Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LI, вып. 2, 1966 г.

УДК 550.84

О СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКАХ

В. В. Хохлов, Н. Я. Головенчиц, В. А. Губанов

Особенности распределения химических элементов в горных породах рассматривают как геохимический критерий при изучении магматических и осадочных комплексов горных пород и связи их с полезными ископаемыми. Как известно, геохимические исследования увеличивают глубинность поисков месторождений полезных ископаемых [Геохимические поиски, 1957; Янишевский и др., 1963; Хокс, Уэбб, 1964]. Эти поиски основаны на изучении закономерности распределения химических элементов в толщах горных пород. Следовательно, для геохимических поисков важно одновременное определение многих химических элементов и их количественное соотношение в различных горных породах отдельных регионов, участков и зон исследуемой территории. При этом исследуется большое количество проб. Это могут быть сотни, тысячи и десятки тысяч анализов. Основной объем анализа составляют горные породы и рыхлые отложения. Минералы и руды в этом случае представляют меньшее количество определений, но их выполнение может носить специфический характер.

С целью эффективного использования аналитических данных в геохимии к методам спектрального анализа горных пород и к их разработке предъявляются конкретные требования: 1) определение максимально большого числа химических элементов, т. е. всех элементов по спектру пробы (по возможности за один прием — одну экспозицию, из одной навески); 2) увеличение чувствительности определения содержания ряда рудных, большинства редких и рассеянных элементов, особенно тех химических элементов, содержание которых в горных породах составляет незначительные примеси; 3) повышение точности определения содержания всех одновременно определяемых элементов.

С этих позиций целесообразно рассмотреть основные этапы проведения спектрального анализа горных пород.

1. Расширение комплекса одновременного определения химических элементов связано с увеличением диапазона фиксируемого спектра. В некоторых призменных приборах (ИСП-51, КСА-1 и др.) наблюдаемую область спектра можно изменить регулированием положения призмы. Аналогично и дифракционные спектрографы ДФС-8, ДФС-13 и другие позволяют поворотом решетки менять фиксируемую область спектра, что дает возможность проводить определения по наиболее чувствительным линиям в разных областях оптического спектра. Однако эти определения не могут быть выполнены за один прием из одной навески. В некоторых лабораториях одновременное фиксирование спектра достигается установкой

двух, трех спектральных аппаратов, работающих от одного источника света в разном диапазоне длин волн [Гринзайд, Белов, 1958; Гершман, Губанов, 1963]. Иногда определение большого числа химических элементов выполняется и в ограниченном интервале длин волн, например, при использовании кварцевого спектрографа средней дисперсии в диапазоне 2300—3500 Å можно определить до 50 химических элементов [Клер, 1952, Геохимические поиски, 1957]. С. К. Калинин и Э. Е. Файн [1962] в интервале длин волн 2500—3000 Å, используя высокую дисперсию дифракционного спектрографа ДФС-3 (13), рекомендуют аналитические линии для определения 62 химических элементов (дисперсия 2 Å/*мм*, решетка 1200 *штр/мм*, или второй порядок спектра при работе с решеткой 600 *штр/мм*).

К сожалению, в этих случаях за один прием фиксирования спектра невозможно использовать наиболее чувствительные линии за пределами используемой области спектра для определения малых концентраций ряда элементов.

Дифракционные спектрографы с большой протяженностью спектра обеспечивают одновременное определение до 70 химических элементов. По данным лаборатории сырьевых материалов объединенной комиссии по атомной энергии США [Myers, Havens, Dunton, 1961], дифракционным спектрографом Водсворта (решетка 600 *штр/мм*, дисперсия 5,2 Å/*мм* в первом порядке, спектр протяженностью 50 *см* фотографируется на две пластинки по 25 *см*) в области 2250—4750 Å можно определять 63 химических элемента в минерализованных метаморфических горных породах. И только натрий, калий, литий, рубидий и цезий определяются в видимой и инфракрасной частях спектра. Бестрон, Барнет, Мурата [Bastron, Barnett, Murata, 1960] при изложении методики анализа для геохимических поисков, применяемой в спектральной лаборатории геологических исследований США, указывают, что спектрографом с дисперсией 5 Å/*мм* в области длин волн 2250—4750 Å в горных породах и минералах за одну экспозицию количественно определяется 69 химических элементов. Этот интервал длин волн наиболее удобен для аналитической практики, так как при работе в первом порядке он практически свободен от наложений спектров высших порядков (в этой области находится и большая часть аналитических линий). Только на длинноволновый участок после 4000 Å частично может накладываться ультрафиолетовая часть спектра второго порядка. При более высоких порядках длины волн линий очень малы и лежат за пределами возможности наблюдений.

Сравнительно широкий диапазон спектра можно получить полевым спектрографом с вогнутой решеткой, схема Пашена — Рунге, где два положения щели позволяют получать область 2220—4300 и 4300—6500 Å в первом порядке при дисперсии около 8 Å/*мм* [Зайдель и др., 1964].

Иногда при изучении сложных спектров с целью увеличения дисперсии прибора рационально использовать более высокий порядок спектра. Однако в этом случае необходимо принимать меры для устранения наложения спектров других порядков, использовать соответствующие фотоматериалы, фильтры и другие средства [Калинин, Файн, 1962]. Все это сопряжено с уменьшением диапазона фиксируемого спектра.

Более широкими возможностями для одновременного фиксирования большого диапазона спектра без переналожения линий обладает дифракционный спектрограф нового типа со скрещенной дисперсией СТЭ-1, построенный по схеме К. И. Тарасова [1960]. В этой схеме применена дифракционная решетка, работающая в высоких порядках, что позволило

увеличить дисперсию и расширить диапазон, снимаемый за одну экспозицию. Разделение порядков осуществляется введением призмы. Расположение диспергирующего узла вблизи центра кривизны зеркального объектива позволило практически уничтожить аберрации (кому и астигматизм) по всему спектру и получить хорошее качество изображения при сравнительно большом относительном отверстии (1 : 15). Диапазон спектра от 2200 до 4700 Å за одну экспозицию фиксируется тремя строчками (одна над другой) на кинопленку шириной 35 *мм* или фотопленку шириной 120 *мм* при длине строчек 24 *см*. Спектр может сниматься и на фотопластинку 13×18 *см* (длина строчки на пластинке 18 *см*). Дисперсия по строчкам, соответственно, 3,8; 4,7 и 6,4 Å/*мм* обеспечивается дифракционной решеткой 600 *штр/мм* при работе в третьем, четвертом и пятом порядках. Спектры различных порядков разделяются кварцевой призмой, дисперсия которой направлена перпендикулярно дисперсии решетки.

При использовании фотоэмульсии типа изохром, панхром или изопанхром и некоторой регулировке прибора диапазон снимаемого спектра увеличивается до 7100 Å за счет фиксирования четвертой строчки в видимой области (второй порядок, дисперсия 9,4 Å/*мм*). При этом чувствительность кинопленки «панхром», например, ограничивается поглощением в коротковолновой области и пределом чувствительности в красной области более 6700 Å.

