПЛАЗМУ ДУГИ [247]

Реакции, протекающие в жидкой фазе расплава частиц

В отличие от испарения вещества из канала электродов при вдувании порошков в дугу в виде механической смеси изолированных частиц возможность химических реакций между отличающимися по составу частицами крайне ограничена, так как контактирование и слипание частиц в облаке дуги незначительно. Вероятность химических реакций сравнительно мала и в тех случаях, когда осуществляется контакт между реагирующими веществами при вдувании ранее слипшихся в комочки частиц разнообразного состава. Трудно предположить, что обычно встречающиеся в природных условиях минеральные вещества могут полностью прореагировать друг с другом или с примешанными к анализируемым порошкам другими веществами за тысячные доли секунды нахождения частиц в облаке дуги. Следует также иметь в виду, что при переходе в жидкое состояние слипшихся в комочки частиц и особенно тугоплавких веществ далеко не всегда образуется капля однородного расплава, что могло бы явиться предпосылкой быстрого протекания реакции.

Добавление реагентов вызывающее при испарении пробы из канала угольного электрода образование летучих соединений элементов и усиление интенсивности их линий, обычно не оказывает большого влияния на интенсивность линий тех же элементов при вдувании частиц порошков в контакте с реагентом.

Таким образом, в случае, когда порошки вдуваются в разряд, а не испаряются из канала электрода, аналитик обычно лишен возможности использовать химические реакции в процессе испарения вещества для изменения в нужном направлении состава анализируемой пробы путем добавления реагентов. Испарение частиц зависит в основном от их первоначального состава, и условия поступления элементов в плазму определяются упругостью паров соединений элементов, присутствующих в анализируемом веществе. Слипание частиц, предшествующее химическим реакциям и в подавляющем большинстве случаев вызывающее значительное снижение интенсивности линий, обычно маскирует более слабые влияния, оказываемые химическими реакциями на интенсивность линий.

Реакции взаимодействия жидкой фазы с газообразным веществом плазмы дуги

При вдувании порошков общая поверхность соприкосновения частиц с раскаленным газовым облаком дуги достаточно велика, что, казалось бы, является предпосылкой для химического взаимодействия частиц с газовой фазой дуги. Наблюдения, однако, показывают, что эти реакции ввиду кратковременности пребывания частиц в дуге в большинстве случаев не успевают изменить состава частиц и этим оказать достаточно большое влияние на условия испарения из них соединений элементов. Это иллюстрируется, например, вдуванием из аппарата АВР-3 в плазму дуги частиц малолетучих порошков металлического молибдена или вольфрама, которые легко и быстро при слабом прокаливании на воздухе образуют высоколетучие трехокиси молибдена и вольфрама, упругости паров которых во много раз превосходят упругости паров метал-

Таблица 19

Соотношение интенсивностей линий в спектре металла и окисла [247]

Состав вдуваемого порошка	Температура кипения, °С	Газ, вдувающий порошки			
		O_2	Воздух	N_2	Ar
Mo	4804	2,1	2,0	—	2,1
MoO_3	1150 (субл.)				
W	5927	1,4	1,3	1,3	1,5
WO_3	1830 (субл.)				

лов. При наличии условий, способствующих процессам окисления в облаке дуги, вдувание частиц металлического молибдена и вольфрама должно сопровождаться усилением линий элементов в результате образования хорошо летучих окислов.

Однако относительная интенсивность линий молибдена в спектрах порошков металлического молибдена и порошков MoO_3 одинакова при вдувании порошков инертным (N_2, Ar) и окисляющим газом (O_2, воздух), что указывает на незначительную роль процессов окисления частиц. Аналогичные наблюдения были сделаны также и при вдувании порошков металлического вольфрама и WO_3 в угольную дугу (табл. 19). При вдувании порошков трехокисей вольфрама и молибдена, полученных предварительным окислением порошков металлического вольфрама и молибдена, всегда наблюдается значительное усиление линий этих элементов по сравнению с линиями, получаемыми при вдувании неокисленных порошков металлов (рис. 158).

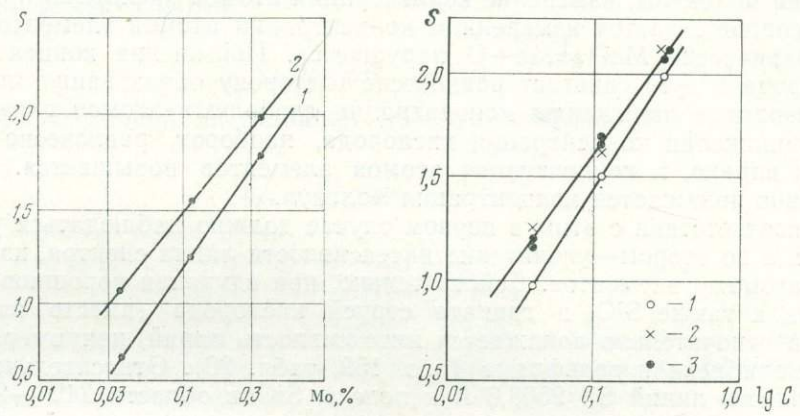


Рис. 158. Зависимость почернения линии Mo II 2816,15 от содержания молибдена в кварце [247].

1 — кварц с примесью порошка металлического молибдена; *2* — кварц с примесью порошка MoO_3

Рис. 159. Зависимость почернения линии Mo II 2816,15 от содержания MoO_3 в кварце [247].

Угольная дуга переменного тока (18 А, 220 В); скорость вдувания 3,0 м/с. *1* — кислород; *2* — азот; *3* — аргон

Гомогенные химические реакции в плазме дуги

Молекулы, поступающие в дугу при испарении руд и минералов, взаимодействуют с молекулами, находящимися в дуге, и образуют новые молекулы. Так, образование в «холодных» участках плазмы дуги молекул CaF при взаимодействии продуктов испарения вдуваемой в дугу ме-

Таблица 20

Изменение интенсивности линий при вдувании окислов элементов в плазму дуги струей кислорода, воздуха, азота и аргона [247]

Состав вдуваемого порошка	Длина волны линий, Å	Газ, вдувающий порошки			
		O_2	Воздух	N_2	Ar
MoO_3	Mo II 2816,15	1,0	1,3	1,3	1,5
WO_3	W I 2896,45	1,0	1,2	1,4	1,6
SiO_2	Si I 2532,38	1,0	—	1,45	—

ханической смеси частиц руд и углекислого кальция позволяет определять содержание фтора в рудах по полосе CaF 5291 Å.

В реакциях, протекающих в свободно горящей на воздухе дуге, особенно существенную роль играет кислород, который присутствует в большом и достаточно постоянном количестве в облаке дуги. Концентрация этого реакционноспособного при высокой температуре элемента в облаке дуги в сотни и более раз больше концентрации соединений элементов, испаряемых из руд и электродов.

Способностью кислородных соединений элементов к диссоциации определяется концентрация атомов в плазме дуги. Если появление в дуге новых элементов, например щелочных, сильно понижает температуру дуги, степень диссоциации молекул может значительно изменяться. Для элементов с достаточно высокой энергией диссоциации, способных при температуре дуги образовывать с кислородом не полностью диссоциирующие молекулы, изменение концентрации атомов кислорода в облаке дуги сопровождается изменением концентрации атомов элементов, так как равновесие $MeO \rightleftarrows Me + O$ нарушается. Повышение концентрации кислорода в дуге сдвигает равновесие в сторону образования молекул и приводит к понижению концентрации свободных атомов элементов. При понижении концентрации кислорода, наоборот, равновесие сдвигается вправо, и концентрация атомов элементов повышается. Одновременно понижается концентрация молекул.

В соответствии с этим в первом случае должно наблюдаться уменьшение, а во втором—увеличение интенсивности линии спектра, излучаемого атомами элементов. Действительно, при вдувании порошков MoO_3 и WO_3, а также SiO_2 и граната струей кислорода (вместо азота и аргона) значительно понижается интенсивность линий, например кремния, молибдена и вольфрама (рис. 159, табл. 20). Относительная интенсивность линий Si I 2568,6 Å и полосы SiO в области 2425—2428 Å также уменьшается в три раза при вдувании порошков струей кислорода, что указывает на смещение равновесной реакции $Si + O \rightleftarrows SiO$ в сторону образования молекул.

Выполненные Я. Д. Райхбаумом работы также показывают необходимость учета протекающих в газовой фазе реакций образования молекулярных соединений. Наблюдалось, что при испарении из канала угольного электрода кремния, образующего в облаке дуги стойкие молекулы SiO, концентрация кислорода в облаке понижается. При этом равновесие, например $SbO \rightleftarrows Nb + O$, $TaO \rightleftarrows Ta + O$, сдвигается вправо и интенсивность линий увеличивается [222].

Изменением атмосферы газового облака дуги в ряде случаев можно в несколько раз повысить чувствительность определения элементов. Однако достигаемое при этом увеличение чувствительности определения значительно ниже того, которое удается получить при фракционированном испарении летучих соединений элементов из канала электродов.

ГЛАВА V

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

При количественном спектральном определении элементов в рудах получают в одинаковых условиях спектры порошков анализируемых проб и спектры эталонных порошков с известным содержанием этих элементов.

В спектрах эталонов измеряют интенсивность аналитических линий определяемых элементов и затем по интенсивности линий строят градуировочные графики зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации определяемого элемента. Градуировочные графики в дальнейшем используются для определения содержания элементов в пробах по интенсивности линий в их спектрах.

В достаточно широком интервале концентраций определяемых элементов при отсутствии самопоглощения линий существует простая зависимость между интенсивностью аналитических линий и концентрацией элемента, установленная эмпирически Б. А. Ломакиным и Г. Шейбе:

$$I = aC^b. \qquad (V,1)$$

Сопоставление выражений (V,1) и (II,51) показывает, что для линий, излучаемых нейтральными атомами, коэффициент a при полной диссоциации молекул равен

$$a_{ат} = P_I \gamma \tau \omega (1-x) \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_I}{T}}. \qquad (V,2)$$

При частичной диссоциации молекул коэффициент имеет вид

$$a_{ат} = P_I \gamma \tau \omega m_{ат} \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_I}{T}}, \qquad (V,3)$$

где

$$m_{ат} = \frac{(1-x)\alpha}{(1-x)(1-\alpha)}.$$

Сопоставление уравнений (V,1) и (II,52) показывает, что для линий, излучаемых однократно ионизированными атомами, коэффициент $a_{ион}$ в выражении $I = aC^b$ равен

$$a_{ион} = P_{II} \gamma \tau \omega x \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{II}}{T}}. \qquad (V,4)$$

При неполной диссоциации молекул

$$a_{ион} = P_{II} \gamma \tau \omega m_{ион} \cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{II}}{T}}, \qquad (V,5)$$

где

$$m_{ион} = \frac{\alpha x}{1-x(1-\alpha)}.$$

В этих выражениях $\overline{E}_I$ и $\overline{E}_{II}$ — кажущиеся потенциалы возбуждения линий в эВ излучаемых нейтральными (I) и ионизированными (II) атомами; α — степень диссоциации молекул; x — степень ионизации атомов; γ — коэффициент использования паров; τ — среднее время пре-

бывания атомов в разряде; ω и b — коэффициенты, характеризующие количество атомов, образующихся в секунду при испарении вещества.

Значение a и b в уравнении (V,1) может изменяться с изменением состава пробы и условий ее испарения. Например, при испарении вещества из канала электрода уменьшение его глубины и диаметра, а также увеличение толщины стенок канала способствует возрастанию коэффициентов a и b [197; 362]; при анализе порошков с их вдуванием в дугу коэффициенты a и b обычно возрастают с уменьшением размеров частиц, содержащих определяемые элементы.

При использовании спектральных линий, не свободных от самопоглощения, изменение состава анализируемых проб, вызывающее увеличение скорости испарения вещества и повышение концентрации атомов в плазме дуги, может привести к уменьшению значения b из-за реабсорбции линий, понижающих их интенсивность.

При анализе вещества переменного состава могут возникнуть трудно учитываемые систематические ошибки, вызываемые различием в составе анализируемых проб и эталонов.

2. УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РУД И МИНЕРАЛОВ ПРИ ИХ АНАЛИЗЕ С ИСПАРЕНИЕМ ИЗ КАНАЛА ЭЛЕКТРОДА

Ранее говорилось о том, что вследствие фракционированного улетучивания элементов при испарении вещества из канала электрода происходит постепенное изменение состава вещества и концентрации в нем определяемого элемента, а следовательно, изменения состава поступающих в дугу паров. Возможно также постепенное изменение состава вещества, зависящее от скорости протекающих в канале реакций.

В процессе испарения непрерывно изменяются скорость поступления паров элементов в дугу, коэффициент использования паров, продолжительность пребывания атомов в разряде, а также температура плазмы и концентрация в ней электронов, что сопровождается непрерывным изменением интенсивности линий. Поэтому почти всегда осуществляют полное испарение вещества из электрода. При этом вся масса определяемого элемента переходит в парообразное состояние и с учетом коэффициента использования паров постепенно проходит через плазму дуги. В данном случае имеют дело с интегрированной по времени полного испарения вещества интенсивностью спектральной линии, зависящей от «усредненных» за время полного испарения значений факторов, ее определяющих.

Лучшие результаты при нахождении зависимости интенсивности линий от концентрации определяемых элементов должны получаться в тех случаях, когда в качестве эталонов используются истертые в порошок руды из того же месторождения, что и поступающие на исследование образцы. Порошки руд могут применяться в качестве эталонов в том случае, когда содержание в них примесей известно и не внушает сомнений. Определение примесей в рудах с помощью методов химического анализа обычно отнимает много времени и в отношении малых концентраций элементов не всегда дает удовлетворительные результаты. Для получения действительно надежных данных о малом содержании элементов образцы руд приходится подвергать многократному анализу с использованием различных аналитических способов их исследования.

Число сдаваемых на химический анализ образцов руд может быть сведено до двух, если при изготовлении эталонов стать на путь смешения порошков, в которых содержание примесей известно. В таком случае достаточно иметь два тщательно проанализированных образца с большой и малой концентрацией элемента для того, чтобы можно было приготовить любой эталонный порошок с промежуточной концентрацией. В большинстве случаев предпочитают обходиться без химиче-

ского анализа и приготовить нужные для работы эталонные порошки добавлением к пустой руде минералов, в состав которых входит определяемый элемент. Отсутствие примесей в пустой руде предварительно определяется с помощью тех же методов спектрального анализа, которые в дальнейшем применяются для количественного определения примесей в рудах.

Для приближения состава эталонных порошков к составу исследуемых образцов руд при изготовлении эталонов стремятся использовать те минералы, которые действительно являются носителями определяемых элементов в руде.

В случаях, когда формула минералов не вызывает сомнения, можно отказаться от определения в них элементов методом химического анализа и вычислить их содержание по химической формуле минерала.

Эталонами в ряде случаев могут быть механические смеси соединений элементов, являющихся главными компонентами анализируемой руды, с соединениями определяемых элементов. Для приготовления смесей используют реактивы. Следует получать такие механические смеси, которые при испарении из канала электрода образуют расплавы, приближающиеся по составу к расплаву анализируемых образцов руд.

Влияние изменения в составе анализируемых порошков при исследовании веществ переменного состава, к которым относятся обычно руды и минералы, во многих случаях можно устранить добавлением к анализируемым пробам и к эталонам равных и достаточно больших количеств буферных веществ, содержащих элементы с низкими потенциалами ионизации.

Буферные вещества, поступающие в дугу одновременно с определяемыми элементами, достаточно надежно задают состав плазмы дуги и, следовательно, условия выхода атомов элементов из нее, а также химические реакции, протекающие в плазме между поступающими в нее соединениями определяемых элементов и заполняющими плазму газами. Присутствующие в буферном веществе элементы с низким потенциалом ионизации задают температуру и концентрацию электронов в плазме дуги и тем самым процессы диссоциации молекул и ионизации атомов, а также условия возбуждения спектра.

При испарении минеральных веществ из канала электрода (но не при вдувании порошков в дугу) добавление к пробе буферных веществ определяет состав образующихся расплавов, а следовательно, и условия испарения из них соединений определяемых элементов. Кроме того, буферные порошки часто играют роль химических реагентов, вступающих в канале в реакции с соединениями определяемых элементов. В результате реакции в пробах и эталонах образуются тождественные соединения элементов с условиями испарения, необходимыми для выполнения анализа.

Добавление буферных веществ к анализируемым пробам и к эталонным порошкам не во всех случаях полностью устраняет влияние изменения состава на результаты анализа. Зависимость абсолютной интенсивности линий от концентрации элемента в пробах сравнительно редко используется при анализе минеральных веществ. Более надежным является измерение соотношения интенсивностей двух линий, из которых одна принадлежит определяемому элементу, а другая — элементу, присутствующему в том же количестве в пробах и эталонах. Постоянные количества этого элемента, называемого внутренним стандартом, добавляются перед выполнением анализа к порошкам проб и эталонов в виде одних и тех же соединений. Обычно элемент — внутренний стандарт примешивается к буферному порошку и вносится с ним в пробы и эталоны. Для внутреннего стандарта выбирают элемент, который не входит в состав анализируемого вещества и эталона.

Концентрацию элементов в пробах, содержащих элемент-внутренний стандарт, определяют по градуировочным графикам, построенным в координатах $\left[\frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}};\ C\right]$ или $\left[\lg\frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}};\ \lg C\right]$.

Если определяемый элемент и элемент-внутренний стандарт обладают близкими физическими и химическими свойствами и входят одновременно в состав расплавов, совместно испаряясь из него, то изменение состава анализируемой пробы одинаково влияет на интенсивность линий определяемого элемента и внутреннего стандарта и зависимость относительной интенсивности их линий от состава вещества уменьшается.

Однородный расплав из механической смеси порошков пробы, буфера и соединений элемента-внутреннего стандарта обычно образуется при их испарении из канала электрода, но не при вдувании смеси порошков в дугу. Соотношение интенсивностей свободных от реабсорбции линий нейтральных атомов определяемых элементов и элементов-внутренних стандартов можно представить следующим уравнением:

$$\frac{I_{I_{опр}}}{I_{I_{вн.ст}}} = \frac{\gamma_1\tau_1\omega_1 P_{I_1} m_{ат_1} C_{опр}^{b_1}\cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{I_1}}{T}}}{\gamma_2\tau_2\omega_2 P_{I_2} m_{ат_2} C_{вн.ст.}^{b_2}\cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{I_2}}{T}}}. \qquad (V,6)$$

Соотношение интенсивности линий определяемых элементов и элементов-внутренних стандартов, излучаемых однократно ионизированными атомами, определяется выражением

$$\frac{I_{II_{опр}}}{I_{II_{вн.ст}}} = \frac{\gamma_1\tau_1\omega_1 P_{I_1} m_{ион_1} C_{опр}^{b_1}\cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{II_1}}{T}}}{\gamma_2\tau_2\omega_2 P_{II_2} m_{ион_2} C_{вн.ст}^{b_2}\cdot 10^{\frac{-5040\overline{E}_{II_1}}{T}}}. \qquad (V,7)$$

В обоих выражениях величины с индексом 1 относятся к определенному элементу, а с индексом 2 — к внутреннему стандарту.

Определяемые элементы и элементы-внутренние стандарты со сходными химическими и физическими свойствами имеют близкие значения коэффициентов γ, τ, ω и b, характеризующих условия поступления и выхода атомов из дуги: $\gamma_1 \approx \gamma_2$, $\tau_1 = \tau_2$ и $b_1 \approx b_2$. Протекающие в дуге процессы диссоциации молекул и ионизации атомов определяемых элементов и элементов-внутренних стандартов также близки между собой и $m_{ат_1} \approx m_{ат_2}$ и $m_{ион_1} \approx m_{ион_2}$. При использовании линий с близкими значениями кажущихся потенциалов возбуждения, называемых гомологичными линиями, $\overline{E}_{I_1} \approx \overline{E}_{I_2}$ и член

$$10^{\frac{-5040\Delta\overline{E}}{T}} = \frac{10^{\frac{-5040\overline{E}_{I_1}}{T}}}{10^{\frac{-5040\overline{E}_{I_2}}{T}}}$$

в выражениях (V,6) мало отличается от единицы. То же имеет место и для температурного члена в выражении (V,7) при $\overline{E}_{II_1} \approx \overline{E}_{II_2}$.

Следовательно, относительная интенсивность гомологичных линий определяемого элемента и внутреннего стандарта мало зависит от коле-

бания температуры дуги. С учетом всего сказанного отношение интенсивности линий определяемого элемента и внутреннего стандарта можно выразить следующей формулой:

$$\frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}} = \frac{P_1 C_{\text{опр}}^{b_1}}{P_2 C_{\text{вн.ст}}^{b_2}}. \qquad \text{(V,8)}$$

В этом выражении концентрация элементов-внутренних стандартов $C_{\text{вн. ст}}$ является постоянной и

$$\frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}} = aC^b. \qquad \text{(V,9)}$$

Коэффициент a в этом выражении в отличие от коэффициента a в выражении (V, 1) мало зависит от состава анализируемых проб.

Устранить влияние несоответствия состава проб и эталонов при полном испарении проб из канала электродов можно, соблюдая следующие условия:

1) состав добавляемых к пробам буферных веществ надежно задает состав плазмы дуги, ее температуру и концентрацию в ней электронов во время поступления в дугу определяемых элементов и элементов, играющих роль внутренних стандартов;

2) летучесть соединения внутреннего стандарта мало отличается от летучести соединений определяемого элемента;

3) летучести соединений определяемых элементов и элементов-внутренних стандартов, образующихся в результате реакций, протекающих в канале электрода при испарении пробы, близки между собой;

4) кажущиеся потенциалы ионизации определяемого элемента и элемента-внутреннего стандарта имеют близкие значения;

5) кажущиеся потенциалы возбуждения $\overline{E}$ линий, составляющих аналитическую пару, имеют близкие значения. Если кажущиеся потенциалы ионизации и потенциалы возбуждения линий определяемых элементов и элементов-внутренних стандартов не совпадают, то, применяя линии нейтральных атомов, следует использовать те из них, которые отвечают требованиям следующего уравнения [116]: $(5\overline{V}_i + \overline{E})_{\text{опр. эл}} \approx (5V_i + \overline{E})_{\text{вн. ст}}$;

6) линии определяемого элемента и внутреннего стандарта не проявляют склонность к реабсорбции.

В ряде работ [310; 311; 362] рекомендуется пробы и эталоны перед их испарением из канала электрода подвергать сплавлению с тетраборатом лития для получения однородных и достаточно идентичных по составу веществ с близкими условиями испарения из них определяемых элементов и элементов-внутренних стандартов. Также рекомендуется производить испарение проб и эталонов в дугах горящих в смеси кислорода с аргоном или гелием.

Поскольку соединения элементов-внутренних стандартов и определяемых элементов должны быть близки по условиям их испарения из образующегося расплава, они должны располагаться в одном месте рядов летучести элементов.

В табл. 21 приведены такие соединения элементов, которые одновременно с соединением определяемого элемента поступают из расплавов руд и минералов в дугу. При выборе этих соединений учитывалось образование в дуге новых химических соединений с близкими свойствами.

В аналитической практике определяемые элементы и элементы, используемые в качестве внутренних стандартов, никогда не имеют тож-

Таблица 21

Внутренние стандарты

Элемент	Соединение, в виде которого присутствует элемент в руде	Состав внутреннего стандарта
Ag	Ag (металл)	Cu (металл), CuO
	Ag_2S	CuS, Sb_2S_3
Al	Al_2O_3 алюмосиликаты	BeO, SiO_2, CaO, SrO, BaO, MgO
As	As_2O_3	CdO, ZnO, HgO
	As_2S_3	Bi_2O_3, CdS, GeS_2, PbS, SnS, Bi_2S_3
Au	Au (металл)	Cu (металл), CuO, Ag (металл)
Ba	$BaCO_3$, BaO	CaO, SrO, MgO, Al_2O_3, SiO_2
Be	BeO	Al_2O_3, SiO_2, CaO, SrO, BaO, MgO
Bi	Bi_2O_3	PbO, ZnO, CdO
	Bi_2S_3	PbS, CdS, SnS, GeS_2, Sb_2S_3
Ca	$CaCO_3$, CaO	SrO, BaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2
Cd	CdO	PbO, ZnO, Bi_2O_3
	CdS	SnS, GeS_2, PbS, Bi_2S_3, Sb_2S_3
Ce	CeO_2	Окислы редких земель, ZrO_2
Co	Co_3O_4	Fe_2O_3, NiO, MnO_2
	CoS	FeS, NiS, MnS
Cr	Cr_2O_3	Fe_2O_3, NiO, MnO_2, CoO
Cs	Силикаты, сульфаты, хлориды	Силикаты, сульфаты, хлориды щелочных металлов
Cu	CuO	Ag (металл), Sb_2O_3
	CuS	Ag_2S, Sb_2S_3, MnS, FeS
Fe	Fe_2O_3	NiO, CoO, MnO_2, In_2O_3, Ga_2O_3, GeO_2
	FeS	NiS, CoS, MnS
Ga	Ga_2O_3	GeO_2, In_2O_3, MnO_2, SnO_2
Ge	GeO_2	SnO_2, Ga_2O_3, In_2O_3
	GeS_2	PbS, SnS, Bi_2S_3, CdS, Sb_2S_3
Hg	HgO	As_2O_3, CdO, ZnO
	HgS	As_2S_3, CdS, GeS_2, SnS
Hf	HfO_2	ZrO_2, окислы редких земель
In	In_2O_3	Ga_2O_3, CeO_2, SnO_2
	In_2S_3	Sb_2S_3, ZnS, Tl_2S, Ga_2O_3
Ir	Ir (металл)	Pt, Ru, Os, Rh, Pd
K	Силикаты, сульфаты, хлориды	Силикаты, сульфаты, хлориды щелочных металлов
Li	Силикаты, сульфаты, хлориды лития	То же
La	La_2O_3	CeO_2, Y_2O_3, окислы редких земель
Mg	MgO, $MgCO_3$	CaO, SrO, BaO, SiO_2, Al_2O_3
Mn	MnO_2, MnS	Fe_2O_3, NiO, CoO, MgO, NiS, FeS, CoS
Mo	MoO_3	WO_3
	$CaMoO_4$	$CaWO_4$
	MoS_2	ReS_2, $CaWO_4$
Na	Силикаты, сульфаты, хлориды	Силикаты, сульфаты, хлориды щелочных металлов
Nb	Nb_2O_5	Ta_2O_5
Ni	NiO	Fe_2O_3, CoO, MnO
	NiS	FeS, CoS, MnS
Os	Os (металл)	Pt, Ir, Ru, Rh, Pd
Pb	PbO	Bi_2O_3, CdO, SnO_2, Sb_2O_3, ZnO
	PbS	Bi_2S_3, SnS, GeS_2, Sb_2S_3, CdS
Pd	Pd (металл)	Pt, Rh, Ru, Ir, Os
Pt	Pt (металл)	Pd, Rh, Ru, Ir, Os
Rb	Силикаты, сульфаты, хлориды	Силикаты, сульфаты, хлориды щелочных металлов
Re	$KReO_4$	$CaMoO_4$, $CaWO_4$
	ReS_2	MoS_2, $CaWO_4$
Rh	Rh (металл)	Pt, Pd, Ru, Ir, Os
Ru	Ru (металл)	Pt, Ir, Pd, Rh, Os
Sb	Sb_2O_3	CuO, SnO_2, Ga_2O_3
	Sb_2S_3	CuS, Bi_2S_3, PbS
Sc	Sc_2O_3	CeO_2, Y_2O_3, окислы редких земель
Si	SiO_2	Al_2O_3, CaO, SrO, BaO, MgO

Продолжение табл. 21

Элемент	Соединение, в виде которого присутствует элемент в руде	Состав внутреннего стандарта
Sn	SnO_2	GeO_2, Sb_2O_3, PbO
	SnS	GeS_2, Sb_2S_3, CdS, PbS
Sr	SrO, $SrCO_3$	CaO, BaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2
Ta	Ta_2O_5	Nb_2O_5
Th	ThO_2	ZrO_2, HfO_2, окислы редких земель
Tl	Tl_2O_3	PbO, SnO_2, Sb_2O_3, ZnO
	Tl_2S	ZnS, In_2S_3, Bi_2S_3, CdS, PbS
V	V_2O_5	NiO, CoO, Fe_2O_3, MnO_2, Cr_2O_3
W	WO_3	MoO_3
	$CaWO_4$	$CaMoO_4$, $KReO_4$
Y	Y_2O_3	GeO_2, окислы редких земель
Zn	ZnO	CdO, PbO, Bi_2O_3, Sb_2O_3
	ZnS	Bi_2S_3, Tl_2S
Zr	ZrO_2	HfO_2, ThO_2, окислы редких земель

дественных физических и химических свойств, и описанные условия лишь частично устраняют влияние общего состава проб на результаты анализа*. В связи с этим после введения в анализируемые порошки буферных веществ и соединений элемента-внутреннего стандарта всегда следует проверить опытным путем, насколько эффективно устраняется влияние состава проб.

3. УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКОВ РУД И МИНЕРАЛОВ ПРИ ИХ АНАЛИЗЕ С ВДУВАНИЕМ ПОРОШКОВ В ПЛАЗМУ ДУГИ

Рассмотренные пути устранения влияния состава проб на результаты анализа при испарении вещества из канала электрода не всегда применимы в анализе с вдуванием порошков в дугу.

При вдувании механической смеси порошков каждая частица обычно испаряется самостоятельно, и добавление буферных порошков к анализируемым порошкам только задает состав плазмы дуги, ее температуру и концентрацию в ней электронов. Состав и дисперсность частиц руды при этом не меняется, а следовательно, не устраняется влияние состава и дисперсности частиц на условия испарения из них определяемых элементов.

При вдувании порошков в дугу условия испарения механически примешанных частиц соединений элементов-внутренних стандартов отличаются от условий испарения определяемых элементов из частиц пробы, и измерение относительной интенсивности линий

$$\frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}}$$

обычно не устраняет влияния изменения состава и дисперсности проб на результаты анализа.

---

* Наиболее полно указанные требования удовлетворяются при применении в качестве элемента-внутреннего стандарта одного из изотопов определяемого элемента. Например, при определении урана в рудах по наиболее распространенному изотопу ^{238}U в качестве элемента сравнения может быть использован изотоп ^{235}U [134; 254]. Использование изотопов в качестве внутренних стандартов, однако, требует применения спектральных аппаратов с достаточно большой разрешающей способностью, разделяющих весьма близкие по длинам волн линии изотопов.

Использование эталонных порошков с частицами минералов, близкими по составу и дисперсности к частицам порошков анализируемых образцов

Следует стремиться к использованию эталонных порошков, в которых размеры и состав частиц минералов-носителей определяемых элементов были близки к размерам и составу содержащих эти элементы частиц в порошках анализируемых образцов. Эти условия обычно соблюдаются при применении в качестве эталонов набора образцов из числа анализируемых, в которых содержание определяемых элементов установлено надежными аналитическими методами.

Готовить серии эталонов с постепенно понижающимся содержанием определяемых элементов можно как смешением порошков указанных образцов, так и последовательным разбавлением образцов с достаточно высоким содержанием определяемых элементов пустой породой, характерной для исследуемого месторождения. Следует избегать истирания смесей порошков в ступках, так как при этом сильно увеличивается дисперсность эталонных порошков и они могут оказаться не идентичными по дисперсности с порошками образцов, поступающих на анализ.

Эталонные порошки можно готовить, используя характерные для изучаемого месторождения минералы, содержащие известные количества определяемых элементов. Соединения элементов добавляют в рассчитанном количестве к пустой породе и затем истирают в тех же условиях, что и поступающие на анализ образцы. Обычно готовят несколько серий эталонных порошков, приближающихся по составу к наиболее часто встречающимся рудам и породам (кислые, основные и ультраосновные силикатные горные породы, карбонатные горные породы и др.).

Для стабилизации температуры дуги, концентрации в ней электронов, выхода из нее паров элементов и условий возбуждения спектра к порошкам анализируемых образцов, как и к эталонным порошкам, добавляют равные количества буферных порошков. Добавление к анализируемым и эталонным порошкам постоянных количеств буферных порошков с правильно подобранными элементами-внутренними стандартами и измерение относительной интенсивности линий определяемых элементов и внутренних стандартов снижают зависимость результатов анализа от количества поступающих в плазму порошков, температуры плазмы и процессов в плазме, влияющих на интенсивность спектральных линий.

В ряде случаев, подбирая силу тока в дуге и время поджига по фазе, определяющих мощность разрядов, а также скорость обдувающего дугу воздуха, удается понизить влияние изменения состава и размеров частиц порошка на результаты анализа.

Предварительная химическая обработка проб и эталонов

Если анализируемые и эталонные образцы различаются размерами и составом частиц, содержащих определяемые элементы, но имеют близкий общий состав, можно устранить влияние состава и дисперсности проб на интенсивность спектральных линий предварительным сплавлением с соответствующими реагентами механической смеси анализируемого порошка с буферным порошком и с соединениями элемента-внутреннего стандарта. Такой же обработке должны быть подвергнуты и смеси эталонных порошков с буферным порошком и с соединениями элемента-внутреннего стандарта. При истирании сплавов в постоянных условиях получаются достаточно идентичные по дисперсности и составу частиц порошки анализируемых руд и эталонов, что обеспечивает необходимую идентичность испарения из них определяемых элементов и элементов, играющих роль внутренних стандартов.

В том случае, если анализируемые и эталонные образцы отличаются не только размерами и составом частиц, но также и общим составом, необходимо нивелировать последние, добавляя к ним перед сплавлением постоянное и достаточно большое количество других веществ, свободных от определяемых элементов и элементов-внутренних стандартов.

В ряде случаев сплавление может быть заменено спеканием с соответствующими реагентами, а также другими способами химического воздействия (обработка кислотами и пр.), при которых как из руд, так и из эталонов получается однородное и единое по химическому составу вещество, содержащее определяемые элементы и элементы-внутренние стандарты в виде одних и тех же соединений. Если химическая обработка проб и эталонов приводит к получению растворов, к последним обычно добавляют угольный порошок, который после выпаривания раствора вместе с буферным порошком вдувают в плазму дуги. Химическая обработка проб и эталонов обычно отнимает много времени, а в ряде случаев создает опасность привнесения определяемых элементов, что затрудняет выполнение анализа.

Тонкое истирание порошков проб и эталонов

Влияние состава проб на интенсивность спектральных линий определяемых элементов при вдувании порошков в смеси с буферным порошком и порошком элемента-внутреннего стандарта в ряде случаев может быть сравнительно легко устранено при анализе руд, частицы которых, как и частицы соединений элементов-внутреннего стандарта, имеют малые размеры и полностью испаряются при температуре дуги (например, сульфидные руды, содержащие галенит (PbS) и сфалерит (ZnS)).

На рис. 160 и 161 показано характерное изменение интенсивности линий нейтральных и однократно ионизированных атомов элементов от соотношения PbS и ZnS в испаряемых пробах [250]. Наблюдаемое изменение интенсивностей линий вызывает возникновение систематических ошибок, достигающих в ряде случаев 200—250% при определении содержания элементов в сульфиде цинка с использованием эталонов, изготовленных на основе сульфида свинца.

Добавление 40% хлорида натрия в значительной степени устраняет влияние состава проб на интенсивность спектральных линий элементов и освобождает результаты анализа от систематических ошибок. В этом случае для хорошо летучих элементов наблюдается совмещение градуировочных графиков зависимости интенсивности линий определяемых элементов от их содержания в испаряемых порошках PbS и ZnS и освобождение результатов анализа от систематических ошибок при изменении соотношения PbS и ZnS в поступающих на анализ образцах руд (рис. 162).

Значительное понижение температуры плазмы дуги в присутствии буферных порошков снижает заметным образом скорость испарения элементов из частиц порошка и затрудняет определение малолетучих элементов, которые не успевают полностью испаряться при прохождении частиц через дугу. Однако систематические ошибки при определении элементов, вызванные несоответствием состава и размеров частиц носителей элементов в порошках проб и эталонов, часто полностью устраняются или снижаются до допустимой величины при уменьшении размеров частиц [385].

На рис. 163 и 164 на примере малолетучего скандия и хорошо летучего индия показана зависимость интенсивности линий от концентрации элементов в порошках стекол с механически примешанными к ним высокодисперсными окислами элементов, а также в порошках тех же стекол с приплавленными к ним окислами элементов. В последнем случае поступление элементов в плазму дуги замедляется, что приводит к по-

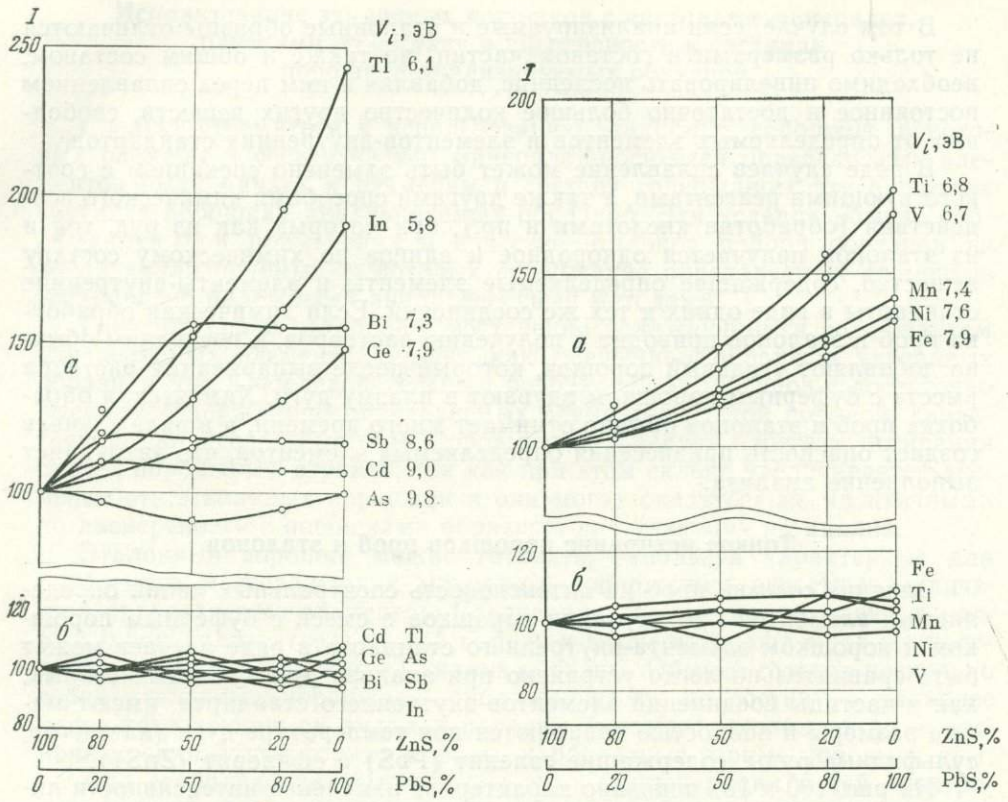


Рис. 160. Зависимость интенсивности линий излучаемых нейтральными атомами элементов от состава руды [250]. Вдувание смесей порошка сульфидов свинца и цинка с примесью порошков сульфидов In, Tl, Bi, Cl, Sb, Cd, As.
In I 3256,1; Tl I 2767,9; Bi I 3067,7; Ge I 2651,2; Sb I 2598,1; Cd I 3261,1; As 2349,8.
а — без добавления хлорида натрия; *б* — с добавлением 40% хлорида натрия

Рис. 161. Зависимость интенсивности линий излучаемых однократно ионизированными атомами элементов от состава руды [250]. Вдувание смесей порошка сульфидов свинца и цинка с примесью порошков сульфидов Mn, Ni, Fe, окислов V и Ti. Mn II 2949,2; Ni II 2416,1; Fe II 2598,4; V II 3110,7; Ti II 2841,9.
а — без добавления хлорида натрия; *б* — с добавлением 40% хлорида натрия

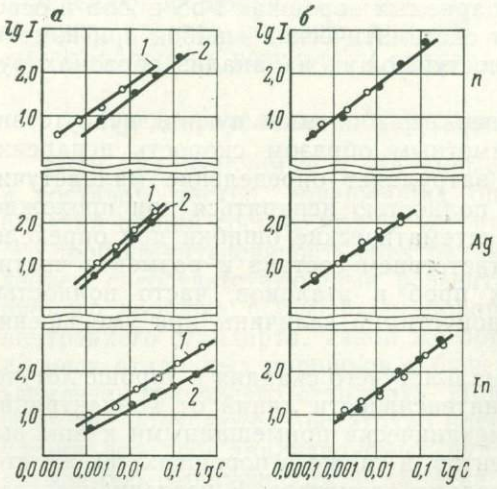


Рис. 162. Зависимость интенсивности линий Tl I 5345,5 In I 4511,3 и Ag I 3382,9 от содержания таллия, индия и серебра в порошках PbS (*1*) и ZnS (*2*) [250].
а — без добавления хлорида натрия; *б* — с добавлением 40% хлорида натрия

вышению интенсивности линий хорошо летучих элементов и ослаблению интенсивности линий малолетучих элементов.

При высокой дисперсности порошков кривые $I=f(C)$ для порошков стекол с приплавленными и механически примешанными окислами элементов совмещаются. При этом условия возбуждения и эффективный ионизационный потенциал облака дуги устанавливали примешиванием

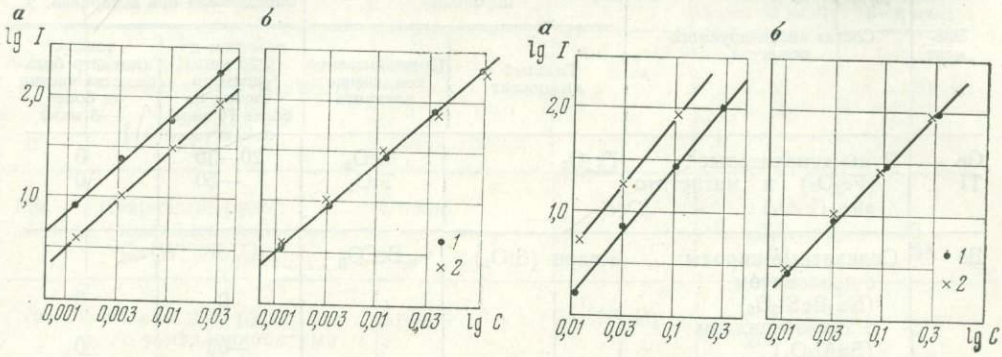


Рис. 163. Зависимость интенсивности линии Sc II 2552,4 от содержания скандия в стеклянном порошке, истертом до 200 меш (*а*) и тонко истертом (*б*) [385].
1 — стекло, содержащее скандий; *2* — механическая смесь стеклянного порошка с окисью скандия

Рис. 164. Зависимость интенсивности линии In I 3256,1 от содержания индия в стеклянном порошке, истертом до 200 меш (*а*) и тонко истертом (*б*) [385].
1 — стекло, содержащее индий; *2* — механическая смесь стеклянного порошка с окисью индия

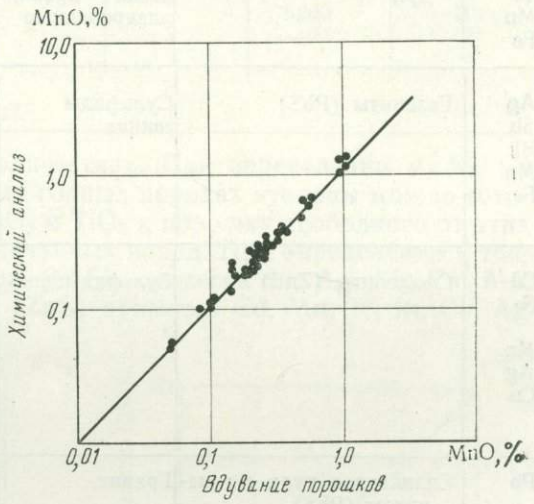


Рис. 165. Результаты квантометрического определения окиси марганца во вдуваемых в угольную дугу тонко истертых порошках магнетитов (Fe_3O_4).
Эталонами служили порошки окиси железа с добавками порошка окиси марганца

к порошкам проб и эталонов соединений элементов с низкими потенциалами ионизации.

Опыт работы А. К. Русанова, Л. И. Сердобовой и А. А. Гусельникова показывает, что во многих случаях при анализе руд горных пород и минералов можно изготовлять эталоны, примешивая соединения определяемых элементов к свободным от этих элементов образцам указанных веществ или к приближающимся к ним по составу реактивам. При этом вдуваемые порошки образцов и эталонов должны быть тонко истерты (диаметр частиц не более 5 мкм) и разбавлены буферными порошками.

Соблюдение этих условий, например при определении Ge, Mg, Mn, Ni, Ti, V и Cr в тонко истертых магнетитах (Fe_3O_4), позволяет использовать в качестве эталонов свободные от этих элементов порошки прокаленной окиси железа, содержащие добавки окислов перечисленных

Таблица 22

Зависимость систематических ошибок определения элементов в рудах, минералах, горных породах и стеклах от дисперсности вдуваемых в дугу порошков [251]

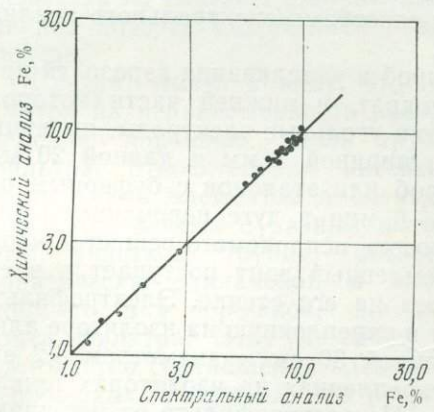
Элемент	Состав анализируемого вещества	Состав эталонов (смесь порошков)		Систематические ошибки определения при истирании, %	
		Главный компонент	Примешиваемое соединение элемента	обычном до 200 меш (диаметр частиц не более 70 мкм)	тонком (диаметр большинства частиц не более 3—8 мкм)
Ge Ti	Руды гематитовые (Fe_2O_3) и магнетитовые (F_3O_4)	Fe_2O_3	GeO_2 TiO_2	20—30 —50	0 0
Be	Силикатные породы: с чкаловитом ($Na_2BeSi_2O_6$) с хризобериллом ($BeAl_2O_4$)	Кварц (SiO_2)	$BeCO_3$	 0 —60	 0 0
Ni Cr V	Ультраосновные породы (дуниты, пироксениты, оливины)	Оливин	NiO Cr_2O_3 V_2O_5	0 0 0	0 0 0
Mg Ca Ti Mn Fe	Граниты (нормальные, грейзенизированные и др.)	Граниты нормальные, химически проанализированные	—	—9 —12 —13 —10 —7	0 0 0 5 0
Ag Sb Bi Mn Fe	Галениты (PbS)	Сульфиды свинца	Ag_2S Sb_2S_3 Bi_2S_3 MnO_2 $CuFeS_2$ (халькопирит)	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0
Cd Fe Mn Ag Cu	Сфалериты (ZnS)	Сульфид цинка	CdS $CuFeS_2$ (халькопирит) MnO_2 Ag_2S $CuFeS_2$ (халькопирит)	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0
Pb	Силикатная руда с галенитом (PbS)	Гранит	PbO	0*	—
Zn	Силикатная руда со сфалеритом (ZnS)	Гранит	ZnO	0*	—
Bi In Ge Ga V Ni La Zr Sc Hf	Стекла с приплавленными окислами элементов	Стекло, свободное от примесей элементов	Bi_2O_3 In_2O_3 Ge_2O_3 Ga_2O_3 V_2O_5 NiO La_2O_3 ZrO_2 Sc_2O_3 HfO_2	0 52 37 36 40 36 —45 —45 —56 —47	0 0 0 8 6 8 —10 —10 0 —10

Продолжение табл. 22

Элемент	Состав анализируемого вещества	Состав эталонов (смесь порошков)		Систематические ошибки определения при истирании, %	
		Главный компонент	Примешиваемое соединение элемента	обычном до 200 меш (диаметр частиц не более 70 мкм)	тонком (диаметр большинства частиц не более 3—8 мкм)
W	Кварцевые руды: с шеелитом ($CaWO_4$)	Стекло	WO_3	—40	—20
	с вольфрамитом [$(MnFe)WO_4$]			—10	0
Mo	Кварцевые руды: молибден в шеелите $Ca(W, Mo)O_4$	Стекло	MoO_3	50 18*	20 0*
Nb	Силикатные руды: с танталониобатами	Стекло	Nb_2O_5	200 18*	0 0*
	с пирохлором $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2 \cdot O_6(F, OH)$			200 0*	0 0*
Ta	Кварцевые руды: с танталониобатами	Стекло	Ta_2O_5	>200 —40*	0 0*
	с пирохлором $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2 \cdot O_6(F, OH)$			>200 —25*	—20 8*

* Трехфазная дуга (220 В, 40 А) [121; 122].

выше элементов в известных количествах. При определении V, Ni, Cr и Ti в ультраосновных силикатных горных породах эталоны можно готовить добавлением V_2O_5, NiO, Cr_2O_3 и TiO_2 к порошку свободного от этих элементов одного из образцов указанных пород. При определении в тонко истертых порошках галенитов (PbS) примесей Bi, Ag, Sb, Zn, Mn, Tl и Fe, а в цинковых обманках (ZnS) примесей Cd, Mn, Tl, In, Cu, Ag



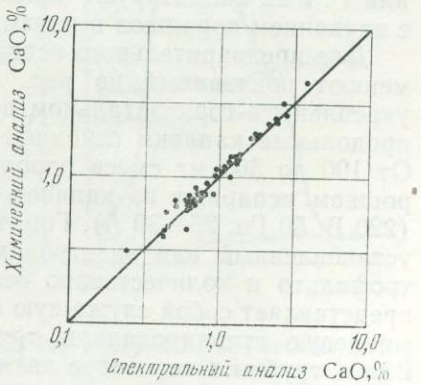


Рис. 166. Результаты квантометрического определения железа во вдуваемых в угольную дугу тонко истертых порошках сфалеритов (ZnS).

Эталонами служили порошки сульфида цинка с добавками порошка сульфида железа

Рис. 167. Результаты квантометрического определения окиси кальция во вдуваемых в угольную дугу тонко истертых порошках гранитов.

Эталонами служили проанализированные химически образцы гранитов

и Fe можно готовить эталоны из порошков искусственно полученных чистых сульфидов свинца и цинка.

При определении породообразующих элементов в высокодисперсных порошках силикатных горных пород сходных типов, но различающихся по минеральному и химическому составам, систематические ошибки не возникают, если эталонами служат проанализированные химические образцы одной из этих горных пород.

Примеры сходимости результатов спектрального определения ряда элементов с вдуванием тонко истертых минералов и горных пород в дугу и результатов определения тех же элементов другими аналитическими методами показаны на рис. 165, 166, 167. Из табл. 22 видно, что повышение силы тока в дуге способствует устранению систематических ошибок при использовании эталонных порошков, не идентичных по составу анализируемым пробам.

В ряде работ (Г. И. Кибисов и др.) отмечалось, что во многих случаях при вдувании в дугу тонко истертых порошков разных веществ в качестве эталонов могут быть использованы угольные порошки с примешанными к ним соединениями определяемых элементов.

Предварительное испарение проб и эталонов из электрода угольной дуги и анализ образовавшихся порошков аэрозолей [151; 152]

Устранение систематических ошибок определения элементов, возникающих из-за различия состава и дисперсности порошков проб и эталонов, возможно при добавлении к ним постоянного количества буферных порошков и элементов-внутренних стандартов и предварительном испарении полученных смесей порошков из канавки в электродах угольной дуги. Образовавшиеся и поступающие в дальнейшем на анализ порошки аэрозолей в основном состоят из близких по дисперсности частиц окислов элементов. Фотографирование порошков аэрозолей под электронным микроскопом с увеличением в 10 000 раз показывает, что диаметр частиц в них обычно не превышает 0,1—1,0 мкм.

При добавлении к пробам и эталонам достаточно большого количества буферного вещества образующиеся частицы аэрозолей также близки по химическому составу и поэтому обладают сходными условиями испарения из них определяемых элементов. После разбавления порошков аэрозолей для придания им сыпучести угольным порошком в соотношении 1 : 1 их анализируют описанными способами спектрального анализа с вдуванием порошков в плазму дуги.

Для предварительного испарения проб и улавливания аэрозолей применяют показанный на рис. 168 аппарат, в нижней части которого укреплены в горизонтальном положении угольные электроды, имеющие продольные канавки глубиной 3 мм, шириной 3 мм и длиной 20 мм. От 100 до 300 мг смеси порошков проб или эталонов с буферным порошком испаряют из канавок за 2,5—6 мин в дуге переменного тока (220 В, 50 Гц, 25—30 А). Горячий аэрозоль испаряемого вещества через установленный над электродами заземленный зонт поступает в электрофильтр и количественно осаждается на его стенке. Электрофильтр представляет собой служащую анодом и укрепленную на изоляторе алюминиевую отполированную трубку длиной 30 см и диаметром 4,2 см. Вдоль трубки в ее центре натянута укрепленная на изоляторах тонкая медная проволока, служащая катодом. На электрофильтр от источника высокого напряжения ИВН-1 подается напряжение 8 кВ. Трубка электрофильтра состоит из двух раскрывающихся на шарнирах половинок. Зонт и трубка электрофильтра имеют двойные, охлаждаемые проточной водой, стенки. Над электрофильтром на расстоянии около 5 см укреплен соединенный с вентиляцией патрубок, создающий небольшое разрежение

в трубе фильтра, обеспечивающее движение в ней газа со скоростью 0,1—0,2 м/с.

Под угольными электродами установлена фарфоровая чашка для сбора выпадающих в небольшом количестве из электродов частиц испаряемых порошков. Эти частицы подвергают дополнительному испарению в дуге либо после истирания присоединяют к собранному порошку аэрозоля. Масса выпавших частиц порошка обычно не превышает десятых долей процента от массы испаряемого вещества.

Приблизительно около 65% массы частиц образующихся аэрозолей оседает на поверхности зонта, остальное — на поверхности стенок электрофильтра. Аэрозоли, независимо от состава испаряемых минеральных веществ, оседают в интервале от 2 до 18, редко до 24 см высоты трубки фильтра (рис. 169). Образующиеся при испарении вещества вода и газы не улавливаются фильтром. Осевший на зонте и стенках фильтра порошок легко снимается резиновым скребком. Время, затрачиваемое на испарение 300 мг пробы и на сбор аэрозолей, составляет около 8 мин. Обычно удается извлекать из фильтра 96—98% массы вещества, образующегося при испарении в дуге (табл. 23). При этом потери 2—4% вещества не связаны с преимущественной потерей какого-либо из элементов.

Следует иметь в виду, что несмотря на неравномерность распределения порошков вдоль трубки фильтра, относительная интенсивность линий элементов в спектрах порошков, взятых с разных по высоте участков трубки, остается практически одинаковой и такой же, что и у порошков, снятых с зонта фильтра. Это указывает на постоянство соотношения элементов в порошках. Учитывая, что результаты спектрального анализа уловленных фильтром порошков основываются на измерении относительной интенсивности линий определяемых элементов и добавленных

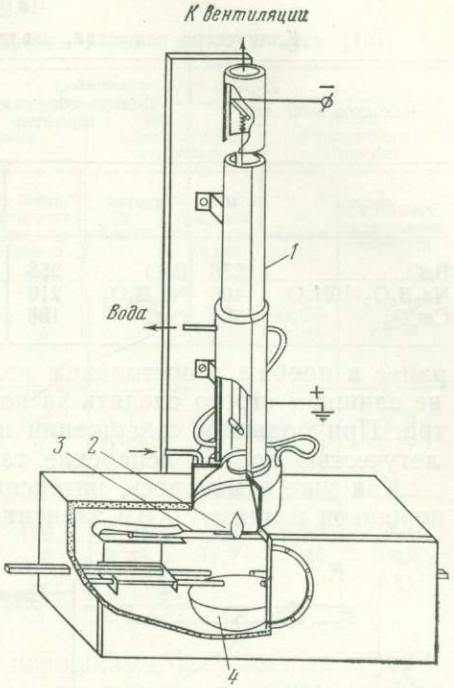


Рис. 168. Аппарат для испарения образцов в дуге и улавливания образующегося аэрозоля [151].

1 — электрофильтр; *2* — дуга; *3* — угольные электроды с испаряемым порошком; *4* — фарфоровая чашка

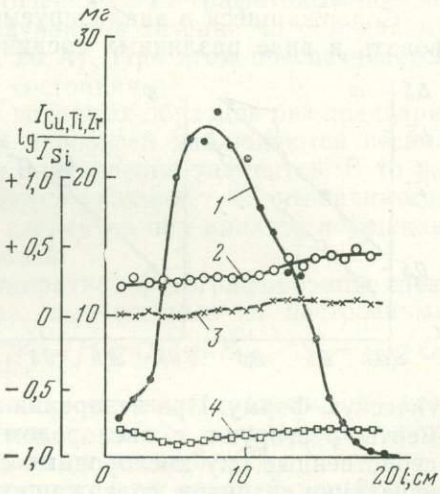


Рис. 169. Распределение порошка в трубке электрофильтра и зависимость относительной интенсивности линий элементов от высоты оседания аэрозолей на стенках фильтра [151].

1 — масса уловленного порошка. Соотношение интенсивностей линий в спектре порошков; *2* — Cu I 3274,0 и Si I 2987,6; *3* — Ti II 3088,0 и Si I 2987,6; *4* — Zr II 3273,0 и Si I 2987,6

Таблица 23

Количество вещества, извлеченного из электрофильтра [151]

Исходное вещество		Должно образоваться вещества			Собрано вещества					
					выпало из электродов		извлечено из фильтра		всего	
состав	мг	состав	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%
BaO	258	BaO	258	100	1,2	0,5	245,8	95,2	247	95,7
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	400	$Na_2B_4O_7$	210	100	1,1	0,5	205,4	97,6	206	98,1
$CaCO_3$	300	CaO	168	100	6,6	3,9	157,8	94,5	165	98,4

ранее к пробам в постоянном количестве элементов сравнения, можно не слишком строго следить за полнотой извлечения порошков из фильтра. При большом содержании в образцах элементов с весьма малой летучестью полное испарение таких образцов может быть затруднено.

Как уже отмечалось, интенсивность линий элементов при вдувании порошков в плазму дуги зависит от дисперсности порошков. После ис-

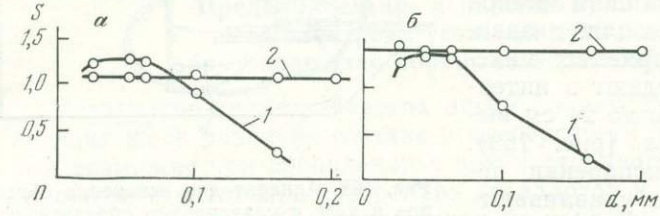


Рис. 170. Зависимость почернения S спектральных линий Fe I 3029,2 *(а)* и W I 2866,1 *(б)* от исходной дисперсности порошка гранита [151].

1 — без получения аэрозолей; *2* — после получения аэрозолей

парения порошкообразных веществ размеры частиц в образующихся из них аэрозолях более не зависят от дисперсности исходных порошков, и интенсивность линий элементов не связана с дисперсностью поступающих на анализ образцов (рис. 170).

Содержащиеся в анализируемом веществе элементы могут присутствовать в виде различных соединений или иметь различную минерало-

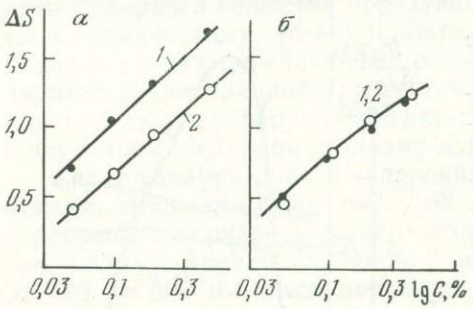


Рис. 171. Влияние изменения формы нахождения титана в граните, содержащем частицы TiO_2 *(1)* и $FeTiO_3$ *(2)* на почернение спектральной линии Ti II 3088,0 [151].

а — без получения аэрозолей, диаметр частиц 40 мкм; *б* — после получения аэрозолей

гическую форму. При испарении в дуге образцов входящие в состав элементы реагируют с кислородом воздуха и каждый из них образует свойственные ему кислородные соединения. Из табл. 24 видно, что при испарении гранитов, содержащих сульфид свинца (галенит) и карбонат цинка (смитсонит), а также силикатной горной породы, содержащей медь как в сульфидном ($CuFeS_2$ — халькопирит), так и окисном состоянии, сульфиды и карбонаты почти полностью превращаются в окислы. Наблюдаемое после испарения проб и улавливания аэрозолей совмещение графиков показано на рис. 171 для случая нахождения титана в виде двуокиси титана и ильменита ($FeTiO_3$).

Перед испарением из электродов порошки образцов и эталонов смешивают в зависимости от содержания определяемых элементов в соот-

Таблица 24

Изменение соединений элементов при испарении горных пород в дуге [151]

Состав образцов	Определяемый элемент	Соединения определяемых элементов	Содержание элемента, %					
			до испарения		после однократного испарения		после двухкратного испарения	
			в образце	от общего содержания элемента	в образце	от общего содержания элемента	в образце	от общего содержания элемента
Граниты с халькопиритом ($CuFeS_2$)	Cu	Сульфиды Окислы	1,74 1,06	62 38	0,16 2,62	5,8 94,2	0,05 2,81	1,8 98,2
Граниты с галенитом (PbS)	Pb	Сульфиды Окислы	0,68 Не обнаружено	100,0 0	0,11 0,57	16,2 83,8	0,06 0,66	3,3 91,7
Гранит со смитсонитом ($ZnCO_3$)	Zn	Карбонаты Окислы	0,51 Не обнаружено	100,0 0	0,04 0,44	8,3 91,7	0,03 0,46	6,1 93,9

ношении от 1 : 1 до 1 : 9 с буферными порошками, состоящими из 60% SiO_2, 20% BaO и 20% NaCl. Эталонные порошки в основном готовят смешиванием окислов породообразующих элементов. Определяемые элементы вводятся в эталонные порошки обычно в виде высокодисперсных порошков окисных соединений. Буферные порошки содержат постоянное количество окисных соединений элементов, играющих роль элементов сравнения.

Уловленные электрофильтром при испарении образцов и эталонов порошки аэрозолей смешивают в соотношении 1 : 1 с графитовым порошком; полученную смесь равномерно вдувают в течение 40 с в плазму дуги переменного тока (200 В, 50 Гц, 20 А). При этом обеспечивается распыление порошков до пылевидного состояния.

Из табл. 25 видно, что при анализе исходных образцов без предварительного их испарения и улавливания аэрозолей наблюдаются весьма значительные систематические ошибки определения элементов. В то же время использование критерия Стьюдента указывает на незначимость систематических ошибок определения элементов при анализе порошков, образующихся при улавливании аэрозолей.

Каждый раз осуществлялось десятикратное фотографирование спектров анализируемых проб и эталонов; вычисленные по построенным с помощью эталонов графикам $\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}} = f(\lg C)$ и $S_{опр} - S_{ф} = f(\lg C)$ значения содержания элементов в образцах являются средними из десяти определений элементов. Достигаемая в работе воспроизводимость (S_r, %) однократного определения элементов равна 6—9%.

Описанный способ устранения несоответствия анализируемых проб и эталонов по дисперсности и составу позволяет широко применять в анализе эталоны, изготовленные смешением разнообразных соединений элементов, а также различного рода порошкообразные стандартные образцы с хорошо известным содержанием элементов, отличающихся по составу и дисперсности от анализируемых образцов. Для экономии времени при анализе большого числа достаточно близких по составу и дисперсности образцов целесообразно предварительно определять содержание элементов в ряде образцов и использовать последние в даль-

Таблица 25

Систематические ошибки при прямом определении элементов в порошках руд и горных пород и в порошках, полученных после улавливания аэрозолей [151]

№ п/п	Анализируемые образцы	Элемент	Содержание элемента, %	Найдено элемента, %		Относительная систематическая ошибка определения, %		Аналитические линии, Å		Эталонные порошки		Буферный порошок	
				без получения аэрозоля	после получения аэрозоля	без получения аэрозоля	после получения аэрозоля	Определяемый элемент	Элемент—внутренний стандарт	Основа	Примешанное соединение определяемого элемента	Основа	Примешанное соединение элемента—внутреннего стандарта
1	Окисная железная руда	V	0,073	0,082	0,074	12	1	V I 2889,6	Co I 2886,4	Окись железа	V_2O_5	SiO_2—60%, BaO—20%, NaCl—20%	Co_3O_4
2	Кварц с халькопиритом	Cu	0,15	0,12	0,14	—20	—6	Cu I 2824,4	Фон	Маршаллит	CuO	То же	—
3	» »	Cu	0,28	0,26	0,28	—7	0	Cu I 2824,4	»	Смесь окислов породообразующих элементов	CuO	» »	Co_3O_4
4	Гранит с халькопиритом	Cu	0,05	0,041	0,049	—18	—2	Cu I 2824,4	»	То же	CuO	» »	Co_3O_4
5	Гранит с шеелитом	W	0,10	0,078	0,098	—22	—2	W I 2947,0	Co I 2995,1	»	WO_3	» »	Co_3O_4
6	Сульфидная руда	Bi	0,004	0,0046	0,0042	14	5	Bi I 3067,7	Sn I 3034,1	»	Bi_2O_3	» »	SnO_2
7	Сульфидная руда	Bi	0,34	0,40	0,35	18	3	Bi I 3067,7	Sn I 3034,1	»	Bi_2O_3	» »	SnO_2
8	» »	Zn	0,84	0,98	0,81	17	—4	Zn 3345,0	Фон	»	ZnO	» »	—
9	Гранит с галенитом	Pb	0,10	0,074	0,098	—26	—2	Pb I 2833,1	Co I 2886,4	»	PbO	» »	Co_3O_4
10	Гранит с GeO_2	Ge	0,005	0,003	0,005	—40	0	Ge I 2651,2	Bi I 2898,0	»	GeO_2	» »	Bi_2O_3
11	Гранит с касситеритом	Sn	0,10	0,057	0,096	—43	—4	Sn I 2840,0	Co I 2886,4	»	SnO_2	» »	Co_3O_4
12	Кварц с касситеритом	Sn	0,15	0,13	0,15	12	0	Sn I 2840,0	Co I 2886,4	»	SnO_2	» »	Co_3O_4
13	Силикатная руда с ниобиевыми минералами	Zr	0,074	0,040	0,072	—46	—3	Zr II 2722,6	Mo II 2816,1	»	ZrO_2	» »	MoO_3
14	Гранит с цирконом	Zr	0,50	0,43	0,50	—14	0	Zr II 2722,6	Mo II 2816,1	Гранит	ZrO_2	» »	MoO_3
15	Циркониевое стекло (сплав)	Zr	0,50	0,20	0,46	—60	—8	Zr II 2722,6	Mo II 2816,1	»	ZrO_2	Стекло	MoO_3
16	Силикатная руда с ниобиевыми минералами	Nb	0,077	0,059	0,077	—23	0	Nb II 2950,9	Mo II 2934,3	Смесь окислов породообразующих элементов	Nb_2O_5	SiO_2 60% BaO 20% NaCl 20%	MoO_3
17	Танталовое стекло (сплав)	Ta	0,50	0,19	0,50	—62	—0	Ta 2716,2	Mo II 2816,1	Стекло	Ta_2O_5	Стекло	MoO_3
18	Боксит	Ti	1,39	0,75	1,36	—46	—2	Ti 2956,1	Co I 2886,4	Смесь окислов породообразующих элементов	TiO_2	»	Co_3O_4

нейшем в качестве эталонов, применяя общепринятые методы спектрального анализа с вдуванием порошков в плазму дуги без предварительного получения порошков аэрозолей.

Введение поправок в результаты анализа при изменении распределения интенсивности излучения линий вдоль факела дуги

Изменение особенностей аналитического сигнала указывает на изменение условий получения спектра и может быть использовано для введения поправок в результаты анализа [339].

Смещение максимумов и перераспределение интенсивностей линий определяемых элементов в факеле дуги указывает на изменение скорости испарения элементов, зависящей от состава и размеров частиц во вдуваемых в дугу порошках. Наблюдаемое перераспределение интенсивности линий вдоль факела дуги можно использовать для внесения поправок в величину интенсивности линий спектра образцов, отличающихся от эталонных порошков составом и дисперсностью частиц [230].

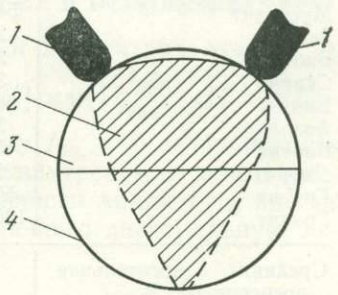


Рис. 172. Диафрагма, укрепляемая перед щелью спектрографа [230].

1 — электроды; *2* — изображение факела дуги; *3* и *4* — верхняя и нижняя части диафрагмы

Можно отдельно измерять интенсивности линий I_1 и I_2 излучаемых верхней (1) и нижней (2) половинами факела дуги и вместо общепринятых графиков зависимости $\lg I = a + b \lg C$ строить графики в виде $\lg I_\Sigma \cdot \frac{I_2}{I_1} = a + b \lg C$, где $I_\Sigma = I_1 + I_2$ играет роль поправочного коэффициента.

Для разделения спектров верхнего и нижнего участков факела дуги ее изображение получают на промежуточной диафрагме трехлинзовой осветительной системы, перед которой помещают шторку, поочередно перекрывающую излучение верхней и нижней частей разряда (рис. 172). Вторая шторка укрепляется перед щелью спектрографа и синхронно с первой поочередно закрывает и открывает расположенные рядом отверстия гартмановской диафрагмы.

Такой способ корректировки интенсивностей линий резко снижает, например, зависимость интенсивностей линий бария от размеров вдуваемых в плазму частиц барита (табл. 26). Об эффективности внесения поправок в интенсивности линий свидетельствуют также приведенные

Таблица 26

Коррекция сигнала для смесей, содержащих 0,85% бария при различной крупности частиц барита $BaSO_4$ [230]

Измерялась интенсивность спектральной линии Ba 4554,0 Å

Средний диаметр частиц, мм	Величина сигнала I_1+I_2	$\frac{I_2}{I_1}$	Аналитический параметр $\lg\left[(I_1+I_2)\frac{I_2}{I_1}\right]$
0,01	823,6	0,30	2,38
0,03	464,3	0,51	2,37
0,045	486,1	0,81	2,60
0,05	225,0	1,08	2,39
0,10	229,7	1,32	2,48
0,125	239,3	1,34	2,50

Таблица 27

Сопоставление результатов анализа при определении олова, свинца и цинка (10^{-4}%) в горных породах и минералах [230]

Порода, минерал	Sn			Pb			Zn		
	C	C_1	C_2	C	C_1	C_2	C	C_1	C_2
Диопсид	4,4	4,6	4,5	8,2	12,0	8,2	23,0	37,8	27,5
Диорит	5,0	6,0	5,1	20,0	21,5	20,8	54,0	89,0	56,0
Гранат	13,2	12,6	12,6	32,0	31,0	28,2	65,0	85,0	66,0
Пироксен	6,3	5,4	5,9	5,0	8,9	6,3	55,0	62,0	50,0
Альбит	11,0	12,5	11,5	230,0	240,0	222,0	270,0	308,0	255,0
Габбро-диорит	3,7	4,9	3,6	18,0	11,3	13,0	129,0	135,0	125,0
Трапп	3,5	5,3	3,7	5,8	4,3	5,5	150,0	169,0	155,5
Диорит	6,0	6,7	6,0	20,0	22,0	21,4	122,0	132,0	119,0
Мусковит	54,0	78,0	55,0	110,0	115,0	112,0	85,0	74,0	73,0
Агат	2,3	1,6	2,0	3,4	4,5	3,1	—	—	—
Биотит	2,9	4,3	3,6	4,8	6,8	6,0	354,0	270,0	300,0
Скарн	3,5	3,4	3,7	7,1	10,0	9,1	—	—	—
Биотит	66,0	76,0	45,6	6,3	8,7	7,2	580,0	690,0	675,0
Базальт	3,0	3,4	3,1	5,5	7,2	5,6	—	—	—
Биотит	45,0	79,0	49,0	10,0	20,0	14,8	—	—	—
Диорит	25,7	19,5	22,0	25,1	28,5	26,5	46,8	37,0	47,4
Гранит	50,0	42,6	55,5	11,0	12,3	11,5	—	—	—
Гранит	130,0	113,5	127,5	52,5	58,3	53,7	29,0	38,5	29,4
Средняя относительная погрешность, %		23,8	8,1		29,8	12,2		25,0	9,4

Примечание. C — содержание установлено другими методами анализа; C_1 — найдено без поправки; C_2 — определено с поправкой. Использовались аналитические линии Sn 3175 Å, Pb 2833 Å и Zn 3345 Å.

в табл. 27 результаты определения олова, свинца и цинка в разнообразных по составу силикатных горных породах и минералах. Введение поправок позволяет снижать систематические ошибки при определении элементов в различных геологических пробах с помощью одного комплекта эталонов. Как и в обычных способах анализа с вдуванием порошков в дугу, рекомендуется принимать меры к стабилизации температуры и концентрации в ней электронов, добавляя буферные порошки к анализируемым образцам.

Описанный способ корректировки интенсивностей линий с получением лишь спектров верхней и нижней частей факела дуги наиболее легко осуществим в практике спектрального анализа. Несомненно актуальным является дальнейшее улучшение способов корректировки интенсивностей линий, основанных на более дробном делении изображения факела дуги и прямом фотоэлектрическом измерении интенсивностей линий во многих участках дуги. Для ускорения вычисления результатов анализа следует использовать компьютеры.

Из всего сказанного следует, что при вдувании порошков в дугу необходимо соблюдать следующие условия анализа: 1) принимать рассмотренные в этой главе меры к тому, чтобы анализируемые порошки и порошки эталонов были близки по общему составу и особенно по составу и размерам частиц минералов, содержащих определяемые элементы; 2) добавлять к порошкам проб и эталонов буферные вещества, стабилизирующие состав плазмы дуги и ее температуру, а также концентрацию в ней электронов; 3) при использовании элементов-внутренних стандартов и определении примесей элементов по относительной интенсивности линий $I_{\text{опр}}/I_{\text{вн. ст}}$ необходимо стремиться к тому, чтобы элемент-внутренний стандарт входил в состав частиц, содержащих определяемые элементы; 4) осуществлять равномерное вдувание тонкоистертых порошков из аппаратов, обеспечивающих раздельное вхождение частиц

порошка в дугу и испарение частиц в изолированном состоянии; 5) использовать достаточно мощные разряды дуги, обеспечивающие полное испарение соединений определяемых элементов из частиц на одной и той же глубине их вхождения в плазму дуги; 6) учитывать распределение интенсивности линий определяемых элементов в факеле дуги для введения поправок на изменение условий испарения элементов из частиц порошков.

Однако применять при анализе порошков эталоны, не тождественные по составу и дисперсности пробам, следует с большой осторожностью: необходимо удостовериться, что при определении элементов не возникают систематические ошибки. Особенно внимательно следует проверять правильность определения малолетучих элементов, расположенных в конце рядов летучести.

4. ГРАДУИРОВОЧНЫЕ ГРАФИКИ, ИХ ПОСТРОЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

По данным измерения интенсивности линий в спектрах эталонных порошков строят графики в координатах $[I_{\text{опр}}; C]$ или $[\frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}}; C]$, где C — концентрация определяемого элемента; $I_{\text{опр}}$ и $I_{\text{вн. ст}}$ — интенсивность линий определяемого элемента и элемента-внутреннего стандарта. В первоначально найденные значения интенсивности линий $I_{\text{л+ф}}$ вносят поправки на интенсивность фона $I_{\text{ф}}$, подстилающего спектральную линию.

$$I_{\text{л}} = I_{\text{л+ф}} - I_{\text{ф}}.$$

Интенсивность фона каждый раз измеряют в свободном от других линий участке сплошного спектра возле аналитической линии на одном и том же расстоянии от нее. Более надежно измерять фон по обе стороны от линии определяемого элемента и находить среднее значение фона.

Графики $I_{\text{опр}} = f(C)$ или $\frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}} = f(C)$, построенные по исправленным значениям интенсивности, проходят через начало координат.

Определив значение $I_{\text{опр}}$ и $\frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}}$ для анализируемых проб и внеся поправку на интенсивность фона спектра, устанавливают по графикам содержание определяемых элементов в пробах.

При $b=1$ в выражениях $I_{\text{опр}} = aC^b$ и $\frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}} = a_1 C^b$ градуировочные графики прямолинейны и имеют наклон, определяемый коэффициентами a и a_1. Величина коэффициентов a и a_1 равна тангенсам углов наклона градуировочных графиков. Градуировочный график для случая прямой пропорциональности между интенсивностью аналитических линий и концентрацией элемента в пробе показан на рис. 173.

С возрастанием концентрации определяемого элемента наклон градуировочного графика при $b<1$ уменьшается, а при $b>1$ увеличивается и, как часто наблюдается в аналитической практике, градуировочные кривые изгибаются, что затрудняет их построение и требует применения большого числа эталонов. По этой причине предпочитают строить градуировочные графики в координатах $[\lg I_{\text{опр}}; \lg C]$ и $\left[\lg \frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}}; \lg C\right]$ прямолинейные при любом значении коэффициента b. В этом случае имеем

$$\lg I_{\text{опр}} = m + b \lg C, \qquad \text{(V,10)}$$

$$\lg \frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}} = m_1 + b \lg C. \qquad \text{(V,11)}$$

Из выражений (V,10) и (V,11) видно, что с изменением значения b меняется наклон градуировочного графика. При изменении коэффициентов m и m_1, обусловленном варьированием состава проб, наклон графиков не меняется, но они параллельно смещаются.

На рис. 174 показан типичный ход графиков при их построении в координатах $\left[\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}};\ \lg C\right]$.

Построение градуировочных графиков в этих координатах не устраняет опасности уменьшения наклона графиков в областях высоких содержаний элементов, когда появление большого количества атомов в плазме приводит к реабсорбции спектральных линий.

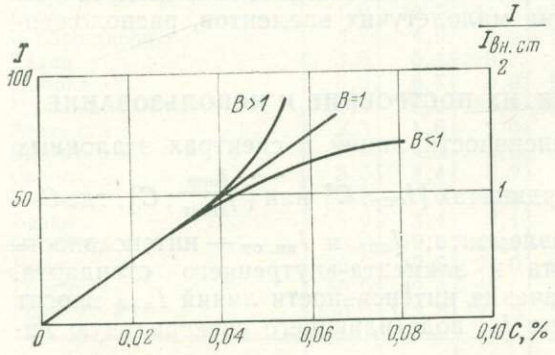


Рис. 173. Зависимость интенсивности линий от концентрации определяемого элемента в анализируемом веществе

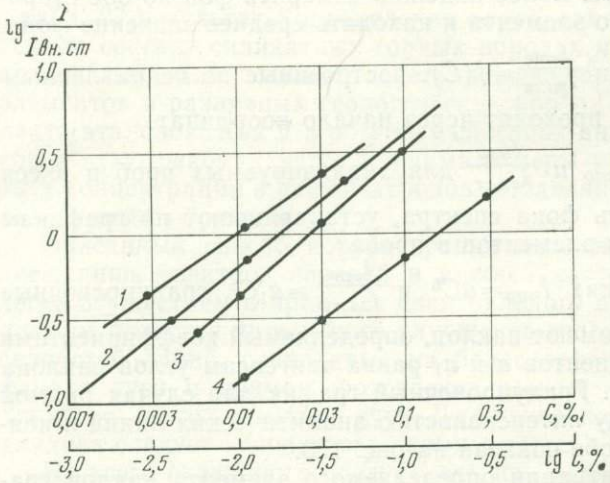


Рис. 174. Градуировочные графики для определения элементов, построенные в параметрах $\left[\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}};\ \lg C\right]$

1 — Be I 2348,6 — Ba II 2347,57; *2* — Sc II 4246,83 — La II 4269,49; *3* — Hf II 2622,74 — Ba II 2634,78; *4* — Hf II 2773,36 — Ba II 2771,36

Все сказанное о построении градуировочных графиков относится к случаю введения поправок на фон в интенсивность спектральных линий определяемых элементов. Без внесения указанных поправок на фон спектра градуировочные графики загибаются в областях малых концентраций элементов, в которых интенсивность линий мала и приближается к интенсивности фона.

При спектральном анализе минерального сырья в большинстве случаев спектр фотографируют и определяют почернение S спектральных линий с помощью микрофотометров. Зависимость почернения S от логарифма I интенсивности падающего на фотопластинку света при постоянном времени освещения приведена на рис. 175.

В области очень малых интенсивностей света, соответствующих участку кривой AB, почернение фотопластинки практически не зависит от интенсивности падающего на эмульсию света и обусловлено вуалью, образующейся при проявлении пластинки. Заметный прирост почернения фотопластинки происходит после достижения некоторой минимальной величины интенсивности света, называемой порогом чувствительности фотопластинки. С этого момента с повышением интенсивности света

сравнительно медленно усиливается почернение пластинки, отвечающее области недодержек фотопластинки (пологий участок кривой BC). Прямой участок между точками C и D, соответствующий наиболее равномерному и в то же время наибольшему приросту почернения, относится к нормальной области почернения фотопластинки. В пологом участке кривой DE, характеризующем область передержек, прирост почернения с увеличением интенсивности света замедляется. При слишком большой интенсивности падающего света можно наблюдать эффект соляризации, т. е. уменьшение величины S с усилением интенсивности света (область кривой EF).

Если во всем интервале определяемых концентраций элементов получается нормальное почернение аналитических линий и линий внут-

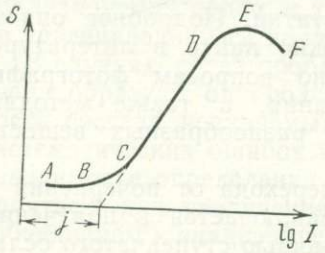


Рис. 175. Характеристическая кривая фотопластинки

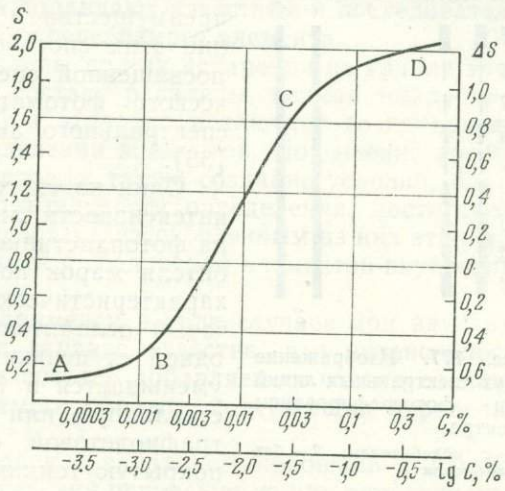


Рис. 176. Градуировочные графики для определения элементов, построенные в параметрах $[S_{опр};\ \lg C]$ и $[S_{опр} - S_{вн.\,ст.};\ \lg C]$

ренних стандартов, то градуировочные графики строят в координатах $[S_{опр};\ \lg C)$ или $[S_{опр}—S_{вн.\,ст};\ \lg C]$. При этом нет необходимости переходить от почернений к интенсивностям линий.

В области нормального почернения фотопластинки между почернением S линий и вызвавшей это почернение интенсивностью I линии существует следующая зависимость:

$$S = \gamma \lg I + \text{const}, \qquad \text{(V,12)}$$

где γ — фактор контрастности фотопластинки.

Из выражений (V,10), (V,11), (V,12) следует, что $S_{опр} = K + B \lg C$ и $S_{опр} — S_{вн.\,ст} = \Delta S = K_1 + B \lg C$, где K и K_1 — постоянные величины, а $B = b\gamma$.

На рис. 176 показан характерный прямолинейный ход градуировочных кривых зависимости $S = f(\lg C)$ и $\Delta S = f(\lg C)$ в области нормального почернения BC.

Эти графики в отличие от графиков $\lg I = f(\lg C)$ и $\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}} = f(\lg C)$ перестают быть прямолинейными, когда аналитические линии попадают в область недодержек фотопластинки АВ. При наличии фона аналогичный изгиб кривой будет наблюдаться и при нормальном почернении линий, если оно приближается к почернению фона.

При высокой концентрации определяемых элементов графики также непрямолинейны, так как почернение находится в областях передержек фотопластинок. При высоких концентрациях элемента в пробе на изгиб графика может дополнительно влиять реабсорбция, вызывающая уменьшение интенсивности линий.

Эти свойства градуировочных графиков особенно следует принимать во внимание при построении их в координатах $[S_{опр};\ \lg C]$ и $[S_{опр}—$

$-S_{\text{вн. ст}}$; $\lg C$], когда изменение состава анализируемых веществ сопровождается изменением фона спектра. В этом случае для повышения надежности определения элементов следует переходить от почернения линий и фона к их интенсивности, используя при этом характеристическую кривую фотопластинки.

В величину интенсивности линий спектра эталонов и анализируемых проб вносят поправки на интенсивность фона и вычисляют содержание определяемых элементов по градуировочным графикам, построенным в координатах $[I_{\text{опр}}\ C]$ или $\left[\lg \frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}};\ \lg C\right]$.

Для перехода от почернения линий на фотопластинке к интенсивности линий существует много способов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Подробное описание этих способов можно найти в литературе, посвященной специально вопросам фотографического фотометрирования, а также методам спектрального анализа разнообразных веществ [33].

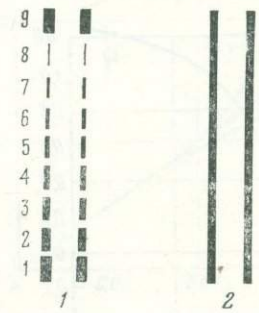


Рис. 177. Изображение двух спектральных линий при фотографировании спектра:
1 — с ослабителем; *2* — без ослабителя

Один из способов перехода от почернения к интенсивности линий заключается в получении на фотопластинке с помощью ступенчатого ослабителя марок почернения и построении по ним характеристической кривой пластинки. Ступенчатый ослабитель, в котором при переходе от одной ступеньки к другой интенсивность света уменьшается в 1,5—2 раза, представляет собой стеклянную или кварцевую (при работе с ультрафиолетовой областью спектра) пластинку, покрытую тонкими слоями платины.

Для получения марок почернения фотографируют один из спектров руды при укрепленном на щели спектрографа ослабителе в таких условиях, которые обеспечивают равномерное освещение щели спектрографа источником возбуждения спектра (рис. 177).

Построению характеристической кривой фотопластинки должно предшествовать определение почернения ступенек одной из линий спектра. Эта линия должна находиться в той же области спектра, в которой расположены линии определяемого элемента и внутреннего стандарта.

Для построения кривой по оси абсцисс откладывают логарифмы пропускной способности ступенек ослабителя, по оси ординат — соответствующие им почернения участков линии на спектрограмме. Для упрощения работы пропускную способность света наименее зачерненной ступеньки ослабителя принимают равной 100%. После построения характеристической кривой переход от почернения линий к логарифму их интенсивности не представляет особых затруднений.

В качестве марок почернения можно использовать также линии спектра элемента с надежно установленным соотношением интенсивностей линий. Обычно используются следующие линии спектра железа [33]:

Длина волны, Å	Относительная интенсивность линий
3153,2	1,10
3157,8	1,17
3157,0	1,30
3160,6	1,36
3205,3	1,60
3200,4	1,68
3222,0	2,05
3225,7	2,16

Для быстрого перехода от почернения линий к их интенсивности и одновременного внесения поправок на фон можно использовать расчетные доски или специальные электронные схемы [403]. При этом получаются не только значения свободных от фона интенсивностей линий, но и значения их отношения $\frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}}$.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ДОБАВОК

В методе добавок основой для изготовления эталонов служит сама анализируемая проба, к которой добавляют известные и последовательно увеличивающиеся количества определяемого элемента.

В случаях, когда проба и эталоны при их испарении из канала электрода образуют однородные по составу расплавы, полная тождественность состава испаряемых проб и эталонов исключает возникновение систематических ошибок в определении элементов. Повышение воспроизводимости определения элементов, а также создание условий, благоприятных для увеличения чувствительности определения, достигаются добавлением к анализируемым пробам и изготовленным из них эталонам соответствующих буферных веществ и соединений элементов-внутренних стандартов.

Метод добавок может быть применен в ряде случаев при вдувании тонко истертых порошков, если заранее известно, что интенсивность линий не зависит от различия в составе добавляемых частиц соединений элемента и частиц исследуемого образца, содержащих определяемый элемент.

При испарении проб и эталонов с вдуванием порошков в дуговой разряд полная тождественность условий испарения из них определяемых элементов достигается предварительным сплавлением или химической обработкой порошков проб и эталонов, изготовленных механическим примешиванием к пробе соединений определяемых элементов.

При работе по методу добавок берут три-четыре навески анализируемой пробы, содержащей $x\%$ определяемого элемента, и добавляют к ним определяемые элементы в концентрациях C_a, C_b, C_c и C_d. В первом эталоне концентрация определяемого элемента станет равной $(x+C_a)\%$, во втором $(x+C_b)\%$, в третьем $(x+C_c)\%$ и четвертом $(x+C_d)\%$.

Получают в строго идентичных условиях спектры анализируемой пробы и изготовленных из нее эталонов и измеряют интенсивности линий определяемого элемента и элемента-внутреннего стандарта. В значения интенсивностей линий вносят поправки на фон спектра и строят градуировочный график в параметрах $\left[\frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}}; C\right]$, где C — концентрация добавленного элемента.

По оси ординат при значении $C=O$ откладывают значение $\frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}}$ для анализируемой пробы, в которую не добавлен определяемый элемент. Содержание $x\%$ определяемого элемента в пробе находят экстраполированием градуировочного графика до пересечения его с осью абсцисс (рис. 178).

Простой способ определения содержания элемента методом его добавки к анализируемой пробе возможен при прямолинейном ходе графика, что наблюдается при значении $b=1$ в уравнении $I_{опр}=aC^b$. При изгибании графика экстраполяция его затруднительна, и определение содержания $x\%$ элемента в пробе малонадежно. В этом случае графики

строят в параметрах $\left[\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}};\ \lg C\right]$, так как ход такого графика прямолинеен в областях, в которых содержание добавленных к пробе элементов значительно превышает его содержание в пробе (рис. 179).

График всегда изгибается в тех областях, в которых содержание добавленного элемента соизмеримо с его содержанием в пробе. В об-

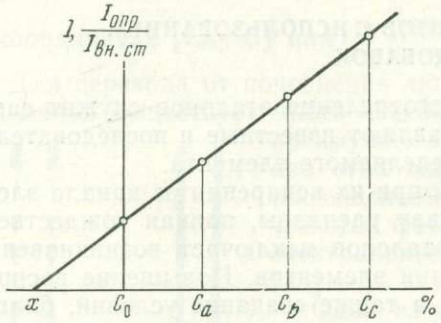
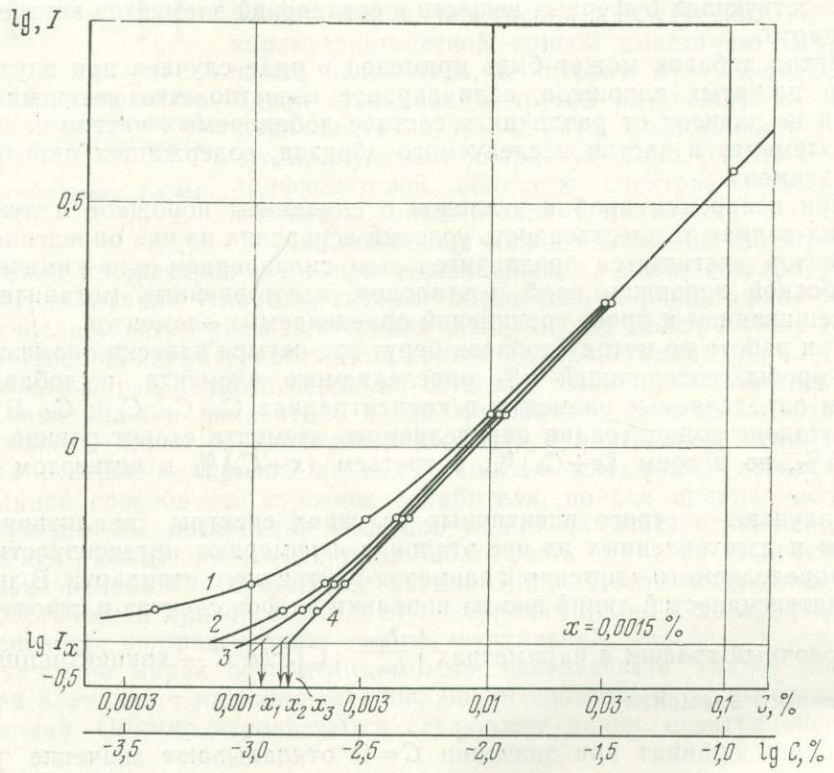


Рис. 178. График для определения элементов по методу добавок

Рис. 179. Кривые для определения элементов методом добавок при их построении в координатах $\left[\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}};\ \lg C\right]$



ластях графика, отвечающих областям, в которых содержание элемента в пробе значительно превышает содержание добавленного к пробе элемента, кривая идет параллельно оси абсцисс. Экстраполируют прямолинейный участок графика и по значениям $\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}}$ для пробы без добавления к ней элемента находят ориентировочное содержание в пробе определяемого элемента. Затем в рассчитанное ранее содержание элементов в эталонах вносят поправки на содержание элемента в пробе и вновь

строят градуировочные графики. Прямолинейный ход вновь построенного градуировочного графика на всем диапазоне охватываемых им концентраций свидетельствует о том, что содержание элемента в пробе определено правильно.

Обычно спрямление графиков не достигается с первого раза после внесения поправки на содержание определяемых элементов в пробе. После экстраполяции прямолинейного участка вновь полученного графика снова определяют более точно концентрацию элементов в пробе и опять вносят поправку на содержание элементов в эталонах. Такие построения градуировочных графиков, каждый раз сопровождаемые вычислением содержания определяемого элемента в пробе, повторяют до тех пор, пока графики не спрямятся, и найденное для пробы содержание элемента уложится на графике.

Так, в показанной на рис. 179 серии кривых *1—4* спрямление графика достигается после построения графиков с последовательным определением содержаний x_1, x_2 и x_3 элемента в пробе. При содержании x_3 график полностью спрямляется и это содержание элемента принимается за истинное.

Этот способ определения содержания элемента в пробе методом добавок не отличается высокой точностью. Окончательные данные о содержании элемента в пробе обычно основывают на многократном анализе каждой пробы и усреднении полученных результатов.

6. ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ, ПРАВИЛЬНОСТЬ И ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Спектральные методы исследования, как и другие аналитические методы, в первую очередь характеризуются воспроизводимостью и правильностью определения элементов, а также пределом их обнаружения*.

В случаях нормального гауссова распределения воспроизводимость метода можно характеризовать значением среднего квадратичного отклонения единичного определения (стандартной ошибкой метода)

$$s_n = \sqrt{\frac{\sum_1^n (C_i - \overline{C})^2}{n-1}}, \qquad \text{(V,13)}$$

где C_i — найденное значение концентрации при i-ом определении; n — число повторных анализов одной и той же пробы; $\overline{C} = \frac{\sum C_i}{n}$ — среднее арифметическое значение содержания определяемого элемента в пробе.

Для надежного вычисления s_n значение n должно быть более 20.

Иногда результаты спектрального анализа распределяются по так называемому логнормальному закону, при котором нормальному распределению отвечают логарифмы концентрации.

Если число измерений достаточно велико, то подвергнутая случайным колебаниям величина s_n стремится к некоторому значению σ, называемому статистическим пределом s_n,

$$\sigma = \lim_{n \to \infty} s_n.$$

* Изложение теории ошибок и способов использования методов математической статистики при определении воспроизводимости, правильности и чувствительности аналитических методов, применяемых при анализе минерального сырья, дано в ряде работ [1; 10; 11; 30; 42; 55; 126; 169; 179; 192; 201; 352; 329].

Квадрат этой величины является дисперсией измерений при нормальном распределении ошибок. Следует иметь в виду, что практически всегда имеют дело не с σ, а со значением s_n, которое тем ближе к σ, чем больше n.

В случае нормального распределения при достаточно большом значении n 66,7% повторных измерений концентрации в одной и той же пробе выполняются с ошибкой, не превышающей величину σ. Ошибки 95,7% повторных измерений не превышают значений 2σ и ошибки 99,7% меньше 3σ. Величину 3σ можно считать наибольшей ошибкой анализа. Появление результатов анализа, превышающих величину 3σ, практически связано не со случайной ошибкой, а с грубым промахом (ошибка экспозиции, взвешивания пробы, неисправность работы генератора источника света и т. д.).

В случае нормального закона распределения воспроизводимость среднего значения концентрации, вычисленная на основании n измерений, в $\sqrt{n}$ выше точности единичного определения.

$$\sigma_n = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \qquad (V,14)$$

При усреднении двух результатов анализа воспроизводимость определения повышается в 1,4 раза, а при усреднении четырех результатов — в 2 раза.

Необходимость существенного увеличения времени при выдаче усредненных значений содержания элементов в пробах создает предел, до которого можно повысить воспроизводимость определения элементов за счет повторения анализов одной пробы. Поэтому число повторных анализов обычно не превышает 3—4.

Определение величины ошибок σ на различных стадиях выполнения анализа весьма полезно, так как это создает возможность оценить, какой из этапов выполнения анализов в основном определяет значение суммарной ошибки и нуждается в усовершенствовании.

Следует различать значения относительных квадратичных ошибок, характеризующих воспроизводимость определения элементов при анализе одной партии проб за небольшой интервал времени, и значения σ, характеризующие воспроизводимость анализа проб за достаточно длительные интервалы времени. В последнем случае при анализе тех же проб значения σ больше, так как за длительные периоды времени на воспроизводимость определения элементов влияет медленное варьирование ряда трудноучитываемых факторов (изменение условий работы генераторов, свойств фотопластинок, состава и температуры проявителя, свойств фотоэлементов, используемых при фотоэлектрическом измерении интенсивностей линий, выполнение анализов другими аналитиками и пр.). При анализе проб переменного состава возникают также дополнительные ошибки, обусловленные случайными колебаниями состава проб.

В соответствии с законом сложения дисперсий имеет место выражение

$$\sigma_\Sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2, \qquad (V,15)$$

где σ_Σ — суммарная ошибка, наблюдаемая при исследовании проб переменного состава за длительный промежуток времени; σ_1 — ошибка, возникающая при анализе небольшой партии одних и тех же проб, за короткий промежуток времени; σ_2 — дополнительная временная ошибка, появляющаяся при анализе проб того же состава, но за больший интервал времени; σ_3 — ошибка, связанная с колебанием состава проб.

Значения σ_2 и σ_3 обычно превосходят значение σ_1 и в основном определяют величину суммарной ошибки σ_Σ, поэтому реально достигаемая в лабораториях точность определения не может быть охаракте-

ризована только величиной σ_1, вычисленной из повторных анализов одной небольшой партии проб за короткие промежутки времени.

Принято характеризовать воспроизводимость величиной относительного стандартного отклонения единичного результата

$$s_r = \frac{s_n}{\bar{C}}.$$

Для характеристики воспроизводимости определения элементов во многих случаях применяют также выраженное в процентах относительное стандартное отклонение $s_r\,(\%) = s_r \cdot 100$.

Результаты анализа не считаются количественными, если значения $s_r\,(\%)$ превышают 33%.

Значения относительного стандартного отклонения s_r и $s_r\,(\%)$ можно вычислить не только по результатам многократного повторного анализа одной пробы, но также по результатам повторных однократных анализов ряда проб, получаемых в течение длительного промежутка времени при контроле работы лаборатории. Для вычисления значения $s_r\,(\%)$ используют, например, формулу

$$s_r\,(\%) = 100\sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{2(n-1)}}, \qquad \text{(V,16)}$$

где

$$x_i = \frac{C_i}{C_i^1}; \qquad \bar{x} = \frac{\sum_1^n x_i}{n};$$

n — число проб, подвергшихся повторному анализу, и C_i и C_i^1 — найденные содержания при первом и втором определениях элементов в пробе.

В табл. 28 приведены ошибки спектрального и химического определения ниобия, германия и бериллия, полученные в производственных лабораториях различных организаций при анализе зашифрованных проб разнообразного состава в течение длительного срока [94; 95]. Ошибки рассчитывались для таких концентраций элементов, при которых ход графиков $\lg \frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}} = f(\lg C)$ и $\Delta s = f(\lg C)$ прямолинеен. При малых содержаниях элементов ошибки химического и спектрального анализа в большинстве случаев близки.

Хорошая воспроизводимость определения элементов не свидетельствует о правильности анализа, так как при выполнении его могут возникать повторяемые от анализа к анализу систематические ошибки. Эти ошибки выявляются при анализе проб другими, более надежными аналитическими методами или при анализе искусственно приготовленных проб с известным содержанием определяемых элементов, а также при анализе стандартных образцов, предназначенных для измерения химического состава минерального сырья*.

* Стандартные образцы состава (СОС) минерального сырья представляют собой природные образцы определенного состава, тщательно измельченные и усредненные, в которых путем многократных анализов с использованием наиболее достоверных методов анализа, выполненных в большом количестве лабораторий, определяется и аттестуется содержание ряда элементов. В создании стандартных образцов состава, входящих в государственный реестр мер состава, нередко принимают участие несколько стран. Так, например, применяются образцы СОС СЭВ, созданные странами СЭВ: гранит GM, базальт BM, глинистый сланец ТБ, полевошпатовый песок, ангидрид AN, углистый сланец TS, стекольный песок SpS, магнезит «Кошице», известняк KH, цинковая руда ZnU, железная руда З-Д, боксит BaH, каменная соль и др. Для контроля текущей аналитической работы используют контрольные образцы минерального сырья, создаваемые в каждой лаборатории самостоятельно, проанализированные в нескольких лабораториях, но не имеющие юридической силы государственных мер.

Таблица 28

Воспроизводимость спектрального и химического определения ниобия, германия и бериллия [95]

Элемент	Интервал концентрации, %	Способ определения	Состав пробы	s_{r_1}	s_{r_2}	s_{r_3}	s_{r_Σ}
			Спектральный анализ				
Nb	0,01—1	Испарение из канала электрода [94]	Смесь окислов элементов	8,6 12,0	12,3 18,9	13,6 Незначительна	20,0 22,0
			Силикатные руды	6,4 12,4	10,0 16,4	17,7 17,3	21,0 27,0
Ge	0,0005—0,3	Испарение из канала электрода в присутствии серы [241]	Окисная железная руда Зола углей	10,3 8,0 18,0 11,0	7,4 15,2 8,5	13,0 22,6 18,5 12,5	16,6 24,6 29,6 18,2
Be	0,001—0,2	Испарение из канала электрода [83]	Силикатные руды	4,2 6,8 5,1	8,0 12,0 11,8	4,8 Незначительна 16,6	10,4 13,7 20,3
			Химический анализ				
Nb	0,01—1	Фотоколориметрический	Смесь окислов элементов	9,7	Незначительна	13,2	16,0
			Силикатные руды	3,3	17,4	Незначительна	19,0
Ge	0,0005—0,3	Фотоколориметрический с фенилфлуороном	Зола углей	10,7 12,5 4,4 14,9	7,4 13,5 7,0 14,1	19,0 13,3 15,8 11,7	22,7 21,6 19,3 23,5
Be	0,003—0,3	Фотоколориметрический с берилоном	Силикатные руды	11,5 5,9	12,1 36,6 18,0	Незначительна » »	17,1 38,0 20,5

Основным источником возникновения систематических ошибок является несоответствие состава рабочих эталонов и проб при анализе веществ переменного состава. Необходимо знать, в какой мере возможные изменения общего состава поступающих на исследование образцов руд, минералов и горных пород могут завысить или занизить результаты анализа. Для этого к порошкам, содержащим известные количества определяемых элементов и близких по общему составу к анализируемым образцам, добавляют в достаточно большом количестве соединения тех элементов, которые могут появиться при изменении состава анализируемых проб. Затем порошки многократно анализируют и вычисляют среднее значение содержания определяемых элементов.

При достаточно большом числе повторных анализов расхождение между истинным содержанием определяемого элемента в пробе и найденным средним его содержанием следует считать систематической ошибкой, вызываемой появлением в пробах «влияющего» элемента.

Однако число повторных анализов каждой пробы обычно не превышает 9—15. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо установить, является ли расхождение между истинным и найденным средним содержанием элемента действительно систематической ошибкой или эти расхождения являются следствием недостаточно высокой точ-

ности определения элементов. Это устанавливается с помощью критерия Стьюдента

$$\frac{|\bar{C}-C|}{\frac{\sigma}{\sqrt{n}}}=t_n, \qquad (V,17)$$

где $\bar{C}$ — среднее значение найденной концентрации элемента из n повторных определений; C — истинное содержание элемента в пробе. Найденное значение $t_{эксп}$ сопоставляется со значением t_n при заданной доверительной вероятности (табл. 29).

Таблица 29

Значения t для доверительной вероятности 0,95 (критерий Стьюдента)

Число повторных анализов	t	Число повторных анализов	t
2	12,7	10	2,3
3	4,3	11	2,2
4	3,2	12	2,2
5	2,8	13	2,2
6	2,6	14	2,2
7	2,4	15	2,1
8	2,4	16	2,1
9	2,3		

Найденное при расчете значение $t_{эксп}$ не должно превышать табличного значения t. Если $t_{эксп} \leqslant t_{0,95}$, то наблюдаемое расхождение не является систематической ошибкой и вызвано недостаточно высокой воспроизводимостью определения элемента. Например, при девяти повторных анализах пробы, содержащей 0,050% марганца, после добавления к пробе «влияющего» элемента было найдено среднее содержание марганца 0,054%. Значение σ оказалось равным 0,007% и $t_{эксп}=1,7$.

Из табл. 29 видно, что при девяти повторных анализах пробы $t_{0,95}$ равно 2,3. Полученное значение $t_{эксп}$ меньше 2,3 и нет основания считать, что наблюдаемые расхождения между истинным содержанием и средним из девяти его определений обусловлены систематической ошибкой, вызванной появлением в пробе постороннего элемента. Если систематические ошибки возникают при появлении в пробах посторонних элементов, следует принимать меры к устранению их влияния на результаты анализа.

В тех случаях, когда устранить влияние посторонних элементов невозможно, в каждой из исследуемых проб надо установить, присутствуют ли в ней посторонние элементы в таких концентрациях, в которых они могут исказить результаты анализа. Это определяется по появлению в спектрах анализируемых проб «контрольных» линий мешающих определению элементов и по сопоставлению хотя бы на глаз почернения этих линий и линий других элементов, присутствующих в постоянном количестве в анализируемой пробе. Предварительно опытным путем устанавливают, при какой минимальной концентрации мешающего определению элемента почернения указанных пар линий равны. Бракуются результаты анализа проб, для спектра которых это равенство не соблюдается вследствие более высокого значения почернения линий мешающего элемента.

