

С. М. КАТЧЕНКОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ
АНАЛИЗ
ГОРНЫХ ПОРОД

ГОСГОРТЕХИЗДАТ

1957

С. М. КАТЧЕНКОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

15527



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НЕФТЯНОЙ И ГОРНО-ТОПЛИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Ленинград · 1957



В книге освещаются методы качественного и количественного эмиссионного спектрального анализа химических элементов в горных осадочных породах, сухих остатках вод, золь нефтей и каменных углей. Имеются таблицы аналитических спектральных линий и атлас спектральных линий. Даны примеры использования спектрального анализа для корреляции геологических разрезов по химическим элементам и изотопам.

Книга предназначена для руководства спектроскопистам, работающим в стационарных и полевых лабораториях геологоразведочных организаций. Она может быть полезна для геологов, геохимиков и студентов геологоразведочных специальностей.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Спектральный эмиссионный анализ как один из современных аналитических методов, основанный на атомных свойствах элементов, за последние годы получил широкое применение в различных областях науки и техники. С каждым годом увеличивается круг лиц, использующих этот метод и результаты спектрального анализа в своих научных и практических исследованиях. На большое значение этого метода для геологии, минералогии и геохимии обратил внимание В. И. Вернадский уже в 1914 г., когда количественные методы спектрального анализа еще не были разработаны. В настоящее время спектральный анализ применяется для качественного и количественного определения химических элементов в различных веществах. Одновременно идет усовершенствование методики.

Автор, работая в области применения спектрального анализа для изучения горных пород, природных вод, нефтей, каменных углей, попытался кратко изложить методику качественного и количественного спектрального анализа этих веществ как на основе имеющейся отечественной и зарубежной литературы, так и своего личного опыта¹. Насколько это удалось, будут судить работающие в этой области. Основной целью автора было оказать помощь спектроскопистам, применяющим спектральный анализ для изучения геологических объектов.

Потребность в подобных пособиях большая. Она возрастает еще в связи с тем, что книга А. К. Русанова «Спектральный анализ руд и минералов» (1948 г.), которой пользуются спектроскописты-геологи, давно разошлась, а руководства по спектральному анализу металлов и сплавов не учитывают специфических задач, возникающих перед работающими в области применения этого метода в геологии.

Отсутствие литературы по спектральному анализу горных пород затрудняет его эффективное использование и внедрение в практику.

В книге описываются аппаратура, применяемая при спектральном анализе природных объектов, анализируемых, как

¹ Спектральная лаборатория Всесоюзного нефтяного научно-исследовательского геологоразведочного института (ВНИГРИ).

правило, в виде порошковых проб в электрической угольной дуге, общая методика качественного и количественного анализа, примеры самостоятельного использования спектрального анализа в геологии (корреляция геологических разрезов, металлометрическая съемка и др.). Раздел, посвященный металлометрической съемке, написан В. В. Хохловым (Ленинградский горный институт). К руководству приложены таблицы спектральных аналитических линий и мешающих линий, среднего содержания элементов в различных типах пород и др., атлас спектральных линий (составлен В. В. Хохловым и др.) и список литературы.

В предварительном варианте рукопись была прорецензирована профессором В. К. Прокофьевым. Сделанные им замечания были учтены. В окончательной редакции рукопись рецензировал доцент М. М. Клер. Большую помощь автору в издании книги оказал редактор доцент М. Ф. Беляков. Указанным лицам автор приносит сердечную благодарность.

Предлагаемое руководство не лишено недостатков, в нем найдутся и дискуссионные положения. За деловую критику и замечания автор будет признателен.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Глава I. ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ

1. О спектрах излучения

Спектром называется правильное расположение излучения по длинам волн. Если солнечный свет или свет электрической лампы пропустить через призму, то получим спектр, состоящий из разноцветных полос: красных, оранжевых, желтых, зеленых, голубых, синих и фиолетовых; одновременно излучаются невидимые лучи, лежащие правее красных (они называются инфракрасными) и левее фиолетовых (ультрафиолетовые лучи). Одноатомные газы и пары металлов при излучении дают спектр, состоящий из отдельных линий. Изучение спектров различных элементов показало, что свет излучают возбужденные атомы. Атомы каждого химического элемента обладают своим характерным линейчатым спектром, отличным от других элементов. Различие в характере спектров отдельных элементов связано со строением их атомов.

Рассмотрим вкратце строение атома и получение спектров.