По качеству изображения спектра прибор СТЭ-1 не уступает спектрографам ДФС-8 и ДФС-13 (решетка 600 *штр/мм*, первый порядок [Тарасов, Хохлов, 1963]). Хорошее разделение линий можно видеть на рис. 1, где изображен участок спектра в области 3056—3102 Å (дисперсия 4,7 Å/*мм*, четвертый порядок). Также показан участок спектра двух других строчек, где хорошо видно разделение аналитических линий сурьмы рис. 2, *а* и калия, рис. 2, *б* от мешающих интенсивных линий железа.

Кроме решетки 600 *штр/мм* для работы в ультрафиолетовой области, спектрограф СТЭ-1 имеет сменную решетку 300 *штр/мм* для работы в видимой и инфракрасной частях спектра. При решетке 300 *штр/мм* и стеклянной призме за одну экспозицию тремя строчками фиксируется диапазон спектра 4500—9000 Å при дисперсии соответственно каждой строчке: 7,6 Å/*мм* — пятый порядок; 9,4 Å/*мм* — четвертый порядок; 12,8 Å/*мм* — третий порядок. Оптику сменяют поворотом рычага снаружи прибора. Прибор весит 95 *кг* (без осветительной системы), габариты 100×72×35 *см*.

Как указано выше, в спектрографе со скрещенной оптикой исключено переналожение линий разных порядков, а большая дисперсия и качество изображения спектра благоприятствуют исследованию сложных многолинейчатых спектров. Вместе с тем возможность одновременного определения химических элементов в широком диапазоне длин волн лучшим образом соответствует требованиям спектрального анализа горных пород и минералов для геохимических исследований. Наиболее полно удовлетворяет этим требованиям спектрограф высокой дисперсии (2—5 Å/*мм*), позволяющий фотографировать за одну экспозицию полный рабочий диапазон спектра (2250—9000 Å). Такой спектрограф предложен К. И. Тарасовым [Материалы семинара, 1964], рассчитан он по новой оптической схеме, отличной от схемы спектрографа СТЭ-1. Введение двух сферических зеркал в качестве объектива камеры позволит получить большой участок спектра с высоким качеством изображения. Спектр фотографируется одновременно на три пленки разной эмульсии с различной

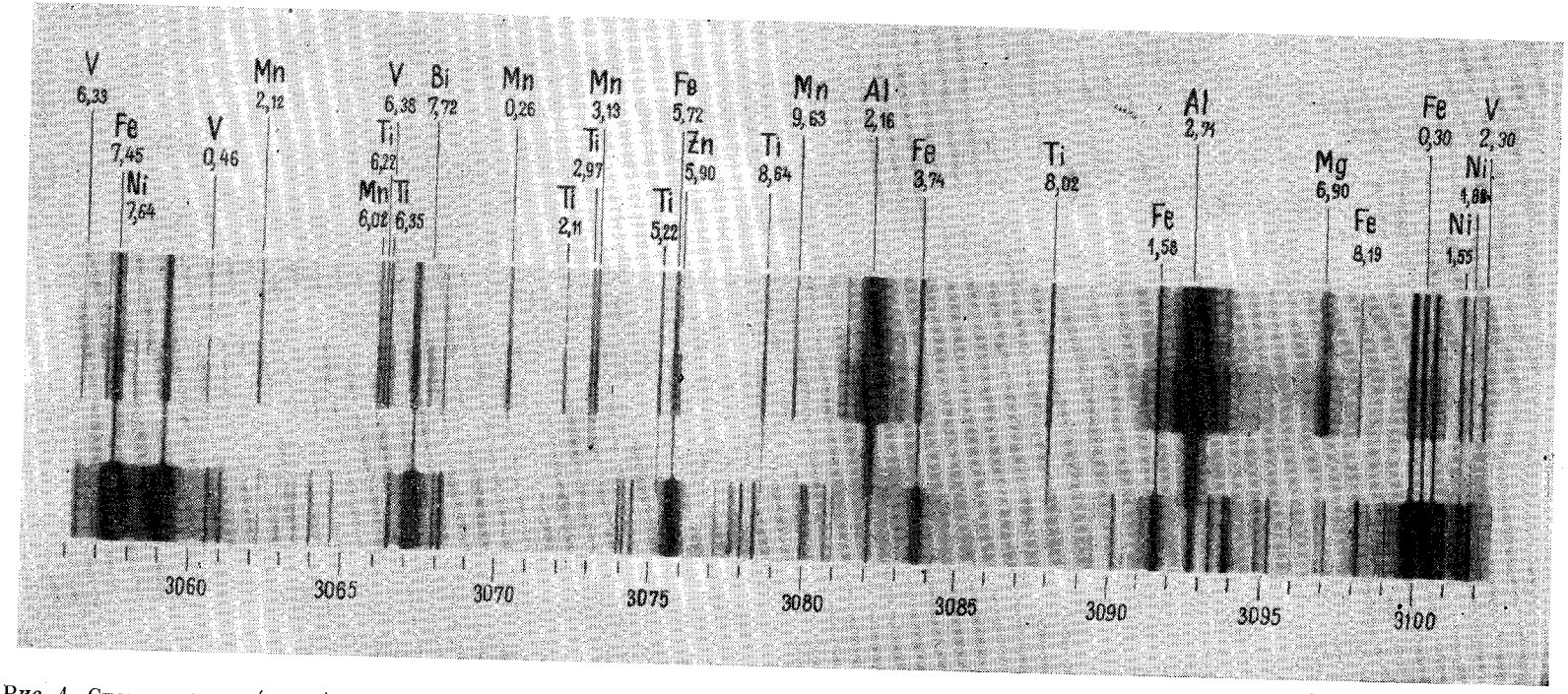
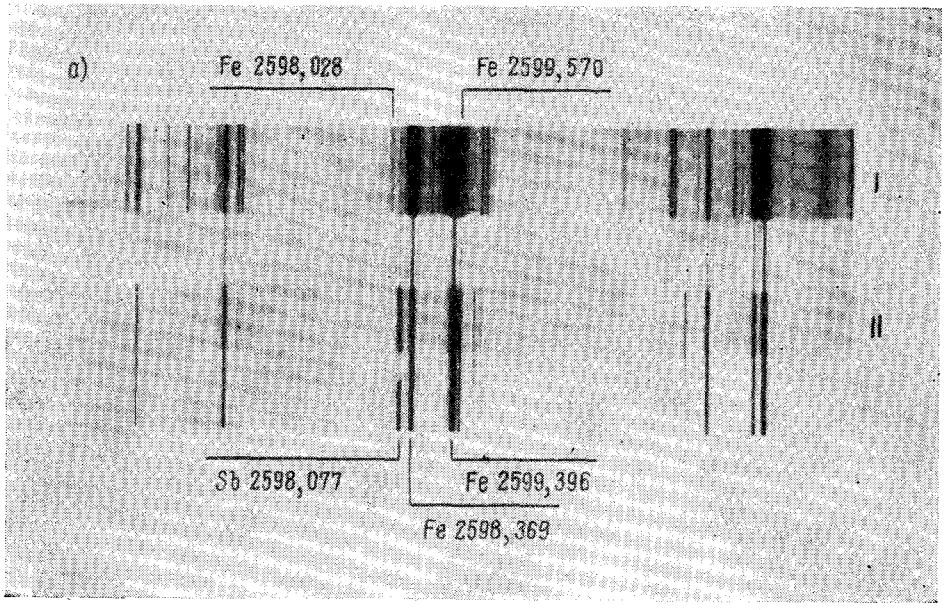