Механически примешивать к эталонным порошкам соединения элементов, чтобы выяснить их влияние на результаты анализа, можно в тех случаях, когда по ходу анализа пробы испаряются из канала

угольного электрода; из эталонных порошков, обычно представляющих механическую смесь соединений элементов, образуются однородные расплавы, не отличающиеся от расплавов, получаемых при испарении поступивших на исследование минеральных проб. При вдувании порошков в дугу этот способ можно применять, если по ходу анализа пробы и эталоны подвергаются предварительной химической обработке, при которой достигается идентичность состава и размеров частиц эталонов и проб.

Между значениями стандартного отклонения s_r (%) и определяемой концентрацией C обычно существует зависимость, показанная на рис. 180. Значения s_r (%), медленно изменяющиеся в широком интервале достаточно высоких концентраций определяемого элемента, быстро возрастают при малых концентрациях определяемого элемента. Необ-

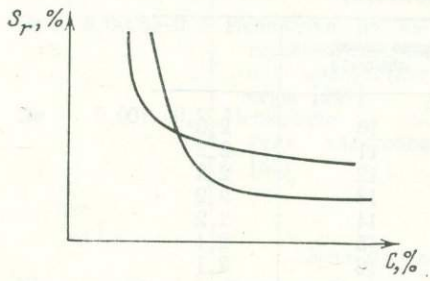


Рис. 180. Зависимость относительного стандартного отклонения s_r (%) от концентрации определяемого элемента при использовании двух аналитических методов

ходимо напомнить, что под количественным определением обычно подразумеваются такие определения, при которых значения s_r (%) не превышают 33%.

С повышением воспроизводимости определения малых содержаний элементов возрастает чувствительность их количественного определения. Более высокая воспроизводимость определения при достаточно большом содержании элемента в пробах не обязательно свидетельствует о более высокой чувствительности метода.

При предельно малом содержании элемента величина ошибок их определения часто обусловливается ошибками измерения интенсивности линий [100]. При определении предельно малых содержаний элементов необходимо уделять специальное внимание повышению воспроизводимости измерения интенсивностей линий и фона спектра.

Величина полных суммарных ошибок (относительные стандартные отклонения) s_r (%) при испарении руд и минералов из канала электрода как при фотографических, так и при фотоэлектрических способах регистрации спектров часто достигает 20—25% и редко 5—10%. Это обусловлено тем, что ошибки при не слишком малых содержаниях элементов определяются не недостаточно точным измерением интенсивности линий, а нестабильностью дугового источника возбуждения спектра и испарения в нем анализируемого вещества. Переход от спектрографов к квантометрам обычно не сопровождается увеличением воспроизводимости анализа [107; 106]. Реализация свойственной квантометру высокой воспроизводимости измерения интенсивности линий и, следовательно, повышение воспроизводимости определения элементов возможны при усовершенствовании источника возбуждения спектра и улучшении условий испарения в нем исследуемых веществ.

При спектрографическом и квантометрическом анализе руд и минералов с вдуванием порошков в дугу ошибки определения s_r (%) не слишком малых содержаний элементов в лучшем случае укладываются в интервал 3,0—6,5%. При определении породообразующих элементов спектральные методы анализа, как правило, не уступают по воспроизводимости химическим или даже превосходят их при определении же-

леза, кальция, марганца и титана в концентрациях $\leqslant$5—10% и уступают химическим при определении кремния и отчасти алюминия, содержание которых в горных породах особенно высоко.

К аналогичным выводам пришел М. Рубо [383] при квантометрическом анализе гранитов методом брикетирования и методом с введением проб на бумажных полосах в искровой разряд [317]. Наиболее точные результаты определения элементов в рудах и минералах, по-видимому, получаются при использовании стабильных искровых разрядов с применением нижних электродов, спрессованных из смеси графита и порошка анализируемой пробы. При этом систематические ошибки, вызываемые различием в составе проб, обычно устраняются предварительным сплавлением пробы с тетраборатом лития и карбонатом стронция. При этом ошибки определения s_r (%) для различных элементов при фотоэлектрических способах измерения интенсивностей линий укладываются в интервал от 1,2% (кремний) до 10,0% (никель) [316].

Под пределом обнаружения элементов понимают минимальное содержание определяемого элемента в процентах или абсолютных величинах, которое еще может быть определено с допустимым уровнем надежности, т. е. с допустимой вероятностью обнаружения или пропуска. Практически результат определения может считаться вполне надежным, если при многократном анализе одной и той же пробы в 99,7% измерений обнаруживается определяемый элемент.

Пусть $I_л$ — интенсивность аналитической линии, $I_ф$ — интенсивность оптического фона под линией. Аналитическая линия, а следовательно, и определяемый элемент считаются обнаруженными с вероятностью 0,997, если разность $I_{л+ф}-I_ф \geqslant 3\sigma$, где σ — ошибка измерения этой разности; σ характеризует шум, препятствующий правильному измерению сигнала аналитической линии. Такой критерий обнаружения элементов называется трехсигмовым критерием [352]. Для трехсигмового критерия с доверительной вероятностью 0,997 вероятность пропуска элементов равна 0,003.

7. СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ПРАВИЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРЕДЕЛА ИХ ОБНАРУЖЕНИЯ

Формулу для определения предела обнаружения можно представить следующим образом:

$$\frac{I_{л+ф}-I_ф}{\sigma} \geqslant 3.$$

Из этой формулы следует, что для увеличения чувствительности анализа необходимо увеличивать отношение сигнала аналитической линии к шуму [91; 187; 293; 352]. Увеличения отношения сигнала к шуму можно достигнуть как путем увеличения интенсивности линий, так и путем уменьшения шума на различных этапах анализа. В частном случае, когда чувствительность анализа лимитируется в основном флуктуациями оптического фона и когда $\frac{\sigma}{I_ф} = \text{const}$, предел обнаружения зависит от отношения величины интенсивности аналитической линии к интенсивности оптического фона спектра

$$\frac{I_{л+ф}-I_ф}{I_ф}.$$

При этом повышение разрешающей способности спектрального прибора приводит к возрастанию соотношения интенсивностей линий и фона и, следовательно, к повышению предела обнаружения элементов (табл. 30). Однако с увеличением разрешающей способности уменьшается обратная линейная дисперсия аппарата, что сокращает фотографи-

Таблица 30

Зависимость относительной интенсивности линий и фона и предела обнаружения элементов от разрешающей способности монохроматоров и спектрографов [136]

Типы монохроматоров и спектрографов	Разрешающая способность		Обратная линейная дисперсия, Å/мм	Источник возбуждения спектра				
				Пламя			Дуга	
	оптики по Релею	реальная		$\frac{I_л}{I_ф}$	предел обнаружения в растворе, мкг/мл		$\frac{I_л}{I_ф}$	предел обнаружения, %
					Ca 4227 Å	Yb3988 Å		Pd 3421 Å
СФ-4	—	—	100	—	0,3	1,0	—	—
УМ-2	13000	700	49	2,1	0,1	0,5	—	—
ИСП-51 с ФЭП-1	50000	7000	19	13	0,01	0,1	—	—
Монохроматор по Фасти с дифракционной решеткой 1200 штр/мм	96000	10000	8	28	0,005	0,05	—	—
ИСП-28	—	—	21	—	—	—	4,6	0,0005
ДФС-13	144000	—	2	—	—	—	31	<0,0001

руемые интервалы спектра и затрудняет одновременное использование линий, расположенных в различных участках спектра. После достижения некоторого критического значения разрешающей способности прибора дальнейшее ее увеличение не сопровождается увеличением относительной интенсивности линий и фона и не обеспечивает повышения предела обнаружения элементов [9; 57].

Необходимый в аналитической практике предел обнаружения элементов, например, достигается при фотографировании спектров первого и второго порядков на спектрографе ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм. Получаемая при этом обратная линейная дисперсия 2 и 1 Å/мм обеспечивает достаточно надежное разделение линий элементов.

В табл. 31 приведены найденные С. К. Калининым содержания элементов, при которых их интенсивные линии появляются в спектре в достаточно благоприятных условиях его возбуждения при испарении пробы из канала угольного электрода. Применение спектрографа ДФС-13 с дисперсией 2Å/мм вместо ИСП-28 обычно сопровождается повышением в 3—10 раз предела обнаружения элементов. Повышение предела обнаружения элементов, расположенных в начале и середине ряда летучести, на один-два порядка обычно наблюдается при вдувании порошков в угольную дугу (табл. 32).

На рис. 181 для испарения порошков руд и минералов из канала угольного электрода и вдувания порошков в дугу приведены минимальные концентрации элементов, при которых, по нашим наблюдениям, ошибки их количественного определения s_r (%) не превышают 25—30%.

Для того чтобы при одновременном определении хорошо летучих и малолетучих элементов увеличить чувствительность определения последних, рекомендуется вдувать порошки в дугу, образованную между горизонтально расположенными угольными электродами с высверленными каналами [114]. Каналы заполняют анализируемыми порошками, которые во время горения дуги, вследствие преимущественного испарения летучих элементов, обогащаются малолетучими элементами. После прекращения вдувания порошков и передвижения кассеты продолжают фотографировать спектр дуги до полного испарения этих элементов из каналов электродов.

Вдувание порошков в дуговой разряд позволяет значительно повысить предел обнаружения при условии, что элемент входит в состав минералов, включения которых присутствуют в анализируемых образцах. При истирании их образуются порошки, в которых частицы минерала, содержащие определяемый элемент, механически смешаны с частицами пустой породы. Поскольку при вдувании порошков в облако дуги каждая частица входит в плазму разряда отдельно и испаряется самостоятельно, зерна минералов-носителей элементов можно считать по вспыш-

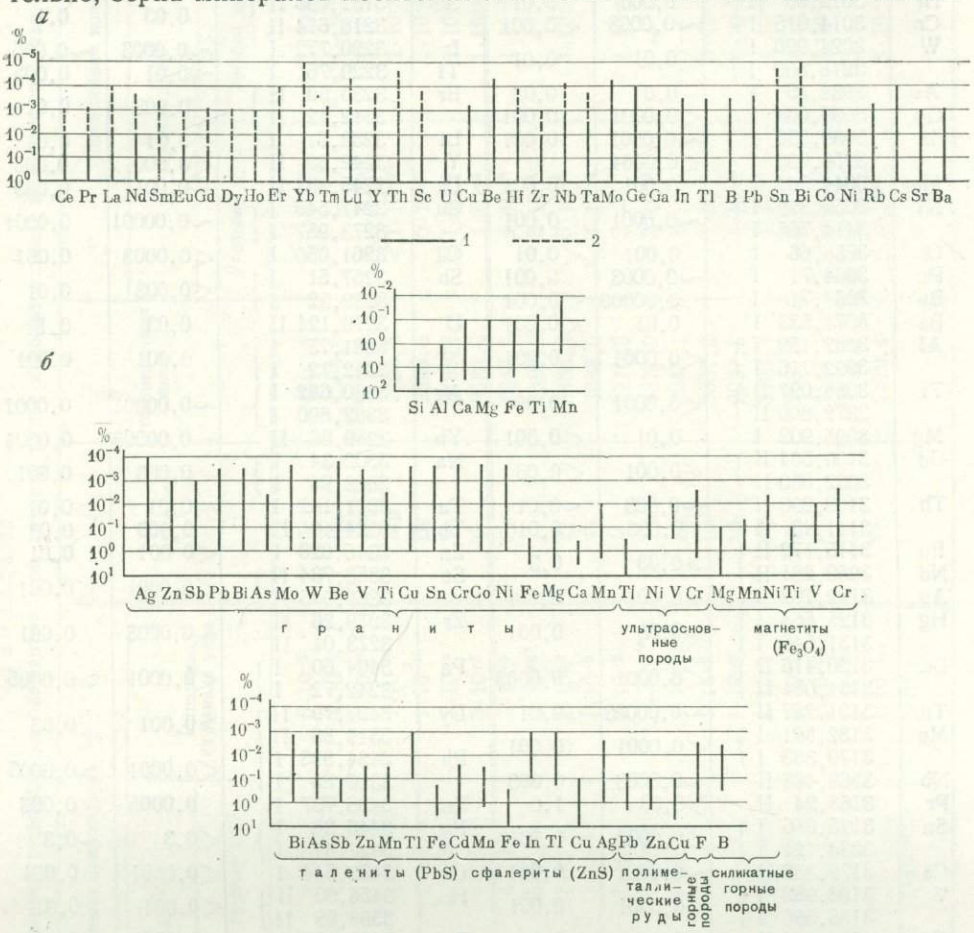


Рис. 181. Предельное количественное определение элементов при испарении порошков из канала угольного электрода *(а)* и вдувании порошков в плазму дуги *(б)*.
1 — прямое определение; *2* — определение с предварительным химическим обогащением

кам спектральных линий в момент вхождения каждой частицы минерала в разряд [164; 224; 231; 275].

В дальнейшем, если известно содержание элемента в минерале, плотность минерала и средние размеры его частиц, легко определить концентрацию C элемента в анализируемом порошке по формуле

$$C = C_1 \frac{d\overline{a}^3 N}{\alpha P},$$

где C_1 — концентрация элемента в минерале; $\overline{a}$ — средний диаметр частиц минерала в порошке; d — плотность минерала; N — число зерен, зарегистрированное по вспышкам спектральных линий; α — коэффициент, учитывающий соотношение между частицами, входящими в раз-

Таблица 31

Чувствительные линии элементов для области 3000—3500 Å [139]

Элемент	Аналитическая линия, Å	Предел обнаружения: Спектрограф ДФС-13	Предел обнаружения: Спектрограф ИСП-28	Элемент	Аналитическая линия, Å	Предел обнаружения: Спектрограф ДФС-13	Предел обнаружения: Спектрограф ИСП-28
Hf	3012,90 II	0,003	0,01	Sm	3152,095 II 3218,614 II	0,03	0,1
Cr	3014,915 I	~0,0003	<0,001				
W	3024,920 I 3215,560 I	<0,01	0,01	Ir	3220,772 I	~0,0003	~0,005
				Tl	3229,75 I	~0,01	0,005
As	3032,85 I	0,01	0,03	Er	3230,59 II 3312,42 II	0,003	0,01
Ge	3039,064 I	<0,0001	0,001				
In	3039,356 I	~0,0001	0,001	Li	3232,61 I	<0,01	0,01
	3256,090 I	<0,0001		Y	3242,30 II	<0,0001	0,003
Mn	3044,567 I	0,001	<0,001	La	3245,13 II	~0,001	0,003
Ni	3050,819 I 3414,765 I	~0,0001	0,001	Cu	3247,540 I 3273,957 I	~0,00001	0,0001
Os	3058,66 I	0,001	<0,01	Cd	3261,050 I	<0,0003	0,001
Pt	3064,71 I	~0,0003	0,001	Sb	3267,51 I 3232,52 I	<0,003	0,01
Bi	3067,71 I	0,00003	<0,001				
Ba	3071,583 I	0,01	<0,001	U	3270,124 II	0,03	0,1
Al	3082,159 I 3092,716 I	<0,0001	0,001	Lu	3281,75 I 3312,12 I	0,001	0,001
Ti	3088,027 II 3372,800 II	<0,0001	0,001	Ag	3280,682 I 3382,890 I	~0,00001	0,0001
Mg	3096,902 I	0,01	<0,001	Yb	3289,36 II	~0,00003	0,0001
Gd	3100,504 II 3032,850 II	<0,001	<0,03	Na	3302,34 I 3302,94 I	0,003	0,001
Th	3108,298 I	~0,003	~0,01	Ta	3311,162 I	~0,01	>0,01
	3111,43 I	0,003	0,01	Tb	3324,40 II	0,003	0,03
Eu	3115,172 II	⩾0,03	0,3	Zn	3345,020 I	<0 001	0,01
Nd	3259,231 II			Sc	3353,734 II 3368,946 II	<0,0001	<0,001
Au	3122,782 I	⩾0,001	0,001				
Hg	3125,668 I 3131,546 I	~0,03	0,001	Zr	3279,26 II 3273,04 II	~0,0003	0,001
Be	3130,416 II 3131,064 II	<0,0001	<0,0003	Pd	3404,60 I 3242,72 I	<0,0001	⩾0,0005
Tm	3131,257 II	~0,00003	⩽0,01	Dy	3407,79 II 3319,88 II	⩾0,001	0,03
Mo	3132,591 I 3170,333 I	<0,0001	0,001	Rh	3434,893 I 3396,85 I	<0,0001	⩾0,0005
Nb	3163,403 II	~0,0003	0,003				
Pr	3168,24 II	>0,03	1,0	Ru	3436,737 I	0,0005	0,003
Sn	3175,046 I 3034,121 I	<0,0001	0,001	K	3446,38 I 3447,41 I	<0,3	~0,3
Ca	3179,332 II	~0,003	0,001	Co	3453,514 I	<0,0001	0,001
V	3183,982 I 3185,396 I	<0,0001	0,001	Ho	3456,00 II 3398,98 II	<0,001	0,01
Ce	3201,714 II	⩽0,01	0,1	Re	3460,465 I	0,0001	<0,001
				Sr	3464,457 II	<0,003	<0,001

ряд и проходящими мимо плазмы дуги; P — масса введенного в дугу порошка.

Вспышки регистрируют с помощью фотоумножителя, установленного перед выходной щелью спектрального аппарата и соединенного с пересчетным устройством. Использование сцинтилляционного метода регистрации частиц требует предварительного тщательного изучения анализируемых порошков и распределения элементов между частицами порошка. Это возможно, например, при исследовании процессов обогащения руд и особенно при определении содержания олова, вольфрама, золота, тантала, ниобия и других элементов, образующих собственные минералы. Измерение интенсивности импульсов может дать ценные сведения о гранулометрическом составе порошков, если состав частиц-носителей элементов постоянен и предварительно опытным путем установлена зависимость импульсов от размеров частиц.

Таблица 32

Пределы количественного определения элементов при анализе руд с использованием воздушного дутья

Элемент	Аналитическая линия, Å	Определяемая концентрация, %			Элемент	Аналитическая линия, Å	Определяемая концентрация, %		
		Воздушное дутье		Испарение из канала угля			Воздушное дутье		Испарение из канала угля
		Угольная дуга	Медная дуга				Угольная дуга	Медная дуга	
Hg	2536,5	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	Sr	4607,3	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
As	2349,8	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Ba	4554,0	—	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Tl	2767,9	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Mg	2795,5	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Tl	3775,7	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Mn	2794,8	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Sb	2598,1	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Be	2348,6	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Mo	3132,6	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	V	3185,4	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Pb	2833,1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	V	3184,0	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Cd	3261,1	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Cr	2843,2	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Bi	3067,7	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Zr	3392,0	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$3 \cdot 10^{-3}$
W	2944,4	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Zr	3438,2	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Sn	3175,0	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Ti	3088,0	$< 4 \cdot 10^{-3}$	—	$3 \cdot 10^{-3}$
Zn	3345,0	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Y	3710,3	—	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
B	2497,7	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	—	Y	4374,9	$3 \cdot 10^{-3}$	—	$3 \cdot 10^{-3}$
Ge	2651,2	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	La	3245,1	$1 \cdot 10^{-2}$	—	$3 \cdot 10^{-2}$
In	3256,1	$< 1 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	La	3337,5	$1 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Cu	3274,0	$< 1 \cdot 10^{-4}$	—	$< 1 \cdot 10^{-3}$	Nb	2927,8	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Fe	3020,6	$5 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Nb	3163,4	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	—
Co	3453,5	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Ta	2685,1	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Ni	3414,8	$< 5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	U	2865,7	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Ag	3280,7	$\ll 1 \cdot 10^{-4}$	—	$< 1 \cdot 10^{-3}$	U	4090,1	—	$3 \cdot 10^{-3}$	—
Ca	3179,3	$1 \cdot 10^{-2}$	—	$1 \cdot 10^{-1}$	Th	2870,4	$0{,}8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Ca	3158,9	—	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$					

В ряде случаев с применением сцинтилляционного метода удается повысить до двух порядков предел количественного определения элементов.

При испарении из канала электрода порошков чувствительность, воспроизводимость и правильность определения в ряде случаев повышаются при обдувании дуги воздухом, инертными газами или смесью последних с кислородом [310; 311; 398]. Газ, поступающий в камеру, в которой заключена дуга (рис. 182), поднимается вверх, вращаясь вокруг дуги, что способствует стабилизации ее положения.

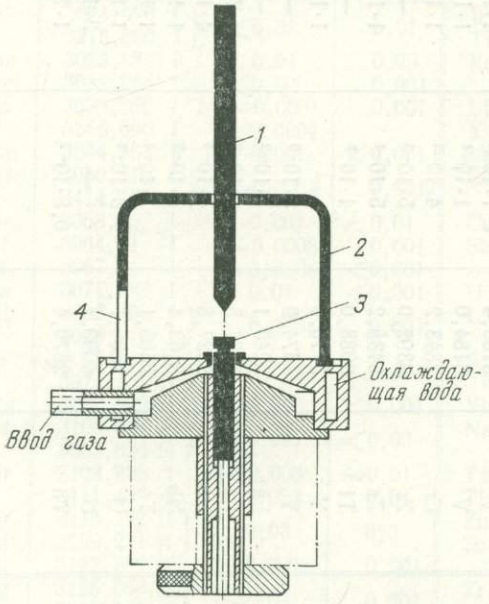


Рис. 182. Обдуваемая дуга Стелвуда [398].
1 — верхний электрод; *2* — камера; *3* — нижний электрод; *4* — окно

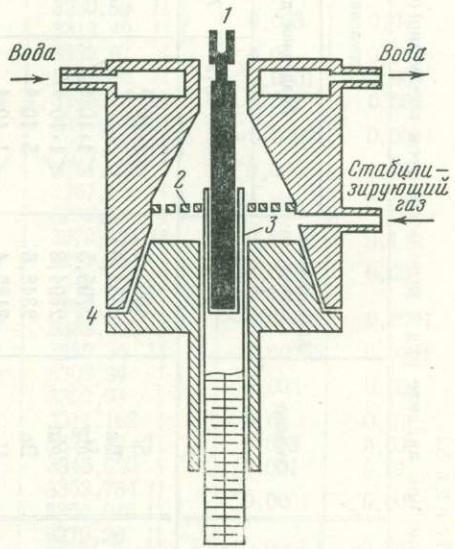


Рис. 183. Держатель электрода со стабилизацией и защитой дугового разряда от воздуха ламинарным потоком газа [367].
1 — электрод; *2* — решетка; *3* — держатель электрода; *4* — камера

Горящую на воздухе дугу можно защитить от входящего извне воздуха, обдувая ее инертными газами. При этом образуется оболочка из окружающего плазму медленно поступающего снизу по окружности ее ламинарного потока инертного газа (рис. 183). Достаточно хорошие результаты с защитой плазмы от проникновения в нее воздуха получаются при использовании показанного на рис. 184 держателя электродов.

Температура дуг, горящих в атмосфере инертных газов, и особенно гелия, больше температуры дуг, горящих на воздухе. Это открывает возможность получения спектра галоидов (F, Cl, Br, I), а также серы и селена, спектральные линии которых обладают высоким потенциалом возбуждения и принадлежат в основном ионизированным атомам. Добавление аргона к воздуху, обдувающему дугу, приводит к возрастанию концентрации атомов определяемых элементов в плазме и значительному повышению ее температуры [163].

При соответствующем подборе состава газа наблюдается усиление интенсивности линий некоторых элементов и повышается чувствительность их определения. Благодаря вытеснению азота из облака дуги в спектре исчезают мешающие определению полосы циана (рис. 185).

Можно предположить, что чувствительность определения элементов должна значительно повыситься при атомно-абсорбционном анализе с использованием угольной дуги для испарения пробы (табл. 33). Для

атомно-абсорбционного анализа перспективно равномерное вдувание порошков воздухом в плазму дугового разряда, обладающего большим объемом поглощающего свет облака. Стабильность положения дуги позволяет выбирать участки плазмы по температуре и концентрации атомов элементов, наиболее благоприятные для анализа.

Значительное (на несколько порядков) повышение чувствительности определения элементов происходит при условиях, в которых соединения

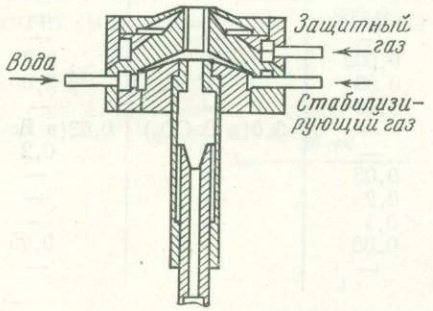


Рис. 184. Держатель электрода со стабилизацией дугового разряда потоком газа [310]

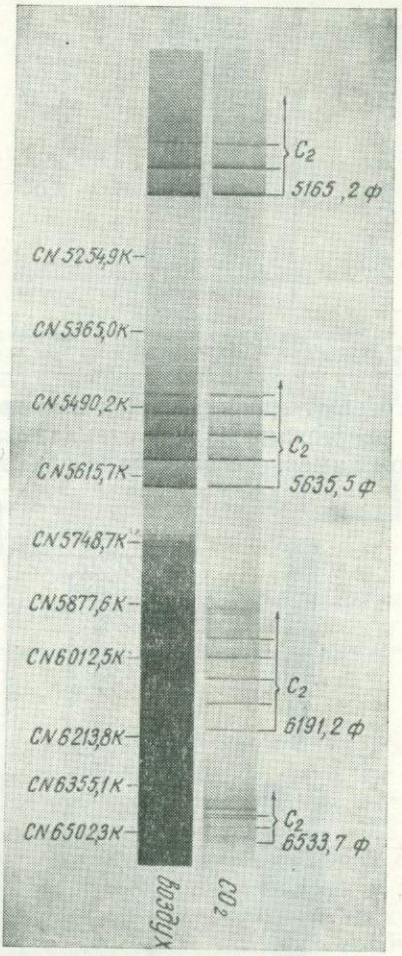


Рис. 185. Исчезновение полос циана при зажигании угольной дуги в углекислом газе

определяемых элементов фракционированно испаряются из канала электрода за короткий промежуток времени в дугу из менее летучей основы. Концентрация атомов летучих элементов в дуге резко повышается, и в спектре дуги, сфотографированном в этот момент, наблюдается увеличение отношения интенсивности линий этих элементов и фона спектра [213; 214].

Особенно значительное повышение концентрации атомов в дуге и усиление интенсивности их линий наблюдается при увеличении навески анализируемой пробы. При определении хорошо летучих элементов в навеске 0,1 г минеральных веществ часто применяется небольшой графитовый камерный электрод (рис. 186). Электрод диаметром около 6 мм с каналом глубиной около 10 мм и диаметром 4 мм насаживают на графитовый стержень и укрепляют под верхним графитовым электродом.

В ряде случаев для повышения температуры камерного электрода и более равномерного ее распределения вдоль электрода дополнительно

Таблица 33

Предел обнаружения элементов в графитовом коллекторе методом атомной абсорбции с дуговым атомизатором и фотоэлектрическими методами эмиссионного спектрального анализа, $n \cdot 10^{-4}\%$ [217]

Элемент	Метод атомной абсорбции			Эмиссионные методы	
	Аналитическая линия, Å	Атомизатор*	Атомизатор**	Метод накопления	Метод сканирования с накоплением
Ag	3280,68	—	0,003	—	—
Zn	2138,56	0,01	—	—	—
Cd	2288,02	0,03	0,002	50	0,2
Pb	2833,06	4,00	0,03	80	2,0
Tl	2767,87	0,7	0,03	—	—
Cr	3578,69	2,0	—	3,0(в $BaCO_3$)	0,03(в $BaCO_3$)
Mo	3132,59	8,0	—	20	0,2
Bi	3067,72	1,0	0,03	—	—
Sb	2311,47	—	0,2	—	—
Cu	3247,54	—	<0,1	—	—
Mn	2794,82	—	0,08	3,0	0,05
Sn	2863,32	7,0	—	—	—

* Испарение 20 мг коллектора из канала электрода.
** Испарение 20 мг коллектора из рюмочного электрода.

нагревают нижний конец электрода [396]. Под камерным электродом на расстоянии 4 мм устанавливают угольный электрод. Между ним и дном камерного электрода образуется вторая дуга.

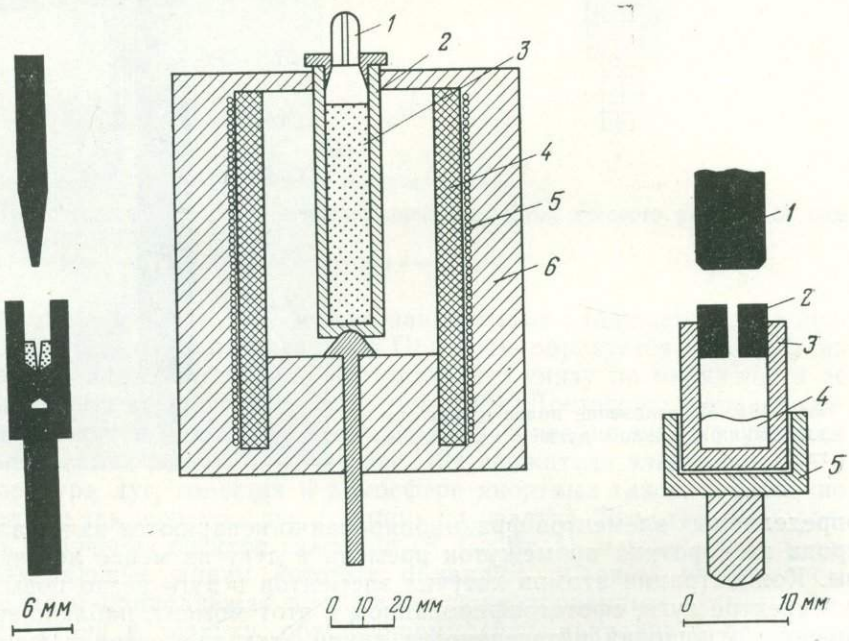


Рис. 186. Камерный электрод

Рис. 187. Стальной камерный электрод для определения ртути с подогревом.

1 — графитовый цилиндр; *2* — стальной электрод; *3* — порошок руды; *4* — фарфоровая трубка; *5* — спираль; *6* — огнеупорный и теплоизолирующий материал

Рис. 188. Камерный электрод для определения ртути.

1 — угольный электрод; *2* — графитовый цилиндр; *3* — стальной цилиндр; *4* — порошок руды; *5* — стальная подставка

Чувствительность определения элементов значительно повышается, если высокая летучесть определяемого элемента позволяет использовать большие навески руд, не требующие сильного нагревания. Так,

например, при определении 10^{-6}% ртути используют стальной камерный электрод (рис. 187), в который помещают до 8 г анализируемого вещества*. Легко улетучивающиеся при нагревании электрода пары ртути поступают в дуговой разряд через отверстие в графитовом цилиндре, укрепленном в центре крышки электрода. Камерный электрод нагревают небольшой электрической печкой, подведенной под электрод за несколько секунд до фотографирования спектра. Соединения элементов, входящих в состав исследуемого вещества, остаются в камерном электроде и практически не поступают в дуговой разряд. При этом дуга имеет максимальную температуру, что способствует повышению ин-

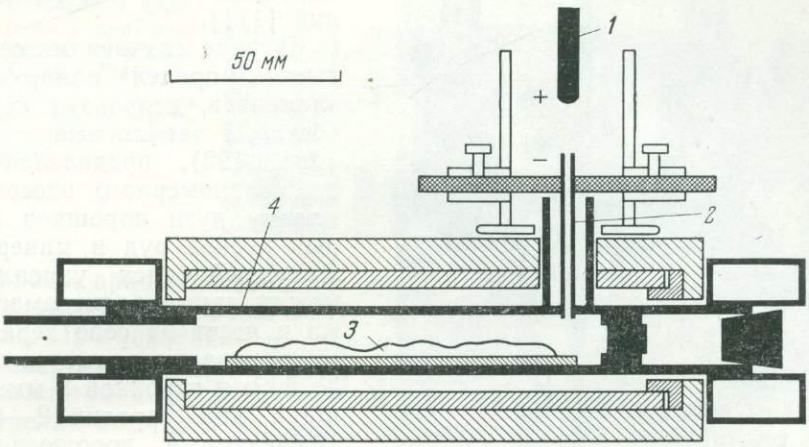


Рис. 189. Возбуждение спектра пробы, испаряющейся из нагреваемой током графитовой трубки [379].

1 — верхний электрод; *2* — выводящая газ графитовая трубка; *3* — проба; *4* — нагреваемая графитовая трубка

тенсивности линий ртути, обладающих высокими потенциалами возбуждения. Если требуется определить 10^{-5}% ртути, навеску около 2 г помещают в электрод уменьшенного размера, для разогревания которого достаточно тепла, выделяемого дугой во время горения (рис. 188).

Для испарения из достаточно большой навески пробы летучих соединений элементов с упругостью пара, значительно меньшей, чем у ртути, применяют графитовые трубчатые электроды (рис. 189). Эти электроды разогревают, пропуская через них ток силой 300—500 А. В трубчатый электрод помещают несколько граммов анализируемой пробы. Испарившиеся из него летучие соединения элементов поступают в дуговой разряд через отверстие укрепленного на трубке графитового цилиндра [211; 379].

Повышение чувствительности, получаемое при использовании камерных электродов, часто сопровождается снижением точности определения элементов.

В ряде работ отмечается возможность стабилизации разряда дуги постоянного тока и увеличения объема ее плазмы при наложении на дугу магнитного поля [143; 171; 260; 300; 314; 340; 358; 359; 361; 402; 410; 411]. При этом повышается воспроизводимость определения элементов (иногда в два-три раза), и благодаря увеличению продолжитель-

---

* Определение $1 \cdot 10^{-7}$ % ртути в рудах осуществляется атомно-абсорбционным методом [273].

ности пребывания атомов в дуге увеличивается их концентрация в плазме. При этом усиливается интенсивность спектральных линий, а следовательно, снижается предел обнаружения примесей элементов [133; 402].

Однако следует иметь в виду, что появление в плазме часто присутствующих в рудах и минералах в достаточно большом количестве элементов со средними и особенно низкими потенциалами ионизации препятствует расширению плазмы и исключает возможность повышения интенсивностей спектральных линий [171].

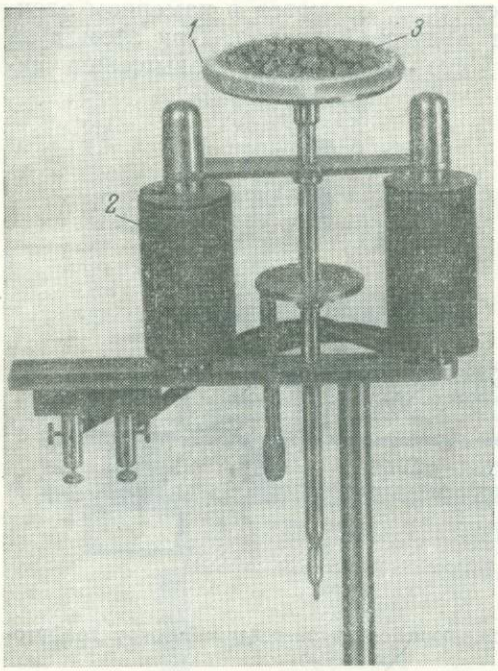


Рис. 190. Приспособление для испарения руд в дуге с поверхности вращающегося керамического диска [34].
1 — керамический диск; *2* — электромагниты; *3* — руда

В ряде случаев можно повысить предел обнаружения элементов, используя керамические тарелочные диски (рис. 190), предназначенные для равномерного внесения в плазму дуги порошков и целых кусков руд и минералов. Латунный диск укрепляется между двумя электромагнитами и несет на себе керамическую тарелку диаметром около 5 см и глубиной 3 мм. Толщина дна тарелки 2—4 мм. Исследуемый порошок руды (от 1 до 20 г) распределяют с помощью стеклянной пластинки ровным слоем по поверхности тарелки и устанавливают ее на расстоянии 3—5 мм от центра дуги, образованной между концами горизонтально расположенных угольных электродов. Испарение руды с поверхности тарелки достигается отклонением вниз плазмы дуги с помощью электромагнита. Степень измельчения материала не играет большой роли при испарении порошков с поверхности тарелки, так как частицы порошка и плазмы дуги быстро образуют однородный расплав. Угольные электроды должны быть заменены металлическими, если определению элементов в рудах мешают полосы циана или углерода. Хорошие результаты получаются при применении медных электродов диаметром 6—8 мм, спектр которых состоит из сравнительно небольшого числа линий.

При работе с тарелочными дисками фракционированное испарение проявляется наиболее отчетливо, а поэтому следует ожидать особенно значительного усиления линий хорошо летучих соединений элементов и подавления спектра элементов, образующих менее летучие соединения. При этом эффект усиления или подавления линий зависит не столько от абсолютного значения летучести соединения, сколько от различия в летучести составных частей руд. Так, при определении олова в сульфиде свинца не следует ожидать заметного усиления линий олова, так как летучести сульфидов свинца и олова хотя и высоки по абсолютному значению, но недостаточно отличаются друг от друга. В то же время усиление линий олова часто наблюдается при испарении железных руд

с примесью олова, поскольку в ряду летучести сульфидов олово и железо расположены достаточно далеко один от другого.

При испарении руд с поверхности тарелки спектры малолетучих соединений элементов полностью подавляются в случае, когда в руде одновременно присутствует достаточно большое количество хорошо летучих соединений элементов, составляющих левую половину рядов летучести.

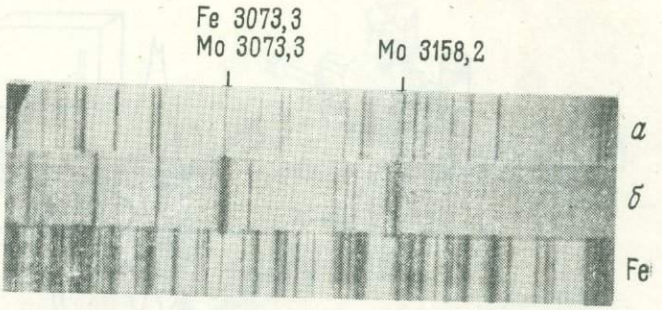


Рис. 191. Спектры силикатной руды с примесью пирита (FeS_2) и молибденита (MoS_2) [34]:
а — испарение из отверстия угольного анода; *б* — испарение с поверхности керамического диска

Скорость вращения тарелки, определяющая продолжительность пребывания поверхности руды в дуге, влияет на интенсивность линий спектра руды. При ускорении движения тарелки повышается интенсивность линий спектра хорошо летучих и ослабляется интенсивность линий спектра малолетучих составных частей руд. Оптимальную скорость вращения тарелки обычно в каждом отдельном случае устанавливают опытным путем.

Различие в характере спектров, полученных при испарении руды из канала угольного электрода и с поверхности керамического диска (рис. 191), настолько велико, что создается впечатление, что они принадлежат различным веществам. Определению молибдена при использовании тарелки в значительной степени способствует ослабление линий спектра железа, накладывающихся на наиболее интенсивные и характерные линии спектра молибдена.

Воспроизводимость и правильность определения элементов, а также пределы их обнаружения улучшаются при одновременном эмиссионном и атомно-абсорбционном анализе одной и той же пробы [280]. Для этого дугу зажигают в пламени светильный газ — воздух и около 20 мг пробы испаряют из каналов угольных электродов, установленных в горизонтальном положении (рис. 192). Сигнал атомной абсорбции регистрируют как обычно на самописце, а эмиссии спектра плазмы дуги — на спектрографе. По сигналу атомной абсорбции затвор спектрографа открывается в момент начала испарения определяемого элемента и закрывается по окончании испарения. При таком условии сфотографированный спектр свободен от ухудшающих выполнение анализа спектров фона и линий других элементов, излучаемых до и после поступления определяемого элемента в плазму дуги.

При этом воспроизводимость s_r (%) — определения элементов часто возрастает в два раза и достигает 10%. При фотографировании спектра определяемого элемента только в моменты его поступления в дугу в ряде случаев удается отказаться от элементов-внутренних стандартов, используемых для учета флуктуаций испарения, атомизации и излучения спектра элемента.

Одновременно с определением содержания элементов в пробах по спектрам эмиссии полезно определить их атомно-абсорбционным методом. Удовлетворительное совпадение результатов эмиссионного и атомно-абсорбционного определения примесей элементов указывает на надежность выполнения анализа.

Расхождение результатов эмиссионного и атомно-абсорбционного определения показывает, что состав используемых в анализе эталонов сильно отличается от состава анализируемых проб. Расхождения результатов анализа устраняют путем подбора рабочих эталонов, введения в пробы и эталоны элементов-буферов и использования элементов-внутренних стандартов, близких по физическим и химическим свойствам к определяемым элементам.

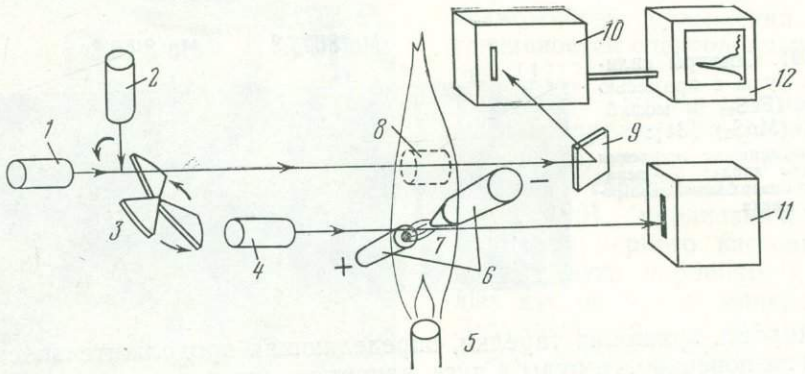


Рис. 192. Блок-схема комбинированной установки для одновременного атомно-абсорбционного и эмиссионного анализа порошков [280].

1 — линейчатый источник для атомно-абсорбционного анализа; *2* — источник непрерывного спектра для учета нерезонансного поглощения в атомно-абсорбционном анализе; *3* — прерыватель света с зеркальными лопастями; *4* — линейчатый источник для учета нерезонансного поглощения в эмиссионном анализе (управляется по сигналам атомной абсорбции); *5* — бунзеновская горелка; *6* — графитовые электроды; *7* — светящееся облако дугового разряда; *8* — зона поглощения в пламени; *9* — зеркало; *10* — монохроматор; *11* — спектрограф; *12* — самописец ЭПП

Повышение воспроизводимости определения элементов и особенно снижение временной ошибки достигается при раздельном испарении порошков проб и эталонов из каналов электродов одновременно горящих и последовательно включенных в сеть дуг [292]. Свет от дуги, в которой испаряется порошок пробы, освещает верхнюю часть щели спектрографа; свет от расположенной сбоку оси спектрографа дуги, в которой испаряется порошок эталона, отклоняют под прямым углом с помощью призмы и освещают им нижний участок щели (рис. 193). При этом на фотопластинке каждый раз получают расположенные рядом спектры пробы и эталона. Способ одновременного получения спектров не требует затраты времени на фотографирование спектра эталона и позволяет получать большое число их спектров. Это обстоятельство. а также синхронность по времени и по силе тока при получении спектров проб и эталонов способствуют увеличению воспроизводимости определения элементов.

Для повышения чувствительности определения элементов при испарении руд как из обычных, так и из камерных электродов достаточно широко используют добавление к анализируемым пробам перед помещением их в электроды химических веществ, вступающих при разогревании электродов в реакции с исследуемым веществом. Предел обнаружения повышается в том случае, когда при добавлении реагента образуются новые хорошо летучие соединения определяемых элементов, испаряющиеся за короткий промежуток времени [128].

Температура испарения примешиваемого к пробе реагента должна быть выше температуры его взаимодействия с соединениями определяемых элементов. В противном случае добавляемый реагент может испариться, не успев образовать летучие соединения примесей элементов.

Желательно, чтобы добавляемый реагент не вступал в реакцию с соединениями пустой породы (даже с образованием нелетучих соедине-

ний), так как при этом увеличивается расход реагента и коэффициент его использования при образовании летучих соединений определяемых элементов уменьшается.

В случаях, когда реагент энергично взаимодействует не только с определяемым элементом, но и с пустой породой, следует добавлять достаточно большое количество реагента. Например, предел обнаружения германия в окисных железных рудах повышается до $1 \cdot 10^{-4}$ % при добавлении серы 1 : 1 к анализируемым пробам для образования в канале электрода из сравнительно малолетучей двуокиси германия хорошо летучего сульфида германия [241]. Малолетучие окислы железа образуют настолько же малолетучий сульфид железа, и большая часть его не поступает в дугу.

Более существенное повышение чувствительности достигается при испарении руд в присутствии серы из трубчатых графитовых электродов (табл. 34) [111].

Тщательно растертую навеску пробы 1 г смешивают с 1 г угольного порошка и 0,04 г сернистого кадмия. Истертую в агатовой ступке смесь помещают ровным слоем в графитовую трубку, нагреваемую до 1300 °С током около 200 А, пропускаемым через трубку от понижающего трансформатора. В конце фотографирования спектра температура трубки поднимается в течение 20 с до 1800—1900 °С. Для повышения температуры силу тока, пропускаемого через трубку, увеличивают до 340 А. Спектр продуктов испарения возбуждают, используя дугу переменного тока (220 В, 10 А).

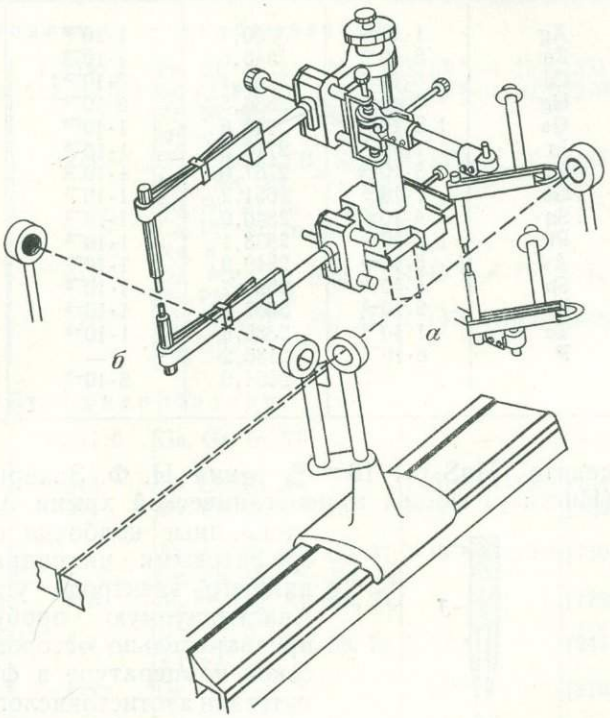


Рис. 193. Установка электродов и схема одновременного освещения примыкающих участков щели спектрографа от двух источников дугового разряда [292].
а — для исследуемой пробы; *б* — для пробы сравнения

Предел обнаружения летучих примесей элементов в хорошо летучем веществе в ряде случаев повышается, если добавляемый реагент образует с основой вещества малолетучие соединения. Это имеет место, например, при добавлении порошка графита к хорошо летучим трехокисям молибдена и вольфрама, в которых определяется содержание также хорошо летучих окислов мышьяка, кадмия, свинца, олова и других элементов.

При добавлении порошка графита из трехокиси молибдена и вольфрама образуются малолетучие металлы и их карбиды; скорость испарения тех элементов, которые расположены в середине ряда летучести окислов элементов, практически не снижается [112].

В редких случаях при определении элементов, образующих весьма летучие соединения при невысоких температурах, реакции могут идти в кварцевых или стеклянных колбочках. Так, при определении в молиб-

Таблица 34

Предел обнаружения s_r (%) элементов при их фракционированном испарении из канала угольного и трубчатого электродов

Элемент	Величина кларка, %	Аналитическая линия, Å	Чувствительность определения s_r (%)		Чувствительность определения в трубчатом электроде в единицах кларка
			Обычный электрод	Трубчатый электрод	
Ag	$1\cdot10^{-5}$	3280,7	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-6}$	0,1
Zn	$5\cdot10^{-3}$	3345,0	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-4}$	0,04
Cd	$5\cdot10^{-5}$	3261,1	$3\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-5}$	0,5
Hg	$7\cdot10^{-6}$	2536,5	$5\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-5}$	4
Ga	$1{,}5\cdot10^{-3}$	2943,6	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	0,01
In	$1\cdot10^{-5}$	2710,3	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	1
Tl	$3\cdot10^{-4}$	2767,9	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-5}$	0,03
Ge	$7\cdot10^{-4}$	2651,2	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	0,01
Sn	$4\cdot10^{-3}$	2840,0	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	0,02
Pb	$1{,}6\cdot10^{-3}$	2833,1	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	0,01
As	$5\cdot10^{-4}$	2349,8	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-4}$	0,2
Sb	$4\cdot10^{-5}$	2598,1	$1\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-5}$	1
Bi	$2\cdot10^{-5}$	3067,7	$1\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-6}$	0,1
Te	$1\cdot10^{-6}$	2385,8	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-4}$	100
P	$8\cdot10^{-2}$	2136,2	—	$3\cdot10^{-3}$	0,04
		2554,9	$5\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	0,1

дените (MoS_2) $1\cdot10^{-4}$ % рения Н. Ф. Захария и В. П. Гречановский (Институт общей и неорганической химии АН УССР) использовали стеклянные колбочки с присоединенными к ним графитовыми цилиндриками, играющими роль нижнего электрода угольной дуги (рис. 194). Анализируемую пробу сульфида молибдена предварительно осторожно окисляют при невысокой температуре в фарфоровой чашке в присутствии азотистокислого свинца, 0,5 г окисленной пробы и 0,2 мл концентрированной серной кислоты помещают в колбочку. При нагревании колбочки в небольшой электропечи летучие окислы рения поступают в дуговой разряд.

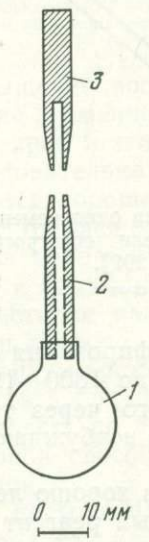


Рис. 194. Колбочка для отгонки рения, присоединенная к нижнему угольному электроду.

1 — колбочка; *2* — нижний угольный электрод; *3* — верхний электрод

М. В. Боброва и Н. Г. Суслова [97] показали, что хлор, бром и иод при содержании $n\cdot10^{-4}$% также могут быть определены в горных породах при нагревании в колбочке смеси 1 части тонко истертого порошка с 2 частями смеси $K_2Cr_2O_7+MgSO_4\cdot7H_2O$. Образующиеся в сильно окислительной среде свободные хлор, бром, иод выходят через отверстие в графитовой пробочке и возбуждаются в низковольтной искре. Для определения используют линии иода 5464,6 Å, брома 4785,5 Å и хлора 4794,5 Å.

В табл. 35 дан предел обнаружения элементов с использованием химических реакций восстановления и карбидизации, сульфидирования, иодирования, фторирования и окисления. Условиям протекания этих реакций посвящен ряд работ [276; 285; 287; 288; 330; 357; 372; 381; 385; 388; 389; 390].

При выборе реагента иногда выполняют термодинамический расчет вероятности протекания реакции [313], для чего вычисляют термодинамический потенциал реакции функции ΔZ^0_T, характеризующий изобар-

Таблица 35

Предел количественного спектрального определения элементов с использованием химических реакций

Основа	Реагент	Соотношение основы и реагента	Определяемые элементы	Предел обнаружения, %	Литературный источник
			Восстановление и карбидизация		
W	C	1,25:0,2	Fe, Si, Al, Ca, Mg, K	$1\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-1}$	[331]
W, Mo	C	1:1,2;1,3:1	Si, Al, Fe, Ca, Zn, Mg, Pb, Bi, Sn, Sb, As, Be, Ni, Na, K	$5\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-1}$	[270]
Mo	C	2:1	Co, Cd, As, B, Si, P, Mn, Sb, Fe, Cr, Mg, Sn, Bi, Al, Be, Cu, Ni, Ca, Pb, Sr, In, Ba, Zn, Na, K	$1\cdot10^{-5}$—$1\ 10^{-3}$	[125]
Ti	C	3:1	Cu, Mg, Al, Mn, Cr, Fe, Pb, Sn, B	$1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-3}$	[141]
TiO_2	C	1:1	Al, V, W, Fe, Mg, Mn, Nb, Sn, Pb, Ta	$1\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-2}$	[286]
			Сульфидирование		
Геологические пробы	ZnS	1:1,1:5	Ga, Ge, In, Tl	—	[99]
$BaCO_3$	S	9:5	Sb, Cd, Bi, Sn	$1\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-3}$	[194]
Ti	$S + Na_2CO_3$ (3 : 1)	5:1	Sn, Pb, Bi, Cd, Sb	$1\cdot10^{-4}$	[188]
Металлометрические пробы	CdS, Sb_2S_5	—	As, Ag, Bi, Hg, Ga, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Zn, Te	$1\cdot10^{-6}$—$1\cdot10^{-4}$	[110]
Zr, Hf	S + AgCl (1 : 2)	5:3	Si, Fe, Mg, Al, Mn, Ti, Ni, Cu, Cr	—	[129]
Руды и золы углей	$S + SiO_2$ (1 : 1)	2:1	Ge, Cd, Tl, Sn, Sb, Bi, As, Zn	$1\cdot10^{-4}$	[241]
Золы углей	$S+C+CdCO_3+Li_2CO_3$ (40 : 35 : 5 : 20)	1:1	Ge	$1\cdot10^{-4}$	[216]
Минералы, руды	S	—	Te, Se	—	[199]
			Хлорирование		
Руды	Хлорирующая смесь Смита	1:4	Щелочные металлы	—	[131]
Сталь, кирпич, динас, шлак, чугун, руда	Cl_2	—	Si, Mn, Ca	—	[172]
Zr, Hf	—	5:3	Si, Fe, Mg, Mn, Ti, Ni, Cu, Cr	—	[129]
Изверженные горные породы	AgCl	1:1	W	$1\cdot10^{-4}$	[202]
B	AgCl	—	W, Ta, Mn, Mo	$5\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-5}$	[276]
Горные породы	$CuCl_2$	1:1	W, Mo, Sn	$3\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-3}$	[135]
Горные породы	NH_4Cl + + NH_4NO_3	—	Au	—	[120]
			Иодирование		
Руды	AgI + C	—	In, Si	$2\cdot10^{-4}$	[131]
Hf, Zr	AgI	5:1	Bi, Cd, Pb, Tl	—	[129]
Руды	I_2, $I_2 + Na_2CO_3$ (9 : 1)	1:1	Te, In	$3\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-5}$	[288]
Почвы	$C + NH_4I + CdI_2 + S$ (47 : 40 : 3 : 10)	1:1	Zn	$2\cdot10^{-3}$	[214]

Продолжение табл. 35

Основа	Реагент	Соотношение основы и реагента	Определяемые элементы	Предел обнаружения, (%)	Литературный источник
Минеральное сырье	KI + C (1 : 1)	1:1	Tl	$3 \cdot 10^{-4}$	Е. А. Пометун, Т. И. Червина
La_2O_3, Ce_2O_3	$I_2 + Ga_2O_3$	—	Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Cr	$1 \cdot 10^{-6}$	[160]
		Фторирование			
Стали	CuF_2	1:1	B, Si	$1 \cdot 10^{-3}$	[375]
Огарки, колчедан, котельная пыль	NaF, CaF_2	2:1, 1:2	Ga, Ge, In, Tl	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	[162]
Графит	AlF_3 + NaF (2 : 1)	1:1	B	$1 \cdot 10^{-8}$	[312]
Горные породы	$(CF_2 = CF_2)n$	—	W, Mo, Sn	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-3}$	[135]
Почвы	Фторопласт, CaF_2	2:1	Mo	$2 \cdot 10^{-4}$	[215]
		Окисление			
Молибденовые и другие руды	$Pb(NO_3)_2$ Испарение Re_2O_7 из колбочки	1:3	Re	$1 \cdot 10^{-4}$	Н. Ф. Захария, В. П. Гречановский
Горные породы	$K_2Cr_2O_7$ + + $MgSO_4 \times$ $\times 7H_2O$ Реакция протекает в колбочке	1:2	Cl, Br, I	2—$5 \cdot 10^{-4}$	[97]

но-изотермический процесс. Из первого приближения Улиха следует, что

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}.$$

По правилу Доджа, если $\Delta Z = 0$, реакция возможна; если $\Delta Z > 0$, но $< 10\,000$ — реакция практически невозможна. Значения энтальпий H^0 и энтропии S берут из справочников термодинамических констант [50; 51]. Термодинамические расчеты возможны в тех случаях, когда ход реакции не вызывает сомнений, что далеко не всегда имеет место.

Повышение чувствительности на один-два порядка может быть достигнуто путем предварительного химического обогащения пробы определяемыми элементами. Однако время, затрачиваемое на химическое обогащение проб, обычно значительно превышает продолжительность спектрального определения, и поэтому химическая подготовка нежелательна. Кроме того, при химическом обогащении проб нередко возникает опасность заражения пробы определяемыми микроэлементами, присутствующими в реактивах, посуде и пыли воздуха. Этим объясняются высокие требования к чистоте реактивов и посуды, а также к стерильности помещения, особенно в тех случаях, когда определяются широко распространенные в природе элементы (магний, натрий, кремний, кальций и др.). Очень часто предел определяемой концентрации элементов в пробах обусловливается не чувствительностью спектрального определения элементов, а их содержанием в глухом опыте.

Предварительное химическое обогащение в 10—100 раз проб микроэлементами особенно важно при определении элементов, расположенных в конце ряда летучести (торий [242], элементы редкоземельной группы [132, 271], ниобий, тантал [85; 153], гафний, цирконий и др.), так как для повышения чувствительности определения этих элементов невозможно использовать эффект кратковременного фракционированного их поступления в облако дуги из менее летучей основы.

Наиболее широко химическое обогащение проб перед спектральным анализом применяется при исследовании состава природных вод, так как при этом отпадают наиболее сложные операции переведения образцов в раствор. Во многих случаях при анализе природных вод одновременно обогащают пробы многими элементами, добавляя небольшие количества соединений посторонних элементов и осаждая их вместе с присутствующими в растворе определяемыми микроэлементами [28; 123; 124; 189; 279]. Небольшие осадки, обогащенные микроэлементами, исследуют обычными методами количественного спектрального анализа (табл. 36). Соединения элементов-соосадителей, как и реагентов-осадителей, должны быть предварительно проверены на отсутствие определяемых элементов. В ряде случаев при исследовании состава слабоминерализованных вод анализируемые пробы можно обогатить выпариванием воды, после которого получаются сухие осадки, обогащенные микроэлементами в десятки тысяч раз [178].

Для группового извлечения микроэлементов из вод можно экстрагировать их соединения различными растворителями, добавляемыми в небольшом количестве к анализируемым пробам вод [378].

Наряду с получившей широкое применение обычной дугой в спектральном анализе в ряде случаев используются также дуговые плазматроны [8; 32; 101; 119; 127; 145; 154; 159; 335; 354; 366; 414; 165], в которых температура плазмы при большой силе тока может достигать $10—15 \cdot 10^3$ К, что позволяет определять элементы с высокими потенциалами возбуждения спектральных линий, например, фтор, хлор, бром, иод, сера, селен [144; 257; 328].

В плазматроне дуга, образуемая в охлаждаемой водой камере между угольными или металлическими электродами, обдувается охлаждающим ее потоком газа, обычно аргона, что вызывает сжатие разрядного шнура и приводит к повышению в нем плотности тока. При большом токе в результате сил магнитного давления (пинч-эффект) плазма дополнительно сжимается и с большой скоростью выходит вместе с обдувающим ее газом через сопло в верхней части камеры. При этом возникает устойчивый во времени и пространстве факел высотой до 5—10 см, зависящей от силы тока в дуге, а также состава и количества вводимого в камеру газа.

Плазматроны часто используют при анализе растворов, вводимых в плазму в виде аэрозоля вместе с обдувающим дугу газом [155] или в виде тонкой струйки, инжектируемой под давлением в основание факела [269]. Плазматроны применяют при анализе порошков, которые вводят в распыленном состоянии в плазму вместе с газом, обдувающим дугу, а также при испарении из канала вертикально установленного нижнего электрода, являющегося обычно анодом [156]. Порошки в виде аэрозолей вводят в основание факела струей газа [148; 269; 281].

Первоначально применялись плазматроны, изображенные на рис. 195 [154; 159; 366], в которых анализируемый порошок испарялся из канала нижнего угольного электрода (анода). Более высокая стабильность разряда свойственна плазматрону с вольфрамовым электродом, установленным вне камеры плазматрона [374]. Заслуживает внимания обладающая повышенной стабильностью плазменная струя, получаемая при слиянии плазменных струй, образуемых двумя

Таблица 36

Предел обнаружения микроэлементов в природных водах

Микрокомпоненты	Чувствительность, мкг/л
Испарение сухого остатка из канала электрода	
Mo, Cu, Ag, Be, Bi	0,3
Mn, Ni, Ti, V, Zr, Nb, In, Pb, Sn, Ge, Al, Ga, Yb	1
Co, Cr, Sr, Ba, Au, Pt	3
W, Sb, Cd, La, Hf, Ta, Y	10
Sc, Th	50
As, Zn, P, Ce, U, Gd	100
Испарение из сухого остатка при введении в него буферной смеси $(NH_4)_2HPO_4+CaSO_4+MgSO_4+Na_2SO_4$ и внутреннего стандарта GeO_2	
Ag, Cu, Bi	0,01
Ga, Au, Sn, Mo	0,1—0,2
Pb	0,4
Cd, Sb, V	1
Ti, As, Zn	3—4
Tl, Hg	10
Испарение из концентратов, полученных при соосаждении элементов с $Al(OH)_3$ из 1 л воды с минерализацией 100 мг/л*	
Cu, Ag	0,06
Bi, Sn	0,6
Pb, V, Cr, Sb, Cd	1—2
Co, Ni	3—5
Zr, Zn, As	7—13
W, Ti, P	20—30
Hg, Ta	50; 90
Испарение из концентратов, полученных при соосаждении элементов с CdS из 1 л воды с минерализацией 100 мг/л	
Ag	0,1—0,3
In, Ga	0,3
Bi, Be	0,6
Mo, Cu, Sn, Hg**	1—2
Zn, Pb, Sb, As, Te, Tl	3—5
Co, W, Mn, Ta***	7—13
V, Nb	20—30

* При получении осадка $Al(OH)_3$ повышение минерализации увеличивает чувствительность определения элементов.

** При испарении ртути из осадка CdS в полом стальном электроде.

*** При определении тантала с вдуванием порошка в дугу.

установленными под углом 30° и питаемыми током 10 А плазматронами [405; 127]. При использовании питаемого током 80—100 А двухструйного плазматрона электрический ток течет по струям плазмы от медного анода в одном из них к вольфрамовому катоду в другом [295]. Аэрозоли порошков и растворов равномерно вводятся в места слияния плазменных струй. При этом в отличие от введения аэрозолей сбоку в основание факела имеет место симметричное распределение паров по отношению к оси факела, а следовательно, и симметричное распределение интенсивностей линий в факеле. Для двуструйного плазматрона характерно показанное на рис. 196 распределение температуры в плазме.

Часто используются плазматроны с вольфрамовыми катодами и медными или вольфрамовыми анодами, в которых малый расход электродов обеспечивает возможность длительной работы плазматрона [8; 355].

Поджиг плазматрона можно осуществлять пусковым устройством, создающим вспомогательный высокочастотный разряд между электродами.

Воспроизводимость определения элементов s_r(%) с использованием плазматрона может достигать 4—5% при анализе порошков и 2—4%

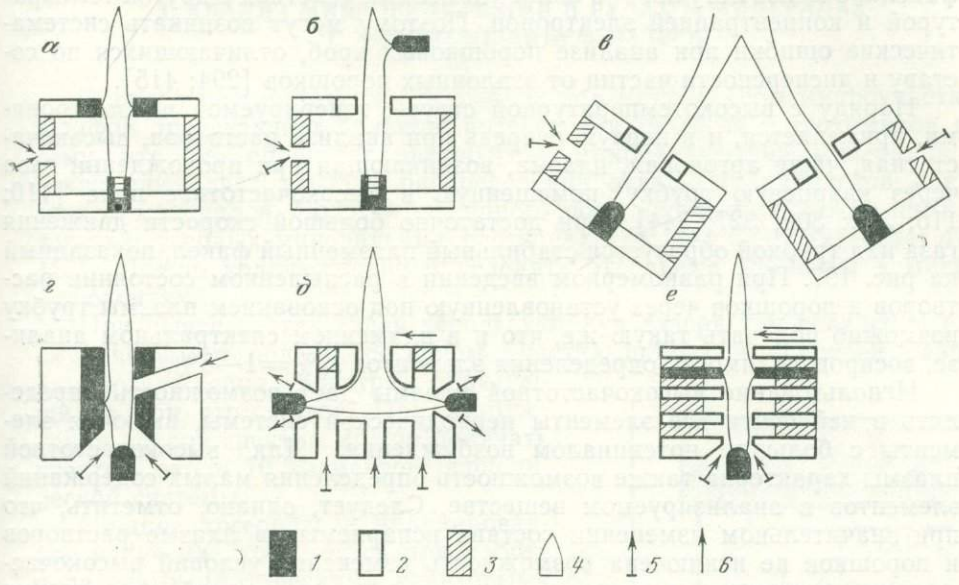


Рис. 195. Схемы плазматронов и способы введения вещества в плазму [127].

а, б — плазматроны с испарением пробы из канала электрода; *в* — двухструйный плазматрон; *г* — плазматрон, в котором электродом являются стенки камеры; *д, е* — плазматроны, камеры которых снабжены диафрагмами.

1 — электрод; *2* — диафрагма; *3* — изолятор; *4* — плазма; *5* — ввод газа; *6* — ввод пробы

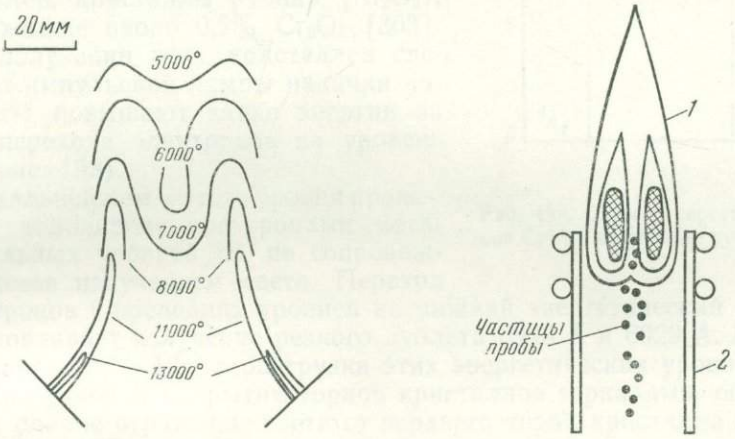


Рис. 196. Поле температуры (T, К) плазмы в двухструйном плазматроне [295].

Рис. 197. Плазменный факел, образующийся в высокочастотном поле.

1 — факел; *2* — кварцевая трубка. Заштрихованы наиболее горячие участки плазмы

при анализе растворов. При использовании плазматронов для ряда элементов отмечается повышение по сравнению с обычной дугой чувствительности определения на порядок и снижение влияния состава проб на результаты анализа [297; 298; 299]. Однако несмотря на высокую температуру плазменной струи, в ней происходит хотя и кратковременное, но последовательное, влияющее на распределение концентрации эле-

ментов в факеле, фракционированное испарение элементов из вошедших в плазму частиц в соответствии с рядами летучести элементов. При больших, иногда достигающих сотен метров в секунду, скоростях плазменной струи наблюдается преимущественное поступление в плазму хорошо летучих соединений элементов у основания плазменного факела, а менее летучих — в более удаленных участках с другой температурой и концентрацией электронов. Поэтому могут возникать систематические ошибки при анализе порошковых проб, отличающихся по составу и дисперсности частиц от эталонных порошков [294; 415].

Наряду с высокотемпературной струей, генерируемой плазматронами, применяется, и в первую очередь при анализе растворов, высокочастотная, чаще аргоновая, плазма, возникающая при прохождении газа через кварцевую трубку, помещенную в высокочастотное поле [110; 115; 302; 309; 327; 344]. При достаточно большой скорости движения газа над трубкой образуется стабильный плазменный факел, показанный на рис. 197. При равномерном введении в распыленном состоянии растворов и порошков через установленную под основанием плазмы трубку возможно получать такую же, что и в пламенном спектральном анализе, воспроизводимость определения элементов $s_r\% = 1—5\%$.

Использование высокочастотной плазмы дает возможность определять в ней почти все элементы периодической системы, включая элементы с большим потенциалом возбуждения. Для высокочастотной плазмы характерна также возможность определения малых содержаний элементов в анализируемом веществе. Следует, однако, отметить, что при значительном изменении состава испаряемых в плазме растворов и порошков не исключена возможность изменения условий высокочастотного нагревания плазмы, а следовательно, и условий определения элементов.

Имеется большой обзор работ по использованию высокочастотной плазмы в анализе разнообразных веществ [337].

ГЛАВА VI

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

1. АНАЛИЗ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ В РУДАХ И МИНЕРАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРА

Определение состава наблюдаемых под микроскопом микроучастков шлифов представляет большой интерес для геологов и геохимиков потому, что оно облегчает диагностику микровключений минералов, а также позволяет изучать распределение отдельных элементов как в зернах минералов, так и в различного рода прожилках между ними, а также в твердых минеральных растворах [86; 349; 364; 391—394; 412; 413]. Можно количественно определять отдельные элементы в микровключениях.

При решении этих задач используют луч лазера для испарения рассматриваемого под микроскопом участка шлифа и искровой разряд для возбуждения спектра образующихся при этом газов. При возбуждении искрой спектра можно получать спектры около 70 элементов периодической системы.

Мощное когерентное индуцированное излучение достигается при работе с лазерами (оптическими квантовыми генераторами), в которых используются кристаллы или стекла, активированные добавками атомов различного рода элементов. Широко применяются, например, кристаллы рубина (Al_2O_3), содержащие около 0,5% Cr_2O_3 [363]. При облучении этих кристаллов светом от импульсной лампы накачки ионы Cr^{3+} повышают запас энергии за счет перехода электронов на уровень $4F_2$ (рис. 198).

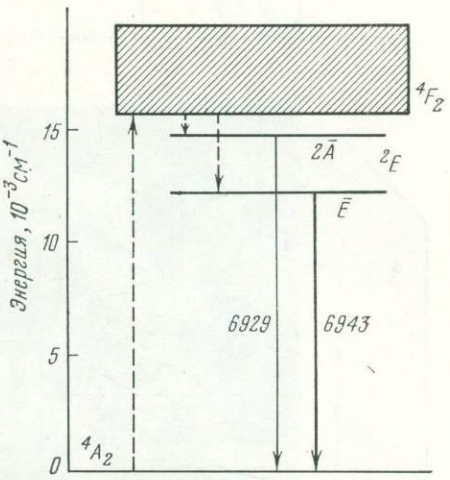


Рис. 198. Схема энергетических уровней Cr^{3+} в кристалле рубина

В дальнейшем с этого уровня происходит заполнение электронами метастабильных уровней ^2E, не сопровождающееся излучением света. Переход электронов с последних уровней на нижний энергетический уровень $^4A_2$ обусловливает излучение резкого дублета 6943 Å и 6929 Å. Мгновенная длящаяся 10^{-5}—10^{-4} с разгрузка этих энергетических уровней происходит при условии покрытия торцов кристаллов зеркалами, обеспечивающими полное отражение света от верхнего торца кристалла и пропускание около 40% света нижним торцом.

Начавшееся излучение света кристаллом сопровождается многократным прохождением луча света вдоль стержня рубина, что вызывает лавинообразное увеличение числа излучающих свет ионов Cr^{3+}. Выходящий при этом через нижний торец кристалла поток света обладает мощностью, во много раз превышающей мощность света, облучающего кристалл рубина.

Кристаллы рубина, а также стекла, активированные примесями редкоземельных элементов, применяются во многих лазерных установках для микроспектрального анализа включений минералов в шлифах и в том числе МСЛ-2 [22], ЛМА-1 [27], СМЛУ [86], «Коралл» [175].

В аппарате ЛМА-10 предусмотрена возможность использования при анализе включений гигантского импульса [177; 370].

Схема изготовленной и апробированной в течение многих лет простой лазерной приставки «микроспектролазер» к микроскопу для анализа прозрачных и непрозрачных шлифов, а также поверхности неотшлифованных кусочков минеральных веществ показана на рис. 199.

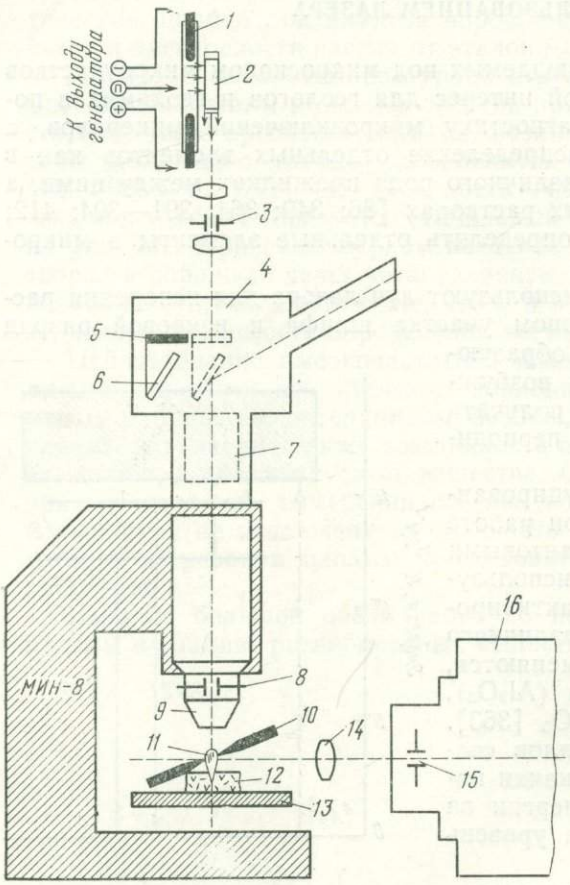


Рис. 199. Схема лазерной установки для анализа микровключений в шлифах [86].

1 — лампа ИФП-800; *2* — кристалл рубина; *3* — верхняя диафрагма; *4* — насадка МФН-1; *5* — затвор; *6* — откидное зеркало; *7* — окуляр микроскопа; *8* — диафрагма объектива; *9* — объектив; *10* — электрод; *11* — факел; *12* — образец; *13* — предметный столик; *14* — конденсор F-75; *15* — щель спектрографа; *16* — спектрограф

Излучающую свет ксеноновую импульсную лампу накачки укрепляют на близком расстоянии от кристалла лазера. Пройдя через оптическую систему микроскопа, свет, излучаемый кристаллом рубина, собирается в точку на поверхности участка шлифа. При этом плотность световой энергии настолько высока, что в этой точке происходит мгновенное взрывоподобное испарение вещества любого состава, поглощающего свет. Образующийся газовый факел устремляется с большой скоростью вверх. Одновременно выбрасываются и раскаленные расплавленные микрочастицы вещества, количество которых зависит от физических свойств последнего. Для защиты от этих частиц перед объективом микроскопа устанавливают стеклянную пластинку.

На рис. 200 показан факел, возникающий при облучении стальной пластинки, для которой характерно образование большого числа расплавленных металлических микрошариков, оставляющих при движении хорошо заметные светящиеся следы.

Температура факела недостаточно велика для возбуждения атомов всех присутствующих в нем элементов, поэтому необходимо дополнительно подогревать устремляющийся вверх факел искровым разрядом. Для этого в непосредственной близости от поверхности шлифа укрепляют два заточенных на острие угольных электрода. Промежуток между электродами, равный 1,2—0,8 мм находится против облучаемого участка шлифа, и электроды не мешают прохождению света от лазера к шлифу.

На электродах создается разность напряжения, близкая к пробойному напряжению импульсного разряда, и поэтому последний возникает в момент вхождения раскаленного ионизированного газового факела в промежуток между электродами (рис. 201).

При показанном на рис. 202, *а* расположении электродов искровой разряд образуется поперек факела. В положении электродов, показанном на рис. 202, *б*, коэффициент использования паров минерала возрастает, так как разряд проходит вдоль оси факела и полностью его охватывает.

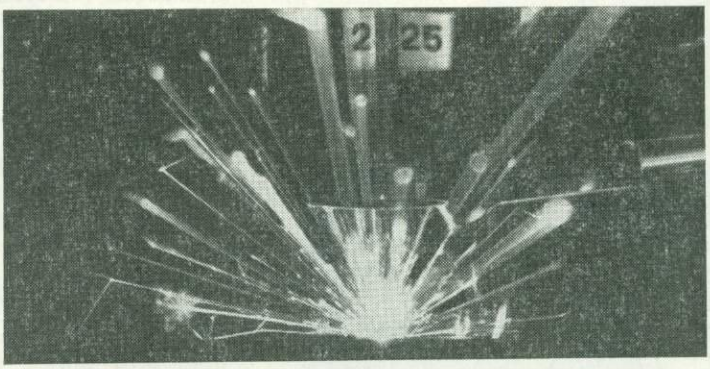


Рис. 200. Испарение участка стальной пластинки при ее освещении лучом лазера

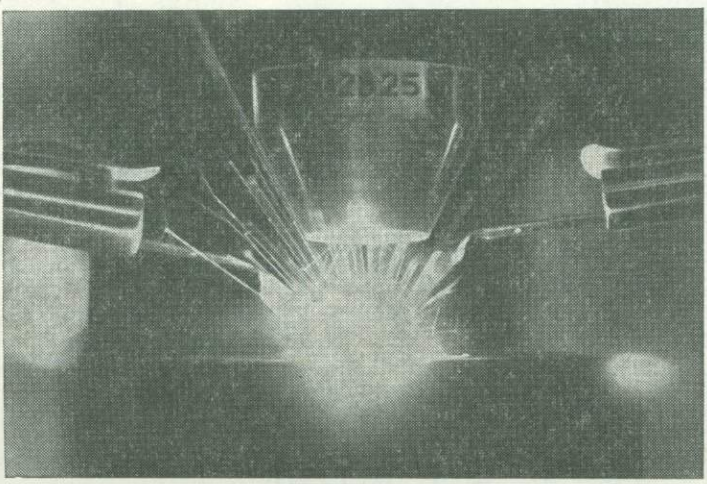


Рис. 201. Искровой разряд в газовом факеле, образовавшемся при освещении лучом лазера поверхности шлифа

Нами наблюдалось приведенное на рис. 203 распределение интенсивностей линии нейтральных и ионизированных атомов в искровом разряде. Спектр разряда, длительность которого измеряется тысячными долями секунды, фотографируют на спектрографах обычного типа, используя высокочувствительные фотопластинки. При помощи ирисовой диафрагмы *3* (см. рис. 199) изменяют величину пятна света на поверхности шлифа. Диафрагма позволяет регулировать диаметр этого пятна в пределах 200—20 мкм в зависимости от диаметра анализируемого включения в шлифе. Диафрагма в объективе регулирует мощность луча и позволяет изменять глубину кратера в шлифе.

Импульсная лампа накачки, а также искровой разряд между электродами питаются от генератора (рис. 204). От генератора заряжаются два конденсатора, из которых один при нажатии кнопки на пульте уп-

равления генератора разряжается через импульсную лампу накачки, другой — через искровой промежуток в момент вхождения в него газового факела. Конденсаторы заряжаются до необходимого напряжения автоматически.

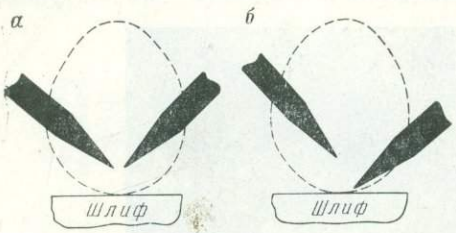


Рис. 202. Расположение электродов при анализе включений минералов в шлифах

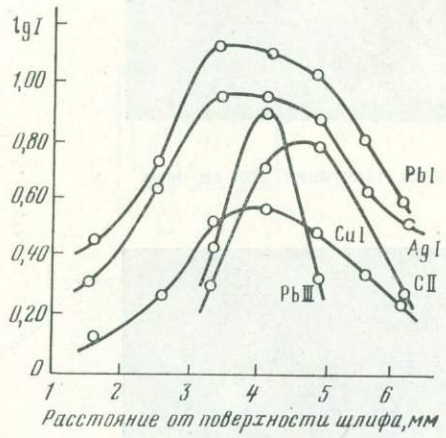


Рис. 203. Распределение интенсивностей линий в искровом разряде при показанном на рис. 202, *а* положении электродов

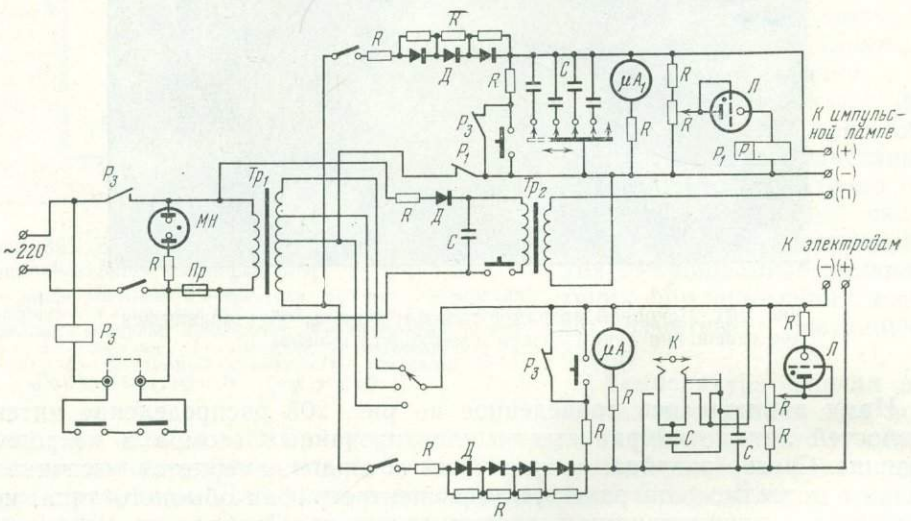


Рис. 204. Схема генератора для питания лазерной установки.

$Тр_1$ — трансформатор 220/1500 В; $Тр_2$ — импульсный трансформатор 220/30000 В; *С* — конденсатор; *R* — сопротивление; *Мн* — неоновая лампа; *Л* — тиратрон; *Пр* — предохранитель; *Д* — диод; *Р* — реле

Рабочий столик микроскопа и укрепленные над ним электроды заключены в камеру с отверстием для выхода света, излучаемого искровым разрядом. Отключение генератора и снятие напряжения с установленных над шлифом графитовых электродов, а также с электродов лампы накачки при открывании камеры автоматизированы. Таким образом, исключается опасность поражения током спектроскописта-аналитика при установке шлифов на столике микроскопа и при смене электродов. При закрытой камере экранируется также отраженный от шлифа

свет, излучаемый лазером. Участок шлифа подводят к точке поля, освещаемой лучом лазера. Устанавливают в нужном положении электроды над шлифом, наблюдая их через окуляр, укрепленный сбоку на микроскопе (рис. 205). При этом вводят отражающее зеркало (см. рис. 199). Одновременно с зеркалом вдвигается перегородка, не допускающая попадания света в глаз наблюдателя при случайном срабатывании лазерной установки.

Перед испарением анализируемого участка шлифа зеркало вместе с перегородкой сдвигают в сторону и освобождают путь для луча света от кристалла лазера до поверхности шлифа. Хотя испарению лучом лазера подвергаются тысячные — десятитысячные доли миллиграмма исследуемых веществ, появление паров последних в рабочем помещении при анализе минералов, содержащих вредные для здоровья элементы, например, ртуть, мышьяк, радиоактивные элементы, недопустимо. Поэтому из камеры непрерывно отсасывается воздух через гибкий шланг, соединенный с помещенным под тягой пылесосом. С помощью того же пылесоса непрерывно энергично отсасывается воздух из колпака, прикрывающего лампу накачки и кристалл лазера. При этом поступающий через отверстие в колпаке поток воздуха охлаждает лампу накачки и излучающий свет кристалл рубина, а также удаляет озон, образующийся во время работы лазерной приставки. Для очистки от пыли воздух предварительно пропускают через небольшой матерчатый фильтр, установленный на колпаке.

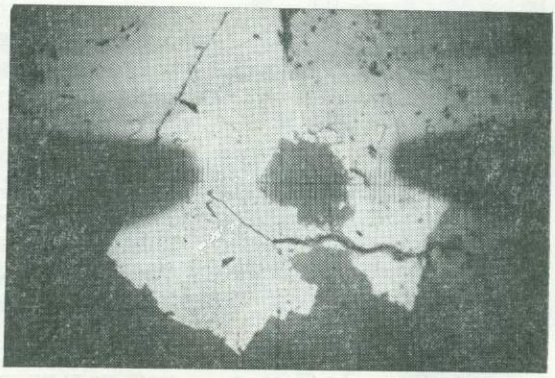


Рис. 205. Наблюдаемая в микроскоп поверхность шлифа с двумя графитовыми электродами

Ниже дана характеристика лазерной установки, состоящей из лазерной приставки к микроскопу размером 50×20×12 см, генератора размером 45×45×35 см и спектрографа:

Кристалл лазера	Рубиновый стержень диаметром 6 мм, длиной 75 мм. Энергия излучения 0,6 Дж.
Лампа накачки	Импульсная ксеноновая лампа ИФП-800. Напряжение 825 В. Разрядная емкость 1300 мкФ.
Искровой разряд	Заточенные на острие угольные электроды диаметром 2,5 мм. Промежуток между электродами 0,8 мм. Напряжение 800—2000 В. Разрядная емкость 150 мкФ.
Микроскоп	МИН-8, окуляр 5×; объектив план 9×0,20.
Спектрограф	ИСП-30, СТЭ-1 и др. Ширина щели 0,02 мм. На щель проектируется резкое изображение факела
Фотоматериал	Высокочувствительные фотопластинки УФШ-0 и УФШ-4.
Расшифровка спектра	«Атлас пламенных дуговых и искровых спектров элементов» [36].

Продолжительность искрового разряда, определяющего экспозицию при фотографировании спектра, крайне мала и равняется $5 \cdot 10^{-4}$ с. Однако несмотря на столь малую продолжительность фотографирова-

ния спектра, применение высокочувствительных фотоматериалов обеспечивает получение спектров с хорошо проработанным фоном (рис. 206).

Спектры легко расшифровываются по искровому спектру железа с помощью ранее изданного атласа искровых спектров [36].

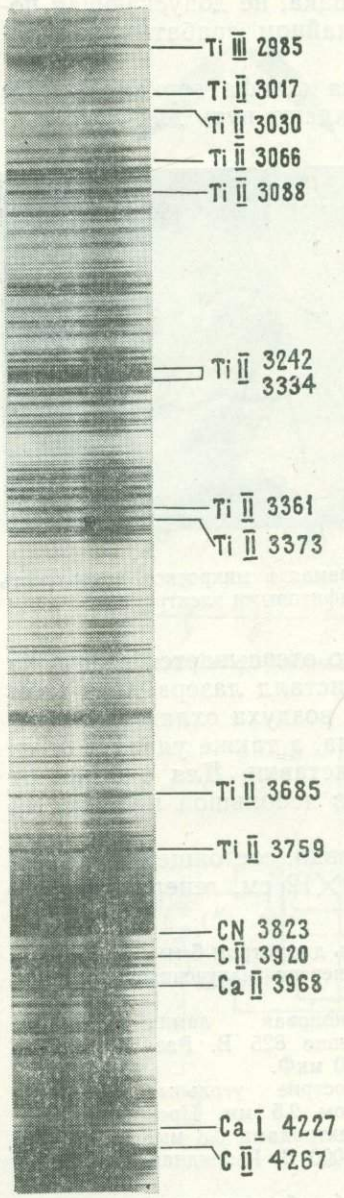


Рис. 206. Спектр включения зерна рутила (TiO_2) в силикате. Диаметр зерна 120 мкм

Искровой разряд, возникающий между электродами при испарении лучом лазера микровключения, может касаться поверхности шлифа и, в свою очередь, испарять небольшие количества минералов, окружающих микровключение. В спектре искрового разряда могут присутствовать не только линии спектра микровключения, но также линии расположенных вблизи него минералов. Например, при достаточно мощном разряде иногда могут появляться линии хорошо летучих минералов (PbS, ZnS, $CuFeS_2$, MoS_2 и др.), расположенных на расстоянии до 4 мм вокруг анализируемого микровключения. Для устранения спектра окружающих микровключение минералов на поверхность шлифа накладывают кусочек кальки с отверстием диаметром 1—0,5 мм, выжженным раскаленным концом стальной иглы. Отверстие совмещают с анализируемым микровключением перед его испарением лучом лазера.

При испарении микровключений на поверхности шлифа образуются кратеры, диаметр которых изменяется от 200 до 20 мкм. При этом глубина кратеров не должна превышать половины их диаметра, так как в противном случае резко увеличивается опасность испарения вещества шлифа, находящегося под микровключением.

При анализе тонких прозрачных шлифов, заключенных между двумя покровными стеклами, верхнее покровное стекло предварительно удаляют. При толщине шлифа 40—65 мкм обычно испаряются не только облучаемые микровключения, но также и частично стекло лежащей под ним пластинки.

На рис. 207 представлена серия кратеров различной глубины и диаметра, образовавшихся при воздействии на шлиф пирита лучом лазера.

При диаметре кратеров от 200 до 20 мкм количество испаряемого вещества крайне мало и меняется в пределах от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ г. Следует иметь в виду и то, что далеко не все количество испарившегося вещества поступает в искровой разряд. Абсолютная чувствительность определения элементов достигает $2 \cdot 10^{-8}$—$2 \cdot 10^{-10}$ г.

С уменьшением диаметра и глубины включения резко уменьшается количество испаряемого вещества и снижается чувствительность определения элементов. При диаметре включений <20 мкм удается обычно

определить только элементы, входящие в состав главных компонентов минералов. В случаях, когда имеется несколько идентичных включений минералов, целесообразно последовательно фотографировать их спектры на одно и то же место фотопластинки.

В табл. 37 приведена установленная автором совместно с Г. А. Окуневой ориентировочная чувствительность определения ряда элементов при использовании спектрографа ИСП-28 и испарении тонкоистертых порошков графита, в которых элементы распределены равномерно. Порошки графита пропитывали растворами азотнокислых солей элементов, высушивали и растирали до состояния пудры. Полученные порошки с последовательно уменьшающимся содержанием элементов запрессовывали с небольшим количеством клея (5%-ный раствор плексигласа в дихлорэтане) в небольшие отверстия в металлических пластинках и после полного высыхания испаряли лучом лазера, одновременно фотографируя спектр. При облучении лучом лазера на поверхности порошка получались кратеры диаметром 180 мкм и глубиной 130 мкм. Близкие значения чувствительностей определения элементов были получены и другими исследователями [200].

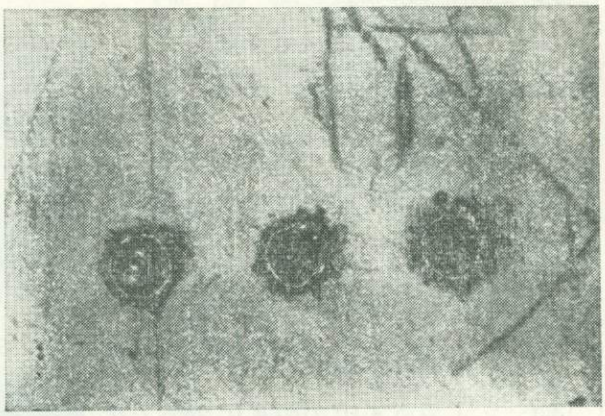


Рис. 207. Кратеры, образовавшиеся при облучении поверхности шлифа лучом лазера

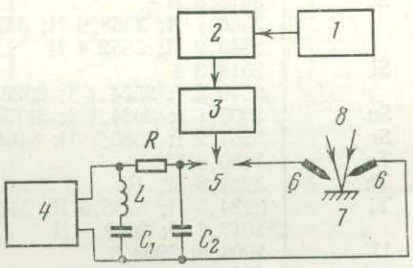


Рис. 208. Схема генератора с управляемой синхронизацией возбуждения газового облака, возникающего при воздействии луча лазера на поверхность минерала [158].

1 — система накачки лазера; *2* — схема управляемой задержки искрового разряда; *3* — формирователь поджигающих импульсов; *4* — высоковольтный выпрямитель; *5* — вспомогательный искровой промежуток; *6* — электроды; *7* — образец; *8* — лазерный пучок

Повышение чувствительности определения примесей элементов на один-два порядка возможно при отказе от испарения малых по диаметру зерен минералов и при применении спектрографов с более высокой, чем у спектрографа ИСП-30, разрешающей способностью, а также при увеличении напряжения искрового разряда до 8000—10 000 В. Так, например, при использовании спектрографа СТЭ-1 и повышении на порядок вводимой в искровой разряд массы минералов при испарении зерен минералов с диаметром 700 мкм, достигается приведенный в табл. 38 предел обнаружения примесей элементов [23].

Для испарения зерен минералов диаметром около 700 мкм используют достаточно мощные лазерные установки с энергией импульсного излучения до 5—6 Дж, испускаемого, например, рубиновым кристаллом с диаметром 12 мм и длиной 120 мм при его облучении импульсной лампой ИФП-2000/3 с энергией накачки 260 Дж. Хорошие результаты получаются при использовании предложенного Н. В. Королевым [22]

Таблица 37

Предел обнаружения элементов в угольном порошке

Элемент	Длина волны, Å	%	г·10⁻⁸
Ag	3280,7 I	0,0003	0,0006
Al	3082,2 I; 3092,7 I	0,01	0,02
Au	2675,9 I	0,01	0,02
Be	3130,4 II; 3131,1 II	0,0003	0,0006
	2494,7 I; 2986,5 I	0,02	0,04
Bi	3067,7 I	0,008	0,02
	2938,3 I; 2989,0 I; 3024,6 I	0,3	0,6
Ca	3158,9 II; 3179,3 II	0,1	0,2
	3181,3 II; 3706,0 II; 3736,9 II	0,2	0,4
Cd	3403,6 I; 3466,2 I	0,09	0,2
Ce	3031,6 III	0,2	0,4
Co	3405,1 I; 3412,3 I	0,01	0,02
	2519,8 II; 2525,0 II; 3454,5 I	0,09	0,2
Cr	2835,6 II	0,01	0,02
	2840,0 II; 2971,9 II; 2979,7 II; 2985,3 II; 2989,2 II; 3050,1 II	0,3	0,6
Cu	3247,5 I; 3274,0 I	0,0003	0,0006
Fe	2493,2 II; 2598,4 II; 2607,1 II; 2611,9 II; 2631,0; II 2631,3 II	0,05	0,1
Ge	2651,2 I; 2651,6 I; 3039,1 I	0,05	0,1
La	3245,1 II; 3249,3 II; 3265,7 II; 3303,1 II; 3337,5 II; 3344,6 II	0,2	0,4
Mn	2949,2 II	0,01	0,02
Mo	2775,4 II; 2780,0 II; 2807,7 II; 2816,1 II; 2930,5 II; 2934,3 II	0,01	0,02
Nb	3094,2 II	0,005	0,01
	2883,2 II; 2927,8 II; 2941,5 II; 2950,9 II 3127,5 II; 3130,8 II; 3145,4 II; 3195,0 II; 3206,3 II; 3215,6 II; 3225,5 II	0,03	0,06
Ni	2394,5 II; 2416,1 II; 3002,5 I; 3003,6 I; 3012,0 I; 3050,8 I; 3414,8 I; 3433,6 I	0,02	0,04
Pb	3639,6 I; 3683,5	0,1	0,2
Sb	3029,8 I; 3047,7 II; 3232,5 I; 3267,5 I; 3473,5 II; 3498,4 II; 3504,5 I	0,3	0,6
Sc	3613,8 II	0,002	0,004
	3353,7 II; 3368,9 II; 3372, 1 II	0,005	0,01
	2545,2 II; 2552,4 II	0,2	0,4
Si	2514,3 I	0,2	0,4
	2519,2 I; 2524,1 I; 2528,5 I	1	2
Sn	3009,1 I; 3034,1 I; 3175,0 I	0,1	0,2
Sr	3351,2 I; 3380,7 II; 3464,5 II; 3474,9 II	0,3	0,6
Ta	3430,9 II	0,2	0,4
Th	3221,3 II, III	0,3	0,6
Ti	3234,5 II; 3236,6 II; 3442,0 II	0,01	0,02
	3017,2 II; 3029,7 II	0,02	0,04
U	2906,8; 2908,3	0,02	0,04
	3022,2 II; 3024,4	3,0	6,0
V	2924,0 II; 3093,1 II; 3102,3 II; 3110,7 II; 3118,4 II	0,01	0,02
	2944,6 II; 3033,4 II	0,1	0,2
Zn	3302,6 I; 3345,0 I	0,03	0,06
Zr	3496,2 II; 3505,7 II; 3542,6 II; 3551,9 II	0,01	0,02

генератора для возбуждения искрового разряда, образующегося от двух конденсаторов [157]. От одного из них возникает кратковременный импульс тока силой более 1000 А, от другого — накладывающийся на этот импульс более длительный импульс со сравнительно небольшой силой тока. Первым импульсом создаются благоприятные условия возбуждения спектральных линий с высокими потенциалами возбуждения, вторым — с низкими потенциалами возбуждения. При этом предусмотрена возможность синхронизации времени образования искрового разряда и газового облака, возникающего при воздействии луча лазера на поверхность минерала (рис. 208).

Условия, в которых испаряются включения минералов, в значительной степени зависят от их физических свойств, например, от способности поглощения и отражения света, способности разрушаться при взрывообразном испарении и пр.

Количество испаряющегося вещества при воздействии лучом лазера на поверхность шлифа сильно меняется при переходе от одного минерала к другому. Происходит значительное изменение размеров и формы образующихся факелов. По нашим наблюдениям для вольфрамита, на-

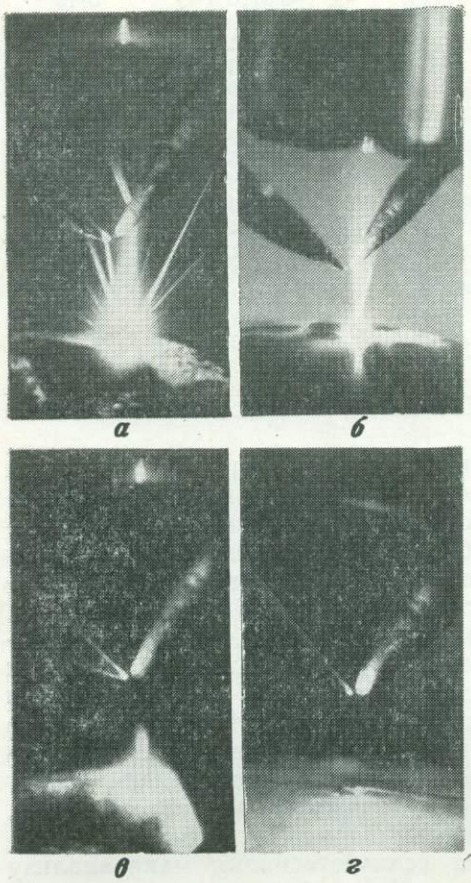
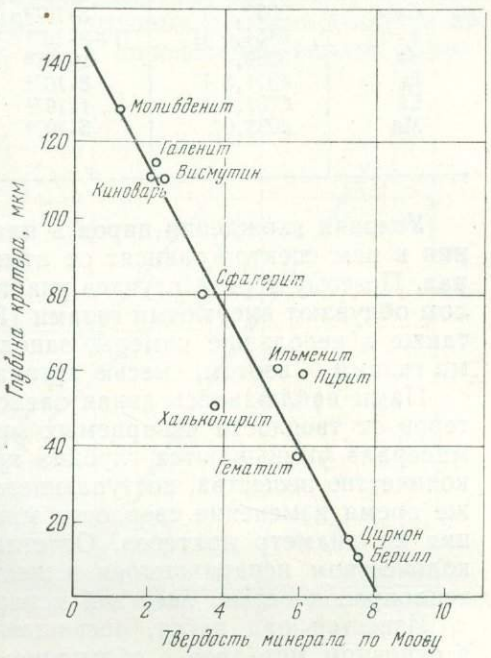


Рис. 209. Фотографии факелов, возникающих при воздействии луча лазера на поверхность минералов.

а — вольфрамит ($FeWo_4$); *б* — галенит (PbS); *в* — циркон ($ZrSiO_4$); *г* — топаз $Al_2(SiO_4)(F, OH)_2$

Рис. 210. Зависимость глубины и диаметра кратеров от твердости минералов [86]



пример, характерно образование глубоких кратеров и появление больших и широких факелов, возникновение которых сопровождается выбросом раскаленных микрочастиц вещества (рис. 209, *а*). При испарении галенита образуются глубокие кратеры. Устремляющиеся на высоту до 7 мм факелы имеют конусообразную форму (рис. 209, *б*). В отличие от указанных минералов при испарении цирконов образуются мелкие кратеры и возникают небольшие по размерам факелы, не превышающие по высоте 2—3 мм (рис. 209, *в*). При облучении прозрачного и неокрашенного топаза не происходит испарения и образования факела (рис. 209, *г*).

Анализ кварца затрудняется проникновением в него луча лазера и механическим его разрушением с выбрасыванием «крупных» чешуйчатых осколков.

Необходимость учитывать условия отражения луча лазера поверхностью шлифа отмечалась также в ряде работ [203, 364, 406].

Таблица 38

Предел обнаружения элементов в штуфных пробах [23]

Элемент	Длина волны, Å	%	Элемент	Длина волны, Å	%
Ag	3280,7 I	$5\cdot10^{-5}$	Mo	3132,6 I	$2\cdot10^{-4}$
As	2860,4 I	$2\cdot10^{-2}$	Ni	3414,8 I	$5\cdot10^{-4}$
Ba	2335,3 II	$2\cdot10^{-2}$	P	3506,6 II	$1—3\cdot10^{-1}$
	6141,7 II	$1\cdot10^{-3}$	Pb	4057,8 I	$5\cdot10^{-4}$
Be	3330,4 II	$5\cdot10^{-5}$	S	5453,9 II	$1\cdot10^{-1}$
Bi	3067,7	$1\cdot10^{-4}$	Sb	2596,1 II	$2\cdot10^{-2}$
Br	4816,7 II	$1,3\cdot10^{-1}$		2877,9 I	$2\cdot10^{-2}$
Cd	3261,2	$5\cdot10^{-3}$	Sn	3175,0 I	$5\cdot10^{-4}$
Cl	4819,5 II	$1\cdot10^{-1}$	Sr	3464,5 II	$1\cdot10^{-3}$
Co	3452,5 I	$1,3\cdot10^{-4}$	Tl	2767,9 I	$1\cdot10^{-3}$
Cr	2843,2 II	$1—2\cdot10^{-3}$		5350,5 I	$1\cdot10^{-3}$
Cu	3274,0 I	$2\cdot10^{-4}$	Te	2385,8 I	$1\cdot10^{-2}$
Fe	2750,1	$1\cdot10^{-4}$	Ti	3372,8 II	$5\cdot10^{-4}$
Ga	2943,6 I	$5\cdot10^{-4}$	V	2910,4 II	$1\cdot10^{-3}$
Ge	3039,1 I	$5\cdot10^{-3}$	W	4008,7 I	$5\cdot10^{-3}$
I	5464,6 II	$1—3\cdot10^{-1}$	Y	3242,3 II	$5\cdot10^{-3}$
Yb	3289,4	$2\cdot10^{-4}$	Zn	3345,0 I	$2\cdot10^{-3}$
In	4511,3 I	$8\cdot10^{-4}$	Zr	3438,2 II	$3\cdot10^{-4}$
Li	6707,8 I	$1\cdot10^{-3}$		3273,0 II	$2\cdot10^{-3}$
Mn	4033,07	$5\cdot10^{-4}$			

Условия вхождения паров в плазму искрового разряда и возбуждения в нем спектра зависят от атмосферы, в которой испаряется минерал. Поэтому в ряде случаев участок шлифа с анализируемым минералом обдувают инертными газами [376]. Исследуемые шлифы помещают также в небольшие камеры, заполняемые гелием, аргоном или другими газами — азотом, смесью аргона с кислородом [377].

Нами наблюдалась явная зависимость глубины образующихся кратеров от твердости испаряемых минералов. При повышении твердости минерала уменьшаются глубина кратера в шлифе, а следовательно, и количество вещества, поступающего в искровой разряд (рис. 210). В то же время изменение твердости минерала не оказывает сильного влияния на диаметр кратеров. Отчетливо выраженной корреляции между количеством испарившегося вещества и отражательной способностью, теплопроводностью, энергией испарения минерала не наблюдалось.

Известен ряд работ, посвященных количественному макроанализу в основном металлов с облучением достаточно больших площадей исследуемых объектов с помощью мощных лазеров [204, 332, 407]. В этом случае при работе с мощными лазерами (30—60 Дж) обычно нет необходимости дополнительно подогревать факел газов искровым разрядом [337, 384]. При анализе макроповерхностей анализируемого вещества целесообразно использовать лазер для испарения и возбуждения спектра в тех случаях, когда требуется сохранить анализируемый объект [319] или когда измельчение исследуемого вещества затруднительно ввиду его твердости, например при определении содержания хрома в кристаллах рубина [142] при анализе сверхтвердых сплавов и пр.

Количественный анализ микрозерен минералов в шлифах представляет собой более трудную задачу, чем лазерный макроанализ, и преимущественно применяется при исследовании микровключений известного и достаточно постоянного состава. Заключение о содержании элементов целесообразно основывать на измерении разности почернения $\Delta S = S_{опр} - S_{вн.ст}$ линий определяемого элемента и элемента-внутреннего стандарта, входящего в постоянном количестве в состав минерала,

Таблица 39

Определение примесей элементов в галенитах [86]

Элемент	Аналитическая пара линий Å	Определяемые интервалы		Воспроизводимость s_r(%)
		Концентрация, %	Абсолютные количества, 10^{-8} г	
Ag	Ag I 3382,9—Pb I 2663,2	0,008—1	0,05—6	24—15
Cu	Cu I 3247,5—Pb I 2663,2	0,008—1	0,05—6	23—18
Zn	Zn I 3354,5—Pb I 2663,2	0,1—3	0,6—18	25—16
Fe	Fe II 2599,4—Pb I 2663,2	0,1—3	0,6—18	20—15
Sb	Sb I 3267,5—Pb I 2663,2	1—10	6—60	22—12
As	As I 2860,4—Pb I 2663,2	1—10	6—60	23—16

или, что более надежно, на измерении соотношения интенсивности линий $I_{опр}/I_{вн.ст}$.