Атом каждого элемента состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Число электронов в атомах различных элементов определяется порядковым номером элемента в периодической таблице Д. И. Менделеева. Атом водорода, являющийся первым элементом в таблице Менделеева, имеет 1 электрон, атом гелия — 2, лития — 3, урана — 92. Заряд электрона является постоянной величиной (равной $4,8025 \times 10^{-10}$ абсолютным электростатическим единицам или $1,602 \times 10^{-20}$ абсолютным электромагнитным единицам). Заряд ядра атома равняется порядковому номеру элемента Z , умноженному на величину заряда электрона $E = Ze$. Таким образом, положительно заряженное ядро атома данного элемента равно по величине сумме отрицательно заряженных электронов, вращающихся вокруг него по так называемым электронным орбитам.

Электроны в атомах условно объединяются в группы или электронные оболочки, которым соответствуют определенные уровни энергии. Число оболочек в атомах определяется главным квантовым числом n , которое может иметь значение от 1 до 7, соответственно этому они обозначаются буквами: K, L, M, N, O, P, Q . Заполнение оболочек электронами происходит по мере роста заряда ядра или порядкового номера элемента в периодической системе. Максимальное число электронов в каждой оболочке определяется выражением $2n^2$. Отсюда следует, что для первой оболочки K , квантовое число которой равно $n = 1$, максимальное число электронов будет $2 \times 1^2 = 2$; в оболочке L , где $n = 2$, максимальное число электронов 8, в M — 18, N — 32 и т. д.

Дополнительно в электронных оболочках выделяют подгруппы, которые характеризуются побочным квантовым числом. Таких подгрупп в оболочках может быть до 4, они обозначаются буквами: s, p, d, f . Максимальное число электронов, которое может находиться в этих подгруппах: для $s = 2$, для $p = 6$, для $d = 10$, для $f = 14$.

Электронную структуру, показывающую распределение электронов, принято записывать определенным образом. Например, электронная структура атома натрия (Na) обозначается $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$. Впереди стоящие цифры соответствуют номеру оболочки, цифры в показателе — числу электронов в подгруппе.

Заполнение электронных оболочек в атоме происходит постепенно, по мере увеличения порядкового номера элемента. Вначале заполняются более близкие к ядру оболочки и их подгруппы, затем более верхние и внешние. Однако это правило выдерживается только для первых трех периодов; с калия оно в ряде элементов нарушается. Атомы, имеющие законченное строение наружных электронных подгрупп с 8 электронами ($\text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) обладают наибольшей устойчивостью при их возбуждении. Остальные элементы являются менее устойчивыми, они легко могут отдавать электроны с неостроенных внешних подгрупп или присоединять к себе дополнительные электроны.

Атомы элементов, у которых наружные оболочки находятся в стадии заполнения, легко могут ионизироваться. Например, щелочные элементы, имеющие один электрон в наружной оболочке, легко его отдают, галоиды, в которых недостает одного электрона для заполнения наружной оболочки, легко присоединяют к себе один электрон. Атом в нормальном состоянии не поглощает и не излучает энергии, он находится в электродинамическом равновесии и в таком состоянии может быть неопределенно долгое время. Атом, выведенный из нормального состояния, самопроизвольно возвращается в нормальное состояние, т. е. к минимуму энергии.

Для того чтобы атом вывести из нормального состояния, ему необходимо сообщить некоторую энергию, поглотив которую, он переходит в возбужденное состояние. Возбужденное состояние заключается в переводе одного или нескольких электронов на

более высокие уровни энергии, т. е. на вышележащие. В каждом атоме имеется n уровней ($n = 1, 2, 3, 4$ и т. д.), на которые может быть переведен электрон при возбуждении. При удалении электрона до уровня, равного бесконечности ($n = \infty$), электрон теряет связь с атомом и последний превращается в положительный ион. В возбужденном состоянии атом находится обычно около 10^{-8} сек. и затем возвращается в нормальное состояние.

Переход электрона с более высокого уровня на расположенный ближе к ядру связан с потерей энергии атомом, которая излучается, как правило, в виде световой энергии. Эта энергия излучения равна разности энергии между двумя уровнями и может быть представлена в следующем виде

$$\Delta W = W - W_0 = h\nu, \quad (1)$$

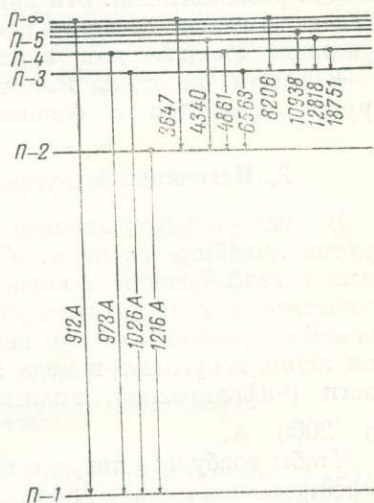
где W — энергия атома, когда электрон находится на более высоком уровне, W_0 — на более низком или нормальном уровне, h — постоянная Планка, равная $6,55 \times 10^{-27}$ эрг/сек., ν — частота излучения света.