Рис. 1. Спектр железа (внизу) и спектр пробы (гранита), сфотографированный с трехступенчатым ослабителем, в области 3056—3102 А. × 20.



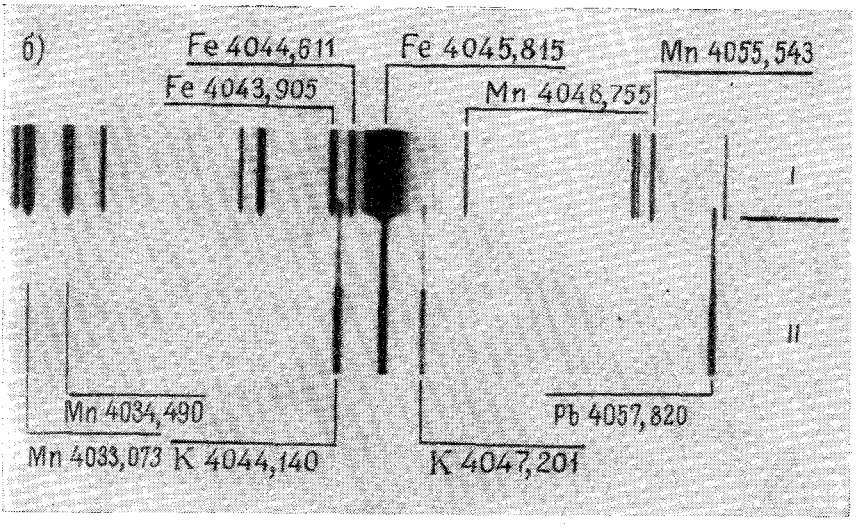


Рис. 2. Участок спектра строчки с дисперсией: *а* — 3,8 Å/*мм* (пятый порядок), разделение линии сурьмы 2598,077 А и мешающих линий железа, *б* — 6,4 Å/*мм* (третий порядок), разделение линии калия 4044,140; 4047, 201 Å и мешающих линий железа. *I* — спектр железа, *II* — спектр пробы. ×20.

спектральной чувствительностью. На каждой пленке спектр фиксируется двумя строчками по 400 *мм*. Общая длина спектра, снимаемого за одну экспозицию, 2400 *мм*. Вес прибора не должен превышать 150 *кг* при линейных размерах не свыше 2 *м*, что особенно важно при работе в экспедиционных условиях.

Таким образом, одновременное фиксирование спектра в широком диапазоне длин волн вполне реально. Практически это открывает возможность более полному спектроаналитическому исследованию состава проб горных пород и минералов, способствуя тем самым развитию геохимических поисков.

2. Как известно, чувствительность определения содержания химических элементов спектральным анализом в разнообразных пробах и, в частности, в горных породах может быть весьма высокой [Мандельштам, Недлер, 1961]. Так, использование тарельчатого электрода [Сергеев, 1947], камерного [Сергеев, Степанов, 1958], двойной дуги [Шоу, 1959], двойной дуги с добавлением флюсов [Григорьева, Квятковский, 1963], метода испарения [Зайдель и др., 1960], угольной дуги с полым катодом, выделения микрокомпонентов из пробы, переведенной в раствор, отгонки основного компонента [Строк, 1961; Митчелл, 1961] многократно увеличивают чувствительность определения в основном летучих элементов (до $n \cdot 10^{-4}$—$n \cdot 10^{-6}$%). В этих и аналогичных приемах, кроме летучести определяемых элементов, используются те или иные особенности различных соединений химических элементов, летучесть которых может изменяться в связи с происходящими в источнике возбуждения спектра химическими превращениями (в одних случаях более летучими могут быть чистые элементы, в других — их окислы). Добавлением к исследуемой пробе определенных веществ удается влиять на ход химических реакций в источнике возбуждения спектра (дуге) и в определенной степени направлять процесс испарения, благоприятствующий увеличению чувствительности определения некоторых элементов [Калинин, Файн, 1962].

Кроме того, для увеличения чувствительности спектрального анализа при определении отдельных элементов используются и приемы химического обогащения исследуемых проб [Захария, Фуга, Лейдерман, 1956; Зайдель и др., 1960]. Увеличение чувствительности всех одновременно определяемых элементов осложняется разными условиями возбуждения и фиксирования спектра для элементов различной летучести. Особо затруднено в этом случае исследование проб сложного состава и малых навесок (шлихи, минеральные включения в горных породах, отдельные минералы и др.).

Относительное увеличение чувствительности за счет выгодного соотношения почернения линии и фона достигается применением спектрографов большой дисперсии. Так, повышение чувствительности при работе с дифракционными спектрографами ДСФ-13 (3), ДФС-8, СТЭ-1 по сравнению с кварцевыми ИСП-22 (28) или ИСП-30 для ряда элементов по соответствующим линиям может быть десятикратным и более [Калинин, Файн, Перевертун, 1960]. При этом дифференцированная съемка спектра проб сложного состава, по М. М. Клеру [1952], исключает потерю чувствительности в процессе испарения навески в разных режимах (из канала электрода), так как здесь на разных участках фотоэмульсии фиксируется спектр летучей и тугоплавкой части пробы, а также суммарная эмиссия за время экспозиции. Благоприятно в этом случае применение дуги постоянного тока [Addink, 1955; Bastron, Barnett, Murata, 1960].

Введение пробы в дуговой разряд просыпкой в токе воздуха повышает чувствительность определения в основном легколетучих элементов по сравнению с испарением их из канала угольного электрода [Русанов,

Хитров, 1957]. Метод просыпки-вдувания с использованием сильноточной трехфазной дуги, по данным С. Ю. Пукарева, А. А. Гусельникова [Материалы семинара, 1964], повышает чувствительность определения легко- и среднелетучих элементов, а большая сила тока при испарении навески из канала угольного электрода (при фракционной отгонке летучей части пробы) позволяет увеличить чувствительность определения и труднолетучих элементов. Можно и одновременно увеличить чувствительность определения в горных породах химических элементов разной летучести. По данным Д. М. Гершмана и В. А. Губанова [1963], это достигается комбинированным испарением пробы в токе воздуха одновременно просыпкой АВР-2 и из каналов горизонтально расположенных угольных электродов с использованием спектрографа большой разрешающей способности. При этом чувствительность определения химических элементов в горных породах повышается на 1—2 порядка.