Количественное определение малых содержаний серебра, меди, висмута, олова и других элементов оказывается, например, возможным в зернах галенита (PbS), пирита (FeS_2), цинковых обманок (ZnS) и др. [86]. Из табл. 39 видно, что точность их определения вполне приемлема.

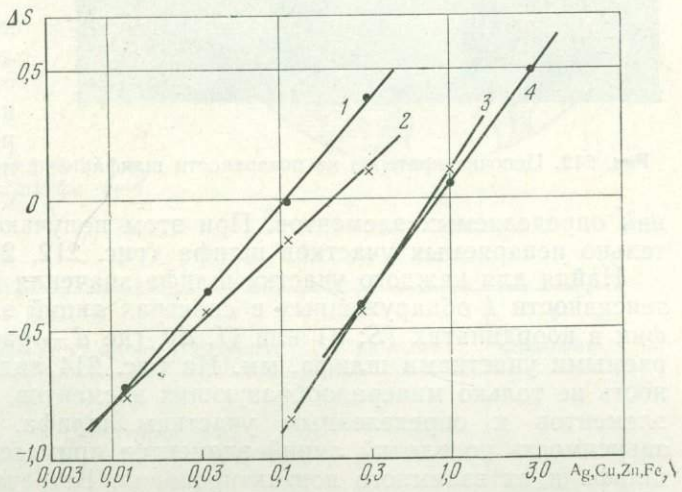


Рис. 211. Зависимость разности почернения линий Ag I 3382,9 — Pb I 2663,2 *(1)* Cu I 3247,5 — Pb I 2663,2 *(2)* Zn I 3345,5 — Pb I 2663,2 *(3)*; Fe II 2599,4 — Pb I 2663,2 *(4)* от содержания серебра, меди, цинка и железа в галенитах (PbS)

Для изготовления эталонов к свободному от примесей определяемых элементов сульфиду свинца постепенно примешивали при истирании известные количества сульфидов определяемых элементов. Содержание определяемых примесей элементов различалось в соседних эталонах в три раза. Эталонные порошки набивали в отверстия диаметром 1—2 мм в железной пластинке, смачивали слабым раствором плексигласа в дихлорэтане и запрессовывали ручным прессом.

Содержание примесей серебра, меди, цинка и железа в микрозернах галенитов вычисляли по градуировочным графикам (рис. 211), построенным в координатах [ΔS; lg C], где ΔS — разность почернения линий определяемых элементов и линий свинца.

Между результатами определения примесей элементов в однородных по составу целых кристаллах галенита и в порошках, полученных при их истирании, не наблюдалось расхождения. Нами не замечалось расхождения в результатах определения примесей элементов с использованием эталонов, изготовленных из природных проанализированных на

примеси элементов галенитов, и с применением эталонов, полученных механическим смешиванием сульфида свинца с сульфидами элементов примесей.

При этом следует помнить, что анализируют исключительно малое количество вещества, при котором должна сильно проявляться неравномерность распределения определяемых элементов. Поэтому, если невозможно использовать в качестве эталонов природные проанализированные на содержание определяемых элементов однородные по составу минералы, то применяют синтетические эталоны. Для их изготовления порошки минералов смачивают растворами солей определяемых элементов. Так, при смачивании тонкоистертых, не содержащих определяемых элементов, силикатных порошков растворами азотнокислых солей этих компонентов и последующем их высушивании и прокаливании получаются порошки с равномерно распределенными в них окисными соединениями элементов.

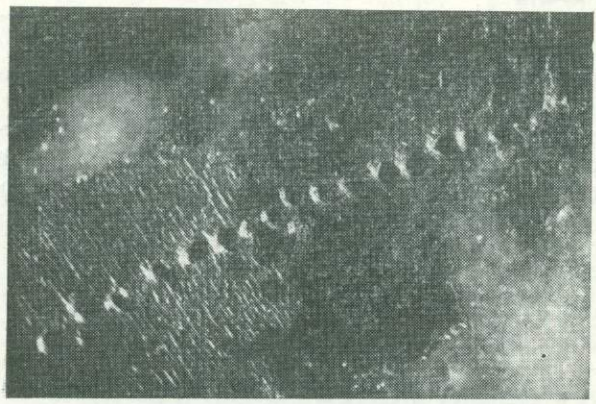


Рис. 212. Цепочка кратеров на поверхности шлифа

Значительно проще исследование распределения элементов в достаточно больших зернах минералов диаметром 0,2 мм и более по изменению интенсивности или почернения линий определяемых элементов. При этом получают спектры последовательно испаряемых участков шлифа (рис. 212, 213).

Найдя для каждого участка шлифа значения почернений S или интенсивности I обнаруженных в спектрах линий элементов, строят график в координатах $(S; d)$ или (I, d), где d — расстояние между испаряемыми участками шлифа, мм. На рис. 214 видна четкая приуроченность не только минералообразующих элементов, но также и примесей элементов к определенным участкам шлифа. Наблюдается явная зависимость появлений линий элементов примесей от состава участка шлифа и их взаимного контактирования. Встречается, например, приуроченность примесей марганца к цинковым обманкам, а серебра к галениту. Видно также ярко выраженное проникновение железа и меди из кристалла халькопирита ($CuFeS_2$) в соседние с ним кристаллы сфалерита и постепенное уменьшение содержания этих элементов в сфалеритах по мере удаления от места их соприкосновения с кристаллом халькопирита. Дополнительные минералогические исследования показали, что такая закономерность появления меди и железа в кристаллах сфалерита обусловлена присутствием мельчайших включений зерен халькопирита, количество которых в сфалерите уменьшается по мере удаления от границы соприкосновения с халькопиритом. Одновременно с появлением меди и железа в кристаллах сфалерита наблюдается проникновение цинка из кристаллов сфалерита в граничащие с ними кристаллы халькопирита и галенита без образования видимых под микроскопом цинковых минералов.

В противоположность этому марганец из кристаллов сфалерита не проникает в соседние с ними кристаллы кварца, халькопирита и галенита.

Распределение примесей серебра и цинка в кристалле галенита различно: серебро распределяется равномерно, а концентрация цинка закономерно увеличивается от одного края кристалла галенита к другому. Механических посторонних включений минералов в кристалле галенита минералогическими исследованиями не обнаружено.

Если распределение элементов изучается в одном зерне минерала, то заключение об изменении содержания элементов при переходе от одного участка к другому целесообразно основывать не на измерении абсолютного значения интенсивностей I линий определяемого элемента, а на измерении относительной интенсивности линий этого элемента и элемента, входящего в постоянном количестве в состав исследуемого минерала.

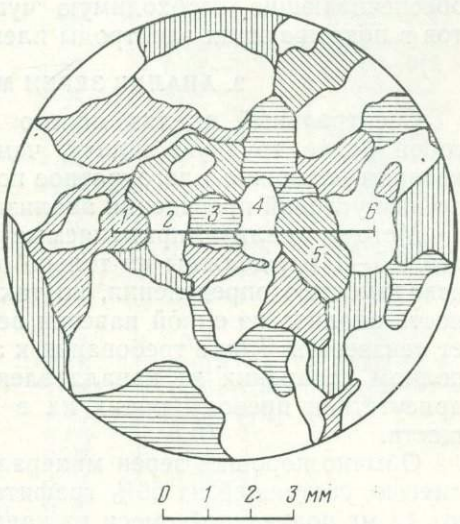
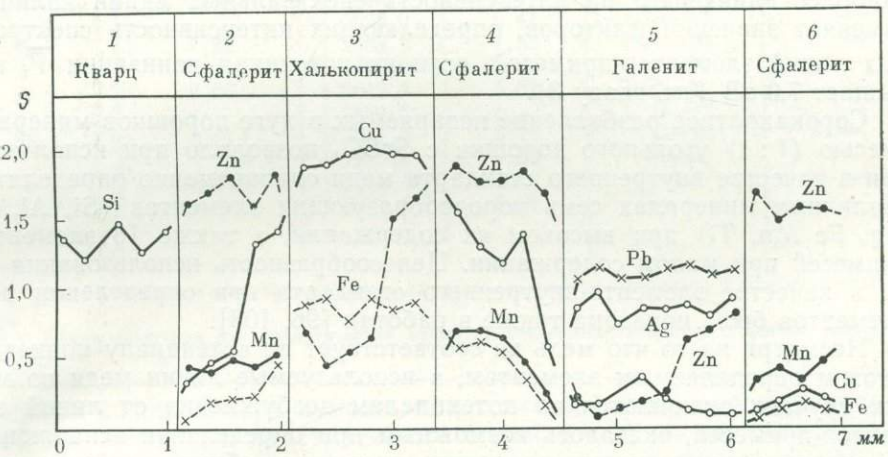


Рис. 213. Шлиф с вкраплениями минералов.
1 — кварц (SiO_2); *2*, *4* и *6* — сфалерит (ZnS); *3* — халькопирит ($CuFeS_2$); *5* — галенит (PbS)

Рис. 214. Распределение почернений линий элементов в участке шлифа *1—6*, показанном на рис. 213



Соответственно вместо значений почернения линий S определяемого элемента целесообразно использовать разности почернения линий ΔS. Переход от измерения абсолютных значений I и почернений S линий к указанным выше значениям $I_{опр}/I_{осн}$ и $S_{опр}—S_{осн}$ более надежно отражает изменение концентрации определяемых элементов в исследуемом зерне минерала.

Целесообразность использования значений $S_{опр}—S_{осн}$ и $\lg \frac{I_{опр}}{I_{осн}}$ в

количественном лазерном анализе подтверждена в работе [23] на примере анализа хромшпинелей, марказита, магнетитов, гематитов и ряда сульфидных минералов. Оказалось возможным осуществлять их анализ непосредственно в штуфных пробах и кернах.

Можно анализировать микрозерна минералов с предварительным испарением одного или последовательно нескольких зерен лучом лазера и с улавливанием образующихся паров и микрочастиц на поверхности заточенных на конус и имеющих небольшую площадку двух угольных стержней [210]. Стержни укрепляются под углом 45° над зерном минерала в положении, при котором вылетающий факел захватывает концы электродов. Стержни в дальнейшем применяют в качестве электродов угольной дуги или искры, подбирая условия возбуждения спектра, обеспечивающие необходимую чувствительность определения элементов в покрывающих электроды пленках вещества.

2. АНАЛИЗ ЗЕРЕН МИНЕРАЛОВ [205—208]

Спектральный анализ малого количества минералов представляет собой более трудную задачу, чем анализ большого количества, при котором возможно многократное получение повторных спектров и выбор по ним условий проведения анализа.

Методы анализа, применяемые при исследовании состава зерен массой 0,5—1 мг, должны не только обладать достаточно высокой воспроизводимостью определения, но также надежно гарантировать правильность анализа из одной навески вещества, состав которого часто бывает неизвестен. Такие требования к анализу обычно удовлетворяются при полном испарении из канала электрода порошков зерен минералов в присутствии превосходящих их в 20—40 раз по массе буферных веществ.

Обычно порошки зерен минералов массой 1 мг разбавляют в 40 раз смесью, состоящей из 50% графита и 50% $SrSO_4$, и полностью испаряют 10 мг полученной смеси из канала электрода угольной дуги. В этом случае максимально возможное содержание в силикатных минералах наиболее влияющего на интенсивность спектральных линий калия не изменяет значений факторов, определяющих интенсивность спектральных линий элементов-примесей, если их потенциал ионизации $\overline{V}_i$ превышает 7,0 эВ (см. главу 3).

Сорокакратное разбавление испаряемых в дуге порошков минералов смесью (1 : 1) угольного порошка с $SrSO_4$ позволило при использовании в качестве внутреннего стандарта меди одновременно определять в различных минералах семь породообразующих элементов (Si, Al, Ca, Mg, Fe Mn, Ti) при высоком их содержании, а также 18 элементов-примесей при малом содержании. Целесообразность использования меди в качестве элемента-внутреннего стандарта при определении ряда элементов была показана также в работах [96, 103].

Несмотря на то что медь не соответствует по потенциалу ионизации многим определяемым элементам, а используемые линии меди во многих случаях отличаются по потенциалам возбуждения от линий элементов-примесей, оказалось возможным при определении испаряющихся одновременно с медью элементов применять общий для всех минералов комплект эталонных порошков, изготовленных на основе смеси окислов элементов. Длины волн аналитических линий элементов и определяемых с их помощью содержания элементов приведены в табл. 40.

Навеску 0,5—4 мг исследуемого образца тщательно смешивают при истирании в агатовой ступке в присутствии спирта с 40-кратным количеством буферной смеси. Истертую смесь порошков, не вынимая из ступки, высушивают облучением ИК-лампы. В качестве элемента сравнения используют медь, вводимую в количестве 1% в виде CuO в бу-

Таблица 40

Длины волн аналитических линий элементов [207]

Элемент	Потенциал ионизации V_i, эВ	Аналитические линии		Пределы определяемых содержаний окислов (в %) при разбавлении пробы буфером	
		Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	в 40 раз	в 5 раз
Bi	7,93	I 3067,7	4,14	0,02—1	0,003—0,2
Sn	7,59	I 2839,9	5,13	0,02—4	0,003—0,2
Ge	8,15	I 2651,2	5,05	0,02—1	0,003—0,2
Ga	6,81	I 2943,6	4,49	0,005—1	0,001—0,1
In	6,59	I 3039,4	4,30	0,02—1	0,003—0,2
V	6,79	I 3185,4	4,36	0,01—0,2	0,002—0,1
		I 2924,6	—	0,05—1	0,01—0,2
Co	7,92	I 3453,5	4,33	0,02—1	0,003—0,2
Ni	8,12	I 3003,6	4,39	0,02—1	0,003—0,2
Mo	7,29	I 3170,4	4,51	0,005—0,5	0,001—0,05
Y	6,25	II 3216,7	4,54	0,005—0,5	0,001—0,1
La	5,58	II 3245,1	4,35	0,1—4	0,03—1
Th	6,20	I 2870,4	4,55	0,2—4	0,05—4
Nb	6,97	II 3163,4	4,80	0,02—4	0,003—0,2
Zr	6,73	II 2722,6	5,12	0,05—1	0,01—1
Cr	6,96	I 3021,6	5,63	0,01—0,5	0,002—0,1
		I 3015,2	5,57	0,3—4	0,02—0,5
Pb	7,33	I 2833,1	4,90	0,02—1	0,003—0,2
		I 2663,2	6,47	0,5—4	0,1—4
Sb	8,78	I 2598,1	6,18	0,1—4	0,02—2
Be	9,00	II 3131,1	4,15	0,01—0,1	0,002—0,1
		I 2494,7	7,88	0,05—1,5	0,01—1
Mn	7,35	I 2801,0	4,68	0,003—0,1	—
		I 2933,1	5,66	0,05—2	—
		I 2595,8	7,35	1,0—3,0	—
Ti	6,56	I 2956,1	4,74	0,05—2	—
		I 2599,9	5,26	1,0—50	—
Al	6,86	I 2585,1	5,01	0,4—10	—
		I 2575,4	5,01	5—50	—
Ca	5,83	I 3006,9	6,51	0,2—20	—
		I 2995,0	6,41	10—50	—
Mg	7,32	I 2783,0	7,38	0,1—10	—
		II 2798,0	9,06	5—50	—
Fe	7,66	I 2813,3	5,52	0,05—5	—
		I 2804,5	5,53	3—50	—
Si	8,41	I 2987,6	5,13	2—40	—
		I 2532,4	7,00	20—95	—
Cu (внутренний стандарт)	8,14	I 2618,4*	6,37	—	—
		I 3036,1**	5,97	—	—

* Линия сравнения для аналитических линий определяемых элементов с длиной волны менее 2850 Å.

** Линия сравнения для аналитических линий определяемых элементов с длиной волны более 2850 Å.

ферный порошок. При помощи пластмассовой микроворонки, насаженной на электрод, и пластмассового стержня полученной смесью порошков наполняют каналы трех угольных электродов диаметром 2,6 мм и глубиной 1,4 мм. Верхними электродами служат пустые, не наполненные пробой электроды такой же формы. Электроды устанавливаются в вертикальном положении на расстоянии 2 мм и сведением электродов зажигают дугу переменного тока 220 В, 10 А, 50 Гц. Фотографируют спектр до полного испарения пробы с освещением щели спектрографа от центрального участка дуги с помощью трехлинзовой осветительной системы.

Используют спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм или 1200 штр/мм с обратной дисперсией 4 Å/мм и 2 Å/мм. Каждый раз фото-

графируют по три спектра каждого эталонного образца и анализируемой пробы. По результатам фотометрирования линий каждого из трех полученных спектров находят разности почернений линий (ΔS) определяемых элементов и линий меди и по калибровочным графикам, построенным по эталонным образцам в координатах [ΔS; lg C], находят содержание в пробах определяемых элементов.

За результат анализа принимают среднее из трех найденных значений содержания определяемых элементов. В области нормального почернения линий графики прямолинейны.

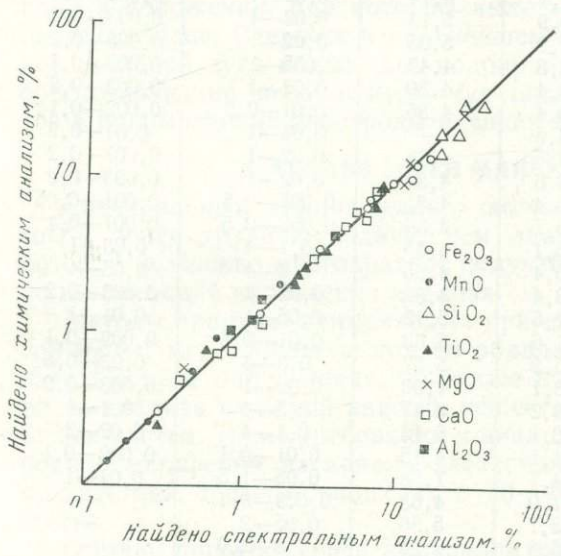


Рис. 215. Сопоставление результатов спектрального и химического определения породообразующих элементов в минералах разнообразного состава [207]

Обработка результатов около 3000 определений элементов показала, что для указанного в табл. 40 самого низкого их процентного содержания в минералах s_r (%) не превышает 25—30%.

При трехкратном увеличении содержания элементов в минералах ошибка их определения снижается и составляет 7—10% для Si, Mg, Ca, Fe и Al, 10—15% для Co, Ni, V, Cr, Mn, Pb, Ge, In, Sn, Sb, Bi, Be и La и 15—20% для Nb, Zr и Mo.

Обработка результатов анализов с использованием критерия Стьюдента показала, что определение достаточно хорошо летучих в дуге и испаряющихся одновременно со стронцием и медью элементов не сопровождается возникновением значимых систематических ошибок при появлении в кварце до 50% каждого из следующих окислов: PbO, ZnO, Co_3O_4, BeO, TiO_2, MnO, Fe_2O_3, CaO, MgO, Al_2O_3, La_2O_3, ZrO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, ThO_2. Возникновение значимых систематических ошибок для породообразующих элементов (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Ti) не наблюдалось также при добавлении 50% CaF_2, 20% U_3O_8 и по 80% TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, $Ca_3(PO_4)_2$, PbS и ZnS. В качестве примера на рис. 215 показана сходимость спектрального и химического определения породообразующих элементов в минералах разнообразного состава.

Добавление к кварцу 50% K_2SO_4 (28% K_2O) также не вызывает значимых систематических ошибок при определении всех летучих элементов-примесей кроме элементов с низким потенциалом ионизации.

Затруднения возникают при определении в минералах малолетучих элементов, так как они частично поступают в плазму дуги и после испарения стронция, а также удерживаются графитовыми стенками и дном электрода. В тех случаях, когда минералы содержат достаточно большие количества малолетучих элементов, при определении других малолетучих элементов (Zr, Nb, Ta и др.) или элементов, образующих с графитом малолетучие карбиды (Mo, W), возникают значительные отрицательные систематические ошибки, достигающие иногда 75%. При определении малолетучих элементов перспективным является создание условий для образования в канале электродов более летучих соединений элементов при добавлении к минералам необходимых реагентов.

ГЛАВА VII

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВДУВАНИЯ ПОРОШКОВ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ (МЕТАЛЛОМЕТРИЧЕСКИХ) ПОИСКАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ*

Экспрессные методы спектрального анализа, основанные на вдувании порошков в дуговой разряд, широко используются при геохимических поисках месторождений полезных ископаемых. В основу поисков, называемых металлометрическими, положены законы миграции элементов и образования в поверхностных рыхлых отложениях зон повышенных концентраций тех элементов, которые присутствуют в рудных телах, покрываемых этими отложениями.

Зона повышенных концентраций элементов в рыхлых отложениях, называемых «ореолами рассеяния», указывает на вероятность присутствия рудных жил или скоплений полезных ископаемых. Выявление ореолов рассеяния методом металлометрической съемки основывается на анализе большого числа проб, взятых по определенной системе с поверхности рыхлых отложений и охватывающих большие площади. За последние восемь лет с помощью ускоренных спектральных методов исследования с вдуванием порошков в дугу было выполнено более полумиллиарда определений разнообразных элементов, в том числе: лития, бериллия, титана, ванадия, хрома, марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, мышьяка, иттрия, ниобия, тантала, молибдена, серебра, олова, сурьмы, бария, лантана, вольфрама, свинца, висмута, бора, фтора, рубидия, цезия, стронция, церия, урана, ртути, золота, таллия и др.

При выборе условий взятия проб и их числа должны быть учтены стоящие перед исследователем задачи, способность элементов образовывать ореолы рассеяния, рельеф местности, предполагаемая глубина залегания рудного тела, контрастность содержания элементов в рудном теле и в окружающих его пустых породах и пр.

Во многих случаях отбирают 50—100 г пробы с глубины 15—20 см ниже растительного покрова при расстоянии между местами взятия проб 20—500 м. Одним из основных условий является непрерывное последовательное взятие проб по мере прямолинейного передвижения идущих в ряд сборщиков проб.

Места взятия проб отмечаются, а пробы передаются на исследование в спектральные металлометрические лаборатории. После подготовки проб к анализу по приведенной на рис. 216 схеме (сушка, отсеивание корешков растений и крупных каменистых включений, отбор средней пробы, истирание) порошки проб вдуваются один за другим в дуговой разряд без смены электродов, но с очисткой ершиком воронки. Порошки вдувают в той же последовательности, с какой были взяты пробы в поле, в порядке их расположения по профилю.

Найденные содержания элементов в пробах наносят на карту с указанием места взятия проб, и точки с одинаковыми содержаниями элементов соединяют линиями. Получаются изоконцентрационные линии, оконтуривающие ореолы рассеяния элементов.

На рис. 217 приведен типичный ореол рассеяния элемента над выходом кварцевой жилы, содержащей этот элемент. На рис. 218 показан

* Изложение методов металлометрической съемки при поисках месторождений полезных ископаемых, условий пробоотбора, выполнения спектральных исследований проб и интерпретации результатов спектрального анализа дано в инструкции по геохимическим методам поисков рудных месторождений [13] и в ряде работ [7; 40].

в разрезе выход рудной жилы при достаточно симметричном расположении ореола рассеяния. Ореолы рассеяния часто смещаются по отношению к рудным телам в соответствии с особенностями миграции каждого элемента, с рельефом местности, глубиной и особенностями залегания рудного тела и пр.

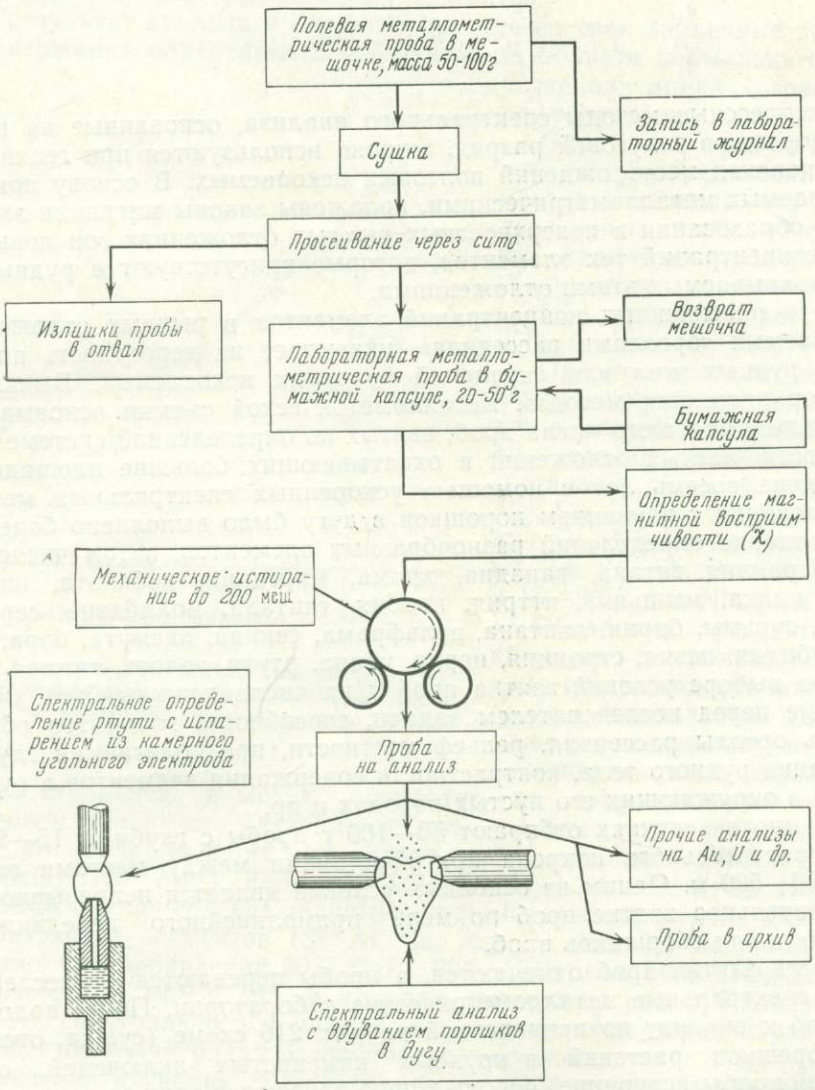


Рис. 216. Схема обработки и анализа литогеохимических (металлометрических) проб

Высокая чувствительность определения хорошо летучих элементов при вдувании порошков позволяет в ряде случаев определять кларковые или близкие к ним содержания элементов в металлометрических пробах.

Содержание элементов в пробах определяют, рассматривая фотографии спектров под спектропроектором и сопоставляя на глаз почернения линий в спектрах образцов и эталонов. При использовании десятиступенчатых ослабителей или вращающихся ступенчатых секторов, укрепляемых перед щелью спектрографа, концентрации элементов в

пробах определяют по числу видимых в спектре ступеней аналитических линий, при этом на одной пластинке можно одновременно сфотографировать около 60 спектров.

Концентрация элементов в пробах устанавливается по условной шкале, общей для каждого порядка спектра. Например, в интервале от 0,01 до 0,1% содержания элемента могут выражаться следующими округленными величинами: 0,01, 0,015, 0,02, 0,03, 0,05, 0,07, 0,10%, что соответствует шестибалльной шкале для каждого порядка концентрации элементов. При использовании этой шкалы каждая определяемая концентрация отличается от соседней в 1,5 раза. В инструкции по металлометрической съемке [13] предусмотрена обязательная, более дробная восьмибалльная шкала, составленная с запасом на возможное усовершенствование способов испарения проб и возбуждения спектров в дуге. При использовании этой шкалы реально достигаемая в настоящее время точность определения элементов не увеличивается.

Применение методов вдувания порошков в плазму дуги в сочетании с приближенной количественной оценкой содержания элементов в пробах позволяет резко повысить производительность труда аналитиков-спектроскопистов и обеспечивает необходимую экспрессность анализа проб на широкий круг элементов при геохимических методах поисков

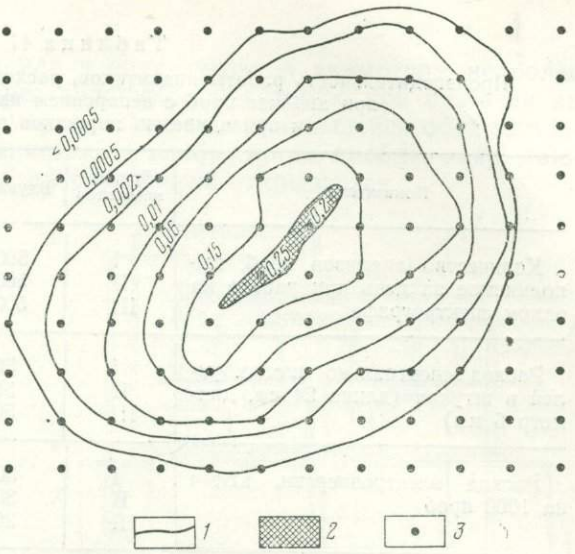


Рис. 217. Схема опробования рыхлых отложений и изображение ореолов рассеяния в изолиниях.
1 — изолинии процентного содержания элементов; *2* — рудное тело, скрытое под рыхлыми отложениями; *3* — место взятия проб

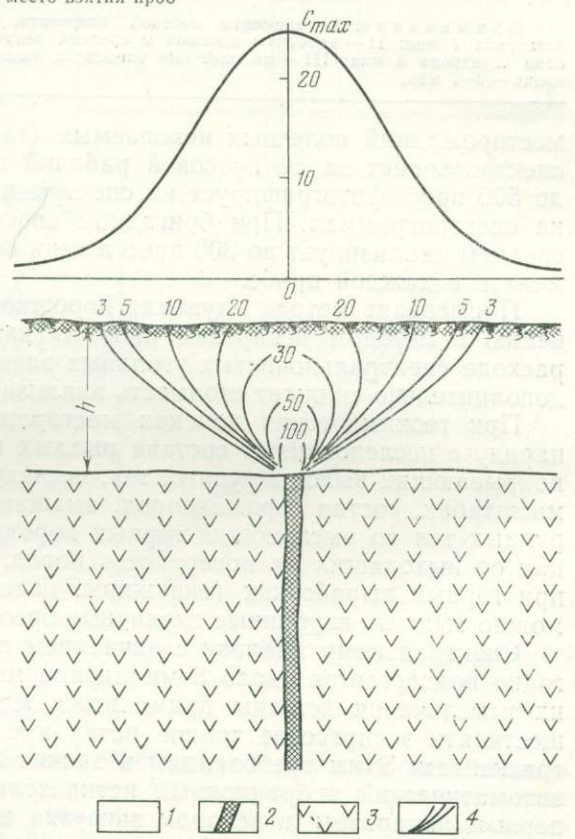


Рис. 218. Вертикальный разрез и график открытого остаточного вторичного литогеохимического ореола рассеяния.
1 — элювий; *2* — рудное тело; *3* — вмещающие породы; *4* — изоконцентраты (линии, соединяющие точки с равным содержанием металла в условных единицах)

Таблица 41

Производительность работы аналитиков, расход материалов и электроэнергии при анализе проб с испарением из канала электрода и при вдувании порошков в дугу [218]

Показатели	Группа элементов	Вдувание	Испарение из канала угольного электрода	Экономия при вдувании порошков (во сколько раз)
Количество анализов проб, выполняемое за день при работе на одном спектрографе	I	500	250	2
	II	500	100	5
	III	500	60	8
Расход спектрально чистых углей в штуках (длина 24 см, диаметр 6 мм)	I	50	150	3
	II	50	250	5
	III	50	500	10
Расход электроэнергии, кВт·ч на 1000 проб	I	30	90	3
	II	30	300	10
	III	30	600	20
Число работников, выполняющих в течение одного дня 1000 анализов проб	I	4	6	1,5
	II	4	12	3
	III	4	18	4,5

Примечание. I — элементы высокой летучести, экспозиция при испарении из канала электрода 1 мин; II — элементы высокой и средней летучести, экспозиция при испарении из канала электрода 3 мин; III — малолетучие элементы, экспозиция при испарении из канала электрода — 5—7 мин.

месторождений полезных ископаемых (табл. 41). Так, один аналитик-спектроскопист за семичасовой рабочий день регистрирует в журнале до 500 проб, фотографирует их спектры и делает надлежащие надписи на спектрограммах. При бригадном способе работы один аналитик в среднем анализирует до 300 проб в день на содержание нескольких элементов в каждой пробе.

Применение метода вдувания порошков дает значительное по сравнению с методом испарения проб из канала электродов сокращение расхода спектральночистых угольных электродов и электроэнергии, что дополнительно снижает стоимость анализа.

При геохимических поисках месторождений полезных ископаемых наряду с исследованием состава рыхлых порошкообразных отложений, покрывающих выходы рудных тел, исследуют также, хотя и в меньших масштабах, состав горных пород, вмещающих рудные тела. Ореолы рудных тел во вмещающих горных породах выявляются отбором проб как от выходящих на поверхность пород, так и от пород, полученных при горных выработках (скважины, канавы и др.). При отборе проб можно выявить глубинные первичные ореолы рудных тел.

Спектральному анализу с вдуванием порошков в плазму дуги ежегодно подвергается около 8 миллионов металлометрических проб. Для их измельчения должны применяться мельницы, позволяющие осуществлять экспрессное тонкое истирание образцов с наименьшим загрязнением. Этим требованиям в значительной степени отвечает полуавтоматический вибрационный истиратель горных пород, являющийся первым аппаратом, в котором загрузка и извлечение проб, а также очистка истирателя не требуют остановки (рис. 219).

Двенадцать образцов массой от 5 до 50 г каждая истирается одновременно в 12 стальных колбах, в каждой из которых помещено по одному массивному стальному шару диаметром 5 см. Шары катаются по окружности в горизонтальной плоскости со скоростью 15 оборотов в секунду и измельчают пробы, раздавливая их частицы. Образец в

порошкообразном состоянии или в виде кусочков диаметром не более 8 мм загружают в колбу через воронку, под которую при нажатии на педаль поочередно подводят укрепленные на вращающейся обойме колбы. Истертый порошок высыпается из колбы, когда пробка, закрывающая нижнее отверстие колбы, автоматически открывается.

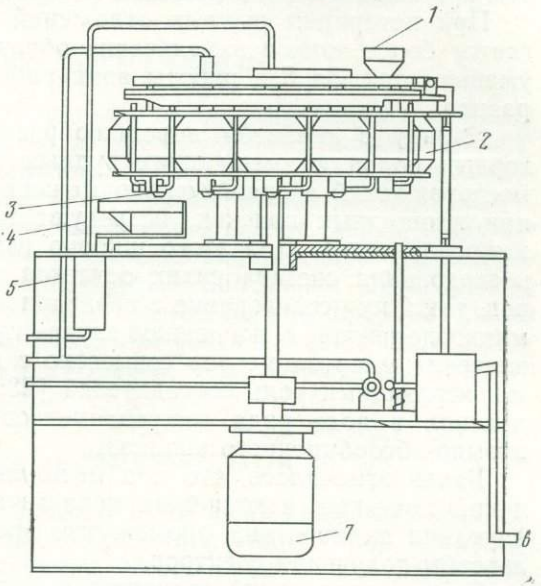


Рис. 219. Схема вибрационной шаровой мельницы.

1 — воронка для всыпания порошка в колбы; *2* — колбы; *3* — отверстия для высыпания порошка из колбы; *4* — трубка, подводящая промывающую колбы воду; *5* — трубка, подводящая горячий воздух для высушивания колбы; *6* — педаль передвижения барабана с колбами; *7* — мотор

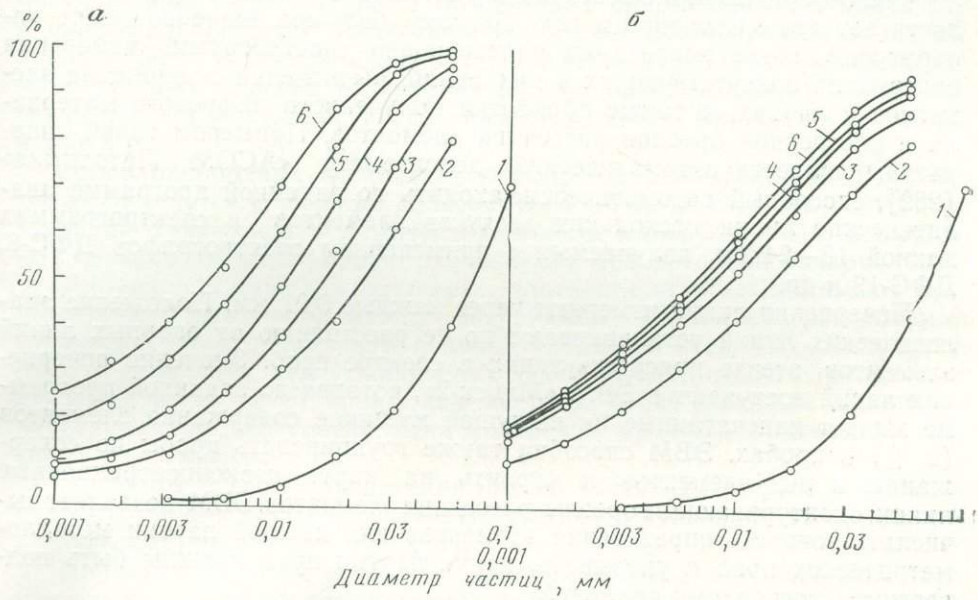


Рис. 220. Зависимость гранулометрического состава порошка маршаллита (SiO_2) от времени истирания.

а — вибрационная шаровая мельница; *б* — истиратель типа 75 БДР-2. *1* — время до истирания, время истирания; *2* — 1,5 мин, *3* — 3 мин, *4* — 6 мин, *5* — 12 мин, *6* — 24 мин

Пустые колбы подводятся под трубку, из которой поступает промывающая их вода, а затем под трубку, через которую в них поступает горячий воздух для просушки. Нижние отверстия в колбах закрываются и они подводятся под воронку для загрузки новой порции порошка. Передвижение колб и их загрузка и выгрузки обычно повторяются каждые 30 с. За период полного оборота обоймы каждая проба истирается в течение 6 мин.

После измельчения обладающих повышенной твердостью образцов кварца на долю частиц с диаметром менее 40 мкм приходится 95%, а на долю частиц с диаметром менее 10 мкм — 55% веса порошка.

Трехкратное увеличение пауз между выгрузкой порошков, т. е. увеличение в три раза продолжительности истирания проб, позволяет осуществить более тонкое измельчение, при котором 70% массы порошка приходится на долю частиц с диаметром менее 10 мкм (рис. 220). Возможность заражения порошков при их истирании в 10 раз меньше, чем при измельчении в обычных истирателях.

При истирании рыхлых отложений пониженной твердостью достигается более тонкое измельчение образцов, а возможность заражения уменьшается. За 8 ч работы один работник измельчает около 600 образцов.

Наряду с анализом порошкообразных проб рыхлых отложений, горных пород и вмещающих рудных тел при геохимических поисках месторождений в сравнительно меньших масштабах, главным образом при площадных поисках, исследуют природные воды на содержание микроэлементов. Для этого широко используются как прямые методы исследования состава сухих остатков, получаемых при выпаривании вод, так и их исследование с предварительным химическим извлечением микроэлементов. В последнем случае применяются быстрые методы извлечения микроэлементов совместно с добавляемыми к воде элементами, играющими роль соосадителей [28; 123; 124; 189; 279]. При определении в воде ряда микроэлементов широко пользуются методами атомно-абсорбционного анализа.

Ранее отмечалось, что при металлометрических поисках месторождений полезных ископаемых используют экспрессные, основанные на вдувании за короткий промежуток времени порошков в плазму дуги, способы получения спектров.

Число определений элементов в металлометрических пробах иногда достигает ста миллионов в год. Поэтому большое значение имеет аппаратура для автоматизации расшифровки спектрограмм, измерения почернения присутствующих в них линий, вычисления содержания элементов в пробах, а также обработки полученного цифрового материала и построения ореолов рассеяния элементов. Примером такой аппаратуры является автоматический денситометр «АСОМ Литохимия» [282], способный автоматически находить по заданной программе аналитические линии нескольких десятков элементов в спектрограммах длиной 18—24 см, получаемых с применением спектрографов ДФС-8, ДФС-13 и др.

Почернения линий измеряют через каждые 0,01 мм. Положение аналитических линий устанавливают по ее расстоянию от опорных линий элементов, всегда присутствующих в спектре проб. Значения почернения линий поступают в ЭВМ «Минск-2», которая по заданной программе выдает напечатанные на пишущей машинке содержания элементов (в %) в пробах. ЭВМ способна также группировать пробы по содержанию в них элементов и строить на карте изоконцентрационные линии, оконтуривающие ореолы рассеяния элементов. ЭВМ позволяет вычислять точность определения элементов для каждой партии металлометрических проб и указывать, какие партии проб должны быть подвергнуты повторному анализу.

Следует ожидать, что наряду с фотографическими способами регистрации спектров металлометрических проб и использовании автоматических денситометров для обработки спектрограмм, получат также применение прямые фотоэлектрические способы регистрации спектров с использованием квантометров, снабженных компьютерами.

ГЛАВА VIII

ПРАКТИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭЛЕМЕНТОВ

1. ПОДГОТОВКА РУД К АНАЛИЗУ

Спектральному анализу неоднородных по составу веществ, к числу которых принадлежит большинство руд и минералов, должна предшествовать подготовка средней пробы или механическое разделение образцов руд на более или менее однородные составные части. Этой стадии, несомненно, должно быть уделено такое же внимание, как и выполнению самого спектрального анализа, так как ошибка в подготовке пробы часто заставляет браковать результаты тщательно проведенного спектрального исследования. Нередко приготовление средней пробы или разделение образцов руд на составные части является более трудной операцией и отнимает больше времени, чем выполнение самого анализа.

Разделение руд на составные части

Подготовка к спектральному анализу природных раздробленных материалов (шлихи, пески и пр.), часто представляющих собой механическую смесь разнообразных минералов, заключается в их разделении. Частицы минералов отбирают обычно под бинокулярной лупой с помощью стальной иглы. Аналогичным образом можно разделить на составные части и искусственно раздробленные куски руды. Применение этого простого способа разделения минералов не вызывает особых затруднений в тех случаях, когда диаметр кусочков минералов достигает 0,3—0,5 мм.

Отбор однородных по составу частиц под бинокулярной лупой нередко сочетается с другими способами их разделения, основанными на различии физических и химических свойств минералов. Так, в некоторых случаях частицы хорошо разделяются при введении раздробленного материала в тяжелые жидкости, плотности которых занимают промежуточное положение между значениями плотностей разделяемых минералов. При правильном подборе удельного веса жидкостей минералы с меньшими, чем у жидкостей, значениями плотностей всплывают на поверхность, в то время как частицы более тяжелых минералов опускаются на дно сосуда. Для ускорения процесса разделения применяют центрифугу.

Подобные способы разделения смесей частиц минералов достаточно подробно описываются в различных статьях и руководствах по минералогическому анализу руд [4; 166].

Применяя тяжелые жидкости, следует иметь в виду, что многие из них являются солями органических и неорганических кислот и вследствие этого могут вызывать заражение частиц минералов металлами. Так, при использовании жидкости Клеричи с удельным весом 4,25, представляющей собой раствор солей муравьинокислого и малоновокислого таллия, а также расплава муравьинокислого таллия (удельный вес 5,0), порошок руды неизбежно загрязняется таллием. Использование жидкостей Рорбаха (раствор BaI_2 и HgI_2), Клейна (раствор боровольфрамата кадмия), Дюбуэна (раствор NaI и HgI_2), Сулливана (раствор HgI_2, $HgCl_2$ и $SbCl_3$), Тулле (водный раствор HgI_2 и KI с плотностью 3,17) вызывает заражение руды барием, ртутью, натрием, сурь-

мой, бором, вольфрамом, кадмием и калием. Минералы с различной магнитной проницаемостью с успехом могут быть разделены с помощью магнитов.

Можно разделить минералы также и химическим путем, воздействуя на порошок руды соответствующими реагентами. Например, топаз от апатита отделяют, воздействуя на порошок руд слабой соляной кислотой, растворяющей апатит и не влияющей на топаз. Применять химические способы разделения минералов всегда следует осторожно, опасаясь возможного изменения состава выделяемых минералов вследствие их частичного растворения.

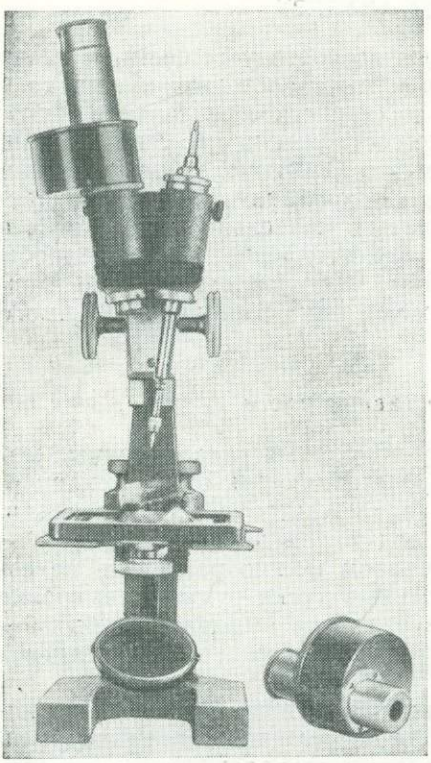


Рис. 221. Бинокулярная лупа, снабженная микросверлом для высверливания включений из шлифов [237]

При любых способах разделения раздробленного материала выделенные кусочки минералов могут быть неоднородны по составу и могут содержать сростки и включения более мелких частиц других минералов, не поддающихся отделению.

В некоторых случаях отдельные небольшие включения минералов извлекаются из целого куска руды без его раздробления с помощью микробормашины, приспособленной для высверливания включений из шлифов руд [237].

Бинокулярную лупу (рис. 221) превращают в микробормашину для высверливания включений, заменяя правый окуляр лупы микросверлом. Сверло приводится в движение от руки или от небольшого электромоторчика, установленного на столе рядом с лупой. Вращение передается от моторчика сверлу гибким шлангом, соединяющим ось моторчика с валом сверла. В качестве сверл применяют стальные копьевидно заточенные иглы, которыми можно высверлить включения, по твердости не превышающие 5—6 по шкале Мооса. Иглы проще всего затачивают-ся на небольшом вращающемся диске, к поверхности которого приклеена наждачная бумага.

Микросверло должно быть укреплено в бинокулярной лупе в таком положении, при котором можно наблюдать включения в момент соприкосновения конца сверла с поверхностью шлифа руды. Шлиф укрепляется пластилином на столике лупы, который может плавно смещаться в горизонтальной плоскости в двух взаимно перпендикулярных направлениях, что позволяет подвести под сверло любой участок поверхности шлифа.

Рассматривая шлиф руды через окуляр бинокулярной лупы, приводят в соприкосновение конец сверла с центром высверливаемого включения. Затем осторожно поворачивая рукой вал сверла, убеждаются, что последнее установлено в нужном положении по отношению к включению. После этого приступают к высверливанию включения, одновременно наблюдая процесс сверления через окуляр. Кончик сверла не следует погружать глубоко, чтобы не высверлить также и другие минералы, находящиеся под включением.

При малом диаметре исследуемого включения порошок, полученный при его высверливании, может быть загрязнен окружающими минералами. Это почти неизбежно при высверливании включений диаметром меньше 0,5 мм. Поэтому рекомендуется подвергать спектральному анализу не только само включение, но и граничащие с ним минералы и, таким образом, устанавливать, какими элементами может быть загрязнено включение во время его высверливания. В некоторых случаях включение из шлифа удобнее извлекать, ударяя по нему концом сверла, как микродолотом.

Небольшое количество высверленного порошка с поверхности шлифа собирают стеклянной палочкой с укрепленным на ее конце липким резиновым шариком, получаемым выпариванием резинового клея. При нажиме на поверхность шлифа порошок минерала вдавливается в шарик и вместе с ним переносится в отверстие угольного электрода. Чистота шарика должна быть предварительно проверена спектральным анализом. При сверлении твердых включений возможно загрязнение высверленного порошка элементами, входящими в состав материала, из которого изготовлено сверло.

Подготовка средней пробы

Заключение о составе образцов руд, сдаваемых на исследование в спектральную лабораторию, обычно основывается на результатах анализа небольшого количества материала, что заставляет весьма тщательно подготавливать среднюю пробу к анализу.

В спектральные лаборатории обычно передаются измельченные до 200 меш (максимальная величина частиц 0,07 мм) порошки руд массой 0,2—0,5 г, отобранные от большого количества исследуемого материала с соблюдением правил пробоотбора. Аналитик-спектроскопист должен отобрать из этого количества порошка необходимую для выполнения анализа навеску. Отобранная навеска, обычно не превышающая 20—50 мг, при анализе с испарением порошков из канала электродов должна надежно отражать средний состав поступившего на исследование порошка.

Сведения об аппаратуре для измельчения и усреднения руд, а также измерения гранулометрического состава порошков достаточно широко освещены в литературе, поэтому автор ограничивается кратким описанием процесса подготовки средней пробы к спектральному анализу.

Поступивший на исследование в количестве 0,2—0,5 г сухой порошок сначала дополнительно истирают до 250 меш (максимальный диаметр частиц 0,04 мм), а затем после тщательного перемешивания распределяют ровным слоем на бумаге и сокращают до 100 мг вычерпыванием небольшого количества порошка из различных мест слоя. Отобранный порошок затем тщательно истирают до пудры в агатовой ступке с добавлением спирта. Для быстрого высушивания порошок нагревают установленной на небольшом расстоянии от поверхности порошка электрической лампой. Затем методом вычерпывания отбирают от порошка рабочую навеску 20—50 мг.

Если равномерность распределения элементов в поступающих на исследование в лабораторию порошках вызывает сомнения, весь порошок истирают со спиртом до пудры, а затем методом вычерпывания отбирают навески для выполнения анализа.

Можно механически истирать порошки в ступках с помощью вращающихся плотно прилегающих к стенке ступки пестиков [138], причем ступка тоже медленно вращается. При истирании твердых руд в агатовых и яшмовых ступках следует опасаться в первую очередь за-

грязнения порошка кремнием. В ряде случаев предпочитают пользоваться ступками и пестиками из твердых материалов, например, из корунда и карбидов металлов (MoC, WC и др.).

В поступивших на анализ порошках элементы, склонные к образованию самостоятельных минералов, могут преимущественно присутствовать в частицах этих минералов. С уменьшением содержания элементов число частиц минералов уменьшается, и представительность взятых на анализ малых навесок снижается. В этом случае воспроизводимость s_r (%) определения указанных элементов зависит в основном от неоднородности распределения частиц, содержащих определяемые элементы [93, 342; 347].

Зависимость s_r (%) от массы пробы M часто представляется выражением

$$s_r = \sqrt{\frac{K}{M}},$$

где K — константа пробоотбора [93]. При большой неоднородности распределения элементов, например золота и платиновых металлов, нельзя анализировать малые навески [233]. Необходимо проявлять осторожность при определении малых содержаний элементов из небольших навесок и критически оценивать их представительность.

Зависимости точностей и правильности определения содержания элементов от неоднородности химического состава вещества посвящен критический обзор [272].

При анализе порошка с вдуванием его в дугу обычно берут навески 80—150 мг и более. В этом случае весь поступивший на исследование в лабораторию порошок (0,2—0,5 г) дополнительно истирают в принятых стандартных условиях, а затем методом вычерпывания отбирают необходимую для анализа навеску.

Для быстрого и тонкого истирания часто применяют эксцентриковые и вибрационные мельницы [168, 408]. Так, например, 1—3 г порошка руды или минерала хорошо истираются при встряхивании 700 раз в минуту вместе со стальными шариками в плотно закрывающихся крышками пластмассовых стаканчиках диаметром 2,5 см и высотой 5 см. Истирание большего количества порошка можно осуществлять в стаканчиках диаметром 4 см и высотой 9 см. При встряхивании стаканчиков в вибромельнице в течение 10—20 мин средние по твердости порошки обычно измельчаются до размера частиц 3—5 мкм. Для измельчения до такой же крупности руд с повышенной твердостью требуется около 30 мин.

Аналогичные результаты достигаются в эксцентриковых мельницах со стальными стаканами, вибрирующими в горизонтальной плоскости. В этом случае истирание порошка осуществляют шариками или небольшими дисками, помещенными в стаканы. При таком способе истирания руда может сильно загрязняться материалом, из которого изготовлена аппаратура, применяемая для измельчения проб, и в первую очередь железом. Замена стальных стаканов и шариков корундовыми исключает опасность заражения порошков железом и часто присутствующими в железе в небольших количествах кобальтом, никелем и хромом. Опасность загрязнения особенно велика при истирании руд, твердость которых превышает 5,5 по шкале Мооса, поэтому в ряде случаев для истирания используют шарики, изготовленные из карбидов бора, вольфрама, молибдена и пр.

Просеивание порошков руд сквозь латунные сита часто вызывает появление в спектрах линий меди и цинка, поэтому при подготовке средней пробы к спектральному анализу рекомендуется применять сита из шелковой ткани.

Степень загрязнения руд при измельчении зависит от качества материала, из которого изготовлена аппаратура. Возможность загрязнения руды на отдельных этапах подготовки средней пробы должна быть установлена опытным путем. Для этого измельчают какой-либо достаточно чистый и однородный материал (например кварц), состав которого предварительно устанавливают спектральным анализом. Анализ материала на различных стадиях его измельчения показывает, какие именно элементы, в каких количествах и в какой момент могут переходить из аппаратуры в руду.

При истирании порошков необходимо контролировать получаемый гранулометрический состав порошков, и особенно если последние подвергаются анализу с вдуванием в плазму разряда. Быстрое ориентировочное представление о гранулометрическом составе истертых порошков получают, рассматривая их под микроскопом. Небольшое количество порошка наносят на стеклянную пластинку, добавляют каплю жидкости с показателем преломления, отличным от показателя преломления частиц, и накрывают стеклянной пластинкой. В этом случае обычно легко удается определять форму и размеры частиц порошка.

Экспрессный гранулометрический количественный анализ может быть осуществлен, например, при измерении электрического сопротивления узкого канала, заполненного электролитом, содержащим частицы порошка, удельное сопротивление ρ которых отличается от удельного сопротивления электролита $\rho_0 (\rho_0 \ll \rho)$. При прохождении электролита по каналу возникают электрические импульсы, амплитуды которых служат характеристикой размеров суспендированных частиц. Число импульсов является мерой числа частиц.

Минимальный размер регистрируемых частиц 0,2 мкм. Метод позволяет в течение нескольких минут определять гранулометрический состав как проводящих, так и не проводящих ток частиц с погрешностью $\sim 2\%$ [108].

2. ВЫБОР АППАРАТУРЫ

Удовлетворительные результаты полного спектрального анализа образца руды могут быть получены при использовании разнообразных спектральных аппаратов, источников возбуждения спектра и способов введения в них исследуемого вещества.

Выбирая тип спектральной аппаратуры, следует принимать во внимание не только распределение по спектру аналитических линий элементов, но также и многолинейность спектра тех элементов, которые присутствуют в заметных количествах в исследуемых образцах руд.

Выбору дисперсии прибора помогает ознакомление с приведенной на рис. 222 периодической системой, в которой элементы, образующие при работе с вольтовой дугой многолинейные спектры, обведены сплошной чертой. Присутствие значительных количеств этих элементов затрудняет определение других элементов при расшифровке спектров, полученных на приборах со средней дисперсией, а поэтому заставляет применять для фотографирования спектров руд спектрографы с достаточно большой разрешающей способностью. Дуговые спектры остальных элементов не обладают большим числом линий, и при работе на приборах со средней дисперсией присутствие в рудах, даже значительных количеств этих элементов, обычно не мешает расшифровке спектров.

Определение подавляющего большинства элементов требует фотографирования ультрафиолетовой области спектров в интервале волн 3550—2470 Å. Получение более коротковолнового участка спектра необходимо при определении теллура, селена, а также малых концентра-

ций мышьяка, кадмия, цинка и других элементов. Фотографировать видимую область спектра угольной дуги особенно рекомендуется при определении малых концентраций кальция, стронция, бария, лития, калия и хрома. Рубидий и цезий определяют в рудах и минералах фотографированием инфракрасной области спектра дуги, граничащей с красной видимой областью спектра.

Период	Группа элементов														
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI
I																
II	Li	Be											B			
III	Na	Mg											Al	Si	P	
IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	43	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
VI	Cs	Ba	La	P.З. Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
VII				Th		U										

Рис. 222. Распределение элементов в периодической системе в зависимости от многолинейности их спектра

3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ЭЛЕМЕНТОВ

На первый взгляд найти отдельные линии элементов среди большого числа других линий спектра руд и минералов представляется трудным и требующим значительного времени делом. Однако при работе с аппаратурой, обеспечивающей надлежащее разделение линий, а также при правильном выборе источника света и способа испарения в нем руды расшифровка спектрограмм в большинстве случаев не затруднительна. Прежде всего при исследовании состава руд нет необходимости определять все линии их спектра. В настоящее время заключение о присутствии элементов в руде большей частью основывают на нахождении в спектре руды ограниченного количества удобных для наблюдения аналитических линий, число которых для каждого элемента обычно не превышает пяти.

При определении малых содержаний элементов аналитические линии обычно выбирают из числа наиболее чувствительных линий его спектра, которые при уменьшении концентрации элемента в руде исчезают в последнюю очередь. К чувствительным линиям принадлежат линии спектра с наименьшими значениями потенциала возбуждения. Они излучаются преимущественно нейтральными и реже однократно ионизированными атомами элементов. При появлении в источнике света значительных концентраций исследуемого элемента эти линии часто самообращаются.

Иногда наиболее чувствительные линии не попадают в рабочую область спектра или не могут быть использованы вследствие наложения молекулярного спектра и перекрытия их линиями других элементов. В этом случае в качестве аналитических линий применяют менее чувствительные, но более надежные в отношении перекрытия линии.

4. РАСШИФРОВКА СПЕКТРОВ

Атласы дуговых спектров элементов и их использование

При расшифровке спектров руд широко используется спектр железа, который фотографируется рядом со спектром руды с помощью укрепленной на щели спектрографа диафрагмы (рис. 223). Использование спектра железа при расшифровке спектров руд объясняется тем, что он состоит из достаточно большого числа близко стоящих друг к другу линий, которые могут играть роль реперов при определении положения линий элементов на фотопластинке. Длины волн любой из линий железа легко могут быть найдены по специально издаваемым для этого таблицам или рисункам спектров железа, в которых указаны длины волн каждой спектральной линии.

Определение аналитических линий элементов по спектру железа, снятому рядом со спектром руды, значительно упрощается и ускоряется, если исследователь пользуется атласом спектров, расположенных над спектром железа [36]. Расшифровка спектров руд с помощью подобных атласов сводится к простому отождествлению на глаз линий железа на фотопластинке с линиями железа в атласе.

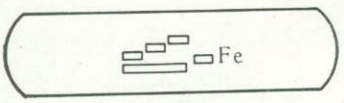


Рис. 223. Диафрагма, укрепляемая на щели спектрографа

В этом атласе, как и в большинстве других, возле каждой из линий, пририсованных к спектру железа, написан символ элемента и обозначена длина волны линии, округленная до 0,1 Å (рис. 224). Римские цифры рядом с символом элемента указывают на принадлежность линии к нейтральному (I) или к однократно ионизированному (II) атомам. Склонные к самообращению линии отмечены символом R и r.

Цифры над символом элементов показывают интенсивность спектральных линий в десятибалльной шкале и последовательность появления линий в спектре при испарении в дуге различных количеств элементов (табл. 42). Интенсивность спектральных линий в значительной степени зависит от состава руды. При испарении руд, содержащих значительное количество элементов с низкими потенциалами ионизации атомов, которые понижают температуру облака дуги, соотношение дуговых и искровых линий элементов повышается.

Фотографии спектров рассматривают под спектропроектором, проектирующим на белый экран увеличенное в 15—20 раз изображение спектра. Прежде всего с помощью атласа находят в спектре железа, снятом на фотопластинке, две линии, между которыми в спектре руды должна находиться линия определяемого элемента. Если линии железа расположены достаточно близко друг к другу, положение линии элемента в спектре руды может быть установлено на глаз по рисункам спектров элементов в атласе. Более точно положение аналитической линии в спектре руды определяют, измеряя расстояние между линиями железа и аналитической линией. Положение аналитической линии в спектре руд может быть достаточно точно вычислено по формуле

$$d_1 = \frac{D_1}{D}\, d,$$

где d_1 — расстояние от линии элемента до линии железа на фотографии спектра руды; D_1 — расстояние от одной из линий железа до определяемой линии элемента в атласе; D — расстояние между двумя линиями железа в атласе спектров; d — расстояние между этими же линиями на фотографии спектра железа.

Поскольку измеряются близко расположенные друг к другу спектральные линии, этот способ определения положения аналитических линий в спектре анализируемой руды может быть использован при работе не только с дифракционными, но также и с призменными спектрографами, для которых характерно изменение дисперсии с изменением

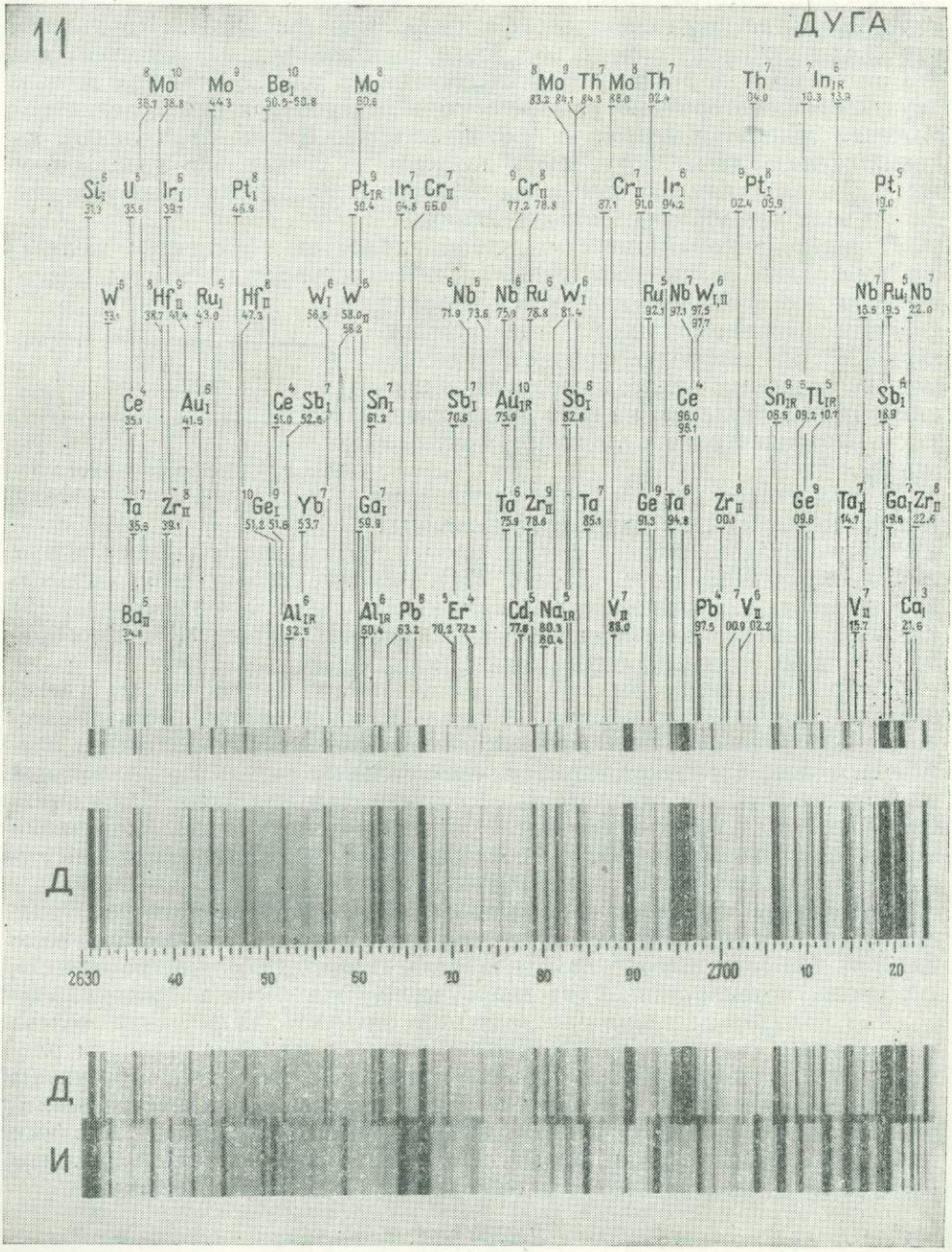


Рис. 224. Планшет атласа для расшифровки дуговых спектров элементов [36]

длины волны спектра. Расстояние между линиями спроектированного на экран изображения спектра руды и спектра железа может быть измерено с помощью миллиметровой линейки; таким же образом измеряют и расстояние между линиями в атласе рисунков спектров.

Атласы спектральных линий могут быть успешно использованы при расшифровке спектров руд и минералов лишь при условии, что спектроскопист-аналитик достаточно хорошо знаком со спектром железа и свободно может отождествлять любую линию спектра железа на фото-

Таблица 42

Шкала обозначений интенсивностей линий, принятая в атласе дуговых спектров элементов [36]

Интенсивность линии	Количество элемента, вызывающее появление линии в спектре, мг	Концентрация элемента, вызывающая появление линии в спектре при испарении в дуге 20 мг вещества, %
1—2	20—2	100—10
3—4	2—0,2	10—1
5—6	0,2—0,02	1—0,1
7—8	0,02—0,002	0,1—0,01
9—10	0,002—0,0002	0,01—0,001
10	Менее 0,0002	Менее 0,001

пластинке с приведенными в атласе линиями железного спектра. Первый этап работы с атласом должен заключаться в приобретении навыков расшифровки заснятых на фотопластинке дуговых спектров железа. Расшифровку спектров железа следует начинать с нахождения наибо-

Таблица 43

Характерные группы линий спектра железа и полосатого спектра угольной дуги

Область спектра, Å	Линии спектра
2479,5—2480,15	Группа из трех линий, расположенная правее линии углерода 2478,6 Å
2485,9—2487,3	Группа из пяти равностоящих друг от друга слабых линий
2516,6—2518,2	Группа из трех слабых и одной сильной линии. Слева от этой группы в железном спектре часто присутствует линия кремния 2516,1 Å
2562,4—2563,3	Две интенсивные линии железа
2582,3—2588,0	Группа, состоящая из пяти линий
2598,4—2599,6	Две интенсивные линии
2641,7—2647,6	Группа из четырех линий
2689,2—2692,8	Две группы линий, из которых одна содержит четыре линии средней интенсивности, другая — три слабые линии
2753,3—2754,4	Группа из четырех равностоящих линий средней интенсивности
2794,7—2797,8	Группа из четырех слабых линий и одной линии средней интенсивности
2851,9—2853,9	Группа линий, в которой почти всегда присутствует линия магния 2852,1 Å
2894,5—2901,8	Группа из трех пар линий средней интенсивности
2936,9—2941,3	Группа из двух пар линий, между которыми часто присутствует линия марганца 2939,3 Å
3016,2—3021,1	Очень характерные группы из пяти линий
3057,5—3059,1	Две очень интенсивные линии
3099,9—3100,7	Три интенсивные, почти сливающиеся между собой линии
3156,2—3157,9	Три линии средней интенсивности
3175,6—3180,3	Три очень интенсивные линии
3219,6—3225,8	Группа из трех очень характерных и интенсивных линий
3264,5—3271,0	Характерная группа из пяти линий, правее которой в спектре железа всегда присутствует линия меди 3274,0 Å
3366,8—3384,0	Две группы из трех и пяти линий средней интенсивности
3422,5—3428,2	Группа из шести линий
3590; 3883; 4216	Характерные группы полос CN, появляющиеся в спектре угольной дуги
4737	Характерная группа полос C_2 в спектре угольной дуги

лее характерных и легко запоминаемых групп линий, которые являются отправными пунктами при поисках остальных линий железа, расположенных между ними. Можно выделить около двадцати пяти групп спектральных линий, на нахождение которых в спектре должно быть в первую очередь обращено внимание спектроскописта-аналитика (табл. 43). Из приведенных в табл. 43 групп линий особенно легко запоминается группа линий в области 3016,2—3021,4 Å, для нахождения которой достаточно одного взгляда на спектр железа.

Для приобретения навыка в нахождении остальных линий железного спектра рекомендуется просматривать одну за другой все без исключения линии, заполняющие интервалы спектра между приведенными выше группами линий железа. Сверка приведенных в атласах рисунков спектров железа со спектром железа на фотопластинке в значительной степени облегчается, если есть возможность отмечать в сравниваемых спектрах положение спектральных линий. Наиболее легко отмечать линии с помощью двух вырезанных из картона стрелок, которые по мере перехода от одной линии спектра к другой соответственно передвигают. Одна из них движется вдоль спроектированного изображения фотографии спектра железа, другая — вдоль приведенного в атласе рисунка спектра железа. Если спектр железа наблюдают под микроскопом, то положение линий спектра железа удобно фиксировать с помощью укрепленного в окуляре микроскопа креста нитей. При фотографировании на одной пластинке большого числа спектров руд целесообразно после нахождения положения аналитической линии в одном из спектров сейчас же решать, присутствует ли эта линия во всех остальных спектрах.

Расшифровка спектров руд без применения атласа спектров элементов

Для упрощения расшифровки спектров современные спектрографы обычно снабжаются специальными шкалами длин волн, изображение которых может быть отпечатано на фотопластинке рядом со спектром руды. Такие отпечатки шкал не гарантируют достаточной точности отсчета длин волн и применяются главным образом для ориентировочного определения положения линий в спектрах руд.

Вполне надежные результаты при определении положения линий элементов в спектрах получаются в том случае, когда рядом со спектром руды фотографируется спектр элемента, который требуется определить. При работе со спектрографами подобный спектр, называемый спектром сравнения, легко получается при фотографировании спектра определяемого элемента рядом со спектром руды через задвижку с двумя отверстиями, установленную перед щелью прибора. Если в спектре сравнения найдена аналитическая линия элемента, то присутствие ее в спектре руды устанавливается достаточно легко, так как концы линий с одной длиной волны в обоих спектрах совмещаются.

Положение аналитических и других линий с известными длинами волн на фотопластинке может быть достаточно точно определено при фотографировании рядом со спектром руды спектра железа и измерении расстояния линий спектра руды от ближайших линий железа. Положение на спектрограмме линий с длиной волны λ_x понятно из рис. 225, где d — расстояние между двумя линиями железа с длинами волн λ_1 и λ_2; d_x — расстояние, на котором должна находиться определяемая линия λ_x от линии железа λ_1. Значения длин волн λ_x, λ_1, λ_2 и расстояний d и d_x связаны между собой уравнением

$$d_x = \frac{\lambda_1 - \lambda_x}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot d.$$

Длина волны спектральной линии может быть вычислена по уравнению

$$\lambda_x = \lambda_1 - (\lambda_1 - \lambda_2)\frac{d_x}{d}.$$

Использование приведенных выше формул, не учитывающих изменения дисперсии призменного прибора, возможно в том случае, когда линии находятся на близком расстоянии друг от друга.

Расстояние между линиями обычно определяют с помощью измерительных микроскопов, снабженных микрометренным винтом для передвижения тубуса микроскопа в горизонтальной плоскости. Пластинку помещают на столик микроскопа и передвигают тубус микрометренным винтом для совмещения укрепленного в окуляре креста нитей с серединой одной из спектральных линий. Затем тубус микроскопа сдвигают в направлении, параллельном спектру, до совмещения креста нитей с серединой другой линии. Расстояние между линиями в этом случае равно смещению тубуса микроскопа, которое определяется по шкале барабана, нанесенной на головке микрометренного винта.

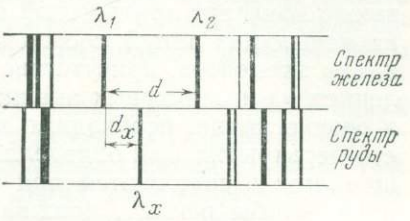


Рис. 225. Участок спектра железа, сфотографированный возле спектра руды

Аналогичные по точности результаты могут быть получены при использовании окулярного микрометра, укрепленного в тубусе микроскопа. Для определения расстояния между двумя линиями середины их совмещают с двумя крестами нитей, которые перемещаются в окуляре микрометра с помощью микрометренного винта. Расстояние между линиями замечают по делениям условной шкалы, нанесенным на барабане микрометренного винта. Изображение спектров рассматривают обычно при 25-кратном увеличении микроскопа, так как при дальнейшем увеличении становятся заметными отдельные зерна эмульсии фотопластинки, что затрудняет определение положения линий.

Перекрытие линий определяемых элементов

Определение положения аналитической линии в спектре руды является первым, сравнительно легким этапом качественного анализа. Более трудную задачу составляет решение вопроса о возможном перекрытии аналитической линии линией другого элемента. Минимальное различие в длинах волн двух спектральных линий, при котором расстояние между ними на спектрограмме достаточно для их разделения, определяется не только дисперсией прибора и шириной щели прибора, но также резкостью изображения спектра и величиной зерна фотопластинки. Резкость изображения спектра при его фотографировании в тех же условиях на одном приборе непостоянна для всех пластинок, так как последние могут иметь различную толщину и неодинаково укладываться в кассете. Кроме того, необходимо принимать во внимание внешний вид и интенсивность линий, поэтому возможность перекрытия линий друг другом рекомендуется устанавливать для каждого снимка спектра в отдельности. Для этого в спектре железа находят две линии, расположенные на предельно близком расстоянии друг от друга. Очевидно, что линии с меньшей разностью в длинах волн будут взаимно накладываться и их можно спутать. Необходимо учитывать интенсивность линий, так как с повышением интенсивности усиливается эффект рассеяния света в эмульсии фотопластинки, что приводит к увеличению ширины линии.

При работе с призменными аппаратами опасность перекрытия линий друг другом в длинноволновой области спектра больше, чем в коротковолновой, вследствие снижения дисперсии прибора.

После того как установлено, в пределах каких длин волн аналитические линии определяемого элемента сливаются с другими линиями спектра руды, приступают к составлению списка элементов, присутствие которых в рудах может помешать расшифровке спектра. Просмотр таблиц длин волн элементов помогает установить, какие из этих линий могут быть перекрыты.

К числу наиболее полных таблиц в настоящее время относятся таблицы Гаррисона [70], охватывающие около 100 000 спектральных линий элементов в области спектра от 2000 до 10 000 Å. Ознакомление с другими таблицами длин волн линий [45; 46; 47; 48; 58; 69; 71; 74] также помогает критической оценке возможности перекрытия. Из списка мешающих линий, составленного на основании таблиц, исключаются линии элементов, присутствие которых в руде не подтверждается появлением их интенсивных аналитических линий. Рассматривая оставшиеся в списке линии, необходимо критически подходить к оценке возможности перекрытия ими определяемой линии элемента, так как эти мешающие линии появляются при определенной концентрации элемента в руде. Чтобы решить, должна появиться мешающая линия или нет, в спектре руды находят равную ей или немного более интенсивную линию того же элемента. Отсутствие подобной контрольной линии в спектре руды указывает на вероятность отсутствия в нем мешающей линии. Интенсивности контрольной и мешающей линий должны меняться в одинаковое число раз при изменении условий возбуждения спектра. Поэтому сравнение между собой линий нейтральных и ионизированных атомов совершенно исключается.

Если в руде действительно присутствуют элементы, линии которых могут перекрыть аналитическую линию определяемого элемента, то рекомендуется отказаться от использования последней и обратиться к другой линии, хотя бы даже и более слабой, но зато свободной от перекрытия. В некоторых случаях при наложении линии друг на друга можно, с известной долей риска, сделать заключение о присутствии определяемого элемента в исследуемом образце руды на основании завышенной интенсивности линии мешающего элемента.

Таблицы длин волн линий не охватывают без исключения всех линий спектров элементов. Особенно это относится к элементам с многолинейными спектрами, слабые линии которых могут отсутствовать и в наиболее полных таблицах. При содержании в рудах больших количеств урана, тория, редких земель, вольфрама, титана, марганца, ванадия, ниобия, тантала, циркония и других элементов, обладающих многолинейными спектрами, рекомендуется критически относиться к заключению о взаимном перекрытии линий, сделанному только на основании табличных данных. Наиболее надежным решением вопроса о взаимном перекрытии линий двух элементов является фотографирование их спектров рядом и в тех же условиях. Заключение о взаимном перекрытии линий элементов может быть сделано лишь при применении достаточно чистых, не зараженных друг другом, соединений изучаемых элементов.

5. УСЛОВИЯ ИСПАРЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РУД И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ЭЛЕМЕНТОВ

В этом разделе книги рассматривается скорость и последовательность поступления элементов в плазму дуги при испарении из отверстия угольного анода, не разбавленных графитом свободных элементов,

окислов, сульфидов, карбонатов, фосфатов и других соединений, а также наиболее распространенных руд и минералов. Изменение скорости испарения элементов из расплавов руд и минералов для большей наглядности представлено в виде кривых зависимости почернения линий от продолжительности горения дуги. Эти кривые хорошо согласуются с кривыми испарения элементов и дают представление об изменении интенсивности линии элементов в процессе испарения веществ, не содержащих примеси графита, из отверстия угольного анода. Добавление графита к испаряемым веществам усиливает реакции восстановления, а это может отражаться на кривых испарения элементов.

Для области спектра 2060—8950 Å приведены наиболее интенсивные линии семидесяти четырех элементов, спектры которых возбуждаются в дуге, и указана концентрация элементов, при которой появляются линии в принятых условиях получения спектра, а именно: полное испарение 20 мг угольного порошка, содержащего примесь окисных соединений элементов, из канала угольного электрода дуги переменного тока (220 В, 10 А).

Для каждого элемента указаны длины волн, интенсивности линий для дугового и искрового разрядов в ангстремах по Гаррисону [70].

Значения потенциалов ионизации спектральных линий взяты из таблиц [48; 77]. Потенциалы возбуждения линий выражены в электронвольтах и отсчитаны от уровня нормального состояния атома или иона.

Римские цифры указывают на принадлежность линий к нейтральным (I) атомам и атомам с однократной (II) и двукратной (III) ионизацией.

При работе с таблицами следует помнить, что изменение состава испаряемого вещества может сопровождаться изменением скорости поступления элементов в дугу, а также ее температуры и концентрации в ней электронов и вызывать изменение интенсивностей линий. Изменение состава вещества особенно сильно влияет на соотношение интенсивностей линий атомов с различной степенью ионизации. Сильно изменяется относительная интенсивность линий, отмеченных цифрами I и II, II и III, I и III.

Всюду под чувствительностью определения подразумевается предел обнаружения элемента.

Условные обозначения: R и r — линии, обладающие склонностью к сильному и слабому самообращению; W и w — широкие или сложные линии; h — линии неясные или диффузные; S — асимметричное смещение линии в сторону коротких волн; l — асимметричное смещение линии в сторону длинных волн; d — двойные линии.

В этом разделе книги даны также сведения о распространении элементов в литосфере, заимствованные у А. П. Виноградова [105].

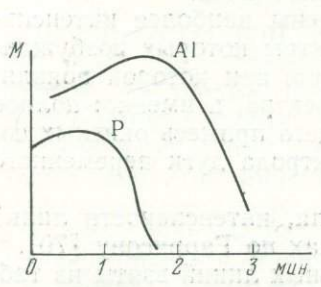
Алюминий

Среднее содержание алюминия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — 0,45, основные — 8,76, средние — 8,85, кислые — 7,7; осадочные породы: глины, сланцы — 10,45, песчаники — 2,53, карбонаты — 0,43; почвы — 7,18; поверхностные и подземные воды: океаническая — $1{,}0 \cdot 10^{-4}$, речная — $4{,}2 \cdot 10^{-6}$, подземная минерализованная до $1{,}0 \cdot 10^{-4}$.

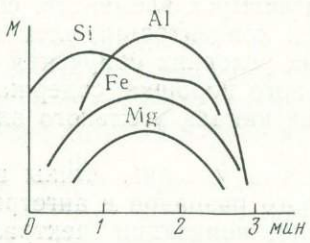
Алюминий обладает сравнительно невысокой температурой кипения (2073 К) и помещен рядом с марганцем и серебром в средней части ряда летучести свободных элементов в угольной дуге.

Встречающаяся в природных условиях в виде корунда тугоплавкая окись алюминия (Al_2O_3) значительно менее летуча, чем свободный металл. Для испарения из отверстия анода угольной дуги 20 мг окиси алюминия, кипящей около 3770 К, требуется 3,5—4 мин горения дуги.

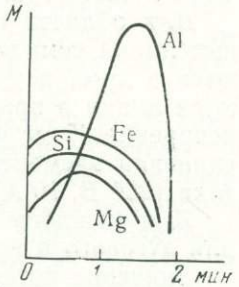
Ближайшими соседями алюминия в ряду летучести окислов в угольной дуге являются с одной стороны окислы щелочноземельных металлов и кремния, с другой — несколько менее летучая окись бериллия. Заметное испарение порошка окиси алюминия из отверстия угольного электрода наблюдается только с момента соприкосновения пламени дуги с поверхностью порошка. В пламени дуги окись алюминия сплавляется в прозрачную сферическую каплю, не смачивающую графит, которая после сгорания конца угля с трудом удерживается на поверхности



226



227

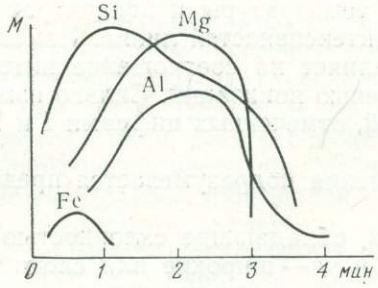


228

Рис. 226. Кривые испарения элементов. Фосфат алюминия

Рис. 227. Кривые испарения элементов. Кианит (Al_2SiO_5)

Рис. 228. Кривые испарения элементов. Корунд (Al_2O_3)



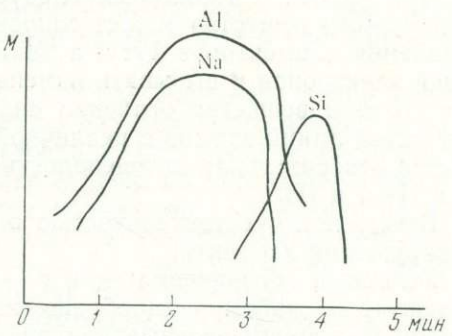


Рис. 229. Кривые испарения элементов. Пироп [$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$]

Рис. 230. Кривые испарения элементов. Криолит ($3NaF \cdot AlF_3$)

последнего. Скорость поступления алюминия в пламя дуги при испарении его окиси, по-видимому, определяется скоростью образования свободного металлического алюминия, хорошо летучего в пламени дуги.

В ряду летучести фосфатов алюминий предшествует торию, цирконию, редким землям и другим элементам, расположенным в конце ряда. При рассмотрении приведенных на рис. 226 кривых испарения фосфора и алюминия из расплава фосфата алюминия замечено, что в начале испарения оба элемента одновременно поступают в пламя дуги. После освобождения расплава от фосфора в отверстии угля остается шарик окиси алюминия.

Введение в угольную дугу руды с небольшим содержанием алюминия вызывает постепенное обогащение расплава этим элементом за счет испарения хорошо летучих составных частей руды. При внесении соединений элементов в первые моменты после зажигания дуги наблюдается преимущественное испарение элементов, расположенных в начале ряда летучести окислов в угольной дуге (мышьяк, ртуть, кадмий, цинк, вис-

мут, свинец, натрий, сурьма и отчасти медь). Из расплава силикатных руд алюминий поступает обычно в конце горения дуги, более или менее одновременно с железом, кобальтом, никелем, марганцем, кремнием, магнием и щелочноземельными элементами (рис. 227, 228 и 229).

При испарении из отверстия угольного анода природных фтористых соединений алюминия и натрия (криолит, $3NaF \cdot AlF_3$) эти металлы поступают в пламя дуги одновременно (рис. 230).

При фотографировании видимой области спектра угольной дуги присутствие алюминия в рудах легко может быть установлено по появлению наиболее интенсивной пары линий алюминия: 3961,5 I и 3944,0 I (табл. 44). Эти линии располагаются в промежутке между двумя линиями кальция (3933,7 II и 3968,5 II), появление которых почти всегда можно наблюдать в спектрах руд.

В области 2475—3500 Å спектра угольной дуги алюминий представлен пятнадцатью линиями, из которых наиболее интенсивны и характерны следующие:

2567,99 I	2660,39 I
2575,10 I	3082,16 I
2575,41 I	3092,71 I
2652,49 I	

В этой области спектра алюминий следует определять в первую очередь по линиям 3092,71 I и 3082,15 I.

Таблица 44

Алюминий — Al

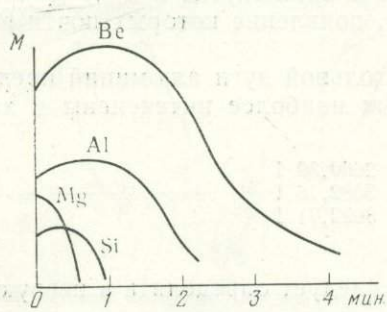
Потенциал однократной ионизации 5,98 эВ
Потенциал двукратной ионизации 18,82 эВ
Чувствительные линии: 3082,155 I
3092,713 I
3944,032 I
3961,527 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2204,627 I	0,3	10 R	10	5,62
2210,046 I	0,3	12 R	15	5,60
2263,453 I	0,1	60 R	25	5,47
2269,093 I	0,1	60 R	25	5,46
2367,062 I	0,03	150 R	50 R	5,22
2372,084 I	0,3	18	10	5,21
2373,132 I	0,3	100 R	30	5,22
2373,362 I	0,1	200 R	100 R	5,22
2378,408 I	0,3	40	20	5,21
2567,987 I	0,03	200 R	80 R	4,81
2575,100 I	0,01	200 R	80 R	4,81
2575,411 I	0,1	30	30	4,81
2652,489 I	0,03	150 R	60	4,66
2660,393 I	0,03	150 R	60	4,66
3050,079 I	1	18	10	7,65
3054,697 I	1	20	10	7,65
3057,154 I	0,3	15	18	7,66
3064,304 I	0,3	20	20	7,65
3066,162 I	0,3	25	25	7,65
3082,155 I	0,003	800	800	4,02
3092,713 I	0,001	1000	1000	4,02
3944,032 I	0,001	2000	1000	3,14
3961,527 I	0,0003	3000	2000	3,14

Среднее содержание бериллия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $2 \cdot 10^{-5}$, основные — $4 \cdot 10^{-5}$, средние — $1{,}8 \cdot 10^{-4}$, кислые — $5{,}5 \cdot 10^{-4}$, осадочные породы: глины, сланцы — $3 \cdot 10^{-4}$; почвы — $6 \cdot 10^{-4}$.

Бериллий принадлежит к числу элементов, расположенных в средней части ряда летучести элементов в угольной дуге.

Окись бериллия (BeO) медленно испаряется из отверстия угольного анода и занимает место в ряду летучести окислов в угольной дуге после щелочноземельных металлов, кремния и алюминия (рис. 231);



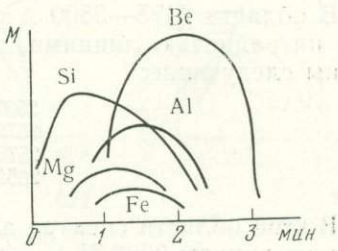


Рис. 231. Кривые испарения элементов. Окись бериллия (BeO) с примесью окислов магния, кремния и алюминия

Рис. 232. Кривые испарения элементов. Берилл $[Be_3Al_2(SiO_3)_6]$

температура кипения окиси бериллия значительно выше, чем свободного металла.

Тугоплавкий порошок окиси бериллия при введении его в отверстие анода расплавляется после обгорания угля и появления порошка на поверхности электрода. При соприкосновении с пламенем дуги порошок сплавляется в не смачивающую уголь прозрачную каплю окиси бериллия, которая испаряется главным образом со стороны, непосредственно соприкасающейся с пламенем дуги. Испарение перла окиси бериллия весом 20 мг из отверстия угольного анода занимает около 4,5 мин; после обгорания стенок угля перл часто соскакивает с поверхности кончика электрода.

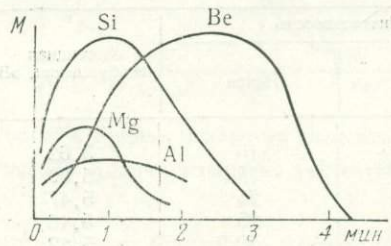


Рис. 233. Кривые испарения элементов Фенакит (Be_2SiO_4)

При испарении из отверстия анода угольной дуги руд и минералов с большим количеством бериллия обычно наблюдается хорошо выраженная картина фракционированной разгонки расплава. Бериллий поступает в пламя дуги главным образом после улетучивания составных частей руд, испаряемых более легко, чем окись бериллия. Так, при испарении берилла (рис. 232) и фенакита (рис. 233) в первые 1,5 мин горения дуги наблюдается преимущественное улетучивание из расплава Si, Fe, Mg и Al. По мере освобождения расплава от перечисленных выше элементов увеличивается скорость испарения бериллия, достигающая максимума после второй минуты горения дуги. В конце испарения расплава в спектре пламени дуги можно обнаружить присутствие только линий бериллия.

Рекомендуется определять бериллий по наиболее интенсивным линиям 3131,07 II; 3130,42 II и 2348,61 I, появляющимся при содержании де-

Таблица 45

Бериллий — Be

Потенциал однократной ионизации 9,32 эВ
Потенциал двукратной ионизации 18,21 эВ
Чувствительные линии: 2348,610 I
3130,416 II
3131,072 II
3321,343 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2174,942 I	0,1	10	—	8,42
2175,069 I	0,03	25	3	8,42
2348,610 I	0,0003	2000 R	50	5,28
2350,685 I	0,03	25	2	8,00
2350,835 I	0,03	12	—	8,00
2494,559 I	0,001	30	—	7,69
2494,576 I	0,001	25	—	7,69
2494,733 I	0,001	30	20	7,69
2650,470 I	0,0003	100	15	7,40
2650,550 I	0,0003	30	—	7,40
2650,615 I	0,0003	20	15	7,40
2650,636 I	0,0003	25	—	7,40
2650,702 I	0,0003	10	—	7,40
2650,781 I	0,0003	25	—	7,40
2738,09 I	1	10	—	11,58
2898,19 I	0,3	15	—	—
2898,27 I	0,3	20	—	11,68
2986,09 I	0,3	8	—	10,61
2986,457 I	0,3	15	—	—
2986,62 I	0,3	10	—	—
3130,416 II	0,0003	200	200	3,96
3131,072 II	0,0003	200	150	3,96
3321,086 I	0,0003	100	15	6,46
3321,343 I	0,0003	1000 r	30	6,45
3813,417 I	0,1	50	—	8,53
4782,671 I	0,1	15	15	7,99

сятитысячных долей процента бериллия в рудах (табл. 45). Небольшие количества элемента можно определять по интенсивной линии 2650,47 I. Однако при значительном содержании бериллия эта линия расширяется в стороны длинных волн и становится расплывчатой вследствие появления следующих линий бериллия: 2650,55 I; 2650,61 I; 2650,64 I; 2650,70 I и 2650,78 I.

Присутствие большого количества свинца в руде вызывает появление широкой полосы, затрудняющей определение бериллия по линии 2650,47 I.

Бор

Среднее содержание бора (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-4}$, основные — $5 \cdot 10^{-4}$, средние — $1{,}5 \cdot 10^{-3}$, кислые — $1{,}5 \cdot 10^{-3}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1 \cdot 10^{-2}$, песчаники — $2 \cdot 10^{-3}$, карбонаты — $3 \cdot 10^{-4}$; почвы — $1 \cdot 10^{-3}$; поверхностные и подземные воды: океаническая — $4{,}6 \cdot 10^{-4}$, подземная минерализованная до $1{,}2 \cdot 10^{-4}$.

При испарении бора из отверстия угольного электрода образуется карбид бора B_4C, медленно испаряющийся с поверхности графитового электрода даже при соприкосновении с анодным пятном угольной дуги. Вследствие малой летучести карбида свободный бор в ряде летуче-

Таблица 46

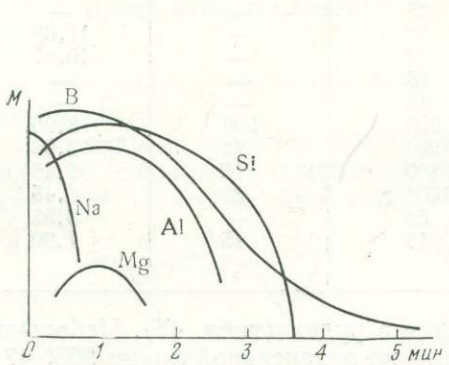
Бор — B

Потенциал однократной ионизации 8,30 эВ
Потенциал двукратной ионизации 25,15 эВ
Чувствительные линии: 2496,778 I
2497,733 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2088,93 I	0,1	100	15	5,94
2089,59 I	0,03	150	20	5,94
2496,778 I	0,003	300	300	4,96
2497,733 I	0,001	500	400	4,96

сти элементов в угольной дуге занимает последнее место после вольфрама и молибдена.

Внесенная в отверстие анода окись бора (борный ангидрид B_2O_3) сплавляется в сферическую прозрачную каплю, достаточно быстро испаряющуюся при высокой температуре дуги. В процессе быстрого испарения некоторая часть окислов бора восстанавливается в угольной дуге до свободного бора, образующего с графитом электрода малолетучий карбид. Так, несмотря на то что капля борного ангидрида весом



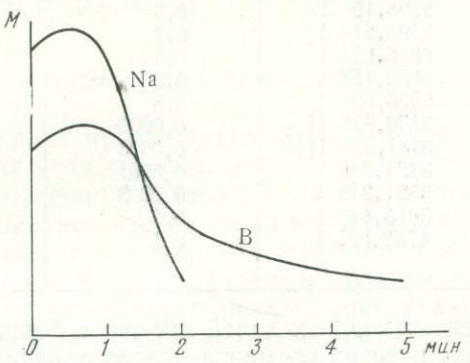


Рис. 234. Кривые испарения элементов. Турмалин ($H_8Na_2Mg_6B_6Al_{12}Si_{12}O_{62}$)

Рис. 235. Кривые испарения элементов. Бура ($Na_2B_4O_7$)

20 мг испаряется из отверстия анода угольной дуги за 1—2,5 мин, бор продолжает медленно поступать с поверхности угля в пламя даже после 15 мин горения дуги.

При испарении в угольной дуге силикатов бóльшая часть содержащегося в них бора испаряется вместе с легколетучими составными частями руды. Некоторое количество бора вследствие образования карбида поступает в пламя дуги после исчезновения линий других элементов. Кривые испарения бора и других элементов из турмалина и буры приведены на рисунках 234 и 235.

В спектре бора имеются две интенсивные линии: 2496,78 I и 2497,73 I (табл. 46). Они нередко присутствуют в спектрах угольных электродов, что затрудняет определение бора в рудах и минералах и часто требует применения медных электродов. Указанные линии бора образуют характерную группу, и определение бора по ним не представляет затруднений.

Бром

Потенциал однократной ионизации 11,84 эВ
Потенциал двукратной ионизации 21,6 эВ
Чувствительные линии: 1015,54 II
2926,9 III
3074,4 III
4472,6 I
4704,9 II
4785,5 II
4816,7 II

Среднее содержание брома (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5 \cdot 10^{-5}$, основные — $3 \cdot 10^{-4}$, средние — $4{,}5 \cdot 10^{-4}$, кислые — $3{,}5 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $6 \cdot 10^{-4}$; почвы — $5 \cdot 10^{-4}$; океаническая и морская вода — $6{,}5 \cdot 10^{-3}$, подземные минерализованные воды — до $1{,}0 \cdot 10^{-2}$.

Так же как и при определении хлора и иода, линии спектра брома не возбуждаются в горящей на воздухе угольной дуге, но появляются при замене воздуха гелием [299]. Из линий спектра брома, возбуждаемого в этой дуге, следует отметить линии 4472,6 I (E=10,6 эВ) и 4704,9 II (E=14,3 эВ).

При вдувании содержащих бром порошков в горизонтальную угольную дугу переменного тока с достаточно большой мощностью разрядов [274] в их спектре могут появляться линии брома. Бром при малом его содержании может быть определен совместно с иодом и хлором в горных породах и минералах при нагревании их порошков в смеси с $K_2Cr_2O_7$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в кварцевых колбочках, закрытых угольными пробочками [97]. Для возбуждения спектра паров брома и других галогенов, выходящих из отверстия в пробочке, используют низковольтный искровой разряд. При содержании около 0,0002% брома в анализируемых порошках в спектре этого разряда появляются линии брома 4785,5 II, 4816,7 II (E=14,2 эВ). Линию Br II 4719,8 Å (E=16,2 эВ) можно обнаружить при 0,001% брома в анализируемых порошках. Наиболее интенсивная линия брома 4785,5 может быть перекрыта линией хлора 4785,4 II.

Определение брома целесообразно выполнять с применением вакуумных спектрографов по интенсивной линии 1015,54 II, появляющейся в спектре низковольтного искрового разряда [89].

Ванадий

Среднее содержание ванадия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $4 \cdot 10^{-3}$, основные — $2 \cdot 10^{-2}$; средние — $1 \cdot 10^{-2}$, кислые — $4 \cdot 10^{-3}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1{,}3 \cdot 10^{-2}$, песчаники — $2 \cdot 10^{-3}$, карбонаты — $1 \cdot 10^{-3}$; почвы — $1 \cdot 10^{-2}$; океаническая вода — $3{,}0 \cdot 10^{-8}$.

Ванадий присутствует в небольших количествах в титаномагнетитовых рудах и извлекается при переработке последней. Небольшие содержания ванадия обнаруживаются в разнообразных горных породах. Ванадий концентрируется в битумах, в золах которых иногда содержатся десятки процентов ванадия. Ванадий часто присутствует в осадочных железных и марганцевых рудах.

Из минералов, содержащих повышенные количества ванадия, следует отметить карнотит ($K_2U_2[VO_4]_2O_4 \cdot 3H_2O$) и

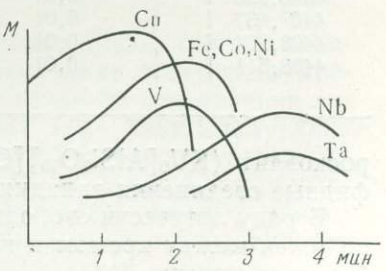


Рис. 236. Кривые испарения элементов. Смесь окислов ванадия, меди, ниобия, тантала и железа с примесью окислов кобальта и никеля

Таблица 47

Ванадий — V

Потенциал однократной ионизации 6,74 эВ
Потенциал двукратной ионизации 14,65 эВ
Чувствительные линии: 3102,299 II
3110,706 II
3183,982 I
3185,396 I
4379,238 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2687,956 II	0,01	150	500 R	4,65
2700,936 II	0,01	125	500 R	4,63
2715,686 II	0,01	50	300 R	4,60
2864,359 I	—	40	25 R	—
2896,211 II	0,01	35	150	4,61
2906,457 II	0,01	40	150 h	4,60
2908,817 II	0,003	70 r	400 R	4,65
2924,025 II	0,003	70 r	300 R	4,63
2924,644 II	0,003	60	200 r	4,61
2930,806 II	0,01	30	150 r	4,58
2941,369 II	0,003	40	300 r	4,60
2941,492 II	0,003	12	150 r	4,55
2944,571 II	0,01	50	300 r	4,58
2952,075 II	0,01	35	150 R	4,55
3052,194 I	—	50	5	4,08
3066,375 I	0,01	400 r	125 r	4,11
3093,108 II	0,003	100 R	400 R	4,40
3102,299 II	0,001	70	300 R	4,36
3110,706 II	0,001	70	300 R	4,33
3118,383 II	0,003	70	200 R	4,31
3121,145 II	0,01	60	200 r	4,36
3183,406 I	0,01	200 R	100 R	3,91
3183,982 I	0,003	500 R	400 R	3,90
3185,396 I	0,003	500 R	400 R	3,96
3187,708 II	0,01	35	100 R	4,96
3188,513 II	0,01	35	100 R	4,98
3190,678 II	0,01	50	150 R	5,01
3267,702 II	0,003	30	80 R	4,86
3271,125 II	0,003	25	50 R	4,88
3276,124 II	0,003	50	200 R	4,91
3703,584 I	0,01	200 R	100 R	3,64
3704,699 I	0,01	200 R	150 R	3,64
4111,785 I	0,01	100 WR	100 WR	3,31
4379,238 I	0,001	200 R	200 R	3,13
4384,72 I	0,01	125 R	125 R	2,88
4384,72 I	0,01	125 R	125 R	3,11
4389,974 I	0,01	80 R	60 R	3,10
4395,228 I	0,01	60 R	40 R	3,08
4407,637 I	0,01	15 h	9 R	3,09
4408,204 I	0,01	30	—	3,09
4408,511 I	0,01	30 h	20 R	3,08

роскоэлит ($KV_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$). Редко встречаются природные сульфидные соединения ванадия, например патронит (VS_2).

В ряду летучести свободных элементов в угольной дуге ванадий расположен между хромом и группой элементов, состоящей из железа, кобальта и никеля.

Пятиокись ванадия (V_2O_5) в угольной дуге довольно быстро восстанавливается сначала до менее летучих низших окислов ванадия, а затем до свободного металла. Последний хорошо растворяет углерод, образуя при этом малолетучий VC. Для испарения навеска 20 мг пяти-

окиси ванадия из отверстия угольного анода требуется около 3,5—4 мин горения дуги. В ряду летучести окислов в угольной дуге ванадий вместе с рядом других элементов занимает место после железа, кобальта и никеля.

Положение ванадия в середине ряда летучести окислов определяет его способность к испарению из окисных руд и минералов. В большинстве случаев кривая летучести этого элемента из расплавов окисных и силикатных руд напоминает кривые испарения железа, никеля и кобальта (рис. 236). Поступлению ванадия из расплава в пламя дуги должно предшествовать улетучивание более легко испаряемых составных частей расплава (цинк, кадмий, мышьяк, свинец и др.). По той же причине линии ванадия должны появляться в спектре руд ранее линий элементов, расположенных в конце ряда летучести окислов в угольной дуге (тантал, ниобий, цирконий, гафний и др.).

Определять ванадий рекомендуется в первую очередь по весьма характерной группе из трех линий: 3183,41 I; 3183,98 I и 3185,40 I, а также по линиям 3102,30 II и 3110,71 II (табл. 47).

Изменение температуры дуги вызывает значительное изменение относительной интенсивности дуговых и искровых линий ванадия.

Висмут

Среднее содержание висмута (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-7}$, основные — $7 \cdot 10^{-7}$, средние — $1 \cdot 10^{-6}$, кислые — $1 \cdot 10^{-6}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1 \cdot 10^{-6}$, песчаники — $3 \cdot 10^{-5}$; океаническая вода — $2{,}0 \cdot 10^{-8}$.

Висмут принадлежит к числу металлов с невысокой температурой кипения (1693 К) и в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге стоит после ртути, мышьяка, кадмия, цинка и сурьмы, приближаясь по скорости испарения к свинцу. Навеска 20 мг металлического висмута испаряется из отверстия анода угольной дуги за 2 мин.

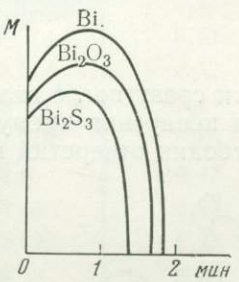


Рис. 237. Кривые испарения висмута, окиси висмута и сульфида висмута

Окисные, а также карбонатные соединения металла через 10 с горения дуги полностью превращаются в металлический висмут, который в дальнейшем испаряется при высокой температуре дуги. Время, необходимое для полного испарения навески 20 мг окисных или углекислых соединений висмута, незначительно отличается от продолжительности улетучивания такого же количества металлического висмута. В ряду летучести окислов висмут расположен около цинка, сурьмы и свинца.

Навеска 20 мг сульфида висмута (висмутинит Bi_2S_3) быстро испаряется (рис. 237). В процессе испарения висмутинит постепенно превращается в металлический висмут, который после 30 с испарения составляет около 20% веса королька висмутинита (рис. 238). Висмутинит после одной минуты пребывания в угольной дуге превращается в металлический висмут, в котором остается до 20% включений неизмененного сульфида. Подобное изменение состава сульфида висмута указывает на то, что в дуге происходит одновременное испарение как сульфида, так и металлического висмута, причем в начальной стадии горения дуги поступление висмута в пламя обусловлено главным образом испарением сульфида, а в конечной — свободного металла.

Для висмутовых руд и минералов всегда наблюдалась достаточно отчетливая картина фракционированного испарения составных частей

расплавов и улетучивания из расплава в первую очередь висмута одновременно с ртутью, кадмием, мышьяком, свинцом, оловом сурьмой и отчасти цинком (рис. 239).

Поскольку при исследовании состава руд и минералов, бедных висмутом, последний может улетучиваться из расплавов в течение первых 10—20 с горения дуги, фотографировать необходимо спектр пламени

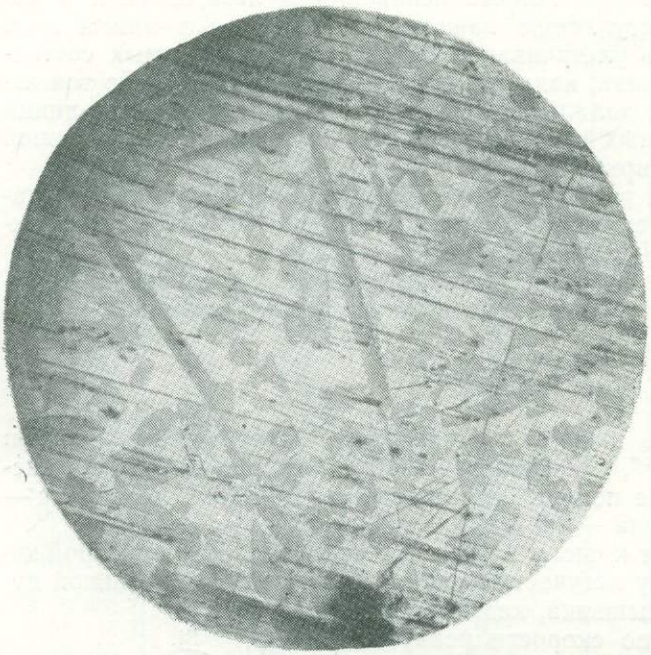


Рис. 238. Микрофотография (×60) шлифа королька висмутинита.

Время пребывания королька в отверстии угольного электрода 30 с. Светлые участки шлифа — висмутинит, темные участки шлифа — металлический висмут

дуги сразу после включения тока и принимать меры к снижению скорости испарения висмута в первые 20—30 с горения дуги (испарение из глубоких отверстий в катоде, снижение силы тока, питающего дугу).