При поглощении световой энергии атомом будем иметь обратное соотношение между W и W_0 . Энергия, необходимая атому для его возбуждения, может быть сообщена в виде световой или кинематической энергии. Из вышеприведенного равенства видно, что энергия излучения и поглощения имеет дискретный характер, т. е. она излучается или поглощается в виде отдельных порций, получивших название кванта света. Коэффициентом, характеризующим изменение этой величины, будет частота ν , т. к. другой множитель h является константой. Частота излучения (или поглощения) ν , как известно, связана с длиной волны λ формулой

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2)$$

где c — скорость света.

В качестве примера рассмотрим схему излучения атома водорода (фиг. 1). Параллельные прямые линии условно соответствуют уровням энергии, на которых может находиться электрон атома водорода. Нормальный уровень обозначим $n-1$; на нем находится электрон, когда атом не возбужден. В возбужденном состоянии атома при переходе электрона с уровней $n-2, n-3$ и $n-4$ на уровень $n-1$ происходит излучение, в результате которого появляются



Фиг. 1. Схема энергетических уровней атома водорода.

соответственно три линии с длиной волны 1216, 1026 и 973 Å; при переходе электрона с $n=3$, $n=4$ и $n=5$ уровней на $n=2$ уровень появляются три линии 6563, 4861 и 4340 Å; при переходе электрона с уровней $n=4$, $n=5$ и $n=6$ на третий уровень появляются три линии 18751, 12818 и 10938 Å; при переходе электрона с уровня $n=\infty$ на первый появляется линия 912 Å, на второй — 3647 Å, на третий — 8206 Å. Линии, которые появляются при переходе с ближайшего уровня на нормальный уровень, называются резонансными. Эти линии являются наиболее интенсивными в спектре атомов данного элемента и обычно используются в спектральном анализе для аналитических целей.

В общем, по такой же схеме происходит излучение атомов и других элементов с большим числом электронов.

2. Источники возбуждения спектра порошковых проб

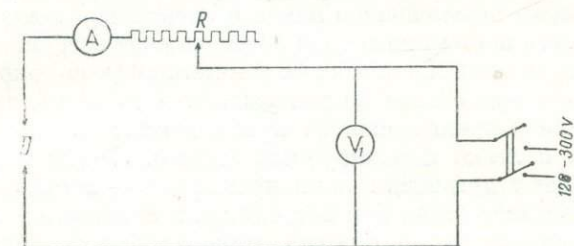
В спектральном анализе для аналитических целей используются линейные спектры. Они излучаются возбужденными атомами в газообразном и парообразном состоянии. Энергия атомам сообщается в виде кинетической энергии при столкновении с электронами и ионами или при поглощении световой энергии, которую они затем испускают в виде энергии излучения в оптической области (инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой) от 10 000 до 2000 Å.

Чтобы возбудить твердое вещество до испускания его атомами линейных спектров, в практике спектрального анализа используются различные источники. Некоторые соединения и элементы с небольшими потенциалами ионизации¹ начинают давать линейные спектры в пламени обычной спиртовой горелки, если их внести туда в виде тонкого порошка или раствора, например, щелочные и щелочно-земельные элементы. Рассматривая затем спектр пламени в спектроскопе, можно видеть ряд линий этих элементов. Многие элементы возбуждаются в ацетиленовом и ацетиленово-кислородном пламени, если в него вводить соли этих элементов в виде растворов. Температура ацетиленового пламени доходит до 2000° С. При таких температурах появляются наиболее интенсивные линии, поэтому данные спектры состоят из небольшого числа линий. Пламя как источник возбуждения использовалось, главным образом, на первой стадии развития спектрального анализа, в настоящее же время оно находит применение только при анализе растворов на щелочные и некоторые другие элементы. Обычно этот вид возбуждения

¹ Под ионизацией атома понимают энергию, затрачиваемую для отрыва от него электрона. При этом атом становится положительно заряженным ионом. Потенциалы ионизации измеряются в электрон-вольтах (см. II приложение).

используют при анализах щелочных элементов в почвах, органических веществах (частей животных организмов и растений) и некоторых минералах.