Одновременное определение широкого комплекса химических элементов спектрографом СТЭ-1 увеличивает выбор и возможности применения указанных и других аналитических приемов и средств, способствующих увеличению чувствительности анализа. Вместе с тем относительное увеличение чувствительности за счет выгодного соотношения почернения линии и фона при большой дисперсии имеется и здесь.

Более высокая светосила спектрографа СТЭ-1 (1 : 15), чем у других приборов такой же дисперсии, повышает чувствительность анализа быстроиспаряющихся малых навесок дефицитных проб. Большая светосила спектрографа и хорошее качество изображения спектра позволяют сократить время экспозиции и тем повысить производительность анализа (это важно и для метода просыпки). Сравнение чувствительности обнаружения малых концентраций спектрографами ИСП-22 (№ 510054), ДФС-8 (№ 58020), ДФС-13 (№ 59003) и СТЭ-1 (№ 60005) на одних и тех же эталонных пробах горных пород при определении Bi, W, Mo, As, Ni, Sn, Pb и других элементов показало преимущество спектрографа СТЭ-1 при ограниченном расходе исследуемого вещества. Так, например, содержание 0,001% вольфрама в граните при испарении из канала электрода уверенно определяется спектрографом СТЭ-1 и не фиксируется другими приборами [Тарасов, Хохлов, 1963].

Чувствительность спектроаналитического определения можно увеличить и особыми приемами измерения интенсивности (почернения) спектральных линий, например, фотометрированием предельно слабых линий с помощью специальной электронно-регистрирующей схемы, предложенной И. А. Майоровым [Материалы семинара, 1964]. Ориентировочная чувствительность определения химических элементов в горных породах при конкретных условиях проведения анализа указывается в специальной литературе [Русанов, 1948; Калинин, Файн, 1960; Клер, 1960; Катченков, 1964], в том числе и с применением приборов большой дисперсии. При правильном выборе условий анализа чувствительность спектроаналитического определения химических элементов достаточно высока и в соответствии с учетом геолого-минералогических особенностей исследуемых проб горных пород в основном удовлетворяет требованиям геохимических поисков.

3. Равномерность поступления вещества в зону разряда — одно из условий увеличения точности анализа, поэтому стабилизация режима возбуждения спектра проб горных пород существенна для получения хорошей точности.

При испарении навески из канала угольного электрода состояние плазмы разряда, как правило, не сохраняется постоянным во времени и зависит, помимо прочих факторов, от состава пробы. Практика показывает,

что пробы кислых горных пород испаряются из канала угольного электрода более стабильно, чем пробы пород основного и ультраосновного состава. Соответственно и определение содержания элементов-примесей в кислых породах точнее (примерно раза в полтора), чем аналогичные определения в основных и ультраосновных породах [Хохлов, 1955].

Испарение навески из канала угольного электрода — наиболее удобный и простой способ введения пробы в разряд, он не требует дополнительного оборудования, доступен каждой лаборатории, и поэтому нашел широкое применение при массовых анализах. При выполнении таких анализов не всегда удается обеспечить строгий контроль за процессом испарения навески из канала электрода, особенно если при разогреве вещества пробы возникают скоротечные реакции с резким выделением газов и паров. Равномерность испарения вещества пробы стараются достичь поддержанием постоянства силы тока, разрядного промежутка, предварительным подогревом электродов, варьированием формы канала нижнего электрода и др. В какой-то степени здесь сказываются и индивидуальные навыки исполнителей. При определенных условиях способом испарения пробы из канала угольного электрода можно получить и хорошую точность спектроаналитических определений.

Так, например, постепенное испарение из канала электрода малых навесок (5—10 *мг*) с добавлением флюсов и угольного порошка отличается хорошей стабильностью и используется для количественных спектральных определений разнообразных проб по «абсолютной» интенсивности [Addink, 1955; Bastron, Barnett, Murata, 1960].

Широкое применение метод испарения из канала угольного электрода получил и при количественных определениях по относительной интенсивности (почернениям) спектральных линий, как распространенных в горных породах, так редких и рассеянных в них химических элементов. Здесь для стабилизации режима возбуждения спектра сочетается и форма электродов, и действие различных буферных смесей вместе с введением в пробу внутреннего стандарта [Катченков, 1964; Русанов, Алексеева, Хитров, 1960]. Трудоемкая подготовка проб в этих случаях сказывается на производительности анализа.

Среди других приемов, способствующих стабильности возбуждения спектра при испарении навески из канала угольного электрода, наиболее просто добавление угольного порошка в определенной пропорции к пробе. Анализ порошковых проб при введении их в разряд горизонтальной дуги в токе воздуха увеличивает воспроизводимость определений по сравнению с испарением пробы непосредственно из канала угольного электрода [Прохоров, 1958; Кибисов, 1959]. Хорошей точностью и высокой производительностью в этом случае отличается автоматическая установка В. Г. Теплякова и другие аналогичные устройства (Ю. А. Копейкина, Ю. Н. Кузнецова), когда за время экспозиции (фиксирования спектра) достигается равномерное поступление взятого количества пробы в дуговой разряд между горизонтальными угольными электродами при автоматическом поддержании заданного разрядного промежутка. По макету установки В. Г. Теплякова разработаны и изготовлены опытные промышленные образцы автомата для спектрального анализа порошковых проб: УСА-1 и УСА-2 (упрощенный вариант).

Схема В. Г. Теплякова (рис. 3) совершенствует метод просыпки, предложенный ранее В. В. Недлером [1938, 1940] и А. К. Русановым [1948], и обеспечивает: 1) возможность регулирования скорости поступления пробы в дугу («управление» пробой); 2) поступление за время экспозиции точного количества пробы (по объему); 3) равномерное распыление навески; 4) строгое постоянство положения струи распыленной пробы

относительно угольных электродов; 5) чистку воздушным импульсом распылителя от загрязнения предыдущей пробой; 6) автоматизацию процесса фотографирования спектра; 7) возможность одновременного ввода внутреннего стандарта, флюса или угольного порошка.