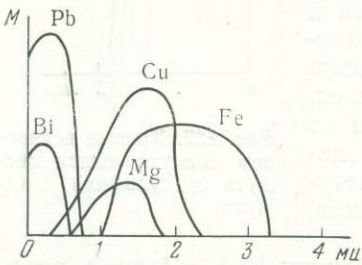


Рис. 239. Кривые испарения элементов. Айкинит ($2PbS \cdot Cu_2S \cdot Bi_2S_3$)

При спектральном анализе руд и минералов всегда наблюдается одновременное поступление в пламя дуги висмута и свинца. Разделения этих двух элементов при испарении руды любого состава из канала угольного электрода не происходит.

Высокая летучесть висмута и его соединений создает условия для усиления линий висмута при вдувании руд в облако дуги.

В спектре висмута в области 2470—3500 Å имеются линии, достаточно высокой интенсивности (табл. 48). Висмут в первую очередь следует определять по линии 3067,72 I, позволяющей открывать следы висмута в рудах и минералах, свободных от железа. В спектре железных руд, справа и слева от этой линии, появляются две сильные линии железа (3067,24 I и 3068,18 I), между которыми образуется темный фон, маскирующий линию висмута.

При использовании спектральной аппаратуры с недостаточно высокой дисперсией определению висмута по линии 3067,72 I мешает также

Таблица 48

Висмут — Bi

Потенциал однократной ионизации 7,29 эВ
Потенциал двукратной ионизации 16,68 эВ
Чувствительные линии: 2897,975 I
2938,298 I
3067,716 I
4722,552 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2110,263 I	1	250 R	50	5,86
2156,949 I	3	75 R	—	7,16
2177,210 I	3	15	—	5,69
2214,121 I	1	7 h	1	7,01
2228,251 I	0,3	100 R	50	5,55
2230,608 I	0,1	100 R	30 R	5,55
2276,578 I	0,03	100 R	40	5,45
2354,467	1	15 h	5	6,68
2400,884 I	0,1	200 R	100	7,07
2515,686 I	0,3	100	25	6,33
2524,492 I	0,1	100	25	6,33
2627,906 I	0,03	200 W	200	6,12
2696,614	0,1	100	100	—
2696,763 I	0,1	25 R	15 R	6,00
2730,505 I	0,3	200	100	7,21
2780,521 I	0,03	200 W	100	5,87
2809,625 I	0,1	200 W	100	6,32
2863,754 I	0,3	80 W	18	7,01
2897,975 I	0,003	500 WR	500 WR	5,69
2938,298 I	0,003	300 w	300 w	6,13
2989,029 I	0,003	250 wh	100 wh	5,55
2993,342 I	0,01	200 wh	100 wh	5,55
3024,635 I	0,003	250 wh	50	6,00
3034,873 I	0,3	30	30	—
3035,18 I	0,3	60 h	—	8,19
3067,716 I	0,003	3000 hR	2000 wh	4,04
3076,662 I	0,1	20	18	5,43
3397,213 I	0,03	100 wh	50	5,55
3405,326 I	0,03	40	10	6,31
3405,660 I	0,03	60	—	6,31
3510,853 I	0,3	200 wh	30	5,43
3596,110 I	0,3	150 wh	50	6,12
4121,527 I	1	125 wh	50	5,68
4722,552 I	0,03	1000	100	4,04
5552,35 I	1	500 wh	100	—

присутствие очень больших количеств олова, слабая линия которого перекрывает линию висмута. В отсутствие марганца и ниобия висмут легко можно открыть по линии 2897,97 I.

Вольфрам

Среднее содержание вольфрама (в вес. %); изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-5}$, основные — $1 \cdot 10^{-4}$, средние — $1 \cdot 10^{-4}$, кислые — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $8 \cdot 10^{-4}$.

Высоким содержанием вольфрама отличается шеелит и вольфрамит. Вольфрам часто ассоциирует с молибденом, бериллием, оловом и мышьяком и встречается в скарнах и кварцевых жилах.

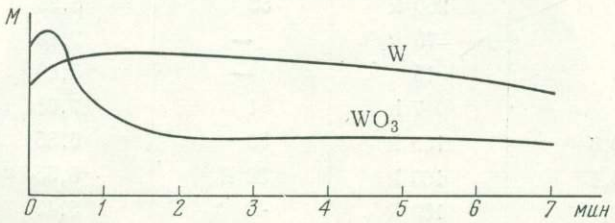


Рис. 240. Кривые испарения вольфрама и трехокиси вольфрама.

Вольфрам обладает весьма малой летучестью и занимает место в конце ряда летучести свободных элементов в угольной дуге. Заметное испарение вольфрама из отверстия угольного анода наблюдается после

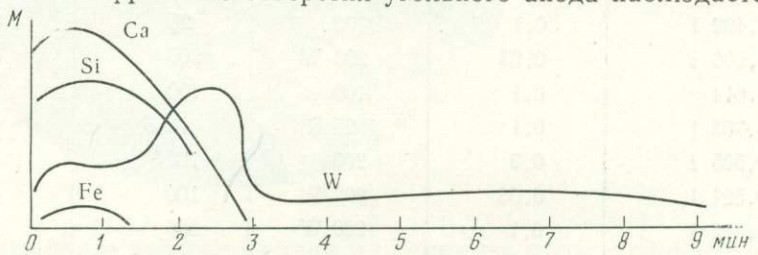


Рис. 241. Кривые испарения элементов. Шеелит ($CaWO_4$)

сгорания конца электрода при соприкосновении вольфрама с основанием столба пламени дуги. В последнем случае вольфрам плавится, образуя расплав менее летучий, чем углерод, хорошо смачивающий поверхность графита и равномерно покрывающий кончик анода. Расплавленный вольфрам хорошо растворяет углерод и, реагируя с последним, образует медленно испаряющиеся карбиды вольфрама (W_2C, WC, WC_2). Внесенный в отверстие анода вольфрам в количестве 20 мг не удается полностью испарить даже после 15 мин горения дуги.

Хорошо летучая трехокись вольфрама (тунгстит WO_3) при испарении быстро поступает в облако дуги (рис. 240). В дальнейшем на поверхности угольного электрода образуется расплав медленно испаряющегося металлического вольфрама.

При испарении производных вольфрамовой кислоты — шеелита ($CaWO_4$), вольфрамита [$(Fe, Mn)WO_4$), штольцита ($PbWO_4$)], купрошеелита [$(Ca, Cu)\ WO_4$] и др. — в начале горения дуги быстро испаряется трехокись вольфрама. Одновременно на поверхности угольного электрода образуется металлический вольфрам, который в процессе горения дуги постепенно освобождается от более летучих элементов. Таким образом, вольфрам может поступать в пламя дуги одновременно с другими окислами, достаточно хорошо испаряемыми в дуге, а также с малолетучими элементами. При испарении из отверстия анода шеелита и вольфрамита в спектре пламени дуги линии вольфрама по-

являются сейчас же после включения тока, одновременно с линиями кремния, железа, марганца и кальция. Линии вольфрама присутствуют в спектре и после испарения перечисленных выше элементов вследствие образования на поверхности угля расплава металлического вольфрама (рис. 241 и 242).

После выключения тока поверхность металлического вольфрама окисляется кислородом воздуха и покрывается желтовато-зеленой пленкой окиси, появление которой служит верным признаком присутствия значительных количеств вольфрама в рудах и минералах.

При вдувании порошков руд в облако дуги обычно наблюдается усиление линий спектра вольфрама вследствие испарения вольфрама из расплавов руд и минералов в виде хорошо летучей трехокиси металла.

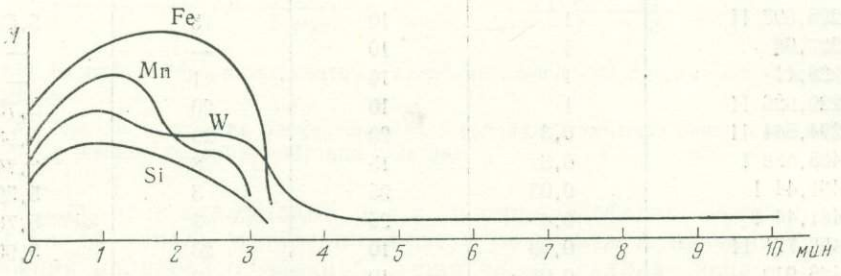


Рис. 242. Кривые испарения элементов. Вольфрамит [(Fe, Mn)WO_4]

Спектр вольфрама состоит из большого числа довольно слабых линий, которые появляются почти одновременно в спектрах руд, содержащих заметные количества этого элемента (табл. 49). В области спектра угольной дуги 2470—3500 Å наиболее интенсивны и характерны следующие линии вольфрама:

2656,54 I	2896,01
2658,04 II	2896,45 I
2724,35 I	2944,39 I
2831,38 I	2946,98 I

Присутствие вольфрама в рудах рекомендуется устанавливать в первую очередь по двум наиболее интенсивным его линиям — 2944,39 I и 2946,98 I, около которых расположена более слабая линия 2947,38. Последние две линии перекрываются слабыми линиями железного спектра 2944,40 II и 2947,36 I. Появление в спектре руды линий 2896,45 I и 2896,01 служит подтверждением присутствия вольфрама в рудах.

Галлий

Среднее содержание галлия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $2 \cdot 10^{-4}$, основные — $1{,}8 \cdot 10^{-3}$, средние — $2 \cdot 10^{-3}$, кислые — $2 \cdot 10^{-3}$; осадочные породы: глины, сланцы — $3 \cdot 10^{-3}$, песчаники — $7{,}4 \cdot 10^{-4}$, карбонаты — $3{,}7 \cdot 10^{-4}$; почвы — $3 \cdot 10^{-3}$; океаническая вода — $5{,}0 \cdot 10^{-8}$.

В ряду летучести свободных элементов в угольной дуге галлий расположен в средней части рядом с медью, оловом, золотом и индием с одной стороны и с германием и элементами группы железа — с другой. Для полного испарения угольного анода капли галлия весом 20 мг необходимо около 3 мин горения дуги (рис. 243).

Окись галлия (Ga_2O_3) также находится в центральной части ряда летучести окислов в угольной дуге вблизи окислов германия, индия и олова. Для испарения 20 мг окиси галлия из отверстия анода требуется около 3 мин (рис. 244).

При испарении в дуге окисных и силикатных руд в большинстве

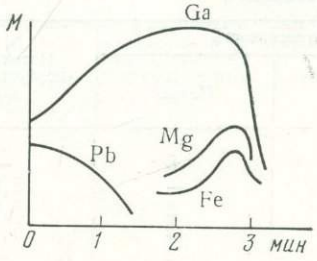
Таблица 49

Вольфрам — W

Потенциал однократной ионизации 7,98 эВ
Потенциал двукратной ионизации 17,7 эВ
Чувствительные линии: 2896,446 I
2944,395 I
2946,981 I
4008,753 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2225,893 II	1	10	18	5,57
2227,98	1	10	—	—
2228,11	1	10	1	—
2229,626 II	1	10	20	5,75
2294,544 II	0,3	20	20	5,98
2405,688 I	0,3	15	8	5,74
2481,44 I	0,03	25	3	5,59
2481,44 I	0,03	25	3	5,76
2488,771 II	0,03	10	20	5,90
2488,910	0,03	10	3	—
2489,233 II	0,01	10	20	5,56
2551,347 I	0,01	12	—	4,86
2554,862 II, I	0,03	15	10	4,85; 6,35
2555,091 II	0,03	10	15	5,24
2555,205	0,03	10	15	—
2571,445 II	0,01	15	30	5,21
2633,127 I	0,03	15	30	4,91
2656,54 I	0,03	15	5	5,02
2656,54 I	0,03	15	5	5,43
2658,037 II	0,03	10	20	4,85
2658,194	0,03	8	1	—
2681,413 I	0,03	20	18	4,98
2697,512 I	0,03	15	3	4,96
2697,714 II	0,03	15	25	4,78
2724,352 I	0,01	20	10	4,92
2764,266 II	0,01	20	60	4,48
2831,378 I	0,01	25	10	4,73
2896,008 I	0,1	10	12	4,49
2896,446 I	0,01	15	25	4,63
2944,395 I	0,01	30	20	4,57
2946,981 I	0,01	20	18	4,57
3215,560 I	0,01	10	9	4,63
3215,65 II	0,01	6	10	5,25
4008,753 I	0,03	45	45	3,45
4074,364 I	0,03	50	45	3,40
4294,614 I	0,03	50	50	3,25
4302,108 I	0,1	60	60	3,24
4659,867 I	0,3	200	70	2,65
4680,520 I	0,3	150	40	3,24
5053,269 I	0,3	60	10	2,66
5514,698 I	1	50 w	8	2,66

случаев галлий поступает в пламя вскоре после улетучивания из расплава элементов, составляющих начало ряда летучести окислов в угольной дуге. Из расплавов окисных и силикатных руд галлий обычно испаряется раньше железа, кобальта и никеля..



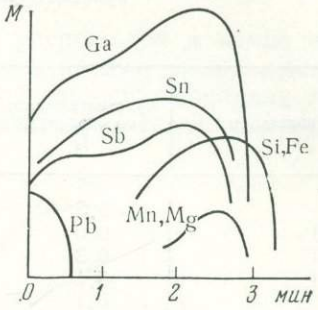
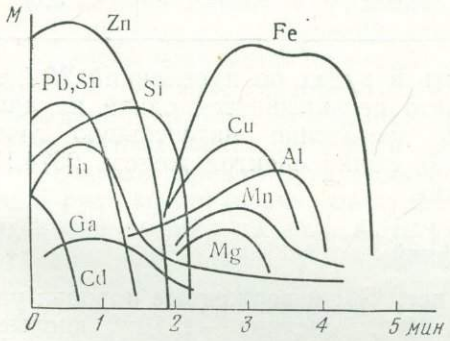


Рис. 243. Кривые испарения элементов. Галлий металлический с примесью железа, свинца и магния

Рис. 244. Кривые испарения элементов. Окись галлия с примесью окислов свинца, олова, сурьмы, железа, кремния, марганца и магния

Из расплавов сульфидных руд и минералов галлий частично улетучивается до начала испарения железа, кобальта и никеля. Так, при испарении цинковой обманки бóльшая часть галлия испаряется совместно с цинком до заметного появления паров железа в пламени дуги (рис. 245).



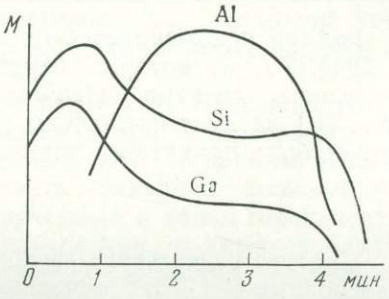


Рис. 245. Кривые испарения элементов. Сфалерит (ZnS) с халькопиритом ($CuFeS_2$), галенитом (PbS) и примесью кварца (SiO_2)

Рис. 246. Кривые испарения элементов. Смесь кварца (SiO_2) с корундом (Al_2O_3), содержащим 0,1% изоморфной примеси галлия

При введении в отверстие угольного анода корунда (Al_2O_3) с 0,1% изоморфной примеси галлия и 25% механической примеси кварца в первые минуты после зажигания дуги бóльшая часть галлия также испаряется до начала заметного улетучивания алюминия из расплава. Небольшие количества галлия в дальнейшем прочно удерживаются расплавом и он поступает в пламя одновременно с алюминием (рис. 246).

Интенсивные линии галлия — 4172,06 I и 4032,98 I находятся в видимой области спектра (табл. 50).

Из сравнительно небольшого числа линий галлия, расположенных в области спектра 2470—3500 Å, необходимо отметить следующие:

2500,19 I	2874,24 I
2500,71 I	2943,64 I
2659,87 I	2944,17 I
2719,65 I	

Таблица 50

Галлий — Ga

Потенциал однократной ионизации 6,00 эВ
Потенциал двукратной ионизации 20,51 эВ
Чувствительные линии: 2943,637 I
4032,982 I
4172,056 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2236,103	0,3	2	5	—
2255,034 I	0,3	2	—	5,50
2259,224 I	0,3	2	2	5,59
2294,202 I	0,1	2	3	5,40
2297,869	0,1	2	3	—
2338,283	0,03	3	4	—
2338,596 I	0,3	2	—	5,40
2371,325 I	0,1	3	5	5,23
2418,699 I	0,03	3	5	5,23
2450,071 I	0,003	10	10	5,06
2500,187 I	0,003	12	10 г	5,06
2500,714 I	0,01	5	5 г	5,06
2659,866 I	0,01	5	12	4,66
2719,653 I	0,01	5	15	4,66
2874,244 I	0,003	10	15 г	4,31
2943,637 I	0,0003	10	20 г	4,31
2944,175 I	0,003	10	15 г	4,31
4032,982 I	0,003	1000 R	500 R	3,07
4172,056 I	0,001	2000 R	1000 R	3,07

Галлий рекомендуется определять в рудах по паре линий 2943,64 I и 2944,17 I, из которых первая часто перекрывается одной из линий железного спектра. Использовать достаточно интенсивную линию 2874,24 I следует осторожно, так как линия спектра железа 2874,17 I может быть принята за линию галлия.

Гафний

Среднее содержание гафния (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-5}$, основные — $1 \cdot 10^{-4}$, средние — $1 \cdot 10^{-4}$, кислые — $1 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $6 \cdot 10^{-4}$; почвы — $6 \cdot 10^{-4}$.

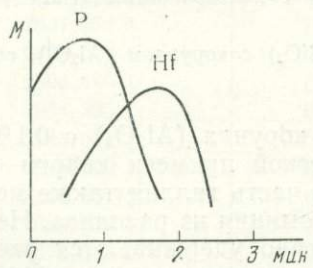


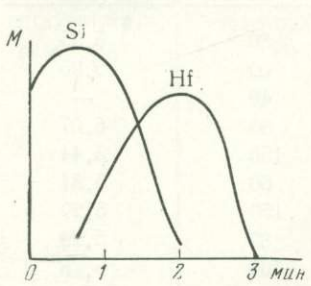
Рис. 247. Кривые испарения элементов. Фосфат гафния

Гафний весьма медленно испаряется в угольной дуге и в ряду летучести свободных элементов стоит в конце рядом с цирконием, ванадием, молибденом, ниобием, танталом, торием, рением и металлами редкоземельной группы. Металлический гафний, введенный в отверстие угольного анода, не плавится и практически не испаряется до тех пор, пока не приходит в соприкосновение с пламенем дуги: тогда гафний образует хорошо смачивающий уголь расплав, на который и опирается пламя во время горения дуги. Расплав хорошо растворяет углерод; в процессе горения дуги может образоваться трудно летучий карбид гафния HfC.

Двуокись гафния (HfO_2), как и двуокись циркония (ZrO_2), обладает малой летучестью и расположена в конце ряда летучести окислов в угольной дуге с цирконием, ниобием, танталом, торием, редкими земля-

ми, молибденом и вольфрамом. В процессе горения дуги двуокись гафния восстанавливается, и через несколько минут после зажигания дуги на поверхности электрода появляется расплав металла. Навеска 20 мг двуокиси гафния полностью испаряется из отверстия анода после 9—10 мин горения дуги.

В ряду летучести фосфатов гафний расположен в конце вместе с цирконием. Из расплава фосфата гафния в первую очередь испаряется фосфор, что приводит к постепенному обогащению расплава гафнием, интенсивное поступление которого в пламя начинается после удаления фосфора (рис. 247).



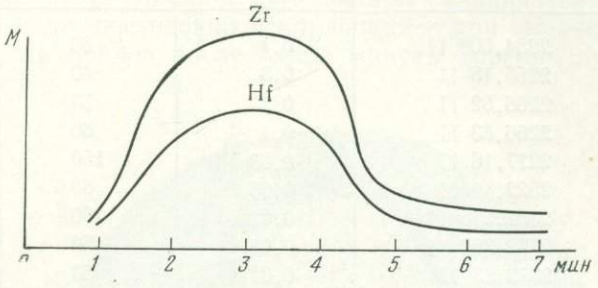


Рис. 248. Кривые испарения элементов. Силикат гафния

Рис. 249. Кривые испарения элементов. Бадделеит (ZrO_2) с примесью 18% окиси гафния

Аналогичная картина фракционированной разгонки наблюдается и для кремнекислых соединений элемента, из расплава которых в первую очередь испаряется кремний. Для кремнекислых соединений энергичное поступление гафния в пламя дуги начинается после полного освобождения расплава от кремния (рис. 248).

Вследствие малой летучести двуокиси гафния и образующегося из нее во время горения дуги свободного металла при испарении минералов и руд гафний обычно поступает в пламя дуги последним. При определении гафния полезно фотографировать спектры последовательно и уделять особое внимание спектрам, полученным в конце горения дуги. Специальному исследованию подлежат те спектры, в которых удается обнаружить линии циркония, так как гафний является постоянным спутником этого элемента в рудах и минералах. Установлено, что эти элементы поступают в пламя дуги практически одновременно (рис. 249).

В области 2470—3500 Å дугового спектра гафния присутствует около 300 линий, из которых наиболее характерны и чувствительны следующие (табл. 51):

2516,88 II	2773,36 II	2861,70 II
2638,71 II	2820,22 II	3012,90 II
2641,41 II	2822,68 II	3134,72 II
2647,29 II	2861,01 II	3399,80 II

Гафний рекомендуется определять по линиям 3012,90 II и 2773,36 II. Присутствие его в рудах может быть установлено также по линиям 2638,71 II; 2641,41 II и 2647,29 II. Однако линия гафния 2638,71 II совпадает со слабой линией циркония 2638,71 и располагается около интенсивной линии молибдена 2638,76 II. Линия гафния 2647,29 II может быть ошибочно принята за линию бария 2647,29 II, а линия гафния 2641,41 II — за линию золота 2641,49 I.

Открыть гафний можно также по характерной группе линий 2861,01 II и 2861,70 II. Первая из них практически перекрывается линией хрома 2860,94 II.

Таблица 51

Гафний — Hf

Потенциал однократной ионизации 6,8 эВ
Потенциал двукратной ионизации 14,9 эВ
Чувствительные линии: 2516,881 II
2638,710 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2254,008 II	0,1	60	80	5,95
2255,15 II	0,3	40	60	5,95
2266,52 II	0,3	30	40	—
2266,83 II	0,1	60	80	6,07
2277,16 II	0,03	150	150	5,44
2322,47 II	0,03	60	60	5,34
2351,215 II	0,01	100	150	5,27
2393,362 II	0,03	50	80	5,79
2393,83 II	0,01	80	100	5,18
2405,425 II	0,01	25	50	5,94
2410,139 II	0,03	25	50	6,18
2417,693 II	0,03	25	40	5,50
2447,254 II	0,01	25	50	5,44
2460,493 II	0,01	20	50	5,41
2464,19 II	0,01	30	100	6,07
2512,689 II	0,01	25	50	5,54
2513,028 II	0,01	25	70	5,72
2516,881 II	0,003	35	100	5,30
2571,670 II	0,003	30	80	5,27
2606,372 II	0,01	25	50	5,13
2607,03 II	0,01	30	80	5,54
2622,738 II	0,01	30	80	5,18
2638,710 II	0,003	40	100	4,70
2641,406 II	0,003	40	125	5,73
2647,292 II	0,003	40	125	5,72
2738,760 II	0,01	40	100	5,13
2773,357 II	0,01	25	60	5,25
2820,224 II	0,003	40	100	4,77
2822,677 II	0,03	30	90	5,18
2861,012 II	0,01	40	90	4,33
2861,696 II	0,01	50	125	4,78
2866,373 I	0,01	50	12	4,32
2975,882 II	0,01	80	100	4,77
3012,902 II	0,01	80	100	4,12
3031,16 II	0,01	70	90	4,70
3109,117 II	0,01	50	100	4,77
3134,718 II	0,01	80	125	4,33
3253,702 II	0,03	30	30	4,19
3255,28 II	0,1	20	30	4,26
3352,055 II	0,1	30	50	4,73
3399,795 II	0,01	60	100	3,64
3438,235 II	0,1	25	25	—
3478,990 II	0,1	30	40	5,72
3644,355 II	0,1	25	50	4,19

Германий

Среднее содержание германия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-4}$, основные — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$, средние — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$, кислые — $1{,}4 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы $2 \cdot 10^{-4}$; почвы — 10^{-4}.

Металлический германий занимает среднее положение в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге и по скорости испарения приближается к галлию и индию. Королек металла весом 20 мг испаряется из отверстия угольного электрода в продолжение 3—3,5 мин.

Двуокись германия (GeO_2) в угольной дуге быстро сплавляется в прозрачный стекловидный перл, постепенно испаряющийся при высокой температуре дуги. В шлифах перлов после одной минуты горения ду-



Рис. 250. Микрофотография (×500) шлифа королька двуокиси германия.

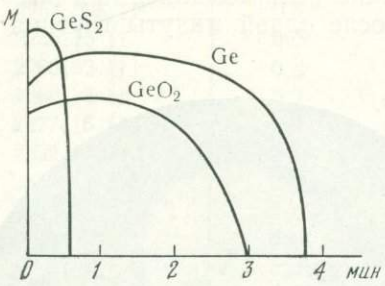
Время пребывания королька в угольном электроде 1 мин. Светлый участок шлифа — металлический германий, темный — двуокись германия с мелкими включениями металлического германия

ги появляются включения мелких корольков металлического германия диаметром 0,01—0,001 мм, которые иногда объединяются в более крупные капли диаметром до 0,3 мм (рис. 250). После включения дуги над корольком в продолжение некоторого времени обычно поднимается тонкая струйка белого дыма вследствие окисления металлического германия до хорошо летучей окиси (GeO). По скорости испарения двуокись германия приближается к окислам магния, меди, индия, галлия, марганца. Испарение 20 мг GeO_2 требует около 3 мин; за это время двуокись германия не успевает полностью восстановиться до металла.

Сульфид германия (GeS_2) в отличие от двуокиси очень быстро испаряется в угольной дуге и занимает в ряду летучести сульфидов третье место (после ртути и мышьяка). Сульфид германия по скорости испарения в угольной дуге приближается к сульфидам олова и кадмия. Для полного испарения 20 мг сульфида германия из отверстия угольного электрода требуется не более 25—30 с. За это время сульфид германия не успевает заметным образом восстановиться до металла. Кривые испарения металлического германия, GeO_2 и GeS_2 приведены на рис. 251.

Значительным различием в скоростях испарения окисных и сульфидных соединений элемента объясняется зависимость продолжительности испарения германия из минералов и руд от формы его нахождения в них. При введении в дугу сульфидных руд и минералов, богатых железом, медью, цинком и свинцом, германий вместе с ртутью, мышья-

ком, кадмием, оловом, висмутом и частично сурьмой и цинком быстро испаряется в первые секунды после зажигания дуги (рис. 252). Значительно менее летучие сульфиды железа, кобальта и никеля обычно поступают в пламя дуги после полного улетучивания германия.



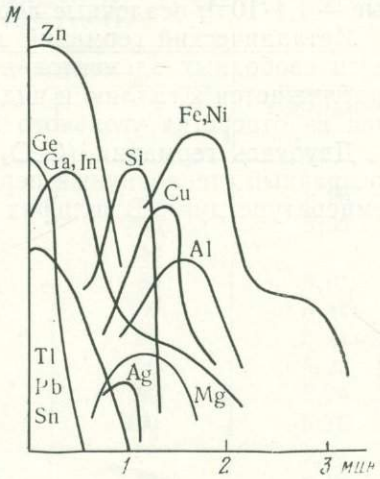
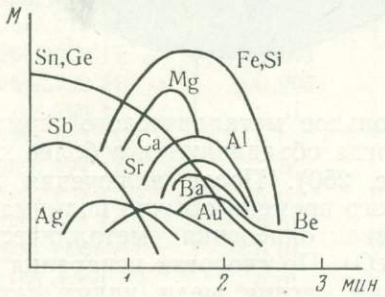


Рис. 251. Кривые испарения германия, двуокиси германия и сульфида германия

Рис. 252. Кривые испарения элементов. Цинковая обманка (ZnS) с примесью галенита (PbS), халькопирита ($CuFeS_2$) и силикатной руды

При введении в дугу окисных соединений наблюдается совершенно иная картина фракционированного испарения: германий значительно более прочно удерживается каплей расплава, и продолжительность его испарения резко увеличивается (рис. 253).

Из расплавов смесей кремнекислых соединений германий начинает поступать в пламя сейчас же после зажигания дуги, одновременно с



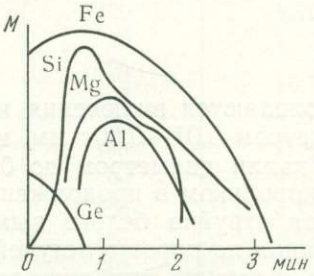


Рис. 253. Кривые испарения элементов. Смесь окислов олова, германия, сурьмы, кальция, стронция, бария, алюминия, железа, кремния, бериллия и магния с примесью серебра и золота

Рис. 254. Кривые испарения элементов. Зола каменного угля

хорошо летучими составными частями расплава. В отличие от последних он частично поступает в пламя дуги вместе с железом, кобальтом, никелем и кремнием. Аналогичная картина испарения германия наблюдается и в золах ископаемых углей, являющихся одним из источников получения этого элемента (рис. 254).

При вдувании порошков руд в дугу часто весьма значительно повышается чувствительность спектрального открытия германия, особенно если в рудах и минералах присутствуют его хорошо летучие сульфидные соединения.

Таблица 52

Германий — Ge

Потенциал однократной ионизации 7,88 эВ
Потенциал двукратной ионизации 15,93 эВ
Чувствительные линии: 2651,178 I
3039,064 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2198,701 I	0,03	10 R	2 h	6,52
2256,00 I	0,1	2	1	6,38
2314,20 I	0,1	3	3	6,24
2327,90 I	0,03	3	5	6,21
2379,14 I	0,03	3	4	6,09
2389,470 I	0,3	2	1	6,07
2397,89	0,3	2	1	7,20
2417,366 I	0,003	10	12	6,01
2436,39 I	0,3	2	1	7,12
2497,963 I	0,01	8	10	4,96
2533,229 I	0,01	5	5	4,96
2556,305 I	0,03	20	2	6,88
2589,188 I	0,01	6	6	4,96
2592,537 I	0,001	20	15	4,85
2651,178 I	0,0003	40	20	4,85
2651,575 I	0,001	30	20	4,67
2691,344 I	0,001	25	15	4,67
2709,626 I	0,001	30	20	4,64
2740,431 I	0,03	10	10	6,55
2754,592 I	0,001	30	20	4,67
2793,938 I	0,1	8	5	6,46
2829,011 I	0,1	8	5	6,41
3039,064 I	0,0003	1000	1000	4,96
3124,817 I	0,03	200	80	4,85
3269,494 I	0,003	300	300	4,67
4226,570 I	0,3	200	50	4,96
4685,837 I	1	20	—	4,67

Наиболее чувствительные линии германия расположены в области спектра 2470—3500 Å (табл. 52). Открывать германий в рудах рекомендуется по линиям 3039,06 I; 2651,57 I и 2651,18 I.

Следует иметь в виду, что в присутствии больших количеств ванадия линия германия 2651,57 I совпадает со слабой линией ванадия 2651,57 I. В присутствии больших количеств свинца в руде в спектре руды появляется широкая темная полоса, частично накладывающаяся на линии германия 2651,18 I и 2651,57 I и мешающая их определению.

Железо

Среднее содержание железа (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — 9,85, основные — 8,56, средние — 5,85, кислые — 2,7; осадочные породы: глины, сланцы — 3,33, песчаники — 0,99, карбонаты — 0,40; почвы — 3,8; поверхностные и подземные воды: океаническая — $1{,}1 \cdot 10^{-6}$, речная — $1{,}0 \cdot 10^{-6}$—$4{,}6 \cdot 10^{-3}$, подземная минерализованная до $5{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Железо по скорости испарения приближается к никелю и кобальту и занимает среднее положение в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге. Для полного испарения 20 мг металлического железа из канала угольного анода требуется 3,5—4 мин горения дуги. Расплав железа не образует в угольной дуге корольков металла, так как в жидком состоянии оно растворяет углерод и хорошо смачивает поверхность

графита. Температуры кипения железа, никеля и кобальта мало различаются, и при испарении сплавов этих металлов обычно не наблюдается фракционированного отделения железа от кобальта и никеля, а кривые их испарения накладываются на кривые испарения железа.

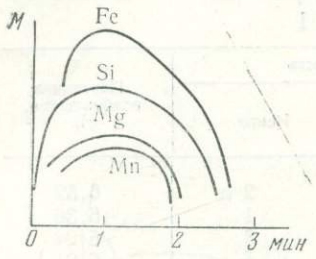


Рис. 255. Кривые испарения элементов. Магнетит (Fe_3O_4) с примесью кварца (SiO_2)

Навеска 20 мг окислов железа (магнетит Fe_3O_4 и бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) полностью испаряется из отверстия угольного анода за 3—3,5 мин (рис. 255). В ряду летучести окислов железо находится рядом с никелем, кобальтом и марганцем.

Окислы железа быстро восстанавливаются в угольной дуге до свободного железа. Так, через 15 с после зажигания дуги в расплаве окислов железа можно обнаружить присутствие мелких сферических включений металла, которые, постепенно увеличиваясь в числе и размере, образуют внутри капли расплава королек, хорошо притягивающийся магнитом (рис. 256).

Силикаты железа восстанавливаются в угольной дуге медленнее, чем его окислы, образуя мелкие сферические включения металла в массе силиката.

Карбонат железа (сидерит $FeCO_3$) в угольной дуге быстро разрушается, образуя окислы железа. Таким образом, введение карбонатов железа в угольную дугу дает тот же эффект, что и введение окислов.

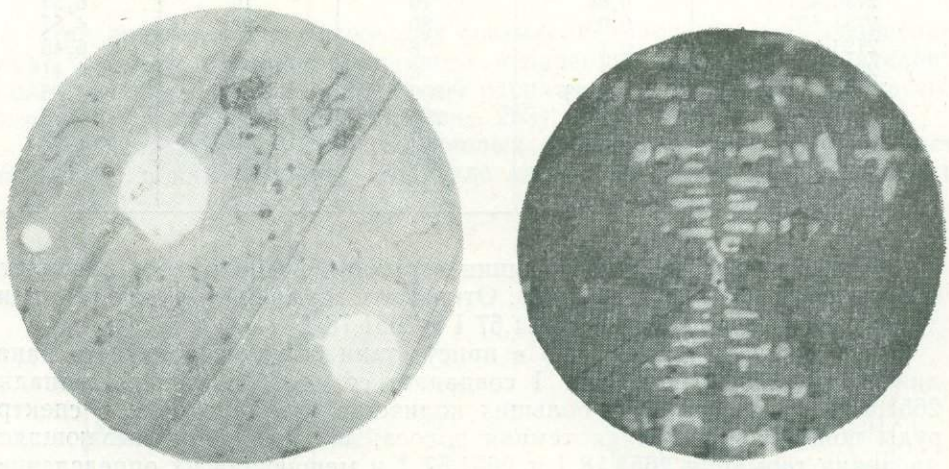
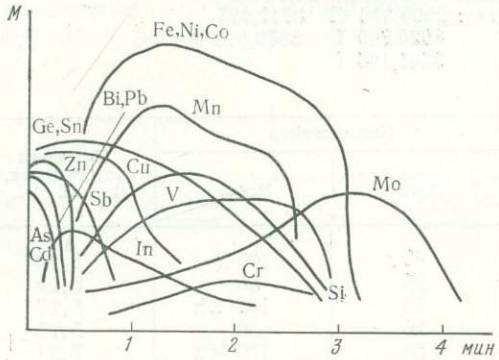


Рис. 256. Микрофотография (×420) поверхности шлифа королька магнетита (Fe_3O_4)
Время пребывания королька в угольном электроде 30 с. Светлые участки шлифа — включения металлического железа, темные — окислы железа

Рис. 257. Микрофотография (×420) шлифа королька пирита.
Время пребывания королька в отверстии угольного электрода 2,5 мин. Светлые участки шлифа — металлическое железо, темные — пирит

Сульфид железа (пирит FeS_2, пирротин) в угольной дуге также восстанавливается до металлического железа, хотя значительно медленнее, чем окислы. Например, после одной минуты пребывания сульфида железа в отверстии анода обнаруживаются только отдельные цепочки зерен металла диаметром менее 0,001 мм. Затем зерна увеличиваются и через 2,5 мин в корольках сульфида железа можно наблюдать включения кристаллов железа размером 0,01×0,002 мм (рис. 257).

В ряду летучести сульфидов в угольной дуге железо находится рядом с никелем и кобальтом и при испарении сульфидных руд одновременно с ними поступает в пламя дуги. Полное испарение 20 мг сульфида железа из отверстия анода угольной дуги требует около 3 мин.



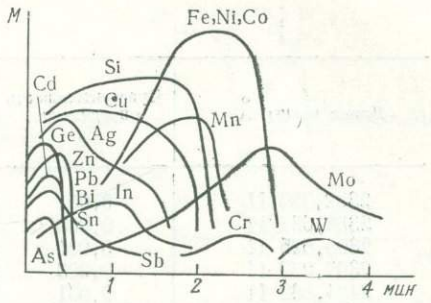


Рис. 258. Кривые испарения элементов. Окись железа (Fe_2O_3) с примесью окислов других элементов

Рис. 259. Кривые испарения элементов. Сульфид железа с примесью 5% кварца (SiO_2) и сульфидов других элементов

При испарении сульфидных соединений железа из отверстия угольного электрода расплав нередко сильно разбрызгивается и появляется много искр. Добавление графита к порошкам сульфида железа в отношении 1 : 1 уменьшает, а иногда и полностью прекращает разбрызгивание расплава.

Представление об условиях испарения элементов из расплавов окислов и сульфидов железа можно получить, если рассмотреть рисунки 258 и 259.

В ряду летучести фосфатов железо вместе с никелем и кобальтом занимает среднее положение. При испарении фосфата железа из отверстия угольного электрода железо поступает в пламя после улетучивания из расплава главной массы фосфора. Оставшееся в расплаве небольшое количество фосфора в дальнейшем прочно удерживается расплавом и поступает в пламя дуги одновременно с железом (рис. 260).

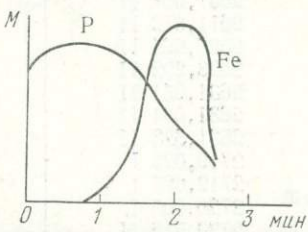


Рис. 260. Кривые испарения элементов. Фосфат железа

Спектр железа в области 2470—3520 Å состоит из значительного числа линий (табл. 53).

Наиболее интенсивными линиями дугового спектра железа являются следующие:

2585,88 II	2631,05 II
2598,37 II	3017,63 I
2599,40 II	3018,98 I
2607,10 II	3020,64 I
	3021,07 I

Малые концентрации железа в рудах удобно определять по паре линий 2598,37 II и 2599,40 II.

Для определения железа в рудах можно также использовать характерную группу линий железа:

3021,07 I	3017,63 I
3020,64 I	3016,19 I
3018,98 I	

Таблица 53

Железо — Fe

Потенциал однократной ионизации 7,86 эВ
Потенциал двукратной ионизации 16,18 эВ
Чувствительные линии: 2599,396 II 3719,935
3020,640 I 3859,913 I
3581,195 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2382,039 II	0,001	40 r	100 R	5,20
2388,627 II	0,003	25	30	5,24
2395,625 II	0,001	50	100 Wh	5,22
2399,239 II	0,003	20	30	5,25
2404,882 II	0,001	50	100 Wh	5,24
2410,517 II	0,003	50	70 h	5,25
2483,270 I	0,001	500 rh	50	4,99
2488,148 I	0,001	600 R	100 r	5,03
2490,644 I	0,003	200 R	10	5,06
2491,155 I	0,003	150 R	10	5,08
2522,848 I	0,001	300 R	50	4,91
2527,433 I	0,001	200 R	50	4,95
2585 876 II	0,001	70	100	4,79
2598,369 II	0,001	700	1000 h	4,82
2599,396 II	0,0003	1000	1000 h	4,77
2599,570 I	0,0003	1000	—	5,68
2607,087 II	0,001	300	400	4,84
2611,872 II	0,01	500	500	4,79
2625,665 II	0,003	300	60	4,77
2628,292 II	0,001	400	400	4,84
2631,051 II	0,003	200	125	7,54
2631,051 II	0,003	200	125	4,82
2631,323 II	0,003	150	60	4,79
2719,025 I	0,003	500 r	300 r	4,56
2719,025 I	0,003	500 r	300 r	7,14
2720,905 I	0,003	700 r	—	4,61
2739,546 II	0,003	200	300 h	5,51
2966,900 I	0,003	1000 R	600 r	4,18
2973,134 I	0,003	500 R	400 R	4,26
2973,237 I	0,003	500 R	400 R	4,22
2983,527 I	0,003	1000 R	400 r	4,16
2994,429 I	0,003	1000 R	600 r	4,19
3017,632 I	0,01	150	150	4,22
3018,982 I	0,01	150	150	5,06
3020,489 I	0,001	300 r	300 r	4,19
3020,640 I	0,001	1000 R	600 r	5,11
3021,073 I	0,003	700 R	300 r	4,16
3047,605 I	0,003	800 r	500 r	4,16
3099,897 I	0,01	60	60	5,01
3100,304 I	0,01	100	100	4,99
3100,666 I	0,01	100	100	4,95
3440 610 I	0,003	500	300	3,60
3440,991 I	0,01	300	200	3,65
3581,195 I	0,001	1000 R	600 r	4,32
3608,861 I	0,1	500	400	4,45
3719,935 I	0,001	1000 R	700	3,32
3859,913 I	—	1000 R	600	3,21
4271,764 I	0,01	1000	700	4,39
4307,906 I	0,01	1000 R	800 R	5,44

Золото

Среднее содержание золота (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5 \cdot 10^{-7}$, основные — $4 \cdot 10^{-7}$, средние — кислые $4{,}5 \cdot 10^{-7}$; осадочные породы — глины, сланцы — $1 \cdot 10^{-7}$, песчаники — $2{,}8 \cdot 10^{-6}$, карбонаты — $7 \cdot 10^{-7}$; поверхностные и подземные воды: океаническая — $6{,}0 \cdot 10^{-10}$, речная — $3{,}0 \cdot 10^{-13}$—$1{,}0 \cdot 10^{-9}$.

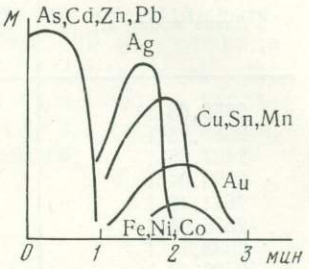
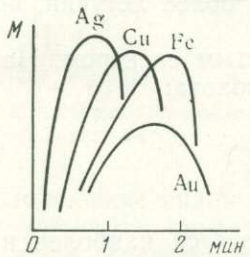


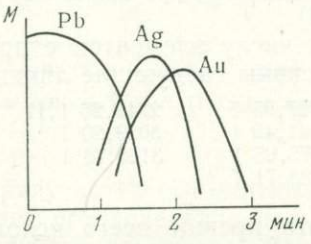
Рис. 261. Кривые испарения элементов. Смесь окислов цинка, свинца, мышьяка, кадмия, олова, марганца, меди, железа, никеля и кобальта с примесью серебра и золота

Золото кипит при 3239 К и находится в центральной части ряда летучести свободных элементов в угольной дуге рядом с медью и оловом. Навеска 20 мг золота полностью испаряется из отверстия угольного электрода за 3—3,5 мин горения дуги.

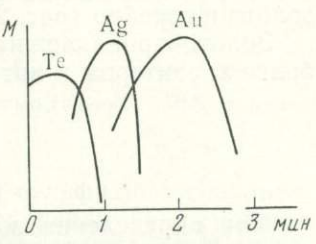
При испарении руд, в главной своей массе состоящих из летучих элементов, поступление золота из расплава возможно после испарения



262



263



264

Рис. 262. Кривые испарения элементов. Халькопирит ($CuFeS_2$) с примесью золота и сульфида серебра

Рис. 263. Кривые испарения элементов. Сплав свинца с серебром и золотом (20 : 1 : 1)

Рис. 264. Кривые испарения элементов. Сплав теллура с серебром и золотом

более летучих, чем золото, составных частей руды. Так, в присутствии окисных соединений кадмия, мышьяка, свинца, олова, цинка, меди и марганца испарение золота начинается после полного улетучивания из расплава цинка, свинца, мышьяка и кадмия и частичного испарения меди, олова и марганца (рис. 261).

При испарении сульфидных и окисных руд, богатых железом и медью, бóльшая часть золота испаряется одновременно с железом и частично с медью (рис. 262). При одновременном присутствии в рудах серебра и золота всегда быстрее испаряется первый из этих благородных металлов.

При введении в отверстие угольного анода корольков металлического свинца, полученных при пробирном анализе руд, наблюдается отчетливая картина фракционированного испарения металла из капли расплава. Сначала испаряется свинец, затем из расплава в пламя дуги поступает серебро и после освобождения расплава от свинца и значительной части серебра энергично испаряется золото (рис. 263). Металлы платиновой группы поступают в пламя дуги после полного испаре-

Таблица 54

Золото — Au

Потенциал однократной ионизации 9,22 эВ
Потенциал двукратной ионизации 20,5 эВ
Чувствительные линии: 2427,95 I
2675,95 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2352,65 II	0,03	25	—	6,40
2387,75 I	0,03	30	10	6,32
2427,95 I	0,0003	400 R	100	5,10
2590,04 I	0,3	30	50	7,44
2641,49 I	0,03	5	20	5,82
2675,95 I	0,0003	250 R	100	4,63
2688,71 I	0,3	2	20	7,26
2700,89 I	0,1	20	25	5,72
2748,26 I	0,01	40	80	5,64
3029,205 I	0,03	25	30	5,22
3122,781 I, II	0,003	500	5	8,99; 5,10

ния свинца, значительной части серебра и некоторой части золота. При испарении из отверстия анода золотинок, содержащих теллур, всегда в первую очередь испаряется теллур, значительно более летучий, чем золото и серебро (рис. 264).

Золото принадлежит к числу элементов с простым спектром. Наиболее характерны и интенсивны следующие линии золота:

2427,95 I	2748,26 I,II
2641,49 I	3029,20 I
2675,95 I	3122,78 I
2688,71 I	

Для определения золота прежде всего используется наиболее интенсивная и характерная линия 2675,95 I, появление которой указывает на присутствие 0,001—0,0003% элемента в рудах (табл. 54).

Индий

Среднее содержание индия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1{,}3 \cdot 10^{-6}$, основные $2{,}2 \cdot 10^{-5}$, средние — кислые — $2{,}6 \cdot 10^{-5}$; осадочные породы: глины, сланцы — $5 \cdot 10^{-6}$.

Индий принадлежит к числу элементов, расположенных в центральной части ряда летучести свободных элементов в угольной дуге, и по

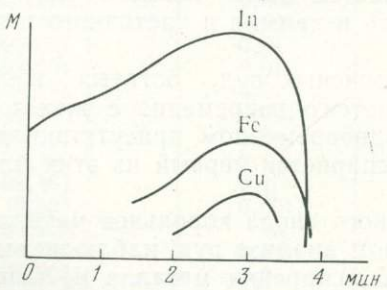


Рис. 265. Кривые испарения элементов. Металлический индий с примесью железа и меди

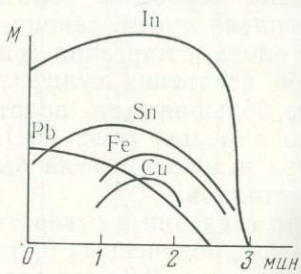
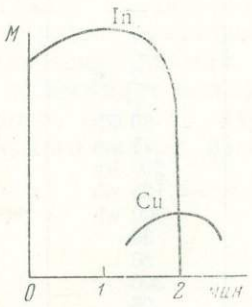


Рис. 266. Кривые испарения элементов. Окись индия с примесью олова, свинца, железа и меди

скорости испарения приближается к меди, олову, галлию и германию. Навеска 20 мг металлического индия из отверстия анода угольной дуги полностью испаряется за 3—3,5 мин горения дуги (рис. 265).

В ряду летучести окислов индий, как и олово, галлий и германий, находится в центральной части. Навеска 20 мг окиси индия (In_2O_3) полностью испаряется из отверстия анода после 3 мин горения дуги (рис. 266).

Сульфид индия (In_2S_3) обладает несколько более высокой летучестью, чем свободный индий и его окисел, и навеска 20 мг сульфида индия успевает полностью испариться из отверстия анода в течение 2 мин горения дуги (рис. 267). В ряду летучести сульфидов в угольной дуге индий находится в центральной части после цинка и таллия, перед медью, никелем, кобальтом, железом и марганцем.



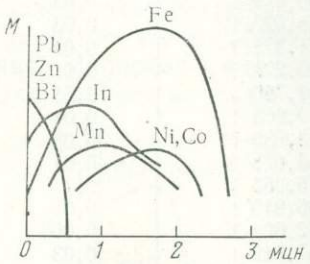


Рис. 267. Кривые испарения элементов. Сульфид индия (In_2S_3) с примесью меди

Рис. 268. Кривые испарения элементов. Пирит (FeS_2) с примесью галенита (PbS) и цинковой обманки (ZnS)

Положение индия в ряду летучести окисных и сульфидных соединений элементов определяет его поведение при испарении руд и минералов из отверстия угольного электрода. При испарении сульфидных руд индий обычно начинает поступать в пламя сейчас же после зажигания дуги, одновременно с летучими составными частями руд (рис. 268). После испарения последних индий в течение некоторого времени продолжает поступать в дугу совместно с железом, кобальтом и никелем.

Из расплавов окисных и силикатных руд индий в большинстве случаев улетучивается одновременно с железом, кобальтом и никелем.

Дуговой спектр индия состоит из небольшого числа линий, среди которых наиболее характерны и интенсивны следующие:

2836,92 I	3258,56 I
2932,62 I	4101,77 I
3039,36 I	4511,32 I
3256,09 I	

В ультрафиолетовой области спектра индий следует определять в рудах по линиям 3039,36 I и 3256,09 I (табл. 55).

Большое количество железа мешает определению индия по этим линиям. Присутствие в рудах небольших количеств марганца затрудняет определение индия по его интенсивной линии 3256,09 I. Несколько менее интенсивную линию индия 3258,56 I в присутствии марганца и железа следует использовать с осторожностью, так как в спектре руды появляются линии марганца 3258,41 и железа 3258,77 II.

При вдувании порошка в дуговой разряд обычно интенсивность линий индия увеличивается.

Таблица 55

Индий — In

Потенциал однократной ионизации 5,78 эВ
Потенциал двукратной ионизации 18,87 эВ
Чувствительные линии: 3039,356 I
3256,090 I
4101,773 I
4511,323 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2340,186 I	0,3	10	—	5,30
2389,543 I	0,1	50 R	—	5,19
2399,177 I	0,3	10	—	5,44
2429,864 I	0,3	20 R	—	5,39
2460,079 I	0,03	10 wh	—	5,04
2468,023 I	0,03	25 h	2 wh	5,30
2521,371 I	0,01	30	—	5,19
2560,228 I	0,01	150 R	50 Rh	4,84
2601,756 I	0,01	50 R	15 wh	5,04
2710,265 I	0,01	800 R	200 Rh	4,84
2713,935 I	0,03	200 R	125 wh	4,84
2753,878 I	0,01	300 R	300 wh	4,50
2775,355 I	0,1	80	30	4,46
2836,919 I	0,03	80	80	4,63
2932,624 I	0,003	500	300	4,49
2957,012 I	0,03	50	25	4,46
3039,356 I	0,001	1000 R	500 R	4,08
3051,25 I	0,1	—	15	—
3187,03	0,3	—	12	—
3256,090 I	0,001	1500 R	600 R	4,08
3258,564 I	0,003	500 R	300 R	4,08
4101,773 I	0,003	2000 R	1000 R	3,02
4511,323 I	0,001	5000 R	4000 R	3,02

Иод

Потенциал однократной ионизации 10,45 эВ
Потенциал двукратной ионизации 19,09 эВ
Чувствительные линии: 1234,06 II
5161,2 II
5234,6 I
5464,61 II
5496,9 II

Среднее содержание иода (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные $1 \cdot 10^{-6}$, основные — $5 \cdot 10^{-5}$, средние $3 \cdot 10^{-5}$, кислые — $4 \cdot 10^{-5}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1 \cdot 10^{-4}$; почвы — $5 \cdot 10^{-4}$, океаническая и морская вода — $3{,}0 \cdot 10^{-8}$. Использование горящей на воздухе угольной дуги не обеспечивает возбуждения спектра иода. Линии этого элемента появляются одновременно с линиями брома в дуге, образованной в атмосфере гелия [299]. Из появляющихся в спектре этой дуги линий иода следует отметить следующие: 5234,6 I ($E = 9{,}3$ эВ) и 4408,9 II ($E = 15{,}5$ эВ).

При вдувании содержащих иод порошков в горящую на воздухе горизонтальную угольную дугу с повышенной мощностью разрядов [274] в их спектре могут появиться линии иода.

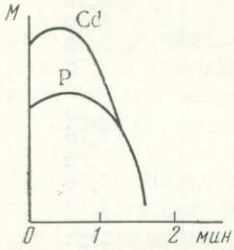
Около 0,0002% иода, а также брома и хлора можно обнаружить в силикатных породах при их нагревании в кварцевых колбочках до 500—600 °С в присутствии сильного окислителя и при использовании низковольтного искрового разряда для возбуждения паров иода, выходящих

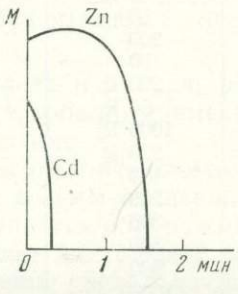
совместно с парами брома и хлора из колбочки [97]. В качестве окислителя используют $K_2Cr_2O_7$ в смеси с $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Определение иода осуществляют по появлению в спектре искрового разряда линий иода 5464,61 II, 5496,9 II и 5161,2 II с потенциалами возбуждения 12,4 эВ. Следует опасаться наложения на линии иода линий азота 5462,6 II и 5495,7 II. При определении иода целесообразно применять вакуумные спектральные аппараты и использовать низковольтный искровой разряд для возбуждения спектра. В этом случае используют интенсивную линию 1234,06 II ($E = 10{,}04$ эВ).

Кадмий

Среднее содержание кадмия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5 \cdot 10^{-6}$, основные — $1{,}9 \cdot 10^{-5}$, кислые — $1 \cdot 10^{-5}$; осадочные породы: глины, сланцы — $3 \cdot 10^{-5}$; почвы — $5 \cdot 10^{-5}$; поверхностные и подземные воды: океаническая — присутствует, речная — до $5{,}4 \cdot 10^{-5}$.

Металлический кадмий обладает низкой температурой кипения (1038 К) и занимает четвертое место в ряду летучести свободных элементов, после фосфора, ртути и мышьяка. Испарение навески 20 мг металлического кадмия из отверстия анода требует не более 20—30 с.





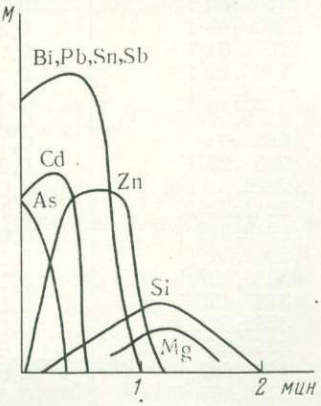


Рис. 269. Кривые испарения элементов. Фосфат кадмия

Рис. 270. Кривые испарения элементов. Цинковая обманка (ZnS)

Рис. 271. Кривые испарения элементов. Смесь сульфидов мышьяка, сурьмы, олова, висмута, свинца, цинка и кадмия с примесью окислов кремния и магния

Навеска 20 мг окиси кадмия (CdO) испаряется из отверстия анода без образования расплава также в течение первых 20—30 с после зажигания дуги. Аналогичным образом ведет себя и карбонат кадмия ($CdCO_3$), который быстро разлагается в дуге на окись кадмия и двуокись углерода. В ряду летучести окислов кадмий занимает четвертое место, рядом с мышьяком и цинком.

Испарение 20 мг сульфида кадмия (гринокит CdS) продолжается не более 30—40 с. В ряду летучести сульфидов в угольной дуге кадмий находится перед свинцом и сурьмой, после ртути, мышьяка, германия и олова. В ряду фосфатов кадмий занимает одно из первых мест и одновременно с фосфором поступает в пламя дуги сейчас же после ее зажигания (рис. 269).

Вследствие высокой летучести кадмий и его соединения всегда испаряются из расплавов руд в первую очередь, одновременно с наиболее летучими составными частями последних. Поэтому при спектральном определении содержания кадмия в рудах и минералах рекомендуется замедлять скорость поступления его в пламя дуги. Для этого следует применять катод с глубоким отверстием.

Таблица 56

Кадмий — Cd

Потенциал однократной ионизации 8,99 эВ
Потенциал двукратной ионизации 16,90 эВ
Чувствительные линии: 2288,018 I
3261,057 I
3466,201 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	И скра	
2144,382 II	0,03	50	200 R	5,78
2239,86 I	0,3	80	30	9,26
2265,017 II	0,003	25 d	300	5,47
2267,47 I	0,3	20	30	9,26
2288,018 I	0,003	1500 R	300 R	5,41
2306,609 I	0,1	20	30	9,17
2329,282 I	0,1	50	60	9,27
2544,710 I	0,3	50	5	8,60
2580,30 I	0,1	50	5	8,60
2639,50 I	0,3	75	15	8,44
2660,40 I	0,3	50 h	5	8,60
2677,64 I	0,1	100	25	8,44
2763,89 I	0,1	100 h	50	8,44
2764,11 I	0,3	50 h	25	8,44
2775,047 I	0,3	50	20	8,26
2836,907 I	0,1	200	80	8,10
2868,26 I	0,3	100	80	8,26
2880,77 I	0,03	200 R	125	8,10
2881,23 I	0,1	50 R	30	8,10
2980,628 I	0,03	1000 R	500	8,10
2981,34 I	0,1	200 R	40	8,10
3080,827 I	0,1	150	100	7,76
3133,167 I	0,1	200	300	7,76
3252,525 I	0,1	300	300	7,76
3261,057 I	0,01	300	300	3,80
3403,653 I	0,01	800	500 h	7,37
3466,201 I	0,01	1000	500	7,37
3467,656 I	0,03	800	400	7,37
3610,510 I	0,03	1000	500	7,37
3612,875 I	0,1	800	500	7,37
4678,156 I	0,1	200 W	200 W	6,39
4799,918 I	0,03	300 w	300 w	6,39
6085,824 I	0,03	1000 wh	500	6,39
6438,4696 I	0,1	2000	1000	7,34

Представление о скорости и последовательности поступления кадмия в пламя из сульфидных руд можно получить из рисунков 270 и 271. Вдувание руды в пламя дуги вызывает усиление его линий.

Спектр элемента немноголинеен. Определять кадмий рекомендуется в первую очередь по линиям 2288,02 I и 3261,06 I, а также по несколько менее интенсивной линии 3403,65 I (табл. 56). В присутствии больших количеств кобальта при определении кадмия по линии 3261,06 необходимо обращать внимание на появление слабой не указанной в таблице перекрытий линии кобальта.

Используя линию 2288,02 I, следует помнить, что в присутствии значительного количества кадмия обычно эта линия самообращается.

Кобальт

Среднее содержание кобальта (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $2 \cdot 10^{-2}$, основные — $4{,}5 \cdot 10^{-3}$, средние $1 \cdot 10^{-3}$, кислые — $5 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $2 \cdot 10^{-3}$; почвы — $7 \cdot 10^{-4}$; вода океаническая — $1{,}0 \cdot 10^{-8}$.

Кобальт расположен в центре ряда летучести свободных элементов в угольной дуге рядом с железом и никелем. В расплавленном состоянии он растворяет углерод и образует расплав, смачивающий поверхность графитового угля. Испарение 20 мг металлического кобальта из отверстия анода дуги требует 3,5—4 мин.

Окислы кобальта при испарении в угольной дуге восстанавливаются до металла и после 30—40 с горения дуги на поверхности электрода можно обнаружить присутствие притягивающегося магнитом королька металлического кобальта. Продолжительность поступления кобальта в облако дуги при введении в отверстие анода 20 мг окислов кобальта,

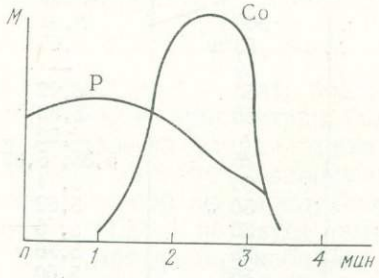


Рис. 272. Кривые испарения элементов. Фосфат кобальта

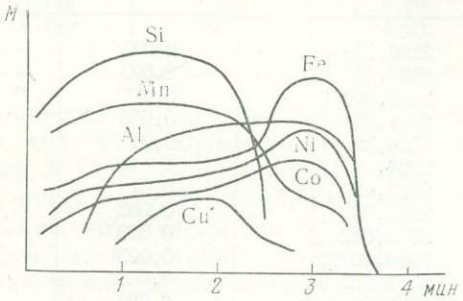


Рис. 273. Кривые испарения элементов. Смесь окислов кремния и алюминия с сульфидами железа, никеля, кобальта, марганца с небольшим количеством сульфида меди

как и для окислов железа и никеля, равна 3 мин. В ряду летучести окислов в угольной дуге кобальт совместно с никелем и железом занимает центральное положение.

Сульфид кобальта, в противоположность его окислам, восстанавливается в угольной дуге весьма медленно. После 30 с горения дуги в сульфиде кобальта не удается обнаружить присутствия заметных включений металла; при более длительном горении появляются металлические включения, постепенно увеличивающиеся. Только после 2,5 мин горения дуги на поверхности электрода появляется притягивающийся магнитом металл.

Испарение 20 мг сульфида кобальта продолжается около 2,5—3 мин. В ряду летучести сульфидов в угольной дуге кобальт расположен возле никеля и железа.

При испарении фосфата кобальта, как и при испарении фосфатов железа и никеля, металл поступает в пламя дуги после удаления из расплава большей части фосфора (рис. 272). В ряду летучести фосфатов кобальт вместе с железом и никелем расположен в средней части.

Карбонаты кобальта легко разлагаются при нагревании в угольной дуге и в первые же секунды после заживания дуги переходят в его окислы.

Кобальт поступает из расплавов руд в пламя дуги одновременно с железом и никелем. Кривые испарения этих элементов накладываются друг на друга независимо от количественных соотношений металлов в руде и от химического состава руд (рис. 273). При последовательном фотографировании спектров пламени дуги линии кобальта следует искать в тех спектрах, где наблюдается усиление линий железа и никеля.

В спектре кобальта присутствует свыше 700 линий.

Интенсивная линия кобальта 3453,50 I расположена в области полосатого спектра угольных электродов и обычно не может быть использована для открытия малых концентраций кобальта в рудах. Определять кобальт в рудах, в первую очередь, следует по нескольку ме-

Таблица 57

Кобальт — Co

Потенциал однократной ионизации 7,87 эВ
Потенциал двукратной ионизации 17,05 эВ
Чувствительные линии: 2388,915 II
3405,120 I
3453,505 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2286,156 II	0,003	40	300	5,84
2307,857 II	0,003	25	50 w	7,60
2309,020 I	0,01	10 R	9	—
2311,604 II	0,003	15	50	5,92
2324,32 II	0,01	20	50	5,83
2324,32 II				7,60
2353,42 I, II	0,01	10	35	5,35; 5,83
2363,787 II	0,003	25	50	5,74
2378,622 II	0,003	25	50 w	5,62
2383,46 II	0,003	15	30	5,70
2386,363 II	0,003	10	25	5,76
2388,915 II	0,001	10	35	5,60
2407,254 I	0,001	100	2	5,15
2411,622 I	0,001	250 R	50	5,24
2424,930 I	0,001	250 R	—	5,11
2432,214 I	0,001	40 R	—	5,20
2436,657 I	0,003	50 R	25	5,26
2506,462 II	0,01	50 w	200 h	6,16
2511,016 I	0,003	10 r	20	5,36
2521,363 I	0,001	75 R	150	4,91
2535,964 I	0,003	10 r	40	—
2544,253 I	0,003	50 r	100	5,09
2580,326 II	0,003	15 w	100 wh	6,02
2582,241 II	0,01	50 w	500 wh	6,20
2587,221 II	0,01	10 w	100 h	6,12
2648,635 I	0,03	5	40 w	5,11
2663,529 II	0,03	15 w	60 w	5,87
2886,445 I	0,03	50	2	4,39
2987,162 I	0,01	75 R	50	4,15
2989,588 I	0,01	75 R	30	4,15
3017,546 I	0,01	100 r	5	4,21
3044,005 I	0,003	400 R	—	4,07
3048,9 I	—	150 R	—	4,24
3061,819 I	0,003	200 R	125	4,15
3072,344 I	0,003	200 R	100	4,21
3086,777 I	0,01	200 R	—	4,24
3139,943 I	0,03	150 r	10	4,05
3147,064 I	0,01	150 R	—	4,12
3154,678 I	0,03	100	—	5,97
3154,794 I		100	4 h	5,81
3334,137 I	0,003	250 R	—	4,15
3354,377 I	0,01	200 R	—	4,21
3367,109 I	0,01	300 R	30	4,12
3405,120 I	0,01	2000 R	150	4,07
3409,177 I	0,01	1000 R	125	4,15
3412,339 I		1000 R	100	4,15
3412,633 I	0,003	1000 R	40	3,63
3414,736 I	—	200 W	—	4,26
3417,160 I	0,01	400 R	—	4,21
3449,170 I	0,003	500 R	125	4,18
3449,441 I		500 R	125	4,03
3453,505 I	0,001	3000 R	200	4,02
3455,23 I	—	2000 R	10	3,82
3462,803 I	0,003	1000 R	80	4,21
3465,800 I	0,003	2000 R	25	3,57
3474,02 I	0,003	00 R	100	3,56; 3,15

Продолжение табл. 57

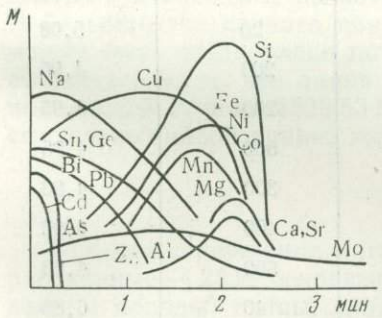
Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
3502,279 I	0,003	2000 R	20	3,97
3569,379 I	0,003	400 R	100	4,40
3574,964 I	0,003	200	25	4,05
3575,361 I		200 r	25	3,56
3587,190 I	0,003	200 r	50 h	4,50
3894,081 I	0,01	1000 R	100	4,23
3995,310 I	0,01	1000 R	20	4,03

нее интенсивной, но зато более удобной для наблюдения линии 3044,01 I (табл. 57). В присутствии больших количеств хрома вблизи этой линии появляется слабая линия хрома 3043,88. В присутствии больших количеств марганца использованию линии кобальта 3043,88 мешает появление слабой линии марганца 3043,77, которая вместе с линией марганца 3044,57 I образует темный фон, маскирующий линию кобальта.

Для определения кобальта в рудах можно также использовать группу его достаточно интенсивных линий: 3405,12 I; 3409;18 I; 3412,63 I и 3417,16 I.

Кремний

Среднее содержание кремния (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — 19,0, основные — 24,0, средние — 26,0, кислые — 32,3; осадочные породы: глины, сланцы — 23,8, песчаники — 36,75, карбонаты — 2,42; почвы — 33,0; поверхностные и подземные воды: океаническая — $3{,}6 \cdot 10^{-4}$, речная $4{,}8 \cdot 10^{-6}$—$1{,}2 \cdot 10^{-2}$, подземная минерализованная — $5{,}0 \cdot 10^{-3}$.



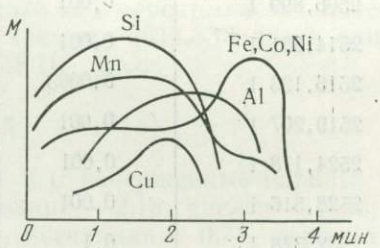


Рис. 274. Кривые испарения элементов. Стекло

Рис. 275. Кривые испарения элементов. Пирит с силикатной рудой

Кремний в ряду летучести окислов расположен в центре вместе со щелочноземельными металлами и алюминием после железа, кобальта и никеля.

Окись кремния (SiO_2) образует в отверстии угольной дуги прозрачную, медленно испаряющуюся каплю расплава. Испарение 20 мг двуокиси кремния из отверстия анода продолжается около 4 мин. Капля окиси кремния не смачивает графит и после сгорания угля часто соскакивает с конца электрода. Однако при испарении из глубоких отверстий смеси порошка кварца с угольным порошком образуется расплав, хоро-

Таблица 58

Кремний — Si

Потенциал однократной ионизации 8,15 эВ
Потенциал двукратной ионизации 16,34 эВ
Чувствительные линии: 2516,123 I
2881,578 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2122,99 I	1	10	—	6,62
2124,150 I	0,3	200 R	50	6,62
2207,980 I	0,1	18	15	5,61
2210,912 I	0,03	30	30	5,61
2211,750 I	0,3	12	12	5,61
2216,685 I	0,01	40	40	5,62
2218,080 I	0,1	10	15	5,62
2218,917 I	1	3	—	5,61
2259,57 I	1	3	—	—
2278,30 I	3	7	—	—
2289,61 I	1	10	—	7,32
2291,03 I	1	8	—	6,19
2303,02 I	0,3	10	6	7,29
2435,159 I	0,01	150	80	5,87
2438,782 I	0,3	30	20	5,08
2443,378 I	0,3	15	15	5,08
2452,136 I	0,3	20	20	5,08
2506,899 I	0,001	300	200	4,95
2514,331 I	0,001	300	200	4,93
2516,123 I	0,0003	500	500	4,95
2519,207 I	0,001	300	300	4,93
2524,118 I	0,001	400	400	4,92
2528,516 I	0,001	400	500	4,93
2532,378 I	0,1	30	40	6,80
2568,64 I	1	15	10	6,73
2577,13 I	3	10	—	6,72
2631,310 I	0,03	60	50	6,62
2881,578 I	0,0003	500	400	5,08
2970,347 I	1	20	20	4,95
2987,648 I	0,03	100	100	4,93
3905,528 I	0,1	20	15 W	5,08

шо смачивающий поверхность графита вследствие образования карбида кремния.

В соответствии с положением в ряду летучести окислов кремний поступает в пламя из расплавов силикатных руд после освобождения последних от летучих составных частей (щелочные металлы, кадмий, ртуть, мышьяк, сурьма, висмут и др.). В большинстве случаев кривые летучести кремния перекрываются кривыми летучести железа, кобальта, никеля, магния, марганца, а также отчасти алюминия и щелочноземельных металлов. Элементы, расположенные в конце ряда летучести окислов (цирконий, гафний, ниобий, тантал, редкие земли и др.), испаряются из расплавов силикатов частично вместе с кремнием, частично после полного испарения последнего из расплава. Представление о последовательности поступления элементов в пламя дуги из силикатов можно получить при ознакомлении с приведенными на рис. 274 кривыми испарения расплава стекла. Для приготовления стекла сплавляли смесь окислов металлов с порошком легкоплавкого стекла. Испарению подвергалась смесь порошков, в которой содержание каждого введенного в стекло элемента составляло 1%.

При испарении сульфидных руд с примесью силикатных минералов кремний поступает в пламя после освобождения расплава от сульфидов ртути, мышьяка, германия, олова, кадмия, сурьмы, висмута и других сульфидов, обладающих высокой летучестью.

Расположенные в конце ряда летучести сульфидов железо, кобальт, никель и марганец обычно поступают в пламя дуги после испарения большей части кремния из расплава сульфидной руды (рис. 275).

Спектр кремния состоит из небольшого числа линий. В области 2470—3500 Å находятся весьма характерные и интенсивные линии кремния (табл. 58).

Присутствие небольших количеств кремния в исследуемых образцах руд легко установить по появлению его наиболее интенсивной линии 2881,58 I. При небольших концентрациях кремния появляется характерная группа из шести линий: 2506,90 I; 2514,33 I; 2516,12 I; 2519,21 I; 2524,12 I и 2528,52 I, из которых наиболее интенсивна линия 2516,12 I. В большинстве случаев появление этой группы линий в спектре руды может быть установлено по одному взгляду на спектрограмму. Следует иметь в виду, что линия кремния 2528,52 I перекрывается интенсивной линией сурьмы 2528,53 I, а линия кремния 2514,33 I почти сливается с очень слабой линией железа 2514,38 II.

Магний

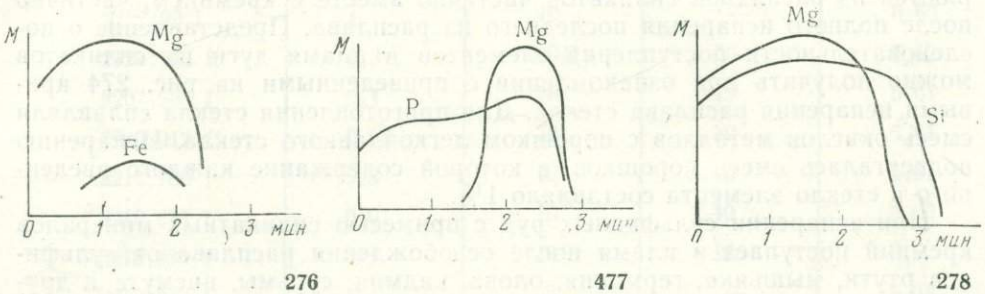
Среднее содержание магния (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — 25,9, основные — 4,5, средние — 2,18, кислые — 0,56; осадочные породы: глины, сланцы — 1,34, песчаники — 0,71, карбонаты — 4,77; почвы — 0,63; поверхностные и подземные воды: океаническая — 0,13, речная — $6{,}0 \cdot 10^{-6}$—$6{,}6 \cdot 10^{-3}$, подземная минерализованная — до 0,5.

Металлический магний обладает сравнительно невысокой температурой кипения (1360 K) и стоит в начале ряда летучести элементов в угольной дуге. Испарение 20 мг металлического магния из отверстия анода обычно продолжается не более 40—60 с. Однако в процессе испарения магния верхний отрицательный электрод покрывается по краям белым налетом медленно улетучивающейся окиси металла, что обусловливает появление линий магния и после его испарения из отверстия анода.

Весьма тугоплавкая окись магния (MgO), внесенная в количестве 20 мг в отверстие анода, улетучивается за 2,5—3 мин горения дуги. Магний вместе с марганцем, медью, железом, кобальтом и никелем на-

ходится в центре ряда летучести окислов элементов в угольной дуге. Образование свободного металла из окиси магния в вольтовой дуге не наблюдается, так как металл, значительно более летучий, чем окись, испаряется сейчас же после своего образования.

Окись магния испаряется в поверхности анода главным образом с той стороны, которая соприкасается с пламенем дуги. В большинстве случаев пламя дуги опирается на свободную от окиси магния поверхность графита, и основание пламени непрерывно перемещается вокруг сплавившейся бесформенной массы окиси металла.



276 477 278

Рис. 276. Кривые испарения элементов. Магнезит ($MgCO_3$)

Рис. 277. Кривые испарения элементов. Фосфат магния

Рис. 278. Кривые испарения элементов. Тальк [$Mg_3Si_{10}(OH)_2$]

Карбонат магния (магнезит $MgCO_3$) под влиянием высокой температуры дуги постепенно разлагается с образованием окислов металла. На рис. 276 приведены кривые испарения элементов для магнезита с небольшой примесью железа.

Испарение 20 мг хлоридов и сульфатов магния из отверстия угольного анода требует около 2 мин.

Фосфат магния [$Mg_3(PO_4)_2$] вместе с фосфатами меди, марганца, железа, кобальта и никеля находится в центре ряда летучести фосфатов в угольной дуге. Некоторое количество фосфора может поступать в пламя дуги из расплава фосфата до начала испарения магния (рис. 277).

В дальнейшем фосфор прочно удерживается расплавом и поступает в пламя одновременно с магнием. Это явление, объясняется, по-видимому, тем, что при испарении фосфата магния некоторое количество его успевает восстановиться в угольной дуге до фосфида.

Из окисных, силикатных, карбонатных и фосфатных руд магний поступает в пламя дуги после испарения соединений других элементов, более летучих, чем окись магния. В большинстве случаев магний испаряется из расплавов окисных и силикатных руд раньше алюминия, кальция, стронция и бария и одновременно с кремнием, железом, никелем и кобальтом или несколько раньше их. Магний улетучивается быстрее кремния и капля расплава после 2—3 мин горения дуги может освободиться от магния (рис. 278).

При весьма небольших содержаниях магния в рудах прежде всего появляется самая чувствительная и весьма характерная группа линий 2795,53 II, 2802,69 II, 2852,13 I, которая почти всегда присутствует в спектре очищенных угольных электродов. При более высокой концентрации магния в спектре руд появляется также характерная группа из пяти линий, расположенных на равном расстоянии друг от друга: 2776,69 I; 2778,29 I; 2779,83 I; 2781,42 I и 2782,97 I (табл. 59).

Таблица 59

Магний — Mg

Потенциал однократной ионизации 7,64 эВ
Потенциал двукратной ионизации 15,03 эВ
Чувствительные линии: 2795,53 II
2802,695 II
2852,129 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2732,08 I	0,3	12	3	—
2733,57 I	0,1	25	—	7,24
2736,533 I	0,1	30	3	7,24
2776,690 I	0,03	30	20	7,17
2778,288 I	0,03	25	20	7,18
2779,834 I	0,01	40	50	7,18
2781,417 I	0,03	20	8	7,17
2782,974 I	0,03	15	15	—
2790,787 II	0,03	40	80	8,86
2795,53 II	0,001	150	300	4,43
2798,06 II	0,03	30	80	8,86
2802,695 II	0,001	150	300	4,42
2846,75 I	0,03	18	4	7,05
2848,42 I	0,03	20	—	7,05
2852,129 I	0,0003	300 R	100 R	4,34
2915,52 I	0,3	20	12	10,00
2928,75 II	0,1	25	100	8,65
2936,537 II	0,1	20	—	8,65
2936,895 I	0,3	12	—	6,92
2938,538 I	0,1	25	—	6,92
2942,11 I	0,1	20	2 h	6,92
3091,077 I	0,1	80	10	6,72
3092,991 I	0,03	125	20	6,72
3096,899 I	0,03	150	25	6,72
3329,930 I	0,3	80	8	6,43
3332,153 I	0,1	100	25	6,43
3336,680 I	0,1	125	60	6,43
3829,350 I	0,1	100 w	150	5,94
3832,306 I	0,01	250	200	5,94
3838,258 I	0,01	300	200	5,94
4351,91 I	3	15	2	7,19
4703,02 I	1	8 r	3	6,98
5167,343 I	0,1	100 wh	50	5,11
5172,699 I	0,1	200 wh	100 wh	5,11
5183,618 I	0,03	500 wh	300	5,11
5528,461 I	10	60	30	6,59

Марганец

Среднее содержание марганца (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1{,}5 \cdot 10^{-1}$, основные — $2 \cdot 10^{-1}$, средние — $1{,}2 \cdot 10^{-1}$, кислые — $6 \cdot 10^{-2}$; осадочные породы: глины, сланцы — $6{,}7 \cdot 10^{-2}$, карбонаты — $4 \cdot 10^{-2}$; почвы — $8{,}5 \cdot 10^{-2}$; поверхностные и подземные воды: океаническая — $5{,}5 \cdot 10^{-7}$, речная — $2{,}8 \cdot 10^{-6}$—$7{,}7 \cdot 10^{-4}$, подземная минерализованная до — $5{,}0 \cdot 10^{-4}$.

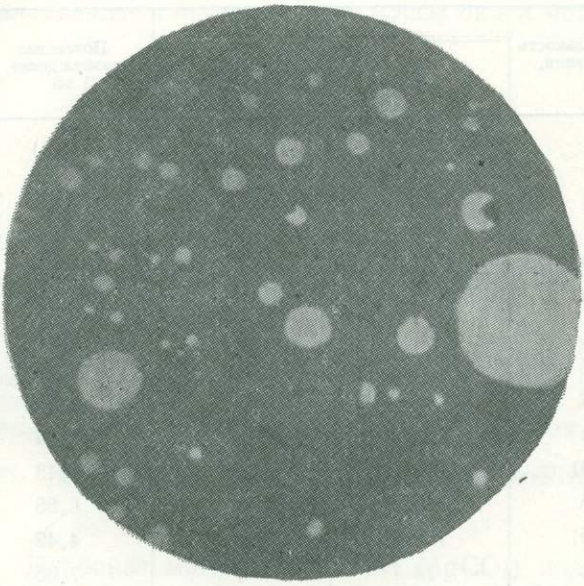
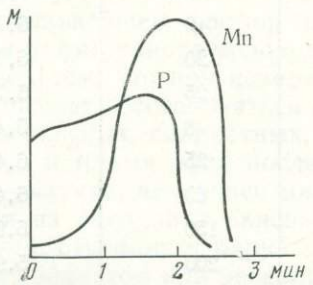


Рис. 279. Микрофотография (×650) шлифа королька алабандина (MnS).

Время пребывания королька в угольном электроде 2 мин. Светлые участки шлифа — металлический марганец, темные —сульфид марганца

Марганец в рассеянном состоянии широко встречается в горных породах и минералах. Он образует также ряд минералов с высоким содержанием марганца, являющихся рудными источниками получения марганца. Из этих минералов в первую очередь следует отметить пиролюзит (MnO_2), а также гаусманит (Mn_3O_4), псиломелан ($Mn_3O_4 \cdot nH_2O$). Большим содержанием марганца отличается родонит [(Mn, Ca)SiO_3].

Марганец в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге расположен после свинца и таллия и по скорости испарения близок к серебру, олову меди и отчасти железу, кобальту, никелю и группе редких металлов: индию, германию и галлию. Навеска 20 мг металлического марганца испаряется из отверстия угольного анода за 2,2—3 мин. Рас-



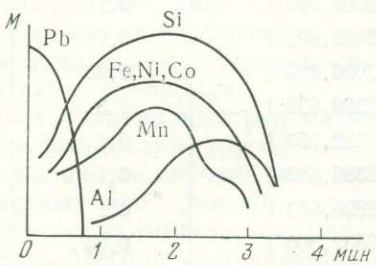


Рис. 280. Кривые испарения элементов. Фосфат марганца

Рис. 281. Кривые испарения элементов. Смесь окислов кремния, железа, никеля, кобальта, марганца и алюминия

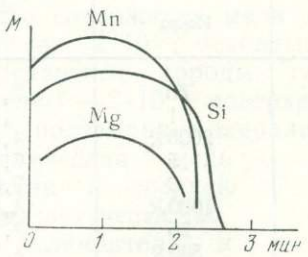
плав марганца растворяет углерод и хорошо смачивает графит. При этом образует Mn_7C_3.

Окислы марганца обладают способностью постепенно восстанавливаться в дуге до металлического марганца. Введенная в отверстие анода двуокись марганца (пиролюзит MnO_2) через 30—40 с превращается

в менее богатые кислородом окислы (минерал гаусманит Mn_3O_4), в которых можно обнаружить включения частиц металла диаметром 0,001—0,01 мм.

В ряду летучести окислов элементов в угольной дуге марганец занимает место возле меди и магния после свинца, таллия, индия, олова и германия и перед окислами железа, никеля и кобальта. Для полного испарения навески 20 мг двуокиси марганца из отверстия анода требуется около 2,5 мин.

При испарении из отверстия анода угольной дуги навеска 20 мг сульфида марганца (алабандин MnS) улетучивается приблизительно за 3 мин, причем одновременно образуется свободный металлический марганец. В отличие от восстановления окислов марганца восстановление



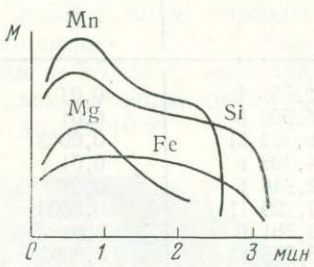


Рис. 282. Кривые испарения элементов. Пиролюзит (MnO_2)

Рис. 283. Кривые испарения элементов. Роданит [$(MnFe)_2(Si_{12}O_6)$]

его сульфида требует несколько более продолжительного горения дуги. После 2,5 мин испарения сульфида в нем обнаруживали шарики металла диаметром около 0,001 мм, которые обычно занимали приблизительно 10% от объема королька сульфида марганца. Микрофотография сферических включений металла в сульфиде марганца дана на рис. 279. Взвешенные в сульфиде марганца мелкие шарики металла иногда сливаются в более крупные капли диаметром до 0,05 мм. В ряду летучести сульфидов в угольной дуге марганец совместно с железом, кобальтом и никелем расположен после меди.

Карбонат марганца в угольной дуге быстро теряет двуокись углерода, образуя окислы.

В ряду летучести фосфатов марганец вместе с магнием и медью находится в центре перед железом, никелем и кобальтом. Из расплава фосфата в пламя дуги в первую очередь поступает фосфор, затем вместе с ним начинает испаряться марганец, который продолжает поступать в пламя и после прекращения испарения фосфора из расплава (рис. 280).

Положение марганца в центральной части рядов летучести окислов, карбонатов и фосфатов объясняет его поведение при испарении расплавов окисных, силикатных, карбонатных и фосфатных руд и минералов из отверстия угольного электрода. Из расплавов руд марганец поступает одновременно с магнием, железом, никелем, кобальтом, кремнием и другими элементами, расположенными в центре ряда летучести или несколько ранее (рис. 281, 282 и 283). Элементы, расположенные в конце рядов летучести, обычно поступают в пламя дуги после испарения из расплава большей части марганца.

При анализе сульфидных руд марганец поступает в пламя дуги после испарения из расплава элементов, составляющих начало ряда летучести сульфидов в угольной дуге (ртуть, мышьяк, кадмий, висмут, свинец, олово и др.). В дальнейшем марганец поступает в пламя обыч-

Таблица 60

Марганец — Mn

Потенциал однократной ионизации 7,43 эВ
Потенциал двукратной ионизации 15,64 эВ
Чувствительные линии: 2576,104 II 2801,064 I
2593,729 II 4030,755 I
2605,688 II 4033,073 I
2794,817 I 4034,490 I
2798,271 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2572,758 I	0,01	200	50	7,12
2575,509 I	0,01	150	1	7,10
2576,104 II	0,0003	300 R	2000 R	4,81
2584,308 I	0,01	150	15	7,12
2592,944 I	0,01	150	3	7,03
2593,729 II	0,0003	200 R	1000 R	4,77
2595,761 I	0,01	200	25	7,10
2605,688 II	0,0003	100 R	500 R	4,75
2794,817 I	0,0003	1000 R	5	4,44
2798,271 I	0,0003	800 R	80	4,43
2801,064 I	0,0003	600 R	60	4,43
2933,063 II	0,0003	80	15	5,41
2939,304 II	0,0003	50	—	5,40
2949,205 II	0,0003	100	30	5,37
3044,567 I	0,01	100 wh	50	6,18
3441,988 II	0,01	75	75	5,37
3460,328 II	0,01	60	500	5,39
3474,044 II	0,01	20	—	5,40
3474,133 II	0,01	12	400	5,40
3531,848 I	0,003	40 R	30 r	5,79
3531,998 I	0,003	50 h	8	5,79
3532,121 I	0,003	50 h	30	5,79
3547,802 I	0,003	40 h	15	5,79
3548,029 I	0,003	40 h	15	5,79
3548,202 I	0,003	40 h	40	5,79
3569,493 I	0,003	25 h	8	5,79
3569,804 I	0,003	12	5	5,79
3570,041 I	0,003	20 R	—	5,79
3570,100 I	0,003	20 R	15	—
4018,102 I	0,01	80	60	5,20
4030,755 I	0,001	500 r	20	3,08
4033,073 I	0,001	400 r	20	3,08
4034,490 I	0,001	250 r	20	3,08
4041,361 I	0,01	100	50	5,18
4235,140 I	0,01	80	—	5,84
4235,290 I	0,01	80	100	5,81
4257,659 I	0,03	100	40	5,86
4265,924 I	0,03	100	50	5,84
4281,099 I	0,03	100	50	5,81
4754,042 I	0,01	400	60	4,89
4761,526 I	0,01	60	15	5,55
4762,376 I	0,01	100	40	5,49
4765,859 I	0,01	60	25	5,54
4766,430 I	0,01	80	30	5,52
4783,420 I	0,01	400	60	4,89
4823,516 I	0,01	400	80	4,89

но вместе с медью, серебром, железом, никелем и кобальтом или несколько ранее последних.

Спектр марганца состоит из большого числа линий, многие из которых являются интенсивными и характерными (табл. 60). Небольшие содержания марганца в рудах в первую очередь рекомендуется открывать по его интенсивным линиям: 2794,82 I, 2798,27 I и 2801,06 I. Указанные три линии марганца весьма чувствительны и иногда присутствуют в спектре угольных электродов, что необходимо учитывать при определении марганца в рудах.

Марганец является обычным спутником железа, и поэтому его линии почти всегда можно обнаружить в спектрах железных руд.

Медь

Среднее содержание меди (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $2 \cdot 10^{-3}$, основные — $1 \cdot 10^{-2}$, средние — $3{,}5 \cdot 10^{-3}$, кислые — $2 \cdot 10^{-3}$; осадочные породы: глины, сланцы — $5{,}7 \cdot 10^{-3}$, карбонаты — $2 \cdot 10^{-3}$; почвы — $2 \cdot 10^{-3}$; поверхностные и подземные воды: океаническая —$4{,}5 \cdot 10^{-6}$, подземная, минерализованная — до $1{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Металлическая медь расположена в средней части ряда летучести свободных элементов в угольной дуге и по скорости испарения приближается к серебру и олову. Для испарения королька меди массой 20 мг из отверстия анода требуется около 3 мин горения дуги.

Окись меди (CuO) в течение первых нескольких секунд после зажигания дуги восстанавливается до королька металла. В ряду летучести окислов медь стоит рядом с марганцем и магнием.

Силикаты меди в угольной дуге постепенно восстанавливаются до металла, образующего в массе расплава отдельные мелкие шарики.

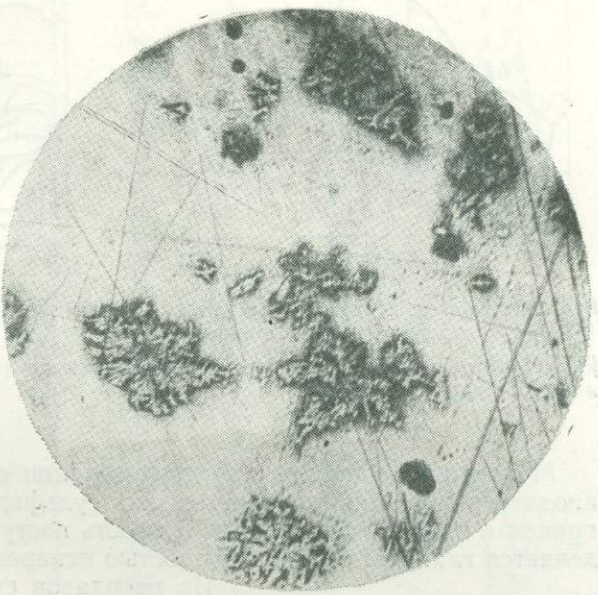
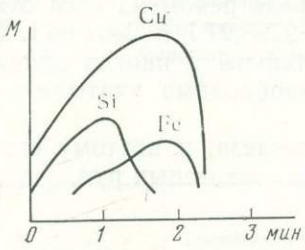


Рис. 284. Микрофотография (×80) шлифа медного ядра, образовавшегося в корольке сульфида меди.

Время пребывания королька в угольном электроде — 3 мин. Светлые участки шлифа — металлическая медь, темные — включения сульфида меди (халькозин)

В ряду летучести сульфидов в угольной дуге медь находится между серебром и группой элементов из никеля, кобальта, марганца и железа. Испарение 20 мг сульфида меди (CuS) из отверстия анода требует около 2,5 мин. Сульфид меди восстанавливается в угольной дуге значительно медленнее, чем ее окись. Так, после 30 с пребывания сульфида меди в отверстии анода в корольке сульфида были обнаружены только мельчайшие включения меди диаметром не более 0,006—0,01 мм. Сульфид меди за это время полностью превращается в халькозин (Cu_2S). Капли расплавленной меди постепенно соединяются и образуют в шарике халькозина центральное металлическое ядро, которое после 3 мин горения дуги занимает 30—60% от объема королька (рис. 284). Микроскопическое исследование металлического ядра всегда показывало

присутствие в нем небольших включений халькозина. Кора, состоящая из халькозина и покрывающая металлическое ядро, также содержала включения свободной меди.



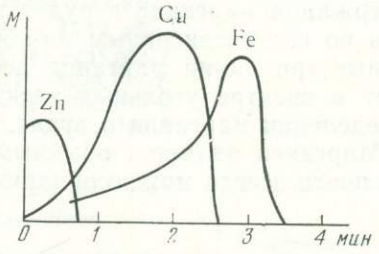
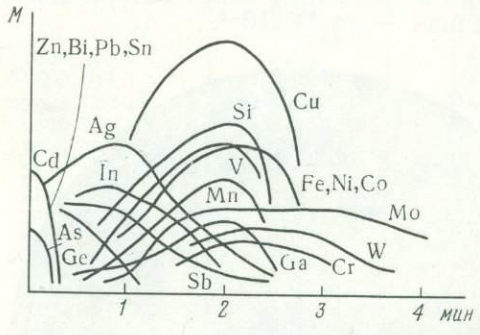


Рис. 285. Кривые испарения элементов. Халькозин (Cu_2S) с примесью кварца (SiO_2)

Рис. 286. Кривые испарения элементов. Халькопирит ($CuFeS_2$) с примесью цинковой обманки (ZnS)



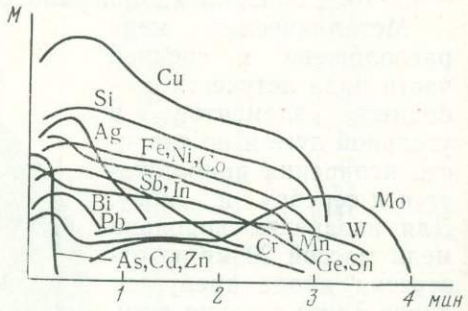


Рис. 287. Кривые испарения элементов. Сульфид меди (CuS) с примесью 5% кварца (SiO_2) и сульфидов других элементов

Рис. 288. Кривые испарения элементов. Окись меди (CuO) с примесью кварца (SiO_2) и окислов других элементов

Можно предполагать, что при введении сульфида меди в отверстие анода одновременно испаряются как сульфид, так и свободный металл, причем в начале горения дуги скорость поступления меди в пламя определяется главным образом скоростью испарения сульфида.

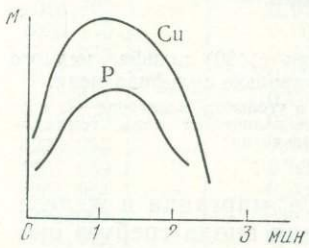


Рис. 289. Кривые испарения элементов. Фосфат меди

Из расплавов сульфидных и окисных руд, богатых медью, обычно в первую очередь испаряются элементы, составляющие начало ряда летучести окислов и сульфидов в угольной дуге (рис. 285, 286). Исключение составляет сурьма, довольно прочно удерживаемая расплавом, поступление которой из расплава обычно прекращается одновременно с медью (рис. 287, 288).

Карбонат меди (малахит $CuCO_3 \cdot [OH]_2$) ведет себя в угольной дуге аналогично окиси меди и практически в первые же несколько секунд горения дуги восстанавливается до металлической меди.

В ряду летучести фосфатов медь занимает центральное положение рядом с магнием и марганцем. Медь из расплава ее фосфата поступает одновременно с фосфором (рис. 289).

В спектре меди присутствует около 200 линий.

Таблица 61

Медь — Cu

Потенциал однократной ионизации 7,72 эВ
Потенциал двукратной ионизации 20,28 эВ
Чувствительные линии: 3247,540 I
3273,962 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2165,09 I	0,1	60 R	25	5,72
2178,944 I	0,03	30 r	12	5,69
2181,72 I	0,03	50 r	15	5,68
2192,260 II	0,1	25	500 h	8,48
2199,583 I	0,03	50 R	20	7,02
2199,752 I	0,1	20 R	5 h	7,28
2214,581 I	0,01	50 r	5 h	6,98
2215,654 I	0,03	30	—	7,23
2218,100 II	0,1	25	40	8,41
2225,697 I	0,03	150	20	5,57
2227,775 I	0,01	40 r	25 r	7,20
2230,08 I	0,01	30 r	20	6,94
2230,08 II	0,01	30 r	20	14,62
2242,613 II	0,1	25	50 h	8,78
2244,265 I	0,1	25	9	5,52
2246,995 II	0,03	30	500	8,23
2263,079 I	0,1	30	10	7,12
2293,842 I	0,03	40 wh	10	6,79
2303,116 I	0,1	30	20	7,02
2406,665 I	0,1	150	50	6,79
2441,637 I	0,03	200	100	5,08
2492,146 I	0,01	200 r	50	4,97
2618,366 I	0,01	500 w	100	6,12
2766,371 I	0,03	500	25	6,12
2824,369 I	0,03	1000	300	5,78
2882,934 I	0,1	3	—	5,68
2961,165 I	0,03	350	300	5,57
2997,364 I	0,1	300	30	5,78
3010,839 I	0,03	250	30	5,50
3036,104 I	0,1	200	50	5,72
3063,415 I	0,03	300	50	5,69
3073,801 I	0,3	70	20	5,42
3093,992 I	0,3	150	50	5,40
3194,095 I	0,1	70	60	5,52
3247,540 I	0,0003	5000 R	2000 R	3,82
3273,962 I	0,0003	3000 R	1500 R	3,78
3279,816 I	0,1	25	30	5,42
3337,844 I	0,1	70	50	5,10
4275,131 I	0,1	80	30	7,74
5105,541 I	0,1	500	—	3,82
5153,235 I	0,3	600	—	6,19
5218,202 I	0,1	700	—	6,19
5700,240 I	0,3	350	—	3,82
5782,132 I	0,1	1000	—	3,79

Медь всегда следует определять по двум интенсивным линиям 3247,541 I и 3273,96 I, позволяющим открывать десятитысячные доли процента металла в рудах (табл. 61). Эта пара линий почти всегда присутствует в спектре железных и часто в спектре очищенных угольных электродов, поэтому при определении небольших количеств меди в рудах необходимо предварительно убедиться в том, что угольные электроды действительно не содержат примеси меди. Вдувание порошков руд в дугу обычно сопровождается усилием линий меди. При повышенном содержании меди в рудах в спектре появляются более слабые ее линии, из которых в первую очередь следует отметить 2618,37 I и 2766,37 I.

Молибден

Среднее содержание молибдена (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $2 \cdot 10^{-5}$, основные — $1{,}4 \cdot 10^{-4}$, средние $9 \cdot 10^{-5}$, кислые — $1 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $2 \cdot 10^{-4}$; почвы — $2 \cdot 10^{-4}$; океаническая вода — $1{,}2 \cdot 10^{-7}$.

Молибденит (MoS_2) является одним из основных источников получения молибдена. Этот минерал приурочен к кислым породам и встречается в кварцевых жилах, скарнах и грейзенах.

Молибден часто ассоциирует с вольфрамом, бериллием и оловом. К числу минералов, содержащих молибден, относятся вульфенит ($PbMoO_4$) и ферримолибдит ($Fe_2[MoO_4]_3 \cdot 7H_2O$).

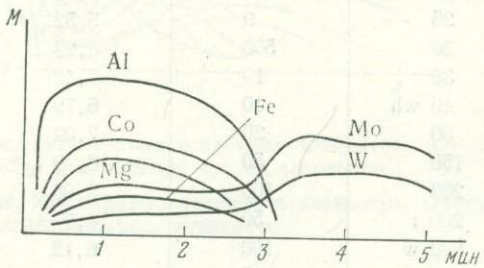


Рис. 290. Кривые испарения элементов. Повеллит ($CaMoO_4$)

Молибден является одним из наиболее медленно испаряющихся в дуге металлов и вместе с вольфрамом, танталом, ниобием, рением, цирконием, гафнием и торием находится в конце ряда летучести свободных элементов. Вследствие высокой температуры кипения испарение молибдена из отверстия угольного электрода наступает после соприкосновения его с пламенем дуги. Расплав металлического молибдена хорошо смачивает поверхность угля и на конце графитового электрода образуются коронки из молибдена и его карбида (Mo_2C, MoC, MoC_2). Для испарения 20 мг молибдена из отверстия угольного анода дуга должна гореть не менее 15 мин.

Хорошо летучая окись молибдена (молибдит MoO_3) быстро поступает в облако дуги в первые 15—20 с после зажигания дуги. В ряду летучести окислов элементов молибден стоит среди достаточно хорошо испаряемых окислов элементов. Одновременно с испарением происходит восстановление окислов молибдена до малолетучего металла, который продолжает поступать в дугу вместе с элементами, расположенными в конце ряда летучести элементов. При введении 20 мг трехокиси молибдена в отверстие угольного анода исчезновение линии молибдена в спектре пламени дуги обычно наблюдается через 5—6 мин.

Испарение в угольной дуге минералов, являющихся производными молибденовой кислоты (вульфенит $PbMoO_4$; повеллит $CaMoO_4$; патерант $CoMoO_4$ и др.), сопровождается быстрым испарением в начале горения дуги летучих окислов молибдена и образованием к концу горения дуги на поверхности электрода медленно испаряющейся пленки металла. Так, при испарении повеллита из отверстия угольного анода линии молибдена появляются сразу после зажигания дуги (рис. 290). Расплав,

образовавшийся на поверхности электрода, через 3 мин полностью освобождается от соединений кальция, магния, алюминия и железа, более летучих, чем молибден. Обращает на себя внимание тождественность поведения вольфрама и молибдена, кривые испарения которых сходны.

Сульфид молибдена (молибденит, MoS_2) восстанавливается в угольной дуге медленнее, чем его окисные соединения. Так, в корольках молибденита, извлеченных из отверстия угольного электрода после 30 с горения дуги, были обнаружены только небольшие включения металла диаметром до 0,001 мм. После 2 мин горения дуги на поверхности анода образуется металлическая корочка, состоящая из молибденита и свободного металла (рис. 291). Через 3 мин после зажигания

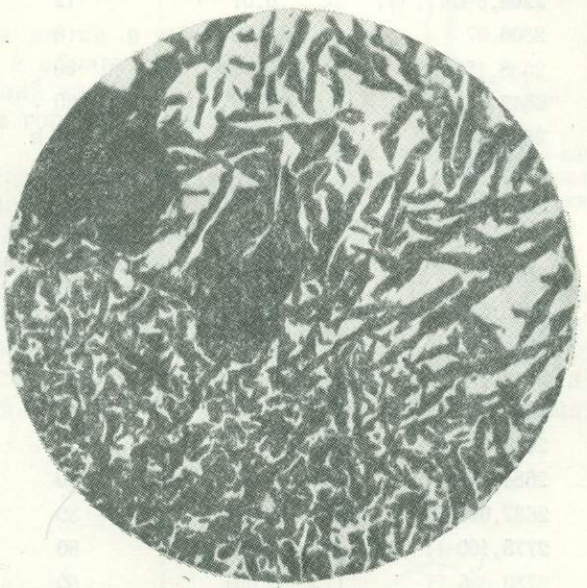


Рис. 291. Микрофотография (×420) шлифа металла, образовавшегося из молибденита (MoS_2).

Время пребывания молибденита в угольном электроде 2 мин. Светлые участки шлифа — металл, темные — молибденит

дуги 98% сульфида молибдена превращается в металл. Таким образом, можно считать, что в начале горения дуги поступление молибдена в пламя преимущественно определяется испарением сульфида молибдена, значительно более летучего, чем металлический молибден. В ряду летучести сульфидов молибден и рений находятся в самом конце. По нашим наблюдениям, для испарения 20 мг сульфида молибдена необходимо более 5 мин горения дуги. При испарении сульфидных и окисных соединений молибдена последние поступают в дугу в начале испарения расплава руды. Образовавшийся свободный молибден обычно остается на поверхности электрода.

Способность окисных и сульфидных соединений молибдена быстро испаряться из расплавов руд приводит к усилению линий молибдена при вдувании порошков руд в пламя дуги.

В области спектра 2470—3500 Å присутствует более 1000 линий молибдена.

Небольшие количества молибдена в рудах могут быть обнаружены по появлению интенсивных линий 3170,35 I и 3132,59 I (табл. 62). Последняя расположена около слабой линии железа. Интенсивная линия молибдена 3170,35 находится возле слабой линии железа.

Интенсивную линию молибдена 3193,97 I нельзя рекомендовать для определения молибдена, так как она совпадает с линией меди 3193,98,I, часто появляющейся в спектрах руд.

Таблица 62

Молибден — Mo

Потенциал однократной ионизации 7,10 эВ

Потенциал двукратной ионизации 16,15 эВ

Чувствительные линии: 2816,154 II 3798,252 I
3132,594 I 3902,963 I
3170,347 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2269,690 II, III	0,01	12	30	7,37
2306,97	0,03	8	25	7,28
2538,455 II	0,003	30	125	6,55
2542,671	0,01	20	25	6,47
2548,225	0,03	30 h	5	6,20
2593,705	0,003	20	40	8,09; 6,27
2602, 798 II	0,003	25	100	7,80; 6,22
2616,782	0,01	30	5	6,12
2619,341	0,01	20	40	—
2636,670 II	0,003	25	150	6,19
2638,758 II	0,0003	20	125	6,23
2644,353 II	0,001	30	60	7,80; 6,28
2660,579 II	0,003	25	125	6,15
2683,231 II	0,003	20	150	7,84; 6,07
2684,143 II	0,001	40	150	6,28
2687,993 II	0,003	30	100	6,14
2775,400 II	0,001	80	100 h	6,13
2780,036 II	0,001	60	100 h	6,06
2784,992 II	0,003	100	200	6,55
2816,154 II	0,0003	200	300 h	6,06
2848,232 II	0,0003	125	200 h	5,95
2871,508 II	0,0003	100	100 h	5,86
2923,391 II	0,001	30	30	5,78
2930,503 II	0,001	25	50 h	5,72
2934,299 II	0,001	30	50	5,68; 7,82
3132,594 I	0,003	1000 R	300 R	3,96
3158,165 I	0,001	300 R	30 r	3,93
3170,347 I	0,0003	1000 R	25 r	3,91
3193,973 I	0,0003	1000 r	50 r	3,88
3208,834 I	0,003	150 r	60	3,87
3358,124 I	0,01	60 W	30	5,95
3447,123 I	0,01	25 r	20	5,14
3798,252 I	0,001	1000 R	1000 R	3,26
3864,110 I	0,001	1000 R	500 R	3,20
3902,963 I	0,001	1000 R	500 R	3,17
4232,586 I	0,03	125	100	5,01
5506,491 I	0,01	200 r	100	3,58

Мышьяк

Среднее содержание мышьяка (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5 \cdot 10^{-5}$, основные — $2 \cdot 10^{-4}$, средние — $2{,}4 \cdot 10^{-4}$, кислые — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $6{,}6 \cdot 10^{-4}$; почвы — $5 \cdot 10^{-4}$; поверхностные и подземные воды: океаническая — $1{,}4 \cdot 10^{-6}$, речная — $2{,}0 \cdot 10^{-7}$—$9{,}3 \cdot 10^{-5}$.