Наиболее широкое применение в качестве источников возбуждения в настоящее время получили дуга постоянного и переменного тока, а также конденсированная искра. В этих источниках между металлическими или угольными электродами получается излучение, в котором возбуждаются линейчатые спектры входящих в них атомов. При сжигании в вертикальный дуге проб пород, солей и других порошковых веществ анализируемую пробу в количестве нескольких миллиграммов помещают в нижний электрод. Вещество, испаряясь благодаря высокой температуре, возбуждается и дает излучение в виде линейчатого спектра. Спектры веществ



Фиг. 2. Электрическая схема дуги постоянного тока.

V — вольтметр; A — амперметр; R — резистор сопротивления; D — дуговой промежуток.

в электрической дуге состоят из большого числа линий. В дуговых источниках, благодаря высокой температуре, происходит испарение всех известных элементов и их соединений.

Конденсированная искра применяется для анализа металлов и растворов [12, 104].

Дуга постоянного тока с угольными или металлическими электродами является простым по устройству источником возбуждения различных веществ. Она широко применяется для анализа порошковых проб. Источником питания дуги может быть динамомашинка или ртутный выпрямитель мощностью 3—5 кВ, напряжением 120—300 в. Напряжение от источника питания подается через балластное сопротивление к электродам, укрепленным в вертикальном или реже горизонтальном положении. Для того чтобы получить дуговой разряд, два электрода укрепляют в штативе, позволяющем сближать их на такое расстояние, при котором происходит непрерывное и равномерное горение.

Схема дуги постоянного тока приведена на фиг. 2. Спектры металлов и сплавов возбуждаются непосредственно при горении дуги между электродами. Вещества, не проводящие ток, как указывалось выше, помещаются в один из электродов. В нем делается небольшое углубление, а в случае анализа растворов электроды просто смачиваются самим раствором. Электроды, нагреваясь

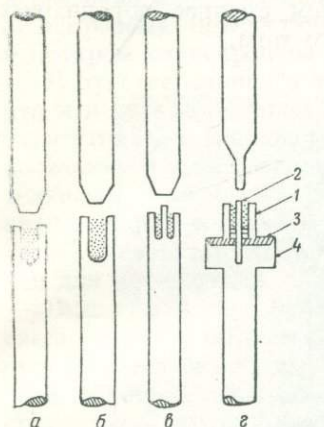
под действием тока, способствуют испарению помещенного в них вещества, атомы которого возбуждаются в пламени дуги. Обычно электродами при сжигании порошковых проб служат спектрально чистые угольные стержни диаметром 5—7 мм, длиной 5 см и реже металлические прутки из меди, никеля и других металлов. В дуговом спектре с угольными электродами имеются полосы (3510—3590 Å, 3680—3890 Å) и (4050—4210 Å), появляющиеся от молекул циана (CN); при значительной силе тока и экспозиции использовать эту часть спектра для аналитических целей не представляется возможным. Угольная дуга постоянного тока благодаря высокой температуре на аноде (порядка 3500°) обеспечивает испарение всех известных веществ. Высокая температура пламени (~5000°) и определенная направленность электрического поля, способствующего перемещению ионов и электронов между катодом и анодом, в дуге постоянного тока обеспечивают возбуждение спектров атомов всех металлов и многих неметаллов (всего около 70 элементов). Плохо или совсем не возбуждаются галоиды, сера, селен и газы. Линии дугового спектра принадлежат, главным образом, нейтральным и легко ионизируемым атомам. Линии нейтральных атомов называют дугowymi, ионизированных — искровыми.

Дуга постоянного тока как источник для спектрального анализа природных веществ (горных пород, минералов, руд, золы органических веществ и т. п.) в настоящее время является наилучшим источником возбуждения. Она проста по устройству и постоянна в эксплуатации, обладает высокой чувствительностью и требует незначительное количество материала для анализа (от долей миллиграмма до нескольких миллиграммов).

Для сжигания пробы иногда пользуются электродами, расположенными горизонтально [81]. Такое расположение электродов позволяет помещать пробу в оба электрода или просыпать вещество между электродами. Угольная дуга в горизонтальном положении горит в виде свечи, что позволяет выбирать из пламени ту его часть, к которой данный элемент обладает максимальной чувствительностью. Она дает в области 3500—4200 Å менее интенсивные полосы циана. Однако при пользовании горизонтальными электродами требуется большая навеска пробы, и, кроме того, в этом случае возбуждаются главным образом легколетучие элементы; чувствительность при этом способе сжигания более низкая, чем при вертикальной дуге.