Полученные нами данные, характеризующие аналитические возможности установки УСА-2 в сочетании с прибором ИСП-28 и СТЭ-1, свидетельствуют о приемлемой воспроизводимости фиксирования спектра для количественного анализа. Многократные определения почернений для линий разной интенсивности и элементов различной летучести несколько отличаются и в среднем дают относительную погрешность в пределах

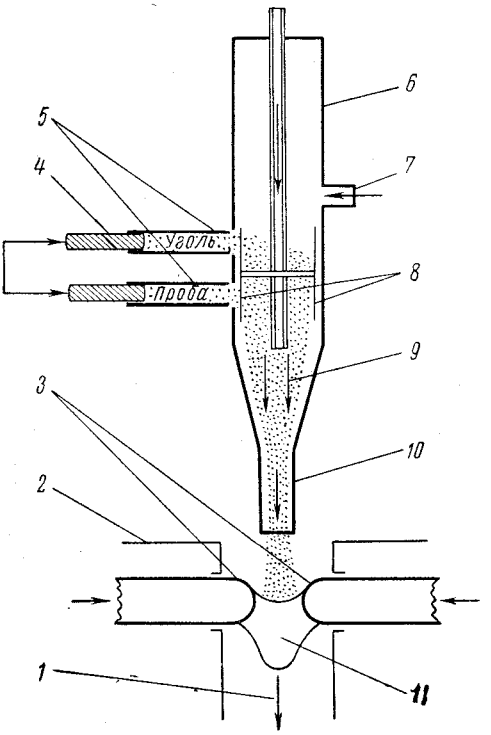


Рис. 3. Схема установки В. Г. Теплякова [1957] для автоматического введения пробы в зону дугового разряда:

1 — направление воздушного отсоса; *2* — разрядная камера; *3* — угольные электроды; *4* — поршень для равномерного выдавливания спрессованных порошков в камеру распыления; *5* — гильза с исследуемой пробой и угольным порошком; *6* — камера распыления; *7* — подача воздушного импульса для очистки камеры распылителя; *8* — вращающиеся щетки для размельчения комочков пробы; *9* — поток воздуха; *10* — направляющий канал для выхода распыленной пробы (сопло); *11* — факел дугового разряда.

3—10%*. Это значительно увеличивает и точность упрощенных определений содержания химических элементов по визуальной оценке почернений [Хохлов, Григорьева, Ривлина, 1961]. Так, например, результаты многократного определения тысячных долей процента никеля в магнетите (УСА-2, СТЭ-1) по ослаблению линий трехступенчатым ослабителем характеризуются средней относительной погрешностью около 13%**. Определение же элементов-примесей в магнетите количественно при испарении навески из канала угольного электрода из-за выброса пробы (без добавления флюса) невозможно. Хорошую воспроизводимость результатов определений с использованием указанных устройств, в том числе и серийно изготовляемых в последнее время (УСА-4 и АПС-ПВ-40) можно получить при постоянных параметрах спектральной установки, достаточной стабильности источника возбуждения спектра и соблюдении

* О некоторых аналитических возможностях спектрографа СТЭ-1 и установки УСА-2 авторы доложили на III Сибирском совещании по спектроскопии и на семинаре по количественному спектральному анализу минерального сырья [Материалы семинара, 1964].

** Здесь и далее погрешность выражена средней арифметической ошибкой.

тостоянства фототехнических условий. Не всегда можно выдержать эти требования в течение длительного времени. В таких случаях нужной точности повторных определений может и не быть, если они не контролируются эталонными пробами и другими приемами, например, сочетанием двукратной съемки спектров, фотографированием стандартной пробы, эталонных и исследуемых проб на каждой пластинке [Bastron, Barnett, Murata, 1960; Myers, Havens, Dunton, 1961].

Для учета временных факторов В. Г. Тепляков [Материалы семинара, 1964] предложил способ попеременного фотографирования спектров исследуемых проб и «пробы сравнения» (эталона) в процессе одной экспозиции. При этом получаются два раздельных один над другим спектра, фиксируемых попеременно через каждые две секунды: спектр пробы и спектр сравнения, где элемент сравнения (один или несколько) не зависит от пробы, так как определяемый элемент может сопоставляться с тем же элементом в пробе сравнения (независимый стандарт).

Достоинства нового аналитического приема подчеркиваются исключением ошибки за счет изменения условий возбуждения спектра, которые неизбежны при фотографировании спектров исследуемых и эталонных проб в разные отрезки времени. При этом доступно и более точное сравнение линий в исследуемом и эталонном спектрах, а фотометрирование сравниваемых линий позволяет увеличить производительность количественных определений. Использование «пробы сравнения» постоянного состава обеспечивает получение сопоставимых результатов в разных лабораториях. Изготовленное устройство (техническое развитие УСА-1) автоматизирует процесс попеременного фотографирования спектров.

Для сравнительной характеристики воспроизводимости фиксирования спектра методом «просыпки» и установления степени заражения анализируемой пробой последующих проб выполнены параллельные определения в одних и тех же пробах на разных установках: установка для попеременного фотографирования спектров — Артемовская геофизическая экспедиция (В. Г. Тепляков); АВР-2 с дополнительным приспособлением для очистки механизма подачи пробы — ВИРГ (И. П. Колосов); УСА-4 с дополнительным автоматизирующим устройством — ВНИГРИ (С. М. Катченков); УСА-2, УСА-4 и АПС-ПВ-40 — лаборатория спектрального анализа Ленинградского горного института. Все параллельные навески одной пробы, эталонные, «богатые» и «пустые» пробы были зашифрованы. В табл. 1 приведены результаты фотометрирования, характеризующие среднюю относительную погрешность многократного фиксирования линий свинца (~0,01%) и олова (около 0,03%) для разных установок (число измерений для каждой установки соответствует числу спектров, помещаемых на одну пластинку). Как видно, метод «просыпки» в целом дает достаточно хорошую воспроизводимость. Лучшие результаты получены для установки попеременного фотографирования спектров и УСА-2. Для этих же установок воспроизводимость, установленная по определению концентраций свинца и олова, характеризуется относительной погрешностью не более 10%, что удовлетворяет требованиям количественного анализа.

При методе «просыпки» неизбежно заражение анализируемой пробой последующих проб. Это может ввести дополнительную погрешность при оценке содержания определяемых элементов. Это заражение удается значительно снизить продувкой воздухом, «промывкой» частью пробы подводящих каналов, вибрацией и др. Так, в УСА-1 и УСА-2 распылитель очищается воздушным импульсом, а спектр последующей пробы экспонируется через 5 *сек* после начала подачи пробы в разряд. В табл. 2 сведены результаты определения степени заражения богатой пробой (1,5% Mo)

Таблица 1

Характеристика воспроизводимости фиксирования линий олова и свинца

Установка	Свинец			Олово		
	Число измерений	Линия, Å, предел почернений	Относительная погрешность, %	Число измерений	Линия, Å, предел почернений	Относительная погрешность, %
Попеременное фотографирование *	28	2833,06 (0,6—0,7)	4,0	28	2421,69 (0,8—0,9)	3,0
УСА-2 **	20	2833,06 (0,6—0,7)	5,0	20	2850,62 (0,7—0,8)	4,0
УСА-4	30	2833,06 (1,1—1,2)	6,4	30	2594,92 (0,5—0,6)	5,5
АВР-2 (с дополнением)	20	2663,17 (0,5—0,6)	6,7	20	2785,06 (0,7—0,8)	5,7
УСА-4 (автоматизированная)	—	—	—	30	2839,99 (0,7—0,8)	7,0
АСП-ПВ-40	—	—	—	28	2839,99 (1,2—1,3)	7,0

* С учетом поправки по пробе сравнения.
** Спектрограф СТЭ-1, для других установок — спектрограф ИСП-28.