Мышьяк принадлежит к числу наиболее легко испаряемых элементов и для испарения 20 мг мышьяка требуется не более 10—20 с. В ряду летучести элементов в угольной дуге мышьяк занимает место в начале ряда после фосфора и ртути и перед менее летучими кадмием, цинком и сурьмой.

Окислы мышьяка испаряются в первые же секунды после зажигания и обнаружить присутствие каких-либо соединений мышьяка в отверстии электрода после 10 с горения дуги не удается.

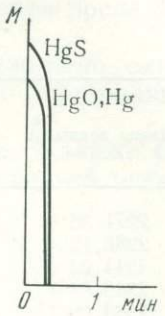
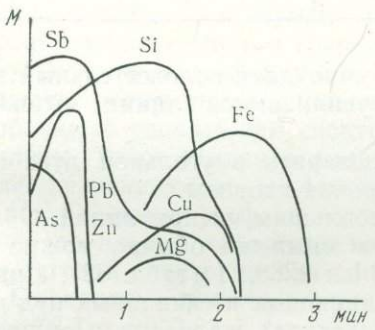


Рис. 292. Кривые испарения мышьяка, сульфида мышьяка и окиси мышьяка

Сульфид мышьяка вместе с сульфидами ртути, германия, олова и кадмия находится в самом начале ряда летучести сульфидов в угольной дуге. Аурипигмент (Ag_2S_3), введенный в отверстие анода, полностью испаряется не более чем за 10 с. После 5 с горения дуги аурипигмент превращается в реальгар (AsS). Кривые испарения свободного мышьяка и его окисных и сульфидных соединений приведены на рис. 292. При спектральном анализе свободного мышьяка и его соединений на примеси других элементов рекомендуется помещать



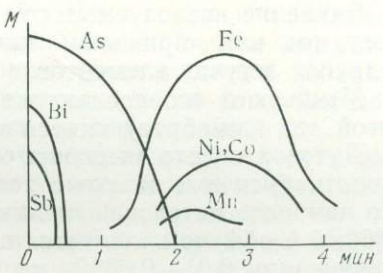


Рис. 293. Кривые испарения элементов. Блеклая руда с примесью кварца

Рис. 294. Кривые испарения элементов. Глаукодот [(Co, Fe)AsS] с примесью кварца

исследуемую навеску в отверстие катода, а не анода, и снижать силу тока до 2,5—3 А. Для того чтобы малолетучие примеси, оставшиеся после испарения мышьяка, перешли в парообразное состояние, нижний электрод через 20—30 с горения дуги снова превращают в анод и повышают силу тока до 8—9 А.

При определении содержания мышьяка в минералах и рудах также рекомендуется сначала испарять руды из катода, так как мышьяк быстро испаряется из расплава вместе с наиболее летучими составными частями руды (рис. 293 и 294). Однако иногда при анализе пирита и халькопирита небольшие количества мышьяка сравнительно долго удерживаются расплавом руды. Таким образом, продолжительность испарения мышьяка, подобно сере и фосфору, в некоторых случаях зависит от химического состава исследуемой руды.

Таблица 63

Мышьяк — As

Потенциал однократной ионизации 9,81 эВ

Потенциал двукратной ионизации 18,63 эВ

Чувствительные линии: 2288,12 I
2349,84 I
2780,197 I
2860,452 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2271,36 I	0,1	25	1	6,77
2288,12 I	0,003	250 R	5	6,77
2344,03 I	0,03	25	—	7,55
2349,84 I	0,001	250 R	18	6,59
2363,05 I	0,1	5	—	—
2369,67 I	0,003	40 r	20	7,55
2370,77 I	0,03	50 r	3	7,55
2381,18 I	0,03	75	4	6,56
2437,23 I	0,03	25	2	6,40
2456,53 I	0,003	100 r	8	6,41
2492,91 I	0,003	25	5	6,29
2744,991 I	0,01	8 R	8	6,77
2780,197 I	0,003	75 R	75	6,77
2860,452 I	0,01	50 r	50	6,59
2898,71 I	0,03	25 r	40	6,59
2990,99 I	0,1	10	18	6,40
3032,84 I	0,03	125	70	6,40
3075,317 I	0,1	60	35	6,29
3119,60 I	0,1	100	50	6,29

Вдувание исследуемых руд в дугу обычно дает положительный эффект, так как при этом значительно усиливаются линии мышьяка и других летучих элементов.

Мышьяк и его соединения следует испарять в угольной дуге под тягой, так как образующиеся окислы мышьяка ядовиты.

Дуговой спектр мышьяка обладает небольшим числом линий. Обнаружить тысячные и сотые доли процента мышьяка обычно можно по его наиболее интенсивным линиям 2349,8 I и 2288,1 I (табл. 63). Линия 2860,45 Å обычно появляется в спектрах цинковых и свинцовых руд при содержании 0,01—0,003% мышьяка и в спектрах железных и силикатных руд при содержании около 0,03—0,01%. Присутствие более значительных количеств мышьяка может быть установлено по линии 2898,71 I, рядом с которой лежит очень слабая линия железа 2898,73 II. Мышьяк можно также обнаружить по достаточно интенсивной линии 2780,20 I, которая, однако, сходна с линией висмута 2780,52 I.

Никель

Среднее содержание никеля (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $2 \cdot 10^{-1}$, основные — $1{,}6 \cdot 10^{-2}$, средние — $5{,}5 \cdot 10^{-3}$, кислые — $8 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $5 \cdot 10^{-4}$; почвы — $4 \cdot 10^{-3}$; океаническая вода — $3{,}0 \cdot 10^{-8}$.

Никель по скорости испарения из отверстия угольного анода близок к железу и кобальту и вместе с ними находится в средней части ряда летучести свободных элементов в угольной дуге. Навеска 20 мг металлического никеля испаряется из отверстия угольного анода за 3,5—4 мин.

Окислы и сульфиды никеля обладают способностью восстанавливаться в угольной дуге до металла, причем сульфид восстанавливается медленнее окислов. Исследование сплавившихся в дуге корольков окислов никеля показывает, что уже после 30 с горения дуги в них присутствует значительное количество шариков металлического никеля, хорошо притягивающихся магнитом. В сульфиде же никеля после 30 с горения дуги свободный металл не появляется.

Карбонат никеля ведет себя в угольной дуге аналогично окиси. В первые секунды горения дуги карбонат разлагается с образованием двуокиси углерода и окислов никеля.

При испарении из отверстия анода минералов и руд, а также смесей различных окислов, сульфидов и кремнекислых соединений никель,

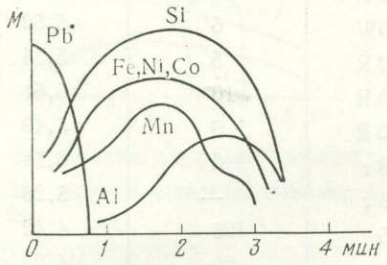


Рис. 295. Кривые испарения элементов. Смесь окислов кремния, железа, алюминия, кобальта, никеля, марганца и свинца

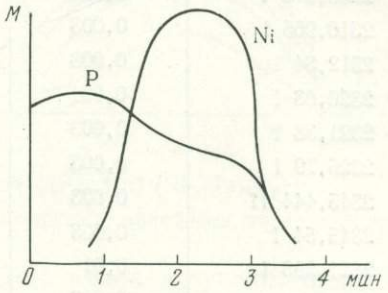


Рис. 296. Кривые испарения элементов. Фосфат никеля

железо и кобальт поступают в пламя дуги одновременно. Кривые испарения этих элементов совпадают (рис. 295), и поэтому при последовательном фотографировании спектров пламени дуги в различные моменты испарения расплавов, содержащих никель, особое внимание необходимо уделять тем спектрам, в которых линии железа и кобальта усилены. Такое усиление линий обычно возможно после того, как наиболее летучие составные части руд испарились из расплава.

Из расплава фосфата никеля фосфор поступает в пламя дуги частично до начала испарения никеля, частично вместе с ним (рис. 296).

Дуговой спектр никеля состоит из большого числа линий.

Определять никель в рудах следует в первую очередь по линиям 3414,76 I и 3050,82 I (табл. 64). Никель можно определить по группе линий 3002,49 I, 3003,63 I и 3037,93 I. Присутствие небольших количеств циркония мешает определению никеля по линии 3003,63 I вследствие появления линии циркония 3003,74 II.

Ниобий и тантал

	Среднее содержание (в вес. %)	
	Тантал	Ниобий
Изверженные породы		
ультраосновные	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
основные	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
средние	$7 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$
кислые	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Осадочные породы		
глины, сланцы	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Тантал и часто сопутствующий ему ниобий обладают высокой температурой кипения и вместе с торием, молибденом, рением и воль-

Таблица 64

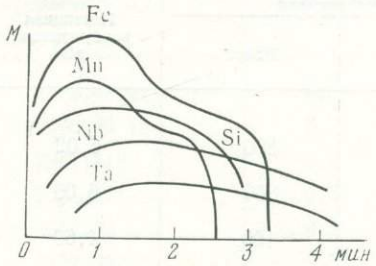
Никель — Ni

Потенциал однократной ионизации 7,63 эВ
Потенциал двукратной ионизации 18,2 эВ
Чувствительные линии: 3050,819 I
3101,554 I
3414,765 I
3492,956 I
3524,541 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2289,976 I	0,003	20 r	20	5,41
2310,965 I	0,003	50 R	10 s	5,36
2312,34 I	0,003	30 W	6	5,52
2320,03 I	0,001	30 R	5	5,34
2321,38 I	0,003	20 R	10	5,61
2325,79 I	0,003	30 R	9	5,49
2345,444 II	0,003	18 r	6	6,54
2345,54 I	0,003	18 r	—	5,28
2821,293 I	0,01	125	125	4,42
2943,914 I	0,003	50 r	20	4,23
3002,491 I	0,001	1000 R	100	4,16
3003,629 I	0,001	500 R	80	4,24
3012,004 I	0,001	800 R	125 W	4,54
3037,935 I	0,001	800 R	100	4,11
3045,006 I	0,01	200	10	4,24
3050,819 I	0,001	1000 R	—	4,09
3054,316 I	0,001	400 R	100	4,17
3057,638 I	0,003	400 R	125	4,27
3101,554 I	0,001	1000 R	150	4,11
3101,879 I	0,003	400 R	150	4,42
3134,108 I	0,001	1000 R	150	4,17
3369,573 I	0,001	500 R	100	3,67
3380,574 I	0,001	600 R	100	4,09
3391,050 I	0,003	400	40	3,65
3392,992 I	0,001	600 R	—	3,67
3414,76 I	0,001	1000 R	50 wh	3,65
3433,558 I	0,003	800 R	50 wh	3,63
3446,263 I	0,001	1000 R	50 h	3,70
3452,890 I	0,003	600 R	50	3,69
3458,474 I	0,001	800 R	50 h	3,80
3461,652 I	0,001	800 R	50 h	3,60
3492,956 I	0,01	1000 R	100 h	3,65
3515,054 I	0,001	1000 R	50 h	3,63
3524,541 I	0,001	1000 R	100 wh	3,54
3566,372 I	0,003	2000 R	100 wh	3,90
3619,392 I	0,001	2000 R	150 h	3,85
3775,572 I	0,3	500 h	40 h	3,71
3783,530 I	0,3	500	40 h	3,70

фрамом находятся в конце ряда летучести свободных элементов в угольной дуге.

Окислы ниобия и тантала малолетучи и испарение 20 мг пятиокиси тантала (Ta_2O_5) или ниобия (Nb_2O_5) из отверстия угольного анода требует более 10 мин. Испарение окислов тантала и ниобия сопровождается их восстановлением. В ряду летучести окислов в угольной дуге ниобий и тантал, как и редкие земли, цирконий, гафний и торий, находятся в конце ряда.



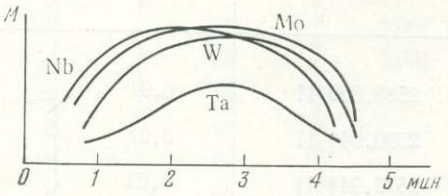


Рис. 297. Кривые испарения элементов. Колумбит [(Fe, Mn) (Nb, Ta)$_2$O$_6$)]

Рис. 298. Кривые испарения элементов. Сплав вольфрама, молибдена, тантала и ниобия

В соответствии с положением в конце рядов летучести окислов и свободных элементов в угольной дуге ниобий и тантал испаряются из расплавов минералов обычно одновременно с цирконием, гафнием, редкими землями, торием, а также отчасти с молибденом и вольфрамом. Последние два элемента в отличие от тантала и ниобия в виде хорошо летучих окислов поступают в пламя дуги также и в первые моменты испарения минералов одновременно с наиболее легко летучими составными частями расплава.

В присутствии элементов, расположенных в середине ряда летучести окислов в угольной дуге, тантал и ниобий поступают из расплавов минералов в пламя дуги как одновременно с этими элементами, так и после их испарения из расплава (рис. 297).

При испарении из отверстия угольного анода сплава ниобия и тантала с вольфрамом и молибденом не наблюдается достаточно отчетливого раздельного фракционированного улетучивания металла из расплава (рис. 298).

В области 2470—3500 Å дугового спектра ниобия присутствует около 700 линий. Ниобий рекомендуется определять по линиям 3130,79 II, 3094,18 II, 2950,88 II, 2927,81 II и 2908,24 II, которые появляются обычно в присутствии тысячных долей процентов ниобия в рудах (табл. 65). Для определения ниобия могут быть использованы также линии 2883,18 II и 2910,69, первую из которых можно спутать с линиями меди 2882,93 I и золота 2883,45. Определение ниобия по линии 2910,59 Å в присутствии ванадия требует осторожности, так как вблизи от этой линии находится линия ванадия 2910,40 II.

Дуговой спектр тантала, подобно спектру ниобия, весьма многолинеен. Тантал рекомендуется определять по линиям 2963,32 I, 2685,11 II и 2714,67 I (табл. 66). Присутствие тантала в рудах может быть также подтверждено более слабыми, но легко наблюдаемыми линиями тантала 3317,93 I и 3318,84 I.

Олово

Среднее содержание олова (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5 \cdot 10^{-5}$, основные — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$, средние — кислые $3 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1 \cdot 10^{-3}$; почвы — $1 \cdot 10^{-3}$; поверхностные воды: океаническая — $3 \cdot 10^{-7}$.

Таблица 65

Ниобий — Nb

Потенциал однократной ионизации 6,88 эВ
Потенциал двукратной ионизации 14,0 эВ
Чувствительные линии: 3094,183 II
3130,786 II
3163,402 II
4058,938 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2583,986 II	0,01	10	800	6,02
2590,944 II	0,01	15	800	6,05
2675,944 II	0,03	10	100	4,69
2697,063 II	0,01	10	500	4,75
2716,624 II	0,01	10	200	4,71
2721,983 II	0,01	10	200	4,65
2768,128 II	0,01	10	100	4,53
2875,392 II	0,01	50	300	4,69
2876,947 II	0,01	40 w	500 W	4,75
2883,178 II	0,01	100	800 R	4,74
2908,243 II	0,01	20	200	4,55
2910,587 II	0,01	10	100	4,63
2911,745 II	0,01	8	100	4,58
2927,810 II	0,003	200	800	4,75
2941,543 II	0,003	50	300	4,65
2950,878 II	0,003	150	200	4,71
3028,443 II	0,01	50	200	4,53
3094,183 II	0,003	100	1000	4,52
3130,786 II	0,001	100	100	4,40
3145,400 II	0,01	10	100	4,97
3163,402 II	0,003	15	8	4,30
3194,977 II	0,003	30	300	4,21
3206,343 II	0,01	10	300	4,80
3215,595 II	0,01	50	200	4,30
3225,479 II	0,003	150 w	800 wr	4,14
3254,067 II	0,003	20	300	4,14

Таблица 66

Тантал — Ta

Потенциал однократной ионизации 7,88 эВ
Потенциал двукратной ионизации 16,2 эВ
Чувствительные линии: 2685,11 II
2714,674 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2239,48 II	0,3	20	35	5,86
2250,76 II	0,3	12	25	5,63
2261,418	0,3	12	15	—
2261,621	0,3	6	12	—
2262,30	0,3	12	20	—
2272,593	0,3	12	30	—
2289,16	0,3	8	25	—
2331,98	0,3	10	20	—
2332,19	0,3	10	15	—
2387,06 II	0,03	20	50	5,74
2400,63 II	0,01	4	2	5,93
2432,701 II	0,1	300 r	400	5,86
2470,897 II	0,1	60	40	5,78
2488,696 I, II	0,03	200	150	6,22; 5,22
2532,125 II	0,03	80	100	5,22
2596,450 II	0,03	80	150	5,10
2603,493 II	0,01	10	15	5,53
2603,573 II	0,01	5	300	—
2635,583	0,01	8	12	—
2675,901 II	0,03	150	200	5,18
2685,11 II	0,01	15	25	4,62; 5,13
2694,759 I	0,03	50	—	5,35
2714,674 I	0,01	200	8	4,56
2752,489 II	0,03	300	300	4,83
2761,676 II	0,03	200	150	4,62
2797,760 II	0,03	100 d	100 d	6,19; 4,56
2844,463 II	0,03	200	200	4,48
2844,757 I	—	150	30	—
2963,32 I	0,003	300	100	4,43
2965,133 II	0,01	40	800	4,18
3012,537 I, II	0,03	125	100	4,11; 4,77
3042,060 II	0,03	5	100	4,58
3103,251 I	0,3	70	15	3,99
3124 969 I	0,3	50	20	4,21
3311,162 I	0,3	300 w	70 w	4,44
3430,938 I, II	0,3	50	70	—; 4,01

Олово входит в состав промышленного минерала касситерита (SnO_2). Известно также около двадцати богатых оловом минералов, из которых следует отметить станнин (Cu_2FeSnS_4) и тиллит ($[Sn, Pb]S_2$). Олово нередко присутствует в пегматитовых жилах в ассоциации с литием, танталом и ниобием, а также часто ассоциирует с минералами молибдена и сульфидами никеля, цинка, меди и свинца в сульфидно-касситеритовых жилах.

Олово занимает среднее положение в ряду летучести свободных элементов, рядом с золотом, медью, серебром и марганцем. Сферическая капля металлического олова массой 25 мг спокойно испаряется из отверстия анода угольной дуги в течение 3 мин.

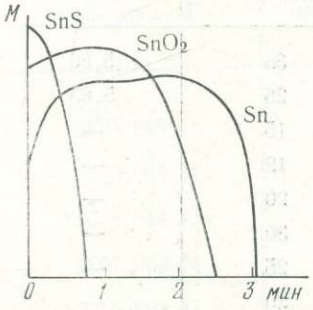


Рис. 299. Кривые испарения олова, окиси олова и сульфида олова

Двуокись олова (касситерит, SnO_2) довольно быстро восстанавливается в угольной дуге до металлического олова. Через 25 с после зажигания дуги в отверстии анода вместо двуокиси олова всегда можно обнаружить королек металла. Так как для испарения 20 мг двуокиси олова из отверстия электрода требуется не менее 2,5 мин, можно считать, что при анализе касситерита продолжительность поступления олова в пламя дуги определяется главным образом скоростью испарения образовавшегося металлического олова.

Сульфид олова в отличие от свободного олова и двуокиси олова, быстро улетучивается в угольной дуге. В ряду летучести сульфидов олово стоит после ртути, мышьяка и германия. Навеска 20 мг сульфида олова полностью испаряется из отверстия анода за 30—40 с с образованием густого белого дыма.

Кривые испарения олова из расплавов его сульфида, окисла и свободного металла даны на рис. 299.

В течение кратковременного пребывания в отверстии угольного электрода сульфид олова не успевает восстановиться до свободного олова. В корольках сульфида олова, извлеченных из отверстия электрода после 30 с горения дуги, обычно удается обнаружить присутствие небольшого количества кристаллов металла, диаметр которых не превышает 0,05—0,1 мм (рис. 300). Таким образом, скорость поступления олова в пламя дуги из расплавов сульфидных руд в основном зависит от скорости испарения сульфида олова.

При введении в отверстие угольного электрода сульфидных минералов, богатых цинком, медью или железом, олово всегда испарялось непосредственно после включения дуги, вместе с хорошо летучими элементами (мышьяком, ртутью, кадмием, свинцом, висмутом, сурьмой и др.), расположенными в начале ряда летучести сульфидов. Серебро, индий и медь поступают в пламя дуги обычно вместе с оловом. Железо, кобальт, никель и марганец практически испаряются уже после освобождения капли расплава от олова.

Следует отметить, что если в сульфидной руде содержится не станнин, а менее летучий касситерит, то олово все равно быстро поступает из расплава в пламя дуги. Это объясняется тем, что касситерит при высокой температуре вступает в реакцию с рудой, образуя хорошо летучий сульфид олова.

При испарении смесей окислов металлов с примесью небольшого количества олова в виде станнина и касситерита наблюдалось значительное понижение летучести олова из расплавов. Так, при испарении окислов цинка и свинца с примесью касситерита олово поступает в пламя дуги из расплава одновременно с железом, кобальтом и никелем,

после отгонки цинка и свинца. Испарение примеси касситерита из искусственно приготовленной смеси силикатов также указывает, что капля расплава силиката обладает способностью прочно удерживать олово. При испарении в угольной дуге сульфидных, силикатных и окисных соединений железа, меди, цинка и свинца начало поступления

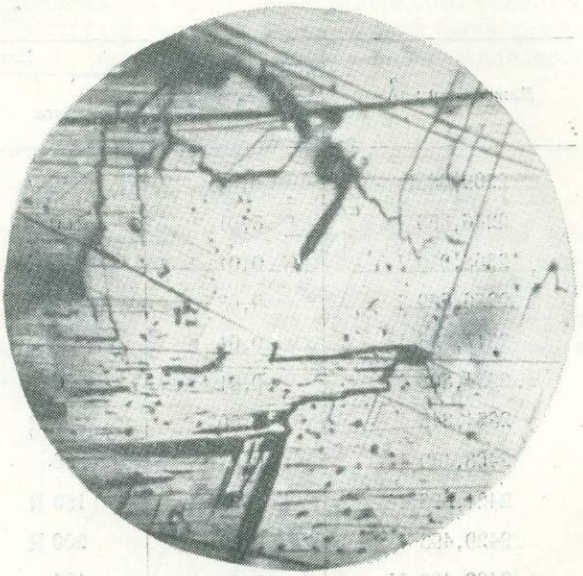
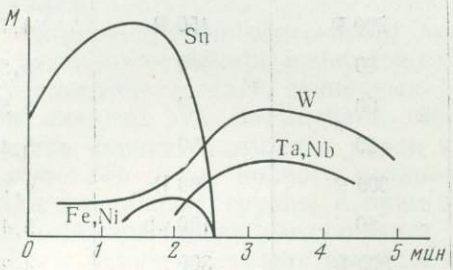


Рис. 300. Микрофотография шлифа сульфида олова.

Время пребывания королька в угольном электроде 30 с. Светлые участки шлифа — металлическое олово, темные — сульфид олова

олова всегда совпадает с моментом зажигания дуги независимо от того, присутствует оно в виде касситерита или станнина.

Из шлихов, часто состоящих из зерен касситерита и минералов, богатых вольфрамом, танталом, ниобием, цирконием и редкими земля-



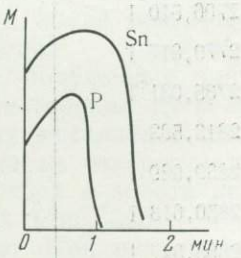


Рис. 301. Кривые испарения элементов. Смесь касситерита (SnO_2), вольфрамита ($FeWO_4$) и колумбита $[Fe(Nb, Ta)_2O_6]$

Рис. 302. Кривые испарения элементов. Фосфат олова

ми, олово всегда испаряется из отверстия электрода в первую очередь (рис. 301).

В ряду летучести фосфатов олово занимает место в начале ряда вместе со свинцом, кадмием, висмутом и другими элементами, поступающими в пламя дуги из расплавов фосфатов одновременно с фосфором (рис. 302).

Таблица 67

Олово — Sn

Потенциал однократной ионизации 7,34 эВ
Потенциал двукратной ионизации 14,63 эВ
Чувствительные линии: 2839,989 I
3009,147 I
3034,121 I
3175,019 I
3262,328 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2209,66 I	0,03	25 w	60 r	6,03
2246,053 I	0,01	100 R	100 R	5,52
2268,910 I	0,01	100 R	100 R	5,88
2286,680 I	0,03	60	40	5,84
2317,228 I	0,01	100 R	100 R	6,41
2334,808 I	0,01	100 R	100 R	5,51
2354,845 I	0,003	150 R	150 R	5,47
2408,150 I	0,03	30	30	6,21
2421,693 I	0,003	150 R	200 R	6,18
2429,495 I	0,001	200 R	250 R	5,51
2483,403 II	0,01	125	125	5,41
2495,719 I	0,01	100	100	6,03
2546,552 I	0,01	100	100	4,86
2571,592 I	0,01	100	125	5,88
2594,423 I	0,03	60	80	5,84
2661,248 I	0,01	100	80	4,86
2706,510 I	0,001	200 R	150 R	4,78
2779,817 I	0,01	80	100	5,52
2785,031 I	0,03	60	60	5,51
2813,582 I	0,03	50	50	5,47
2839,989 I	0,0003	300 R	300 R	4,78
2850,618 I	0,01	80	100 wh	5,41
2863,327 I	0,0003	300 R	300 R	4,32
2913,542 I	0,03	100 wh	125 wh	6,38
3009,147 I	0,0003	300 h	200 h	4,33
3032,775 I	0,03	50	20	6,21
3034,121 I	0,0003	200 wh	150 wh	4,30
3175,019 I	0,0003	500 h	400 hr	4,33
3262,328 I	0,001	400 h	300 h	4,87
3330,594 I	0,01	100 h	100 h	4,79
3800,996 I	0,03	200 h	150 h	4,33

Испарение руд при вдувании их в дугу обычно вызывает усиление интенсивности спектральных линий олова.

В дуговом спектре олова находится небольшое число линий, позволяющих легко определять малые содержания олова в рудах. Наиболее интенсивны и характерны линии спектра олова 2706,51 I; 2839,99 I; 2863,33 I; 3009,15 I; 3034,12 I; 3175,02 I и 3330,59 I.

Олово следует в первую очередь определять по линиям 3034,12 I и 3175,02 I, которые обычно появляются при содержании 0,0003—0,001 % олова в руде (табл. 67). В отсутствие железа олова может быть также определено по линии 2863,33 I, перекрывающейся линией железного спектра.

Платиновые металлы

(иридий, осмий, палладий, платина, родий, рутений)

Металлы платиновой группы обладают высокой температурой кипения и в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге занимают место во второй половине ряда, между кобальтом и молибденом. Для испарения королька платины весом 20 мг из отверстия анода угольной дуги требуется около 7 мин; палладий и родий испаряются быстрее, а рутений и особенно осмий — дольше.

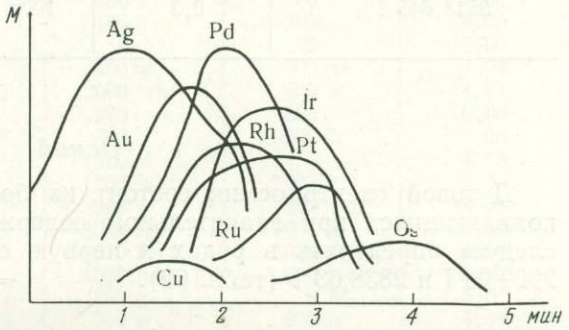


Рис. 303. Кривые испарения элементов. Сплава равных весовых количеств металлов платиновой группы, серебра и золота

Металлы платиновой группы обычно поступают в пламя дуги вместе с труднолетучими составными частями руд после освобождения капли расплава от быстро испаряющихся элементов.

Исследование состава свинцовых корольков, полученных при пробирном анализе руд, показывает, что в начале горения дуги всегда испаряется свинец; появление паров платиновых металлов в пламени дуги возможно после полного испарения свинца из отверстия анода. Металлы платиновой группы в присутствии серебра и золота испаряются в основном после улетучивания последних (рис. 303).

Окислы осмия обладают высокой летучестью. При испарении руд в смеси с кислородными соединениями элементов, легко отдающими кислород, осмий поступает в дугу в первую очередь совместно с быстро испаряющимися элементами.

Иридий

Спектр иридия многолинеен и в области 2470—3500 Å содержит более пятисот линий.

К наиболее чувствительным линиям иридия относятся: 2543,97 I; 2639,71 I; 2664,79 I; 2694,23 I; 2849,72 I; 2924,79 I; 3133,32 I и 3220,78 I. Иридий рекомендуется определять в рудах в первую очередь по линиям 2849,72 I, 2924,79 I и 3220,78 I (табл. 68).

Таблица 68

Иридий — Ir

Потенциал однократной ионизации 9,2 эВ

Чувствительные линии: 2543,971 I
2664,786 I
2849,725 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2372,744 I	0,1	100	40	5,22
2475,122 I	0,1	100	10	5,01
2481,183 I	0,1	50	10	5,00
2502,983 I	0,1	100w	5	4,95
2543,971 I	0,03	200h	100	5,22
2639,712 I	0,03	100h	15	4,70
2664,786 I	0,01	200h	50	4,65
2694,233 I	0,03	150h	50	4,95
2849,725 I	0,01	40h	20h	4,35
2924,792 I	0,03	25wh	15	4,24
3133,086 I	0,1	20	1	—
3133,321 I	0,1	40	2h	4,74
3220,780 I	0,1	100	30	4,20
3513,645 I	0,3	100h	100	3,52

Осмий

Дуговой спектр осмия состоит из большого числа слабых линий, появляющихся при значительном содержании осмия в рудах. Осмий следует определять в рудах в первую очередь по линиям 3058,66 I; 2909,06 I и 2838,63 I (табл. 69).

Таблица 69

Осмий — Os

Потенциал однократной ионизации 8,73 эВ

Потенциал двукратной ионизации 17 эВ

Чувствительные линии: 2909,061 I
3018,039 I
3058,66 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2255,847 II	1	125	2	5,49
2282,26 II	1	100	125	5,43
2488,548 I	0,03	50w	15	5,62
2838,626 I	0,1	100R	100	5,00
2909,061 I	0,03	500R	400	4,26
3018,039 I	0,03	300R	50	4,11
3058,66 I	0,03	500R	500	5,80; 4,05
3262,290 I	0,1	500R	50	4,32
3267,945 I	0,1	400R	30	3,80
3301,559 I	0,1	500R	50	3,76
4420,468 I	0,03	400R	100	2,80

Палладий

Среднее содержание палладия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1{,}2 \cdot 10^{-5}$, основные — $1{,}9 \cdot 10^{-6}$, кислые — $1 \cdot 10^{-6}$.

Дуговой спектр палладия немноголинеен и в области 2470—3500 Å содержит около 85 линий. Палладий рекомендуется определять по линиям 3404,58 I, 3421,24 I и 3460,77 I (табл. 70).

Таблица 70

Палладий — Pd
Потенциал однократной ионизации 8,33 эВ
Потенциал двукратной ионизации 19,42 эВ
Чувствительные линии: 3404,580 I
3421,24 I
3634,695 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2447,909 I	0,01	200 r	100	5,06
2476,418 I	0,01	300 r	50	5,00
2763,092 I	0,003	300 r	30 r	4,48
2922,492 I	0,03	200	25	5,05
3002,652 I	0,03	100 r	60	4,94
3027,910 I	0,01	150	200h	5,05
3065,306 I	0,01	10	100	5,00
3114,040 I	0,003	400 w	500 w	4,94
3242,703 I	0,003	2000 wh	600 R	4,64
3251,640 I	0,1	200	500	5,06
3258,780 I	0,01	300	200 h	5,05
3287,249 I	0,03	300 w	25	4,58
3302,128 I	0,01	1000 wh	200 h	5,00
3373,001 I	0,01	800 r	500 wh	4,64
3404,580 I	0,003	2000 R	1000 R	4,46
3421,24 I	0,003	2000 R	1000 R	4,58
3433,449 I	0,01	1000 h	500 h	5,06
3441,396 I	0,01	800 h	2 h	5,05
3460,774 I	0,01	300 r	600 h	4,40
3516,943 I	0,01	1000 R	500 R	4,49
3609,548 I	0,01	1000 R	700 R	4,40
3634,695 I	0,003	2000 R	1000 R	4,23

Платина

Среднее содержание платины (в вес. %): ультраосновные породы — $2 \cdot 10^{-5}$, основные породы — $1 \cdot 10^{-5}$.

Спектр платины в области 2470—3500 Å содержит более 200 линий, из которых следующие наиболее интенсивны и характерны:

2659,45 I	2830,29 I
2702,40 I	2929,79 I
2705,90 I	2997,97 I
2719,04 I	3042,64 I
2733,96 I	3064,71 I

Определить в рудах 0,01—0,001% платины можно по наиболее интенсивной линии 2659,45 I, совпадающей, однако, с одной из линий тантала. Чтобы подтвердить присутствие платины, следует найти в спектре руды ее несколько менее интенсивные линии 3064,71 I и 2997,97 I. Необходимо помнить, что первая из них совпадает с линией никеля (табл. 71).

Таблица 71

Платина — Pt
Потенциал однократной ионизации 8,96 эВ
Потенциал двукратной ионизации 18,56 эВ
Чувствительные линии: 2659,454 I
3064,712 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2174,67 I	0,03	30	30	—
2274,38 I	0,03	30	20	5,54
2292,395 I	0,03	400	100	5,51
2357,104 I	0,01	30	20	5,35
2368,276 I	0,03	35	25	6,05
2403,089 I	0,01	400	50	5,92
2440,057 I	0,003	800 w	100 wh	5,08
2467,443 I	0,01	800 R	100	5,02
2487,168 I	0,03	600 r	20	4,98; 5,08
2628,029 I	0,003	1000 w	100	4,81
2646,886 I	0,003	1000 h	100	4,68
2659,454 I	0,001	2000 R	500 R	4,66
2702,399 I	0,001	1000	300	4,68
2705,894 I	0,003	1000 wh	200 wh	4,68
2719,038 I	0,001	1000 w	100 W	4,66
2733,961 I	0,003	1000 h	200 h	4,63
2830,295 I	0,003	1000 R	600 r	4,38
2929,794 I	0,003	800 R	200 w	4,23
2997,967 I	0,003	1000 R	200 r	4,23
3042,637 I	0,003	200 R	250 R	4,18
3064,712 I	0,001	2000 R	300 R	4,04
3301,861 I	0,1	300	250 W	4,57
4442,552 I	1	800	25	4,04

Родий

В дуговом спектре родия в области 2470—3500 Å содержится около 300 линий.

К числу наиболее интенсивных и характерных линий родия принадлежат: 3323,09 I; 3396,85 I; 3434,89 I; 3462,02 I и 3502,52 I.

Таблица 72

Родий — Rh

Потенциал однократной ионизации 7,45 эВ
Потенциал двукратной ионизации 18,07 эВ
Чувствительная линия 3434,893 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2334,77 II	0,1	25	500	7,40
2386,14	0,1	80	8	—
2444,270 I	0,3	100 w	3	—
2490,770 II	0,3	100	1000 wh	7,07
3323,092 I	0,01	1000	200	3,92
3396,85 I	0,01	1000 w	500	3,64
3434,893 I	0,003	1000 r	200 r	3,60
3462,040 I	0.01	1000	150	3,91
3502,524 I	0,01	1000	150	3,53
3528,024 I	0,01	1000 w	150	3,70
3657,987 I	0,1	500 w	200 w	3,57
3692,357 I	0,3	500 hd	150 wd	3,35
4288,706 I	0,03	400	100	3,85
4374,80 I	0,01	1000	500	3,54

Родий в первую очередь следует определять по его наиболее характерной и интенсивной линии 3434,89 I. Можно также рекомендовать менее интенсивные линии 3396,85 I и 3323,09 I (табл. 72).

Рутений

Дуговой спектр рутения многолинеен и в области 2470—3500 Å имеет около тысячи линий. Рутений рекомендуется определять по линиям 3498,94 I; 3436,74 I и 2678,76 II (табл. 73). В отсутствие кобальта можно также определять рутений по линии 3417,35 I, лежащей рядом с линией кобальта 3417,2 I.

Редкоземельные элементы

(иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций)

Среднее содержание элементов редкоземельной группы (в вес. %):

Элемент	Изверженные породы			Осадочные породы
	ультраосновные	основные	кислые	глины, сланцы
Y	—	$2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
La	—	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Ce	—	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Pr	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Nd	—	$2 \cdot 10^{-3}$	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
Sm		$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
Eu	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Gd	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
Tb	—	$8 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Dy	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$
Ho	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Er	—	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
Tm	—	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
Yb	—	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Lu	—	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$

Таблица 73

Рутений — Ru

Потенциал однократной ионизации 7,36 эВ

Потенциал двукратной ионизации 16,76 эВ

Чувствительные линии: 2678,758 I
3436,737 I
3498,942 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2272,088 I	0,3	100	3	5,45
2279,569 I	0,1	100	10	—
2402,717 II	0,1	100	150	6,29
2642,960 I	0,1	150	—	5,75
2678,758 I	0,3	100	300	5,76
2692,065 II	0,1	8	200	5,86
2719,515 I	0,1	100	30	5,48
2916,255 I	0,03	100	25	4,40
2988,948 I	0,03	250	100	4,15
3428,309 I	0,03	100	100	3,61
3436,737 I	0,01	300 R	150	3,75
3498,942 I	0,01	500 R	200	3,54
4554,509 I	0,01	1000 R	200	3,53

Окислы редких земель — медленно испаряющиеся вещества и в ряду летучести окислов в угольной дуге расположены в конце ряда вместе с торием, ниобием, танталом и другими малолетучими окислами. Окислы и другие соединения редких земель при испарении из отверстия угольного анода могут образовывать малолетучие карбиды (CeC_2, EuC_2, L_2C_3 и др.).

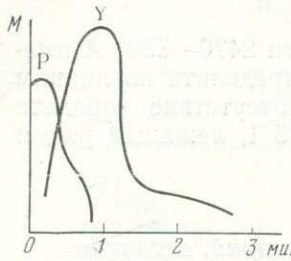


Рис. 304. Кривые испарения элементов. Фосфат иттрия

В ряду летучести фосфатов в угольной дуге редкие земли стоят рядом с торием, цирконием и гафнием в конце ряда и начинают поступать в пламя дуги после испарения из расплава большей части фосфора. Некоторое количество фосфора прочно удерживается расплавом и продолжает поступать в пламя дуги одновременно с редкими землями (рис. 304, 305), что особенно отчетливо видно при медленном испарении расплавов из глубоких отверстий в угольном электроде (рис. 306). Это объясняется, по-видимому, образованием из фосфатов редких земель соответствующих фосфидов.

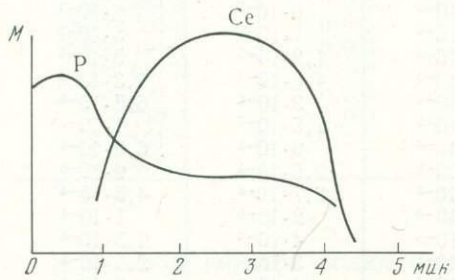


Рис. 305. Кривые испарения элементов. Фосфат церия

Согласно расположению элементов редкоземельной группы в конце ряда летучести окислов и фосфатов в угольной дуге, при испарении окисных (рис. 307), силикатных, фосфатных и других руд редкие земли поступают в пламя дуги одновременно с наименее летучими составными частями руд. При определении хорошо летучих примесей в редкоземельных минералах целесообразно последовательно фотографировать спектры пламени дуги и при расшифровке обращать особое вни-

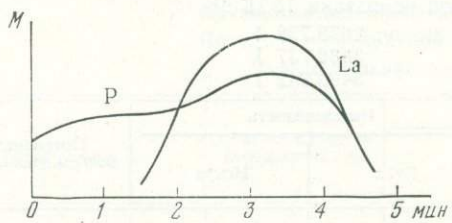


Рис. 306. Кривые испарения элементов. Фосфат лантана

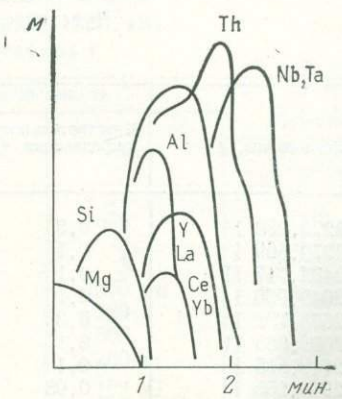


Рис. 307. Кривые испарения элементов. Смесь окислов редких земель с окислами других элементов

мание на спектры, снятые в первые минуты испарения минерала. Наоборот, при определении небольших количеств редких земель в минералах и рудах особое внимание должно быть обращено на получение и расшифровку спектров, сфотографированных в последние моменты пребывания расплава в отверстии угольного электрода.

Элементы группы редких земель всегда встречаются в рудах одновременно, хотя и в различных соотношениях, и нахождение хотя бы одного из элементов этой группы указывает на вероятность присутствия в исследуемом образце всей группы редких земель. Качественный анализ руд на присутствие редких земель часто сводится к определению нескольких элементов этой группы, обладающих наиболее характерными спектрами и встречающихся в рудах наиболее часто и в достаточно больших количествах.

Следует иметь в виду, что определение в рудах всех элементов редкоземельной группы с помощью спектральных аппаратов средней дисперсии вызывает большие затруднения вследствие взаимного перекрытия линий редких земель, большинство которых обладает многолинейным спектром.

При исследовании руд на содержание редких земель рекомендуется прежде всего определять церий, лантан, иттрий и иттербий.

Иттрий

Спектр иттрия немноголинеен и состоит из ряда характерных линий, к которым принадлежат следующие:

3195,61 II	3216,68 II
3200,27 II	3242,28 II
3203,32 II	

Иттрий в первую очередь следует определять по его интенсивным линиям 3216,68 II и 3242,28 II (табл. 74).

Лантан

Дуговой спектр лантана немноголинеен и содержит ряд достаточно интенсивных и характерных линий, к числу которых принадлежат следующие:

2610,33 II	3265,67 II
2808,39 II	3303,11 II
3104,59 II	3337,49 II
3193,02 II	3344,56 II
3245,12 II	3380,92 II
3249,35 II	

Определять лантан в рудах рекомендуется по характерной группе линий: 3245,12 II; 3249,35 II и 3265,67 II (табл. 75). Следует помнить, что последняя линия сливается с линией железа 3265,62 I. Рекомендуется также для определения лантана использовать характерную группу линий 3303,11 II; 3337,49 II; 3344,56 II и 3380,92 II. В видимой области спектра интенсивными линиями являются 4238,38 II и 4333,73 II.

Таблица 74

Иттрий — Y

Потенциал однократной ионизации 6,51 эВ
Потенциал двукратной ионизации 12,23 эВ
Чувствительные линии: 3216,682 II
3242,280 II
3710,290 II
4374,935 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2243,060 II	0,01	25	35	5,52
2413,92 II	0,3	1	3	—
2422,185 II	0,003	20	30	5,52
2460,62 II	0,1	10	30 h	8,09
2919,05 I	0,1	18	6	4,25
2984,26 I	0,05	12	10	4,22
3129,93 II	1,0	8	50	7,37
3173,05 II	1,0	20	70	7,42
3195,615 II	0,001	30	50	3,99
3200,270 II	0,001	30	40	4,01
3203,323 II	0,001	30	50	3,98
3216,682 II	0,0003	40	70	3,99
3242,280 II	0,0003	60	100	4,01
3327,875 II	0,001	60	60	4,41
3496,080 II	0,01	20	35	3,54
3611,047 II	0,003	40	60	3,56
3633,123 II	0,003	50	100	3,41
3664,614 II	0,001	100	100	3,56
3710,290 II	0,001	80	150	3,52
3950,359 II	0,01	60	100	3,24
3982,595 II	0,01	60	100	3,24
4102,376 I	0,001	150	30	3,04
4235,943 I	0,03	60	30	2,99
4309,627 II	0,01	50	50	3,05
4358,726 II	0,03	60	50	2,95
4374,935 II	0,001	150	150	3,24
4398,011 II	0,003	150	100	2,95
4422,587 II	0,03	60	60	2,90
4854,866 II	0,01	100	150	3,54
4883,693 II	0,01	20	300	3,62
4900,121 II	0,01	20	300	3,56
5087,425 II	0,03	50	100	3,52
5200,408 II	0,03	60	150	3,37
5205,719 II	0,03	50	80	3,41
5662,924 II	0,03	20	400	4,14

Таблица 75

Лантан — La

Потенциал однократной ионизации 5,61 эВ
Потенциал двукратной ионизации 11,06 эВ
Чувствительные линии: 3337,488 II
3949,106 II
4333,734 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2471,900 II	0,3	—	20	—
2479,84 II	0,3	—	10	—
2487,588 II	0,3	—	40	7,12
2533,14 II	0,3	—	15	—
2560,374 II	0,3	—	50	—
2596,091 II	0,3	—	20	—
2610,335 II	0,03	10	150	5,66
2808,39 II	0,03	10	150	5,66
3104,589 II	0,03	200	50	4,00
3142,762 II	0,03	150	50	4,12
3245,120 II	0,01	400	300	4,00
3249,351 II	0,01	300	80	3,99
3265,67 II	0,01	300	200	4,12
3303,11 II	0,01	400	150	3,99
3337,488 II	0,003	800	300 wh	4,12
3344,560 II	0,01	300	200 wh	3,94
3376,329 I\	0,1	100	50	4,00
3380,910 I\	0,01	200	100 h	3,99
3645,414 I	0,1	100	60	3,40
3650,174 I I	0,3	100	60	3,39
3949,106 I I	0,01	1000	800	3,54
3988, 518 I	0,01	1000	800	3,51
3995,750 I	0,01	600	300	3,28
4077,340 I	0,01	600	400	3,27
4086,714 I	0,01	500	500	3,03
4123,228 I	0,1	500	500	3,32
4238,379 II	0,003	500	300	3,32
4269,49 II	0,01	150	150	4,69
4333,734 II	0,001	800	500	3,03
4429,904 II	0,03	200	300	3,03
4899,924 II	0,03	400	200	2,53
4920,971 II	0,03	500	400	2,64
4921,783 II		500	400	2,76

Церий

Спектр церия состоит из большого числа слабых и малохарактерных линий, появляющихся более или менее одновременно.

К наиболее интенсивным линиям спектра церия принадлежат:

3017,19	3201,71 II
3063,01 II	3221,17 II
3103,38	

Церий следует определять в рудах в первую очередь по линиям 3201,71 II и 3103,38 (табл. 76).

Празеодим

Спектр празеодима в области 2470—3500 Å состоит из небольшого числа слабых и нехарактерных линий. Празеодим следует определять по линиям 3219,55; 3172,31 и 3168,24; 3163,55, расположенным в поряд-

Таблица 76

Церий — Ce

Потенциал однократной ионизации 5,57 эВ
Потенциал двукратной ионизации 10,85 эВ
Чувствительные линии: 3063,010 II
4186,599 II
4296,680 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2548,683	0,1	20	20	—
2573,141	0,3	15	—	—
2635,148	0,3	20	1	—
2651,006	0,3	25	2	—
2696,072	0,3	20	—	—
2830,899	0,3	30	—	—
2874,135	0,3	30	—	—
2995,644	0,1	30	1	—
3008,789	0,1	40	3	4,44
3017,096	0,1	10	—	—
3017,195		20	5	—
3063,010 II	0,03	40	10	4,94
3103,377	0,1	15 h	2	—
3201,714 II	0,03	50	10	4,72
3218,94 II	—	50	8	4,70
3220,871	0,03	30	—	—
3221,171 II		50	8	4,40
3272,253 II	0,03	40	15	4,49
3422,708 II	0,03	30	10	4,07
3426,208 II	0,03	30	6	3,73
3426,583 II		20	1	—
3999,240 II	0,1	80	20	3,39
4012,388 II	0,1	60	20	3,65
4186,599 II	0,1	80	25	3,82
4222,599 II	0,0	80	18	3,05
4248,68 II	0,01	60	8	3,82
4289,938 II	0,01	50	25	3,22
4296,680 II	0,01	40	25	3,40
4357,125	0,01	3 s	—	—
4460,21 II	0,01	60	20	3,20
4562,36 II	0,03	40	40	3,19

Таблица 77

Празеодим — Pr

Потенциал однократной ионизации ~5,42 эВ
Потенциал двукратной ионизации 10,55 эВ
Чувствительные линии: 4179,422 II
4222,98 II
4225,327 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
3168,242	0,03	25	5	—
3172,314	0,03	25	5	—
3219,55	0,03	20	5	—
4179,422 II	0,01	200	40	3,17
4222,98 II	0,01	125	40	2,99
4225,327 II	0,01	50	40	2,93
4297,76 II	0,03	50	40	2,88

ке убывания их интенсивности (табл. 77). В видимой области спектра следует найти линии 4225,33 II; 4222,98 II и 4179,42 II.

Неодим

Спектр неодима многолинеен и не содержит интенсивных линий, что затрудняет открытие неодима в рудах и минералах.

Неодим следует определять по линиям 4303,57 II и 4012,25 II (табл. 78).

Таблица 78

Неодим — Nd

Потенциал однократной ионизации 5,45 эВ
Потенциал двукратной ионизации 10,73 эВ
Чувствительные линии: 4012,250 II
4303,573 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
3115,17	—	4	2	—
3133,603 II	0,1	15	10	—
4012,25 II	0,03	80	40	3,71
4252,44 II	0,03	30	15	—
4284,57 II	—	10	8	3,52
4303,573 II	0,006	100	40	2,88

Самарий

Самарий обладает многолинейным спектром. Наиболее интенсивные линии самария приводятся в табл. 79.

Таблица 79

Самарий — Sm

Потенциал однократной ионизации 5,6 эВ
Потенциал двукратной ионизации 11,07 эВ
Чувствительные линии: 3382,407 II
4280,78 II
4424,342 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
3218,60 II	—	100	25	—
3365,86	—	25	10	—
3382,407 II	0,01	100	40	3,85
3384,666 II	—	10	8	4,04
3568,258 II	—	40	50	3,96
4256,40 II	0,01	150	150	3,29
4280,78 II	0,005	200	200	3,38
4424,342 II	0,03	300	300	3,28
4434,32 II	0,01	200	200	3,17

Европий

Довольно сложный спектр европия в области 2470—3500 Å содержит ряд интенсивных и характерных линий, например, 2906,68 II и 2813,95 II Å (табл. 80).

Таблица 80

Европий — Eu

Потенциал однократной ионизации 5,64 эВ
Потенциал двукратной ионизации 11,25 эВ
Чувствительные линии 4205,046 II
4594,02 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2727,780 II	0,003	300	500	4,54
2813,95 II	0,003	300 w	300 wh	4,41
2906,676 II	0,003	300 W	300	4,26
4205,046 II	0,003	200 R	50	2,95
4594,02 I	0,003	500 R	200	2,70

В видимой области спектра интенсивными линиями являются 4594,02 I и 4205,05 II.

Гадолиний

В области 2470—3500 Å дуговой спектр гадолиния состоит из большого числа линий. Наиболее интенсивными линиями спектра являются (табл. 81):

3010,14 II
3027,61 II
3350,48 II
3358,63 II
3422,47 II

Таблица 81

Гадолиний — Gd

Потенциал однократной ионизации 6,16 эВ
Потенциал двукратной ионизации 12,1 эВ
Чувствительные линии: 3358,628 II
4251,736 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2809,71 II	—	60	80	4,84
3010,14 II	0,01	100	100	4,12
3027,61 II	0,01	100	60	4,24
3032,850 II	0,03	100	100	4,17
3034,059 II	0,03	100	60	4,12
3100,508 II	0,01	100	80	4,24
3350,482 II	0,03	150	180	3,85
3358,628 II	0,01	100	100	3,72
3422,466 II	0,03	80	100	3,86
4184,264 II	0,03	150	150	3,45
4225,853 II	0,03	150	50	3,14
4251,736 II	0,03	300	10	3,29

Тербий

Тербий рекомендуется определять по линиям 3219,95 II; 3285,04 и 3293,07 II (табл. 82).

Таблица 82

Тербий — Tb

Потенциал однократной ионизации 5,98 эВ
Потенциал двукратной ионизации 11,52 эВ

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
3218,93 II	—	50	50	—
3219,95 II	0,01	50	50	—
3285,04 II	0,01	30	8	—
3293,07 II	0,01	50	100	—
3324,40 II	—	70	50	—
4278,51 II	0,01	200	100	—
4326,48 II	0,03	150	4	—

Диспрозий

Спектр диспрозия состоит из большого числа линий. Наиболее интенсивными линиями спектра диспрозия в области 2470—3500 Å являются 3385,03; 3319,88 II; 3308,89; 3251,26 II и 3135,37 (табл. 83).

Таблица 83

Диспрозий — Dy

Потенциал однократной ионизации 5,93 эВ
Потенциал двукратной ионизации 11,67 эВ
Чувствительные линии: 4000,454 II
4211,719 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2913,96 II	—	2	1	—
3135,37 II	—	100	50	—
3156,52 II	—	50	20	—
3162,82 II	—	80	60	—
3169,98 II	—	100	50	—
3251,26 II	—	100	100	—
3308,89	0,003	25	—	—
3319,88 II	—	150	9	3,74
3385,03 II	—	25	8	—
3393,59 II	—	100	10	3,76
3396,169 II	—	3	20	3,65
3460,97 II	—	100	10	3,58
4000,454 II	0,01	400	300	3,20
4211,719 I	0,003	200	15	—
4218,09 I	0,05	50	8	—
4221,10 I	0,08	60	8	—
4308,62 II	0,01	100	12	2,88

Гольмий

В области 2470—3500 Å спектр гольмия состоит из большого числа линий. Гольмий следует определять в первую очередь по линиям 3084,36; 3173,79; 3398,98 II и 3456,00 II (табл. 84).

Таблица 84

Гольмий — Ho

Потенциал однократной ионизации 6,02 эВ
Потенциал двукратной ионизации 11,80 эВ
Чувствительные линии: 3456,00 II
4103,84 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
3038,69	0,03	4	6	—
3049,38 II	0,1	6	4	—
3084,36 II	0,01	8	10	—
3173,79 II	0,01	6	10	—
3398,98 II	0,01	40	60	—
3456,00 II	0,003	60	60	—
3748,17 II	0,03	60	40	—
3891,02 II	0,03	200	40	—
4103,84 I	0,01	402	400	3,02

Эрбий

Спектр эрбия содержит большое количество линий. Присутствие эрбия в рудах может быть определено по линиям 2910,36 II; 3230,58 (табл. 85).

Таблица 85

Эрбий — Er

Потенциал однократной ионизации 6,1 эВ
Потенциал двукратной ионизации 11,93 эВ
Чувствительные линии: 2910,36
3230,58
3906,316 II
4007,967 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2446,37 II	0,3	15	2	5,07
2670,255 II	0,1	25	3	—
2672,246 II	0,3	12	2	—
2820,186 II	0,1	18	3	—
2838,714 II	0,3	15	3	—
2904,467 II	0,01	25	5	—
2910,357 II	0,01	20	6	—
2964,518 II	0,03	20	4	—
3002,66 II	0,03	15	3	—

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
3122,65 II	—	12	8	—
3220,73 II	—	25	5	—
3230,58 II	0,001	25	15	—
3264,78 II	—	25	5	3,80
3312,42 II	—	25	15	3,80
3499,104 II	0,1	18	15	3,59
3692,652 II	0,1	20	12	3,41
3906,316 II	0,03	25	12	—
4007 967 I	0,03	35	7	3,09

Тулий

Тулий рекомендуется определять по его наиболее интенсивным линиям 2721,19 II; 3131,26 II и 4187,62 I (табл. 86).

Таблица 86

Тулий — Tm

Потенциал однократной ионизации 6,2 эВ
Потенциал двукратной ионизации 12,05 эВ
Чувствительные линии: 3131,26 II
4187,62 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2721,19 II	0,01	60	100	6,10
3015,29 II	0,01	125	100	4,14
3131,257 II	0,001	400	500	3,96
3172,82 II	—	200	200	3,94
3235,45 II	—	80	40	3,86
3240,23 II	—	100	80	—
3241,53 II	—	150	125	3,83
3266,63 II	—	70	50	3,83
3362,61 II	—	250	200	3,72
3462,20 II	—	250	200	3,58
3761,333 II	—	250	150	3,29
3761,917 II	—	200	120	3,29
3848,018 II	—	400	250	3,22
4187,62 I	0,01	300	30	2,96

Иттербий

Спектр иттербия немноголинеен и содержит ряд интенсивных линий, что позволяет определять иттербий даже тогда, когда этот элемент присутствует в руде в сравнительно необольших количествах.

В первую очередь иттербий в рудах следует определять по его наиболее интенсивным линиям 3289,37 II и 3289,85 (табл. 87), сливающимся с очень слабой линией железа, а также по значительно более слабой линии 2891,38.

Таблица 87

Иттербий — Yb

Потенциал однократной ионизации 6,22 эВ
Потенциал двукратной ионизации 12,17 эВ
Чувствительные линии: 2891,38 II
3289,37 II
3694,203 II
3987,994 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2161,60 II	1	100	250	—
2185,69 II	0,1	60	100	5,66
2224,46	0,03	20	40	5,77
2320,828	0,1	20	5	—
2501,99	0,3	5	20	—
2512,06 II	0,1	10	50	7,59
2653,75 II	0,01	50	200	7,33
2672,65 II	0,1	20	80	7,29
2748,67	—	5	30	8,42
2750,48 II	0,01	20	150	7,16
2891,38 II	0,003	50	100	4,29
2919,35 II	0,01	15	90	8,17
2970,564 II	0,003	150	150	4,17
3005,77 II	0,1	10	100	8,05
3031,11 II	0,01	100 h	30	4,09
3107,897 II	0,1	10	60	8,95
3192,878 II	0,1	12	80	7,66
3289,85	0,0003	1000	—	—
3375,48 II	0,1	30	100	6,99
3454,07 II	0,1	40	250	6,90
3464,37 I	0,1	200 R	50 r	3,58
3694,203 II	0,001	500 R	1000 R	3,35
3987,994 I	0,001	1000 R	500 R	3,10

Таблица 88

Лютеций — Lu

Потенциал однократной ионизации 6,15 эВ
Потенциал двукратной ионизации 13,9 эВ
Чувствительные линии: 2615,42 II
3077,60 II
4184,25 II
4518,57 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2615,42 II	0,003	100	250	4,74
2765,74 I	—	20	3	4,99
2900,30 II	—	50	150	5,81
2963,32 II	—	50	150	5,64
2911,39 II	0,01	100	300	6,02
3077,60 II	0,005	100	200	5,57
3278,97 I	—	50	5	3,78
3281,74 I	—	60	5	4,02
3312,11 I	—	100	10	3,74
3376,50 I	—	100	10	3,67
4184,25 II	0,03	100	200	5,11
4518,57 I	0,1	300	40	2,74

Лютеций

Лютеций рекомендуется определять в первую очередь по интенсивной линии 3077,60 II, а также по линии 2615,42 II (табл. 88).

Рений

Среднее содержание рения (в вес. %): изверженные породы: основные — $7{,}1 \cdot 10^{-8}$, кислые — $6{,}7 \cdot 10^{-8}$.

Рений принадлежит к числу наименее летучих металлов и вместе с вольфрамом, молибденом, танталом, ниобием, цирконием, гафнием и торием располагается в конце ряда летучести свободных элементов в угольной дуге.

Металлический рений заметно испаряется из отверстия анода после сгорания конца угольного электрода и соприкосновения пламени дуги с металлом. Металл обычно образует расплав, на который и опирается столб пламени дуги. Рений испаряется крайне медленно, и даже после 10—15 мин горения дуги поверхность анода не освобождается полностью от покрывающего ее слоя металлического рения и его карбидов.

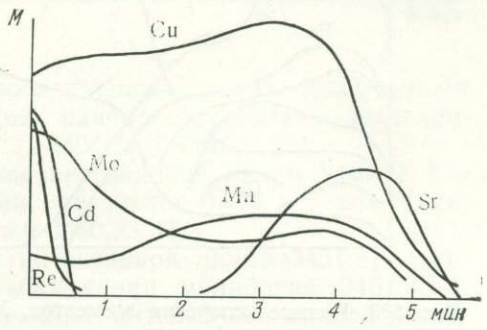


Рис. 308. Кривые испарения элементов. Медная руда

В первые моменты горения дуги быстро испаряются окисные соединения рения (рис. 308). Одновременно из окисных соединений рения в присутствии углерода образуется малолетучий металлический рений, испаряющийся совместно с элементами, расположенными в конце ряда летучести элементов.

При введении в отверстие анода перрената калия ($KReO_4$) через 20—30 с после зажигания дуги на поверхности угольного анода также всегда образуется металлический рений.

В первые моменты горения дуги одновременно с образованием металлического рения из его окислов и из производных рениевой кислоты наблюдается быстрое испарение рения в виде хорошо летучего окисла Re_2O_7.

Сульфид рения (ReS_2) дольше сопротивляется восстанавливающему воздействию угольной дуги, чем его окислы. Так, после 1 мин горения дуги в образовавшемся из сульфида рения металле еще присутствуют мягкие сульфидные включения, составляющие около 15% от объема кусочка металла. После 2 мин горения дуги образование металла из сульфида рения полностью заканчивается и обнаружить присутствие сульфидных включений в металле более не удается.

Образованием из сульфида рения малолетучего металла объясняется то, что в ряду летучести сульфидов рений занимает последнее место, около сульфида молибдена, также легко восстанавливающегося в дуге и образующего малолетучий металл. Для испарения из отверстия угольного анода 20 мг сульфида рения требуется около 10 мин горения дуги.

Рений обычно встречается в рудах вместе с молибденом и поступает из расплавов руд в пламя одновременно с ним. При последовательном фотографировании спектра факела дуги линии рения должны появиться в тех спектрах, в которых наблюдается усиление линий молибдена. Непосредственное определение рения в рудах сложно, так

как рений обычно встречается в очень малых концентрациях, порядка 10^{-3}—10^{-6}%.

Из приведенных на рис. 309 кривых испарения силикатной руды с примесью сульфидов молибдена и рения видно, что рений обладает меньшей летучестью, чем молибден, и небольшое количество его может оставаться в остатке после испарения молибдена. Кривые испарения

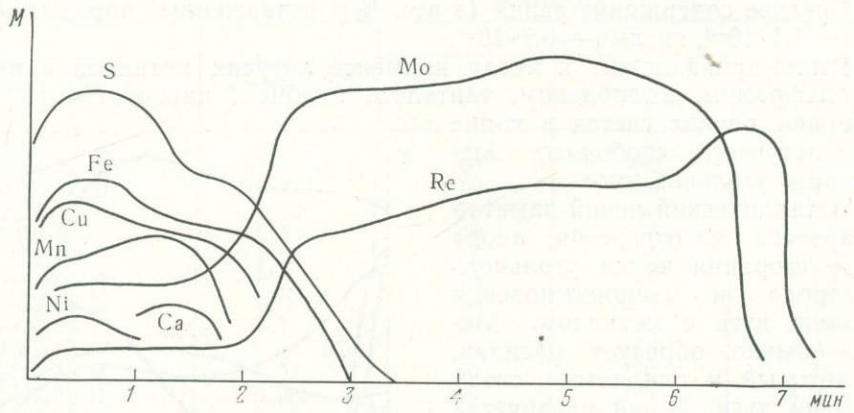


Рис. 309. Кривые испарения элементов. Молибденит (MoS_2) и сульфид рения (ReS_2) с примесью силикатной руды

Таблица 89

Рений — Re

Потенциал однократной ионизации 7,87 эВ
Потенциал двукратной ионизации 16,6 эВ
Чувствительные линии: 3460,47 I
3464,722 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2214,27 II	0,03	100 W	100 W	5,60
2274,65 I	0,03	10	7	5,44
2275,25 II	0,01	300 r	300 r	5,44
2461, 860	0,3	80	—	—
2508,988 I	0,03	125	—	4,94
2556,511 I	0,03	100	—	6,61
2568,644 II	0,03	30 w	—	6,67
2674,337 I	0,3	100	—	4,63
2715,470 I	0,1	100	—	6,01
2819,955 I	0,3	150 W	—	5,84
2887,666 I	0,1	125	—	5,75
2992,372 I	0,03	100	—	4,14
2999,592 I	0,01	125	—	5,59
3067,390 I	0,03	60	—	4,04
3399,299 I	0,1	200 w	—	5,10
3424,604 I	0,03	300 W	—	5,08
3451,808 I	0,01	100	—	3,59
3460,47 I	0,003	1000 W	—	3,58
3464,722 I	0,01	100	—	3,57
3725,767 I	0,3	40 h	—	6,26
4227,46 I	0,3	200 W	—	5,28
4513,30 I	0,1	300	—	5,27
4889,17 I	0,03	2000 w	—	2,53

элементов из смеси окислов молибдена и рения приведены на рис. 310. Рений, как и молибден, обладает способностью быстро поступать в пламя дуги в начале испарения расплава руды вместе с летучими составными частями последней, поэтому при вдувании порошков руд в дугу линии рения в спектрах руд усиливаются.

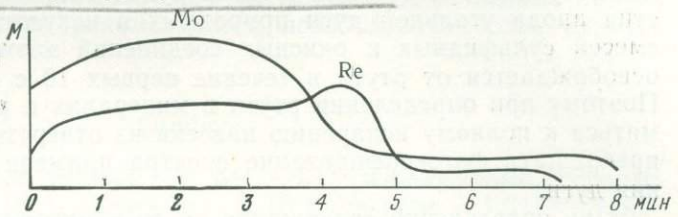


Рис. 310. Кривые испарения элементов. Окись молибдена (MoO_3) и 10% окиси рения (Re_2O_7)

В области 2470—3500 Å дугового спектра рения присутствует большое количество линий, из которых наиболее характерны и интенсивны следующие: 3451,81 I; 3460,47 I; 3464,72 I (табл. 89).

Определять рений по его наиболее интенсивной линии 3460,47 I в большинстве случаев трудно, так как она может быть перекрыта линиями молибдена 3460,23 I и марганца 3460,33 II.

Определению элемента по менее интенсивной линии 3451,81 I мешают линия железа 3451,92 I и слабая линия молибдена 3451,75 I. Линия рения 3464,72 I граничит с довольно интенсивной линией иттербия 3464,36.

Ртуть

Среднее содержание ртути (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-6}$, основные — $9 \cdot 10^{-6}$, кислые — $8 \cdot 10^{-6}$; осадочные породы: глины, сланцы — $4 \cdot 10^{-5}$, песчаники — $1 \cdot 10^{-5}$, карбонаты — $3 \cdot 10^{-6}$; почвы — $1 \cdot 10^{-6}$; океаническая вода $3{,}0 \cdot 10^{-8}$.

Содержание ртути в земной коре невелико, однако ртуть образует собственный минерал киноварь (HgS), а также более редкий минерал ливингстонит ($HgS \cdot 2Sb_2S_3$). Редко встречаются самородные образования ртути. При достаточно высокой чувствительности методов ртуть обнаруживается при содержании ее 10^{-7}% и более в горных породах, окружающих сурьмяные и полиметаллические рудные месторождения.

Ртуть принадлежит к числу наиболее быстро испаряемых в дуге металлов. Вместе с мышьяком и фосфором она стоит в начале ряда летучести свободных элементов в угольной дуге.

Разлагающиеся при нагревании окись ртути (HgO) и сульфид ртути (киноварь HgS) также стоят в начале рядов летучести окисных и сульфидных соединений элементов в угольной дуге. Полное испарение 20 мг свободной ртути, а также ее окислов и сульфидов происходит в первые же несколько секунд после включения дуги (рис. 311). Такое интенсивное испарение вызывает кратковременное образование значительного объема паров ртути и самообращение ее линий.

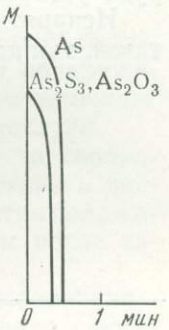


Рис. 311. Кривые испарения ртути, окиси ртути и сульфида ртути

При определении примесей в металлической ртути и ее соединениях необходимо снижать температуру угольного электрода и вести испарение из глубоких отверстий в электродах. Понижение температуры угля достигается уменьшением силы тока, питающего дугу, до 2,5—3 А, причем нижний электрод используется в качестве катода. В не-

которых случаях после испарения навески из отверстия угля полезно прерывать горение дуги и, предварительно охладив электрод, повторно наполнять отверстие новой порцией исследуемого вещества.

Ртуть и ее соединения испаряются быстро, одновременно с наиболее летучими составными частями руды. Так, при испарении из отверстия анода угольной дуги природных и искусственно приготовленных смесей сульфидных и окисных соединений элементов расплав всегда освобождается от ртути в течение первых 10 с после зажигания дуги. Поэтому при определении ртути в минералах и рудах не следует стремиться к полному испарению навески из отверстия электрода и можно прекращать фотографирование спектра пламени после 20—30 с горения дуги.

При определении содержания ртути в минералах и рудах часто получаются отрицательные результаты вследствие того, что изображение пламени дуги направляют на щель спектрографа через несколько секунд после зажигания дуги. Угольные электроды до начала анализа следует устанавливать перед спектрографом в таком положении, которое обеспечивало бы правильное освещение щели в момент включения тока. При анализе руд и минералов полезно помещать увеличенные в 2—3 раза навески в более глубокое, чем обычно, отверстие электрода, который используют как катод.

При вдувании порошков руд в дугу усиливаются линии ртути в спектре исследуемой руды. Малые содержания ртути можно определять, применяя камерные электроды.

При использовании атомно-абсорбционных методов анализа быстро и надежно определяются 10^{-7}% ртути. Исследуемую пробу руды нагревают в небольшой печи; выделяющиеся пары ртути заполняют стеклянную камеру, через которую пропускают свет от стабильно горящей ртутной лампы. При прохождении света через камеру излучаемые лампой линии поглощаются и ослабляются. Концентрацию заполняющих камеру паров ртути, а следовательно, и содержание ртути в руде устанавливают по уменьшению интенсивности ртутных линий.

Испарять ртуть и ее соединения в дуге необходимо под хорошей тягой, так как пары ртути ядовиты.

Таблица 90

Ртуть — Hg

Потенциал однократной ионизации 10,43 эВ
Потенциал двукратной ионизации 18,75 эВ
Чувствительные линии: 2536,519 I
4358,35 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2378,33 II	10	20	20	9,87
2482,008 I	10	30	5	9,88
2482,721 I	10	25	10	9,88
2483,829 I	10	30	5 h	9,87
2534,775 I	10	30	30	9,56
2536,519 I	0,03	2000 R	1000 R	4,88
2652,042 I	10	100	60	9,56
2653,681 I	10	80	40	9,56
2655,121 I	10	80	40	9,55
2803,472 I	10	20	20 h	9,88
4358,35 I	0,3	3000 w	500	7,73

Спектр ртути в области 2470—3500 Å имеет около 45 линий.

Ртуть следует определять по ее наиболее интенсивной линии 2536,52 I, обычно появляющейся в спектре при содержании около 0,03% ртути в испаряемых из канала электрода 20 мг руды (табл. 90). Для подтверждения присутствия этого элемента в руде помимо приведенных в таблице линий рекомендуется использовать более слабую линию ртути 3125,66 I.

Свинец

Среднее содержание свинца (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1{,}5 \cdot 10^{-5}$, основные — $8 \cdot 10^{-4}$, средние — $1{,}5 \cdot 10^{-3}$, кислые — $2 \cdot 10^{-3}$; осадочные породы: глины, сланцы — $2 \cdot 10^{-3}$, песчаники — $2 \cdot 10^{-3}$, карбонаты — $7{,}5 \cdot 10^{-4}$; почвы — $1 \cdot 10^{-3}$; океаническая вода — $4{,}5 \cdot 10^{-7}$.

Свинец является типичным халькофильным элементом и образует главным образом сульфидные минералы, используемые для получения свинца: галенит (PbS), буланжерит ($5PbS \cdot 2Sb_2S_3$), бурнонит

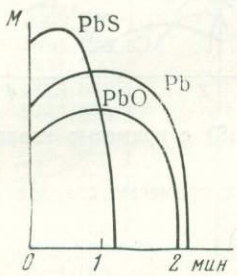


Рис. 312. Кривые испарения свинца, окиси свинца и сульфида свинца

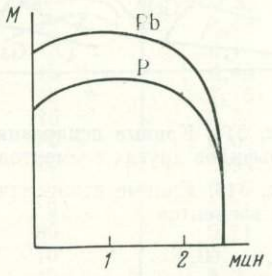


Рис. 313. Кривые испарения элементов. Фосфат свинца

($2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$). Следует отметить более редко встречающийся минерал церуссит ($PbCO_3$). Малые содержания свинца часто обнаруживают в горных породах и разнообразных минералах. Свинец замещает калий и часто встречается в калиевых слюдах и полевых шпатах.

Свинец занимает место в первой половине ряда летучести свободных элементов в угольной дуге и близок по скорости испарения к висмуту и таллию. Полное испарение 20 мг свинца из отверстия положительного угольного электрода происходит через две минуты после зажигания дуги.

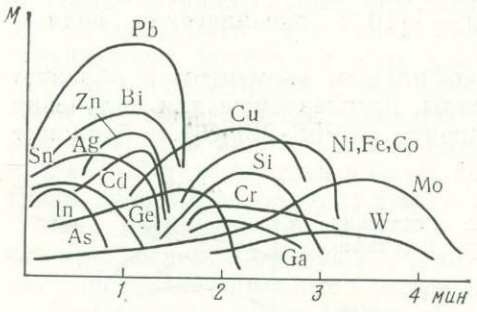
Окисные соединения свинца, как и его карбонаты, восстанавливаются с образованием корольков металла в первые несколько секунд после зажигания угольной дуги.

Анализ сплавившихся в дуге кремнекислых соединений свинца и свинцовых стекол также указывает на появление в них шариков свободного свинца. Таким образом, скорость поступления свинца в пламя дуги при испарении его окислов, карбонатов и силикатов зависит от скорости улетучивания образовавшихся из них корольков металла.

Сульфид свинца (галенит PbS) испаряется из отверстия угольного анода в два-три раза быстрее, чем свободный свинец или его окислы (рис. 312). Исследование корольков галенита после 30 с их пребывания в отверстии анода показывает, что только 30% сульфида свинца восстанавливается до металлического свинца. Принимая во внимание сравнительно медленное изменение в угольной дуге состава сульфида свинца, можно считать, что скорость испарения галенита из отверстия анода определяется высокой летучестью сульфида свинца.

При испарении фосфата свинца из отверстия угольного анода фосфор и свинец всегда одновременно поступают в пламя дуги (рис. 313). Свинец расположен в начале ряда летучести фосфатов в угольной дуге рядом с оловом, висмутом, цинком, кадмием и натрием.

При введении в отверстие угольного электрода свинцовых руд наблюдается отчетливая картина фракционированной разгонки расплава, причем в первую очередь вместе со свинцом в пламя поступают хорошо летучие элементы и их соединения. Так, из галенита в пламя дуги одновременно со свинцом поступают сульфиды ртути, мышьяка, кадмия, германия, олова, висмута, сурьмы и цинка (рис. 314). Значительно менее летучие сульфиды железа, кобальта, никеля и меди поступают в пламя обычно одновременно с кремнием, после испарения свинца.



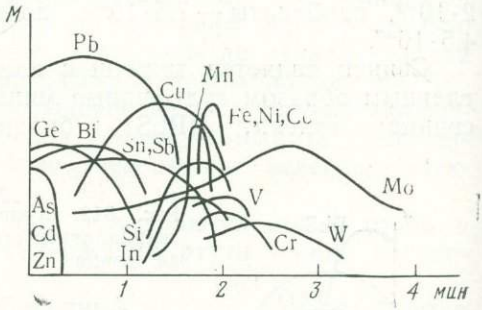


Рис. 314. Кривые испарения элементов. Сульфид свинца (PbS) с примесью кварца и сульфидов других элементов

Рис. 315. Кривые испарения элементов. Окись свинца (PbO) с примесью окислов других элементов

Линии индия можно заметить в спектре галенита сразу же после зажигания дуги, однако интенсивность их достигает максимума после улетучивания свинца.

При испарении окислов и карбонатов свинца с примесью небольшого количества окислов и карбонатов других элементов сохраняется в общем та же последовательность поступления элементов пламя дуги (рис. 315).

При испарении руд с небольшим содержанием свинца последний независимо от состава руды всегда поступает в пламя дуги совместно с хорошо летучими составными частями расплава.

В области дугового спектра 2470—3500 Å присутствует около 20 линий свинца, из которых наиболее интенсивными и характерными являются:

2577,26 I	2802,00 I
2614,18 I	2823,19 I
2663,17 I	2833,07 I
	2873,32 I

Определять свинец в рудах рекомендуется по линиям 2833,07 I; 2802,00 I и 2873,32 I (табл 91). Следует иметь в виду, что в присутствии больших количеств магния линия свинца 2802,00 I может маскироваться темным фоном, создаваемым весьма интенсивной линией магния 2802,69 II. Появление в спектре руды широкой полосы, захватывающей область спектра от 2646,5 до 2659,0 Å, указывает на присутствие нескольких процентов свинца в руде.

В видимой области спектра присутствует интенсивная линия свинца 4057,8 I, расположенная рядом с линией марганца 4057,95 I.

Таблица 91

Свинец — Pb

Потенциал однократной ионизации 7,41 эВ

Потенциал двукратной ионизации 15,04 эВ

Чувствительные линии: 2802,003 I
2833,069 I
4057,820 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2169,994 I	3	1000 R	1000 R	5,71
2187,85 I	3	50	3	6,63
2203,505 II	0,1	50 w	5000 R	7,37
2218,08 I	10	50	40	6,91
2237,426 I	0,3	50 w	30 w	6,51
2242,610 I	10	15	15	8,20
2246,888 I	0,1	30 R	100 R	6,48; 6,85
2253,95 I	10	40	5	6,82
2332,426 I	0,1	60	30	6,63
2388,774 I	0,3	40	18	6,51
2393,794 I	0,03	2500	1000	6,50
2399,583 I	0,3	35	12	6,48
2491,946 I	0,1	50	40	6,13
2411,735 I	0,1	75	15	6,46
2428,644 I	0,3	10 h	8	7,76
2443,838 I	0,1	100 w	15	6,04
2446,188 I	0,1	150 w	15	6,04
2476,379 I	0,03	150 wh	25	5,98
2587,263 I	0,03	100 wh	40	6,13
2513,653 I	1	50 R	5	5,71
2614,178 I	0,003	200 r	80	5,71
2628,263 I, II	0,3	50	10	6,03; 13,87
2663,166 I	0,03	300 wh	40	5,97
2697,527 I	0,3	15 wh	5	7,26
2802,003 I	0,001	250 Rh	100 h	5,74
2823,189 I	0,03	150 R	40 R	5,70
2833,069 I	0,001	500 R	80	4,37
2873,316 I	0,03	100 R	60	5,63
3220,538 I	0,1	50 h	5	6,50
3240,192 I	0,3	30 h	—	6,49
3262,353 I	0,3	20 h	5 h	6,48
3572,734 I	0,1	200	20	6,12
3639,580 I	0,03	300	50 h	4,38
3683,471 I	0,03	300	50	4,34
3739,947 I	0,1	150	60 h	5,97
4019,639 I	0,1	6	6	5,75
4057,820 I	0,003	2000 R	300 R	4,38
5005,433 I	0,3	20	4	6,13
6001,884 I	3	40 hl	2	6,44

Селен

Среднее содержание селена (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5 \cdot 10^{-6}$, основные — $5 \cdot 10^{-6}$, средние — $5 \cdot 10^{-6}$, кислые — $5 \cdot 10^{-6}$; осадочные породы: глины, сланцы — $6 \cdot 10^{-5}$, карбонаты — $1 \cdot 10^{-5}$; почвы — $1 \cdot 10^{-6}$; океаническая вода — $4{,}0 \cdot 10^{-7}$.

Селен обладает низкой температурой кипения (953 К) и в ряду летучести свободных элементов занимает одно из первых мест. Для испарения 20 мг селена из отверстия угольного анода требуется около 15—20 с.

Окись селена (SeO_2) кипит при 590 К и находится в начале ряда летучести окислов в угольной дуге. Испарение 20 мг окиси селена из отверстия угольного анода требует не более 10—20 с.

Продолжительность испарения селена из расплавов руд и минералов, как и серы, фосфора и теллура, зависит от скорости испарения соединений, в виде которых селен находится в руде.

Дуговой спектр селена беден линиями (табл. 92). Появление 2547,98 I линии указывает на присутствие больших количеств селена в руде.

Таблица 92

Селен — Se

Потенциал однократной ионизации 9,75 эВ
Потенциал двукратной ионизации 21,5 эВ

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Разрядная трубка	
1960,9 I	0,001*	100	800	6,32
2039,85 I	0,001*	50	1000	6,32
2062,778 I	0,003	40	800	6,32
2074,793 I	3	—	100	5,97
2164,160 I	3	—	100	5,97
2413,517 I	1	—	120	6,32
2547,98 I	—	—	60	7,64

* При вдувании руд в мощную дугу [274].

При фотографировании области спектра 2400—2500 Å целые и реже десятые доли процента селена в руде могут быть определены по несколько более интенсивной линии селена 2413,52 I.

Линии селена значительно усиливаются при вдувании порошков в дугу с разрядами повышенной мощности [274]. В этом случае можно определить тысячные доли процента селена.

Сера

Потенциал однократной ионизации 10,36 эВ
Потенциал двукратной ионизации 23,4 эВ
Чувствительные линии: 1807,3 I
1820,37 I
1826,25 I
3993,5 II
4028,8 II
5453,9 II

Среднее содержание (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-2}$, основные — $3 \cdot 10^{-2}$, средние — $2 \cdot 10^{-2}$, кислые — $4 \cdot 10^{-2}$; осадочные породы: глины, сланцы — $3 \cdot 10^{-1}$, песчаники — $2{,}8 \cdot 10^{-1}$, карбонатные породы — $1{,}1 \cdot 10^{-1}$; почвы — $8{,}5 \cdot 10^{-2}$; океаническая и морская вода — $8{,}8 \cdot 10^{-2}$, речная вода — $3{,}7 \cdot 10^{-6}$—$1{,}7 \cdot 10^{-2}$, подземные минерализованные воды — до 1,5.

Атомы серы не возбуждаются при температуре горящей на воздухе дуги. При зажигании дуги в атмосфере гелия температура дуги возрастает и в спектре дугового разряда появляются линии серы, например, 3993,5 II ($E = 17{,}4$ эВ) и 4028,8 II ($E = 19{,}0$ эВ) [299]. Спектры появляются также при вдувании порошков в плазму горизонтальной угольной дуги переменного тока с повышенной мощностью разрядов [274].

Наиболее интенсивными линиями серы являются 1807,3 I, 1820,37 I и 1826,25 I с потенциалами возбуждения 6,8 эВ каждая. Эти линии расположены в области спектра, поглощаемой кислородом воздуха,

что затрудняет их получение и требует применения вакуумных спектральных аппаратов.

При работе с дуговым генератором ДГ-1 в искровом режиме с повышенной температурой разряда в спектре образованного на воздухе разряда появляются линии серы, из которых заслуживают внимания 5453,9 II и 5640,4 II с потенциалами возбуждения 15,9 эВ. Первая из указанных линий появляется в спектре при содержании около 0,001%, а вторая при 0,1—0,2% серы в испаряемом порошке. Введение анализируемого порошка осуществляется на поверхности медной, равномерно смещающейся пластинки, установленной под укрепленным над ней медным электродом [147].

Скорость испарения серы из образующихся на пластинке расплавов частиц порошков зависит во многом от состава соединений серы.

Серебро

Среднее содержание серебра (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5 \cdot 10^{-6}$, основные — $1 \cdot 10^{-5}$, средние — $7 \cdot 10^{-6}$, кислые — $5 \cdot 10^{-6}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1 \cdot 10^{-5}$, песчаники — $4{,}4 \cdot 10^{-5}$, карбонаты — $2 \cdot 10^{-5}$; почвы — $1 \cdot 10^{-5}$; поверхностные и подземные воды: океаническая — $2{,}5 \cdot 10^{-8}$, речная — $6{,}0 \cdot 10^{-12}$—$6{,}5 \cdot 10^{-9}$.

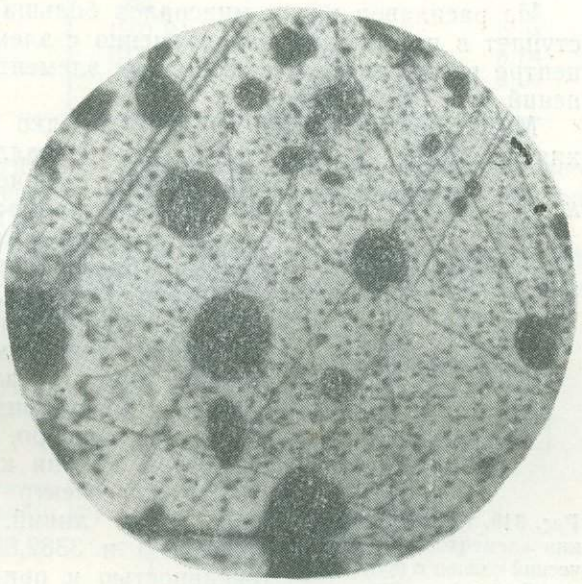


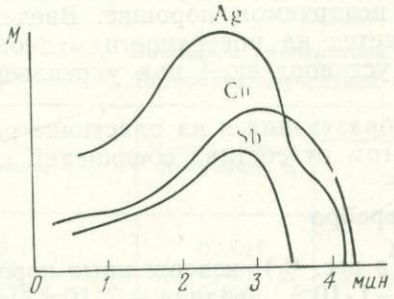
Рис. 316. Микрофотография (×420) шлифа металлического ядра в корольке аргентита (Ag_2S).

Время пребывания королька в угольном электроде 30 с. Светлые участки шлифа — металлическое серебро, темные — сульфид серебра

Серебро в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге занимает место рядом с марганцем, медью и оловом. Для испарения королька металлического серебра весом 20 мг из отверстия анода угольной дуги требуется около 3 мин.

Сульфид серебра (аргентит Ag_2S) по летучести приближается к сульфидам меди, никеля и кобальта. Испарение 20 мг сульфида серебра из отверстия анода требует около 3 мин. В процессе горения дуги из сульфида серебра образуется свободный металл, сначала в виде мелких включений, а затем в виде более крупных корольков, покрытых коркой аргентита. Так, после 20 с горения дуги внутри королька сульфида серебра можно обнаружить присутствие ядра из металлического серебра с мелкими сферическими включениями аргентита диаметром от 0,0002 до 0,01 мм (рис. 316). Корка, покрывающая металлическое

ядро, состоит из аргентита с включениями кристаллов серебра диаметром около 0,01 мм. При более продолжительном пребывании в отверстии угольного электрода сульфид полностью превращается в металлическое серебро. Таким образом, в начальной стадии испарения аргентита возможно улетучивание как сульфида, так и свободного серебра, в конце горения дуги испаряется только металл.



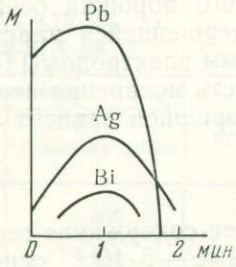


Рис. 317. Кривые испарения элементов. Пираргирит ($3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$)

Рис. 318. Кривые испарения элементов. Галенит (PbS)

Из расплавов руд и минералов бóльшая часть серебра обычно поступает в пламя дуги одновременно с элементами, расположенными в центре рядов летучести свободных элементов и их сульфидных соединений (рис. 317 и 318).

Метод спектрального анализа нередко используется для определения серебра и других благородных металлов в корольках металлического свинца, полученных при пробирном анализе руд. При испытании свинцовых корольков свинец улетучивается и расплав постепенно обогащается благородными металлами (рис. 319).

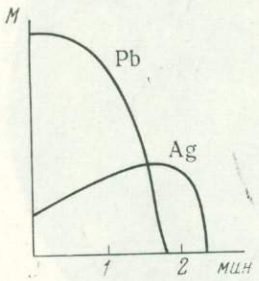


Рис. 319. Кривые испарения элементов. Металлический свинец с примесью серебра

Поступление в пламя дуги серебра и менее летучего, чем серебро, золота происходит после испарения главной массы свинца. Металлы платиновой группы (палладий, родий, платина, рутений, осмий и иридий), значительно менее летучие, чем серебро, в основном испаряются после освобождения капли расплава от серебра.

Дуговой спектр серебра состоит из небольшого числа линий, из которых только две (3280,68 I и 3382,89 I) обладают высокой интенсивностью и применяются для определения малых концентраций серебра в рудах (табл. 93). Первая, наиболее интенсивная линия позволяет сравнительно просто определять серебро во всех рудах, за исключением медных, так как темный фон около линий меди 3273,96 I и 3279,82 I может маскировать слабую линию серерба. По приведенной паре линий серебра можно обнаружить в цинковых и свинцовых рудах присутствие десятитысячных, а в железных и силикатных рудах — тысячных долей процента серебра.

Скандий

Среднее содержание скандия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5 \cdot 10^{-4}$, основные — $2{,}4 \cdot 10^{-3}$, средние — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$, кислые — $3 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1 \cdot 10^{-3}$, песчаники — $7 \cdot 10^{-5}$; почвы — $7 \cdot 10^{-4}$; океаническая вода — $4{,}0 \cdot 10^{-9}$.

Таблица 93

Серебро — Ag

Потенциал однократной ионизации 7,57 эВ
Потенциал двукратной ионизации 21,48 эВ
Чувствительные линии: 3280,683 I
3382,891 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2246,412 II	0,1	25	300 hs	10,36
2248,740 II	0,3	15	150 wh	10,55
2309,644 I	0,3	150 h	200 h	9,11
2413,184 II	0,1	50	300 h	10,18
2437,791 II	0,1	60	500 wh	9,93
2447,929 II	1	30	200 wh	10,77
2721,768 I	1	20	25	8,30
2824,370 I	1	150 wh	200 w	8,13
3280,683 I	<0,0003	2000 R	1000 R	3,78
3382,891 I	<0,0003	1000 R	700 R	3,66
4055,264 I	0,3	800 R	500 R	6,72
4476,079 I	0,3	40	8	6,44
4668,483 I	0,3	200	70	6,44
5209,067 I	0,3	1500 R	1000 R	6,04
5465,487 I	0,03	1000 R	500 R	6,04
5471,551 I	0,3	500	100	6,04

Скандий является рассеянным элементом и не образует собственных минералов, за исключением очень редко встречающегося минерала тортвейтита ($[Sc, Y]_2Si_2O_7$).

Скандий встречается во многих бериллиевых и редкоземельных минералах, а также в оловосодержащем минерале касситерите и в вольфрамитах, иногда обнаруживается в слюдах.

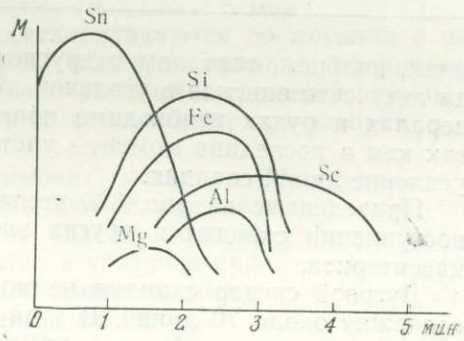


Рис. 320. Кривые испарения элементов. Касситерит (SnO_2) с примесью скандия и других элементов

Ионный радиус скандия близок к ионным радиусам магния и закисного железа и скандий иногда входит в решетки магнезиально-железистых силикатов.

В ряду летучести окислов в угольной дуге скандий находится рядом с ураном, молибденом, рением, цирконием и гафнием. Навеска 5 мг порошка окиси скандия (Sc_2O_3) испаряется в течение 3—5 мин.

Скандий начинает поступать в пламя дуги одновременно с железом, кобальтом, никелем, алюминием, щелочноземельными элементами, магнием и кремнием. После освобождения расплава от этих элементов он продолжает поступать в пламя с редкими землями, цирконием, гаф-

Таблица 94

Скандий — Sc

Потенциал однократной ионизации 6,56 эВ
Потенциал двукратной ионизации 12,9 эВ
Чувствительные линии: 3353,734 II
3372,151 II
3613,836 II
4246,829 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2545,204 II	0,03	15	20	4,88
2552,359 II	0,003	25	40	4,88
2974,006 I	0,03	15	8	4,17
2980,752 I	0,03	20	9	4,18
3015,364 I	0,01	20	9	4,11
3019,350 I	0,01	20	10	4,13
3269,904 I	0,01	30	12	3,79
3273,619 I	0,01	35	12	3,81
3353,734 II	0,001	50	60	4,01
3359,679 II	0,001	50	25	3,69
3361,270 II	0,003	25	9	3,68
3361,935 II	0,03	25	9	3,68
3368,946 II	0,001	50	20	3,68
3372,151 II	0,001	7	150	3,69
3613,836 II	0,003	40	70	3,69
3630,740 II	0,003	50	70	3,42
3642,785 II	0,003	60	50	3,40
3645,311 II	0,01	50	50	3,42
3651,798 II	0,01	50	45	3,40
3911,810 I	0,03	150	30	3,19
4023,688 I	0,03	100	25	3,10
4246,829 II	0,001	80	500	3,23
5031,019 II	0,1	80	200 h	3,82
5526,809 II	0,03	100	300 wh	4,01

нием, ниобием, танталом и другими металлами, стоящими в конце ряда летучести окислов в угольной дуге. При определении скандия в минералах и рудах необходимо полностью испарять всю навеску руды, так как в последние моменты улетучивания капли расплава возможно усиление линий скандия.

Приведенные на рис. 320 кривые испарения дают представление о поступлении скандия и других элементов в пламя дуги из расплава касситерита.

Дуговой спектр скандия немноголинеен и в области 2470—3500 Å содержит около 70 линий. В этой области спектра наиболее интенсивные линии скандия образуют две характерные группы:

1)	2)
2545,20 II	3353,73 II
2552,36 II	3359,68 II
2555,80 II	3361,27 II
2560,23 II	3361,93 II
2563,18 II	3368,95 II
	3372,15 II

Для определения скандия в первую очередь используют группу из шести линий в области спектра 3353—3372 Å (табл. 94). При этом следует помнить, что линия скандия 3361,27 II расположена вблизи интенсивной линии титана 3361,26 I.

Сурьма

Среднее содержание сурьмы (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-5}$, основные — $1{,}0 \cdot 10^{-4}$, средние — $2 \cdot 10^{-5}$, кислые — $2{,}6 \cdot 10^{-5}$; осадочные породы: глины, сланцы — $2 \cdot 10^{-4}$.

Сурьма является характерным халькофильным элементом и входит в состав многих сульфидных минералов и полиметаллических руд, преимущественно свинцовых, висмутовых и медных. Сурьма образует рудный минерал антимонит (Sb_2S_3), а также часто буланжерит ($5PbS \cdot 2Sb_2S_3$), бурнонит ($2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$), тетраэдрит ($3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$).

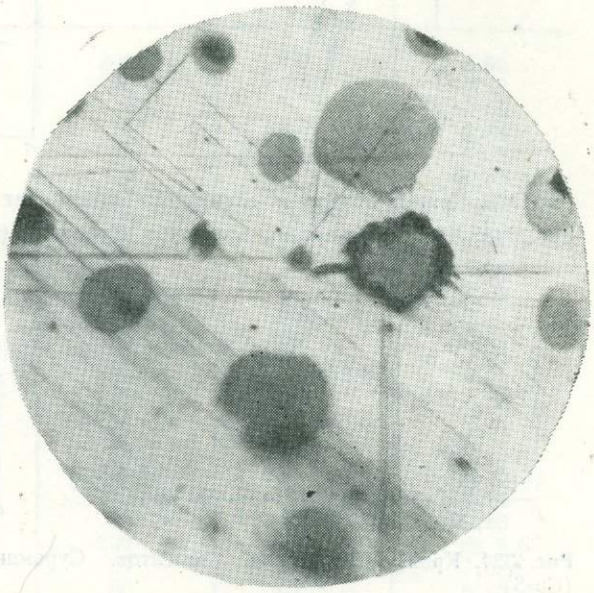


Рис. 321. Микрофотография (×420) шлифа металлического ядра в корольке антимонита (Sb_2S_3).

Время пребывания королька в угольном электроде 30 с. Светлые участки шлифа — металлическая сурьма, темные — антимонит

Металлическая сурьма принадлежит к числу элементов, быстро испаряющихся в угольной дуге, и по скорости испарения приближается к цинку, висмуту, свинцу и теллуру. Навеска 20 мг металлической сурьмы полностью испаряется из отверстий анода за 1,5 мин.

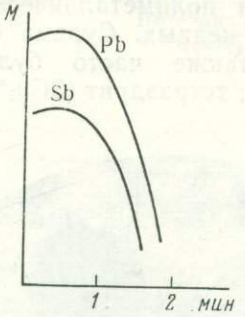
Окисные соединения сурьмы восстанавливаются до металла в первые секунды после зажигания дуги, образуя корольки сферической формы. Таким образом, при испарении окисных соединений сурьмы из отверстия угольного анода скорость поступления сурьмы зависит от летучести металлической сурьмы.

Навеска сульфида сурьмы (антимонит) испаряется быстрее, чем такое же количество свободной сурьмы или ее окислов, и после 50—60 с горения дуги в спектре пламени не удается обнаружить присутствия линий сурьмы. По скорости испарения в угольной дуге сульфид сурьмы приближается к сульфидам кадмия, свинца и висмута, уступая лишь сульфидам ртути, мышьяка, германия и олова.

Сульфиды сурьмы в большей степени, чем ее окислы, сопротивляются восстанавливающему воздействию угольной дуги. Исследование под микроскопом шлифа, изготовленного из королька сульфида сурьмы, показывает, что после 30 с горения дуги центральная часть королька представляет собой металлическую сурьму с мелкими включениями сульфида (рис. 321); оболочка же состоит из сульфида сурьмы с многочисленными сферическими включениями металла.

При испарении сурьмяных руд и минералов обычно происходит фракционированное испарение составных частей руд. Однако сурьма далеко не всегда испаряется одновременно с близкими ей по летучести

соединениями свинца, цинка и висмута и в некоторых случаях процесс испарения сурьмы замедляется. Так, часто максимум кривых летучести для сурьмы совпадает с максимумом меди, с которой сурьма, по-видимому, дает соединения, обладающие низкой упругостью пара. Сопоставление кривых испарения элементов из расплавов буланжерита и бур-



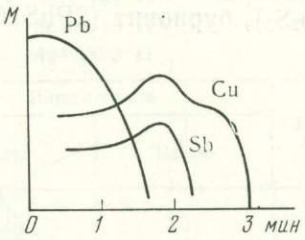
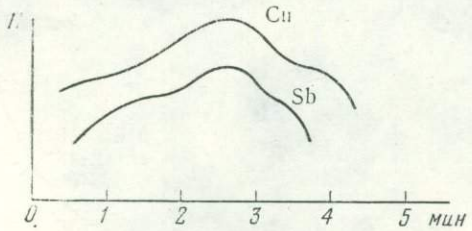


Рис. 322. Кривые испарения элементов. Буланжерит ($5PbS \cdot 2Sb_2S_3$)

Рис. 323. Кривые испарения элементов. Бурнонит ($2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$)



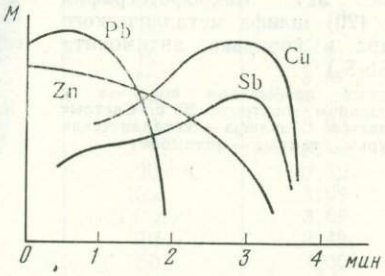
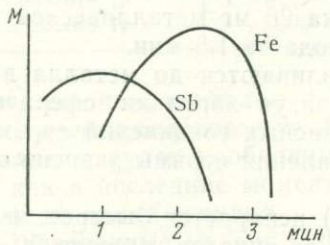


Рис. 324. Кривые испарения элементов. Сурьмяный блеск (Sb_2S_3) с халькозином (Cu_2S)

Рис. 325. Кривые испарения элементов. Тетраэдрит



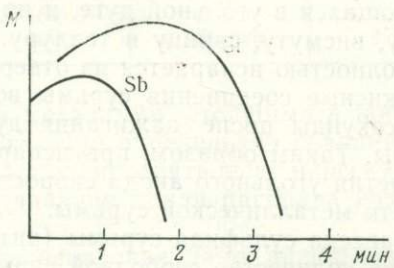


Рис. 326. Кривые испарения элементов. Сурьмяный блеск (Sb_2S_3) с пиритом (FeS_2)

Рис. 327. Кривые испарения элементов. Сурьмяный блеск (Sb_2S_3) с кварцем (SiO_2)

нонита показывает, что присутствие в минерале меди изменяет условия поступления сурьмы в пламя дуги (рис. 322 и 323). Совместное поступление сурьмы и меди в пламя дуги наблюдается также при испарении тетраэдрита и антимонита с примесью халькозина (рис. 324 и 325).

Кривые испарения антимонита в присутствии пирита (FeS_2) и кварца (SiO_2) приведены на рис. 326 и 327.

При анализе сульфидных руд с большим содержанием железа, никеля, кобальта и марганца, а также при исследовании силикатных руд вдувание порошков руд в дугу дает усиление линий сурьмы.

Таблица 95

Сурьма — Sb

Потенциал однократной ионизации 8,64 эВ

Потенциал двукратной ионизации 16,5 эВ

Чувствительные линии: 2528,535 I
2598,062 I
2877,915 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2175,890 I	0,003	300	40	5,69
2179,257 I	0,01	35	40	6,90
2201,40 I	0,1	40	25	7,66
2208,53 I	0,03	25	20	6,83
2220,80 I	0,1	30	20	6,63
2224,94 I	0,1	30	25	6,62
2262,538 I	0,03	40	25	7,50
2288,986 I	0,1	20	10	6,63
2293,46 I	0,1	25	10	6,62
2306,50 I	0,1	—	—	7,66
2306,50 I	0,1	35	30	7,40
2311,469 I	0,003	150 R	50	5,36
2373,623 I	0,03	75	25	7,50
2383,63 I	0,03	75	20	7,48
2426,352 I	0,1	75	25	7,14
2445 515 I	0,01	75	30	6,12
2480,442 I	0,1	25	9	7,03
2510,529 I	0,1	50	20	5,98
2528,535 I, II	0,003	300 R	200	6,12; 15,93
2554,617 I	0,1	30	10	7,14
2574,113 I	0,03	30	40	6,85
2598,062 I	0,003	200	100	5,98; 5,82
2612,301 I	0,01	50	60	7,03
2652,606 I	0,01	50	75	6,95
2670,643 I	0,01	50	35	5,69
2682,762 I	0,03	50	35	6,90
2718,893 I	0,03	50	50	6,84
2727,21 I	0,1	30	50	6,83
2769,939 I	0,01	100	75	5,69
2851,112 I	0,03	50	45	6,63
2877,915 I	0,003	250 w	150	5,36
3029,807 I	0,01	100	200 wh	6,12
3232,499 I	0,01	150	250 wh	6,12
3267,502 I	0,01	150	150 Wh	5,82

Дуговой спектр сурьмы содержит небольшое число линий.

Определять сурьму в рудах следует по линиям 2598,06 I и 2877,91 I (табл. 95). Достаточно интенсивная линия сурьмы 2528,53 I практически не используется при анализе руд, так как совпадает с интенсивной линией кремния 2528,52 I.

Более слабые линии спектра сурьмы: 3029,81 I; 3232,50 I и 3267,50 I — могут быть использованы для подтверждения присутствия сурьмы в рудах. Следует иметь в виду, что линия сурьмы 3232,50 I находится рядом с линией лития 3232,65 I, а линия сурьмы 3267,50 I может быть принята за интенсивнюу линию ванадия 3267,70 II.

Таллий

Среднее содержание таллия (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-6}$, основные — $2 \cdot 10^{-5}$, средние $5 \cdot 10^{-5}$, кислые — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы $1 \cdot 10^{-4}$, песчаники — $2 \cdot 10^{-4}$.

Таллий является рассеянным элементом и редко образует собственные минералы. Из минералов таллия следует отметить крукезит ([Cu, Tl, Ag]$_2$Se), врбаит (Tl(As, Sb)$_3$S$_5$), лорандит (TlAsS$_2$) и гутчинсонит (сульфид таллия, меди, серебра, свинца и мышьяка).

Таллий встречается обычно в сульфидных рудах, содержащих цинковые обманки, галенит, пирит, киноварь, антимонит, реальгар, аурипигмент и другие сульфидные минералы. При переработке этих руд таллий концентрируется в пылях. Таллий встречается в силикатных породах и минералах, часто содержащих калий и рубидий.

Таллий в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге занимает место около висмута и свинца. 20 мг металлического таллия испаряется из отверстия угольного анода за 2,0—2,5 мин (рис. 328).

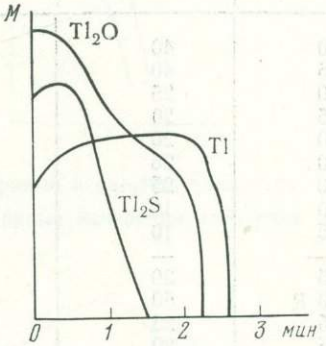


Рис. 328. Кривые испарения таллия, окиси таллия и сульфида таллия

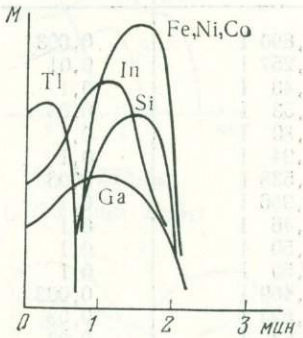


Рис. 329. Кривые испарения элементов. Окись железа и кремния с примесью таллия, индия, галлия, никеля и кобальта

Окись таллия, внесенная в количестве 20 мг в отверстие анода, испаряется, как и свободный таллий, за 2—2,5 мин. В первые 15—20 с после зажигания дуги окислы таллия полностью восстанавливаются до металла с образованием королька таллия. Таким образом, продолжительность испарения окиси таллия из отверстия электрода определяется летучестью не окислов, а образовавшегося из них металла; поступление в пламя дуги таллия в виде окисных соединений может происходить только в течение небольшого промежутка времени после включения тока.