Следует отметить, что дуга постоянного тока считается наилучшим источником для качественного анализа. Однако, когда переходят к ее оценке, как источника для количественного анализа, мнения расходятся. Многие спектроскописты полагают, что дуга постоянного тока не дает таких постоянных и воспроизводимых результатов, как другие источники (пламя, дуга переменного тока, искра). Несмотря на это, большинство исследователей, работающих с порошковыми пробами, пользуются все же, как правило, дугой

постоянного тока. Нестабильность дуги постоянного тока объясняют перемещением катодного пятна на аноде — нижнем электроде, в который обычно помещают анализируемую пробу. Считается, что это пятно является преимущественным источником электронов. Ввиду того, что катодное пятно непрерывно перемещается, меняются напряжение и сила тока, а следовательно, и температура разряда в данный момент. Непостоянство температуры изменяет скорость испарения вещества, что особенно важно при неполном сжигании пробы. Все это ведет к непостоянству



Фиг. 3. Форма электродов для сжигания порошковых проб.

а — электрод для качественного анализа тугоплавких элементов; б — электрод для качественного и количественного анализа легколетучих элементов; в — электрод для количественного анализа с внутренним стерженьком (1,5 мм); г — электрод из графита для количественного анализа: 1 — цилиндр графитовый; 2 — электрод диаметром 1,6 мм; 3 — фарфоровый изолятор; 4 — металлическая подставка.

интенсивностей линий, которые используются в количественном спектральном анализе.

Эти факторы могут быть в значительной степени устранены, если брать достаточной плотности ток (10—15а) и соответствующую форму электродов (верхний электрод затачивать на небольшой конус, а края нижнего электрода делать тонкими и немного заточенными на конус или оставлять в центре отверстия тонкий угольный стержень, как это показано на фиг. 3). Тогда горение происходит очень спокойно, до полного выгорания пробы, катодное пятно незначительно перемещается по поверхности пробы, а в средней части пламени температура будет более или менее постоянной.

Для стабильности горения дуги необходимо также пользоваться небольшой навеской (20—30 мг) и сжигать ее полностью. Неполное сжигание навески и приблизительное определение ее веса

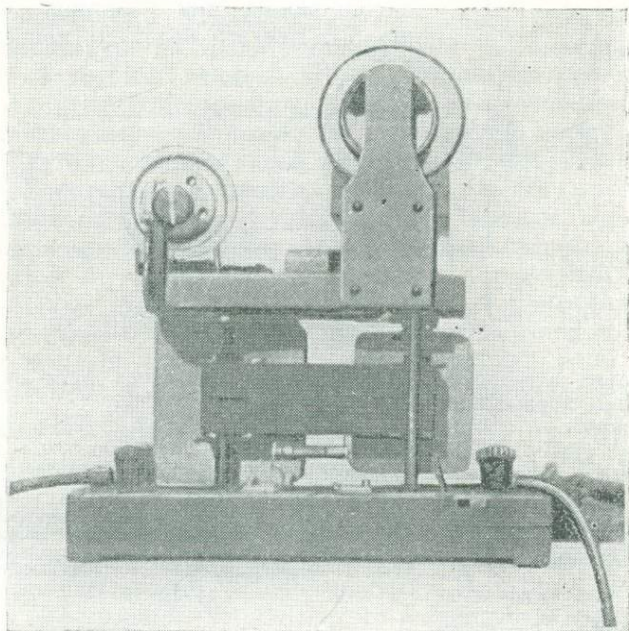


Фиг. 4. Схема генератора дуги переменного тока.

I — высокочастотный контур; *II* — контур низкой частоты обычного переменного тока; 1 — клеммы для подключения тока; 2 — сопротивление; 3 — трансформатор; 4 — разрядник виновского типа с охлаждающими дисками; 5 — емкость на 0,001 мкф; 6 — катушка связи со вторым контуром; 7 — сопротивление; 8 — блокирующий конденсатор на 0,5 мкф; 9 — амперметр; 10 — разрядный промежуток; 11 — индукционная катушка высокочастотного контура.

(по величине лунки в электроде) является одним из факторов, ведущих к нарушению воспроизводимости [75].

Соблюдая все условия возбуждения, форму электродов, сжигая полностью навеску, взятую на аналитических весах, в дуге постоянного тока можно получить хорошо воспроизводимые результаты, не уступающие результатам, полученным с помощью других источников возбуждения. При спектральном анализе порошковых проб применяется также дуга переменного тока.



Фиг. 5. Внешний вид генератора ПС-39.