последующих трех проб гранита. Заражение первой пробы * составляет первые проценты и доли процента от содержания в «богатой» пробе, заражение второй и третьей пробы в десять и более раз меньше или отсутствует.

При определении малых примесей в горных породах загрязнение, составляющее первые проценты, практически не окажет влияния на точность оценки содержания. Заражение может быть еще снижено, если рядом с пробой снимается спектр железа (для ориентировки в спектре пробы) путем подачи в дуговой разряд навески чистой разности пирита или магнетита, которая дополнительно очищает канал распылителя после поступления пробы в разряд (УСА-2). В этом случае для анализа используется второй спектр (после каждой пробы), заражение которого (кроме железа) составляет доли процента, что вполне приемлемо для анализа горных пород.

Различие состава эталонных и исследуемых проб может внести дополнительные, часто значительные, погрешности при определении содержания исследуемых элементов, так как разнообразие горных пород затрудняет применение эталонов соответствующего состава. На рис. 4, *а* показано относительное изменение интенсивности линий некоторых элементов (установлено по сдвигу градуировочных графиков — средней точки, соответствующей концентрации 0,1%) в зависимости от химического и минералогического состава главных типов горных пород и распространенных жильных минералов — кальцита и кварца, испарение навески из канала угольного электрода [Хохлов, 1963].

* Установлено количественным определением по градуировочным графикам для соответствующей установки и спектрографа по одним и тем же эталонам.

Таблица 2

Степень загрязнения «богатой» пробой (1,5% Mo) последующих «пустых» проб (определение по линии Mo 3170. 35 Å)

Установка	Последовательность фиксирования спектра «пустых» проб	Загрязнения Mo в «пустой» пробе, %	Загрязнение, %
Попеременное фотографирование	1	0,003	0,20
	2	—	—
	3	—	—
УСА-2	1	0,024	1,60
	2	0,004	0,27
	3	0,002	0,14
УСА-4	1	0,039	3,90
	2	0,012	1,20
	3	0,008	0,80
АВР-2 (с дополнением)	1	0,004	0,27
	2	0,001	0,07
	3	—	—
УСА-4 (автоматизированная)	1	0,083	5,5
	2	0,020	1,3
	3	0,008	0,5
АПС-ПВ-40	1	0,015	3,0 *
	2	—	—
	3	—	—

* Загрязнение определено по пробе, содержащей 0,5% Mo.

Это влияние не одинаково проявляется в различных горных породах и различно для разных элементов. Так, максимальная чувствительность для сурьмы и мышьяка наблюдается в кварце, в то же время чувствительность для свинца в кварце минимальна. В граните, наоборот, наблюдается высокая чувствительность для свинца и ниже для других элементов. В амфиболите проявляется минимальная чувствительность для всех элементов. Аналогично установлено влияние состава эпидото-гранатового скарна, доломита, пегматита, нефелинового сиенита, гранита, диабаза, перидотита и минералов — кальцита и пироксена для 0,01% висмута, молибдена, иттрия, свинца (по линии 2833,06 Å). В том и другом случае обращает внимание сохранение одинаковой средней чувствительности для всех элементов в пегматите. Это обстоятельство можно использовать для выбора «постоянного» эталона. Г. Бестрон [Bastron, Barnett, Murata, 1960] и А. Т. Майерс [Myers, Havens, Dunton, 1961] указывают, что для анализа горных пород «пегматитовый» эталон готовится искусственно (60 частей кварца SiO_2 + 40 частей микроклина — калиевого полевого шпата $KAlSi_3O_8$ + 1 часть Fe_2O_3), а резко отличные по составу пробы «подгоняются» под этот эталон добавлением соды, кварца и угольного порошка.

Влияние состава может быть минимальным, если при выборе эталонных проб исходить из генетической связи химических элементов и горных пород [Хохлов, 1955, 1963].

При введении пробы в зону разряда просыпкой в токе воздуха также наблюдается влияние изменения состава проб на интенсивность спектральных линий (УСА-2). На рис. 4, *б* это видно по сдвигу градуировочных графиков (средней точки 0,1%) мышьяка, олова, свинца и сурьмы в кальците, кварце, граните и дуните (почернения для сиенита, диорита, магнетита и габбро имеют промежуточные значения и для упрощения на рисунке не указаны).

Сопоставление данных о влиянии состава при испарении пробы из канала угольного электрода и при введении пробы в зону разряда про-

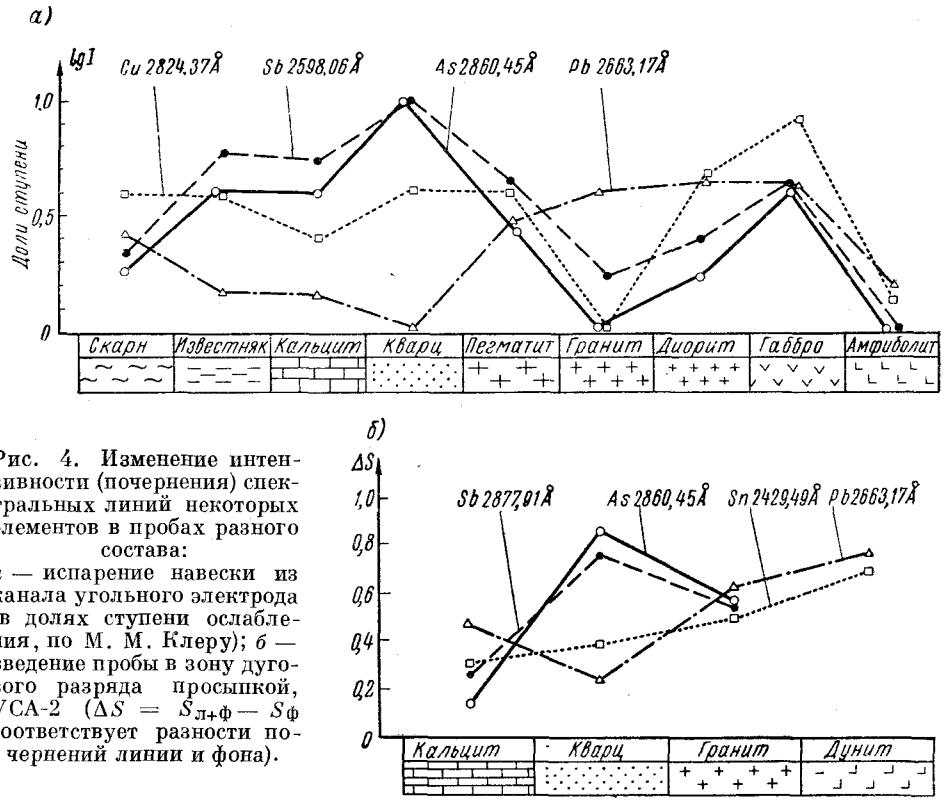


Рис. 4. Изменение интенсивности (почернения) спектральных линий некоторых элементов в пробах разного состава:
а — испарение навески из канала угольного электрода (в долях ступени ослабления, по М. М. Клеру); *б* — введение пробы в зону дугового разряда просыпкой, УСА-2 ($\Delta S = S_{л+ф} - S_{ф}$ соответствует разности почернений линии и фона).