Сульфид таллия (Tl$_2$S), внесенный в количестве 20 мг в отверстие анода, испаряется за 1,5—2 мин. В ряду летучести сульфидов в угольной дуге таллий занимает место возле висмута и цинка и предшествует индию, серебру и меди. Сульфид таллия в угольной дуге восстанавливается до металла, но значительно медленнее, чем его окислы. Так, после 15 с горения дуги в отверстии анода можно обнаружить присутствие черных корольков сульфида таллия с небольшими быстро окисляющимися с поверхности сферическими включениями металла диаметром 0,001—0,01 мм. Образовавшиеся капли металла не превышали двадцатой части объема королька. В процессе испарения сульфида таллия наблюдается постепенный рост капель металлического таллия до корольков, легко различимых невооруженным глазом.

При анализе сульфидных и окисных руд и минералов таллий обычно испаряется одновременно с наиболее летучими составными частями расплавов (см. рис. 252). Так, при введении в отверстие анода окислов железа с примесью окислов таллия и других элементов наблюдается испарение таллия из расплава в первые 30—40 с горения дуги; элементы, расположенные в конце ряда летучести окислов в угольной дуге, в главной массе испаряются после улетучивания таллия (рис. 329).

Таблица 96

Таллий — Tl

Потенциал однократной ионизации 6,11 эВ
Потенциал двукратной ионизации 20,42 эВ
Чувствительные линии: 2767,87 I
3519,24 I
3775,72 I
5350,46 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2207,00 I	0,3	30 R	3	6,20
2237,85 I	0,3	60 R	3	5,50
2315,98 I	0,1	60 R	—	5,31
2379,69 I	0,03	100 R	200 R	5,21
2552,53 I	0,03	80 R	1	5,82
2580,14 I	0,03	100 R	80 R	4,80
2585,59 I	0,1	30 R	2	5,76
2608,99 I	0,1	80 R	10	5,68
2609,77 I	0,3	30 R	—	5,68
2665,57 I	0,1	10 h	3	5,68
2709,23 I	0,03	400 R	200 R	5,49
2710,67 I	0,1	30 R	10	5,54
2767,87 I	0,003	400 R	300 R	4,44
2826,16 I	0,1	200 R	100 R	5,31
2918,32 I	0,03	400 R	200 R	5,18
2921,52 I	0,1	200 R	100 R	5,17
3229,75 I	0,03	2000	800	4,77
3519,24 I	0,001	2000 R	1000 R	4,49
3529,43 I	0,1	1000	800	4,48
3775,72 I	0,0003	3000	1000 R	3,28
5350,46 I	0,0003	5000 R	2000 R	3,28
6549,77 I	0,3	300	50 hl	5,14
6552,63 II	0,3	200	10	—

Наиболее интенсивная линия таллия 5350,46 I находится в видимой области спектра. В ультрафиолетовой области спектра угольной дуги 2470—3500 Å присутствуют интенсивные линии: 2767,87 I; 3519,24 I; 3775,72 I (табл. 96). Линия 3775,72 I расположена в области густого полосатого спектра угольных электродов.

Линия таллия 3519,24 I и расположенная рядом с ней линия 3529,43 I также попадают в область полосатого спектра угольных электродов, и открытие небольших количеств таллия по этим линиям представляет большие трудности. Использование линии таллия 3775,7 I для определения $1—3 \cdot 10^{-4}$% таллия возможно при добавлении K_2SO_4 к испаряемым пробам. В этом случае температура дуги снижается, и полосы, перекрывающие линии таллия, ослабляются. В ряде случаев предпочитают определять таллий по линиям 2767,87 I; 3229,75 I и 2918,32 I.

Присутствие малых количеств таллия в рудах может быть установлено при вдувании порошков руд в дугу.

Теллур

Среднее содержание теллура (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-7}$, основные — $1 \cdot 10^{-7}$, средние — $1 \cdot 10^{-7}$, кислые — $1 \cdot 10^{-7}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1 \cdot 10^{-6}$.

Теллур образует минерал тетрадимит (Bi_2Te_2S), присутствующий в сульфидных рудах вместе с парагенетически связанными с ним пири-

Таблица 97

Теллур — Te

Потенциал однократной ионизации 9,01 эВ
Потенциал двукратной ионизации 18,6 эВ
Чувствительные линии: 2142,75 I
2383,25 I
2385,76 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Разрядная трубка	
2142,75 I	0,003	600	—	5,78
2147,19 I	0,1	—	150	—
2159,79 I	0,3	100	—	—
2208,83 I	0,3	200	2	6,92
2255,48 I	0,1	—	10	—
2259,04 I	0,01	—	10	5,49
2265,55 I	0,1	—	10	—
2383,25 I ✓	0,003	500	300	5,78
2385,76 I; II ✓	0,001	600	300	5,78; —
2530,70 I	0,1	—	30	5,49
2769,67 I; II	0,1	—	30	5,78; —
3175,11 I	0,3	30	15	—

том, халькопиритом и висмутином. Реже встречаются петцит [$(Ag, Au)_2Te$], алтаит (PbTe) и гессит (Ag_2Te). Самородное золото нередко содержит теллур.

Теллур обладает температурой кипения 1360 К и в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге находится вблизи цинка, сурьмы и висмута.

Двуокись теллура (TeO_2) возгоняется при температуре $\sim$500 К и практически улетучивается из отверстия в угольном аноде в первые 10—15 с после зажигания дуги.

Теллур вместе с ртутью, мышьяком, кадмием и фосфором расположен в начале ряда летучести окислов в угольной дуге. Однако скорость его испарения из расплава в значительной степени зависит от летучести тех соединений, в виде которых он присутствует в руде.

Определить содержание теллура в руде можно по характерной паре линий 2385,76 I и 2383,25 I, обычно появляющихся при тысячных — сотых долях процента теллура в руде (табл. 97). Интенсивная линия теллура 2142,75 I попадает в малочувствительную область фотопластинок.

Титан

Среднее содержание титана (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $3 \cdot 10^{-2}$, основные — 0,9, средние — 0,8, кислые — 0,23; осадочные породы: глины, сланцы — 0,45, песчаники — 0,1, карбонаты — 0,04; почвы — $4{,}6 \cdot 10^{-1}$; поверхностные и подземные воды: океаническая — присутствует, подземная минерализованная — до $4{,}0 \cdot 10^{-4}$.

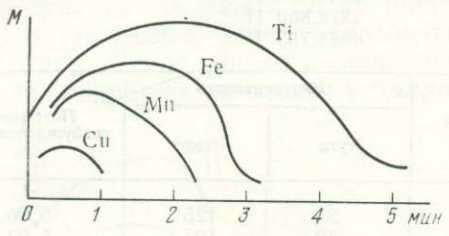
Малые содержания титана обнаруживаются почти во всех горных породах и минералах. Титан входит также в состав многих силикатов, и его среднее содержание в земной коре равно 0,45%.

Высокие содержания титана приурочены к минералам: рутилу (TiO_2), ильмениту ($FeTiO_3$), титаномагнетиту ($FeTiO_7$), а также сфену [$CaTi(SO_4)_2$]. Многие минералы титана накапливаются в россыпях.

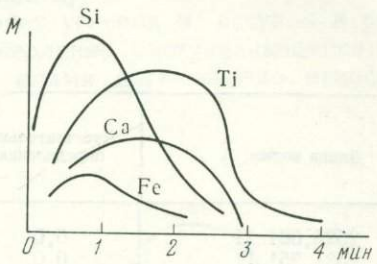
Скорость испарения металлического титана из отверстия угольного анода невелика. В ряду летучести свободных элементов в угольной дуге титан стоит возле хрома и ванадия. Титан взаимодействует с углеродом, образуя карбид титана TiC.

Природная двуокись титана (рутил TiO_2) довольно медленно испаряется из отверстия угольного анода и в ряду летучести окислов в угольной дуге находится возле ванадия и хрома. Окислы титана в угольной дуге постепенно восстанавливаются до титана, склонного к образованию карбидов, медленно испаряющихся с поверхности угольного электрода.

Положение титана в конце ряда летучести окислов в угольной дуге определяет его поведение при испарении из расплавов минералов и руд.



330

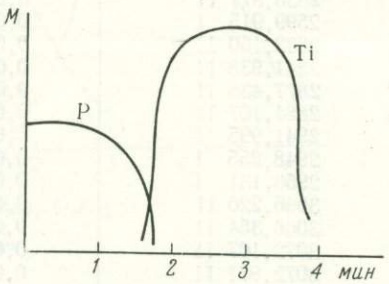


331

Рис. 330. Кривые испарения элементов. Ильменит ($FeTiO_3$)

Рис. 331. Кривые испарения элементов. Сфен ($CaTiSiO_5$)

Рис. 332. Кривые испарения элементов. Фосфат титана



332

В заметных количествах титан поступает из расплавов в пламя дуги обычно после испарения элементов, составляющих начало ряда летучести окислов в дуге. Бóльшая часть элементов, расположенных в середине этого ряда, поступает в пламя одновременно с титаном, который, однако, обладает способностью испаряться из расплава и после их улетучивания (рис. 330 и 331).

При испарении фосфата титана из отверстия угольного электрода титан поступает в пламя дуги после освобождения расплава от фосфора (рис. 332).

Дуговой спектр титана в ультрафиолетовой и видимой областях спектра содержит много линий, излучаемых нейтральными и ионизированными атомами. Среди них имеется ряд интенсивных линий, позволяющих определять сотые и тысячные доли процента титана в рудах (табл. 98).

Титан рекомендуется определять по его искровым линиям: 3078,64 II; 3088,02 II; 3234,52 II; 3349,41 II и 3361,21 II. В присутствии больших количеств меди определение титана по линиям 3088,02 II и 3349,41 II на спектрографах средней дисперсии ненадежно, так как при этом появляются линии меди 3088,13 I и 3349,29 I. Для определения небольших количеств титана могут быть использованы также излучаемые нейтральными атомами линии 3186,45 I; 3191,99 I и 3199,92 I.

При испарении руд, содержащих элементы с низкими потенциалами ионизации температура дуги снижается, что приводит к усилению линий титана, излучаемых нейтральными атомами, и к ослаблению линии, излучаемой ионизированными атомами.

Таблица 98

Титан — Ti

Потенциал однократной ионизации 6,83 эВ

Потенциал двукратной ионизации 13,6 эВ

Чувствительные линии: 3234,516 II
3236,573 II
3241,986 II
3349,406 II
3372,800 II
4981,733 I

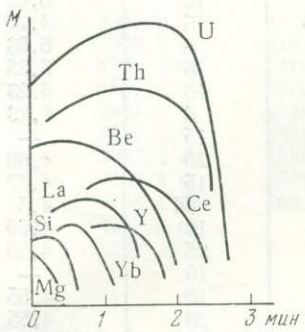
Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2525,601 II	0,01	35	125	5,06
2531,251 II	0,01	30	125	5,03
2534,621 II	0,01	25	80	5,01
2535,871 II	0,03	20	60	5,00
2599,915 I	0,03	70	10	4,76
2832,160 II	0,03	25	100	—
2841,938 II	0,03	40	125	4,97
2877,436 II	0,03	30	100	5,42
2884,107 II	0,03	35	125	5,42
2941,995 I	0,03	100	150	4,21
2948,255 I	0,03	100	30	4,22
2956,131 I	0,03	125	25	4,24
3066,220 II	0,003	25	18	4,05
3066,354 II	0,003	15	40	4,04
3072,107 II	0,003	25	125	4,07
3072,971 II	0,001	35	200r	4,04
3075,224 II	0,001	40	300R	4,04
3078,645 II	0,001	60	500R	4,06
3088,025 II	0,001	70	500R	4,07
3103,804 II	0,01	20	200	5,88
3105,084 II	0,03	12	100	5,21
3106,234 II	0,01	25	150	5,23
3168,521 II	0,001	70	300r	4,07
3234,516 II	0,0003	100	500r	3,88
3236,573 II	0,001	70	300r	3,86
3239,038 II	0,001	60	300R	3,84
3939,664 II	0,01	25	80	4,91
3241,986 II	0,001	60	300R	3,83
3349,035 II	0,001	125	800R	4,31
3349,406 II	0,001	100	400R	3,74
3361,213 II	0,001	100	600R	3,71
3361,263 I	0,001	80	50r	3,70
3372,800 II	0,001	80	400R	3,68
3383,761 II	0,001	70	300R	3,66
3387,837 II	0,01	60	125	3,68
3635,463 I	0,03	200	100	3,40
3642,675 I	0,03	300	125	3,42
3653,496 I	0,01	500	200	3,44
3685,195 II	0,003	150	700R	3,96
3729,815 I	0,03	500	150	3,32
3741,062 I	0,03	150	40	3,33
3752,860 I	0,01	200	80	3,35
3981,764 I	0,03	100	70	3,11
3989,763 I	0,03	150	100	3,12
3998,640 I	0,03	150	100	3,14
4981,733 I	0,1	300	125	3,33

Торий

Среднее содержание тория (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5 \cdot 10^{-4}$, основные — $3 \cdot 10^{-4}$, средние — $7 \cdot 10^{-4}$, кислые — $1{,}8 \cdot 10^{-3}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1{,}1 \cdot 10^{-3}$; почвы — $6 \cdot 10^{-4}$.

Торий медленно испаряется из отверстия угольного анода и вместе с молибденом, танталом и вольфрамом занимает место в конце ряда летучести свободных элементов в угольной дуге.

В жидком состоянии торий растворяет углерод и, вступая в реакцию с последним, может образовать медленно улетучивающийся карбид ThC_2. После расплавления тория пламя дуги обычно непосредственно опирается на пленку металла.



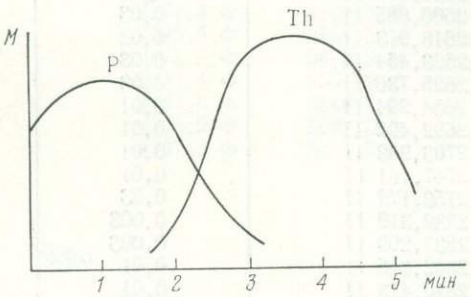


Рис. 333. Кривые испарения элементов. Торианит ($ThO_2 \cdot U_3O_8$)

Рис. 334. Кривые испарения элементов. Фосфат тория

Окись тория (ThO_2) является весьма тугоплавким веществом. Обычно кусочки окиси тория достаточной величины расплавляются с той стороны, которая непосредственно охвачена пламенем дуги. Поэтому окись тория образует на поверхности электрода белую оплавившуюся массу неправильной формы, которая испаряется главным образом в момент соприкосновения с пламенем дуги. Полное испарение 20 мг окиси тория с поверхности анода требует более 8 мин горения дуги (рис. 333).

В ряду летучести фосфатов торий расположен в конце ряда вместе с редкими землями и цирконием и поступает из расплава в пламя дуги после испарения фосфора (рис. 334).

При определении тория в минералах и рудах необходимо внимательно следить за полнотой испарения навески пробы, так как усиление линий тория часто наблюдается только в самом конце выгорания пробы. При последовательном фотографировании спектров горящей дуги особое внимание следует уделять расшифровке тех спектров, в которых усилены линии циркония, гафния, ниобия, тантала, элементов группы редких земель и других элементов, находящихся в конце ряда летучести окислов.

Спектр тория представлен большим числом слабых и малохарактерных линий, обычно появляющихся при его значительном содержании в рудах.

Интенсивными и характерными линиями тория являются следующие:

2684,29 II	2870,41 II
2692,42 II	3108,30 II
2832,32 II	3119,48 II
2837,30 II	3188,19
2842,81 II	

Таблица 99

Торий — Th

Потенциал однократной ионизации 6,2 эВ

Чувствительные линии: 2832,319 II
2837,299 II
4019,137 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2504,275	0,03	8	6	—
2565,597 II	0,01	10	15	5,06
2566,589 II	0,03	15s	10h	5,02
2589,063 II	0,03	20	10	5,02
2597,050 II	0,03	20	15	4,77
2600,885 II	0,03	15	4	5,53
2618,913 II	0,03	12	5	5,25
2623,454 II	0,03	10	10	5,23
2625,736 II	0,03	8	8	5,23
2684,294 II	0,01	15	15	—
2692,422 II	0,01	20	20	4,60
2703,962 II	0,01	15	15	4,77
2747,161 II	0,01	10d	5d	4,51
2752,172 II	0,03	15	12	4,69
2832,319 II	0,003	18	25	4,89
2837,299 II	0,003	5	10	—
2842,815 II	0,01	12	10	4,55
2870,413 II	0,01	18	20	4,55
2884,295 II	0,01	12	12	4,85
2885,045 II	0,01	12	15	—
2942,86 II	0,01	10	10	—
2988,23 II	0,01	15	20	4,69
3108,298 II	0,01	15	20	—
3119,484 II	0,01	15	15	4,49
3188,188 II	0,01	4d	4d	4,12
3291,743 II	—	10	12	4,53
3324,754 II	0,01	10	10	3,96
3325,132 II	0,01	10	15	4,24
3392,040 II	0,01	10	15	3,85
3741,190 II	0,1	80	80	3,50
4019,137 II	0,01	8	8	3,08
4391,114 II	0,03	50	40	3,38

Торий рекомендуется определять в первую очередь по линиям 2832,32 II и 2837,30 II Å (табл. 99); могут быть использованы также линии 2942,86 II и 2988,23 II.

Углерод

Потенциал однократной ионизации 11,26 эВ
Потенциал двукратной ионизации 24,38 эВ
Чувствительная линия 2478,573 I

Среднее содержание углерода (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-2}$, основные — $1 \cdot 10^{-2}$, средние — $2 \cdot 10^{-2}$, кислые — $3 \cdot 10^{-2}$; осадочные породы: глины, сланцы — 1,0, песчаники — 1,38, карбонаты — 11,35; почвы — 2,0; поверхностные и подземные воды: океаническая — $3{,}0 \cdot 10^{-3}$, речная — $1{,}2 \cdot 10^{-3}$—$1{,}0 \cdot 10^{-2}$, подземная минерализованная — до $1{,}6 \cdot 10^{-1}$.

Высокие содержания углерода приурочены к весьма распространенным осадочным горным породам, содержащим карбонаты кальция и магния — кальцит $CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, доломит $(Ca, Mg)CO_3$.

Углерод содержится также в распространенных, но более редко

встречающихся карбонатах железа (сидерит $FeCO_3$). Известны карбонаты стронция (стронцианит $SrCO_3$) и бария (витерит $BaCO_3$).

Углерод входит в состав редко встречающихся карбонатов других металлов (малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$; церуссит $PbCO_3$; смитсонит $ZnCO_3$).

Большие скопления углерода приурочены к различным типам ископаемых углей, а также нефтей, битумов и пр.

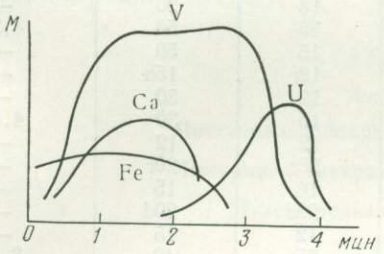
При испарении руд, горных пород и минералов в угольной дуге определение углерода не может быть произведено. При вдувании порошков веществ, содержащих углерод, в дуговой разряд, образованный между медными электродами, появляются линия углерода 2478,57 Å ($E=7{,}69$ эВ), а также наиболее интенсивные канты полос CN и C_2:

CN		C_2	
3583,9 Ф	4181,0 Ф	4365,2 Ф	5097,7 Ф
3585,9 Ф	4197,2 Ф	4371,4 Ф	5129,3 Ф
3590,4 Ф	4216,0 Ф	4382,5 Ф	5165,2 Ф
3854,7 Ф	4502,2 Ф	4678,6 Ф	5470,3 Ф
3861,9 Ф	4514,8 Ф	4684,4 Ф	5501,9 Ф
3871,4 Ф	4531,9 Ф	4697,6 Ф	5540,7 Ф
3883,4 Ф	4553,1 Ф	4715,2 Ф	5585,5 Ф
4152,4 Ф	4578,0 Ф	4737,1 Ф	5635,5 Ф
4158,1 Ф	4606,1 Ф		
4167,8 Ф			

Уран

Среднее содержание урана (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $3 \cdot 10^{-7}$, основные — $5 \cdot 10^{-5}$, средние — $1{,}8 \cdot 10^{-4}$, кислые — $3{,}5 \cdot 10^{-4}$; осадочные породы: глины, сланцы — $3{,}2 \cdot 10^{-4}$; почвы — $1 \cdot 10^{-4}$; океаническая вода — $9{,}0 \cdot 10^{-8}$.

В ряду летучести свободных элементов в угольной дуге уран занимает место после хрома и титана. Расплав урана, подобно большин-



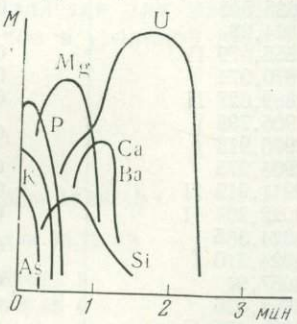


Рис. 335. Кривые испарения элементов. Тюямунит $[Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 2H_2O]$

Рис. 336. Кривые испарения элементов. Оттунит $[Ca(UO_2)_2PO_4 \cdot 8H_2O]$ с примесью фосфата калия, мышьяка и силиката магния

ству металлов, стоящих в конце ряда летучести свободных элементов в угольной дуге, обладает способностью вступать в реакцию с графитом, образуя малолетучие карбиды UC_2 и UC.

По нашим наблюдениям, испарение 20 мг окислов урана (U_3O_8) из отверстия угольного анода требует 4,5—5 мин. В ряду летучести окислов в угольной дуге уран находится около хрома, титана, скандия и молибдена. Окислы урана в процессе горения дуги восстанавливаются до металла.

При испарении минералов и руд в угольной дуге уран обычно улетучивается из отверстия анода после освобождения расплава от элементов, составляющих начало ряда летучести окислов. В присутствии

элементов, расположенных в середине ряда летучести окислов, уран поступает в пламя дуги одновременно с этими элементами и после их испарения из расплава.

Элементы, расположенные в конце ряда летучести окислов в угольной дуге (цирконий, гафний, тантал, ниобий, редкие земли, торий и др.), большей частью испаряются из расплавов минералов и руд одновременно с ураном (рис. 335 и 336).

Явление фракционированного испарения составных частей урановых минералов часто используется при определении в последних примесей элементов, улетучивающихся быстрее, чем уран. При последовательном фотографировании спектров пламени дуги усиление линий хорошо летучих элементов и ослабление густой сетки линий урана должно быть в тех спектрах, которые снимались в начале испарения руды.

Спектр урана резко отличается от спектра других элементов как по общему виду, так и по количеству линий. В дуговом спектре урана присутствует около 3000 слабых линий, которые при достаточно большом содержании элементов в рудах появляются почти одновременно.

Уран рекомендуется определять по наиболее интенсивным линиям 4090,13 II; 4241,67 II, а также по линиям 2865,68 II; 2870,98; 2941,92 II; 3022,1 и 3062,54 Å (табл. 100).

Таблица 100

Уран — U

Потенциал однократной ионизации ~6,2 эВ

Чувствительные линии: 4090,135 II
4241,669 II
4341,688 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2635,528	0,3	25	50	—
2824,28	0,1	25	30	—
2865,679 II	0,03	30	50	4,32
2870,974	0,3	18	20	—
2889,627 II	0,1	30	50	4,32
2906,798	0,3	15	50	—
2906,913		18r	15h	—
2908,275	0,3	12	30	—
2941,919 II	0,3	15	30	4,89
3022,207 II	0,1	12	12	—
3024,385	0,1	25r	20r	—
3024,510		18	15	—
3057,91	0,1	20d	20d	—
3062,536	0,1	12	15	—
4090,135 II	0,01	25	40	3,24
4241,669 II	0,01	40	50	3,49
4244,372 II	0,03	25	25	2,92
4341,688 II	0,01	50	50	2,89
4362,05 I	0,03	30	3	2,84
4362,262 II		15	18	2,84
4472,335 II	0,03	50	80	2,81
4543,632 II	0,03	50	80	2,84
5915,398 I	0,3	125	—	2,09

Фосфор

Среднее содержание фосфора (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1{,}7 \cdot 10^{-2}$, основные — $1{,}4 \cdot 10^{-1}$, средние — $1{,}6 \cdot 10^{-1}$, кислые — $7 \cdot 10^{-2}$; осадочные породы: глины, сланцы — $7{,}7 \cdot 10^{-2}$, песчаники — $3 \cdot 10^{-2}$, карбонаты — $2 \cdot 10^{-2}$; почвы — $8 \cdot 10^{-2}$; поверхностные и

подземные воды: океаническая — $6{,}0 \cdot 10^{-6}$, речная — $8{,}8 \cdot 10^{-7} - 6{,}5 \cdot 10^{-5}$, подземная минерализованная — до $3{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Свободный фосфор обладает низкой температурой кипения (553 К) и испаряется из отверстия угольного электрода в первые секунды после зажигания дуги.

Фосфорный ангидрит (P_2O_5) также обладает высокой летучестью и испаряется из отверстия угольного электрода в первые секунды после включения тока (рис. 337).

В ряду летучести свободных элементов и их окислов фосфор вместе с мышьяком и ртутью расположен в начале ряда. В противоположность свободному фосфору и его окислам фосфор из расплавов фосфатов испаряется сравнительно медленно, причем скорость и продолжительность испарения в значительной степени зависят от свойств окислов металлов, принимающих участие в образовании фосфатов. Если окислы металла обладают достаточно хорошей летучестью, то в спектре пламени дуги появляются одновременно линии металла и фосфора. Так, кривые испарения фосфора и металлов, расположенных в начале ряда летучести окислов в угольной дуге (кадмий, висмут, свинец и др.), накладываются друг на друга. При испарении фосфатов металлов, занимающих среднее положение в ряду летучести элементов, обычно наблюдается достаточно ясно выраженная картина фракционированного испарения металлов и фосфора из расплавов, и металл поступает в пламя дуги только после частичного испарения фосфора; в дальнейшем наблюдается одновременно улетучивание металла и фосфора.

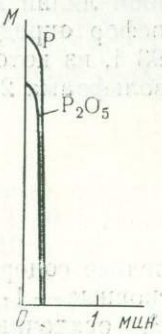


Рис. 337. Кривые испарения фосфора и пятиокиси фосфора

Раздельное поступление фосфора и металлов в пламя дуги из расплавов фосфатов особенно отчетливо проявляется для металлов, расположенных в конце ряда летучести окислов в угольной дуге (цирконий, торий, редкие земли).

Таблица 101

Фосфор — P

Потенциал однократной ионизации 10,48 эВ

Потенциал двукратной ионизации 19,72 эВ

Чувствительные линии: 2534,01 I
2535,65 I
2553,28 I
2554,93 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Разрядная трубка	
2135,466 I	0,3	12	20	7,22
2136,199 I	0,1	15	25	7,22
2149,108 I	0,1	15	25	7,18
2152,950 I	0,3	12	25	8,08
2154,081 I	0,1	15	25	8,08
2534,01 I	0,03	50	20	7,22
2535,65 I	0,01	100	30	7,22
2553,28 I	0,01	80	20	7,18
2554,93 I	0,03	60	20	7,18

При определении фосфора в минералах и рудах всегда необходимо помнить, что он поступает в пламя дуги в первые секунды после включения тока, причем продолжительность поступления зависит от состава испаряемого фосфата. Вдувание порошков руды часто приводит к усилению линий фосфора.

В спектре угольной дуги присутствует очень мало линий фосфора. Наиболее интенсивными из них являются следующие: 2534,01 I; 2535,65 I; 2553,228 I; 2554,93 I.

При определении фосфора по его наиболее интенсивным линиям 2535,65 I и 2553,28 I (табл. 101) следует помнить, что первая из них может перекрываться линией железа, а вторая расположена близко к слабой линии железа. В присутствии значительных количеств железа фосфор определяют также по более слабым линиям 2534,01 I и 2554,93 I, из которых последняя может быть ошибочно принята за линию вольфрама 2554,86 II.

Фтор

Потенциал однократной ионизации 17,42 эВ
Потенциал двукратной ионизации 34,98 эВ

Среднее содержание фтора (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $1 \cdot 10^{-2}$, основные — $3{,}7 \cdot 10^{-2}$, средние — $5 \cdot 10^{-2}$, кислые — $8 \cdot 10^{-2}$; осадочные породы: глины, сланцы — $5 \cdot 10^{-2}$, карбонаты — $2{,}5 \cdot 10^{-2}$; почвы — $2 \cdot 10^{-2}$; поверхностные и подземные воды: океаническая — $1{,}4 \cdot 10^{-4}$, речная — $2{,}0 \cdot 10^{-6}$—$6{,}0 \cdot 10^{-5}$, подземная минерализованная — до $1{,}0 \cdot 10^{-3}$.

При испарении руд в угольной дуге фтор определяют по появлению в видимой области спектра характерной зеленой полосы 5291,0, излучаемой молекулой CaF, имеющей оттенение в длинноволновой области спектра. Для образования этой молекулы к испаряемым порошкам руд добавляют соединения кальция, обычно $CaCO_3$. Полоса CaF 5291,0 появляется при содержании около 0,01% фтора в рудах.

Хлор

Потенциал однократной ионизации 13,01 эВ
Потенциал двукратной ионизации 23,80 эВ
Чувствительные линии: 1347,24 I
3827,6 II
4601,0 I
4794,5 II
4810,06 II
4819,46 II

Среднее содержание (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $5{,}3 \cdot 10^{-3}$, основные $5{,}3 \cdot 10^{-3}$, средние — $5{,}3 \cdot 10^{-3}$, кислые $2{,}4 \cdot 10^{-2}$; осадочные породы: глины, сланцы — $1{,}6 \cdot 10^{-2}$, карбонатные породы — $2 \cdot 10^{-2}$; почвы — $1 \cdot 10^{-2}$; океаническая и морская вода — 1,90, речная вода — $1{,}2 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-2}$, подземные минерализованные воды — до 16,0.

Температура угольной дуги, горящей на воздухе, недостаточна для возбуждения спектра хлора. Последний возникает при использовании горящей в атмосфере гелия более горячей дуги, в спектре которой обнаруживаются, например, линии хлора 4601,0 I (E=12,0 эВ) и 3827,6 (E=21,5 эВ) [299].

Одна из наиболее интенсивных линий хлора 1347,24 I находится в коротковолновой области спектра, получаемой с использованием вакуумных спектральных аппаратов.

Определение малых содержаний хлора совместно с бромом и иодом в порошках силикатных руд и минералов по линиям видимой и ультрафиолетовой областей спектра возможно при нагревании порошков в смеси с $K_2Cr_2O_7$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в кварцевых колбочках и возбуждении в низковольтном искровом разряде спектра выходящих из колбочки галогенов. Разряд образуется между снабженной отверстием угольной пробочкой, закрывающей колбу, и установленным над ней угольным электродом [89]. Линии хлора 4794,6 II (E = 16,0 эВ) и 4810,06 II (E = = 15,9 эВ) могут появляться в спектре искрового разряда при 0,0002% хлора в анализируемом веществе.

Линии хлора 4819,46 II и 4810,6 II с потенциалами возбуждения 15,9 эВ обычно появляется при 0,0005% хлора. Последняя линия может быть спутана с линием цинка 4810,5 I. Линия хлора 5457,0 II (E = = 16,0 эВ) появляется при 0,005% хлора в анализируемой пробе.

Хром

Среднее содержание хрома (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $2 \cdot 10^{-1}$, основные — $2 \cdot 10^{-2}$, средние — $5 \cdot 10^{-3}$, кислые — $2{,}5 \cdot 10^{-3}$; осадочные породы: глины, сланцы $1 \cdot 10^{-2}$, песчаники — $1{,}5 \cdot 10^{-2}$, карбонаты — $2 \cdot 10^{-4}$; почвы — $2 \cdot 10^{-2}$.

Повышенные (до нескольких процентов) содержания хрома наблюдаются в основных и ультраосновных горных породах типа перидотитов и дунитов. Десятые доли процента хрома иногда встречаются в пироксенах. Хром часто ассоциирует с железом и обычно обнаруживается в небольших количествах в железных рудах.

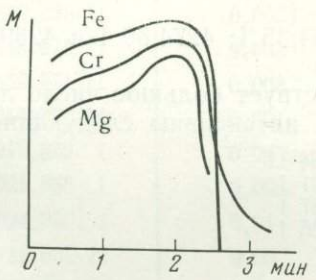


Рис. 338. Кривые испарения элементов. Хромит [$FeCr_2O_4$]

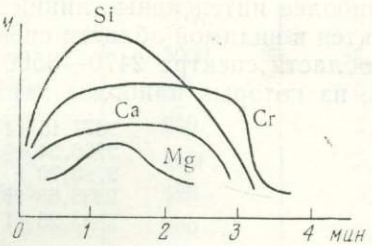


Рис. 339. Кривые испарения элементов. Уваровит [$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$]

Хром входит в состав минерала хромита ($FeCr_2O_4$), который служит источником получения хрома. Из более редких минералов хрома следует отметить волконскоит ($H_4Cr_2Si_2O_9$) и уваровит ($Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$).

Хром вместе с ванадием и титаном находится в середине ряда летучести свободных элементов после железа, кобальта и никеля.

Расплавленный хром обладает способностью растворять углерод и вступать с ним в реакцию, образуя малолетучие карбиды. Расплав хрома хорошо смачивает поверхность графита и вследствие этого не образует на поверхности угольных электродов металлических корольков. Навеска 20 мг металлического хрома полностью испаряется с поверхности угольного анода за 5,5—6 мин горения дуги.

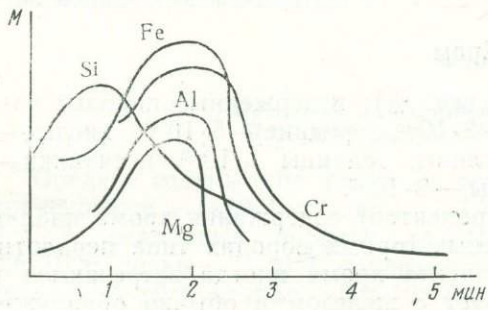
Окислы хрома при введении в угольную дугу, подобно окислам железа, постепенно восстанавливаются до свободного хрома. При испарении из отверстия анода 20 мг окиси хрома (Cr_2O_3) поступление хрома в пламя прекращается после 5,5—6,5 мин горения дуги. В ряду

летучести окислов в угольной дуге хром вместе с ванадием и титаном стоит перед ураном, скандием, молибденом и цирконием.

Из расплавов руд и минералов хром поступает в пламя дуги более или менее одновременно с металлами, расположенными в середине рядов летучести элементов и окислов (железо, кобальт, никель, ванадий, титан, кремний, алюминий и др.).

Молибден, вольфрам, тантал, ниобий, цирконий, гафний, торий, а также элементы группы редких земель испаряются из расплавов минералов как одновременно с хромом, так и после его улетучивания (рис. 338, 339 и 340).

В ряду летучести фосфатов хром расположен в конце ряда и поступает из расплава в пламя дуги после освобождения последнего от фосфора (рис. 341).



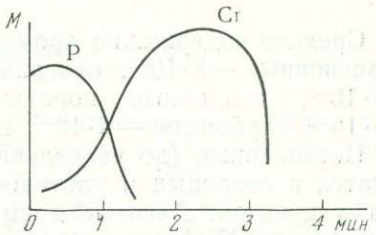


Рис. 340. Кривые испарения элементов. Волконскоит ($H_4Cr_2Si_2O_9$)

Рис. 341. Кривые испарения элементов. Фосфат хрома

Наиболее интенсивные линии хрома 4254,35 I; 4274,80 I и 4289,72 I находятся в видимой области спектра.

В области спектра 2470—3500 Å присутствует большое число линий хрома, из которых наиболее характерны и интенсивны следующие:

2677,15 II	2849,84 II
2766,54 II	3014,91 I
2780,70 I	3017,57 I
2835,63 II	3021,56 I
2843,25 II	

Небольшие содержания хрома следует определять по линии 2835,63 II, распложенной между двумя линиями железа. В присутствии вольфрама эта линия полностью перекрывается линией вольфрама 2835,64. Достаточно интенсивная линия хрома 2843,25 II перекрывается слабой линией железа и поэтому не может служить для определения хрома в железных рудах. Хром можно определить также по его несколько менее интенсивной линии 2849,84 II (табл. 102).

Цинк

Среднее содержание цинка (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $3 \cdot 10^{-3}$, основные — $1{,}3 \cdot 10^{-2}$, средние — $7{,}2 \cdot 10^{-3}$, кислые — $6 \cdot 10^{-3}$; осадочные породы: глины, сланцы — $8 \cdot 10^{-3}$, песчаники — $2 \cdot 10^{-3}$, карбонаты — $5 \cdot 10^{-3}$; почвы — $5 \cdot 10^{-3}$; поверхностные воды: океаническая — $1{,}0 \cdot 10^{-6}$, речная — $1{,}2 \cdot 10^{-3}$.

Цинк обладает сравнительно низкой температурой кипения (1180 К) и в ряду летучести свободных элементов в угольной дуге занимает место в начале ряда, возле кадмия, теллура и сурьмы. Испарение 20 мг металлического цинка из отверстия угольного анода обычно заканчивается через 30—40 с.

Таблица 102

Хром — Cr

Потенциал однократной ионизации 6,76 эВ

Потенциал двукратной ионизации 16,5 эВ

Чувствительные линии: 4254,346 I
4274,803 I
4289,721 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2504,306 I	0,1	150r	3	5,96
2519,515 I	0,1	150r	6	5,95
2666,021 II	0,003	10	8	6,15
2677,159 II	0,001	35	300r	6,18
2678,792 II	0,001	10	80	6,12
2687,090 II	0,003	30	60	6,12
2691,041 II	0,003	35	125	6,16; 8,37
2731,91 I	0,03	300	30	5,48
2757,723 II	0,003	35	150	5,48
2762,593 II	0,001	40	100	6,02
2766,540 II	0,001	40	300r	6,03
2769,915 I	0,1	400r	40	5,48
2835,633 II	0,0003	100	400r	5,93
2843,252 II	0,0003	125	400r	5,90
2849,838 II	0,0003	80	150r	5,86
2855,676 II	0,003	60	200Wr	5,84
2862,571 II	0,003	80	300R	5,86
3014,76 II	0,001	300r	100	5,08
3017,569 I	0,003	300r	200	5,11
3021,558 I	0,003	300r	200r	5,13
3024,350 I	0,01	300r	125	5,08
3118,652 II	0,03	35	200	6,40
3120,371 II	0,01	40	150	6,41
3124,978 II	0,01	20	125	6,42
3132,058 II	0,01	25	125	6,44
3197,079 II	0,03	35	30h	6,42
3209,183 II	0,03	40	125	6,41
3368,054 II	0,03	35	125	6,16
3578,687 I	0,001	500R	400r	3,46
3593,488 I	0,001	500R	400R	3,44
3605,333 I	0,003	500R	400R	3,43
4254,346 I	0,0003	5000R	1000R	2,91
4274,803 I	0,0003	4000R	800R	2,90
4289,721 I	0,001	3000R	800r	2,89
5204,518 I	0,01	400R	100	3,32
5206,039 I	0,01	500R	200	3,32
5208,436 I	0,01	500R	100	3,32

Окись цинка испаряется медленнее, чем металлический цинк. Исследование окиси цинка, извлеченной из отверстия угольного электрода после 30 с горения дуги, как и следовало ожидать, не показало изменений ее состава, так как значительно более летучий свободный цинк сейчас же после образования испаряется из отверстия электрода.

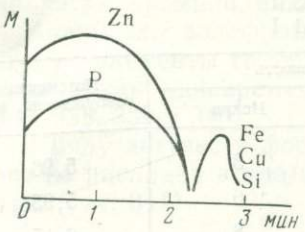
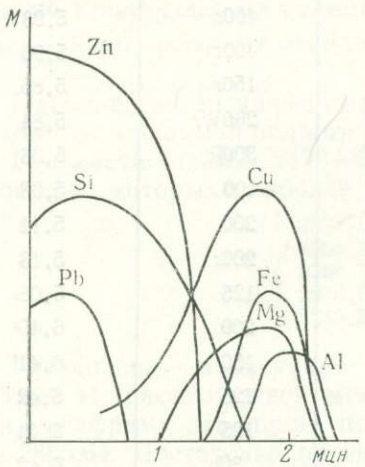


Рис. 342. Кривые испарения элементов. Фосфат цинка

Сульфид цинка (цинковая обманка ZnS) в количестве 20 мг полностью возгоняется из отверстия анода угольной дуги без образования расплава в течение — 1—1,5 мин.

Цинк вместе с кадмием, висмутом и оловом расположен в начале ряда летучести фосфатов. Из расплава фосфата цинка оба элемента поступают в пламя дуги одновременно (рис. 342).

При испарении из отверстия угольного анода богатых цинком руд всегда наблюдается отчетливая картина последовательного улетучивания составных частей руды (рис. 343 и 344). Из цинковой обманки в первую очередь одновременно с цинком в пламя поступают свинец, мышьяк, кадмий, ртуть, сурьма, висмут, олово и германий. Менее летучие примеси сульфидов серебра, меди, марганца и особенно железа, кобальта и никеля, а также соединений алюминия и магния испаряются частично вместе с сульфидом цинка, частично после его улетучивания. Бóльшая часть кремния, содержащаяся в сульфиде цинка, поступает в пламя дуги одновременно с цинком.



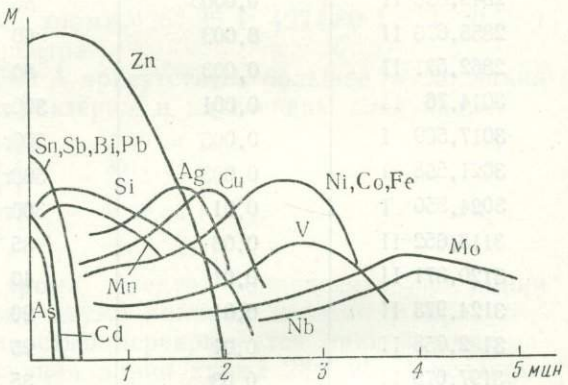


Рис. 343. Кривые испарения элементов. Сфалерит (ZnS) с примесью галенита (PbS), халькопирита ($CuFeS_2$) и силикатной руды

Рис. 344. Кривые испарения элементов. Сульфид цинка (ZnS) с примесью кварца и сульфидов других элементов

При испарении из отверстия в угольной дуге карбонатных цинковых руд, а также окисных соединений цинка в пламя дуги вместе с цинком поступают преимущественно элементы, составляющие начало ряда летучести окислов в угольной дуге. Железо, никель, кобальт, марганец и кремний поступают в пламя дуги после освобождения руды от цинка (рис. 345).

При испарении в угольной дуге руд с небольшим содержанием цинка необходимо помнить, что цинк поступает из расплава в пламя всегда в начале испарения руд вместе с их наиболее летучими составными частями.

Таблица 103

Цинк — Zn

Потенциал однократной ионизации 9,39 эВ
Потенциал двукратной ионизации 17,96 эВ
Чувствительные линии: 2138,56 I
3302,588 I
3302,941 I
3345,020 I
4810,534 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2138,56 I	0,003	800R	500	5,80
2491,48 I	0,1	100	50	9,00
2515,807 I	0,1	150W	20	9,00
2568,08 II	0,3	50h	10	16,85
2569,871 I	0,1	100h	5	8,83
2582,440 I	0,03	100	—	8,83
2582,487 I	0,03	300	40	8,83
2608,558 I	0,01	200	50	8,83
2608,640 I	0,01	300	100	8,83
2670,530 I	1	200	4	8,64
2684,161 I	0,3	300	6	8,64
2712,488 I	0,3	300	8	8,64
2756,452 I	0,03	200	100	8,50
2770,865 I	0,01	300	25	8,50
2770,984 I	0,01	300	150	8,50
2800,869 I	0,01	400	300	8,50
3018,352 I	0,03	125	40	8,11
3035,781 I	0,03	200	100	8,11
3072,062 I	0,01	200	125	8,11
3075,901 I	0,003	150	50	4,03
3282,333 I	0,003	500R	300	7,78
3302,588 I	0,001	800	300	7,78
3302,941 I	0,001	700R	300R	7,78
3345,020 I	0,001	800	300	7,78
3345,572 I	0,003	500	100	7,78
3345,934 I	0,1	150	50	7,78
4680,138 I	0,03	300w	200h	6,66
4722,159 I	0,003	400w	300h	6,66
4810,534 I	0,003	400w	300h	6,66
6362,347 I	0,1	1000Wh	500	7,74

Вдувание порошков руд в дугу при определении небольших количеств цинка в малолетучих порошках минералов и руд часто обеспечи-

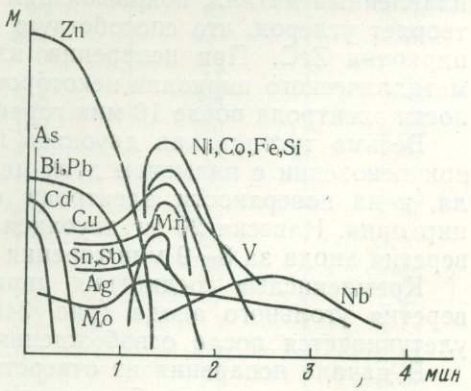


Рис. 345. Кривые испарения элементов. Окись цинка с примесью окислов других элементов

вает значительное повышение чувствительности спектрального определения цинка.

Цинк принадлежит к числу элементов, обладающих простым спектром.

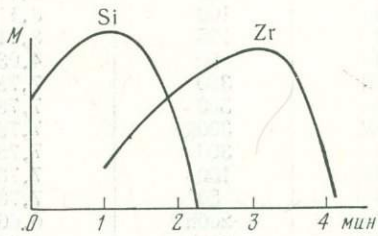
Содержание цинка в рудах следует определять в первую очередь по группе из трех линий: 3345,02 I; 3345,57 I и 3345,93 I, из которых первая наиболее интенсивна (табл. 103). Присутствие цинка в рудах можно определить также по паре линий 3302,59 I и 3302,94 I, которые могут быть приняты за линии натрия 3302,99 I и 3302,32 I. Достаточно интенсивной и характерной линией цинка 3282,33 I при анализе медных руд можно пользоваться с осторожностью, так как в спектре появляется линия меди 3282,72 I.

Интенсивная линия цинка 2138,56 I попадает в область спектра, для фотографирования которой требуются чувствительные к этой области спектра фотопластинки.

Цирконий

Среднее содержание циркония (в вес. %): изверженные породы: ультраосновные — $3 \cdot 10^{-3}$, основные — $1 \cdot 10^{-2}$, средние — $2{,}6 \cdot 10^{-2}$, кислые — $2 \cdot 10^{-2}$; осадочные породы: глины, сланцы — $2 \cdot 10^{-2}$; почвы — $3 \cdot 10^{-2}$.

Цирконий принадлежит к малолетучим металлам, занимающим место в конце ряда летучести элементов в угольной дуге. Цирконий за-



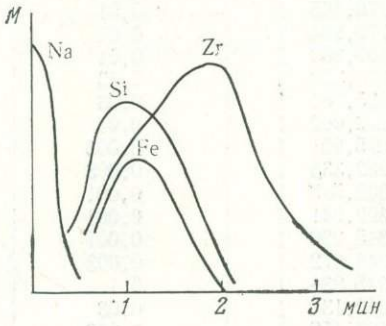


Рис. 346. Кривые испарения элементов. Циркон ($ZrSiO_4$)

Рис. 347. Кривые испарения элементов. Эвдиалит [$Na_4Fe_2ZrSi_6O_{17}(OHCl)$]

метно испаряется после соприкосновения его с пламенем дуги. Расплавленный металл, покрывающий поверхность электрода, хорошо растворяет углерод, что способствует образованию малолетучих карбидов циркония ZrC. При испарении из отверстия угольного анода 20 мг металлического циркония некоторое количество его остается на поверхности электрода после 10 мин горения дуги.

Весьма тугоплавкая двуокись циркония (бадделеит ZrO_2) при соприкосновении с пламенем дуги медленно восстанавливается до металла, и на поверхности электрода образуется расплав металлического циркония. Навеска 20 мг двуокиси циркония обычно испаряется из отверстия анода за 8—9 мин горения дуги.

Кремнекислые соединения циркония медленно испаряются из отверстия угольного анода (рис. 346 и 347). Главная масса циркония улетучивается после освобождения расплава силиката от кремния.

В начале испарения из отверстия угольного анода фосфата циркония в пламя поступает исключительно фосфор. Цирконий интенсивно поступает в пламя дуги лишь после удаления из расплава большей части фосфора (рис. 348).

Таблица 104

Цирконий — Zr

Потенциал однократной ионизации 6,84 эВ
Потенциал двукратной ионизации 13,13 эВ
Чувствительные линии: 2571,391 II
3279,265 II
3391,975 II
3438,232 II

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2291,113 II	0,3	80	15	7,08; 5,94
2294,045 II	0,1	50	10	7,17
2295,480 II	0,3	40	8	—
2317,248 II	0,1	20	10	7,01
2330,36 II	0,1	20	15	7,07
2357,436 II	0,1	8	20	7,01; 6,92
2449,849 II	0,01	50	20	5,59
2457,435 II	0,01	20	20	5,60
2532,460 II	0,01	30	20	4,99
2542,103 II	0,003	100	50	4,91
2550,744 II	0,003	100	50	4,86
2567,638 II	0,001	100	100	4,83
2568,873 II	0,0003	100	200	4,99
2571,391 II	0,0003	300 R	400 R	4,91
2588,946	0,01	15	—	—
2639,086 II	0,003	20	15	—
2678,632 II	0,001	80	100	4,79
2700,131 II	0,003	50	50	4,68
2722,610 II	0,003	50	50	4,72
2734,855 II	0,003	40	40	4,57
2742,557 II	0,01	15	25	4,52
2745,855 II	0,003	25	25	4,61
2752,206 II	0,003	40	40	4,54
2758,813 II	0,01	30	30	4,49
2810,914 II	0,01	10	7	—
2818,739 II	0,01	15	15	5,36
2844,579 II	0,003	50	50	5,36
2869,811 II	0,01	30	30	5,32
3003,736 II	0,01	15	15	4,68
3138,678 II	0,003	10	12	4,05
3165,974 II	0,003	10	12	4,08
3166,256 II	0,003	5	5	—
3182,858 II	0,003	12	18	4,45
3272,222 II	0,01	15	10	3,79
3273,047 II	0,001	50	80	3,95
3279,265 II	0,001	50	50	3,88
3284,713 II	0,003	25	30	3,78
3391,975 II	0,0003	300	400	3,88
3402,873 II	0,3	10	10	—
3403,684 II	0,1	15	15	4,64
3438,230 II	0,003	250	200	3,69
3496,210 II	0,003	100	100	3,58
3601,193 I	0,01	400	15	3,59
3674,718 II	0,03	100	40	3,69
3697,458 II	0,03	20	20	3,83
3958,218 II	0,01	500	150	3,65
3991,131 II	0,03	100	60	3,87
3998,968 II	0,03	30	30	3,65
4239,314 I	0,1	100	5	3,61
4240,339 I	0,1	100	1	3,52
4241,202 I	0,1	100	2	3,54
4241,687 I	0,1	100	2	3,57
4687,803 I	0,03	125	—	3,37
4772,312 I	0,1	100	—	3,22
4815,629 I	0,1	40	—	3,17

Дуговой спектр циркония состоит из большого числа линий. Аналитическими линиями являются следующие:

2567,64 II	3391,97 II
2568,87 II	3438,23 II
2571,39 II	3496,21 II
2678,63 II	

Цирконий сравнительно легко определить по весьма характерной группе линий 2567,64 II; 2568,87 II и 2571,39 II (табл. 104). Однако следует помнить, что наиболее интенсивная линия циркония 2571,39 II расположена вблизи линий вольфрама 2571,45 II и ниобия 2571,33, а линия циркония 2568,87 II совпадает с очень слабой линией железа 2568,88 II. Для определения циркония можно рекомендовать характерную группу из трех линий: 3391,97 II; 3438,23 II и 3496,21 II, расположенную в менее удобной для наблюдения области спектра угольной дуги.

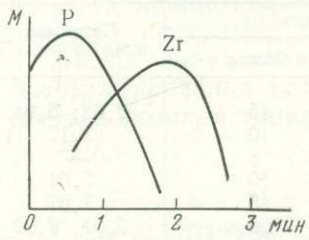


Рис. 348. Кривые испарения элементов. Фосфат циркония

Угольные электроды, применяемые при спектральном анализе руд, должны быть предварительно проверены на отсутствие в них циркония, так как этот элемент трудно удалить из угольных стержней при их термической очистке.

Щелочноземельные металлы

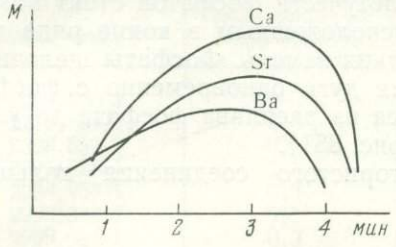
(барий, кальций, стронций)

Среднее содержание щелочноземельных металлов (в вес. %):

	Кальций	Стронций	Барий
Изверженные породы			
Ультраосновные	0,7	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Основные	6,72	$4{,}4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Средние	4,65	$8 \cdot 10^{-2}$	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$
Кислые	1,58	$3 \cdot 10^{-2}$	$8{,}3 \cdot 10^{-2}$
Осадочные породы			
Глины, сланцы	2,53	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
Песчаники	3,95	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
Карбонаты	30,45	$6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Почвы	1,37	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Поверхностные и подземные воды			
Океаническая	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	
Речная	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$		
Подземная минерализованная	До 0,2	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$

Окись кальция (CaO), как и окислы стронция (SrO) и бария (BaO), принадлежит к числу тугоплавких и довольно медленно испаряемых в угольной дуге веществ, способных к образованию карбидов (CaC_2, SrC_2). Помещенные в отверстие угольного анода окислы щелочноземельных металлов обычно плавятся и заметно испаряются после

сгорания концов электродов и появления окислов на поверхности угля. Пламя дуги в большинстве случаев перемещается вокруг кусочка окисла, сплавившегося в бесформенную массу, последовательно касаясь всех его сторон и этим вызывая его местное расплавление и улетучивание. Образования свободных металлов в угольной дуге из окислов кальция, стронция и бария не наблюдается, так как щелочноземельные металлы, обладая более низкой температурой кипения, чем их окислы,



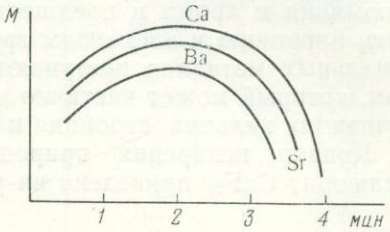
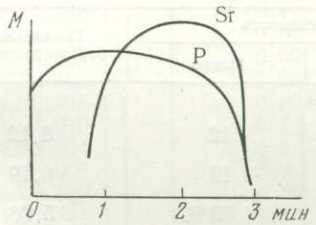


Рис. 349. Кривые испарения элементов. Смесь кальцита ($CaCO_3$), витерита ($BaCO_3$) и стронцианита ($SrCO_3$)

Рис. 350. Кривые испарения элементов. Смесь гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), барита ($BaSO_4$) и целестина ($SrSO_4$)

быстро улетучиваются с поверхности угольного электрода. Испарение кусочка окислов щелочноземельных металлов весом 20 мг происходит в течение 3,5—4 мин горения дуги, причем окись бария испаряется несколько быстрее, а окись кальция медленнее, чем окись стронция.

В ряду летучести окислов в угольной дуге щелочноземельные металлы расположены в середине, приближаясь по скорости испарения



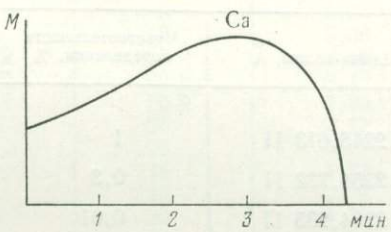


Рис. 351. Кривые испарения элементов. Фосфат стронция

Рис. 352. Кривые испарения элементов. Флюорит (CaF_2)

и железу, кобальту, никелю, а также кремнию и алюминию. Различие в скорости испарения окислов щелочноземельных металлов недостаточно велико для раздельного испарения совместно присутствующих в расплаве окислов кальция, стронция и бария.

При испарении окисных и силикатных руд щелочноземельные металлы поступают в пламя дуги обычно после испарения хорошо летучих составных частей руд одновременно с металлами, расположенными в центре ряда летучести окислов в угольной дуге. Элементы, находящиеся в конце ряда летучести окислов в угольной дуге, поступают в пламя дуги либо одновременно со щелочноземельными металлами, либо после испарения их из угольной дуги. Кривые испарения щелочноземельных элементов из расплавов разнообразных по составу руд можно найти на рисунках в других разделах книги.

Практически при испарении смесей карбонатов или сульфатов щелочноземельных металлов (рис. 349 и 350) кальций, стронций и барий поступают в пламя дуги одновременно. Карбонаты щелочноземельных

металлов под влиянием высокой температуры дуги постепенно теряют двуокись углерода и превращаются в окислы. Образование окислов из карбонатов щелочноземельных металлов происходит за 20—30 с горения дуги.

Сульфаты щелочноземельных металлов в процессе горения дуги частично восстанавливаются до сульфидов, частично превращаются в окислы.

Кальций, стронций и барий в ряду летучести фосфатов стоят возле алюминия и хрома и предшествуют расположенным в конце ряда торию, цирконию и элементам группы редких земель. Фосфаты щелочноземельных металлов поступают в пламя дуги одновременно с фосфором, который может частично испаряться из расплава фосфата до улетучивания кальция, стронция и бария (рис. 351).

Кривая испарения природного фтористого соединения кальция (флюорит CaF_2) приведена на рис. 352.

Барий

Спектр бария представлен небольшим числом линий, боле интенсивные из которых расположены в видимой области спектра.

Таблица 105

Барий — Ba
Потенциал однократной ионизации 5,21 эВ
Потенциал двукратной ионизации 10,00 эВ
Чувствительные линии: 4554,042 II
4934,086 II
5535,551 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения эВ
		Дуга	Искра	
2245,613 II	1	12	12	6,12
2254,732 II	0,3	10	10	6,19
2304,235 II	0,01	60 R	80 R	5,98
2335,269 II	0,003	60 R	100 R	6,00
2347,577 II	0,03	30	40	5,98
2634,783 II	0,1	30	50	7,41
2771,358 II	0,3	12	8	7,19
3071,591 I	0,3	100 R	50 R	4,04
3501,116 I	0,1	1000	20	3,54
4554,042 II	0,0003	1000 R	200	2,72
4899,971 II	0,3	30 h	200	5,25
4934,086 II	0,001	400 h	400 h	2,51
5535,551 I	0,003	1000 R	200 R	2,24
5853,679 II	0,01	300	100 h	2,72
6141,716 II	0,003	2000 wh	2000 wh	2,72
6496,901 II	0,01	800 r	300 wh	2,51

Таблица 106

Кальций — Ca

Потенциал однократной ионизации 6,11 эВ
Потенциал двукратной ионизации 11,87 эВ
Чувствительные линии: 3933,666 II
3968,468 II
4226,728 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2200,720 I	3	20	—	5,64
2275,451 I	1	40	5	5,45
2398,559 I	0,3	100 R	20	5,18
2721,645 I	1	20	2	4,55
2994,958 I	0,3	25	3	6,01
2997,314 I	0,3	25	5	6,02
2999,641 I	0,3	20	10	6,01
3000,863 I	0,3	20	6	6,01
3006,858 I	0,1	25	5	6,02
3009,205 I	0,3	20	5	6,01
3158,868 II	0,01	100	300 w	7,05
3179,332 II	0,01	100	400 w	7,05
3181,275 II	0,1	8	15	7,05
3215,129 I	3	20	4 w	5,74
3225,896 I	1	80	10	5,74
3274,661 I	1	20	—	5,67
3286,067 I	0,3	30	2	5,67
3344,513 I	1	100	7	5,58
3350,209 I	1	100	10	5,58
3361,918 I	1	125	10	5,58
3474,763 I	1	40	5	5,45
3487,598 I	1	100	2	5,45
3624,111 I	0,3	150	15	5,30
3630,748 I	0,1	150	9	5,30
3644,410 I	0,03	200	15	5,30
3933,666 II	0,001	600 R	600 R	3,15
3968,468 II	0,001	500 R	500 R	3,12
4226,728 I	0,001	500 R	50 R	2,93
4283,010 I	0,1	40	20	4,78
4289,364 I	0,1	35	20	4,77
4298,986 I	0,3	30	18	4,77
4302,527 I	0,03	50	25	4,78
4307,741 I	0,1	45	20	4,76
4318,652 I	0,1	60	20	4,77
4355,096 I	0,3	50	—	5,55
4425,441 I	0,3	100	20	4,68
4434,960 I	0,1	150	25	4,68
4435,688 I	0,1	100	15	4,68
4454,781 I	0,1	200	5hl	4,68
4455,887 I	0,1	100	75	4,68
4578,558 I	0,3	80	5	5,23
4581,402 I	0,1	100	10	5,23
4585,871 I	0,1	125	10	5,23
4878,132 I	0,3	100	10	5,25
5041,625 I	0,3	30	—	5,17
5261,704 I	0,3	20	6	4,88
5262,248 I	0,3	20	8	4,88
5264,240 I	0,3	15	8	4,88
5265,562 I	0,3	20	10	4,88
5270,276 I	0,3	20	10	4,88
5349,474 I	0,3	12	12	5,02
5857,456 I	0,3	40	30	5,05
6122,218 I	0,3	100	100	3,91
6162,172 I	0,3	40	45	3,91
6169,052 I	0,3	25	15	4,53
6169,556 I	0,3	40	20	4,54
6439,073 I	1	150	50	4,45
6462,566 I	1	125	50	4,44
6493,780 I	1	80	30	4,43

Малые концентрации бария рекомендуется определять по наиболее интенсивным линиям спектра 4934,09 II и 5535,55 I, расположенным в видимой области спектра руды (табл. 105). В некоторых случаях присутствие бария в руде может быть подтверждено интенсивной линией 4554,04 II, находящейся в области полосатого спектра угольных электродов.

В ультрафиолетовой области спектра барий следует в первую очередь определять по линии 3071,59 I.

Для определения бария используют интенсивную линию 2335,27 II, а также менее интенсивные линии 2634,78 II, 2647,29 II и 2771,36 II, из которых линия 2647,29 II расположена рядом с линией гафния 2647,3 II. Линия бария 3501,12 I попадает в область полосатого спектра угольных электродов и редко может быть использована для открытия бария в рудах.

Кальций

В спектре кальция присутствует небольшое число линий. Тысячные доли процента элемента в рудах легко могут быть определены при фотографировании видимой области спектра руды по весьма интенсивным линиям кальция 4226,73 I; 3933,67 II и 3968,47 II, из которых последние две частично перекрываются полосатым спектром циана.

При фотографировании ультрафиолетовой области спектра кальций рекомендуется определять также по линиям 3158,87 II; 3179,33 II и 3181,27 II (табл. 106).

При определении кальция в рудах следует помнить, что присутствие его в пыли воздуха часто является причиной появления слабых линий кальция в спектре чистых угольных электродов.

Стронций

В спектре угольной дуги присутствует небольшое количество линий стронция. Весьма интенсивные линии стронция 4607,33 I; 4215,52 II и 4077,71 II находятся в видимой области спектра и могут быть использованы для определения тысячных и десятитысячных долей процента стронция в рудах (табл. 107).

Таблица 107

Стронций — Sr

Потенциал однократной ионизации 5,69 эВ
Потенциал двукратной ионизации 11,03 эВ
Чувствительные линии 4077,714 II
4215,524 II
4607,331 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2152,84 II	0,1	15	15	7,56
2165,96 II	0,1	25R	15	7,56
2322,355 II	0,1	8	5	8,37
2428,095 I	0,1	10h	—	5,10
2471,597 II	0,1	8	5	8,05
2569,469 I	0,1	25R	5	4,82
2931,830 I	0,1	30	8	4,23
3301,734 I	0,1	100	10	5,53
3307,534 I	0,1	200	10s	5,54
3329,988 I	0,1	100	10	5,52
3351,246 I	0,03	300	15	5,54
3366,333 I	0,1	100	10	5,53
3380,711 II	0,01	150	200	6,61
3464,457 II	0,01	200	200	6,64

Продолжение табл. 107

Длина волны Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения эВ
		Дуга	Искра	
3474,887 II	0,1	80	50	6,64
4077,714 II	0,001	400r	500w	3,04
4215,524 II	0,001	300r	400w	2,94
4305,447 II	0,01	40	—	5,91
4319,12 I	0,1	50	20	5,13
4337,89 I	0,1	150	50	5,13
4607,331 I	0,0003	1000R	50R	2,69
4722,278 I	0,1	30	—	4,42
4741,922 I	0,1	30	—	4,39
4811,881 I	0,1	40	—	4,42
4832,075 I	0,1	200	8	4,34
4872,493 I	0,1	25	—	4,34
4876,325 I	0,1	200	60	4,39
4962,253 I	0,1	40	—	4,35
5256,903 I	0,1	90	25	4,63
5480,84 I	0,1	100h	30	4,53
6408,473 I	0,1	50	20	4,21

Определению малых концентраций стронция в рудах по линии 4077,71 II нередко мешают полосы циана.

В ультрафиолетовой области спектра используются значительно слабые линии 3464,46 II и 3380,71 II. При этом следует помнить, что последняя расположена в области спектра, обладающего темным фоном.

Щелочные металлы

(калий, натрий, литий, рубидий, цезий)

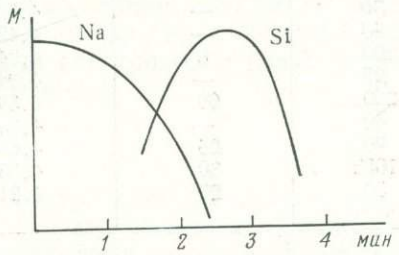
Среднее содержание щелочных элементов (в вес. %):

	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий
Изверженные породы					
Ультраосновные	$5\cdot10^{-5}$	$5{,}7\cdot10^{-1}$	$3\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
Основные	$1{,}5\cdot10^{-3}$	1,94	$8{,}3\cdot10^{-1}$	$4{,}5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4}$
Средние	$2\cdot10^{-3}$	3,0	2,3	$1\cdot10^{-2}$	—
Кислые	$4\cdot10^{-3}$	2,77	3,34	$2\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-4}$
Осадочные породы					
Глины, сланцы	$6\cdot10^{-3}$	0,66	2,28	$2\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$
Песчаники	$1{,}7\cdot10^{-3}$	0,33	1,1	$2{,}7\cdot10^{-2}$	—
Карбонаты	$2{,}6\cdot10^{-3}$	0,04	0,27	—	—
Почвы	$3\cdot10^{-3}$	0,63	1,36	$1\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-4}$
Поверхностные и подземные воды					
Океаническая	$1{,}0\cdot10^{-5}$	1,06	$3{,}8\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-5}$	$2{,}0\cdot10^{-7}$
Речная	$3{,}2\cdot10^{-6}$ — $1{,}0\cdot10^{-5}$	$7{,}0\cdot10^{-5}$ — $2{,}3\cdot10^{-2}$	$3{,}8\cdot10^{-6}$ — $3{,}4\cdot10^{-3}$	—	—
Подземная минерализованная	До $1{,}0\cdot10^{-3}$	До 10,0	До 0,1	—	—

При испарении из отверстия угольного электрода силикатов щелочные металлы поступают в пламя дуги одновременно с наиболее летучими составными частями руд (рис. 353). После освобождения сили-

ката от щелочных металлов температура расплава повышается, и в пламя дуги начинают поступать элементы, расположенные в центре ряда летучести окислов в угольной дуге (медь, марганец, железо, кобальт, никель, кремний и др.). Скорость испарения этих элементов достигает максимальной величины после полного удаления щелочных металлов из руды (см. рис. 274).

В противоположность испарению силикатов испарение фосфатов щелочных металлов не сопровождается явно выраженным явлением фракционированного испарения элементов, и щелочные металлы поступают в пламя дуги одновременно с фосфором (рис. 354).



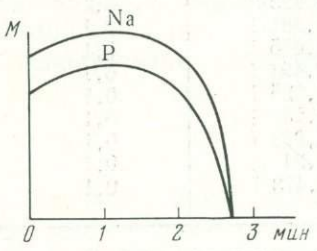


Рис. 353. Кривые испарения элементов. Силикат натрия

Рис. 354. Кривые испарения элементов. Фосфат натрия

По сравнению с хлоридами щелочноземельных металлов и магния хлориды щелочных металлов обладают более высокой летучестью. Хлорид лития испаряется немного быстрее, а хлорид калия немного медленнее, чем хлорид натрия.

Различие в температуре кипения хлоридов щелочных металлов невелико, и при быстром испарении их смеси из отверстия угольного электрода не замечается фракционированной разгонки расплава.

Таблица 108

Калий — K

Потенциал однократной ионизации 4,34 эВ
Потенциал двукратной ионизации 31,81 эВ
Чувствительные линии: 4044,140 I
4047,201 I
7664,907 I
7698,979 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
3217,017 I	10	100 R	20 h	3,86
3217,503 I	10	50 R	25	3,86
3446,722 I	1	150 R	100 R	3,60
3447,701 I	3	100 R	75 R	3,60
4044,140 I	0,1	800	400	3,06
4047,201 I	0,3	400	200	3,06
5323,228 I	10	40	—	3,94
5339,670 I	10	40	—	3,94
5342,974 I	10	30	—	3,93
5359,521 I	3	40	—	3,93
5782,60 I	3	60	—	3,76
5801,96 I	3	50 h	20	3,76
5812,52 I	10	30	—	3,74
5832,09 I	3	50	—	3,74
6911,30	3	300	—	3,41
6938,98 I	3	500	—	3,41
7664,907 I	0,0003	9000 R	400	1,62
7698,979 I	0,0003	5000 R	200	1,61

Калий

Интенсивные линии калия 7664,91 I; 7698,98 I, а также менее интенсивные линии 4044,14 I и 4047,20 I находятся в красной и фиолетовой областях видимого спектра (табл. 108).

В ультрафиолетовой области спектра 2470—3500 Å присутствует несколько малочувствительных линий, появляющихся при значительном содержании калия в минералах и рудах. В этом случае калий следует определять в первую очередь по линиям 3446,72 I и 3447,70 I. Появление слабой линии 3217,02 I указывает на присутствие в руде больших количеств калия.

Натрий

Десятитысячные доли процента натрия в рудах очень легко определяются по характерному желтому дублету 5895,92 I и 5889,95 I, появляющемуся в спектре угольной дуги (табл. 109). При этом появление желтого дублета натрия в спектре дуги может быть вызвано пылью воздуха, которая всегда содержит небольшое количество натрия.

В ультрафиолетовой области спектра 2470—3500 Å присутствуют два слабых дублета натрия: 3302,99 I—3302,32 I и 2852,83 I—2853,03 I.

Таблица 109

Натрий — Na

Потенциал однократной ионизации 5,14 эВ
Потенциал двукратной ионизации 47,29 эВ
Чувствительные линии: 3302,323 I
3302,988 I
5889,953 I
5895,923 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2593,828 I	3	20R	—	4,78
2593,927 I	3	15R	—	4,78
2680,335 I	0,1	60R	10	4,62
2680,443 I	0,1	40R	—	4,62
2852,828 I	0,1	100R	20	4,35
2853,031 I	0,1	80R	15	4,35
3302,323 I	0,01	600R	300R	3,75
3302,988 I	0,03	300R	150R	3,75
4497,724 I	10	70	—	4,86
4668,597 I	10	200	100	4,76
4748,016 I	10	15	—	4,71
4751,891 I	10	20	—	4,71
4978,585 I	0,3	15	10	4,59
4982,845 I	0,1	200wh	100	4,59
5682,657 I	0,1	80	—	4,29
5688,224 I	0,1	300	—	4,29
5889,953 I	0,0003	9000R	1000R	2,11
5895,923 I	0,0003	5000R	500R	2,10
6154,229 I	1	500	100	4,12
6160,760 I	0,3	500	100	4,12
8183,270 I	0,1	500R	—	3,61
8194,811 I	0,03	1000R	—	3,61

Литий

Малые концентрации лития в руде легко определяются по интенсивной линии 6707,84 I (табл. 110). Эта линия появляется в спектре руд, содержащих десятитысячные доли процента этого элемента. Сотые и тысячные доли процента лития можно определить по линии 6103,64 I.

В ультрафиолетовой области спектра находится только несколько слабых линий лития. Определять литий следует по линии 3232,61 I.

Таблица 110

Литий — Li
Потенциал однократной ионизации 5,39 эВ
Потенциал двукратной ионизации 75,62 эВ
Чувствительные линии: 3232,61 I 6103,642 I
4602,863 I 6707,844 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
2475,29 I	10	100	5	5,01
2562,537 I	0,1	150	15	4,83
2741,31 I	0,1	200	—	4,52
3232,62 I	0,03	1000R	500	3,83
3985,79 I	3	100	—	4,96
4132,29 I	0,1	400wh	—	4,85
4273,28 I	0,1	200r	100h	4,75
4602,863 I	0,1	800	—	4,54
4971,990 I	0,1	500	—	4,34
6103,642 I	0,003	2000R	300	3,87
6707,844 I	0,0003	3000R	200	1,85
8126,52 I	0,1	1000	—	3,37

Однако следует помнить, что она легко может быть принята за линию вольфрама 3232,65 и линию сурьмы 3232,50 I.

Для определения лития можно также использовать несколько более слабую линию 2741,31 I.

Рубидий

В ультрафиолетовой области спектра линии рубидия отсутствуют. Для его определения используют интенсивные линии, расположенные в красной области видимого спектра: 7947,60 I и 7800,23 I (табл. 111).

Таблица 111

Рубидий — Rb
Потенциал однократной ионизации 4,18 эВ
Потенциал двукратной ионизации 27,50 эВ
Чувствительные линии: 4201,851 I
4215,556 I
7800,227 I
7947,60 I

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
3157,56 I	10	20	—	3,93
3158,105 I	10	8	—	3,92
3228,001 I	10	20	—	3,84
3229,112 I	10	10h	—	3,84
3348,72 I	10	100	—	3,71
3350,89 I	3	150	—	3,71
3587,08 I	3	200	40	3,47
4201,851 I	0,1	2000R	500	2,95
4215,556 I	0,3	1000R	300	2,94
5362,598 I	10	50	=	3,88
5431,529 I	3	100	=	3,88
5578,783 I	3	150	—	3,80
5653,744 I	3	200	—	3,80
5724,453 I	1	600	—	3,76
6070,751 I	3	600	50	3,61
6159,622 I	3	400	—	3,61
6206,309 I	1	800	100	3,57
6298,327 I	0,3	1000	150	3,57
7800,227 I	<0,0003	9000R	—	1,59
7947,60 I	0,0003	5000R	—	1,56

Более интенсивная из них линия 7800,23 I появляется при содержании десятитысячных долей процента рубидия в рудах. В коротковолновой видимой области спектра присутствуют менее интенсивные линии 4215,56 I и 4201,85 I.

Цезий

В областях спектра 2470—3500 Å линии цезия отсутствуют. Наиболее интенсивные его линии 8943,50 I и 8521,10 I расположены в инфракрасной области спектра, для фотографирования которой требуются специально очувствленные фотопластинки.

Цезий может быть определен также по значительно более слабым линиям 4593,18 I и 4555,35 I, расположенным в видимой области спектра (табл. 112).

Таблица 112

Цезий — Cs

Потенциал однократной ионизации 3,89 эВ
Потенциал двукратной ионизации 25,11 эВ
Чувствительные линии: 4555,355 I
4593,177 I
8521,10 I
8943,50 I

Длина, волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, эВ
		Дуга	Искра	
4555,355 I	0,1	2000R	100	2,72
4593,177 I	0,3	1000R	50R	2,70
6586,506 I	3	500	5	3,34
6723,279 I	1	500	6	3,23
6973,29 I	1	500	—	3,23
7228,526 I	3	500	2	3,51
7609,01 I	3	500	—	3,01
7944,11 I	3	800	—	3,01
8015,710 I	3	200	—	3,32
8079,021 I	3	1000	—	3,32
8521,10 I	0,0001	5000R	—	1,46
8761,38 I	1	500	—	2,78
8943,50 I	0,0003	2000R	—	1,39

ГЛАВА IX

ПРИМЕРЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В РУДАХ, МИНЕРАЛАХ И ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ БЕРИЛЛИЕВЫХ РУД [83]

Метод широко используется при определении десятитысячных — десятых долей процента бериллия в рудах и минералах, в продуктах обогащения и в хвостах при контроле непрерывного производства, а также при анализе зол углей и других веществ. Определение основано на измерении разности почернений или относительной интенсивности аналитической пары линий бериллия и бария в спектре, возбуждаемом в плазме горизонтальной угольной дуги переменного тока [239]. Дуга горит между электродами, в каналы которых помещают анализируемое вещество в смеси с буферным порошком, содержащим в качестве элемента сравнения барий в постоянном количестве.

Наибольшие затруднения при количественном спектральном определении бериллия в рудах, как и при определении других элементов, вызываются изменением валового состава анализируемых веществ.

Влияние изменения состава анализируемого вещества устраняется при его испарении в смеси с углекислым стронцием и угольным порошком, способствующей одновременному испарению соединений бериллия и бария, а также стабилизации температуры дуги.

Для нивелирования колебаний содержания в пробах калия и натрия, вызывающих заметное падение температуры облака дуги, в смесь добавляют полевой шпат, содержащий значительные количества калия и натрия.

Горизонтальное расположение, форма и размеры электродов, а также добавление буферной смеси обеспечивают устойчивое положение плазмы дуги на оптической оси спектрографа и спокойное горение дуги в парах вещества, достаточно равномерно испаряющегося в течение всей экспозиции.

АППАРАТУРА, ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Спектрограф	ИСП-30
Ширина щели	0,02 мм
Система освещения	Трехлинзовая
Источник возбуждения спектра	Горизонтальная угольная дуга переменного тока; 220 В, 15 А
Электроды	Диаметр 3 мм, длина 10 мм диаметр канала 1,5 мм, глубина канала 8 мм
Расстояние между электродами	4 мм
Продолжительность полного испарения анализируемого образца	3—4 мин
Фотопластинки	Диапозитивные; чувствительность 1 ед. по ГОСТ

ЭТАЛОНЫ И БУФЕРНАЯ СМЕСЬ

Эталонами могут служить руды, содержание бериллия в которых достоверно установлено химическим или спектральным методом. Эталоны должны охватывать необходимый интервал концентраций бериллия. В качестве исходного эталона можно также использовать один

надежно проанализированный образец руды с достаточно высоким содержанием бериллия (около 0,4% BeO) или смесь окислов породообразующих элементов, имитирующую состав горной породы и содержащую около 0,5% реактивной окиси бериллия.

Для приготовления серии эталонов с постепенно понижающейся концентрацией бериллия исходный эталон последовательно разбавляют в два-три раза смесью равных количеств кварца и полевого шпата. Разбавление сопровождается тщательным истиранием смеси порошков в агатовой ступке с небольшим количеством спирта, добавляемого для более равномерного смешивания порошков.

Буферную смесь готовят смешиванием и растиранием со спиртом угольного порошка, углекислого стронция, полевого шпата и углекислого бария в соотношении 5 : 5 : 2 : 0,5 по массе.

ХОД АНАЛИЗА

Навеску 50 мг истертого в пудру порошка анализируемой руды или эталона смешивают с 250 мг буферной смеси и тщательно истирают в агатовой ступке с добавлением спирта. Подготовленную к испарению пробу или эталон плотно набивают в каналы четырех угольных

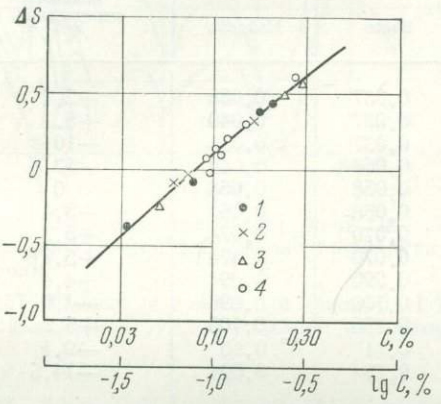


Рис. 355. Зависимость разности почернения линий Be I 2650,47 и Ba 2347,57 от концентрации окиси бериллия в рудах.

1 — кварц-полевошпатовая руда; *2* — слюдитовая руда; *3* — флюоритовая руда; *4* — железная руда

электродов (для получения двух спектров). Для фотографирования одного спектра пару электродов укрепляют в горизонтальном положении друг против друга в лапках штатива.

Вещество полностью испаряется из электродов, на что требуется обычно 3—4 мин. За содержание бериллия в анализируемой пробе принимают среднюю величину из содержаний бериллия, найденных по двум спектрам.

Фотометрируют указанные в табл. 113 аналитические пары линий.

Таблица 113

Аналитические линии бериллия

Аналитические линии, Å	Интервал определяемых концентраций, %	Мешающие элементы	
		Линия, Å	Концентрация, %
Be I 2348,61 и Ba 2347,58	0,0008—0,05	—	—
Be I 2650,47 и Ba 2347,58	0,05—0,5	Pb 2650,4	5

Градуировочные графики для определения 0,003% бериллия и выше строят в координатах: разность почернения линий и логарифмы концентраций окиси бериллия (рис. 355).

Для определения 0,003—0,0008% бериллия градуировочные графики строят в координатах $\left[\lg \frac{I_{Be}}{I_{вн.ст}};\ \lg C\right]$.

При содержании бериллия 0,5% и выше проба должна быть предварительно разбавлена кварцем.

За рабочий день при серийном анализе проб один аналитик выполняет около 15 определений бериллия.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Воспроизводимость s_r (%) определения бериллия в рудах составляет 10—20%.

В табл. 114 показана серия результатов однократного определения бериллия в образцах, искусственно приготовленных на силикатной основе.

Таблица 114

Результаты определения бериллия

BeO, %		Относительная ошибка определения, %	BeO, %		Относительная ошибка определения, %
Взято	Найдено		Взято	Найдено	
0,0040	0,0035	—12,5	0,037	0,038	+2,7
0,0040	0,0040	0	0,037	0,040	+8,1
0,0040	0,0041	+2,5	0,037	0,033	—10,8
0,0040	0,0038	—5,0	0,058	0,050	—13,8
0,0040	0,0045	+12,5	0,058	0,058	0
0,012	0,013	+8,3	0,058	0,060	+3,4
0,012	0,0125	+4,2	0,070	0,074	+5,7
0,012	0,0115	—4,2	0,070	0,074	+5,7
0,012	0,012	0	0,090	0,094	+4,4
0,012	0,013	+8,3	0,100	0,096	—4,0
0,037	0,033	—10,8	0,100	0,105	+5,0
0,037	0,037	0	0,11	0,10	—9,1
0,037	0,032	—13,5	0,11	0,094	—14,5

При определении бериллия в разнообразных силикатных рудах и горных породах систематические ошибки не обнаруживаются.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ И ЗОЛАХ УГЛЕЙ С СУЛЬФИДИРОВАНИЕМ ПРОБЫ ПРИ ЕЕ ИСПАРЕНИИ ИЗ КАНАЛА ЭЛЕКТРОДА [35; 241]

Методика широко используется при поисках месторождений германия и при оценке их запасов. Спектральному исследованию было подвергнуто свыше 100 000 образцов железных руд и зол углей различных месторождений.

Определение малых содержаний германия в окисных и сульфидных железных рудах, а также в золах углей основано на фракционированной отгонке сульфида германия от менее летучей основы при испарении пробы из канала электрода угольной дуги переменного тока. Сравнительно малолетучую окись германия переводят в хорошо летучий сульфид германия в процессе испарения пробы из канала электрода. Серу добавляют к пробе перед анализом.

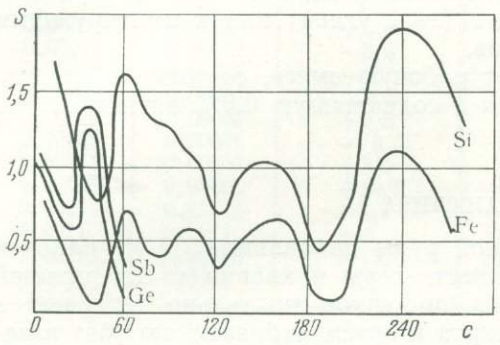
Сульфиды германия и железа образуются в кратере электрода в течение первых нескольких секунд после зажигания дуги. При анализе окисных железных руд легколетучие сульфидные соединения германия полностью испаряются из расплава сульфида железа в течение 1 мин.

Основная масса сульфида железа в виде королька остается на дне отверстия электрода.

Чтобы устранить влияние состава на результаты анализа железных руд, к пробе одновременно с серой добавляют порошок кварца, который также способствует более спокойному испарению сульфида германия и связывает не прореагировавшие с серой окисные соединения железа в силикат железа.

Внутренним стандартом для определения германия служит сурьма, которую заранее вводят в постоянном количестве (в виде пятисернистого соединения) в порошок, состоящий из равных частей серы и кварца.

Добавление большого количества серы к анализируемой руде способствует повышению не только воспроизводимости определения гер-



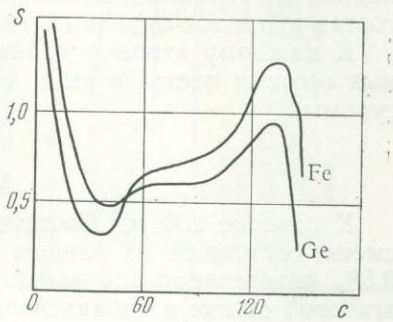


Рис. 356. Изменение почернения линий Ge I 2651,2; Sb I 2670,6; Fe I 2866,6 и Si 2881,6 при испарении смеси окисной железной руды с серой и кварцем из канала угольного электрода

Рис. 357. Изменения почернения линий Ge I 2651,2 и Fe I 2866,6 при испарении смеси окисной железной руды с угольным порошком из канала угольного электрода

мания, но и снижению систематических ошибок, обусловленных изменением химического состава анализируемой пробы.

Испарение германия из пробы совпадает по времени с испарением основной массы серы, определяющей состав газового облака дуги, и, следовательно, способствует стабилизации условий диффузионного удаления атомов германия и сурьмы из облака дуги и распределению концентрации обоих элементов в дуге.

Германий и сурьма одновременно и полностью испаряются в течение первой минуты горения дуги; кремний совместно с железом начинает испаряться главным образом после удаления из расплава германия и сурьмы (рис. 356).

При испарении окисных железных руд из канала угольного электрода в смеси с угольным порошком без добавления серы и кварца не наблюдается селективной отгонки германия из расплава окисной железной руды; он удерживается в расплаве до конца испарения пробы (рис. 357).

АППАРАТУРА, ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Спектрограф	ИСП-30
Ширина щели	0,02 мм
Система освещения	Трехлинзовая
Источник возбуждения спектра	Дуга переменного тока: 220 В, 8 А

Электроды	Угольные, диаметр 6 мм Диаметр канала 3,5 мм Глубина канала 5 мм Верхний электрод заточен на конус
Расстояние между электродами	5 мм
Продолжительность испарения анализируемого образца	60 с
Фотопластинки	Диапозитивные, чувствительность 1 ед. по ГОСТ

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Если отсутствуют руды и золы углей, содержание германия в которых известно, то эталоны готовят, добавляя двуокись германия к свободной от германия железной руде (золе углей) или к имитирующим состав руд и зол окислам элементов.

К каждому эталону добавляют рабочую смесь, состоящую из равных весовых частей серы и кварца и содержащую 0,5% пятисернистой сурьмы.

ХОД АНАЛИЗА

К навеске 200 мг анализируемой руды добавляют 100 мг рабочей смеси, состоящей из равных количеств серы и кварца и содержащей 0,5% пятисернистой сурьмы. Смесь порошков тщательно истирают в агатовой ступке с добавлением спирта и затем набивают ею (без взвешивания) отверстия угольных электродов.

Дуга горит в течение 1 мин, затем ее выключают, меняют электроды. Оба спектра фотографируют на одно и то же место фотопластинки. Таким образом, для получения одного спектра расходуют два наполненных пробой электрода.

Рабочие градуировочные графики строят в координатах $(\Delta S;\ \lg C)$. При определении концентраций германия ниже 0,0005% для спрямления графика следует переходить от почернения линий к их интенсивностям и строить графики в координатах $\left[\lg\frac{I_{Ge}}{I_{Sb}};\ \lg C\right]$. Результаты анализа представляют собой среднее из двух параллельных определений.

В табл. 115 приведены длины волн аналитических линий, интервал определяемых по ним концентраций германия и контрольные линии мешающих элементов.

Таблица 115

Аналитические линии германия

Аналитические пары линий, Å	Интервал определяемых концентраций, %	Мешающие элементы		
		Линии, Å	Контрольные линии, Å	Концентрация, %
Ge I 2651,18 и Sb 2670,64	0,0001—0,01	Полоса PbO 2647—2659		>10
		Zn 2670,53	Zn 2682,8	>5
Ge I 2651,18 и Sb I 2877,92	0,0001—0,01	Полоса PbO 2647—2659		>10
		Cr 2877,98	Cr 2875,99	>1

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Воспроизводимость метода составляет 16—25%.

В табл. 116 в качестве примера воспроизводимости определения германия даны результаты его определения в железных рудах, к которым были добавлены известные количества двуокиси германия. При анализе разнообразных железных руд и зол углей не обнаруживаются существенные систематические ошибки определения германия.

Таблица 116

Результаты определения германия

Ge, %		Относительная ошибка определения, %	Ge, %		Относительная ошибка определения, %
Взято	Найдено		Взято	Найдено	
0,00028	0,00029	+3,6	0,0011	0,0011	±0
0,00028	0,00027	—3,6	0,0033	0,0031	+3,0
0,00028	0,00035	+25	0,0033	0,0030	—9,1
0,00055	0,00057	+3,6	0,0033	0,0034	+3,0
0,00055	0,00059	+7,3	0,0033	0,0031	—6,1
0,00055	0,00046	—16,3	0,0033	0,0033	±0
0,00055	0,00057	+3,6	0,0033	0,0031	—6,1
0,00055	0,00065	+18,2	0,010	0,0088	—12,0
0,0011	0,00108	—2,7	0,010	0,011	+10,0
0,0011	0,0011	±0	0,010	0,010	±0
0,0011	0,00095	—13,6	0,010	0,011	+10,0
0,0011	0,0011	±0			

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТОРИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОБОГАЩЕНИЕМ АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЫ И БЕЗ НЕГО [242; 271]

Описываемая методика предназначается для прямого одновременного определения редкоземельных элементов (РЗЭ) и тория в горных породах и минералах, а также в концентратах, получаемых после несложной химической обработки анализируемых проб (табл. 117).

АППАРАТУРА, ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Спектрограф	ДСФ-13; 2 А/мм
Источник возбуждения спектра	Угольная дуга переменного тока: 220 В, 20 А
Освещение щели	Система из трех линз
Ширина щели	0,015 мм
Электроды	Угольные, диаметр канала 1,5 мм, глубина канала 8 мм
Расстояние между электродами	4 мм
Продолжительность испарения	Около 3,5 мин до полного испарения
Фотопластинки	«Микро», чувствительность 22 ед. по ГОСТ

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ, БУФЕРНАЯ СМЕСЬ И ВНУТРЕННИЕ СТАНДАРТЫ

Для приготовления эталонных образцов в гранитную основу, не содержащую редкоземельных элементов и тория, или в искусственную смесь окислов породообразующих элементов, взятых в характерных для горных пород соотношениях, вводят известное количество окислов редкоземельных элементов и тория.

Таблица 117

Чувствительность количественного определения редкоземельных элементов и тория, %

Элемент	Прямое определение в рудах	Определение после химического обогащения	Элемент	Прямое определение в рудах	Определение после химического обогащения
Церий	0,04	0,0008	Тербий	0,05	0,001
Лантан	0,05	0,0001	Диспрозий	0,03	0,0006
Неодим	0,01	0,0002	Гольмий	0,05	0,001
Празеодим	0,03	0,0006	Эрбий	0,05	0,001
Самарий	0,05	0,001	Тулий	0,003	0,00006
Гадолиний	0,03	0,0006	Иттербий	0,001	0,00002
Иттрий	0,003	0,00006	Лютеций	0,03	0,0006
Европий	0,05	0,001	Торий	0,01	0,0002

Соотношения между количествами этих элементов должны быть близки к природным.

Буферная смесь состоит из 15% карбоната бария и 85% графитового порошка.

При определении элементов цериевой группы (Ce, La, Pr, Nd, Sm, Gd), а также диспрозия, лютеция и малых количеств иттрия к буферной смеси добавляют 3,0% окиси иттербия. При определении элементов иттриевой группы (Y, Yb, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm), а также тория к буферной смеси добавляют 0,1% окиси лютеция.

Иттербий и лютеций, а также присутствующий в постоянном количестве в буферном порошке барий являются внутренними стандартами, испаряющимися с редкоземельными элементами и торием.

Аналитические линии элементов и интервалы определяемых концентраций в испаряемых пробах приведены в табл. 118, 119 и 120.

ХОД АНАЛИЗА

К анализируемой порошковой пробе добавляют в соотношении 1 : 3 буферную смесь и тщательно истирают. Полученной смесью заполняют без взвешивания каналы двух угольных электродов, укрепляемых в горизонтальном или вертикальном положении в штативе.

Содержания отдельных редкоземельных элементов и тория в анализируемой пробе находят по градуировочным графикам, построенным в координатах $[\Delta S;\ \lg C]$, где ΔS — разность почернений аналитических пар линий. При малых содержаниях этих элементов вместо почернений линий используют их интенсивности, учитывая при этом фон, и графики строят в координатах $\left[\lg \frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}};\ \lg C\right]$.

Сначала определяют элементы цериевой группы, а также гадолиний, диспрозий и малые концентрации иттрия, используя в качестве внутреннего стандарта иттербий и фотографируя спектр в области 4200—4700 Å. При этом по линии Lu 4518,57 контролируют отсутствие в пробах повышенных содержаний лютеция. Эта линия обнаруживается при содержании 0,03—0,05% лютеция в пробе. Линия совпадает с линиями Dy 4518,54 и Th 4518,65, появляющимися в присутствии соответственно 10 и 20% этих элементов.

Если лютеций отсутствует, то содержание элементов иттриевой группы определяют, используя при фотографировании участка спектра от 2850 до 3350 Å в качестве внутреннего стандарта лютеций. Если лютеций присутствует, то его, а также элементы иттриевой группы и торий определяют, используя в качестве внутреннего стандарта барий. При этом фотографируют область спектра 2730—3230 Å.

Таблица 118

Аналитические линии редкоземельных элементов

Линии сравнения Yb 4316,97 Å и Yb 4515,15 Å

Определяемый элемент	Аналитические линии, Å	Интервал определяемых концентраций, %	Мешающие элементы	
			Линия, Å	Концентрация, %
Церий	4222,60 II	0,06—3,0	Tm 4222,67	1
	4248,68 II	0,05—2,0	Cr 4248,71 I	0,2
			Nb 4248,66 I	2
	4460,21 II	0,04—3,0	Nb 4460,20 II	20
			Nd 4460,14	10
	4562,36 II	0,2—3,0	Nd 4562,34	10
Лантан	4238,38 II	0,03—1,0	Co 4238,44	20
			Dy 4238,44	10
	4269,49 II	0,05—1,0	Eu 4269,49	10
	4333,73 II	0,005—1,0	Tb 4333,71	10
			Dy 4333,72	10
			Mo 4222,96	2
Празеодим	4222,98 II	0,03—1,0	Tb 4222,91	10
			Cr 4297,74 I	0,2
	4297,76 II	0,1—2,0	Ce 4297,81	10
Неодим	4252,44 II	0,1—2,0	Mo 4252,49	20
			Tm 4252,41	1
			Yb 4252,52	10
	4303,57 II	0,01—0,2	Gd 4303,46	10
			Dy 4303,60	10
			Zr 4256,44 I	0,02
Самарий	4256,40 II	0,05—0,5	Ce 4256,35	10
			Pr 4256,33	10
			Nd 4256,48	1
			Tb 4256,34	10
			Dy 4256,32	0,1
			Nb 4280,77	1
	4280,78 II	0,02—0,5	Er 4280,85	1
	4434,32 II	0,05—0,5	Ce 4434,37	10
Гадолиний	4262,09 II	0,05—0,5	Cr 4262,13 I	2
			Nb 4262,05 I	0,02
	4251,74 II	0,05—0,5	Dy 4251,73	10
			Tb 4251,72	1
			Sm 4251,79 I	0,1
	4280,50 II	0,05—0,5	Tb 4280,49	1
			Th 4280,56	2
Диспрозий	4218,09 I	0,1—1,0	Th 4218,19	10
			Ho 4218,07	10
			Nb 4217,94 I	2
	4221,10 I	0,2—1,0	Ce 4221,17	1
			Nd 4221,14	1
			Eu 4221,08	1
			Ho 4221,07	10
			V 4221,04 I	10
	4308,62 II	0,03—2,0	Nb 4308,69 I	2
			Mo 4308,65	20
			Tb 4308,68	1
			Er 4308,63	10
			Ho 4308,65	10

Продолжение табл. 118

Определяемый элемент	Аналитические линии, Å	Интервал определяемых концентраций, %	Мешающие элементы	
			Линия, Å	Концентрация, %
Иттрий	4374,94 II	0,003—01	Sm 4374,96 II	0,1
			Gd 4374,99	1
			Nd 4374,92	1
			Er 4374,92	1
			Lu 4374,90	5
			Co 4374,92 I	2
Иттербий	4316,96	Линия сравнения (для проб, не содержащих больших количеств кальция)	Pr 4317,04	10
	4515,15 II	Линия сравнения для флюоритов и других кальциевых проб	Sm 4515,1 II	5

Таблица 119

Аналитические линии редкоземельных элементов. Линии сравнения Lu 2900,30 Å и Lu 2847,51 Å или Ba 2771,36 Å

Определяемый элемент	Аналитические линии, Å	Интервал определяемых концентраций, %	Мешающие элементы	
			Линия, Å	Концентрация, %
Иттрий	2919,05 I	0,5—5,0	Tb 2918,99	1
	2984,26 I	0,1—2,0	Ni 3195,57 I	2
	3195,62 II	0,01—0,2	Ti 3195,72 II	0,2
			Th 3195,69	10
			Ce 3195,55	1
			Ce 3195,71	1
			Tb 3195,60	2
Европий	2727,78 II	0,05—0,5	Sm 2727,74	10
	2813,95	0,05—0,5	Mo 2814,05	20
	2906,68 II	0,05—0,5	Fe 2906,61	20
			W 2906,58	20
			W 2906,73	20
Гадолиний	3010,14 II	0,03—1,0	Ti 3010,14 I	20
	3027,61 II	0,03—1,0	Ce 3027,63 II	10
			Dy 3027,57	10
	3100,51 II	0,03—1,0	Mo 3100,51 II	2
			Tb 3100,51	1
Тербий	3285,04	0,05—1,0	Co 3285,10	20
			Ti 3285,05 I	2
			Mo 3285,02 I	0,02
			Nd 3285,09	1
	3293,07 II	0,05—1,0	Fe 3293,14 I	20
Гольмий	3038,69	0,1—2,0	Ti 3038,71 II	2
			Th 3038,60 II	6
			Tb 3038,66 I	1
	3049,38 II	0,2—2,0	Zr 3049,33	0,2
			W 3049,35 I	20
			La 3049,39 II	10
	3173,79 II	0,05—0,5	Fe 3173,69 I	20
			Th 3173,76	0,1

Продолжение табл. 119

Определяемый элемент	Аналитические линии, Å	Интервал определяемых концентраций, %	Мешающие элементы	
			Линия, Å	Концентрация, %
Эрбий	2910,36 II	0,05—0,5	Zr 2910,25 II	1
			Ce 2910,39	10
			Tb 2910,36	1
			Ho 2910,35	1
	2964,52 II	0,1—1,0	Zr 2964,56 II	4
			W 2964,52 I	0,2
			Dy 2964,62	10
Тулий	2721,19 II	0,02—2,0	Nb 2721,16 II	20
	3015,29 II	0,05—0,25	Cr 3015,19 I	0,02
			Nb 3015,24	2
	3131,26 II	0,003—0,1	Cr 3131,21	0,2
			Mo 3131,19 II	2
			Tb 3131,35 I	1
			Er 3131,07	0,1
Иттербий	2891,38 II	0,005—0,1	Fe 2891,40	20
			Cr 2891,42 II	0,2
			Mo 2891,28 II	2
			Tb 2891,41	10
			Ho 2891,39	10
			Er 2891,39	10
	2919,35 II	0,3—3,0	Mo 2919,38 I	2
			W 2919,29 I	2
			Er 2919,27	1
	3289,37 II	0,001—0,01	Fe 3289,44	20
			Nb 3289,45	2
			Dy 3289,34	1
			Er 3289,36	1
			Ce 3289,28	10
Лютеций	2615,42 II	0,03—0,5	Fe 2615,42 I	2
			Co 2615,33 I	2
	2911,39 II		Th 2911,32	10
			Er 2911,42	1
Лютеций	2847,51 II	Линия сравнения	Ce 2900,37	10
	2900,30 II	» »	Cr 2900,26 I	10
			Ta 2900,36 I	20
Барий	2771,36 II	» »	Ce 2771,46	10
			Cr 2771,45 I	5
			Nb 2771,40 II	2

Если редкоземельные элементы и торий присутствуют в количествах, не доступных определению при прямом анализе минеральных веществ (десятитысячные и тысячные доли процента), то спектральному анализу проб предшествует несложная химическая подготовка для получения концентратов, обогащенных редкоземельными элементами и торием [132].

Химическая подготовка заключается в сплавлении 1—3 г руды с перекисью натрия и в обработке сплава водой. Нерастворимые в воде гидраты окислов элементов, содержащие элементы редкоземельной группы и торий, растворяют в соляной кислоте и осаждают их из раствора ацетондищавелевой кислотой совместно с избытком кальция.

Таблица 120

Аналитические линии тория

Определяемый элемент	Аналитические линии, Å	Интервалы определяемых концентраций, %	Мешающие элементы	
			Линии, Å	Концентрация, %
Торий	2870,41 II		Ce 2870,50 (разделяются)	0
			Cr II 2870,44	0,2
	2942,86 II		Ce	2
			Mo I 2942,85	2
	2988,23 II		Mo 2988,23 I	0,2
			Ce	2
	2934,14		—	—
Лютеций	2989,27 I	Линия сравнения	Ce 2989,31	10
			Er 2989,29	0,1
			Cr II 2989,19	0,2
	2900,30 II	Линия сравнения	Ta I 2900,36	0,1
			Ce 2900,37	1

Осадок растворяют в соляной кислоте и осаждают салицилфлуороном редкоземельные элементы и торий. Прокаленный осадок, состоящий в основном из окислов железа и кремния, взвешивают, разбавляют в отношении 1 : 3 буферной смесью и анализируют по описанной для руд методике.

Коэффициент обогащения концентратов редкоземельными элементами составляет, как правило, 50—70.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Воспроизводимость s_r (%) определения редкоземельных элементов и тория, подсчитанные по результатам 750 определений в 85 пробах, оказались равными 15—20% при использовании постоянного единого набора эталонных образцов.

При определении малых содержаний этих элементов с предварительным химическим обогащением проб полная ошибка, включающая ошибки химического обогащения и спектрографического определения, оказалась равной 20%.

Спектральный анализ горных пород и смесей окислов породообразующих элементов, содержащих известные добавки окислов редкоземельных элементов и тория, показал отсутствие потерь элементов при концентрировании.

На рисунках 358 и 359 сопоставлены результаты спектрального анализа минеральных порошков с истинным содержанием в них редкоземельных элементов и тория. Элементы вводились в анализируемые пробы перед их химической обработкой одновременно в различных сочетаниях в виде окислов или монацитов.

На рис. 360 даны результаты спектрального определения суммы редкоземельных элементов в минеральных пробах.

Воспроизводимость s_r (%) определения суммы окислов редкоземельных элементов оказалась равным 8,5%.

В течение дня аналитик в среднем определяет содержание редкоземельных элементов и тория в одном образце.

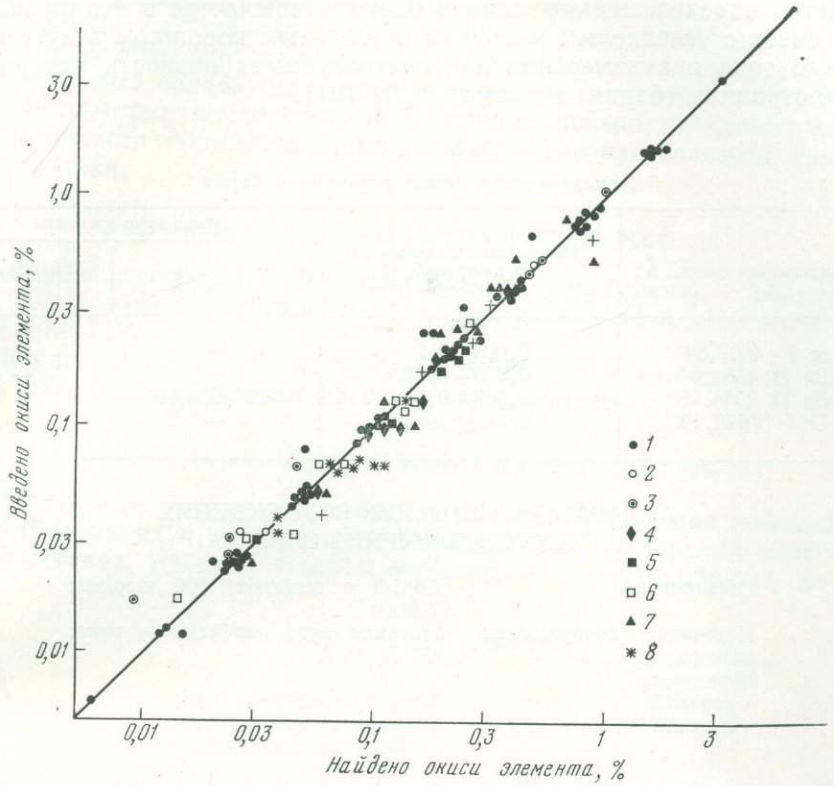
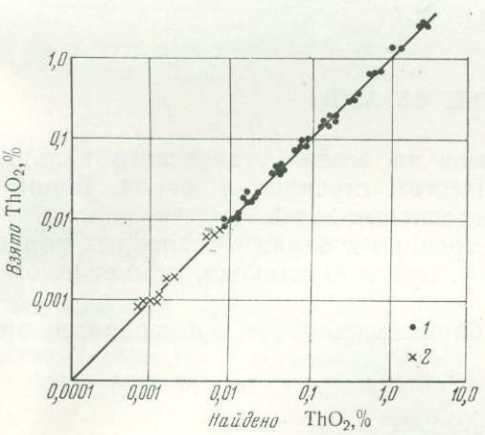


Рис. 358. Сходимость результатов спектрального определения редкоземельных элементов цериевой группы с их содержанием в горных породах и минералах.