Дуговой разряд между металлическими и угольными электродами при подаче на них обычного 50 гц переменного тока напряжением 120—220 в практически не дает стабильного горения, быстро гаснет. Для стабильного горения здесь требуется напряжение 1000 в и более. Н. С. Свентицкий [82, 85, 88] предложил схему дуги переменного тока (фиг. 4), обеспечивающую стабильное горение от сети переменного тока в 120—220 в. Схема состоит из двух контуров: обычного переменного тока в 50 гц и контура высокой частоты в 10^5 гц, напряжением 3000 в, мощностью 30 вт. Наложение тока высокой частоты на обычный ток обеспечивает непрерывное горение дуги переменного тока между металлическими или угольными электродами с небольшим промежутком между ними (2—4 мм). На основе этой схемы в настоящее время нашей

промышленностью выпускаются два типа электрических агрегатов для спектрального анализа ПС-39 (фиг. 5) и ДГ-1. Агрегат ПС-39 рассчитан на использование тока от 2 до 10 *a*. Дуговой генератор ДГ-1 является более универсальным источником. В нем могут быть осуществлены дуговой режим от 2 до 20 *a* и искровой режим различной жесткости, получаемой путем изменения индуктивности и введения дополнительной емкости. Переход от дугового режима к искровому осуществляется поворотом рукоятки на корпусе, в котором смонтирована вся установка [15, 18].

В дуге переменного тока могут возбуждаться те же элементы, что и в дуге постоянного тока. Однако в этом источнике температура угольных электродов при 10 *a* значительно ниже, чем в дуге постоянного тока, испарение происходит очень медленно, чувствительность определения многих элементов невысокая. Поэтому анализ пород следует проводить при большей силе тока (20 *a* и выше). Генератор ДГ-1 в искровом режиме может быть использован для определения галлоидов и серы [41, 42, 43, 86, 96].

Выше было дано краткое описание основных типов источников света, применяемых для возбуждения спектра. Выбор источника определяется задачами, стоящими перед лабораторией. Например, если основной задачей является качественное и количественное определение щелочных элементов, то можно пользоваться ацетиленовым пламенем или дугой переменного тока; при качественном и количественном анализе различных осадочных пород и минералов на многие малые элементы следует пользоваться дугой постоянного или переменного тока с большой силой тока, обеспечивающих полное сгорание пробы.

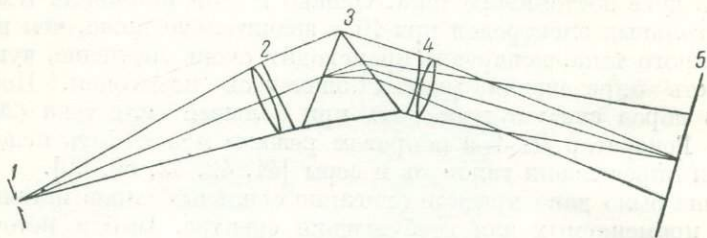
Г л а в а II. СПЕКТРАЛЬНЫЕ АППАРАТЫ

1. Общие сведения

Чтобы разложить излучение, даваемое источником света, в спектр, применяются спектральные аппараты, называемые спектроскопами и спектрографами. С помощью этих приборов свет, излучаемый источником, пространственно разделяется на ряд монохроматических линий или полос по длинам волн. Спектроскопы предназначаются для визуального наблюдения спектра в видимой области, спектрографы — для фотографирования спектров в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

На фиг. 6 приведена принципиальная оптическая схема призматического спектрографа. Основными частями спектрографа являются: щель 1, коллиматорная линза 2, призма 3, камерная линза 4 и кассета для фотопластинки 5 (в спектроскопах заменена окуляром). Вся оптическая часть монтируется в непроницаемый для света корпус. Щель спектрографа помещается в главном фокусе коллиматорной линзы, которая направляет свет на призму. Призма (или

несколько призм) предназначена для разложения света на монохроматические лучи. Свет, проходя через призму, рассеивается и преломляется на ее гранях. Угол между направлением падающего и вышедшего луча будет неодинаковым для различных длин волн, больше для коротких волн (фиолетовых) и меньше для длинноволновых (красных). Лучи одной длины волны по выходе из призмы образуют параллельный пучок, который камерной линзой собирается в фокальной плоскости, где помещается фотопластинка. Каждый монохроматический луч дает в фокальной плос-



Фиг. 6. Ход лучей в призмном спектрографе.

кости изображение щели. Изображение щели, представленное монохроматическими лучами, размещается в плоскости в виде спектра. Размер спектра, яркость спектральных линий, область спектра, фиксируемая аппаратом, и другие свойства определяются оптическими параметрами прибора и материалом, из которого они изготовлены [11, 15].