сыпкой в токе воздуха (УСА-2) указывает на некоторые отличительные особенности и общие закономерности. Так, уменьшение интенсивности линий рассматриваемых элементов закономерно в ультраосновных породах при испарении навески из канала электрода, чего не наблюдается при просыпке. Видимо, это связано с менее спокойным испарением и частичным разбрызгиванием навески ультраосновных пород из канала электрода. Заметно также различие относительной интенсивности линий мышьяка и сурьмы в пробах с большим содержанием кальция (различие теплового режима) и др. Вместе с тем сохраняются и общие закономерности. Для тех же элементов — мышьяка и сурьмы — максимальная чувствительность в том и другом случае наблюдается в кварце. Для свинца, наоборот, как при испарении пробы из канала, так и при введении пробы в зону разряда просыпкой (УСА-2) в кварце чувствительность минимальная и относительно высокая в граните.

Как известно, разбавление проб угольным порошком уменьшает влияние состава. Это видно и на рис. 5 для условий испарения пробы (0,03% Pb и 0,2% As) в разряде горизонтальной дуги УСА-2. При использовании уста-

новки УСА-2 разбавление может быть особенно эффективно, так как смешение и разбавление навески угольным порошком (1 : 1 по объему) здесь выполняется механически двойной обоймой * в процессе поступления вещества пробы в зону разряда. Разбавление пробы угольным порошком несколько снижает интенсивность спектра отдельных элементов, но может и благоприятствовать увеличению его интенсивности [Калинин, Файн, 1962]. На примере смещения градуировочного графика (рис. 6) в координатах lg I — lg C, где I — интенсивность (в ступенях ослабителя), C — концентрация (%), подтверждается увеличение интенсивности линий редкоземельных элементов при разбавлении пробы угольным порошком (до 1 : 2), УСА-2, СТЭ-1.

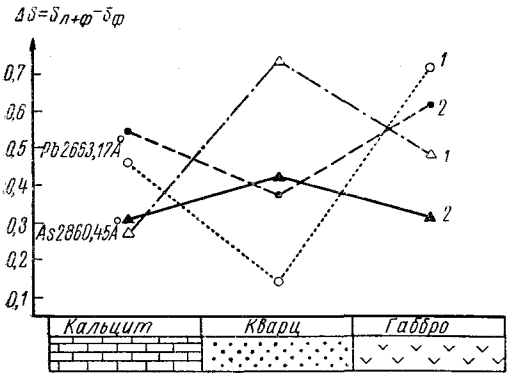


Рис. 5. Изменение влияния состава проб на почернение спектральных линий Pb и As при добавлении угольного порошка (УСА-2):

1 — без добавления угольного порошка; *2* — с добавлением угольного порошка (1 : 1 по объему) в процессе введения навески в дуговой разряд.

Точность определения содержания химических элементов в горных породах зависит кроме стабильности фиксирования спектра и от правильности оценки интенсивности (почернения) аналитических линий. Для

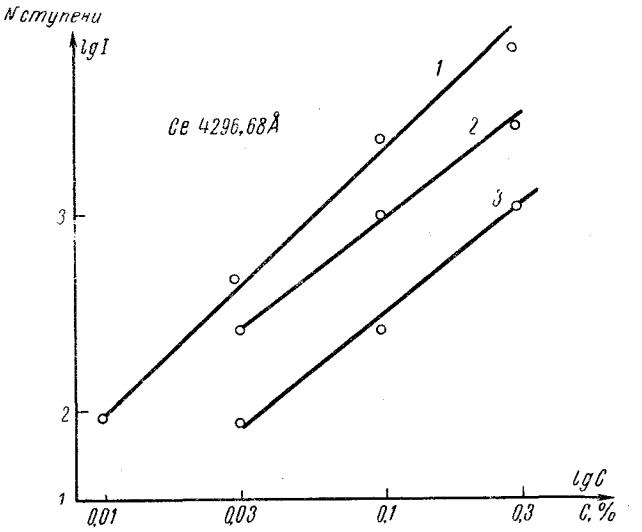


Рис. 6. Смещение градуировочного графика для определения содержания церия в зависимости от разбавления эталонных проб угольным порошком.

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

упрощенных определений точность количественной оценки массового анализа по методу появления линий можно повысить в несколько раз

* Двойная обойма только для пробы позволяет увеличить ее навеску. Это приводит к заметному повышению чувствительности.

применением трехступенчатого ослабителя. Эти данные можно использовать, например, для выявления слабых аномалий рудных элементов относительно их высокого фона во вмещающих породах [Хохлов, Григорьева, Ривлина, 1961].

Точность другого распространенного массового метода анализа горных пород по ступенчатому ослаблению спектральных линий [Клер, 1952] можно увеличить фотометрированием ступенчато-ослабленных спектров в области нормальных почернений до требования количественных методов. При этом используют простые приемы фотометрирования, а в качестве эталонных проб — образцы горных пород с разным содержанием исследуемых элементов. Подбором слабых линий (для больших концентраций) удается повысить точность определения содержания кремния, алюминия, железа, титана и других элементов. Содержание кремния определяют

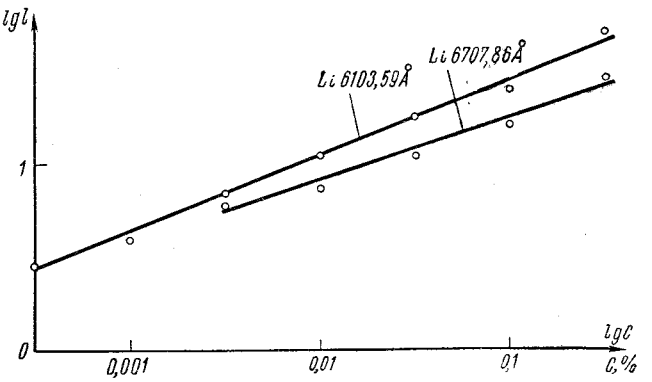


Рис. 7. Градуировочный график для определения содержания лития в граните по уширению спектральных линий (УСА-2, СТЭ-1, МФ-2).