1 — кварц; *2* — гранит; *3* — полевой шпат; *4* — боксит; *5* — сиенит; *6* — скарн; *7* — флюорит; *8* — железные руды



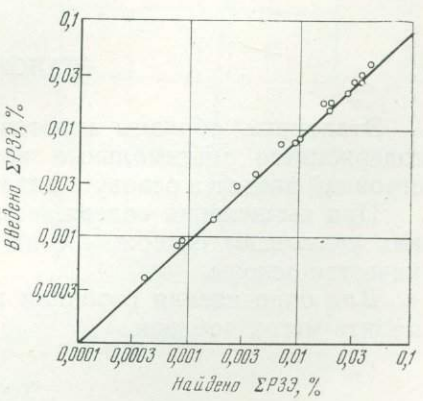


Рис. 359. Сходимость результатов спектрального определения ThO_2 с содержанием ThO_2 в анализируемых образцах.

1 — прямое определение; *2* — определение после обогащения образцов окисью тория

Рис. 360. Сходимость результатов спектрального определения суммы окислов редкоземельных элементов с их содержанием в анализируемых образцах. Осуществлялось предварительное химическое обогащение проб

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ В СИЛИКАТАХ И КАРБОНАТАХ

Метод определения стронция и бария заключается в испарении руды в смеси с углекислым кальцием и угольным порошком в дуге переменного тока и в измерении на спектрограммах разности почернений линий стронция (бария) и хрома (табл. 121).

Таблица 121

Аналитические линии стронция и бария

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

АППАРАТУРА, ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Спектрограф	ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм; 6 Å/мм
Источник возбуждения спектра	Угольная дуга переменного тока: 220 В, 15 А
Электроды:	
верхний	Диаметр электрода 3 мм
нижний	Диаметр канала 1,5 мм Глубина канала 8 мм
Расстояние между электродами	Длина проточенной части 12 мм 2 мм
Продолжительность испарения	Около 3 мин до полного выгорания пробы
Фотопластинки	«Микро», чувствительность 22 ед. по ГОСТ

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Эталонные образцы изготовляют на основе углекислого кальция, содержащего минимальные количества стронция и бария. Барий и стронций вводят в основу в виде углекислых солей.

При вычислении содержания стронция и бария в эталонных порошках учитывают содержание их в углекислом кальции, применяемом в качестве основы.

Для определения стронция и бария в кальците целесообразно применять метод добавок.

ХОД АНАЛИЗА

Навеску 0,020 г анализируемого образца смешивают с 0,040 г углекислого кальция, который используется для изготовления эталонов, и с 0,36 г буферного порошка. Буферным порошком служит угольный порошок, содержащий 10% углекислого натрия и 1,5% окиси хрома.

Углекислый натрий и угольный порошок не должны содержать стронция и бария. Смесь порошков истирают в агатовой ступке с добавлением спирта, высушивают и набивают без взвешивания в каналы графитовых электродов.

Содержание стронция (бария) определяют по графику зависимости разности почернения аналитических линий стронций (бария) и хрома от содержания стронция (бария) в эталонных порошках.

Спектр фотографируют через укрепленный на щели спектрографа трехступенчатый ослабитель с пропускаемостью ступеней около 10; 55; 100%. Фотометрируют те степени, в которых почернений линий находятся в области нормального почернения характеристической кривой фотопластинки.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Воспроизводимость s_r (%) однократного определения стронция и бария, вычисленная из повторных анализов силикатов и кальцитов, составляет 8—11%.

При разбавлении 1 : 1 анализируемых проб окисями железа, алюминия, магния не возникают систематические ошибки.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ В СИЛИКАТАХ [35; 255]

Предлагаемая методика предназначена для определения небольших количеств рубидия и цезия в силикатных рудах и минералах разнообразного состава. Рубидий и цезий определяют главным образом по их

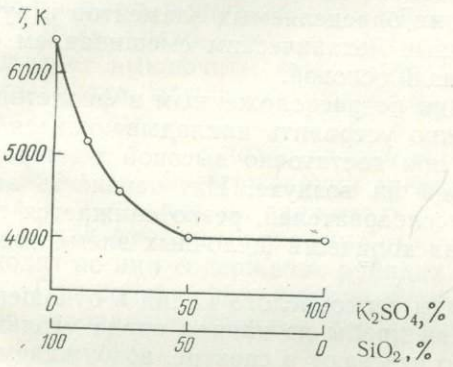


Рис. 361. Зависимость температуры угольной дуги от содержания сернокислого калия в пробе

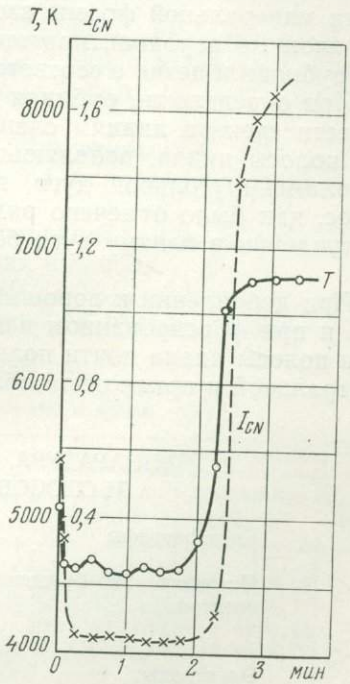


Рис. 362. Изменение температуры дуги и интенсивности полосы циана во время испарения силикатов, разбавленных (1 : 1) сернокислым калием

фиолетовым линиям, а наиболее чувствительные инфракрасные линии используют для определения самых малых содержаний этих элементов.

Количество атомов рубидия и цезия, поступающих в каждый момент в облако дуги, зависит не только от содержания этих элементов в анализируемой пробе, но также и от содержания сопутствующих им калия и натрия, одновременно с которыми рубидий и цезий поступают в пламя дуги из расплава силиката.

Влияние калия и натрия на температурные условия возбуждения спектральных линий в дуговом разряде трудно учесть при их перемен-

ном содержании. При определении содержания рубидия и цезия в силикатах необходимо искусственно усреднять в них концентрацию щелочных элементов и стандартизировать условия испарения и поступления определяемых элементов из расплава в облако дуги. Для этого в пробу вводят достаточно большое количество сернокислого калия.

Рубидий и цезий поступают в газовое облако одновременно с калием, т. е. в начальный период испарения пробы. Менее летучие элементы (железо, титан, стронций и др.), линии которых иногда мешают определению рубидия и цезия, поступают в облако дуги в основном после испарения из расплава большей части калия.

Поступление большого количества паров калия в разряд в период фотографирования спектра понижает температуру пламени дуги до 4000 К (рис. 361), что благоприятствует увеличению интенсивности дуговых линий рубидия и цезия.

Типичный ход изменения температуры центрального участка пламени дуги при испарении из чашечки анода порошка силиката, разбавленного сернокислым калием (1 : 1), показан на рис. 362. Добавление к анализируемым силикатам более 50% сернокислого калия практически не вызывает дальнейшего снижения температуры пламени дуги и не изменяет установившихся соотношений между интенсивностями линий рубидия (цезия) и фона.

Быстрое сплавление силикатных проб, содержащих сернокислый калий, в легкоплавкий королек позволяет не заботиться о тождественности минеральной формы вхождения определяемых элементов в руды и эталонные порошки, приготовленные механическим смешиванием солей рубидия и цезия с соответствующей основой.

При определении рубидия и цезия по расположенным в фиолетовой области спектра линиям очень важно устранить накладывающиеся на них полосы циана, появляющиеся при достаточно высокой температуре пламени угольной дуги, горящей на воздухе. Интенсивность этих полос, как было отмечено рядом исследователей, резко снижается при поступлении в плазму дуги больших количеств щелочных элементов.

При добавлении к порошкам руды сернокислого калия в отношении 1 : 1 и при форсированном испарении пробы из канала анода угольной дуги полосы циана почти полностью исчезают в спектре, возбуждаемом центральной и прианодной областями дуги.

АППАРАТУРА, ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Спектрографы	КСА-1; ИСП-51 с камерой УФ-84; ДФС-8; ДФС-13 и др.
Источник возбуждения спектра	Угольная дуга постоянного тока: 220В, 5 А Дуга поджигается от искры активизатора
Электроды:	
верхний	Катод, диаметр 3 мм
нижний	Анод, диаметр 6 мм, диаметр канала 3,5 мм, глубина канала 2,5 мм
Расстояние между электродами	5 мм
Продолжительность испарения	2 мин
Фотопластинки	Фиолетовая область спектра: ортохроматические, контрастные, 65 ед. по ГОСТ. Инфракрасная область спектра: инфрахром, чувствительность 30 ед. по ГОСТ

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для приготовления эталонных образцов в пустую породу, проверенную спектральным методом на отсутствие рубидия и цезия, вводят эти элементы в виде природных силикатов, например, лепидолита, поллуцита и других, в которых содержание рубидия и цезия надежно установлено. Если такие силикаты отсутствуют, можно использовать сернокислые или углекислые соли рубидия и цезия.

ХОД АНАЛИЗА

Анализируемый образец, измельченный до 200 меш, растирают в течение 3—4 мин с равным количеством сульфата калия, предварительно измельченного и проверенного на отсутствие определяемых элементов. Из полученной смеси на торзионных весах отвешивают три навески по 40 мг и помещают их в чашечки нижних угольных электродов, служащих анодом. Заполненный смесью нижний электрод устанавливают под верхним электродом таким образом, чтобы дуговой промежуток был расположен симметрично отверстию промежуточной диафрагмы трехлинзовой осветительной системы. Отверстием диафрагмы вырезается участок пламени дуги, прилегающий к аноду и составляющий приблизительно $^2/_3$ величины дугового промежутка. Излучение прикатодного слоя с высокой интенсивностью циановых полос не должно попадать в щель спектрографа.

Дуга поджигается искрой от активизатора, который немедленно следует выключить, чтобы избежать появления на спектрограмме полос циана, обычно возникающих при наложении на дугу токов высокой частоты.

Через 3—4 с после начала горения дуги открывают затвор и в течение 2 мин фотографируют спектр образца, испаряющегося за это время, как правило, не полностью.

Градуировочные графики строят в координатах $[S_л—S_ф; \lg C]$ и находят по ним содержание рубидия и цезия в пробах.

При содержании рубидия и цезия $>0{,}2$—$0{,}3\%$ пробы предварительно разбавляют кварцем или соответствующей пустой породой.

Таблица 122

Аналитические линии рубидия и цезия

Определяемый элемент	Аналитические линии, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интервал определяемой концентрации, %	Мешающие элементы		
				Линии, Å	Контрольные линии, Å	Концентрация, %
Рубидий	Rb I 4201,85	2,9	0,002—0,2	Fe I 4202,03	Fe I 4143,87	>5—10
	Rb I 4215,56	2,9	0,01—0,5	Sr II 4215,52	Sr II 4077,7*	—
Цезий	Cs I 4555,36	2,7	0,005—0,2	Fe I 4215,42	Fe I 4220,35	>30
	Cs I 4593,18	2,7	0,05—0,5	Ti I 4555,49	Ti I 4548,77	>5—10
				—	—	—

* Линия стронция 4077,7 Å значительно более интенсивна, чем мешающая линия стронция 4215,52 Å.

Линии посторонних элементов, накладывающиеся на линии рубидия и цезия, приведены в табл. 122. Практически при анализе силикатов приходится иметь дело с наложением линии железа 4202,03 Å на линию рубидия 4201,85 Å, если содержание железа в пробах превышает 5—10% (например, в биотитах, мусковитах и диоритах, значительно реже в гранодиоритах). Влияние железа часто устраняют предвари-

тельным разбавлением пробы чистым кварцем. В остальных случаях рубидий определяют по его менее интенсивной линии 4215,56 Å, если количество железа в пробах не превышает 30%.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Воспроизводимость s_r (%) однократного определения рубидия и цезия в интервале концентраций 0,01—0,1% составляет 8%.

Систематические погрешности определения цезия и рубидия при изменении состава анализируемых образцов отсутствуют.

Десятитысячные доли процента цезия в породах следует определять по его наиболее чувствительным аналитическим линиям 8521,10 Å и 8943,50 Å, которые появляются в спектрах силикатов при содержании цезия около $1 \cdot 10^{-4}$%.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТАХ С ВДУВАНИЕМ ПОРОШКОВ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД

Методика предназначена для одновременного быстрого определения $0{,}00n$—$0{,}000n$ % молибдена, вольфрама, бериллия, олова, серебра, цинка, сурьмы, висмута, меди, ванадия, титана и свинца в гранитах с равномерным введением воздухом порошков в дуговой разряд между горизонтально расположенными угольными электродами и с фотографированием излучаемого дугой спектра.

АППАРАТУРА, ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Спектрограф	ДФС-13 с дисперсией 4 Å/мм и 2 Å/мм; ДФС-8 с дисперсией 6 Å/мм; КСА-1 с кварцевой оптикой
Освещение щели	Система из трех линз
Ширина щели	0,015 мм
Источник возбуждения	Дуговой разряд (20—30 А, 220 В) между угольными электродами диаметром 6 мм
Дуговой промежуток	8 мм
Способ испарения порошка	Введение порошка потоком воздуха, обдувающего сверху вниз дугу. Аппарат АВР-3 с транспортером. Распыление порошка искровым разрядом в тубусе воронки
Скорость потока воздуха	3,0 м/с
Количество испаряемой смеси порошка	200 мг
Продолжительность введения порошка в разряд	40 с
Фотопластинки	«Спектральные» тип II, чувствительность 20 ед. по ГОСТ

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для приготовления эталонов применяют называемую силикатной близкую по составу к гранитам смесь окислов породообразующих элементов (в %): SiO_2—60, Al_2O_3—15, CaO—15, MgO и Fe_2O_3 — по 5. К этой смеси добавляют 30% Na_2CO_3. Образовавшийся после термической обработки в течение 4 ч при температуре 900 °С спек истирают и добавляют к нему смесь окислов определяемых элементов в таком количестве, чтобы в полученной смеси содержалось по одному проценту каждого элемента. Молибден и вольфрам добавляют в виде молибденита (MoS_2) и шеелита ($CaWO_4$), серебро — в виде $AgNO_3$. Получен-

ную смесь тонко истирают, перемешивают и готовят из нее ряд эталонов, последовательно разбавляя каждый эталон в три раза свободной от определяемых элементов силикатной смесью. Эталоны хранят в герметически закрывающихся банках.

ХОД АНАЛИЗА

К навеске 100 мг истертого до 200 меш порошка гранита добавляют 200 мг силикатной смеси, содержащей 30% Na_2CO_3 и служившей для изготовления эталонов. Полученную смесь тонко истирают и равномерно вводят в течение 40 с в плазму угольной дуги.

Таким же образом и той же смесью разбавляют каждый эталонный порошок. Присутствие в силикатной смеси большого количества

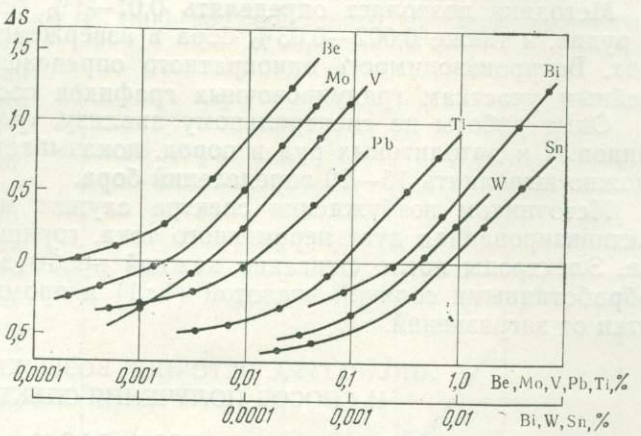


Рис. 363. Градуировочные графики для определения содержания примесей элементов в гранитах с вдуванием порошков в угольную дугу.

Аналитические линии: Be II 3130, 4; Ti II 3088,0; Mo I 3170,3; Bi I 3067,7; V I 3185,4; W I 2947,0; Pb I 2833,1; Sn I 2840,0. Линия сравнения — Si I 2568,6

атомов натрия гарантирует постоянство температуры облака дуги при анализе разнообразных по составу гранитов.

Спектры проб и эталонов фотографируют по два раза. При определении наиболее низких концентраций элементов градуировочные графики строят в параметрах $\left[\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}};\ \lg C\right]$, а при достаточно большом содержании элементов — в параметрах $[\Delta S;\ \lg C]$ (рис. 363).

Элементом сравнения часто может служить кремний, который при анализе сходных типов гранитов присутствует в достаточно постоянном количестве во вдуваемой в плазму дуги смеси порошков.

Аналитические линии определяемых элементов и кремния приведены в табл. 124. Если постоянство содержания кремния в анализируемых пробах вызывает сомнения, то в качестве линии сравнения можно использовать линию одного из указанных в этой таблице элементов. Этот элемент добавляют в постоянном количестве к силикатной смеси, которой разбавляют порошки пробы и эталонов перед их введением в плазму разряда. Допускается присутствие в анализируемых пробах этого элемента в настолько малых количествах, чтобы созданная во вдуваемых в дугу порошках концентрация его не изменялась заметно.

Если чувствительность определения элементов недостаточно высока, то можно не разбавлять анализируемые пробы и эталоны силикатной смесью, содержащей 30% Na_2CO_3, тогда при вычислении содержания элементов с использованием в качестве элемента сравнения кремния могут возникать неучитываемые систематические ошибки из-за изменения содержания кремния в анализируемых пробах, а также из-за изменения температуры дуги, зависящей от состава испаряемой пробы. Однако опыт работы показывает, что при анализе сходных

типов гранитов систематические ошибки при определении тысячных или десятитысячных долей процента элементов обычно не превышают 20%.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Воспроизводимость s_r (%) однократного определения не слишком малых концентраций элементов при фотографировании спектров проб и эталонов в течение одного-двух дней составляет 5—8%. При определении самых малых концентраций элементов ошибки определения достигают 15—25%.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЗДУШНОГО ДУТЬЯ [35]

Методика позволяет определять 0,01—1% бора в горных породах и рудах, а также 0,002—0,03% бора в изверженных и осадочных породах. Воспроизводимость однократного определения бора по прямолинейным участкам градуировочных графиков составляет 5—6%.

Опыт работы по спектральному анализу, главным образом турмалиновых и датолитовых руд и пород, показывает, что за рабочий день можно выполнить 15—20 определений бора.

Источником возбуждения спектра служит медная горизонтальная активизированная дуга переменного тока, горящая в воздушном потоке. Электроды после сжигания каждой пробы заменяют электродами, обработанными соляной кислотой (1 : 1) и промытыми водой для очистки от загрязнений.

АППАРАТУРА, ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Спектрограф	КСА-1; ДФС-13
Освещение щели	Система из трех линз
Ширина щели	0,015—0,025 мм
Источник возбуждения спектра	Дуговой разряд (10 А, 220 В) между горизонтально расположенными медными электродами диаметром 5 мм
Дуговой промежуток	8 мм
Способ испарения порошка	Введение порошка потоком воздуха, обдувающего дугу сверху вниз Аппарат АВР-2 с транспортером для равномерного введения порошка Распыление порошка искровым разрядом в тубусе воронки
Скорость потока воздуха	2 м/с
Количество испаряемой смеси порошков	600 мг
Продолжительность введения порошка в разряд	20—40 с
Фотопластинки	«Спектральные» тип II, чувствительность 22 ед. по ГОСТ

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Эталоны для определения 0,01% бора и выше готовят на основе имитирующей состав горных пород силикатной смеси (в %): SiO_2 — 60, Al_2O_3 — 15, Na_2CO_3 — 10, CaO, MgO и Fe_3O_3 — по 5%. Все компоненты смеси предварительно проверяют на отсутствие бора. Тщательно перемешанную и растертую до 200 меш силикатную смесь прокаливают в течение 4—5 ч в муфеле при температуре не ниже 900—1000 °С для удаления влаги, углекислоты и частичного спекания ее компонентов. Затем смесь снова тщательно перемешивают и растирают в пудру.

Исходным материалом для приготовления эталонов служат горные породы или минералы с известным содержанием бора.

Навеску измельченного до 200 меш исходного материала смешивают с прокаленной силикатной основой и тонко истирают в механической агатовой ступке или в вибрационной мельнице в течение 30—40 мин. При введении в эталоны боратов с высоким содержанием бора следует разбавлять минерал силикатной смесью до 1% в несколько приемов для лучшего распределения частиц минерала в смеси.

Последовательно разбавляя каждый предыдущий эталон силикатной смесью в весовом отношении 1 : 2 и истирая получаемые смеси, готовят остальные эталоны.

ХОД АНАЛИЗА

При определении 0,01—1% бора навеску 200 мг измельченной до 200 меш пробы смешивают с 1800 мг свободного от бора полевого шпата и тонко истирают 600 мг полученной смеси равномерно вводят в течение 20 с в дуговой разряд. В тех же условиях вдувают по 600 мг также разбавленных полевым шпатом эталонных порошков, по спектрам которых строят градуировочные графики в параметрах $[S_B—S_{Si}; \lg C]$ или $\left[\lg \frac{I_B}{I_{Si}}; \lg C\right]$ (рис. 364).

При определении 0,002—0,03% бора навеску 500 мг тонко измельченной пробы смешивают с 500 мг силикатной смеси, содержащей 1,2% окиси висмута, и тонко истирают. Половину полученной смеси вводят в течение 20 с в дуговой разряд. В аналогичных условиях получают спектры эталонных порошков, разбавленных 1 : 1 силикатной смесью, содержащей 1,2% Bi_2O_3. В этом случае градуировочные графики строят в параметрах $\left[\lg \frac{I_B}{I_{Bi}}; \lg C\right]$, используя аналитические линии, указанные в табл. 123.

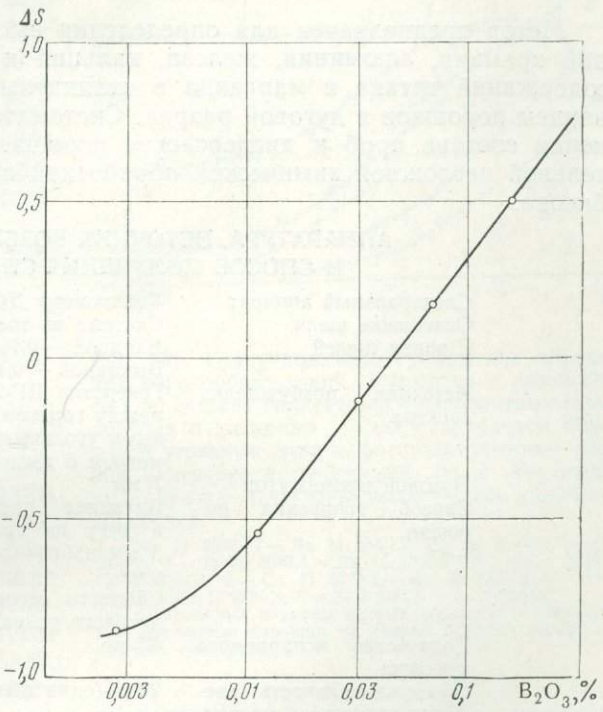


Рис. 364. Градуировочный график для определения бора в силикатных горных породах с вдуванием порошков в медную дугу.

ΔS — разность почернения линии B I 2496,8 и Bi I 2627,9

Спектры каждой пробы и каждого эталона фотографируют по два раза и полученные содержания бора усредняют.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Если образцы достаточно тонко истерты, то при изменении состава частиц, содержащих бор, не замечается возникновения систематических ошибок.

Таблица 123

Аналитические линии бора

Аналитические линии, Å	Интервал определяемых концентраций, %	Воспроизводимость однократного определения s_r (%)
B I 2497,73	0,01—1,0	5
B I 2496,78	0,03—1,0	5
Si I 2532,38*		—
Si I 2568,64*		—
B I 2499,73	0,002—0,03	±6
Bi I 2780,52*		—

* Линия сравнения.

8. КВАНТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ВДУВАНИЕМ ПОРОШКОВ В ДУГУ [107]

Метод предназначен для определения высоких и средних содержаний кремния, алюминия, железа, кальция и магния, а также малых содержаний титана и марганца в силикатных горных породах с вдуванием порошков в дуговой разряд. Систематические ошибки при изменении состава проб и дисперсности порошков устраняются предварительной несложной химической обработкой проб по способу Г. И. Кибисова.

АППАРАТУРА, ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Спектральный аппарат	Квантометр ДФС-10
Освещение щели	Система из трех линз
Ширина щелей	Входной — 0,10 мм Выходной — 0,1—0,2 мм
Источник возбуждения спектра	Генератор ДГ-2; дуга (20 А, 220 В) между горизонтально расположенными угольными электродами диаметром 6 мм
Дуговой промежуток	7 мм
Способ испарения порошка	Вдувание порошка снизу вверх в дугу из аппарата АВР-3 при 5 мм избыточного давления в камере. Скорость отсоса воздуха в зоне дугового разряда 2,5 м/с
Количество испаряемого порошка	80 мг
Продолжительность введения порошка в разряд	20 с (один оборот диска)

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для приготовления эталонов смешивают соответствующие количества порошков следующих соединений: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, $CaCO_3$, MgO, $MnCO_3$, TiO_2 и Na_2CO_3.

Полученные смеси порошков с известным содержанием элементов смешивают с десятикратным количеством угольного порошка, к которому предварительно добавлено 2,5% Co_3O_4 и 25% $BaCO_3$ (внутренние стандарты). Затем добавляют перекись натрия и буру в отношении 1 : 0,8 : 0,8, перемешивают и спекают в муфельной печи при 950 °С в течение 5 мин в графитовом тигле или на поверхности угольного порошка, помещенного в фарфоровый тигель.

Спек тонко истирают и смешивают (без истирания) с угольным порошком (200 меш) в отношении 1 : 2. Смесь порошков гигроскопична и должна храниться в эксикаторе.

ХОД АНАЛИЗА

Порошок анализируемой пробы тщательно смешивают в отношении 1 : 10 с угольным порошком, содержащим 2,5% Co_3O_4 и 25% $BaCO_3$. Полученный порошок смешивают в отношении 1 : 0,8 : 0,8 с перекисью натрия и бурой и сплавляют при 950 °С в течение 5 мин в муфельной печи.

Спек тонко истирают и смешивают (1 : 2) с угольным порошком. 80 мг этой смеси порошков помещают ровным слоем на поверхность диска, вдувают из аппарата АВР-3 в дуговой разряд. Затем также вдувают в дуговой разряд эталонные порошки. По спектрам эталонов строят градуировочные графики в параметрах $\left[\lg\frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}};\ \lg C\right]$, по которым вычисляют содержание породообразующих элементов в анализируемых пробах (рис. 365).

Интенсивность фона спектра достаточно постоянна и поправки на нее в значения $I_{опр}$ и $I_{вн.ст}$ не вносят, несмотря на изгиб графика в областях малых содержаний элементов. При внесении же поправок графики выпрямляются. Аналитические линии определяемых элементов и элементов внутренних стандартов приведены в табл. 124.

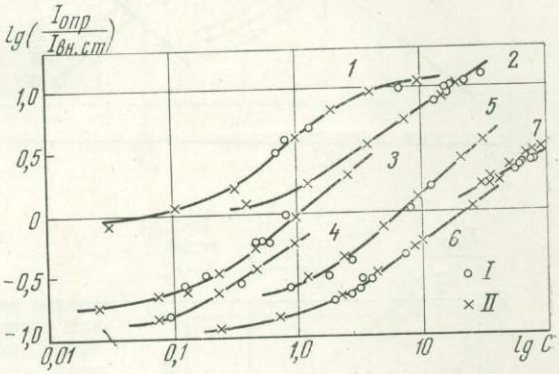


Рис. 365. Градуировочный график для определения породообразующих элементов в разнообразных по составу силикатных и карбонатных горных породах и железных рудах с вдуванием порошков в угольную дугу и фотоэлектрическим способом измерения интенсивности линий. Анализируемые образцы и эталоны подвергались химической обработке.

1 — Mg II 2802, 7 — Ba II 2335,3; *2* — Al I 3092,7 — Co I 3074,0; *3* — Ti II 3349,4 — Ba II 2335,3; *4* — Mn I 4030,8 — Co I 3044,0; *5* — Ca II 3179,3 — Ba II 2335,3; *6* — Fe II 2599,4 — Ba II 2335,3; 7 — Si I 2881,6 — Co I 3044,0.
I — контрольные образцы горных пород; *II* — искусственные эталонные порошки из смесей окислов породообразующих элементов

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Воспроизводимость однократного определения, вычисленная методом текущих измерений по результатам двукратных анализов пятидесяти проб, оказалась равной 2,5—4% при интервале между повторными определениями 2 ч. Опыт полугодовой работы показывает, что при интервалах между повторными определениями в несколько дней общая ошибка составляет 4,5—7,5%. Близкие к этому ошибки наблюдались и при фотографическом способе измерения интенсивности линий. Это объясняется тем, что ошибки определения при анализе как с квантометром, так и со спектрографом обусловлены не способом измерения интенсивности линий, а ошибками в источнике возбуждения спектра.

При серийной работе по описанной методике один спектроскопист анализирует в день 5—6 образцов гранитов. Больше половины времени затрачивается на химическую обработку образцов перед анализом.

9. КВАНТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГРАНИТОВ, УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД, МАГНЕТИТОВ, ГАЛЕНИТОВ И ЦИНКОВЫХ ОБМАНОК С ВДУВАНИЕМ ПОРОШКОВ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД [98; 261; 262]

Методика предназначена для определения железа, магния, кальция, марганца и титана в гранитах; никеля, ванадия, хрома и титана в ультраосновных породах (дуниты, габбро, базальты, оливины и пр.); маг-

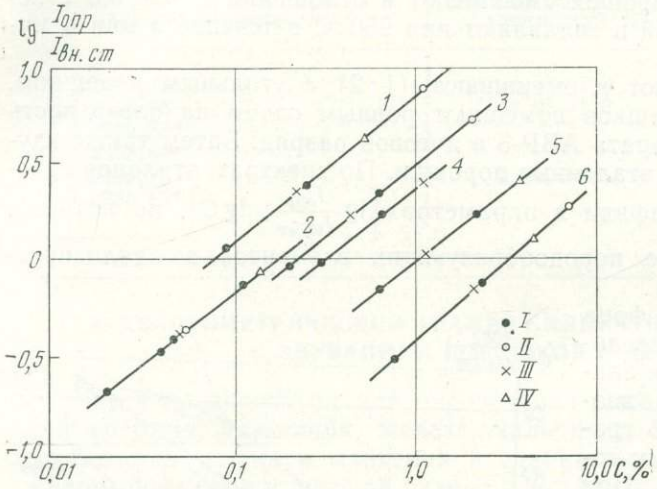


Рис. 366. Градуировочные графики для определения породообразующих элементов в гранитах с вдуванием тонкоистертых порошков в угольную дугу и фотоэлектрическим способом измерения интенсивности линий.

1 — Ti II 3372,8; *2* — Mn I 4783,4; *3* — Mg I 5183,6; *4* — Ca I 3933,7; *5* — Ca I 5594,5; *6* — Fe I 4920,5.
I — граниты; *II* — эталоны — «немецкий сланец»; *III* — эталоны — «гранит ГМ» (ГДР); *IV* — контрольный образец «Р» (СССР)

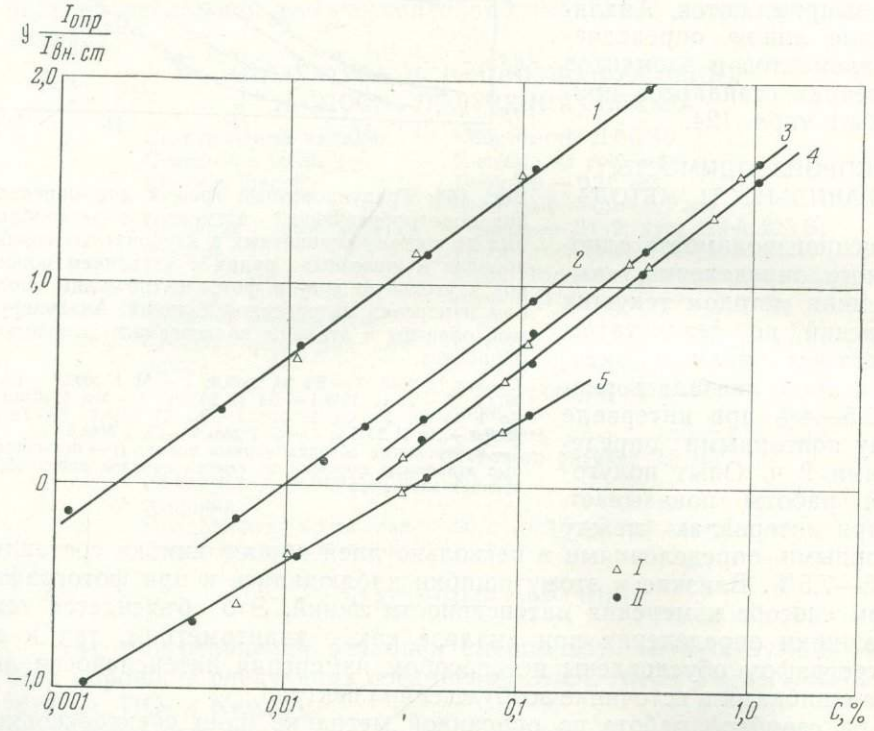


Рис. 367. Градуировочные графики для определения содержания ванадия, никеля, титана и хрома в ультраосновных породах с вдуванием тонкоистертых порошков в угольную дугу.

1 — V I 4379,2; *2* — Ni I 3050,8; *3* — Ti II 3372,8; *4* — Cr I 4344,5; *5* — Cr I 4254,3.
I — пироксеновые, дунитовые, оливинитовые горные породы; *II* — смесь порошков оливина с порошками V_2O_5, TiO_2, NiO, Cr_2O_3

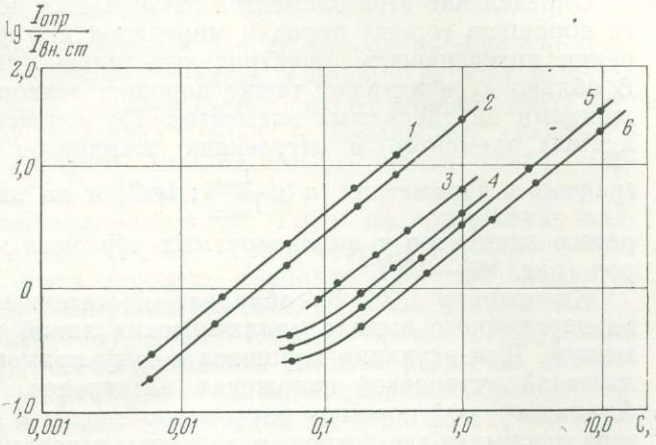


Рис. 368. Градуировочные графики для определения содержания примесей элементов в галенитах (PbS) с вдуванием тонкоистертых порошков в угольную дугу и фотоэлектрическим способом измерения интенсивности линий.

1 — Bi I 3067,7; *2* — Ti I 5350,5; *3* — Bi I 2898,0; *4* — Zn I 4810,5; *5* — Ag I 5465,5; *6* — Fe I 4920,5

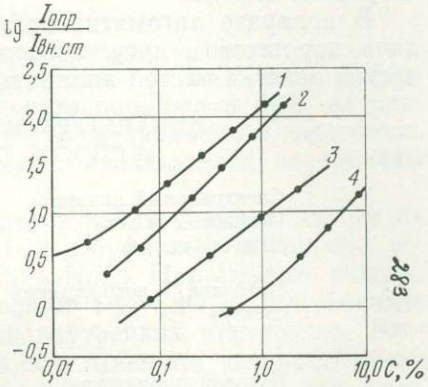


Рис. 369. Градуировочные графики для определения содержания примесей элементов в цинковых обманках (ZnS) с вдуванием тонкоистертых порошков в угольную дугу и фотоэлектрическим способом измерения интенсивности линий.

1 — Cd I 5085,8; *2* — Mn I 4783,4; *3* — Cu I 2961,2; *4* — Fe I 4920,5

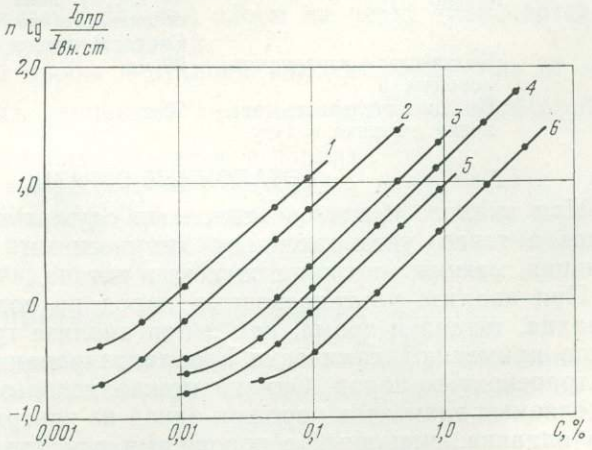


Рис. 370. Градуировочные графики для определения содержания железа, хрома, ванадия, марганца, титана и магния в магнетитах (Fe_3O_4) с вдуванием порошков в угольную дугу и фотоэлектрическим способом измерения интенсивности линий.

1 — Cr I 4254,3; *2* — V I 4379,2; *3* — Mn I 4783,4; *4* — Cr I 4344,5; *5* — Ti II 3372,8; *6* — Mg I 5183,6

ния, марганца, никеля, титана, ванадия и хрома в магнетитах (Fe_3O_4); висмута, серебра, сурьмы, цинка, марганца, железа и таллия в галенитах (PbS); кадмия, марганца, железа, индия, таллия, меди и серебра в цинковых обманках (ZnS).

Определение этих элементов заключается во вдувании в облако дуги порошков горных пород и минералов и в фотоэлектрическом измерении интенсивности спектральных линий на квантометре ДФС-10. В облако дуги вдувают также порошки эталонов с известными содержаниями определяемых элементов. По интенсивностям линий определяемых элементов и внутренних стандартов строят градуировочные графики в параметрах $\left[n \lg \frac{I_{\text{опр}}}{I_{\text{вн.ст}}}; \lg C\right]$ и по ним определяют концентрацию элементов в анализируемых образцах минералов и горных пород (рис. 366—370).

Квантометр ДФС-10 обладает достаточным числом каналов для одновременного вывода аналитических линий всех определяемых элементов. Для вдувания порошков в дугу применяют аппарат с автоматической установкой положения электродов, как в аппарате УСА-4. Анализируемый порошок равномерно вводят в дугу на ленте транспортера, распыляя его искровым разрядом в керамическом тубусе установленной над дугой воронки. Воздух непрерывно отсасывается снизу со скоростью 3,0 м/с.

В аппарате автоматизированы включения и выключение дуги, подача порошков в дугу, последующий обжиг электродов и пневматическая очистка частей аппарата от порошка предыдущей пробы.

АППАРАТУРА, ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРА

Спектральный аппарат	36-канальный квантометр ДФС-10
Освещение щели	Система из двух линз
Ширина щелей	Входной — 0,05 мм Выходной — 0,1—0,2 мм
Источник возбуждения спектра	Генератор ДГ-2; дуга (25 А, 220 В) между горизонтально расположенными угольными электродами диаметром 6 мм
Дуговой промежуток	5 мм
Способ испарения порошка	Введение порошка потоком воздуха сверху вниз из аппарата, составленного из УСА-4 и АВР-2. Скорость отсоса воздуха 3 м/с
Количество испаряемого порошка	60 мг
Продолжительность введения порошка в дугу	20 с

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ

При анализе гранитов эталонами служат природные образцы гранитов с точно установленным химическими методами содержанием кальция, магния, марганца, железа и титана.

При анализе ультраосновных пород на содержание в них никеля, ванадия, титана и хрома, как и при анализе гранитов, в качестве эталонов применяют химически проанализированные образцы природных ультраосновных пород. Однако можно использовать свободный от определяемых элементов порошок одной из ультраосновных пород, например оливина, смешаный с порошками окислов никеля (NiO), ванадия (V_2O_5), титана (TiO_2) и хрома (Cr_2O_3).

Эталонами при определении магния, марганца, никеля, титана, ванадия и хрома в магнетитах (Fe_3O_4) могут служить как проанализированные химическими методами образцы природных магнетитов, так

и искусственно изготовленные смеси на основе свободной от этих элементов прокаленной при 1100 °С окиси железа (Fe_2O_3), к которой добавляют порошки углекислого магния ($MgCO_3$), окислов хрома (Cr_2O_3), титана (TiO_2), ванадия (V_2O_5) и никеля (NiO), углекислого марганца ($MnCO_3$).

Эталонами при анализе галенитов (PbS) на содержание висмута, серебра, сурьмы, цинка, марганца, железа и таллия служат искусственно приготовленные смеси порошка свободного от определяемых элементов кристаллического сульфида свинца с порошками сульфидов висмута (Bi_2S_3), серебра (Ag_2S), сурьмы (Sb_2S_3), цинка (ZnS), марганца (MnS), таллия (Tl_2S) и железа (FeS).

При исследовании цинковых обманок (ZnS) на содержание кадмия, марганца, железа, индия, таллия, меди и серебра применяют эталоны, изготовленные из смеси порошков свободного от этих элементов сульфида цинка (ZnS) с сульфидными соединениями кадмия (CdS), марганца (MnS), железа (FeS), индия (In_2S_3), таллия (Tl_2S), меди (CuS) и серебра (Ag_2S). Чтобы устранить влияние различия минералогического состава на результаты анализа, природные образцы горных пород и минералов, используемые в качестве эталонов, тонко истирают в вибрационной мельнице. Эталонные порошки хранятся в герметически закрывающихся банках.

ХОД АНАЛИЗА

При анализе гранитов и ультраосновных пород к 100 мг тонко истертых в вибромельнице порошков проб добавляют по 100 мг буферного порошка, состоящего из 50% угольного порошка и 50% натриевого стекла, и тщательно перемешивают в механическом смесителе. Буферный порошок содержит 1,0% Bi_2O_3, являющегося внутренним стандартом.

Подготовка проб галенитов и сфалеритов заключается в тонком их истирании и смешивании в отношении 1 : 2 с буферным порошком, состоящим из 80% угольного порошка и 20% NaCl. При анализе галенитов в буферную смесь порошков добавляют 1% CuO, а при анализе сфалеритов — 1% Bi_2O_3, играющих роль внутренних стандартов. Эталонные порошки, используемые при анализе галенита, ультраосновных пород, магнетитов и сфалеритов, готовят к анализу так же, как и порошки проб. Навеску 80 мг каждой подготовленной к анализу пробы и каждого эталона помещают ровным слоем на ленту транспортера и в течение 20 с вводят в дуговой разряд.

Для спектра каждой пробы и эталона находят зависящие от концентрации определяемых элементов значения $\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.ст}}$, необходимые для определения концентрации элементов в пробах.

Аналитические линии определяемых элементов и внутренних стандартов приведены в табл. 124. Для каждого образца пробы, а также для каждого эталона получают последовательно по два спектра и находят среднюю величину из двух полученных результатов.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Воспроизводимость определения элементов s_r (%), рассчитанная за длительный промежуток времени, укладывается в интервале от 4,5 до 11%.

При вдувании в дугу тонкоистертых порошков гранитов, ультраосновных пород, галенитов, цинковых обманок и магнетитов в результате анализа не наблюдается систематических ошибок.

В сводных таблицах 124 и 125 даны основные характеристики описаных в главе IX методов спектрального определения элементов.

Таблица 124

Основные характеристики методов количественного спектрального анализа с вдуванием порошков в дуговой разряд

Звездочкой отмечены элементы, используемые в качестве внутренних стандартов

Анализируемое вещество	Определяемые элементы	Аналитические линии, Å	Интервал определяемых концентраций, %	s_r (%)	Состав эталонов	Подготовка пробы к анализу	Аппаратура и источник возбуждения спектра	Литературный источник
Фотографирование спектров								
Силикатные горные породы	B	B I 2497,7 B I 2496,8 *Si I 2532,4 *Si I 2568,6 B I 2497,7 *Bi I 2780,5	0,01—1,0 0,03—1,0 0,002—0,2	5 5	Смесь окислов породообразующих элементов с добавками порошка дотолита $Ca_2B_2(SiO_4)_2 \cdot (OH)_2$ или турмалина $Ca(Mg, Al)_6[Si_6Al_3B_3 \cdot (O, OH)_{30}]$	Порошки пробы и эталонов смешивают с полевым шпатом в соотношении 1 : 9 и тонко истирают Порошки проб и эталонов смешивают с SiO_2, содержащим 1,2% Bi_2O_3, в соотношении 1 : 1 и тонко истирают; затем порошки смешивают в соотношении 1 : 1 с угольным порошком, содержащим 10% NaCl	Спектрограф КСА-1. Медная дуга (220 В, 10 А). Вдувание порошка из аппарата АВР-2	[35]
Силикатные горные породы; одновременное определение 13 элементов	Mo W Be Sn Ag Zn Sb Bi	Mo 3170,3 Mo 2816,1 W 2947,0 Be 3130,4 Be 3131,1 Be 2650,5 Sn 2840,0 Sn 2850,6 Ag 3382,9 Zn 3345,0 Zn 3345,6 Sb 2598,1 Bi 3067,7	0,0002—0,4 0,001—1 0,0002—0,5 0,0002—0,4 0,0001—0,4 0,001—1 0,001—1 0,0004—0,5	16 16 16 16 16 16 16	Смесь окислов породообразующих элементов в соотношениях, характерных для гранитов с добавками порошков окислов определяемых элементов или характерных для исследуемых гранитов соединений элементов	Порошки пробы и эталонов смешивают в соотношении 2 : 1 с порошком кварца, содержащим 30% Na_2CO_3 Определение производится без применения внутреннего стандарта или с использованием в качестве внутреннего стандарта одного из указанных в графе 3 элементов	Кварцевый спектрограф КСА-1 и спектрограф ДФС-13 Угольная дуга (220 В, 25 А). Вдувание порошков из аппарата АВР-2	Русанов А. К., Батова Н. Т., Тарасова Т. И. (ВИМС)
	As Pb Cu V Ti 	As 2860,4 Pb 2833,1 CuI 3247,5 CuI 3274,0 CuI 2824,4 V 3185,4 V 3183,4 V 2952,1 Ti 3088,0 Ti 2956,1 *SiI 2568,6	0,005—1,5 0,0005—1 0,0002—0.5 0,0004—1 0,003—6 	16 16 16 16 16 				
Применение квантометра								
Силикатные горные породы	Si Al Mn Fe Ca Mg Ti	SiI 2881,6 AlI 3092,7 MnI 4030,8 *CoI 3044,0 Fe II 2599,4 Ca II 3179,3 Mg II 2802,7 Ti II 3349,0 *Ba II 2335,3	30—90 0,3—30 0,05—1,0 0,3—30 0,5—30 0,1—10 0,05—3,0	3,8 4,0 2,3 4,0 4,0 3,2 5,0	Смесь окислов породообразующих элементов	Каждый порошок пробы и эталона смешивают в соотношении 1 : 10 с угольным порошком, содержащим 25% $BaCO_3$ и 2,5% Co_3O_4 (внутренние стандарты). К смеси порошка добавляют Na_2O_2 и $Na_2B_2O_7$ в соотношении 1 : 0,8 : 0,8. Смесь порошков спекают, истирают до пудры и разбавляют (1 : 2) угольным порошком	Квантометр ДФС-10; дисперсия 4 А/мм. Угольная дуга (220 В, 20 А). Вдувание из аппарата АВР-3	[107]
Граниты нормальные, альбитизированные, микроклиновые, мусковитовые, рибекитовые, двуслюдяные	Fe Mg Ca Mn Ti	Fe I 4920,5 Mg I 5183,6 Ca II 3933,7 Mn I 4783,4 Ti II 3372,8 *Bi I 2898,0	0,3—5,0 0,1—2,0 0,4—4,0 0,015—0,6 0,03—1,0	5 4,5 4,5 7 7	Граниты с химически установленным содержанием железа, магния, кальция, марганца и титана	Порошки проб, а также эталонов смешивают (1 : 1) с буфером из 50% натриевого стекла и 50% угольного порошка. Буферный порошок содержит 1,0% Bi_2O_3 (внутренний стандарт)	Квантометр ДФС-10; дисперсия 4 А/мм. Угольная дуга (220 В, 20 А). Вдувание из аппарата, собранного из АВР-2 и УСА-4	[261]

Продолжение табл. 124

Анализируемое вещество	Определяемые элементы	Аналитические линии, Å	Интервал определяемых концентраций, %	s_r (%)	Состав эталонов	Подготовка пробы к анализу	Аппаратура и источник возбуждения спектра	Литературный источник
Ультраосновная порода: дунит, оливин, габбро, базальт, амфиболит, пироксенит и др.	Ti Ni V Cr	Ti II 3372,8 Ni I 3050,8 V I 4379,2 Cr I 4254,3 Cr I 4344,5 *Bi I 2898,0	0,03—1,0 0,003—0,3 0,01—0,2 0,002—1,0 0,002—1,0	11 11 8 11 11	Оливин с добавками порошков V_2O_5, TiO_2, NiO и Cr_2O_3	Порошки проб, а также эталонов смешивают (1 : 1) с буфером из 50% натриевого стекла и 50% угольного порошка. Буферный порошок содержит 1,0% Bi_2O_3 (внутренний стандарт)	Квантометр ДФС-10; дисперсия 4 Å/мм. Угольная дуга (220 В, 20 А). Вдувание из аппарата, собранного из АВР-2 и УСА-4	[98]
Магнетит (Fe_3O_4) и титаномагнетит	Mg Mn Ni Ti V Cr	Mg I 5183,6 Mn I 4783,4 Ni I 3050,8 Ti II 3372,8 V I 4379,2 Cr I 4254,3 Cr I 4344,5 *Bi I 2898,0	0,1—10,0 0,03—1,0 0,003—0,3 0,1—2,0 0,01—1,0 0,002—2,0 0,002—2,0	8 8 9 10 8 9 9	Прокаленный Fe_2O_3 с добавками порошков Ni_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5, TiO_2, MgO и MnO_2	Порошки проб и эталонов смешивают (1 : 9) с буфером из 50% натриевого стекла и 50% угольного порошка: буферный порошок содержит 1,0% Bi_2O_3 (внутренний стандарт)	Квантометр ДФС-10; дисперсия 4 Å/мм. Угольная дуга (220 В, 20 А). Вдувание из аппарата, собранного из АВР-2 и УСА-4	Сердобова Л. И.
Галенит PbS	Bi Ag Sb Zn Mn Tl Fe	Bi I 2898,0 Bi I 3067,7 Ag I 5465,5 Ag I 3382,9 Sb I 2877,9 Zn I 4810,5 Mn I 4783,4 Tl I 5350,5 Fe I 4920,5 *Cu 2961,2	0,1—1,0 0,002—0,1 0,03—1,0 0,003—0,03 0,1—1,0 0,06—5,0 0,03—1,0 0,001—0,1 0,3—5,0	7 7 8 5 7 7 8 8 8	Кристаллический сульфид свинца (PbS) с добавками порошков Ag_2S, Sb_2S_3, ZnS, FeS, MnS, Bi_2S_3, Tl_2S	Порошки проб и эталонов смешивают (1 : 2) с буфером из 80% графита и 20% NaCl. Буферный порошок содержит 1,0% CuO (внутренний стандарт)	То же	[262]
Сфалерит	Cd Mn Fe In Tl Cu Ag	Cd I 5085,8 Mn I 4783,4 Fe I 4920,5 In I 4511,3 Tl I 5350,46 Cu I 2961,2 Ag I 5465,5 Ag I 3382,9 *Bi I 2898,0	0,03—3,0 0,03—1,0 0,3—10,0 0,001—0,1 0,001—0,1 0,1—10,0 0,03—1,0 0,003—0,03	7 9 5 6 7 7 8	Сфалериты с добавками порошков CdS, MnS, FeS, CuS, Ag_2S, Tl_2S, In_2S_3	Порошки проб и эталонов смешивают (1 : 2) с буфером из 80% графита и 20% NaCl. Буферный порошок содержит 1,0% Bi_2O_3 (элемент сравнения)	То же	Сердобова Л. И. [ИМГРЭ]
Силикатные и карбонатные горные породы	F	Кант полосы CaF Элемент сравнения—неразложенный свет	0,005—3,0	8	Силикатные горные породы с добавками порошка плавикового шпата		Спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1. Используется аппарат, собранный из АВР-2 и УСА-4. Угольная дуга (220 В, 20 А)	Хитров В. Г., Подсоцкий Г. П., Гусельников А. А. (ВИМС, ИМГРЭ)
Полиметаллические руды, промышленные продукты и отвальные хвосты флотации руд	Pb Zn, Cu	Pb I 4057,8 Zn I 3345,0 Cu I 5105,5 *Bi I 2898,0	0,1—3,0 0,1—3,0 0,1—5,0	7 6 4	Сульфидные руды Сульфидные руды Сульфидные и окисные руды	Порошки проб и эталонов смешивают (1 : 1) с буферным порошком (50% графита и 50% Na_2CO_3) То же Порошки проб и эталонов смешивают (1 : 1) с буферным порошком (50% SiO_2 и 50% Na_2CO_3). Буферные порошки содержат 2% Bi_2O_3 (внутренний стандарт)	Квантометр ДФС-10; дисперсия 4 Å/мм. Угольная дуга (220 В, 18 А)	[174]

Таблица 125

Основные характеристики методов количественного спектрального анализа с испарением пробы из канала электрода.

Звездочкой отмечены элементы, используемые в качестве внутренних стандартов

Анализируемое вещество	Определяемый элемент	Аналитические линии определяемого элемента и элемента сравнения, Å	Интервал определяемых концентраций, %	s_r (%)	Состав эталонов	Подготовка пробы к анализу	Аппаратура и источники возбуждения спектра	Литературный источник
Силикатные горные породы, руды и продукты их обогащения	Be	Be I 2348,61 Be I 2650,47 *Ba 2347,58	0,0003—0,05 0,05—0,5	10—20 10	Смесь окислов породообразующих элементов с добавками окиси бериллия (BeO)	50 мг порошка пробы смешивают с 250 мг буферного порошка, состоящего из смеси угольного порошка, $SrCO_3$, полевого шпата и $BaCO_3$ (5 : 5 : : 2 : 0,5 по весу)	Горизонтальная угольная дуга переменного тока (220 В, 18 А). Испарение из двух электродов. Спектрограф ИСП-30	[35; 83]
Силикатные горные породы	Sc	Sc II 4246,83 *La II 4263,58 Sc II 2552,36 *Sr II 2423,57	0,001—0,1 0,02—0,4	10 10	Смесь кварца и полевого шпата в соотношении 2 : 1 с добавками окиси скандия (Sc_2O_3)	50 мг порошка пробы смешивают с 150 мг буферного порошка, состоящего из угольного порошка и $SrCO_3$, (1 : 1). Буферный порошок содержит 0,5% La_2O_3 (внутренний стандарт)	Дуга переменного тока (220 В, 15 А). Испарение из электрода. Спектрограф ДФС-13 с дисперсией 2 Å/мм	[35; 84]
Железные руды, золы углей	Ge	Ge I 2651,18 *Sb I 2670,64 *Sb I 2877,92	0,0001—0,01	16—20	Смесь окислов породообразующих элементов с добавками двуокиси германия (GeO_2)	200 мг порошка пробы смешивают с 100 мг рабочей смеси, содержащей 5% Sb_2S_3 (внутренний стандарт). Рабочая смесь состоит из серы и кварца (1 : 1)	Угольная дуга переменного тока (220 В, 9 А). Испарение в смеси с серой из канала электрода. Спектрограф ИСП-30	[35; 241]
Силикатные горные породы, руды, минералы	Rb Cs	Rb I 4201,85 Rb I 4215,56 Cs I 4555,36 Cs I 4593,18 *Фон	0,002—0,2 0,01—0,5 0,005—0,2 0,05—0,5	8 8 8 8	Порошки силикатной породы с добавками Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3	100 мг порошка пробы смешивают со 100 мг K_2SO_4	Низкотемпературная угольная дуга постоянного тока (160 В, 5 А). Испарение из канала электрода. Спектрограф ИСП-51	[35; 255]
Силикатные горные породы, руды, минералы	Tl In	Tl I 3775,72 In I 4511,32 In I 4101,77 *Фон	0,0003—0,02 0,0003—0,02 0,0005—0,02	8—9 11 11	Порошки, свободные от таллия и индия горных пород, руд и минералов с добавками минералов и руд с известными достаточно высокими содержаниями таллия и индия	100 мг порошка пробы смешивают со 100 мг K_2SO_4	То же	[35; 255]
Силикатные горные породы и минералы. Одновременное определение редкоземельных элементов	Ce La Pr Nd Sm Gd

Продолжение табл. 125

Анализируемое вещество	Определяемый элемент	Аналитические линии определяемого элемента и элемента сравнения, Å	Интервал определяемых концентраций, %	s_r (%)	Состав эталонов	Подготовка пробы к анализу	Аппаратура и источник возбуждения спектра	Литературный источник
Силикатные горные породы и минералы. Одновременное определение редкоземельных элементов	Dy	Dy I 4218,09	0,1—1,0	15	Порошки граната или смеси окислов породообразующих элементов с добавками окислов редкоземельных элементов	К 50 мг порошка пробы добавляют 150 мг буферной смеси, состоящей из 85% угольного порошка и 15% $BaCO_3$. Буферная смесь содержит 3,0% Yb_2O_3 при определении Ce, La, Pr, Nd, Sm, Gd и 0,1% Lu_2O_3, при определении Y, Yb, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm. При химическом обогащении пробы редкоземельными элементами и торием чувствительность определения возрастает в 50 раз [97]	Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А). Испарение из канала электрода. Спектрограф ДФС-13 с дисперсией 2 А/мм	[271]
		Dy I 4221,10	0,2—1,0	15				
		Dy II 4308,62	0,3—2,0	15				
		*Yb II 4316,97		15				
		Y II 4374,94	0,0003—1,1	15				
		*Yb II 4316,97						
	Y	Y I 2919,05	0,5—5,0	15				
		Y I 2984,26	0,1—2,0	15				
		Y II 3195,62	0,01—0,2	15				
		*Lu II 2847,51						
	Eu	Eu II 2727,78	0,05—0,5	15				
		Eu II 2813,95	0,05—0,5	15				
		Eu II 2906,68	0,05—0,5	15				
		*Lu II 2847,51						
	Tb	Tb II 3285,04	0,05—1,0	15				
		Tb II 3293,07	0,05—1,0	15				
		*Lu II 2847,51						
	Ho	Ho II 3038,69	0,1—2,0	15				
		Ho II 3049,38	0,2—2,0	15				
		Ho II 3173,79	0,05—0,5	15				
		*Lu II 2847,51						
	Er	Er II 2910,36	0,05—0,5	15				
		Er II 2964,52	0,1—1,0	15				
		*Lu II 2847,51						
	Tm	Tm II 2721,19	0,02—2,0	15				
		Tm II 3015,29	0,05—0,25	15				
		Tm II 3131,26	0,003—0,1	15				
		*Lu II 2847,51						
	Yb	Yb II 2891,38	0,005—0,1	15				
		Yb II 2919,35	0,3—3,0	15				
		Yb II 3289,37	0,001—0,01	15				
		*Lu II 2847,51						
	Lu	Lu II 2615,42	0,03—0,5	15				
		Lu II 2911,39	0,03—0,5	15				
		*Ba II 2771,36						
Силикатные горные породы	Th	Th II 2870,41	0,01—0,3	15	Применяют те же эталоны, что и при определении РЗЭ, но дополнительно содержащие добавки окиси тория (ThO_2)	То же, что и при определении РЗЭ	Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А). Испарение из электрода. Спектрограф ДФС-13 с дисперсией 2 А/мм	[242]
		Th II 2942,86	0,01—0,3	15				
		Th II 2988,23	0,01—0,3	15				
		Th II 2934,14	0,3—3					
		*Lu II 2847,51						
Силикатные горные породы	Hf	Hf II 2773,36	0,002—0,1	8	Смесь окислов породообразующих элементов с добавками окислов циркония (ZrO_2) и гафния (HfO_2)	150 мг порошка пробы смешиваются со 150 мг буферного порошка, состоящего из 20% $SrCO_3$, 3% $BaCO_3$ и 77% угольного порошка	Угольная дуга переменного тока (220 В, 25 А). Испарение из электрода. Спектрограф ДФС-13 с дисперсией 2 А/мм	
		Hf II 2820,22	0,002—0,1	8				
		*Ba II 2771,36						
		*Ba II 2634,78						
	Zr	Zr II 2722,61	0,002—0,1	10				
		Zr II 2934,61	0,1—1,0	10				
		*Ba II 2771,31						
		*Ba II 2634,78						
Силикатные горные породы	Nb	Nb II 2950,88	0,003—0,1	20	Смесь порошков кварца и гранита 3:1 с добавками окислов ниобия и тантала (Nb_2O_5, Ta_2O_5)	50 мг пробы смешивают с 50 мг буферного порошка; последний состоит из смеси безводного хлорида, кобальта, угольного порошка и кварца (5:2:1). При химическом обогащении 2 г пробы ниобием и танталом [96] чувствительность определения возрастает в 50 раз	Угольная дуга переменного тока (220 В, 25 А). Испарение из канала электрода. Спектрограф ДФС-13 с дисперсией 2 А/мм	[85]
		Nb II 3163,40	0,0008—0,02	20				
	Ta	Ta I 2963,32	0,003—0,1	20				
		*Фон						
Силикатные и карбонатные горные породы и минералы	Sr	Sr I 4607,33	0,003—0,2	10	Кальцит ($CaCO_3$) с добавками $SrCO_3$ и $BaCO_3$	20 мг пробы смешивают с 40 мг свободного от стронция и бария $CaCO_3$ и с 360 мг угольного порошка, содержащего 10% Na_2CO_3 и 1,5% Cr_2O_3	Угольная дуга переменного тока (220 В, 15 А). Испарение из канала электрода. Спектрограф ДФС-8	Алексеева В. М., Ильясова Н. В., Русанов А. К.
	Ba	Ba II 4554,04	0,003—0,02	11				
		Ba II 4934,09	0,003—0,5	11				
		*Cr I 4626,19						

Продолжение табл. 125

Анализируемое вещество	Определяемый элемент	Аналитические линии определяемого элемента и элемента сравнения, Å	Интервал определяемых концентраций, %	s_r (%)	Состав эталонов	Подготовка пробы к анализу	Аппаратура и источник возбуждения спектра	Литературный источник
Железные руды и продукты обогащения	Bi	Bi I 3067,72 *Ge I 3039,06 Bi I 2897,98 *Ge I 2754,59	0,003—0,02 0,02—3,0	9—15 9—15	Смесь железной руды с окисью висмута (Bi_2O_3)	К 50 мг пробы добавляют 100 мг смеси порошков серы, кварца, угольного порошка и сернокислого натрия (5 : 5 : 2 : 1). Добавляемая смесь порошков содержит 0,03% GeO_2 (внутренний стандарт)	Угольная дуга переменного тока (220 В, 12—13 А). Испарение из канала электрода. Спектрограф ДФС-13 с дисперсией Å/мм	Русанов А. К., Алексеева В. М., Ильясова Н. В. (ВИМС)
Железные руды, силикатные, горные породы, осадочные горные породы	Co Ni	Co I 3044,00 Co I 3121,42 Co I 3086,40 Ni I 3003,63 Ni I 2992,60 Ni I 2821,29 Ni I 2914,01 *Sc I 3030,77	0,003—0,05 0,02—0,3 0,3—3,0 0,003—0,05 0,01—0,3 0,1—3,0 0,3—3,0	9—12 9—12 7—13 7—13 7—13 7—13 7—13	Смесь железной руды, кварца и окиси магния (1 : 2 : 0,5)	К 50 мг пробы добавляют 100 мг буферного порошка. Последний состоит из угольного порошка, содержащего 10% $BaCO_3$ и 0,06% Sc_2O_3 (внутренний стандарт)	Угольная дуга переменного тока (220 В, 20 А). Испарение из канала электрода. Спектрограф ДФС-13 с дисперсией 4 Å/мм	Русанов А. К., Алексеева В. М., Молодцова В. Н. (ВИМС)
Горные породы, руды и минералы	U	^{238}U 4244,37 *^{235}U 4244,12	0,005—0,3	7—9	Смесь окислов породообразующих элементов с добавками U_3O_8 или естественные пробы, содержащие известные количества урана	40—80 мг порошка пробы смешивают (1 : 1) с кварцем, содержащим 0,1% закиси-окиси (U_3O_8) изотопа урана-235, служащего элементом сравнения	Угольная дуга постоянного тока (220 В, 20—25 А). Испарение из анода. Спектрограф ИСП-51 с автоколлимационной камерой УФ-85. Дисперсия 2,5 Å/мм	[254]
Свинцовые концентраты сульфидных руд	Pb	Pb I 2663,57 *Bi I 2897,97	5—55	3	Концентраты, разбавленные сульфидными рудами	Порошки проб и эталонов смешивают (1 : 2) с угольным порошком, содержащим 5% Bi_2O_3 (внутренний стандарт)	Спектрограф ИСП-28. Источник возбуждения спектра: плазмотрон с дугой (220 В, 22 А), горящей в атмосфере аргона. Испарение пробы из канала в угольном катоде	[173]
Силикатные, карбонатные и другие горные породы и минералы разнообразного состава. Одновременное определение элементов	Bi Sn Ge Ga In V Co Ni Mo Y La Th Nb Zr Cr Pb Sb Be Mn Ti Al Ca Mg Fe Si Cu	Bi I 3067,7 Sn I 2839,9 Ge I 2651,2 Ga I 2943,6 In I 3039,4 V I 3185,4 V I 2924,6 Co I 3453,5 Ni I 3003,6 Mo I 3170,4 Y II 3216,7 La II 3245,1 Th I 2870,4 Nb II 3163,4 Zr II 2722,6 Cr I 3021,6 Cr I 3015,2 Pb I 2833,1 Pb I 2663,2 Sb I 2598,1 Be II 3131,1 Be I 2494,7 Mn I 2801,0 Mn I 2933,1 Mn I 2595,8 Ti I 2956,1 Ti I 2595,8 Al I 2585,1 Al I 2575,4 Ca I 3006,9 Ca I 2995,0 Mg I 2783,1 Mg II 2798,0 Fe I 2813,3 Fe I 2804,5 Si I 2987,6 Si I 2532,4 *Cu I 2618,4 Cu I 3036,1	0,003—1 0,003—2 0,003—1 0,001—1 0,003—0,1 0,002—0,2 0,01—1 0,003—1 0,003—1 0,001—0,5 0,001—0,5 0,03—4 0,05—4 0,003—1 0,01—1 0,002—0,5 0,02—4 0,003—1 0,1—4 0,02—4 0,002—0,01 0,01—1 0,003—0,1 0,5—2 1—20 0,05—2 1—20 0,4—10 5—50 0,2—20 10—50 0,1—10 5—50 0,05—5 3—50 2—40 20—80	10—15 10—15 10—15 10—15 10—15 10—15 10—15 10—15 15—20 15—20 10—15 15—20 15—20 15—20 10—15 10—15 10—15 10—15 10—15 5—10 5—10 5—10 5—10 5—10 	Смесь окислов породообразующих элементов и окислов определяемых элементов	Порошки пробы 0,5—10 мг разбавляют в 5—40 раз буферной смесью, состоящей из $SrSO_4$ и угольного порошка (1 : 1). Буферная смесь содержит 1,0% окиси меди (CuO) — внутренний стандарт	Угольная дуга переменного тока (220 В, 25 А). Испарение из канала электрода. Спектрограф ДФС-13 с дисперсией 4 Å/мм	[207]
Горные породы различных типов	B	B I 2497,7 B I 2496,8 *Ge I 2498,0	0,0004—0,05 0,001—0,1	10	Смесь окислов породообразующих элементов с порошками минералов и горных пород с известным содержанием бора	Порошки пробы разбавляют в 3 раза смесью (1 : 1) угольного порошка и $SrSO_4$, содержащей 0,3% GeO_2	Угольная дуга переменного тока (220 В, 9 А). Испарение из канала электрода	Пантелеева Е. Ю., Русанов А. К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Книги, атласы спектров и таблицы спектральных линий

1. *Алексеев Р. И., Коровин Ю. И.* Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М., Атомиздат, 1972. 71 с. с ил.

2. *Атлас* спектральных линий для кварцевого спектрографа (область спектра 2050-6800 Å). М., Госгеолтехиздат, 1959. 45 с. с ил. Авт.: С. К. Калинин, А. А. Явнель, А. И. Алексеева, В. Л. Марзуванов, Л. Э. Наймарк.

3. *Атлас* спектральных линий для стеклянного спектрографа (область спектра 3700—9000 Å). М., Госгеолтехиздат, 1956. 45 с. с ил., 26 табл. Авт.: С. К. Калинин, Л. Э. Наймарк, В. Л. Марзуванов, К. И. Исмагулова.

4. *Бергер Г. С., Ефимов И. А.* Методы выделения мономинеральных фракций. М., Госгеолтехиздат, 163, с. с ил.

5. *Боровик-Романова Т. Ф.* Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочно-земельных металлов. М., Изд. АН СССР, 1956. 183 с. с ил.

6. *Гаррисон Д., Лорд Р., Луфбуров Д.* Практическая спектроскопия. М., Изд-во иностр. лит., 1950. 650 с. с ил.

7. *Геохимические* поиски рудных месторождений в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957. 455 с. с ил.

8. *Жеенбаев Ж., Энгельшт В. С.* Ламинарный плазматрон. Фрунзе, «Илим», 1975. 81 с. с ил.

9. *Зайдель А. Н.* Основы спектрального анализа. М., «Наука», 1965. 322 с. с ил.

10. *Зайдель А. Н.* Элементарные оценки ошибок измерений. Л., «Наука», 1968. 96 с. с ил.

11. *Зайдель А. Н.* Ошибки измерения физических величин. Л., «Наука», 1974. 107 с. с ил.

12. *Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И.* Техника и практика спектроскопии. М., «Наука», 1976. 392 с. с ил.

13. *Инструкция* по геохимическим методам поисков рудных месторождений. М., «Недра», 1965. 226 с. с ил.

14. *Калинин С. К., Марзуванов В. Л.* Атлас дугового и искрового спектров железа (область спектра от 3700 до 9700 Å). М., Металлургиздат, 1956. 47 с. с ил., 38 табл.

15. *Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Замятина Г. М.* Отождествление спектров элементов. Алма-Ата, «Наука», 1972. 57 с. с ил., 18 табл.

16. *Калинин С. К., Файн Э. Е.* Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. М., «Недра», 1969. 247 с. с ил.

17. *Калинин С. К., Файн Э. Е.* Спектральный анализ минерального сырья. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1962. 328 с.

18. *Калинин С. К., Явнель А. А., Наймарк Л. Э.* Атлас дугового и искрового спектров железа от 2084 до 6546 Å. М., Металлургиздат, 1953. 63 с. с ил., 44 табл.

19. *Катченков С. М.* Спектральный анализ горных пород. Л., «Недра», 1964. 264 с. с ил.

20. *Клер М. М.* Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении интенсивности спектральных линий на три порядка. М., Госгеолтехиздат, 1959. 57 с. с ил.

21. *Корлис Ч., Бозман У.* Вероятности переходов и силы осциляторов 70 элементов. М., «Мир», 1968. 562 с.

22. *Королев Н. В., Рюхин В. В., Горбунов С. А.* Эмиссионный спектральный микроанализ. М. «Машиностроение», 1971. 214 с. с ил.

23. *Лазерный* локальный спектральный анализ минералов. Алма-Ата, Изд-во Казфилиал ВИРГ МГ СССР, 1975. 85 с. с ил. Составители: М. В. Боброва, В. М. Пайкова, Н. Г. Суслова.

24. *Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д.* Спектральный анализ металлометрических проб. М., Госгеолтехиздат, 1959. 117 с. с ил.

25. *Мандельштам С. Л.* Введение в спектральный анализ. М.—Л., Гостехиздат, 1946. 257 с. с ил.

26. *Марзуванов В. Л.* Локальный спектральный анализ минералов. Алма-Ата, «Наука», 1969. 52 с. с ил.

27. *Менке Г., Менке Л.* Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. М., «Мир», 1968. 250 с. с ил.

28. *Методическое* руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1961. 250 с. с ил.

29. *Нагибина И. М., Прокофьев В. К.* Спектральные приборы и техника спектроскопии. М., «Машиностроение», 1967. 323 с. с ил.

30. *Налимов В. В.* Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960. 430 с. с ил.

31. *Практическое* руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957. 1016 с. с ил. Авт.: В. Ф. Гиллебрант, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман.

32. *Применение* плазматрона в спектроскопии. Фрунзе, «Илим», 1970. 212 с. с ил.

33. *Прокофьев В. К.* Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, I и II ч. М., Гостехиздат, 1951. 692 с. с ил.

34. *Русанов А. К.* Спектральный анализ руд и минералов. М., Госгеолиздат, 1948. 258 с. с ил.

35. *Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г.* Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Госгеолтехиздат, 1960. 255 с. с ил.

36. *Русанов А. К., Ильясова Н. В.* Атлас пламенных дуговых и искровых спектров элементов. Область спектров: пламенных 2800—9000 Å, дуговых и искровых 2100—6700 Å. М., Госгеолтехиздат, 1958. 120 с. с ил., 60 табл.

37. *Свентицкий Н. С.* Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., Физматгиз, 1961. 240 с. с ил.

38. *Современные* методы минералогического исследования. М., «Недра», 1969. Т. I — 263 с. с ил., т. II — 316 с. с ил.

39. *Сойер Р.* Экспериментальная спектроскопия. М., Изд-во иностр. лит., 1953. 361 с. с ил.

40. *Соловов А. П.* Основы теории и практики металлометрических съемок. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1959. 255 с. с ил.

41. *Спектральный* анализ при поисках рудных месторождений. М., «Недра», 1969. 293 с. с ил. Авт.: С. В. Лонцих, В. В. Недлер, Я. Д. Райхбаум, В. В. Хохлов.

42. *Спектральный* анализ чистых веществ. Под ред. Х. И. Зильберштейна. Л., «Химия», 1971. 414 с. с ил.

43. *Спектральное* определение редких и рассеянных элементов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 239 с. с ил. Авт.: Т. Ф. Боровик-Романова, Ю. И. Беляев, Ю. И. Куценко и др.

44. *Справочник* по расчетам равновесий металлургических реакций. М., Металлургиздат, 1962. 414 с. с ил. Авт.: А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, В. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер.

45. *Справочные* таблицы основных спектральных линий для полуколичественного анализа минерального сырья. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1965. 171 с. с ил. Авт.: Н. В. Арнаутов, Л. Н. Андреева, Л. Г. Изюмова, В. И. Симонова.

46. *Стриганов А. Р., Свентицкий Н. С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М., Атомиздат, 1966. 898 с.

47. *Таблицы* совпадений по атомной спектроскопии. Прага, изд. Чехословацкой АН, 1964. 1157 с. Авт.: И. Куба, Л. Кучера, Ф. Плзак, М. Дворжак, Я. Мраз.

48. *Таблицы* спектральных линий. Изд. 4. М., «Наука», 1977. 800 с. Авт.: А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский и др.

49. *Тарасов К. И.* Спектральные приборы. Л., «Машиностроение», 1968, 387 с. с ил.

50. *Термические* константы веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд. АН СССР, 1965—1974: вып. 1, 1965, 148 с.; вып. 2, 1966, 96 с.; вып. 3, 1968, 222 с.; вып. 4, 1970, 510 с.; вып. 5, 1971, 530 с.; вып. 6, 1972 г., 310 с.; вып. 7, 1974, 344 с.

51. *Термодинамические* свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко, М., Академиздат, 1962, т. I — 1162 с., т. II — 916 с.

52. *Унзольд А.* Физика звездных атмосфер. М., Изд-во иностр. лит., 1949. 626 с.

53. *Финкельнбург В., Меккер Г.* Электрические дуги и термическая плазма. М., Изд-во иностр. лит., 1961. 365 с. с ил.

54. *Хохлов В. В.* Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа СТЭ-1. Л., «Недра», 1968. 28 с.

55. *Шаевич А. Б.* Методы оценки точности спектрального анализа. Свердловск, Металлургиздат, 1959. 56 с. с ил.

56. *Шестая* Всесоюзная конференция по генераторам низкотемпературной плазмы. Фрунзе, «Илим», 1974. 442 с. с ил.

57. *Эмиссионный* спектральный анализ атомных материалов. М., Физматгиз М., 1960, 686 с. с ил. Авт.: А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка.

58. *Ahrens L. H.* Wavelength tables of sensitive lines. Cambridge, Mass., 1951. 180 p.

59. *Ahrens L. H.* Quantitative spectrochemical analysis of silicates. Pergamon Press, London, 1954, 122 p.

60. *Ahrens L. H., Taylor S. R.* Spectrochemical analysis. Pergamon Press, London, 1961, 264 p.

61. *Bardet J.* Atlas de spectre d'arc. Paris, 1921, 54 p.

62. *Boumans P. W.* Enzele fundamentale Aspecten van de spectrochemische Analyse met de Gelijkstroomboog. Universiteit, Amsterdam, 1961, 263 p.

63. *Boumans P. W.* Theory of spectrochemical excitation. Plenium Press, New York, 1966. 368 p.

64. *Brinkman H.* Optische Studie van elektrische Löchtboog. Amsterdam, 1937. 250 S.

65. *Brode W. R.* Chemical spectroscopy. New York — London, 1945, 327 p.
66. *Dingle H.* Practical application of spectrum analysis. London, 1950, 245 p.
67. *Gaydon A. G.* Dissociation energies and spectra of diatomic molecules. Chapman and Hall, London, 1953.
68. *Gatterer A., Junkes J.* Atlas der Restlinien von 30 chemischen Elementen. Specola Vaticano, Castel Gandolfo, Italien, 1937.
69. *Gerlach W., Riedl E.* Die chemische Emissions-Spektralanalyse. 3 Teil. Leipzig, 1936, 120 S.
70. *Harrison G. R.* Wavelength tables of 100 000 spectrum lines. New York, 1939. 429 p.
71. *Harvey C. E.* A method of semi-quantitative spectrographic analysis. Appl. Res. Laborat., Glendale, California, 1947. 285 p.
72. *Harvey C. E.* Spectrochemical procedures. Detroit, Mich., 1950. 402 p.
73. *Herzberg G.* Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, N. J., 1950. 658 p.
74. *Kayser H., Ritschl R.* Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Berlin, 1939.
75. *Mika J., Török T.* Analytical emission spectroscopy. Akademia Kiado, Budapest, 1973. 507 p.
76. *Moenke H., Moenke L.* Laser microspectrochemical analysis. Adam Hilger Lt., London, 1973. 250 p.
77. *Moore C.* A multiplet table of astrophysical interest. Princeton, New Jersey, 1945. 206 p.
78. *Nachtrieb N. H.* Principles and practice of spectrochemical analysis. New York, 1950.
79. *Pearse R. W., Gaydon A. G.* The identification of molecular spectre. Chapman and Hall, London, 1963. 273 p.

Статьи

80. *Автоматический* спектральный анализатор для анализа хвостов обогатительных фабрик. — В кн.: Прикладная спектроскопия, т. 1. М., 1969, с. 108—110 с ил. Авт.: Л. С. Ломоносова, Ю. Н. Москвин, Р. Т. Рутовская и др.
81. *Алексеев М. А., Капитонов А. Н.* Изучение зависимости концентрации электронов и температуры от фазы горения дуги переменного тока. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1975, т. 22, вып. 4, с. 595—598 с ил.
82. *Алексеев М. А., Кычкин И. С.* Влияние фтористого натрия и хлористой меди на интенсивность спектральных линий элементов второй группы периодической системы. — В кн.: Прикладная спектроскопия, т. 1. М., 1969, с. 397—402 с ил.
83. *Алексеева В. М., Русанов А. К.* Спектральный метод количественного определения бериллия в рудах и минералах. — «Журнал аналит. химии», 1957, т. 12, вып. 1, с. 23—29 с ил.
84. *Алексеева В. М., Русанов А. К.* Количественное определение скандия в рудах методом спектрального анализа. — «Журнал аналит. химии», 1960, т. 15, с. 27—30 с ил.
85. *Алексеева В. М., Русанов А. К., Ильясова Н. В.* Спектрографическое определение малых количеств ниобия и тантала в горных породах с химическим обогащением. — «Журнал аналит. химии», 1968, т. 23, вып. 2, с. 202—205 с ил.
86. *Анализ* микровключений минералов с использованием спектральной микролазерной установки СМЛУ-1 ВИМС. — В кн.: Спектральный анализ в геологии. М., 1971, с. 53—58 с ил. Авт.: Н. Т. Батова, О. И. Бабчинский, Ю. Г. Косовец, А. К. Русанов.
87. *Аполицкий В. Н.* Некоторые электрические характеристики дугового источника возбуждения. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1973, т. 19, вып. 2, с. 217—220 с ил.
88. *Аполицкий В. Н., Арсеньев Н. С., Николаев А. Г.* Об измерении напряженности электрического поля в столбе дугового разряда. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1973, т. 18, вып. 4, с. 723—726 с ил.
89. *Белобрагина М. В., Капорский Л. Н.* Определение брома и иода в порошковых пробах по спектрам вакуумной области. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1967, т. 6, вып. 2, с. 158—161 с ил.
90. *Беляев Ю. И., Вайнштейн Э. Е., Королев В. В.* Сравнительное исследование пространственного распределения элементов в дуге постоянного тока и импульсной дуге при помощи радиоактивных изотопов. — «Журнал аналит. химии», 1959, т. 14, с. 147—151 с ил.
91. *Беляев Ю. И., Иванцов Л. М.* Современные приемы дальнейшего повышения чувствительности, точности и производительности фотоэлектрических методов спектрального анализа. — В кн.: Современные методы анализа. М., «Наука», 1965, с. 20—32 с ил.
92. *Беляев Ю. И., Хитров Л. М.* К вопросу о применении квантометров для анализа геологических материалов. — «Журнал аналит. химии», 1963, т. 18, вып. 3, с. 310—317 с ил.
93. *Беляев Ю. И., Щербаков В. И., Макарова Л. А.* К вопросу о представительных пробах горных пород для анализа инструментальными методами. — «Журнал аналит. химии», 1976, т. 34, № 2, с. 230—235 с ил.

94. *Береншгейн Л. Е., Налимов В. В., Фалькова О. Б.* Планирование эксперимента и представление его результатов при оценке точности и правильности спектральных методов анализа геологических проб. — «Завод. лаб.», 1961, т. 27, № 10, с. 1254—1260 с ил.

95. *Береншгейн Л. Е., Фалькова О. Б.* Оценка точности и правильности методик определения германия и бериллия. — «Завод. лаб.», 1963, т. 29, № 10, с. 1217—1220 с ил.

96. *Берман Е. Л.* Спектрографическое определение никеля и ванадия с одновременным определением породообразующих элементов в золах нефтей и битумов. — «Труды СНИИГИМС», 1964, вып. 32, с. 69—71 с ил.

97. *Боброва М. В., Суслова Н. Г.* Прямое спектрографическое определение иода, брома и хлора в горных породах. — В кн.: Вопросы рудной геофизики в Казахстане, № 3. Алма-Ата, 1971, с. 163—167 с ил.

98. *Борисенко Л. Ф., Сердобова Л. И.* О распределении титана, ванадия, хрома и никеля в гипербазитах платиноносного пояса (Урал). — «Геохимия», 1965, № 3, с. 348—359 с ил.

99. *Бронштейн А. Н.* Повышение чувствительности спектрального анализа порошков. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1955, № 2, с. 159—160 с ил.

100. *Бурмистров М. П., Налимов В. В., Недлер В. В.* Выбор оптимальных условий измерения слабых спектральных линий. — «Завод. лаб.», 1964, т. 30, № 5, с. 544—545 с ил.

101. *Вайнштейн Э. Е.* Плазменный генератор — новый источник возбуждения спектров при спектральном анализе вещества. — «Известия СО АН СССР», 1962, № 4, с. 28—40 с ил.

102. *Вайнштейн Э. Е., Беляев Ю. И.* Применение радиоактивных изотопов для исследования пространственного распределения элементов в плазме дуги постоянного тока при спектральном определении примесей в уране. — «Журнал аналит. химии», 1958, т. 13, вып. 4, с. 388—395 с ил.

103. *Вайнштейн Э. Е., Боровик-Романова Т. Ф., Королев В. В.* Спектральный анализ глин на основные компоненты. — «Журнал аналит. химии», 1965, т. 10, вып. 3, с. 158—163 с ил.

104. *Вигант Г. Т., Семененко К. А., Тарасевич Н. И.* Влияние матричного вещества на среднее время пребывания атомов ниобия, ванадия и тантала в плазме дуги постоянного тока. — «Журнал аналит. химии», 1975, т. 30, № 6, с. 1223—1224 с ил.

105. *Виноградов А. П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. — «Геохимия», 1962, № 7, с. 555—571 с ил.

106. *Воробьев В. С., Русанов А. К.* Спектрографический и квантометрический анализ растворов и силикатных горных пород с переведением проб в раствор. — «Журнал аналит. химии», 1964, т. 19, вып. 3, с. 286—292 с ил.

107. *Воробьев В. С., Русанов А. К.* Квантометрический и спектрографический анализ силикатных горных пород. — «Завод. лаб.», 1964, т. 30, № 8, с. 945—949 с ил.

108. *Вульфсон Е. К., Иванцов Л. М., Стахеев Ю. И.* К методике экспрессного гранулометрического анализа с высокой разрешающей способностью. — «Завод. лаб.», 1966, т. 32, № 10, с. 1226—1230 с ил.

109. *Высокова И. Л., Швангирадзе Р. Р.* Экспериментальное исследование зависимости температуры и электронной концентрации от состава дуговой плазмы. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1973, т. 19, вып. 6, с. 1006—1009 с ил.

110. *Высокочастотный* безэлектродный разряд при атмосферном давлении как источник света эмиссионного спектрального анализа. — «Завод. лаб.», 1968, т. 34, № 2, с. 245 с ил. Авт.: А. С. Бажов, В. К. Захаров, П. Я. Кока, А. Ф. Малиновская.

111. *Высокочувствительный* спектральный анализ металлометрических проб на халькофильные элементы. Обмен опытом, вып. 13. Л., изд. ВИТР МГ СССР, 1959. Авт.: Е. А. Сергеев, Л. С. Марголин, П. А. Степанов, М. В. Белобрагина. 28 с. с ил.

112. *Гегечкори Н. М.* Определение некоторых примесей и вольфрама спектральным методом. — «Завод. лаб.», 1955, т. 21, № 9, с. 1075—1079 с ил.

113. *Герасимов К. С., Костюкова Е. С., Райхбаум Я. Д.* Спектральное определение мышьяка и сурьмы в горных породах. — «Завод. лаб.», 1974, т. 40, № 4, с. 345—392 с ил.

114. *Гершман Д. М., Губанов В. А.* Повышение чувствительности спектрального определения элементов. Ленинград, Ленинградский Дом научно-технической пропаганды, 1963. 17 с. с ил.

115. *Гольдфарб В. М., Гойхман В. Х., Дресвин С. В.* Характеристики и возможные применения высокочастотного разряда при атмосферном давлении. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1968, т. 7, вып. 2, с. 193—196 с ил.

116. *Гольдфарб В. М., Ильина Е. В.* О зависимости интенсивности спектральных линий от состава плазмы дуги постоянного тока. — В кн.: Прикладная спектроскопия, т. 1. М., 1969, с. 172—178 с ил.

117. *Гольдфарб В. М., Ильина Е. В.* Распределение вещества в межэлектродном пространстве дугового разряда при различном составе плазмы. — В кн.: Прикладная спектроскопия, т. 1. М., 1969, с. 459—463 с ил.

118. *Гольдфарб В. М., Ильина Е. В.* Определение среднего времени пребывания

атомов и коэффициента диффузии в плазме дугового разряда. — «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 11, с. 445—451 с ил.

119. *Грановский Э. И.* Применение плазменного источника света для спектрохимического анализа минерального сырья. — «Завод. лаб.», 1965, № 8, с. 962—965 с ил.

120. *Григорьева О. А., Кватковский Е. М.* Высокочувствительный двудуговой метод спектрального анализа на золото и некоторые рассеянные элементы. — «Зап. Ленингр. горного ин-та», 1963, т. 45, вып. 2, с. 74—80 с ил.

121. *Гусельников А. А.* Применение конусообразной сильноточной дуги для спектрального анализа порошковых проб. — «Завод. лаб.», 1963, т. 29, № 8, с. 937—938 с ил.

122. *Гусельников А. А., Русанов А. К.* Спектральный анализ с вдуванием порошков в плазму трехфазной дуги. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1971, т. 15, вып. 1, с 11—18 с ил.

123. *Гусяцкая Э. В., Логинова Л. Г.* Руководство по спектральному определению микроэлементов в сухих остатках маломинерализованных природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1956. 20 с. с ил.

124. *Дегтяренко А. П., Либина Р. И., Миллер А. Д.* Гидрохимические материалы. М., Изд. АН СССР, т. 29, 1959, с. 264—272 с ил.

125. *Дегтярева О. Ф., Островская М. Ф.* Спектрографическое определение примесей в молибдене и его соединениях методом испарения. — «Завод. лаб.», 1964, т. 30, № 2, с. 174—176 с ил.

126. *Дёрфель К.* Установление и расширение методических границ в прикладной спектроскопии. — «Журнал аналит. химии», 1975, т. 30, вып. 5, с. 853—858 с ил.

127. *Жеенбаев Ж., Энгельшт В. С., Урманбетов К.* Плазматроны для спектрального анализа. — «Изв. АН КиргССР», 1977, № 2, с. 4—9 с ил.

128. *Захарин Н. Ф., Назаров Т. Ф., Щегольков С. В.* К вопросу о влиянии состава излучающего облака при возбуждении спектров микрокомпонентов в дуге переменного тока между угольными электродами. — В кн.: Прикладная спектроскопия, т. 1. М., 1969, с. 247—252 с ил.

129. *Захария Н. Ф., Турулина О. П.* Определение примесей в металлических цирконии и гафнии. — В кн.: Спектральный анализ в цветной металлургии. М., 1960, с. 176—178 с ил.

130. *Захария Н. Ф., Фуга Н. А.* Применение химических реакций в твердом состоянии в спектральном анализе. — В кн.: Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Физический сборник, т. II. Львов, 1958, с. 355—358 с ил.

131. *Захария Н. Ф., Фуга Н. А., Лейдерман Ц. А.* Применение химических реакций в процессах спектрального анализа. — «Завод. лаб.», 1956, т. 22, № 11, с. 1303—1306 с ил.

132. *Зайковский Ф. В., Фуртова Е. В.* Концентрирование редкоземельных элементов для раздельного определения их спектрографическим методом. — В кн.: Методы анализа минерального сырья, сборник № 8. М., 1965, с. 158—161 с ил.

133. *Зильберштейн Х. И., Мошкович Г. Н., Фраткин З. Г.* Об усилении спектральных линий элементов в угольной дуге постоянного тока при наложении магнитного поля. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1975, т. 22, вып. 5, с. 794—801 с ил.

134. *Иванов Н. П.* Спектральное определение урана в рудах и полупродуктах методом изотопных добавок. — В кн.: Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Физический сборник, т. II. Львов, 1958, с. 109—114 с ил.

135. *Иванова Г. Ф.* О роли химических реакций в электроде для повышения чувствительности спектрального определения молибдена, вольфрама и олова в горных породах. — «Журнал аналит. химии», 1965, т. 20, вып. 1, с. 82—87 с ил.

136. *Иванцов Л. М., Лебедев В. И.* Повышение селективности и чувствительности метода спектрофотометрии пламени. — «Журнал аналит. химии», 1968, вып. 3, т. 23, с. 325—330 с ил.

137. *Измерение* скорости парообразования элементов и их соединений в электрической дуге. — В кн.: Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Физический сборник, т. II. Львов, 1958, с. 285—289 с ил. Авт.: Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова, А. И. Черненко, В. Д. Малых.

138. *Изюмский С. И.* Механизированная ступка для истирания твердых минеральных веществ. — «Металлургическая и химическая промышленность Казахстана», 1959, № 1, с. 108—114 с ил.

139. *Калинин С. К.* Использование спектрографов с дифракционными решетками для изучения состава минерального сырья. — «Изв. АН КазССР. Сер. геол.», 1963, вып. 2 (53), с. 100—111 с ил.

140. *Калинин С. К., Файн Э. Е., Егизабаева К. Е.* Стабильный изотоп осмий-187. Алма-Ата, «Наука», 1975. 85 с. с ил.

141. *Калинников В. Т., Штейнберг А. Н.* Спектральный анализ двуокиси титана и карбида кремния по методу испарения. — «Завод. лаб.», 1964, т. 30, № 2, с. 178—180 с ил.

142. *Карякин А. В., Ахманова М. В., Кайгородов В. А.* Применение оптических квантовых генераторов в спектральном анализе. — «Журнал аналит. химии», 1965, т. 20, вып. 2, с. 145—152 с ил.

143. *Карякин А. В., Павленко Л. И., Бабичев Г. Г.* Применение ферромагнитов при спектральном определении микропримесей. — «Журнал аналит. химии», 1973, т. 28, вып. 12, с. 2402—2406 с ил.

144. *Карякин А. В., Савина Е. Н.* Применение плазматрона для спектрального определения фтора в геологических пробах. — В кн.: Применение плазматрона в спектроскопии. Фрунзе, «Илим», 1970, с. 183—185 с ил.

145. *Кварацхели Ю. К.* Применение плазменного источника для спектрального анализа шлаков. — «Завод. лаб.», 1960, т. 26, № 5, с. 557—559 с ил.

146. *Кибисов Г. И.* Спектральный количественный анализ веществ методом вдувания. — «Инженерно-физический журнал», 1959, т. 3, с. 68—88 с ил.

147. *Кибисов Г. И., Овчинников Г. Ф., Свентицкий Н. С.* Спектральное определение серы на стилоскопе. — «Завод. лаб.», 1947, т. 13, № 2, с. 185—189 с ил.

148. *Конавко Р. И., Урманбетов К.* Применение плазматрона для спектрального анализа порошков. — В кн.: Исследование электрической дуги и плазматрона. Фрунзе, 1968, с. 62 с ил.

149. *Копейкин Ю. А.* Электромагнитный вибратор с устройством для равномерного введения порошковых проб различной сыпучести в плазму дуги. Экспресс-информация, вып. 19. М., Изд. ОНТИ МГ СССР, 1959, 7 с. с ил.

150. *Копейкин Ю. А., Рукосуева А. В.* Некоторые особенности дуги, стабилизированной воздухом. Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии. Красноярск, Изд. Центр. бюро техн. информ., 1960, с. 108—114 с ил.

151. *Копейкин Ю. А., Русанов А. К.* Устранение влияния размеров и состава частиц в спектральном анализе с вдуванием порошков в дугу. — «Завод. лаб.», 1974, № 9, с. 1073—1078 с ил.

152. *Копейкин Ю. А., Русанов А. К.* Устранение влияний состава минерального сырья на результаты спектрального анализа порошковых проб, вдуваемых в дугу. — В кн.: Тезисы докладов первой Всесоюзной конференции по новым методам спектрального анализа и их промышленным применениям. Свердловск, 1975 г., с. 26 с ил.

153. *Концентрирование* ниобия, тантала, циркония и гафния с применением салицилфлуорона и дианизиндинбиссалицилаля. — «Журнал аналит. химии», 1968, т. 23, вып. 2, с. 206—210 с ил. Авт.: Ф. В. Зайковский, Е. В. Фуртова, В. Н. Иванова, Г. Ф. Садова.

154. *Королев В. В., Вайнштейн Э. Е.* Использование плазменного генератора в качестве источника возбуждения в спектральном анализе. — «Журнал аналит. химии», 1959, т. 14, вып. 6, с. 658—662 с ил.

155. *Королев В. В., Вайнштейн Э. Е.* Опыт использования плазменного генератора для спектрального анализа силикатов. — «Журнал аналит. химии», 1960, т. 15, вып. 6, с. 686—691 с ил.

156. *Королев В. В., Шокина Н. Т., Шувалова М. Е.* Исследование дугового плазматрона для спектрального анализа растворов. — «Журнал аналит. химии», 1976, т. 31, вып. 10, с. 1891—1897 с ил.

157. *Королев Н. В., Рюхин В. В., Раутиан Л. П.* Оптическая система установки для эмиссионного микроанализа с лазерным испарителем. — В кн.: Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научных исследованиях. Минск, Изд-во Ин-та науч.-техн. информ. при Госплане БССР, 1967, с. 55—56 с ил.

158. *Королев Н. В., Рюхин В. В., Лодин Г. В.* Лазерный микроанализ с управляемой электрической синхронизацией возбуждения пробы. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1973, т. 19, вып. 1, с. 21—26 с ил.

159. *Королев Ф. А., Кварацхели Ю. К.* Плазматрон как источник света для спектроскопических исследований. — «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, № 3, с. 398—402 с ил.

160. *Костюкова Е. С.* Прямое спектрографическое определение нередкоземельных примесей в окисях лантана и церия. — В кн.: Прикладная спектроскопия, т. 1. М., 1969, с. 402—406.

161. *Костюкова Е. С., Райхбаум Я. Д.* Изучение действия носителей при спектральном анализе. — В кн.: Добыча и обработка руд, вып. 13. М., 1965, с. 3—9 с ил.

162. *Кошелева М. М., Кузнецова Т. И.* Применение некоторых добавок при определении редких элементов спектральным методом. — «Завод. лаб.», 1959, т. 25, № 8, с. 964—965 с ил.

163. *Краснобаева Н., Недялкова-Даекалова Н.* Влияние контролируемой атмосферы при спектральном анализе сухих остатков растворов. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1975, т. 23, вып. 5, с. 768—773 с ил.

164. *Крестьянинов А. Г., Попялковский Л. К., Шилин В. Н.* Сцинтилляционная установка для определения золота в рудах. — В кн.: Материалы 16-го совещания по спектроскопии. М., 1969, с. 411—415 с ил.

165. *Крестьянинов А. Г., Шилин В. Н., Теплоухова Л. К.* Плазматрон для спектрального анализа порошкообразных материалов. — «Завод. лаб.», 1968, т. 34, № 6, с. 754 с ил.

166. *Кузьмин В. И.* Современные методы минералогического изучения руд сложного состава (обзор). М., Изд-во ВИЭМС, серия 10, 1974. 42 с. с ил.

167. *Кузнецов Ю. Н.* Автоматическая установка для спектрального анализа руд. — «Завод. лаб.», 1961, т. 27, № 7, с. 910—912 с ил.

168. *Кузнецов Ю. Н., Стахеев Ю. И.* Механизация и автоматизация отдельных операций при спектральном анализе руд. — «Цветная металлургия», 1962, № 5, с. 38—44 с ил.

169. *Кузнецова А. И., Райхбаум Я. Д.* О расчете границы обнаружения элементов при спектральном анализе. — «Завод. лаб.», 1967, т. 33, № 9, с. 1076—1079 с ил.

170. *Кузнецова А. И., Райхбаум Я. Д., Малых В. Д.* Влияние длины разрядного промежутка и силы тока на чувствительность определения элементов при спектральном анализе. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1969, т. 10, вып. 3, с. 393—399 с ил.

171. *Курочкин А. М., Рубинович Р. С.* Изучение аналитических возможностей дугового разряда постоянного тока с наложенным однородным магнитным полем. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1975, т. 22, вып. 5, с. 802—808 с ил.

172. *Кустанович И. М.* Спектральный анализ по единому градуировочному графику методом независимого испарения в атмосфере хлора. — «Завод. лаб.», 1957, т. 23, № 11, с. 1332—1335 с ил.

173. *Лаврова Е. А.* Определение свинца в свинцовых концентратах и промышленных продуктах с помощью плазменной струи. — В кн.: Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки, № 27. М., 1967, с. 132—144 с ил.

174. *Лаврова Е. А., Кузнецова А. В., Захватина Н. С.* Анализ руд и продуктов их флотации на квантометре ДФС-10. — В кн.: Современные методы химического и спектрального анализа материалов. М., 1967, с. 286—290 с ил.

175. *Лазер* для атомного спектрального анализа «Коралл-1». — «Журнал прикладной спектроскопии», 1975, т. 23, вып. 3, с. 515—521 с ил. Авт.: В. П. Выжелевский, И. Н. Дернова, В. В. Пантелеев и др.

176. *Лактионова Н. В.* Эмиссионный спектральный анализ природных объектов с использованием квантометров (обзор). — «Журнал аналит. химии», 1976, т. 31, вып. 5, с. 984—992 с ил.

177. *«ЛМА-10»* — новый лазерный микроспектроанализатор народного предприятия Карл-Цейсс Иена. — «Иенское обозрение», 1975, № 3/1975, с. 107 с ил. Авт.: Л. Менке-Бланкенбург, Х. Менке, К. Виганд и др.

178. *Логинова Л. Г.* Спектроаналитические методы анализа природных вод. — В кн.: Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. М., 1961, с. 180—213; 218—225 с ил.

179. *Лонцих С. В., Райхбаум Я. Д.* Оценка точности и чувствительности методик полуколичественного спектрального анализа. — В кн.: 14 Colloqium Spectroscopicum International; Debrezen, Hungary, 1967, p. 859—865 с ил.

180. *Лонцих С. В., Райхбаум Я. Д.* Влияние водорода на интенсивность линий при спектральном анализе руд. — В кн.: Научные труды Иргиредмета. М., 1963, с. 28—36 с ил.

181. *Лужнова М. А., Райхбаум Я. Д.* О закономерностях испарения аэрозолей в дуговой плазме. — В кн.: Применение плазматрона в спектроскопии. Фрунзе, «Илим», 1970, с. 126—135 с ил.

182. *Майоров И. А., Филимонов Л. Н., Яркин Б. В.* О перспективах создания высокотемпературного источника высокой стабильности и правильности для спектрального анализа малых серий проб-растворов. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1975, т. 22, вып. 3, с. 561—579 с ил.

183. *Макулов Н. А.* Алгоритм спектрального анализа многокомпонентных веществ. — «Завод. лаб.», 1973, т. 39, № 11, с. 1330—1333 с ил.

184. *Малых В. Д., Серд М. А.* Измерение времени пребывания атомов в источниках света для спектрального анализа. — «Оптика и спектроскопия», 1964, т. 16, вып. 2, с. 368—369 с ил.

185. *Мандельштам С. Л.* О чувствительности фотографических методов спектрального анализа. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1964, т. I, вып. 1, с. 5—14 с ил.

186. *Мандельштам С. Л.* Интенсивность спектральных линий в дуге между угольными электродами. — «Докл. АН СССР. Новая серия», 1938, т. 18, с. 559—564 с ил.

187. *Мандельштам С. Л., Недлер В. В.* О чувствительности эмиссионного спектрального анализа. — «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, вып. 3, с. 390—397 с ил.

188. *Меламед Ш. Г., Салтыкова А. М.* Спектрографическое определение олова, свинца, сурьмы и кадмия в титане, цирконии, тантале и ниобии. — «Завод. лаб.», 1957, т. 23, № 5, с. 573—576 с ил.

189. *Миллер А. Д., Степанов П. А.* Спектральное определение микроэлементов в водах и вытяжках на основе соосаждения с сульфидом кадмия. Обмен опытом, вып. 17. Л., изд. ВИТР МГ СССР, 1959, с. 1—24 с ил.

190. *Нагибина И. М.* Некоторые спектрографические исследования газового облака дугового разряда при вдувании порошковых проб. — «Завод. лаб.», 1963, т. 29, № 6, с. 680—682 с ил.

191. *Недлер В. В.* Спектральное определение олова и никеля в рудах. — «Завод. лаб.», 1936, т. 5, № 12, с. 1469—1474 с ил.

192. *Недлер В. В., Бурмистров М. П.* О значении некогерентности измерений при

фотометрировании слабых спектральных линий. — «Журнал аналит. химии», 1965, т. 20, вып. 10, с. 1038—1043 с ил.

193. *Никитина О. И.* Зависимость скорости поступления элементов в зону разряда и интенсивности линий от «третьих» элементов при спектральном анализе сплавов железа. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1970, т. 13, вып. 4, с. 686—691 с ил.

194. *Ноткина М. А., Солодовник С. М.* Спектральный анализ лития, стронция и бария на примеси. — «Завод. лаб.», 1957, т. 23, № 5, с. 569—572 с ил.

195. *Огнев В. Р., Огнева Э. Я., Заирова Г. М.* Влияние процессов массообмена в канале угольного электрода на кинетику испарения элементов примесей. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1975, т. 23, вып. 4, с. 582—589 с ил.

196. *Огнев В. Р., Огнева Э. Я., Заирова Г. М.* Повышение правильности спектрального анализа при стабилизации дуги потоком воздуха. — «Журнал аналит. химии», 1975, т. 30, вып. 7, с. 1280—1284.

197. *Огнева Э. Я., Райхбаум Я. Д., Огнев В. Р.* Об одной интерпретации формулы Ломакина — Шейбе. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1972, т. 17, вып. 6, с. 962—966 с ил.

198. *О массопереносе* в газовом разряде. — «Изв. вузов. Физика», 1973, № 11, с. 77—81 с ил. Авт.: Я. Д. Райхбаум, М. Лувсандорж, В. Д. Малых, Е. В. Смирнова.

199. *О применении* сульфидизаторов в спектральном анализе. — «Завод. лаб.», 1963, т. 29, № 6, с. 683—685 с ил. Авт.: Н. Ф. Захария, О. П. Турулина, Л. И. Карпенко, И. А. Волощенко.

200. *О чувствительности* эмиссионного спектрального анализа с применением ОКГ. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1970, т. 12, вып. 6, с. 1106—1108 с ил. Авт.: В. В. Пантелеев, М. Л. Петух, О. И. Путренко и др.

201. *Оценка* точности и правильности спектральных методик с целью рекомендации их для подсчетов запасов полезных ископаемых. — В кн.: Материалы VIII совещания работников лабораторий геологических организаций, вып. 4. М., 1961, с. 128—138 с ил. Авт.: Л. Е. Беренштейн, В. В. Налимов, О. Б. Фалькова и др.

202. *Павленко Л. М.* Химико-спектральное количественное определение малых количеств молибдена и вольфрама в изверженных горных породах. — «Журнал аналит. химии», 1960, т. 15, с. 463—466 с ил.

203. *Пантелеев В. В., Янковский А. А.* Об использовании энергии излучения оптических квантовых генераторов для испарения вещества при спектральном анализе. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1965, т. 3, вып. 4, с. 350—354 с ил.