Наиболее важной характеристикой спектрального аппарата является его дисперсия. Она определяет способность прибора пространственно разделять линии различной длины волны в фокальной плоскости. Различие в углах для разных длин волн измеряется угловой дисперсией призмы, определяемой как отношение $\frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda}$, где $\Delta\theta$ — разность углов выхода для двух лучей, длины волн которых отличаются между собой на $\Delta\lambda$. Угловая дисперсия выражается в радианах или градусах на ангстрем. Способность прибора разделять длины волн в фокальной плоскости называется линейной дисперсией. Линейная дисперсия определяется как отношение $\frac{\Delta x}{\Delta\lambda}$, где Δx — расстояние между двумя спектральными линиями, которые отличаются между собой по длинам волн на величину $\Delta\lambda$. Линейная дисперсия выражается в сантиметрах на ангстрем. Для удобства пользуются обратной величиной, выражаемой в ангстремах на 1 мм. В призмных приборах линейная дисперсия уменьшается с увеличением длины волны. Величина линейной дисперсии связана с угловой дисперсией следующим равенством

(в пределе, когда величины $\Delta\theta$, Δx , $\Delta\lambda$ стремятся к нулю, их можно написать $d\theta$, dx , $d\lambda$):

$$\frac{dx}{d\lambda} = f \frac{d\theta}{d\lambda}, \quad (3)$$

где f — фокусное расстояние линзы камеры.

При небольшой величине $\Delta\theta$ можно считать, как это следует из предыдущей формулы, что $x\Delta = f\Delta\theta$.

Из уравнения (3) видно, что, изменяя величину фокусного расстояния камерной линзы при одной и той же угловой дисперсии, можно уменьшать или увеличивать линейную дисперсию прибора, что и используется при конструкции спектрографов. Из приведенных уравнений можно предположить, что, увеличивая фокусное расстояние, можно увеличивать линейную дисперсию, которая позволит разделить две линии, как бы мало ни было расстояние между ними. В действительности имеется предел способности разделения двух линий близких длин волны, так как щель спектрального аппарата имеет некоторую конечную величину; в силу этой причины и диффракционных явлений с увеличением фокусного расстояния спектрографа будет возрастать ширина линии в фокальной плоскости. Таким образом накладывается предел способности разделения смежных линий.

Способность прибора разделять изображение линий близких длин волн называется разрешающей силой. Она определяется как отношение наблюдаемой средней длины волны к наименьшей разности двух длин волн, которые могут быть разрешены, т. е. $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$. Величина $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ для малых приборов составляет числа порядка сотен, для средних — порядка нескольких тысяч.

Третьей величиной, кроме дисперсии и разрешающей силы, характеризующей спектральный аппарат, является светосила. Светосила определяется отношением $\frac{d}{f}$, где d — диаметр линзы камеры, f — ее фокусное расстояние. Светосила характеризует яркость изображения спектра. Для линейчатого спектра яркость пропорциональна светосиле камерной линзы и не зависит от фокусного расстояния коллиматорной линзы и ширины щели, если она не очень узкая. Для сплошного спектра яркость пропорциональна светосиле прибора и ширине щели и обратно пропорциональна фокусному расстоянию коллиматорной линзы и угловой дисперсии призмы.

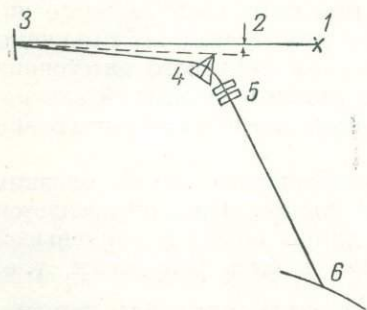
Оптическая часть спектральных аппаратов изготавливается из стекла или кварца, реже из других материалов (сильвин, каменная соль). Стеклоянная оптика используется для аппаратов, предназначенных для изучения видимой и инфракрасной областей, кварцевая — для ультрафиолетовой (и видимой) областей спектра.

Кроме призмных аппаратов, в практике спектроаналитических работ используются спектрографы с диффракционной решеткой,

но эти спектрографы еще не получили широкого применения. Однако с развитием фотоэлектрических методов измерения интенсивности линий они получают в ближайшее время большее применение. Более детальное описание теории призмных и дифракционных приборов имеется в книгах В. К. Прокофьева [9], Р. Сойера [13], А. Н. Филишова [14].