по «абсолютному» почернению определенной ступени аналитической линии, других элементов — по разности почернений соответствующих линий относительно линий кремния. Средняя арифметическая ошибка относительно химического анализа (при двойном спектральном определении) составила для SiO_2 3,4%, для Al_2O_3 7,2%, для железа (валового) 9,4% [Хохлов, 1963]. Естественно, что замена приближенного визуального отсчета почернения (интенсивности) линий фотометрированием увеличивает и точность определения содержания. Это тем эффективнее, чем выше стабильность режима возбуждения спектра. Особенно, если при этом определяют содержания по относительной интенсивности (почернению) спектральных линий. Как указано выше, это возможно, в частности, и для массового анализа горных пород с попеременным фотографированием спектра пробы и пробы «сравнения» в процессе одной экспозиции.

В области больших почернений, особенно в длинноволновой части спектра, где наиболее высокая чувствительность фотоматериала, градуировочные графики рационально строить по уширению спектральных линий [Айдаров, 1954; Bastron, Barnett, Murata, 1960]. На рис. 7 приведен градуировочный график для определения содержания лития в граните по линии 6103,59 и 6707,86 Å. По вертикальной оси наносится логарифм линейного отсчета l каретки микрофотометра (в пределах одинаковых почернений по краям линии), по горизонтальной — логарифм концентрации. График прямолинеен в больших пределах изменения концен-

трации. Воспроизводимость определения лития в этом случае составляет 7—10% определяемой величины.

Таким образом, последовательное введение рассмотренных спектроаналитических приемов с учетом минералогических особенностей проб делает возможным выполнение количественного спектрального анализа горных пород с высокой чувствительностью одновременно на большое число химических элементов.

ЛИТЕРАТУРА

Айдаров Т. К. Измерение ширины изображения спектральной линии, как один из методов количественного спектрального анализа. Ленингр. дом научно-техн. пропаганды, № 57 (630), 1954.

Анализ следов элементов. ИЛ, 1961.

Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. Госгеолтехиздат, 1957.

Гершман Д. М., Губанов В. А. Повышение чувствительности спектрального определения элементов. Ленингр. дом научно-техн. пропаганды, № 31, вып. 2, 1963.

Григорьева О. А., Квятковский Е. М. Высокочувствительный двудуговой метод спектрального анализа на золото и некоторые рассеянные элементы. Зап. ЛГИ, т. XLV, вып. 2, 1963.

Гриндзайд Е. Л., Белов А. Н. Автоматическое спектрографирование при серийном анализе металлических проб. Ленингр. дом научно-техн. пропаганды, № 108—109, 1958.

Зайдель А. Н. и др. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Физматгиз, 1960.

Зайдель А. Н. и др. Полевой спектрограф с дифракционной решеткой. Журн. прикл. спектроскопии, т. I, вып. 2, 1964.

Захария Н. Ф., Фуга Н. А. и Лейдерман Ц. А. Применение химических реакций в процессах спектрального анализа. Заводская лаб., № 11, 1956.

Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектральный анализ минерального сырья. Изд-во АН Каз. ССР, 1962.

Калинин С. К., Файн Э. Е., Перевертун В. М. Применение дифракционного спектрографа ДФС-3 (13) для анализа минерального сырья. Изд-во АН Каз. ССР, 1960.

Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. Недра, 1964.

Кибисов Г. И. Спектральный количественный анализ веществ методом вдувания. Инженерно-физич. журн., т. 2, № 3, 1959.

Клер М. М. Методика приближенного количественного спектрального анализа. Ленингр. дом научно-техн. пропаганды, № 72 (413), 1952.

Клер М. М. Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья (таблицы совпадений). Изд-во ЛГУ, 1960.

Мандельштам С. Л., Недлер В. В. О чувствительности эмиссионного спектрального анализа. Оптика и спектроскопия, т. X, вып. 3, 1961.

Материалы семинара по количественному спектральному анализу минерального сырья. Госгеолком, 1964.

Митчелл (Mitchell R. L.). Эмиссионный спектральный анализ. Определение следов элементов в растениях и других биологических объектах. В сб. Анализ следов элементов. ИЛ, 1961.

Недлер В. В. Спектральный анализ шлихов и руд на олово, вольфрам и молибден. Заводская лаб., № 1, 1938.

Недлер В. В. О влиянии состава пробы на точность количественного спектрального анализа вольфрама в рудах. Изв. АН СССР, сер. физ., № 1, 1940.

Прохоров В. Г. Применение метода вдувания и просыпки при выполнении массовых металлометрических анализов. Разведка и охрана недр, № 6, 1958.

Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолиздат, 1948.

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

Русанов А. К., Хитров В. Г. Спектральный анализ руд с введением порошков воздухом в дуговой разряд. Заводская лаб., № 2, 1957.

Сергеев Е. А. Способ возбуждения спектров в вольтовой дуге с наложенным магнитным полем. Заводская лаб., № 2, 1947.

Сергеев Е. А. и Степанов П. А. Методика спектрального анализа металлометрических проб на ртуть. Материалы X совещания по спектроскопии, т. II, Львов, 1958.

Строк (Strock L. W.). Эмиссионный спектрохимический анализ. Основные принципы и применения. В сб. Анализ следов элементов. ИЛ, 1961.

Тарасов К. И. Оптика и спектроскопия. Т. 8. Изд-во АН СССР, 1960.

Тарасов К. И., Хохлов В. В. Новый дифракционный спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1 и его спектроаналитические возможности. Ленингр. дом научно-техн. пропаганды, т. 6, вып. 1, 1963.

Хокс Х. Е., Уэбб Дж. С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. Мир, 1964.

Хохлов В. В. Повышение точности определения никеля и кобальта при полном спектральном анализе горных пород. Зап. ЛГИ, т. XXX, вып. 2, 1955.

Хохлов В. В. О влиянии состава проб на результаты полуколичественного спектрального анализа меди, мышьяка, свинца и сурьмы в горных породах. Зап. ЛГИ, т. XXXIII, вып. 2, 1958.

Хохлов В. В. О количественном определении главных химических элементов при полном спектральном анализе горных пород. Зап. ЛГИ, т. XLV, вып. 2, 1963.

Хохлов В. В., Григорьева О. А., Ривлина Н. Я. О точности спектрального определения содержания ряда элементов в металлометрических пробах. Зап. ЛГИ, т. XXXIX, вып. 2, 1961.

Шоу Д. М. Геохимия таллия. В сб. Геохимия редких элементов. ИЛ, 1959.

Янишевский Е. М. и др. Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.

Addink N. W. H. Spectrochimica Acta, v. 7, 1955.

Bastron H., Barnett P. R. and Murata K. I. Geol. Surv. Bull., v. 1084-g, 1960.

Myers A. T., Havens R. G and Dunton P. I. Geol. Surv. Bull., v. 1084-I, 1961.