204. *Пантелеев В. В., Янковский А. А.* О возможности применения оптических квантовых генераторов в моноимпульсном режиме для спектрального анализа.—«Журнал прикладной спектроскопии», 1968, т. 8, вып. 6, с. 905—908 с ил.

205. *Пантелеева Е. Ю., Гостева В. А., Русанов А. К.* Стронциевая дуга переменного тока как источник возбуждения спектра при анализе порошковых проб. — В кн.: Спектральный анализ в геологии. М., 1971, с. 173—178 с ил.

206. *Пантелеева Е. Ю., Русанов А. К.* Зависимость интенсивности спектральных линий от состава веществ, испаряемых в дуге переменного тока. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1972, т. 17, вып. 2, с. 192—196 с ил.

207. *Пантелеева Е. Ю., Русанов А. К., Гостева В. А.* Спектральный анализ зерен различных минералов. — «Журнал аналит. химии», 1973, т. 18, вып. 3, с. 577—585 с ил.

208. *Пантелеева Е. Ю., Русанов А. К., Гостева В. А.* Разработка и исследование метода количественного спектрального микроанализа. — В кн.: Спектральный анализ в геологии. М., 1971, с. 179—184 с ил.

209. *Петров Л. Л., Прокопчук С. И.* Экспрессный спектральный анализ фтора с помощью ФЭС-1 и УСА-5. — В кн.: Спектроскопия и ее применение в геофизике и геохимии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 125—128 с ил.

210. *Петух М. Л., Янковский А. А.* Применение дуговых и искровых источников света в лазерном спектральном анализе. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1974, т. 21, вып. 2, с. 208—211 с ил.

211. *Повышение* чувствительности спектрального анализа горных пород методом химико-термического концентрирования элементов. — «Завод. лаб.», 1959, т. 25, № 12, с. 1455—1457 с ил. Авт.: Е. А. Сергеев, Л. С. Марголин, П. А. Степанов, М. В. Белобрагина Н. А. Жукова.

212. *Полуавтомат* АИ-3. Приставка к спектрографу для эмиссионного анализа. М., Изд-во ИГЕМ АН СССР, 1975, 49 с. Авт.: В. Г. Хитров, Г. Е. Белоусов, Б. П. Семенов, Д. З. Никулина.

213. *Пометун Е. А.* Малый камерный электрод для фракционной дистилляции примесей. — «Изв. АН Таджикской ССР. Отд. геол., хим. и техн. наук», 1962, вып. 3 (9), с. 22—33 с ил.

214. *Пометун Е. А., Бояров В. И.* Количественное определение цинка в почвах спектральным методом. — «Журнал аналит. химии», 1961, т. 16, вып. 1, с. 103—105 с ил.

215. *Пометун Е. А., Синякова В. Г.* Спектрографическое определение молибдена методом фторидной возгонки. — «Журнал аналит. химии», 1967, т. 22, вып. 3, с. 440—441 с ил.

216. *Пометун Е. А., Червина Т. И., Цыганкова В. Г.* Использование реакции

сульфидирования в малом камерном электроде для повышения чувствительности спектрального определения германия в золах углей. — «Изв. АН Таджикской, ССР. Отд. геол., хим. и техн. наук», 1962, вып. 2/8, с. 19—26 с ил.

217. *Применение* дуги постоянного тока для атомно-абсорбционного определения следов элементов. — «Журнал аналит. химии», 1968, т. 23, вып. 4, с. 508—514 с ил. Авт.: Ю. И. Беляев, Л. М. Иванцов, Фам Хунг Фи, Шемет В. В.

218. *Прохоров В. Г.* Применение метода просыпки — вдувания при выполнении массовых металлометрических анализов. — «Разведка и охрана недр», 1958, № 6, с. 54—56 с ил.

219. *Райхбаум Я. Д.* Возможные причины влияния химического состава проб на интенсивность спектральных линий. — В кн.: Спектральный анализ в цветной металлургии. М., 1960, с. 239—246 с ил.

220. *Райхбаум Я. Д.* О кинетике парообразования вещества в электрической дуге. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1955, № 1, с. 70—72 с ил.

221. *Райхбаум Я. Д.* Влияние химического состава проб на интенсивность линий при спектральном анализе руд. — «Изв. вузов. Физика», 1959, № 3, с. 55—61 с ил.

222. *Райхбаум Я. Д., Костюкова Е. С.* Химические процессы в плазме дугового разряда. Спектральный анализ в геологии и геохимии. — В кн.: Материалы II Сибирского совещания по спектроскопии. М., 1967, с. 6—10 с ил.

223. *Райхбаум Я. Д., Костюкова Е. С.* Изучение и применение при спектральном анализе струйного течения паров в электрической дуге. (Обзор). — «Журнал прикладной спектроскопии», 1966, т. 4, вып. 2, с. 188—194 с ил.

224. *Райхбаум Я. Д., Малых В. Д., Лужнова М. А.* Сцинтилляционный метод спектрального анализа тантала и ниобия в рудах. — «Завод. лаб.», 1963, т. 29, № 6, с. 677—682 с ил.

225. *Райхбаум Я. Д., Лужнова М. А.* О количественном спектральном анализе руд с введением проб в дугу воздушной струей. — «Завод. лаб.», 1959, т. 25, № 12, с. 1449—1453 с ил.

226. *Райхбаум Я. Д., Малых В. Д.* Зависимость интенсивности линии в спектре дугового разряда от силы тока. — «Изв. вузов. Физика», 1960, № 4, с. 147—151 с ил.

227. *Райхбаум Я. Д., Малых В. Д.* Спектроскопический способ изучения диффузии атомов в электрической дуге. — «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 9, вып. 4, с. 425—427 с ил.

228. *Райхбаум Я. Д., Малых В. Д.* О возможной причине действия «носителя» при спектральном анализе. — «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, вып. 4, с. 524—527 с ил.

229. *Райхбаум Я. Д., Попов К. Ф., Кузнецова А. И.* Способ корректировки результатов спектрального анализа. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1974, т. 20, вып. 4, с. 703—706 с ил.

230. *Райхбаум Я. Д., Сомина Л. А., Костюкова Е. С.* Способ повышения точности спектрального анализа порошковых проб, вдуваемых в дуговой разряд. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1976, т. 25, вып. 2, с. 204—209 с ил.

231. *Райхбаум Я. Д., Стахеев Ю. И.* Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа. — «Журнал аналит. химии», 1965, т. 20, вып. 3, с. 299—303 с ил.

232. *Рубинович Р. С.* Количественное спектральное определение ниобия в карбонатитовых образцах при введении порошков в дуговой разряд пневматическим способом. — «Информ. бюлл. Ин-та геологии Арктики», 1959, вып. 16, с. 61—68 с ил.

233. *Рубинович Р. С., Золотарева Н. Я.* О неоднородности распределения платины и палладия в аналитических навесках лабораторной пробы руды. — «Журнал аналит. химии», 1974, т. 29, вып. 11, с. 2161—2165 с ил.

234. *Русанов А. К.* Процесс испарения элементов в угольной дуге и стабилизации температуры пламени дуги. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1947, т. 11, № 3, с. 303—311 с ил.

235. *Русанов А. К.* Изменение температурных условий возбуждения при дуговом спектральном анализе руд и минералов. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1955, т. 19, № 1, с. 106—113 с ил.

236. *Русанов А. К.* Влияние летучести составных частей руд на температуру пламени и электродов угольной дуги. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1945, т. 9, № 6, с. 707—714 с ил.

237. *Русанов А. К.* Бормашина для высверливания включений шлифа. — «Завод. лаб.», 1936, т. 5, № 9, с. 1137—1138 с ил.

238. *Русанов А. К.* Зависимости интенсивности спектральных линий от летучести составных частей руды в угольной дуге. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1941, № 2—3, с. 235—240 с ил.

239. *Русанов А. К., Алексеева В. М.* Горизонтальная дуга переменного тока как источник возбуждения спектра руд и минералов. — «Журнал аналит. химии», 1954, т. 9, вып. 4, с. 183—192 с ил.

240. *Русанов А. К., Алексеева В. М.* Влияние летучести составных частей руды на интенсивность спектральных линий. — «Завод. лаб.», 1941, т. 10, № 1, с. 51—61 с ил.

241. *Русанов А. К., Алексеева В. М., Ильясова Н. В.* Спектральное определение германия и других элементов в рудах с сульфидизацией последних в процессе их испарения. — «Журнал аналит. химии», 1961, т. 16, № 3, с. 284—291 с ил.

242. *Русанов А. К., Алексеева В. М., Ильясова Н. В.* Спектрографическое определение малых количеств тория в силикатных горных породах. — «Журнал аналит. химии», 1968, т. 23, вып. 3, с. 373—376 с ил.

243. *Русанов А. К., Батова Н. Т.* О влиянии состава порошков на результаты спектрального анализа методом вдувания. — «Завод. лаб.», 1961, т. 27, № 3, с. 299—306 с ил.

244. *Русанов А. К., Батова Н. Т.* Об особенностях метода вдувания порошков в пламя дуги при спектральном анализе руд. — «Журнал аналит. химии», 1962, т. 17, вып. 4, с. 404—410 с ил.

245. *Русанов А. К., Батова Н. Т.* Особенности процессов, влияющих на результаты спектрального анализа с вдуванием порошков в плазму дуги. — «Журнал аналит. химии», 1965, т. 20, вып. 4, с. 415—420 с ил.

246. *Русанов А. К., Батова Н. Т.* Влияние размеров частиц и фракционированного испарения элементов на интенсивность спектральных линий при вдувании порошков в плазму дуги. — «Журнал аналит. химии», 1965, т. 20, с. 649—654 с ил.

247. *Русанов А. К., Батова Н. Т.* О влиянии химических реакций на интенсивность линий при вдувании порошков в плазму дуги. — «Журнал аналит. химии», 1965, т. 20, вып. 7, с 769—773 с ил.

248. *Русанов А. К., Бодунков Б. И., Мовчан О. У.* Зависимость интенсивности спектральных линий от летучести составных частей руды. — «Завод. лаб.», 1941, т. 10, № 2, с. 170—175 с ил.

249. *Русанов А. К., Воробьев В. С.* Равномерное вдувание порошков в высокодисперсном состоянии в пламя дуги при спектральном анализе веществ. — «Завод. лаб.», 1964, т. 30, № 1, с. 41—43 с ил.

250. *Русанов А. К., Сердобова Л. И.* Устранение влияния состава и дисперсности проб при спектральном анализе сульфидных руд и минералов с вдуванием порошков в плазму дуги. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1970, т. 12, вып. 4, с. 596—601 с ил.

251. *Русанов А. К., Сердобова Л. И.* О влиянии состава и дисперсности проб на результаты спектрального анализа с вдуванием порошков в плазму дуги. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1971, т. 14, вып. 6, с. 963—968 с ил.

252. *Русанов А. К., Тарасова Т. И.* Спектральный анализ порошкообразных веществ с введением порошков воздухом в зону разряда. — «Журнал аналит. химии», 1955, т. 10, с. 267—275 с ил.

253. *Русанов А. К., Хитров В. Г.* Спектральный анализ руд с введением порошков воздухом в дуговой разряд. — «Завод. лаб.», 1957, т. 23, № 2, с. 175—184 с ил.

254. *Русанов А. К., Хитров В. Г., Батова Н. Т.* Прямое количественное спектрографическое определение урана в рудах. — В кн.: Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье. М., 1961, с. 121 с ил.

255. *Русанов А. К., Хитров В. Г., Батова Н. Т.* Низкотемпературная угольная дуга как источник возбуждения спектра рубидия, цезия, таллия и индия при спектральном анализе силикатов. — «Журнал аналит. химии», 1959, т. 14, вып. 5, с. 534—540 с ил.

256. *Самсонова З. Н.* К вопросу о механизме влияния «носителей» на интенсивность спектральных линий. — «Оптика и спектроскопия», 1962, т. 12, вып. 4, с. 466—472 с ил.

257. *Савинова Е. Н., Карякин А. В., Андреева Т. П.* Применение плазматрона в качестве источника возбуждения для спектрального определения трудновозбудимых элементов в породах. — «Журнал аналит. химии», 1972, т. 27, вып. 4, с. 777—779 с ил.

258. *Семенова О. П.* К вопросу о механизме дугового разряда. — «Докл. АН СССР. Новая сер.», 1946, т. 51, № 9, с. 683—686 с ил.

259. *Семенова О. П.* Об эффективном ионизационном потенциале газовой смеси при термической ионизации. — «Изв. вузов. Физика», 1958, № 1, с. 95 с ил.

260. *Сергеев Е. А.* Способ возбуждения спектров в вольтовой дуге с наложенным магнитным полем. — «Завод. лаб.», 1947, т. 13, № 2, с. 231—233 с ил.

261. *Сердобова Л. И.* Применение фотоэлектрической установки ДФС-10 для анализа породообразующих элементов. — «Завод. лаб.», 1964, т. 30, № 9, с. 1085—1089 с ил.

262. *Сердобова Л. И., Лизунов Н. В.* Опыт применения установки ДФС-10 для анализа горных пород и минералов. — В кн.: Спектральный анализ в геологии и геохимии. М., 1967, с. 130—140 с ил.

263. *Симонова В. И., Райхбаум Я. Д.* Исследование излучения частицы, испаряющейся в плазме. — В кн.: Спектроскопия и ее применение. (IX Сибирское совещание по спектроскопии). Красноярск, 1974, с. 107 с ил.

264. *Симонова В. И., Райхбаум Я. Д., Дроков В. Г.* К теории спектрального анализа аэрозолей, вдуваемых в плазму. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1974, т. 21, вып. 5, с. 787—794 с ил.

265. *Смирнова Е. В.* Математическое моделирование поля концентрации атомов

в дуговом источнике возбуждения спектра. Автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук. Иркутск, 1971. Ин-т геохимии СО АН СССР. 25 с. с ил.

266. *Смирнова Е. В., Кринберг Н. А.* Исследование пространственного распределения атомов элемента-примеси в дуговом разряде. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1970, т. 13, вып. 1, с. 5—12 с ил.

267. *Смирнова Е. В., Кринберг Н. А.* Исследование пространственного распределения атомов элемента-примеси в дуговом разряде. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1972, т. 16, вып. 1, с. 17—24 с ил.

268. *Спектральный* анализ по методу испарения. — «Оптика и спектроскопия», 1957, т. II, вып. 1, с. 28—33 с ил. Авт.: А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Г. Г. Кундт, З. Г. Фрадкин.

269. *Спектральный* анализ растворов и порошков на плазматроне с неразрушающимися электродами. — «Завод. лаб.», 1969, т. 35, № 11, с. 1343—1345 с ил. Авт.: Ж. Жеенбаев, Ф. Г. Карих, Р. И. Конавко и др.

270. *Спектральный* анализ тугоплавких металлов вольфрама и молибдена. В кн.: Физический сборник. Львов, 1958, с. 44 с ил. Авт.: В. А. Агафонова, Л. Д. Бедная, И. И. Бочкарева и др.

271. *Спектрографическое* количественное определение малых содержаний редкоземельных элементов в горных породах и минералах. — «Журнал аналит. химии», 1962, т. 17, с. 809—819 с ил. Авт.: А. К. Русанов, В. М. Алексеева, Н. В. Ильясова, В. Г. Хитров.

272. *Стахеев Ю. И., Кузнецов Ю. Н.* Неоднородность химического состава вещества и точность аналитических методов (обзор). — «Завод. лаб.», 1970, т. 36, № 1, с. 1—7 с ил.

273. *Степанов И. И., Кузнецов Ю. Н., Фурсов В. З.* Газоанализатор для измерения микроконцентраций ртути при геохимических поисках. — «Разведка и охрана недр», 1965, № 12 с. 18—22 с ил.

274. *Сухневич В. С.* Мощная дуга переменного тока для спектрального анализа. — «Завод. лаб.», 1963, т. 29, № 4, с. 505—506 с ил.

275. *Сцинтилляционный* способ спектрального анализа золота в рудах. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1969, т. 10, вып. 1, с. 17—21 с ил. Авт.: А. Г. Крестьянинов, Я. Д. Райхбаум, А. Д. Корецкая, Н. М. Макарова.

276. *Тарасевич Н. И., Железнова А. А.* Химико-спектральный метод определения примесей марганца, молибдена, вольфрама и тантала в элементарном боре особой чистоты. — «Журнал аналит. химии», 1963, т. 18, вып. 11, с. 1345—1348 с ил.

277. *Таций Ю. Г., Беляев Ю. И., Алимарин И. П.* Электронно-вычислительные машины в аналитической химии. Обзор. — «Журнал аналит. химии», 1976, т. 31, вып. 3, с. 521—542 с ил.

278. *Тепляков В. Г.* Способ полуколичественного спектрального анализа. — «Бюлл. науч.-техн. информ.», 1964, № 1 (51), с. 105—107 с ил.

279. *Удодов П. А., Онуфриенок И. П.* Опыт гидрохимических исследований на территории горных массивов Западной Сибири. — В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. М., 1957, с. 256 с ил.

280. *Улучшение* воспроизводимости и выяснение систематических ошибок путем одновременного эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа одной и той же пробы. — «Журнал аналит. химии», 1976, т. 31, вып. 5, с. 840—844 с ил. Авт.: Ю. И. Беляев, Ю. Г. Таций, Г. Л. Внуковская, Л. А. Макарова.

281. *Урманбетов К.* Повышение чувствительности анализа порошков в струе плазмы. — В кн.: Применение плазматрона в спектроскопии. Фрунзе, «Илим», 1970, с. 164—168 с ил.

282. *Устройство* для обработки спектрограмм. — «Бюллетень открытий, изобретений, промышленных образцов, товарных знаков», 1972, № 11, с. 160—161 с ил. Авт.: Г. В. Антонов, Н. Т. Казачкин, С. Р. Черняев, В. Н. Василевский, Г. В. Аргентов.

283. *Учет* переноса атомов при моделировании градуировочных графиков для спектрального анализа. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1974, т. 20, вып. 6, с. 955—961 с ил. Авт.: Я. Д. Райхбаум, Е. В. Смирнова, М. Лувсандорж, В. Д. Малых.

284. *Филимонов Л. Н., Макулов Н. А., Захарова З. А.* Определение примесей в чистых препаратах вольфрама. — В кн.: Материалы X совещания по спектроскопии. Физический сборник, т. II. Атомная спектроскопия. Львов, 1958, с. 40—42 с ил.

285. *Файн Э. Е.* Спектрографическое определение рения и осмия в рудах. — «Вестник АН КазССР», 1963, № 2 (215), с. 54—59 с ил.

286. *Фраткин З. Г.* Спектрохимическое определение микропримесей в двуокиси титана. — «Завод. лаб.», 1964, т. 30, № 2, с. 170—172 с ил.

287. *Фришберг А. А.* Повышение чувствительности определения при помощи химически активных «носителей». — «Журнал прикладной спектроскопии», 1965, т. 3, вып. 2, с 187—195 с ил.

288. *Фришберг А. А., Недлер В. В.* О возможности повышения чувствительности спектрального определения некоторых элементов. — В кн.: Физический сборник памяти Г. С. Ландсберга. М., 1960, с. 287—296 с ил.

289. *Химико-спектральное* определение микрограммовых содержаний висмута, меди, олова и серебра в силикатных горных породах. — В кн.: Методы химического ана-

лиза минерального сырья. М., 1975, вып. 14, с. 163—174 с ил. Авт.: А. К. Русанов, В. М. Алексеева, В. Н. Пятова и др.

290. *Хитров В. Г., Подсотский Г. П.* Высокочастотный распылитель порошков для спектрального анализа на аппарате АВР-2. — «Бюл. науч.-техн. информ.», 1964, № 3, с. 99—103 с ил.

291. *Хитров В. Г., Русанов А. К.* Экспрессное спектрографическое определение германия в окисных рудах. — «Завод. лаб.», 1961, т. 27, № 7, с. 849—851 с ил.

292. *Хохлов В. В.* Одновременное фотографирование синхронно возбуждаемых спектров исследуемой и стандартной пробы. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1970, т. 12, вып. 1, с. 152—153 с ил.

293. *Частотные* спектры оптических флуктуаций распространенных источников света для спектрального анализа. — «Журнал аналит. химии», 1968, т. 23, с. 980—988 с ил. Авт.: Ю. И. Беляев, Л. М. Иванцов, А. В. Карякин, Фам Хунг Фи, В. В. Шемет.

294. *Черевко А. С., Симонова В. И.* О влиянии дисперсности проб на результаты спектрального анализа с вдуванием порошков в разряд плазматрона. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1973, т. 19, вып. 2, с. 348—351 с ил.

295. *Энгельшт В. С., Урманбетов К. У., Жеенбаев Ж. Ж.* Двухструйный плазматрон для спектрального анализа. — «Завод. лаб.», 1976, т. 42, № 2, с. 174—176 с ил.

296. *Юделевич И. Г., Протопопова Н. П., Щербакова О. И.* Влияние хлористого натрия при спектральном анализе концентратов микропримесей. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1973, т. 19, вып. 2, с. 206—212 с ил.

297. *Юделевич И. Г., Черевко А. С., Богданова Е. С.* 1. Спектральный анализ с использованием плазменных струй. 2. Спектральный анализ проб сложного состава. — «Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук», 1972, вып. 4, № 9, с 83—88 с ил.

298. *Юделевич И. Г., Черевко А. С., Скобелкин Н. Г.* Повышение чувствительности спектрального определения при возбуждении спектров в плазматроне. — «Журнал аналит. химии», 1972, № 11, с. 2119—2124 с ил.

299. *Abdelatif A., Vilnat J., Debras-Guedon J.* Spectroscopie extiation des spectres d'emission atomique de halogens dans l'arc a utilisation d'une atmospher d'helium. — «Bulletin de la societe Francaise de Ceramique», 1963, No. 60, p. 69—71.

300. *Application* possibilities of d.c. arc in external magnetic fields for spectrochemical purposes. — «Spectrochimica Acta», 1969, vol. 24B, No. 10, p. 555—569. Auth.: V. M. Vukanovic, V. Georgijevic, D. Vukanovic, M. Todorovic.

301. *Automatic* Reading and Computer Evaluation of Line Spectra on Photographic Plates. — In.: 17 Colloqium Spectroscopicum Internationale, Firenze, 1973, vol. 11, p. 587—588. Auth.: A. W. Witmer, G. H. Brouwer, van Gool C. H., I. J. Jansen.

302. *Barnes R. M., Schleicher R. G.* Computer simulation of RF induction-heated argon plasma discharges atmospheric pressure for spectrochemical analysis. I. Preliminary investigations. — «Spectrochimica Acta», 1975, vol. 30B, No. 4, p. 109—134.

303. *Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N.* Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy. — «Spectrochimica Acta», 1968, vol. 23B, No. 10, p. 643—664.

304. *Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N.* An experimental study of internal standardization in analytical emission spectroscopy. — «Spectrochimica Acta», 1970, vol. 25B, No. 3, p. 139—162.

305. *Beintema J., Kroonen J.* Eine allgemeine Methode zur spekrochemischen Analyse von nichtleitenden Stoffen. — «Mikrochimica Acta», 1955, H. 2/3, S. 345—357.

306. *Boumans P. W.* «Theoretical» intensities of the persistent lines (raies ultimes) of the elements in d.c. carbon arc for spectrochemical analysis. — «Spectrochimica Acta», 1968, vol. 25B, No. 12, p. 805—818.

307. *Boumans P. W.* Fundamental source parameters — measurement. Interpretation and application in spectrochemical analysis. — In: 14 Colloquim Spectroscopicum International. Debrecen, Hungary, 1967, p. 23—63.

308. *Boumans P. W.* Atomic partition functions in spectrochemical analysis. — «Spectrochimica Acta», 1968, vol. 23B, No. 9, p. 559—566.

309. *Boumans P. W., Boer F. J.* Studies of flame and plasma torch emission for simultaneous multi-element analysis. I. — «Spectrochimica Acta», 1972, vol. 27B, No. 9, p. 391—414.

310. *Boumans P. W., Maessen J.* Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. I. Efficiency of particle transport from the electrode cavity to the excitation zone. — «Spectrochimica Acta», 1969, vol. 24B, No. 11, p. 585—610.

311. *Boumans P. W., Maessen J.* Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. II. Detection limits and precision in trace analysis of geological materials. — «Spectrochimica Acta», 1969, vol. 24B, No. 11, p. 611—628.

312. *Brandenstein M., Janda J., Schroil E.* Emissionsspektrographische Methode zur Bestimmung geringster Borgehalte in Reaktorgraphiten. — «Mikrochimica Acta», 1960, H. 5/6, S. 935—945.

313. *Bril J.* Contribution à d'étude des phenomenes thermochimiques accompagnant la volatilisation des substances mises en ceuvre dans l'arc spéctrographique — cas des mélanges oxydes — graphite. — «Spectrochimica Acta», 1968, vol. 23B, No. 6, p. 375—388.

314. *Bril J., Duverneuil G., Leushacke D., Nickel H.* Untersuchungen zeitaufgelöster, schneller Vorgänge in einem Kohlelichtbogen bei Anwendungen homogener Magnetfelder aus spektrochemischer Sicht. — «Spectrochimica Acta», 1972, vol. 27B, No. 1, p. 35—42.

315. *Brockman F. G., Hochgesang F. P.* Electrical ignition of the spectrographic arc. — «Industrial Engngineering Chemistry», (an. ed.), 1942, vol. 14, No. 10, p. 796.

316. *Caméron E. M., Horton R. E.* Analysis of rocks using a multichannel emission spectrometer. — «Chemical Geology», 1967, vol. 2, No. 2, p. 135—145.

317. *Danielsson A., Lundgren F., Sundkvist G.* The tape machine. I. A new tool for spectrochemical analysis. II. Applications using different kinds of isoformation; III. Notes on useful correction in spectrochemical analysis with the tape technique. — «Spectrochimica Acta», 1959, vol. 15, No. 2, p. 122—140.

318. *Danielsson A., Lindbloom P., Söderman E.* Image dissector echelle spectrometer system for spectrochemical analisis. — «Chemica Scripta», 1974, vol. 6, No. 1, p. 5—9.

319. *Debras-Guedon J., Liodec N.* Sur une extension de possibilities de l'analyse spectral dans le domaine de l'analyse pounctuelle par utilisation d'un laser. — «Bulletin de la Société Francaise de Ceramique», 1963, No. 6, p. 61—68.

320. *Decker R. J.* Electrode temperatures of a d.c. arc used spectrographic analysis. — «Spectrochimica Acta», 1971, vol. 26B, No. 3, p. 137—144.

321. *Decker R. J.* A comparative study of the excitation conditions in the plasma and the electrical parameters of a d.c. arc when using power-stabilized, current-stabilized and manually controlled d.c. sources. — «Spectrochimica Acta», 1974, vol. 29B, No. 2, p. 51—62.

322. *Decker R. J., Eve D. J.* D.c. arc in emission spectrography: I. Some observations on the influence of lithium compounds as buffers. — «Applied Spectroscopy», 1968, vol. 22, No. 1, p. 13—18.

323. *Decker R. J., Eve D. J.* Direct current arc in emission spectropgraphy: II. Influence of selected buffer compounds on the properties of the arc. — Applied Spectroscopy, 1968, vol. 22, No. 4, p. 263—267.

324. *Decker R. J., Eve D. J.* D.c. arc in emission spectrography. IV. The influence of some external parameters on the anode and excitation conditions in the arc system. «Applied Spectroscopy», 1969, vol. 23, No. 1, p. 31—37.

325. *Decker R. J., Eve D. J.* Wandering of the column of a d.c. arc used in spectrographic analysis. — «Spectrochimica Acta», 1970, vol. 25B, No. 8, p. 411—418.

326. *Decker R. J., McFadden P. A.* Radial particle distributions in a d. c. arc — maximum off axis. — «Spectrochimica Acta», 1975, vol. 30B, No. 1, p. 1—14.

327. *Dickinson G., Fassel V.* Emission spectrometric detection of the elements at the nanogram per milliliter level using induction — coupled plasma excitation. — «Analytical Chemistry», 1969, vol. 41, No. 8, p. 1021—1033.

328. *Die Untersuchung* der Anregungsbedingungen im Plasmaström und die Anwendung des Plasmatrons für gleichzeitige Erfassung des Berilliums, Bors, Zinks, Schwefels, Chlors und Fluors. — In: 16 Colloquim Spectroscopicum Internationale. Heidelberg: vol. 1. Adam Hilger, London, 1971, p. 307—308. Auth.: A. V. Karjakin, E. N. Savinova, T. P. Andreeva, G. L. Vnukovskaja.

329. *Doerffel K.* Beurteilung von Analysenverfahren und — ergebnissen. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1962, Bd. 185, H. 1, S. 1—95.

330. *Doerffel K., Geyer R.* Untersuchungen zur spektrochemischen Anregung pulverförmiger Stoffe. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1964, Bd. 200, H. 6, S. 411—418.

331. *Dyck R., Veleker T. J.* Spectrographic analysis fo molybdenum metal powder. — «Analytical Chemistry», 1959, v. 31, No. 10, p. 1640—1643.

332. *Felske A., Hagenah W. D., Laqua K.* Spektrochemische Analyse mit Laser — Impulsen höherer Folgefrequenz. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1966, Bd. 216, H. 1, S. 50—60.

333. *Ferguson H. J., Mentall J. E., Nicholls R.* Laser excitation of powdered solids. — «Nature» (London), 1964, vol. 204, No. 4965, p. 1295—1296.

334. *de Galan L.* Distribution of elements in the d. e. carbon arc. — «J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer», 1965, vol. 5, No. 6, p. 735—760.

335. *Goto H., Atsuya J.* Fundamental studies on plasma — jet spectrometry. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1967, Bd. 225, H. 2, S. 121—129.

336. *Greenfield S., Mc Geachin H., Smith P. B.* Plasma emission sources in analytical spectroscopy. I. — «Talanta», 1975, vol. 22, No. 1, p. 1—15.

337. *Greenfield S., Mc Geachin H., Smith P. B.* Plasma emission sources in analytical spectroscopy. II — Talanta, 1975, vol. 22, No. 7, p. 553—562.

338. *Hagenah W.* Das Stromungsfeld im freien Kohlbogen. — «Zeitschrift für Physik», 1950, Bd. 128, H. 2, S. 279—288.

339. *Hagenah W., Laqua K.* Über die verbesserte Ausnutzung des Informationsinhaltes der strahlung spektrochemischer Lichtquellen. — In: 17 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Vol. 2. Firenze, 1973, p. 608—614.

340. *Harizanov J., Zadgorska Z.* Effect of integral amount of ions in d. c. arc discharge plasma with applied nonhomogeneous magnetic field on the increase in spectral line intensity. — «Spectrochimica Acta», 1970, vol. 25B, No. 1, p. 29—36.

341. *Helz A. W., Walthall F. Y., Berman S.* Computer analysis of photographed optical emission spectra. — «Applied Spectroscopy», 1969, vol. 23, No. 5, p. 508—518.

342. *Harris W. E., Kratochvil B.* Sampling variance in analysis for trace components in solids. — «Analytical Chemistry», 1974, vol. 46, No. 2, p. 313—315.

343. *Herzberg G.* Recent laboratory investigations on molecules of astronomical interest. — «Memoires de la Société Royale des sciences de Liège», Sér. A, 1957, vol. 18, p. 397—418.

344. *Hoare H. C., Mostyn R. A.* Emission spectrometry of solution and powders with a high-frequency plasma source. — «Analytical Chemistry», 1967, vol. 39, No. 10, p. 1153—1155.

345. *Hollander T., Kalff P. J., Alkemade C.* Th. J. Dissociation energies and excitation levels of alkaline — earth oxides. — «J. of Quantitative and Spectroscopy and Radiative Transfer», 1964, vol. 4, p. 577.

346. *Hörman H.* Temperaturverteilung und Elektronendichte in frei brennenden Lichtbögen. — «Z. für Physik», 1935, Bd. 97, H. 9—10, S. 539—560.

347. *Ingamells C. O.* New approaches to geochemical analysis and sampling. — «Talanta», 1974, vol. 21, No. 2, p. 141—155.

348. *Inghram M. G., Chupka W. A., Berkowitz J.* Dissociation energies from thermodynamic equilibria studied with a mass spectrometer. — «Memoires de la Société Royale des sciences de Liège», Sér. 4, 1957, vol. 18, p. 513—535.

349. *Ishizuka T.* Laser emission spectrography of rare earth elements. — «Analytical Chemistry». 1973, Vol. 45, No. 3, p. 538—541.

350. *Jaycox E. K.* A spectrochemical procedure of general applicability. — «Analytical. Chemistry», 1955, vol. 27, No. 3, p. 347—350.

351. *Kalff P. J., Hollander T., Alkemade C.* Th. J. Flamephotometric determination of the dissociation energies of the alkaline — earth oxides. — «Journal. of Chemical Physics, 1965, vol. 43, No. 7, p. 2299—2307.

352. *Kayser H.* Zum Probleme der Nachweisgrenze. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie, 1965, Bd. 209, H. 1, S. 1—18.

353. *Kemp N., Boelaert J.* A standard system for computerized emission spectrometry: 1. Analytical requirements. — In. 16 Colloquim Spectroscopicum Internationale. Heidelberg. Vg Adam Hilger, London. 1971, p. 419—424.

354. *Kleinman I., Svoboda V.* Plasmatrony pouzivane pro spektralni analysu. — «Chemiske Listy», 1975, No. 8, p. 833—854.

355. *Kranz E.* Aufbau und Eigenschaften eines verunreinigungsfreien Plasmabrenners für Spektroskopische Zwecke. Emissionspektroskopie, Akademie — Verlag, Berlin, 1964, S. 160—172.

356. *Leitgebel W.* Dampfdruck, thermische Dissoziation und Affinität in der Metallurgie. — «Z. für Elektrochemie», 1937, Bd. 43, H. 8, S. 509—518.

357. *Leuchs O.* Chemische Vorgänge in Kohleelektroden. — «Spectrochimica Acta», 1950, vol. 4, No. 3, p. 237—254.

358. *Leushacke D. F., Nickel H.* Physikalisch-chemische Untersuchungen am Kohlelichtbogen bei Anwendung stationärer homogener Magnetfelder. II. Spektrochemische Untersuchungen zum Verstärkungsmechanismus der spektralen Linienintensität. — «Spectrochimica Acta», 1971, vol. 26B, No. 7, p. 409—424.

359. *Leushacke D. F., Nickel H.* Physikalisch-chemische Untersuchungen am Kohlelichtbogen bei Anwendung stationärer homogener Magnetfelder. I. Eigenschaften und Zustandsgrössen des magnetfeldbeeinflussten Lichtbogens. — «Spectrochimica Acta», 1971, vol. 26B, No. 7, p. 391—408.

360. *Lichtbogen* im Magnetfeld als spektrochemische Anregungsquelle. — In: 12th Colloquim Spectroscopicum Internationale. Exeter. Hilger and Watts, London, 1965, p. 193—198. Auth.: V. Vukanovic, V. Georgijevic, N. Konjevic, D. Vukonovic.

361. *Lummerzheim D., Nickel H.* Beitrag zur Anwendung stationar homogener Magnetfelder bei der Emissionspektralakalyse mit dem Gleichstrombogen. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1969, Bd. 245, H. 4, S. 267—274.

362. *Maessen F. J., Boumans P. W.* Critical examination of the borate fusion technique for spectrochemical trace analysis of geological materials using the d. c. arc. — «Spectrochimica Acta», 1968, vol. 23B, No. 11, p. 739—749.

363. *Maiman T. H.* Stimulated optical radiation in ruby. — «Nature» (London), 1960, vol. 187, No. 4736, p. 493—494.

364. *Maxwell J. A.* The laser — a tool in Mineral identification. — «Canadian Mineralogist», 1963, vol. 7, p. 727—737.

365. *Margoshes M.* Data asquisition and computation in spectrochemical analysis: a forecast. — «Spectrochimica Acta», 1970, 25B, No. 3, p. 113—122.

366. *Margosches M., Scribner B. F.* The plasma jet as a spectroscopic source. — «Spectrochimica Acta», 1959, vol. 15, No. 2, p. 138—145.

367. *Margosches M., Scribner B. F.* Sample arc devices for spectral exitation in controlled atmospheres. — «Applied Spectroscopy», 1964, vol. 18, No. 5, p. 154—155.

368. *Mohan P. V., Fry D. L.* A semi-quantitative universal method of spectrochemical analysis. — «Applied Spectroscopy», 1958, vol. 12, No. 3, p. 90—95.

369. *Mott W. R.* Relative Flüchtigkeiten schwer verdampfbarer Stoffe. — «Transactions of the American Electrochemical Society», 1918, vol. 34, p. 255.

370. *Neue Aspekte* der Gerätetechnik und der Methodik zur Laser-Mikro-Emissionsanalyse. — «Spectrochimica Acta», 1975, vol. 30B, No. 6/7, p. 227—234. Moenke — Blankenburg L., Moenke H., Mohr J., Quillfeldt W., Wiegand K., Grassme W., Schrön W.

371. *Nickel H.* Das physikalisch — chemische Verhalten von Oxiden, Carbiden und Boriden einiger Übergangselemente der IVa — Va und VIa — Gruppe in Graphitelektroden unter Lichtbogenbedingungen. — In: 14 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Debrecen, Hungary, 1967, p. 467—468.

372. *Nickel H., Mazurkiewicz M.* Der Einfluss des Entladungsgases auf thermochemische Vorgänge in den Elektroden beim Abbrand verschiedener Verbindungen im Kohlelichtbogen. — In: 16 Colloquim Spectroscopicum Internationale. Heidelberg. v. 11. Adam Hilger, London, 1971, p. 264—269.

373. *Ordelman J. E., Smit H. A., Tolk A.* A general method for quantitative spectrochemical analysis with the d. c. arc performed with solid samples in briquetted form. — «Spectrochimica Acta», 1966, vol. 22, No. 2, p. 313—321.

374. *Owen L. E.* Stable plasma jet for excitation of solutions. — «Applied Spectroscopy», 1961, v. 15, p. 150—152.

375. *Paterson J. E., Grimes W. F.* Spectrographic determination of boron and silicon in low-alloy steel by fluorid evaluation. — «Analytical Chemistry», 1958, No. 12, p. 1900—1902.

376. *Petkov A. P., Petkova L. G.* New aspects of laser microspectral analysis of minerals. — In: 16 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Heidelberg. Vol. 1. Adam Hilger London, 1971, p. 197—201.

377. *Petrakiev A., Dimitrov G.* Laser microprobe analysis of metals and metal alloys in air, oxygen, nitrogen, oxygen and argon atmosphere. — In: 16 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Heidelberg. Vol. 1. Adam Hilger, London, 1971, p. 186—190.

378. *Pohl F.* Mikrochemie und Spektralanalyse. — «Spectrochimica Acta», 1953, vol. 6, No. 1, p. 19—22.

379. *Preuss E.* Beiträge zur spektralanalytischen Methodik. II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation. — «Z. für angewandte Mineralogie», 1940, Bd. 3, H. 1, S. 8—20.

380. *Rautschke R.* Der Einfluß chemischer Reaktionen in Kohleelektroden auf die Intensität von Spektrallinien. — «Spectrochimica Acta», 1967, vol. 23B, No. 2, p. 55—66.

381. *Rautschke R.* Über den Einfluß chemischer Reaktionen im Gleichstrombogen auf spektroskopische Ergebnisse. — In: 14 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Debrecen, Hungary, 1967, p. 487—494.

382. *Riesel G.* Einsatz der EDV der Auswertung photographisch registrierter Spektren. — Z. für angewandte Geologie», 1975, Bd. 21, H. 10, S. 513—515.

383. *Roubault M., Roche H., Govindaraju K.* Sur l'analyse quantitative des roches silicates naturelles à l'aide du spectrographe a reseau a enrégistrement direct. — «Comptes rendus des Académie des Sciences», Paris, 1960, vol. 250, No. 17, p. 2912—2914.

384. *Runge E. F., Minck R. W., Bryan F. R.* Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. — «Spectrochimica Acta», 1964, vol. 20, No. 4, p. 733.

385. *Rusanov A. K.* Спектральный анализ с вдуванием порошков в плазму разряда. — In: 14 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Debrecen, Hungary, 1967, p. 379—394.

386. *Rusanov A. K., Khitrov V. G.* Spectrographic analysis of ores by introducing the powder into the arc in a stream of air. — «Spectrochimica Acta», 1958, vol. 10, No. 4, p. 404—418.

387. *Schirmeister H.* Über den Partnereffekt, den leicht ionisierbare Elemente in atomspektroskopischen Lichtquellen verursachen. 1. Experimentelle Untersuchung dieses Partnereffektes an einem, nicht stromführenden Plasmastrahl, einschliesslich eines Vergleichs zwischen Plasmastrahl und Bogen. — «Spectrochimica Acta», 1968, vol. 23B, No. 11, p. 709—724.

388. *Schroll E.* Über die Bedeutung und Anwendung thermochemischer Reaktion bei der spektrochemischen Bogenanalyse. — In: 14 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Debrecen, Hungary, 1967, p. 397—424.

389. *Schroll E.* Über die Anwendung thermochemischer Reaktionen in der emissionsspektrographischen Spurenanalyse und ihre Bedeutung für den Carriereffekt. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1963, Bd. 198, H. 1, S. 40—45.

390. *Schroll E., Weninger M.* Eine empfindliche spektrochemische Analysenmethode zur Bestimmung von Germanium und Zinn unter Verwendung sulfidierender thermochemischer Reagenzien. — «Mikrochimica Acta», 1965, H. 2, S. 378—385.

391. *Schrön W.* Erfahrungen mit dem Laser — Mikrospektralanalysator LMA-1 in der Geochemie. — «Z. für angewandte Geologie», 1972, B. 18, S. 350—361.
392. *Schroth H.* Grundlage zur halbquantitative Bestimmung von zwanzig Elemente in der Laser — Mikrospektranalyse. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1971, Bd. 253, H. 1, S. 7—12.
393. *Schroth H.* Quantitative Laser-Mikrospektranalyse verschiedener Materialen in ungesteuerten und gütegesteuerten Laserbetrieb. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1972, Bd. 261, H. 1, S. 21—29.
394. *Schroth H.* Grundlage zur halbquantitative Bestimmung der Elemente in der Laser-Mikrospektranalyse. II. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1971, Bd. 255, H. 4, S. 257—260.
395. *Scribner B. F., Mullin H. R.* Carrier-distillation method for spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium-base materials. — «Journal of Research of the National Bureau of Standards», 1946, vol. 37, p. 379.
396. *Shaw D. M., Joensuu O., Ahrens L. H.* A double arc method for spectrochemical analysis of geological materials. — «Spectrochimica Acta», 1950, vol. 4, No. 3, p. 233—236.
397. *Shaw D. M., Wickremasinghe O., Yip C.* A simple device for the spectrochemical analysis of minerals in an inert atmosphere using the Stallwood jet. — «Spectrochimica Acta», 1958, vol. 13, No. 3, p. 197—201.
398. *Stallwood B. J.* Air-cooled electrodes for the spectrochemical analysis of powders. — «Journal of the Optical Society of America», 1954, vol. 44, No. 2, p. 171—177.
399. *Taylor B. L., Birks F. T.* A method of processing data from automatic microphotometers for emission — spectrographic analysis. — «Analyst», 1972, vol. 97, No. 1158, p. 681—690.
400. *Timperley M. H.* Direct-reading d. c. arc spectrometry for rapid geochemical surveys. — «Spectrochimica Acta», 1974, vol. 29B, No. 4, p. 95—110.
401. *Tingle W. H., Matocha C. K.* Spectrochemical analysis of nonmetallic samples. Pellet-Spark technique with a multichannel photoelectric spectrometer. — «Analytical Chemistry», 1958, No. 4, p. 494—498.
402. *Todorovic M., Vukanovic V., Georgijevic V.* Optimal conditions for the use of a d. c. arc in an inhomogeneous magnetic field. — «Spectrochimica Acta», 1969, vol. 24B, No. 10, p. 571—578.
403. *Török T.* Ein halbautomatisches Potentiometer Analog Rechengerät und seine Anwertung für die «vollständige» Auswertung in der Emissionsspektralanalyse. — «Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae», 1960, vol. 24, No. 2, p. 143—156.
404. *Turner A. S., Piccolo A.* Computer-assisted data reduction in direct-reading optical emission spectroscopy. — In: 16 Colloquim Spectroscopy Internationale. Heidelberg, Vg. Adam Hilger, London. 1971, p. 413—418.
405. *Valente S. E., Schrenk W. G.* The Dessign and Some Emission characteristics of an economical dc arc plasmajet extitation source for solution analysis. — «Applied Spectroscopy», 1970, vol. 24, No. 2, p. 197—205.
406. *Vand V., Vedam K., Stein R.* The laser as a light source for ultramicroscopy and light scattering by imperfections in crystals. — «Journal of Applied Physics», 1966, vol. 37, No. 7, p. 2551—2557.
407. *Vilnat J., Liodec N., Debras-Guedon J.* Le lasare source d'excitation des spectres. — In: 12 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Exeter, Hilger and Watts, London, 1965, p. 343—352.
408. *Voinovitch I. A., Vilnat J.* Contribution a l'analyse spectrographique quantitative des silicates. — «Bulletin de la Société Francaise de Céramique», 1957, No. 35, p. 115—125.
409. *Vukanovic V. M.* Beitrag zur Kenntnis des «carrier» Effektes. — «Revue Univselle des Mines», 1959, vol. 15, No. 5, p. 390—392.
410. *Vukanovic V.* Vorgänge in Bogenplasma und Spektrochemische Spurenanalyse. — In: 14 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Debrecen, Hungary, 1967, p. 183—199.
411. *Vukanovic V., Georgijevic V.* The use of external magnetic fields in spectroscopic analysis of traces in d. c. arc. — «Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie», 1967, Bd. 225, H. 2, S. 137—142.
412. *Webb M. S., Webb R. J.* Semi-quantitative analysis by means of the laser microprobe. — «Analytica Chimica Acta», 1971, v. 55, No. 1, p. 67—75.
413. *Whitehead A. B., Heady H. H.* Laser-Spark excitation of homogeneous powder materials. — «Applied Spectroscopy», 1968, vol. 22, No. 1, p. 7—12.
414. *Yamamoto M.* Stable plasma jat for spectroscopic source. Japanes Journale of Applied Physics», 1962, vol. 1, No. 4, p. 235—236.
415. *Yudelevich I. G., Cherevko A. S.* Investigation of a «plasmatron» as a tool for spectrochemical analysis of powdered samples of complex composition. — «Spectrochimica Acta», 1976, vol. 31B, No. 2, p. 93—101.
416. *Zimmer K., Kerekes S., Szabo E.* Spektrochemische Bestimmung von Spurenelementen in Erdalkalikarbonaten mit Gleichstromkohlbogen. — In: 16 Colloquium Spectroscopicum Internationale. Vol. 1. Heidelberg. Adam Hilger, London, 1971, p. 7—12.

ПРИЛОЖЕНИЯ

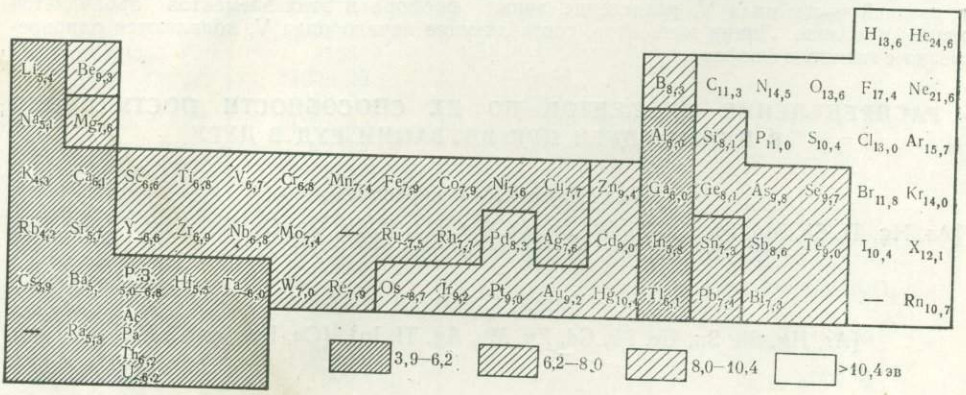
1. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ И ИОНОВ ЭЛЕМЕНТОВ, эВ

Элемент	I	II	III	IV	V
H	13,595	—	—	—	—
He	24,581	54,403	—	—	—
Li	5,390	75,619	122,419	—	—
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	—
B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
C	11,256	24,376	47,871	64,476	391,986
N	14,53	29,593	47,426	77,450	97,863
O	13,614	35,108	54,886	77,394	113,873
F	17,418	34,98	62,646	87,14	114,214
Ne	21,559	41,07	63,5	97,02	126,3
Na	5,138	47,29	71,65	98,88	138,37
Mg	7,644	15,031	80,12	109,29	141,23
Al	5,984	18,823	28,44	119,96	153,37
Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73
P	10,484	19,72	30,156	51,354	65,007
S	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5
Cl	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80
Ar	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0
K	4,339	31,81	46	60,90	82,6
Ca	6,111	11,868	51,21	67	84,39
Sc	6,54	12,80	24,75	73,9	92
Ti	6,82	13,57	27,47	43,24	99,8
V	6,74	14,65	29,31	48	65
Cr	6,764	16,49	30,95	50	73
Mn	7,432	15,636	33,69	—	76
Fe	7,87	16,18	30,643	—	—
Co	7,86	17,05	33,49	—	—
Ni	7,633	18,15	35,16	—	—
Cu	7,724	20,29	36,83	—	—
Zn	9,391	17,96	39,70	—	—
Ga	6,0	20,51	30,70	64,2	—
Ge	7,88	15,93	34,21	45,7	93,4
As	9,81	18,63	28,34	50,1	62,6
Se	9,75	21,5	32	43	68
Br	11,84	21,6	35,9	47,3	59,7
Kr	13,996	24,56	36,9	—	—
Rb	4,176	27,5	40	—	—
Sr	5,692	11,027	—	57	—
Y	6,51	12,23	20,5	—	77
Zr	6,84	13,13	22,98	34,33	—
Nb	6,88	14,0	25,04	38,3	50
Mo	7,10	16,15	27,13	46,4	61,2
Tc	7,28	15,26	—	—	—
Ru	7,364	16,76	28,46	—	—
Rh	7,45	18,07	31,05	—	—
Pd	8,33	19,42	32,92		
Ag	7,574	21,48	34,82	—	—
Cd	8,991	16,904	37,47	—	—
In	5,785	18,86	28,03	—	—
Sn	7,342	14,628	30,49	54,4	—
Sb	8,639	16,5	25,3	40,72	72,3
Te	9,01	18,6	31	44,1	56
I	10,454	19,09	—	38	60
Xe	12,127	21,2	32,1	—	—
Cs	3,893	25,1	—	—	—
Ba	5,210	10,001	—	—	—
La	5,61	11,06	19,17	36,715	—
Ce	5,57	10,85	19,70	—	—
Pr	5,42	10,55	—	—	—

Продолжение прил. 1

Элемент	I	II	III	IV	V
Nd	5,45	10,73	—	—	—
Sm	5,6	11,07	—	—	—
Eu	5,64	11,21	—	—	—
Gd	6,16	12,1	—	—	—
Dy	5,93	11,67	—	—	—
Ho	6,02	11,80	—	—	—
Tb	5,98	11,52	—	—	—
Er	6,2	11,93	—	—	—
Tm	6,2	12,05	—	—	—
Yb	6,22	12,17	—	—	—
Lu	6,15	13,9	—	—	—
Hf	6,8	14,9	—	—	—
Ta	7,88	16,2	—	—	—
W	7,98	17,7	—	—	—
Re	7,87	16,6	—	—	—
Os	8,73	17	—	—	—
Ir	9	—	—	—	—
Pt	9,0	18,56	—	—	—
Au	9,22	20,5	—	—	—
Hg	10,43	18,751	34,2	—	—
Tl	6,106	20,42	29,8	50,7	—
Pb	7,415	15,028	31,93	42,31	68,8
Bi	7,287	16,68	25,56	45,3	56,0
Po	8,43	—	—	—	—
Rn	10,746	—	—	—	—
Ra	5,277	10,144	—	—	—
Ac	6,9	12,1	20?	—	—
Th	6,2	—	~20	28,6	—
U	~6,2	—	—	—	—
Am	6,0	—	—	—	~

2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ПО ПОТЕНЦИАЛАМ ИОНИЗАЦИИ



3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПОЯВЛЕНИЯ ЛИНИЙ СПЕКТРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ИСПАРЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ КАНАЛА УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

Ряд I. Сплавы металлов

Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W

Ряд II. Сплавы благородных металлов

Ag, Au, Pd, Rh, Pt, Ru, Ir, Os

Металлы платиновой группы располагаются в ряду I сплавов металлов между кобальтом и молибденом.

Ряд III. Окислы

Cs, Rb, K, Na, Li

[Hg, As, Cd, Re*, Zn, Bi, Sb, B*, Pb, Tl, Mo*, Sn, W*, In, Ga, Ge], [Mn, Mg, Cu] [Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Cr, Al, V, Be, Ti, U], [Sc, Mo*, Re*, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, W*, B*]

Ряд IV. Карбонаты

[Cd, Zn, (K, Na, Li), Pb, Tl], [Mn, Mg, Cu], [Fe, Co, Ni], [Ba, Sr, Ca]

Ряд IV. Карбонаты

[(Cd, Zn, Bi, Sn, Pb, Na), (Mn, Mg, Cu)], [(Fe, Co, Ni), Ca, Al, Cr, (La, Y, Th, Zr)]

Ряд VI. Сульфиды

Hg, As, Sn, Ge, Cd, Pb, Sb, Bi, Zn, Tl, Mo*, Re*, In, Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Mo*, Re*

Ряд VII. Хлориды

[Li, Na, K, Rb, Cs], Mg, [Ca, Sr, Ba]

Ряд VIII. Сульфаты

K, Na, Mg, Li, Ca, Ba

В скобки взяты элементы, близкие по условиям поступления в дугу.

Элементы, отмеченные звездочкой, поступают в пламя дуги вместе с летучими составными частями пробы в виде хорошо испаряемых окислов или сульфидов; после восстановления указанных соединений образовавшиеся металлы и карбиды поступают в пламя дуги совместно с малолетучими составными частями пробы. Поэтому спектральные линии элементов, отмеченных звездочкой, появляются в дуге одновременно с линиями, расположенными как в правой, так и в левой частях рядов.

Линии фосфора при испарении фосфатов всегда появляются в первые моменты после зажигания дуги.

Последовательное появление линий фосфора и других элементов отчетливо проявляется при испарении фосфатов тех элементов, которыми заканчивается ряд V.

При испарении фосфатов, в состав которых входят элементы, расположенные в средней части ряда V, разделение линии фосфора и этих элементов проявляется менее отчетливо. Линии элементов, составляющие начало ряда V, появляются одновременно с линиями фосфора.

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ИХ СПОСОБНОСТИ ПОСТУПЛЕНИЯ В ПЛАЗМУ ДУГИ ПРИ ВДУВАНИИ РУД В ДУГУ

Ряд IX. Окислы и карбонаты

[As, Hg, Tl, Sb, Mo, Pb, Cd, Bi, W, Zn, (K, Na, Li), B, In, Ga, Ge, Cu], [Fe, Co, Ni, Si], [Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Be, Sc, редкие земли, Hf, Zr, Th]

Ряд X. Сульфиды

[As, Hg, Sb, Sn, Ge, Pb, Cd, Zn, Mo, Ag, Tl, In], [Cu, Fe, Co, Ni, Mn]

5. ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ОКИСЛОВ

Элементы и окислы	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Примечания
Ac	1100±50	—	
Ag	961	2212	
Ag_2O	—	—	$t_{разл}$=187 °С
Al	660	1800	По Стеллу $t_{кип}$=2056 °С
Al_2O_3	2027±20	3500±200	$t_{разл}=t_{кип}$
Am	900	2600	
As	814	—	
As_4O_6	315	459	
As_2O_5	—	—	$t_{разл}$=800 °С
Au	1063	2966	
B	2200±100	2550	
B_2O_3 (кристаллический)	450	2247	
Ba	717	1638	По Стеллу $t_{пл}$=850 °С
BaO	1923±10	2700±200	
Be	1250—1350	2967	
BeO	2547±20	4000±100	$t_{разл}=t_{кип}$
Bi	271	1420	
Bi_2O_3	817±2	1900	
Ca	851	1487	
CaO	2590±25	3500±200	
Cd	320,9	765	
CdO	>1500	1559	По Брюеру $t_{разл}$ 1200—1500 °С
Ce	804±5	3600	
CeO_2	2727±200	—	В атмосфере O_2 760 мм рт. ст.
Co	1480	2900—3135	
CoO	1805±20	—	Разлагается при $t>t_{пл}$
Cr	1615	2482	
Cr_2O_3	2437±10	—	$t_{разл}$=3000±300 °С
Cs	28,5	690	
Cs_2O	490	—	
Cs_2O_3	502	—	Разлагается при $t<t_{кип}$
CsO_2	432	—	
Cu	1083	2595	
Cu_2O	—	—	
CuO	—	—	В атмосфере O_2 $P>101$ кПа
	1230	—	
	1336	—	
Dy	1475—1500	2600	
Er	1475—1515	2600	
Er_2O_3	—	3000	
Eu	900	1600	
Fe	1535	2735	
Fe_2O_3	1460	—	
Fe_3O_4	1597±2	—	Частично разлагается при $t<t_{кип}$
Ga	29,7	2071	
Ga_2O_3	1725	—	
Gd	1350±20	3000	
Ge	958,5	2700	
GeO_2	1116±4	—	
Hf	2327	5227	
HfO_2	2790±25	—	
Hg	—38,9	357	
HgO	—	—	
Ho	1475—1525	2600	$t_{разл}$=100 °С
In	157	2167	
In_2O_3	—	—	При 850 °С→In_3O_4
Ir	2454	4527	
IrO_2	1100	—	$t_{разл}$>1100 °С
K	62,3	774	
K_2O	500	—	$t_{разл}$>500 °С

Продолжение прил. 5

Элементы и окислы	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Примечания
KOH	380	1027	
La	920±5	4515	
La_2O_3	2317	4197	
Li	186	1372	
Li_2O	1730	2300±100	
Lu	1650—1750	3500	
Mg	651	1107	
MgO	2800±30	3100±300	
Mn	1260	2151	
MnO	1785	3100±100	Кипит с разложением
Mn_3O_4	1590±20	—	
Mo	2597	4804	
MoO_2	795	1251	$t_{разл}$=2000 °С→Mo+MoO_3
Na	97,5	892	
Na_2O	920	—	Разлагается при $t>t_{пл}$
NaOH	318	1378	
Nb	2497	5127	
Nb_2O_5	1520	—	
Nd	1024±5	3300	
Nd_2O_3	1900	—	
Ni	1452	2732	
NiO	1960±20	—	Разлагается при $t>t_{пл}$
Np	640±1	—	
Os	2697	4627	
Os_3O_4	Желтый—56	130	
	Белый 42	130	
Pa	1783	4227	
Pb	327,5	1744	
PbO	890	1472	PbO_2 и Pb_3O_4 разлагаются
Pd	1555	3167	
PdO	—	—	Разлагается при нагревании
PdO_2	—	—	$t_{субл}$=885 °С $t_{разл}$=500 °С
Pr	935±5	3450	
Po	252	967	
Pt	1774	4407	
PtO	555	—	Разлагается
PtO_2	430	—	»
Pu	639,5	3235	
PuO_2	2200	—	
Ra	960	1133	
Rb	39	679	
Rb_2O	570	—	»
Rb_2O_3	489	—	»
RbO_2	412	—	$t_{разл}$=500 °С
Re	3167	5870	
ReO_3	160	—	Разлагается на ReO_2 и Re_2O_7
Re_2O_7	296	362,4	
Rh	1967	3877	Для окислов $t_{разл}$=1000 °С
Ru	2427	4227	Для окислов $t_{разл}$=300—400 °С
Sb	630,5	1440	
Sb_4O_6	655	1425	Для других окислов $t_{разл}$=400—900 °С
Sc	1550—1600	2750	
Se	217	680	
SeO_2	340	—	
SeO_3	118	—	
Sm	1052±5	1900	
Si	1420	2987	
SiO_2	1600—1700	2227	
Sn	231,9	2227	По другим данным $t_{кип}$=2727 °С

Окончание прил. 5

Элементы и окислы	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Примечания
SnO_2	1127	—	
Sr	771	1384	
SrO	2430	3200±200	
Ta	2996	6027	
Ta_2O_5	1877	—	
Tb	1400—1500	2800	
Tc	2127	4727	
Tc_2O_7	119	310	
Te	452	1087	
TeO_2	500	1168	
Th	1750	3000—5200	
ThO_2	2950±200	4400±300	По другим данным $t_{пл}$=3050 °С
Ti	1800—2000	3400	
TiO_2	1855±20	—	$t_{разл}$=3000 °С
Ti_2O_3	2200	3100±300	
Tl	303	1457	
Tl_2O_3	759	—	Разлагается при $t > t_{пл}$
Tm	1500—1550	2400	
U	1132	3527	
UO_2	2400±200	2273	При давлении 0,07 мм рт. ст.
V	1700	3000	
V_2O_5	670±2	2245	
VO_2	1540±30	—	$t_{разл}$=2700±300 °С
V_2O_3	1970	—	
W	3382	5927	
WO_3	1473	1830	По Мартини $t_{пл}$=2130 °С
Y	1475—1525	3500	
Y_2O_3	2400±100	4300±300	
Yb	824±5	1800	
Yb_2O_3	1477	3227	
Zn	419,4	907	
ZnO	1975	—	
Zr	2127	3577	
ZrO_2	2715	4300	

6. СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИТОСФЕРЕ, ГЛАВНЫХ ТИПАХ ПОРОД И ПОЧВАХ

(вес. %)

Элемент	Литосфера в среднем (две части кислых и одна часть основных пород)	Изверженные породы				Осадочные породы			
		Ультраосновные (дуниты и др.)	Основные (базальты, габбро и др.)	Средние (диориты, андезиты)	Кислые (граниты, гранодиориты и др.)	Глины и сланцы	Песчаники	Карбонатные породы	Почвы
O	47,0	42,5	43,5	46,0	48,7	52,8	51,72	49,51	49,0
Si	29,5	19,0	24,0	26,0	32,3	23,8	36,75	2,42	33,0
Al	8,05	0,45	8,76	8,85	7,7	10,45	2,53	0,43	7,18
Fe	4,65	9,85	8,56	5,85	2,7	3,33	0,99	0,40	3,8
Ca	2,96	0,7	6,72	4,65	1,58	2,53	3,95	30,45	1,37
Na	2,50	$5{,}7\cdot10^{-1}$	1,94	3,0	2,77	0,66	0,33	0,04	0,63
K	2,50	$3\cdot10^{-2}$	$8{,}3\cdot10^{-1}$	2,3	3,34	2,28	1,1	0,27	1,36
Mg	1,87	25,9	4,5	2,18	0,56	1,34	0,71	4,77	0,63
Ti	0,45	$3\cdot10^{-2}$	0,9	0,8	0,23	0,45	0,1	0,04	$4{,}6\cdot10^{-1}$
C	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$1{,}10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$	1,0	1,38	11,35	2,0
Mn	$1\cdot10^{-1}$	$1{,}5\cdot10^{-1}$	$2\cdot10^{-1}$	$1{,}2\cdot10^{-1}$	$6\cdot10^{-2}$	$6{,}7\cdot10^{-2}$	—	$4\cdot10^{-2}$	$8{,}5\cdot10^{-2}$
P	$9{,}3\cdot10^{-2}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$	$1{,}4\cdot10^{-1}$	$1{,}6\cdot10^{-1}$	$7\cdot10^{-2}$	$7{,}7\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-2}$
S	$4{,}7\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-1}$	$2{,}8\cdot10^{-1}$	$1{,}1\cdot10^{-1}$	$8{,}5\cdot10^{-2}$
Ba	$6{,}5\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-2}$	$6{,}5\cdot10^{-2}$	$8{,}3\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-2}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$
Cl	$1{,}7\cdot10^{-2}$	$5{,}3\cdot10^{-3}$	$5{,}3\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$2{,}4\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	—	$2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$
Sr	$3{,}4\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-3}$	$4{,}4\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$	$4{,}5\cdot10^{-2}$	$2{,}6\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$
Rb	$1{,}5\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-4}$	$4{,}5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$2{,}7\cdot10^{-2}$	—	$1\cdot10^{-2}$
F	$6{,}6\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	$3{,}7\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$	—	$2{,}5\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$
Cr	$8{,}3\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-1}$	$2\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$1{,}5\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-2}$
Zr	$1{,}7\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	—	—	$3\cdot10^{-2}$
V	$9{,}10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$
N	$1{,}9\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$2{,}2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-2}$	—	—	$1\cdot10^{-1}$
Cu	$4{,}7\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$3{,}5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$5{,}7\cdot10^{-3}$	—	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$
Ni	$5{,}8\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-1}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$5{,}5\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-4}$	$9{,}5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	—	$4\cdot10^{-3}$
Li	$3{,}2\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-3}$	$2{,}6\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$

Продолжение прил. 6

Элемент	Литосфера в среднем (две части кислых и одна часть основных пород)	Изверженные породы				Осадочные породы			
		Ультраосновные (дуниты и др.)	Основные (базальты, габбро и др.)	Средние (диорит, андезиты)	Кислые (граниты, гранодиориты и др.)	Глины и сланца	Песчаники	Карбонатные породы	Почвы
Zn	$8{,}3\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$7{,}2\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$
Sn	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	—	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	—	—	$(1\cdot10^{-3})$
Co	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-2}$	$4{,}5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-3}$	—	—	$8\cdot10^{-4}$
Y	$2{,}9\cdot10^{-3}$	—	$2\cdot10^{-3}$	—	$3{,}4\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	—	—	$5\cdot10^{-3}$
La	$2{,}9\cdot10^{-3}$	—	$2{,}7\cdot10^{-3}$	—	$6\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-4}$	—	$(4\cdot10^{-3})$
Nd	$3{,}7\cdot10^{-3}$	—	$2\cdot10^{-3}$	—	$4{,}6\cdot10^{-3}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$	—	—	—
Ce	$7\cdot10^{-3}$	—	$4{,}5\cdot10^{-4}$	—	$1\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-3}$	—	—	$5\cdot10^{-3}$
Pb	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$7{,}5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$
Ga	$1{,}9\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$7{,}4\cdot10^{-4}$	$3{,}7\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-3}$
Nb	$2\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	—	—	—
Gd	$8\cdot10^{-4}$	—	$5\cdot10^{-4}$	—	$9\cdot10^{-4}$	$6{,}5\cdot10^{-4}$	—	—	—
Th	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-1}$	$3\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-3}$	—	—	$6\cdot10^{-4}$
Ge	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	=	(10^{-4})
Cs	$3{,}7\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	—	$5\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	—	—	$(5\cdot10^{-4})$
Pr	$9\cdot10^{-4}$	—	$4\cdot10^{-4}$	—	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	—	—	—
Sm	$8\cdot10^{-4}$	—	$5\cdot10^{-4}$	—	$9\cdot10^{-4}$	$6{,}5\cdot10^{-4}$	—	—	—
Be	$3{,}8\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-5}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$5{,}5\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	—	—	$6\cdot10^{-4}$
Sc	$1\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-5}$	—	$7\cdot10^{-4}$
As	$1{,}7\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$6{,}6\cdot10^{-4}$	—	—	$5\cdot10^{-4}$
Dy	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-4}$	—	$6{,}7\cdot10^{-4}$	$4{,}5\cdot10^{-4}$	—	—	—
Er	$3{,}3\cdot10^{-4}$	—	$2\cdot10^{-4}$	—	$4\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	—	—	—
Hf	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$	—	—	$(6\cdot10^{-4})$
B	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$
Mo	$1{,}1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-5}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	—	—	$2\cdot10^{-4}$
Yb	$3{,}3\cdot10^{-5}$	—	$2\cdot10^{-4}$	—	$4\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	—	—	—
Tl	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	—	—
U	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-5}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}2\cdot10^{-4}$	—	—	$1\cdot10^{-4}$

Окончание прил. 6

Элемент	Литосфера в среднем (две части кислых и одна часть основных пород)	Изверженные породы				Осадочные породы			
		Ультраосновные (дуниты и др.)	Основные (базальты, габбро и др.)	Средние (диорит, андезиты)	Кислые (граниты, гранодиориты и др.)	Глины и сланцы	Песчаники	Карбонатные породы	Почвы
Ta	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-6}$	$4{,}8\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-5}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$	—	—	—
Br	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}7\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$	—	—	$5\cdot10^{-4}$
Tb	$4{,}3\cdot10^{-4}$	—	$8\cdot10^{-5}$	—	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-5}$	—	—	—
Ho	$1{,}7\cdot10^{-4}$	—	$1\cdot10^{-4}$	—	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	—	—	—
Eu	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-4}$	—	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	—	—	—
Lu	$8\cdot10^{-5}$	—	$6\cdot10^{-5}$	—	$1\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-5}$	—	—	—
W	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{-4}$	—	—	—
Tm	$2{,}7\cdot10^{-5}$	—	$2\cdot10^{-5}$	—	$3\cdot10^{-5}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	—	—	—
Se	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-5}$	—	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$
Cd	$1{,}3\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	$1{,}9\cdot10^{-5}$	—	$1\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	—	—	$(5\cdot10^{-5})$
Sb	$5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-5}$	$2{,}6\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-4}$	10^{-4}	—	—
I	$4\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	—	—	$5\cdot10^{-4}$
Bi	$9\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$7\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-5}$	—	—
Ag	$7\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$	$4{,}4\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	(10^{-5})
In	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$1{,}3\cdot10^{-6}$	$2{,}2\cdot10^{-5}$	—	$2{,}6\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	—	—	—
Hg	$8{,}3\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$9\cdot10^{-6}$	—	$8\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$
Os	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Te	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1{,}10^{-6}$	—	—	—
Pd	$1{,}3\cdot10^{-6}$	$1{,}2\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{-6}$	—	$1\cdot10^{-6}$	—	—	—	—
Pt	—	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	—	—	—	—	—	—
Ru	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	$4{,}3\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-7}$	—	$4{,}5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$2{,}8\cdot10^{-6}$	$7\cdot10^{-7}$	—
Re	$7\cdot10^{-8}$	—	$7{,}1\cdot10^{-8}$	—	$6{,}7\cdot10^{-8}$	—	—	—	—
Ir	—	—	—	—	$6{,}3\cdot10^{-7}$	—	—	—	—

Примечание. В таблице опущены элементы, присутствующие в литосфере в ничтожных количествах ($<10^{-6}\%$) и относящиеся к группе инертных газов, а также и короткоживущие радиоактивные, общим числом 14 элементов.

7. СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ (вес. %)

Элемент	В океанической и морской воде	В речной воде	В подземных минерализованных водах
O	85,89	—	—
H	10,80	—	—
Cl	1,90	$1{,}2\cdot10^{-6}$—$5{,}0\cdot10^{-2}$	До 16,0
Na	1,06	$7{,}0\cdot10^{-5}$—$2{,}3\cdot10^{-3}$	До 10,0
Mg	0,13	$6{,}0\cdot10^{-6}$—$6{,}6\cdot10^{-3}$	До 0,5
S	$8{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}7\cdot10^{-6}$—$1{,}7\cdot10^{-2}$	До 1,5
Ca	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$2{,}2\cdot10^{-5}$—$1{,}7\cdot10^{-2}$	До 0,2
K	$3{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}8\cdot10^{-6}$—$3{,}4\cdot10^{-5}$	До 0,1
Br	$6{,}5\cdot10^{-3}$	—	До $1{,}0\cdot10^{-2}$
C	$3{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$—$1{,}0\cdot10^{-2}$	До $1{,}6\cdot10^{-2}$
Sr	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$2{,}3\cdot10^{-5}$	До $5{,}0\cdot10^{-3}$
B	$4{,}6\cdot10^{-4}$	—	До $1{,}2\cdot10^{-4}$
Si	$3{,}6\cdot10^{-4}$	$4{,}8\cdot10^{-6}$—$1{,}2\cdot10^{-2}$	До $5{,}0\cdot10^{-3}$
F	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-6}$—$6{,}0\cdot10^{-5}$	До $1{,}0\cdot10^{-3}$
Al	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$4{,}2\cdot10^{-6}$—$1{,}7\cdot10^{-3}$	До $1{,}0\cdot10^{-4}$
N	$5{,}2\cdot10^{-5}$	$1{,}8\cdot10^{-6}$—$2{,}5\cdot10^{-3}$	До $3{,}0\cdot10^{-3}$
Rb	$2{,}0\cdot10^{-5}$	—	—
Li	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$3{,}2\cdot10^{-6}$—$1{,}0\cdot10^{-5}$	До $1{,}0\cdot10^{-3}$
P	$6{,}0\cdot10^{-6}$	$8{,}8\cdot10^{-7}$—$6{,}5\cdot10^{-5}$	До $3{,}0\cdot10^{-3}$
Ba	$5{,}0\cdot10^{-6}$	—	До $4{,}0\cdot10^{-3}$
Y	$5{,}0\cdot10^{-6}$	$3{,}8\cdot10^{-8}$—$1{,}3\cdot10^{-7}$	До $4{,}0\cdot10^{-3}$
Cu	$4{,}5\cdot10^{-6}$	$2{,}1\cdot10^{-6}$	До $1{,}0\cdot10^{-3}$
As	$1{,}4\cdot10^{-6}$	$2{,}0\cdot10^{-7}$—$9{,}3\cdot10^{-5}$	—
Fe	$1{,}1\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$—$4{,}6\cdot10^{-3}$	До $5{,}0\cdot10^{-3}$
Zn	$1{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	—
Mn	$5{,}5\cdot10^{-7}$	$2{,}8\cdot10^{-6}$—$7{,}7\cdot10^{-4}$	До $5{,}0\cdot10^{-4}$
Pb	$4{,}5\cdot10^{-7}$	—	—
Se	$4{,}0\cdot10^{-7}$	—	—
Sn	$3{,}0\cdot10^{-7}$	—	—
Cs	$2{,}0\cdot10^{-7}$	—	—
Mo	$1{,}2\cdot10^{-7}$	—	—
U	$9{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
Ga	$5{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
Th	$5{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
Ce	$4{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
Ni	$3{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
V	$3{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
La	$3{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
I	$3{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
Hg	$3{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
Ag	$2{,}5\cdot10^{-8}$	$6{,}0\cdot10^{-12}$—$6{,}5\cdot10^{-9}$	—
Bi	$2{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
Co	$1{,}0\cdot10^{-8}$	—	—
Sc	$4{,}0\cdot10^{-9}$	—	—
Au	$6{,}0\cdot10^{-10}$	$3{,}0\cdot10^{-13}$—$1{,}0\cdot10^{-9}$	—
Ra	$1{,}6\cdot10^{-15}$	—	—
Ti	Присутствует	—	До $4{,}0\cdot10^{-4}$
Cd	»	До $5{,}4\cdot10^{-5}$	—

8. ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЛИНИИ ЭЛЕМЕНТОВ [70]

В таблицах приняты следующие обозначения: U — линия принадлежит нейтральному атому; V — линия принадлежит однократно ионизированному атому; r — слабое самообращение; R — сильное самообращение; W — линия сильно уширена или состоит из многих компонентов; w — линия уширена или состоит из нескольких компонентов; d — двойная линия; h — линия диффузная; s — линия асимметричная (смещение в сторону коротких длин волн); bh — голова полосы.

В приведенные значения потенциалов возбуждения линий ионизированных атомов включена величина потенциала ионизации атомов с целью дать представление об энергии, необходимой для возбуждения линий.

Цифры, стоящие возле символов U и V, показывают последовательность усиления интенсивности линий. Так, линия нейтрального атома U_1, является более интенсивной, чем U_2, а последняя более интенсивной, чем U_3.

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		Ar — аргон		
8115,311	13,0	—	(5000)	U_2
7503,867	13,4	—	(700)	U_4
7067,217	13,2	—	(400)	U_3
6965,430	13,3	—	(400)	U_3
		Ag — серебро		
5465,487	6,0	1000 R	500 R	U_4
5209,067	6,0	1500 R	1000 R	U_3
3382,891	3,6	1000 R	700 R	U_2
3280,683	3,8	2000 R	1000 R	U_1
2437,791	17,4	60	500 wh	V_2
2246,412	17,8	25	300 hs	V_3
		Al — алюминий		
6243,36	21,0	—	100	V_3
6231,76	21,0	—	30	—
3961,527	3,1	3000	2000	U_1
3944,032	3,1	2000	1000	U_2
3092,713	4,0	1000	1000	U_3
3082,155	4,0	800	800	U_4
2816,179	17,7	10	100	V_2
2669,166	10,6	3	100	V_1
2631,553	21,2	—	40	
		As — мышьяк		
2898,71	6,7	25 r	40	—
2860,452	6,6	50 r	50	—
2780,197	6,7	75 r	75	U_5
2456,53	6,5	100 r	8	U_4
2370,77	6,7	50 r	3	—
2369,67	6,7	40 r	—	—
2349,84	6,6	250 R	18	U_3
2288,12	6,7	250 R	5	U_3
		Au — золото		
2802,19	>13,6	—	200	—
2675,95	4,6	250 R	100	U_2
2427,95	5,1	400 R	100	U_1
		B — Бор		
3451,41	20,9	5	30	V_2
2497,733	4,9	500	400	U_1
2496,778	4,9	300	300	U_2

Продолжение прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		Ba — барий		
5777,665	3,8	500 R	100 R	U_2
5535,551	2,2	1000 R	200 R	U_1
5519,115	3,8	200 R	60 R	U_3
5424,616	3,8	100 R	30 R	U_4
4934,086	7,7	400 h	400 h	V_2
4554,042	7,9	1000 R	200	V_1
4130,664	10,9	50 r	60 wh	V_3
3891,785	10,9	18	25	V_4
3071,591	4,0	100 R	50 R	U_5
2335,269	11,2	60 R	100 R	—
2304,235	11,2	60 R	80 R	—
		Be — бериллий		
3321,343	6,4	1000 r	30	U_2
3321,086	6,4	100	—	U_3
3321,013	6,4	50	—	U_4
3131,072	13,2	200	150	V_2
3130,416	13,2	200	200	V_1
2650,781	7,4	25	—	U_5
2348,610	5,4	2000 R	50	U_1
		Bi — висмут		
4722,552	4,0	1000	100	—
3067,716	4,0	3000 hR	2000 wh	U_1
2989,029	5,5	250 wh	100 wh	—
2938,298	6,1	300 w	300 w	—
2897,975	5,6	500 WR	500 WR	U_2
2809,625	6,3	200 w	100	—
2780,521	5,8	200 w	100	—
2276,578	5,4	100 R	40	—
2061,70	6,0	300 R	100	—
		Br — бром		
4816,71	14,4	—	(300)	V_3
4785,50	14,4	—	(400)	V_2
4704,86	14,4	—	(250)	V_1
		C — углерод		
4267,27	32,1	—	500	V_2
4267,02	32,1	—	350	V_3
2837,602	27,5	—	40	V_5
2836,710	27,5	—	200	V_4
2478,573	7,7	400	(400)	U_2
2296,89	53,5	—	200	—
		Ca — кальций		
4454,781	4,7	200	—	U_2
4434,960	4,7	150	—	U_3
4425,411	4,7	100	—	U_4
4226,728	2,9	500 R	50 W	U_1
3968,468	9,2	500 R	500 R	V_2
3933,666	9,2	600 R	600 R	V_1
3179,332	13,1	100	400 w	V_3
3158,869	13,1	100	300 w	V_4

Продолжение прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		Cd — кадмий		
6438,4696	7,3	2000	1000	—
3610,510	7,3	1000	500	—
3466,201	7,3	1000	500	—
3403,653	7,3	800	500 h	—
3261,057	3,8	300	300	—
2748,58	19,2	5	200	—
2573,09	19,2	3	150	—
2312,84	20,1	1	200	—
2288,018	5,4	1500 R	300 R	U_1
2265,017	14,4	25 d	300	V_2
2144,382	14,7	50	200 R	V_1
		Ce — церий		
4186,599	>8,6	80	25	—
4165,606	>8,6	40	6	—
4040,762	>8,7	70	5	—
4012,388	>8,7	60	20	—
		Cl — хлор		
4819,46	28,3	—	(200)	V_4
4810,06	28,3	—	(200)	V_3
4794,54	28,3	—	(250)	V_2
		Co — кобальт		
3529,813	4,0	1000 R	30	U_3
3465,800	3,6	2000 R	25	U_2
3453,505	4,0	3000 R	200	U_1
3405,120	4,0	2000 R	150	—
2519,822	14,7	40	200	—
2388,918	14,1	10	35	—
2378,622	14,1	25	50 w	—
2363,787	14,2	25	50	—
2307,857	14,3	25	50 w	—
2286,156	14,3	40	3000	V_1
		Cr — хром		
5208,436	3,3	500 R	100	U_4
5206,039	3,3	500 R	200	U_5
5204,518	3,3	400 R	100	U_6
4289,721	2,9	3000 R	800 r	U_3
4274,803	2,9	4000 R	800 r	U_2
4254,346	2,9	5000 R	1000	U_1
2860,934	12,5	60	100	V_5
2855,676	12,5	60	200 wh	V_4
2849,838	12,6	80	150 r	V_3
2843,252	12,6	125	400 r	V_2
2835,633	12,6	100	400 r	V_1
		Cs — цезий		
8943,50	1,4	2000 R	—	U_2
8521,10	1,4	5000 R	—	U_1
4593,177	2,7	1000 R	50	U_4
4555,355	2,7	2000 R	100	U_3

Продолжение прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		Cu — медь		
5218,202	6,2	700	—	U_3
5153,235	6,2	600	—	U_4
5105,541	3,8	500	—	U_5
3273,962	3,8	3000 R	1500 R	U_2
3247,540	3,8	5000 R	2000 R	U_1
2246,995	15,9	30	500	V_3
2192,260	16,2	25	500 h	V_2
2135,976	16,2	25	500 w	V_1
		Dy — диспрозий		
4211,719	>2,9	200	15	—
4167,966	>3,0	50	12	—
4077,974	>3,0	150 r	100	—
4045,983	>3,0	150	12	—
4000,454	>3,1	400	300	—
		Er — эрбий		
3906,316	>3,2	25	12	—
3692,652	>3,4	20	12	—
3499,104	>3,5	18	15	—
		Eu — европий		
4205,046	8,6	200 R	50	—
4129,737	8,6	150 R	50 R	—
		F — фтор		
6902,46	14,5	—	(500)	U_3
6856,02	14,4	—	(1000)	U_2
5291,0	bh CaF	200	—	
		Fe — железо		
3748,264	3,4	500	200	U_4
3745,903	3,4	150	100	U_5
3745,564	3,4	500	500	U_3
3737,133	3,4	1000 r	600	U_2
3719,935	3,3	1000 R	700	U_1
2413,309	13,1	60	100 h	V_5
2410,517	13,1	50	70 h	V_4
2404,882	13,0	50	100 wh	V_3
2395,625	13,0	50	100 wh	V_2
2382,039	13,0	40 r	100 R	V_1
		Ga — галлий		
4172,056	3,1	2000 R	1000 R	U_1
4032,982	3,1	1000 R	500 R	U_2
2943,637	4,3	10	20 r	U_3
2874,244	4,3	10	15 r	U_4
		Gd — гадолиний		
3768,405	>3,3	20	20	—
3646,196	>3,4	200 w	150	—

Продолжение прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		Ge — германий		
4226,570	4,9	200	50	—
3269,494	4,7	300	300	U_3
3039,064	4,9	1000	1000	U_2
2709,626	4,6	30	20	—
2651,575	4,7	30	20	—
2651,178	4,8	40	20	—
		H — водород		
6562,79	12,0	—	(3000)	U_2
4861,327	12,7	—	(500)	U_3
		He — гелий		
5875,618	23,0	—	(1000)	U_3
4685,75	75,3	—	(300)	—
3888,646	22,9	—	(1000)	U_2
		Hf — гафний		
4093,161	>7,8	25	20	—
3134,718	>8,7	80	125	—
3072,877	4,0	80	18	—
2940,772	4,2	60	12	—
2916,481	4,2	50	15	—
2904,408	4,8	30	6	—
2898,259	4,6	50	12	—
2820,224	>9,2	40	100	—
2773,357	>9,3	25	60	—
2641,406	>9,5	40	125	—
2516,881	>9,7	35	100	—
2513,028	>9,7	25	70	—
		Hg — ртуть		
5460,740	7,7	—	(2000)	—
4358,35	7,7	3000 w	500	—
4046,561	7,7	200	300	—
3663,276	8,8	500	400	U_5
3654,833	8,8	—	(200)	U_4
3650,146	8,8	200	500	U_3
2536,519	4,9	2000 R	1000	U_2
		Ho — гольмий		
3891,02	>3,2	200	40	—
3748,17	>3,3	60	40	—
2936,77	>7,4	—	1000 R	—
		I — иод		
5464,61	22,7	—	(900)	—
5161,188	22,8	—	(300)	—
2062,38	>16,4	—	(900)	—
		In — индий		
4511,323	3,0	5000 R	4000 R	U_1
4101,773	3,0	2000 R	1000 R	U_2
3258,564	4,1	500 R	300 R	U_5
3256,090	4,1	1500 R	600 R	U_3
3039,356	4,1	1000 R	500 R	U_4

Продолжение прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		Ir — иридий		
3513,645	3,5	100 h	100	U_2
3437,015	4,4	20	15	—
3220,780	4,2	100	30	U_1
2924,792	4,2	25 wh	15	—
2849,725	4,3	40 h	20 h	—
		K — калий		
7698,979	1,6	5000 R	—	U_2
7664,907	1,6	9000 R	—	U_1
4047,201	3,0	400	200	U_4
4044,140	3,1	800	400	U_3
		Kr — криптон		
5870,9158	12,1	—	(3000)	U_2
5570,2895	12,1	—	(2000)	U_3
		La — лантан		
6249,929	2,5	300	—	U_1
5930,648	2,2	250	—	U_2
5455,146	2,4	200	1	U_3
4123,228	8,9	500	500	V_4
4077,340	8,9	600	400	V_3
3949,106	9,1	1000	800	V_2
		Li — литий		
6707,844	1,8	3000 R	200	U_1
6103,642	3,9	2000 R	300	U_3
4603,00	4,5	800	—	U_4
3232,61	3,8	1000 R	500	U_2
		Lu — лютеций		
4518,57	>2,7	300	40	—
3554,43	>6,2	50	150	—
3472,48	>6,3	50	150	—
3397,07	>6,3	50	20 r	—
2911,39	>6,9	100	300	—
2894,84	>7,0	60	200	—
		Mg — магний		
5183,618	5,1	500 wh	300	—
5172,699	5,1	200 wh	100 wh	—
5167,343	5,1	100 wh	50	—
3838,258	5,9	300	200	U_2
3832,306	5,9	250	200	U_3
3829,350	5,9	100 w	150	U_4
2852,129	4,3	300 R	100 R	U_1
2802,695	12,0	150	300	V_2
2795,530	12,0	150	300	V_1
		Mn — марганец		
4034,490	3,1	250 r	20	U_3
4033,073	3,1	400 r	20	U_2
4030,755	3,1	500 r	20	U_1
2605,688	12,2	100 R	500 R	V_3
2593,729	12,2	200 R	1000 R	V_2
2576,104	12,2	300 R	2000 R	V_1

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		Mo — молибден		
3902,963	3,2	1000 R	500 R	U_3
3864,110	3,2	1000 R	500 R	U_2
3798,252	3,3	1000 R	1000 R	U_1
2909,116	11,6	25	40 h	V_5
2890,994	11,7	30	50 h	V_4
2871,508	11,7	100	100 h	V_3
2848,232	11,8	125	200 h	V_2
2816,154	11,9	200	300 h	V
		N — азот		
5679,56	35,1	—	(500)	V_2
5676,02	35,0	—	(100)	V_4
5666,64	35,0	—	(300)	V_3
4109,98	13,7	—	(1000)	U_2
4103,37	74,3	—	(80)	—
4099,94	13,7	—	(150)	U_3
4097,31	74,3	—	(100)	—
		Na — натрий		
5895,923	2,1	5000 R	500 R	U_2
5889,953	2,1	9000 R	1000 R	U_1
5688,224	4,3	300	—	—
5682,657	4,3	80	—	—
3302,988	3,7	300 R	150 R	U_4
3302,323	3,7	600 R	300 R	U_3
		Nb — ниобий		
4137,095	3,0	100	60	U_5
4123,810	3,0	200	125	U_4
4100,923	3,1	300 w	200 w	U_3
4079,729	3,1	500 w	200 w	U_2
4058,938	3,2	1000 w	400 w	U_1
3225,479	>7,6	150 w	800 wr	—
3194,977	>7,7	30	300	—
3163,402	>7,8	15	8	—
3130,786	>7,9	100	100	—
3094,183	>8,0	100	1000	V_1
		Nd — неодим		
4303,573	>2,9	100	40	—
4177,321	>3,0	15	25	—
3951,154	>3,1	40	30	—
		Ne — неон		
6402,246	18,5	—	(2000)	—
5852,488	18,9	—	(2000)	—
5400,562	18,9	—	(2000)	—
		Ni — никель		
3524,541	3,5	1000 R	100 wh	—
3515,054	3,6	1000 R	50 h	—
3492,956	3,6	1000 R	100 h	U_2
3414,765	3,6	1000 R	50 wh	U_1
2287,084	14,8	100	500	V_1
2270,213	14,2	100	400	V_2
2264,457	14,3	150	400	V_3
2253,860	14,4	100	300	V_4

Продолжение прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		O — кислород		
7775,433	10,7	—	(100)	U_4
7774,138	10,7	—	(300)	U_3
7771,928	10,7	—	(1000)	U_2
		Os — осмий		
4420,468	2,8	400 R	100	—
3267,945	3,8	400 R	30	—
3262,290	4,3	500 R	50	—
3058,66	4,0	500 R	500	—
2909,061	4,2	500 R	400	U_1
		P — фосфор		
2554,93	7,1	60	(20)	—
2553,28	7,1	80	(20)	U_3
2535,65	7,2	100	(30)	U_2
2534,01	7,2	50	(20)	—
		Pb — свинец		
5608,8	16,9	—	(40)	V_2
4057,820	4,4	2000 R	300 R	U_1
3683,471	4,3	300	50	U_2
3639,580	4,4	300	50 h	—
2833,069	4,4	500 R	80 R	—
2614,178	>4,7	200 r	80	—
2203,505	14,7	50 W	5000 R	V_1
2169,994	5,7	1000 R	1000 R	—
		Pd — палладий		
3634,695	4,2	2000 R	1000 R	U_3
3609,548	4,4	1000 R	700 R	—
3516,943	4,5	1000 R	500 R	—
3421,240	4,6	2000 R	1000 R	U_2
3404,580	4,4	2000 R	1000 R	U_1
2854,581	16,6	4	500 h	—
2658,722	16,9	20	300	—
2505,739	17,5	3	30	—
2498,784	17,2	4	150 h	—
2488,921	16,3	10	30	—
		Pr — празеодим		
4225,327	>2,9	50	40	—
4189,518	>2,9	100	50	—
4179,422	>3,0	200	40	—
4062,817	>3,0	150	50	—
		Pt — платина		
3064,712	4,0	2000 R	300 R	U_1
2997,967	4,2	1000 R	200 r	—
2929,794	4,2	800 R	200 w	—
2830,295	4,4	1000 R	600 r	—
2659,454	4,6	2000 R	500 R	U_2
		Ra — радий		
4825,91	2,6	—	(800)	U_1
4682,28	7,8	—	(800)	V_2
3814,42	8,4	—	(2000)	V_1

Продолжение прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуг	Искра	
		Rb — рубидий		
7947,600	1,6	5000 R	—	U_2
7800,227	1,6	9000 R	—	U_1
4215,556	2,9	1000 R	300	U_4
4201,851	2,9	2000 R	500	U_3
		Re — рений		
4889,17	2,5	2000 w	—	U_2
3460,47	3,6	1000 W	—	U_1
		Rh — родий		
3692,357	3,3	500 hd	150 wd	—
3657,987	3,6	500 W	200 W	—
3434,893	3,6	1000 r	200 r	U_1
3396,850	3,6	1000 w	500	—
3323,092	3,9	1000	200	—
		Rn — радон		
7450,00	8,5	—	(600)	U_2
7055,42	8,4	—	(400)	U_3
		Ru — рутений		
3596,179	3,7	30	100	U_3
3498,942	3,5	500 R	200	U_1
3436,737	3,7	300 R	150	U_2
2976,586	>10,5	60	200	—
2965,546	>10,6	60	200	—
2945,668	>10,6	60	300	—
2712,410	>11,0	80	300	—
2692,065	>11,0	8	200	—
2678,758	>11,0	100	300	—
		S — сера		
9237,49	7,8	—	(200)	U_6
9228,11	7,8	—	(200)	U_5
9212,91	7,8	—	(200)	U_4
4696,25	9,1	—	(15)	U_9
4695,45	9,1	—	(30)	U_8
4694,13	9,1	—	(500)	U_7
		Sb — сурьма		
3267,502	5,8	150	150 Wh	—
3232,499	6,1	150	250 wh	—
2877,915	5,3	250 W	150	—
2598,062	5,8	200	100	—
2528,535	6,1	300 R	200	—
2311,469	5,3	150 R	50	—
2175,890	5,7	300	40	U_2
2068,380	6,0	300 R	3	U_1
		Sc — скандий		
4023,688	3,1	100	25	U_3
4020,399	3,1	50	20	U_4
3911,810	3,2	150	30	U_1
3907,476	3,2	125	25	U_2
3642,785	10,0	60	50	V_3
3630,740	10,1	50	70	V_2
3613,836	10,1	40	70	V_1

Продолжение прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		Se — селен		
4742,25	>2,6	—	(500)	U_6
4739,03	>2,6	—	(800)	U_5
4730,78	>2,6	—	(1000)	U_4
2062,788	6,3	—	(800)	U_3
2039,851	6,3	—	(1000)	U_2
		Si — кремний		
3905,528	5,1	20	15 W	—
2881,578	5,1	500	400	U_1
2528,516	4,9	400	500	U_2
2516,123	4,9	500	500	U_3
2506,899	4,9	300	200	U_4
		Sm — самарий		
4434,321	8,8	200	200	V_2
4424,342	8,9	300	300	V_1
4390,865	8,6	150	150	—
		Sn — олово		
4524,741	4,8	500 wh	50	—
3262,328	4,8	400 h	300 h	U_3
3175,019	4,3	500 h	400 hr	—
3034,121	4,3	200 wh	150 wh	—
3009,147	4,3	300 h	200 h	—
2863,327	4,3	300 R	300 R	U_2
2839,989	4,8	300 R	300 R	U_1
		Sr — стронций		
4962,263	4,3	40	—	U_4
4872,493	4,3	25	—	U_3
4832,075	4,3	200	8	U_2
4607,331	2,7	1000 R	50 R	U_1
4305,447	11,6	40	—	—
4215,524	8,6	300 r	400 W	V_2
4077,714	8,7	400 r	500 W	V_1
3474,887	12,2	80	50	—
3464,570	12,2	200	200	—
3380,711	12,2	150	200	—
		Ta — тантал		
3406,664	>3,6	70 w	18 s	—
3318,840	>3,7	125	35	—
3311,162	>3,7	300 w	70 w	U_1
		Tb — тербий		
3874,18	>3,2	200	200	—
3848,75	>3,2	100	200	—
3561,74	>3,5	200	200	—
3509,17	>3,5	200	200	—
		Te — теллур		
2769,67	5,8	—	(30)	—
2530,70	5,5	—	(30)	—
2385,76	5,8	600	(300)	U_2
2383,25	5,8	500	(300)	U_3
2142,75	5,8	60 R	—	—

Продолжение прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		Th — торий		
4019,137	>3,1	8	8	—
3601,040	>3,4	8	10	—
3538,750	>3,5	—	50	—
3290,590	>7,3	—	40 h	—
		Ti — титан		
5007,213	3,3	200	40	—
4999,510	3,3	200	80	—
4991,066	3,3	200	100	—
4981,733	3,3	300	125	U_1
3653,496	3,4	500	200	U_2
3642,675	3,4	300	125	—
3635,463	3,4	200	100	—
3383,761	10,4	70	300 R	—
3372,800	10,5	80	400 R	V_3
3361,213	10,5	100	600 R	V_2
3349,035	11,1	125	800 R	V_1
		Tl — таллий		
5350,46	3,3	5000 R	2000 R	U_1
3775,72	3,3	3000 R	1000 R	U_2
3519,24	4,5	2000 R	1000 R	U_3
3229,75	4,8	2000	800	—
2918,32	5,2	400 R	200 R	—
2767,87	4,5	400 R	300 R	—
		Tm — тулий		
3761,917	>3,3	200	120	—
3761,333	>3,3	250	150	—
3462,210	>3,6	200	100	—
		U — уран		
4241,669	>2,9	40	50	—
3672,579	>3,4	8	15	—
3552,172	>3,5	8	12	—
		V — ванадий		
4389,974	3,1	80 R	60 R	—
4384,722	3,1	125 R	125 R	—
4379,238	3,1	200 R	200 R	U_1
3185,396	3,9	500 R	400 R	U_2
3183,982	3,9	500 R	400 R	—
3183,406	3,9	200 R	100 R	—
3125,284	11,0	80	200 R	—
3118,383	11,1	70	200 R	V_4
3110,706	11,1	70	300 R	V_3
3102,299	11,1	70	300 R	V_2
3093,108	11,2	100 R	400 R	V_1

Окончание прил. 8

Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, эВ	Интенсивность		Чувствительность
		Дуга	Искра	
		W — вольфрам		
4302,108	3,2	60	60	U_1
4294,614	3,2	50	50	U_2
4008,753	3,4	45	45	U_3
3613,790	>9,2	10	30	—
3215,560	5,3	10	9	—
2589,167	>10,6	15d	25	—
2397,091	>10,9	18	30	—
		Xe — ксенон		
4671,226	10,9	—	(2000)	U_2
4624,276	10,9	—	(1000)	U_3
4500,977	11,0	—	(500)	U_4
		Yb — иттербий		
3987,994	>3,1	1000 R	500 R	—
3694,203	>3,3	500 R	1000 R	—
3289,370	>3,8	500 R	1000 R	—
		Y — иттрий		
4674,848	2,7	80	100	U_1
4643,695	2,7	50	100	U_2
3788,697	9,9	30	30	—
3774,332	9,9	12	100	—
3710,290	10,0	80	150	V_1
3633,123	9,9	50	100	—
3600,734	10,1	100	300	—
3242,280	10,5	60	100	—
		Zn — цинк		
6362,347	7,7	1000 Wh	500	—
4810,534	6,6	400 w	300 h	—
4722,159	6,6	400 w	300 h	—
4680,138	6,6	300 w	200 h	—
3345,020	7,8	800	300	U_2
3302,588	7,8	800	300	U_3
3282,333	7,8	500 R	300	U_4
2557,958	15,3	10	300	V_3
2502,001	15,3	20	400 w	V_4
2138,560	5,8	800 R	500	U_1
2061,910	15,4	100	100	V_2
2025,510	15,5	200	200	V_1
		Zr — цирконий		
4772,312	3,2	100	—	—
4739,478	3,2	100	—	—
4710,075	3,3	60	—	—
4687,803	3,4	125	—	U_4
3601,193	3,6	400	15	U_1
3572,473	10,4	60	80	V_4
3547,682	3,5	200	12	U_2
3519,605	3,5	100	10	U_3
3496,210	10,5	100	100	V_3
3438,230	10,6	250	200	V_2
3391,975	10,7	300	400	V_1

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Введение 4

Глава I. **Аппаратура** 5

Глава II. **Электрическая дуга** 15
1. Общие сведения 15
2. Диссоциация молекул и ионизация атомов 18
3. Процессы, влияющие на интенсивность спектральных линий при анализе руд и минералов 24
4. Определение температуры плазмы дуги 27
5. Зависимость интенсивности линий от температуры плазмы дуги и концентрации элементов в испаряемом веществе 32

Глава III. **Испарение руд и минералов из канала угольного электрода** . . 38
1. Температура угольных электродов 41
2. Скорость испарения 44
3. Процессы, предшествующие поступлению элементов в плазму дуги при испарении руд и минералов из канала электрода 48
4. Последовательность фракционированного поступления элементов в дугу из расплавов руд и минералов. Ряды летучести элементов 50
5. Влияние фракционированного испарения элементов на температуру дуги . . 56
6. Электрическое поле, температура и концентрация электронов в плазме дуги 59
7. Распределение атомов в плазме дуги 62
8. Распределение интенсивности излучения спектральных линий в плазме дуги 66
9. Влияние элементов-буферов на интенсивность спектральных линий . . . 74

Глава IV. **Испарение руд и минералов с вдуванием порошков в дугу** . . . 83
1. Аппаратура для вдувания порошков 84
2. Особенности горения дуги при вдувании порошков и отсосе продуктов испарения из дугового промежутка 91
3. Динамика развития разряда и распределение продуктов испарения частиц порошка и электродов в плазме дуги 96
4. Распределение температуры, концентрации электронов и относительной интенсивности излучения линий ионизированных и нейтральных атомов элементов в плазме дуги 99
5. Распределение атомов и изменение интенсивности излучения спектральных линий в плазме дуги 105
6. Влияние размеров вдуваемых частиц и фракционированного испарения элементов на концентрацию атомов в плазме и на интенсивность спектральных линий 109
7. Влияние элементов-буферов на интенсивность спектральных линий . . . 116
8. Влияние химических реакций на интенсивность спектральных линий при вдувании порошков в плазму дуги 120
Реакции, протекающие в жидкой фазе расплава частиц 120
Реакции взаимодействия жидкой фазы с газообразным веществом плазмы дуги 120
Гомогенные химические реакции в плазме дуги 121

Глава V. **Количественный спектральный анализ** 123
1. Основные положения количественного спектрального анализа 123
2. Устранение влияния состава руд и минералов при их анализе с испарением из канала электрода 124
3. Устранение влияния состава и дисперсности порошков руд и минералов при их анализе с вдуванием порошков в плазму дуги 129
Использование эталонных порошков с частицами минералов, близкими по составу и дисперсности к частицам порошков анализируемых образцов 130
Предварительная химическая обработка проб и эталонов 130
Тонкое истирание порошков проб и эталонов 131
Предварительное испарение проб и эталонов из электрода угольной дуги и анализ образовавшихся порошков аэрозолей 136
Введение поправок в результаты анализа при изменении распределения интенсивности излучения линий вдоль факела дуги 141
4. Градуировочные графики, их построение и использование 143
5. Определение элементов с использованием метода добавок 147
6. Воспроизводимость, правильность и предел обнаружения элементов . . . 149
7. Способы повышения чувствительности и правильности определения элементов и предела их обнаружения 155

Глава VI. **Спектральный микроанализ** 175
1. Анализ микровключений в рудах и минералах с использованием лазера . . 175
2. Анализ зерен минералов 188

Глава VII. **Использование метода вдувания порошков при геохимических (металлометрических) поисках месторождений полезных ископаемых** . . . 191

Глава VIII. **Практические указания по определению элементов** 197
1. Подготовка руд к анализу 197
Разделение руд на составные части 197
Подготовка средней пробы 199
2. Выбор аппаратуры 201
3. Аналитические линии элементов 202
4. Расшифровка спектров 203
Атласы дуговых спектров элементов и их использование 203
Расшифровка спектров руд без применения атласа спектров элементов . . 206
Перекрытие линий определяемых элементов 207
5. Условия испарения элементов из руд и аналитические линии элементов . . 208
Алюминий 209
Бериллий 212
Бор 213
Бром 215
Ванадий 215
Висмут 217
Вольфрам 220
Галлий 221
Гафний 224
Германий 227
Железо 229
Золото 233
Индий 234
Иод 236
Кадмий 237
Кобальт 238
Кремний 241
Магний 243
Марганец 246
Медь 249
Молибден 252
Мышьяк 255
Никель 256
Ниобий и тантал 257
Олово 259
Платиновые металлы (иридий, осмий, палладий, платина, родий, рутений) 265
Редкоземельные элементы (иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций) 269
Рений 281
Ртуть 283
Свинец 285
Селен 287
Сера 288
Серебро 289
Скандий 290
Сурьма 293
Таллий 295
Теллур 297
Титан 298
Торий 301
Углерод 302
Уран 303
Фосфор 304
Фтор 306
Хлор 306
Хром 307
Цинк : 308
Цирконий 312
Щелочноземельные металлы (барий, кальций, стронций) 314
Щелочные металлы (калий, натрий, литий, рубидий, цезий) 319

Глава IX. **Примеры количественного определения элементов** 324
1. Определение бериллия в рудах, минералах и продуктах обогащения бериллиевых руд 324

2. Определение германия в железных рудах и золах углей с сульфидированием пробы при ее испарении из канала электрода 326
3. Определение редкоземельных элементов и тория с предварительным химическим обогащением анализируемой пробы и без него 329
4. Определение стронция и бария в силикатах и карбонатах 336
5. Определение рубидия и цезия в силикатах 337
6. Определение малых примесей элементов в гранитах с вдуванием порошков в дуговой разряд 340
7. Определение бора в горных породах и рудах с использованием воздушного дутья 342
8. Квантометрический анализ силикатных горных пород с вдуванием порошков в дугу 344
9. Квантометрический анализ гранитов, ультраосновных пород, магнетитов, галенитов и цинковых обманок с вдуванием порошков в дуговой разряд 345
Список литературы 360

Приложения.
1. Потенциалы ионизации атомов и ионов элементов 376
2. Распределение элементов в периодической системе по потенциалам ионизации 377
3. Последовательность появления линий спектров элементов при испарении элементов и их соединений из канала угольного электрода 378
4. Распределение элементов по их способности поступления в плазму дуги при вдувании руд в дугу 378
5. Температуры плавления и кипения элементов и их окислов 379
6. Среднее содержание химических элементов в литосфере, главных типах пород и почвах 382
7. Среднее содержание химических элементов в поверхностных и подземных водах 385
8. Чувствительные линии элементов 386

ИБ № 2479

АНАТОЛИЙ КОНСТАНТИНОВИЧ РУСАНОВ

Основы количественного спектрального анализа руд и минералов

Редактор издательства А. М. Антокольская
Переплет художника М. И. Гозенпут
Художественный редактор В. В. Евдокимов
Технические редакторы: О. Ю. Трепенок, Л. Н. Шиманова
Корректор Р. Т. Баканова

Сдано в набор I/IX 1977 г. Подписано в печать 29/XII 1977 г. Т-21074 Формат 70×108$^{1}/_{16}$. Бумага № 1. Печ. л. 25,0. Усл. печ. л. 35,0. Уч.-изд. л. 35,64. Тираж 3200 экз. Заказ 2122/5475—14. Цена 2 р. 40 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

2552