2. Кварцевый спектрограф ИСП-22

В спектроаналитической практике советских спектроскопистов получил наиболее широкое применение кварцевый спектрограф ИСП-22, средней дисперсии. Этот спектрограф предназначен для качественного и количественного спектрального анализа металлов, сплавов, минералов, руд, химических препаратов и других веществ в области спектра от 6000 до 2000 Å. Он также может использоваться для изучения спектров поглощения и люминесценции в указанной области. По своему качеству прибор отвечает всем современным требованиям для спектроаналитических работ. В настоящее время вместо ИСП-22 выпускается несколько усовершенствованный спектрограф подобного типа ИСП-28.



Фиг. 7. Оптическая схема спектрографа ИСП-22.

Конструкция спектрографа была разработана под руководством проф. В. К. Прокофьева, она отличается оригинальной оптической системой и дает хорошие изображения спектра [63, 94, 95].

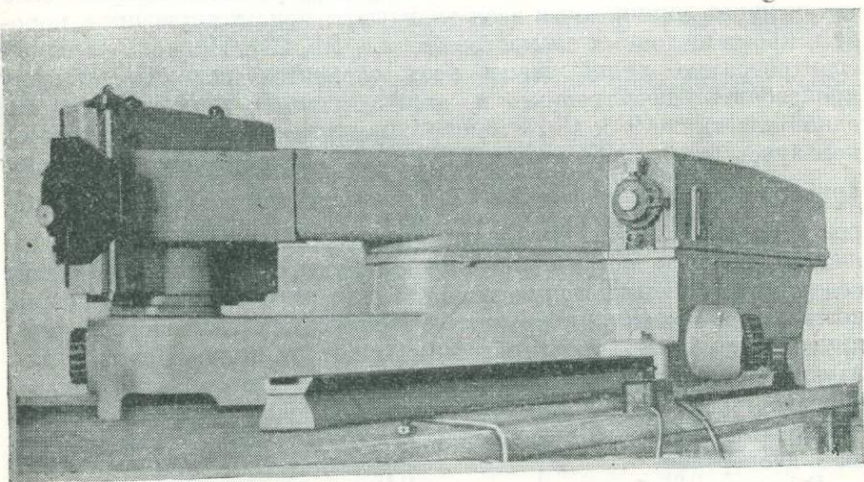
Оптическая схема спектрографа ИСП-22 представлена на фиг. 7, где 1 — источник света; 2 — щель; 3 — сферическое зеркало, служащее объективом коллиматора (оно имеет диаметр 40 мм и фокусное расстояние 600 мм); 4 — призма 60-градусная, составленная из двух 30-градусных призм левовращающего и правовращающего кварца (этим достигается компенсация вращения плоскости поляризации в кварце, в силу чего не наблюдается раздвоения линий); 5 — кварцевый двухлинзовый объектив камеры; 6 — кассета. Основание призмы равно 47 мм, высота 30 мм. Призма установлена в положении наименьшего отклонения для области 2573 Å. Объектив камеры состоит из двух линз диаметром 40 мм; фокусное расстояние для λ 2573 Å равно 830 мм, для 5893 Å — 921 мм. Угловая дисперсия призмы спектрографа ИСП-22 для рабочего диапазона (2000—6000 Å) равна 9°40'. Линейная дисперсия спектрографа ИСП-22 приводится в табл. 1.

Дисперсия спектрографа ИСП-22

Длина волны, \AA	Линейная дисперсия $\text{\AA}/\text{мм}$
2000	3,5
2500	9
3100	16
3600	25
4000	39
6000	110

Разрешающая сила в области 3000\AA равна 10 000, что позволяет разрешать линии, находящиеся на расстоянии $0,3 \text{\AA}$. Светосила в этой части 1:21.

Внешний вид спектрографа ИСП-28 представлен на фиг. 8. Корпус спектрографа 1, в котором сосредоточена оптическая часть, установлен на основание литой станины 2, к которой болтами



Фиг. 8. Внешний вид спектрографа ИСП-28.

прикрепляется рельс 3. На корпусе укреплена щель спектрографа 4 и кассета 5. Сверху корпуса имеется крышка 6 для доступа к призме и объективу камеры. Щель спектрографа симметрична, имеет отсчетный барабан с ценой деления $0,001 \text{ мм}$ (в ранних выпусках $0,01 \text{ мм}$). Перед щелью имеется защитная кварцевая пластинка, а за щелью — диафрагма для ослабления влияния рассеянного света. Щель закрывается крышкой с крестообразной маркой в круге для контроля положения источника света. На корпусе

смонтирована кассетная часть спектрографа. Кассета металлическая, размером 9×24 см. Ее можно поворачивать относительно оптической оси камерного объектива. С кассетной частью смонтирована миллиметровая шкала; освещение ее производится через специальное окошечко в корпусе спектрографа. На верхней части камеры имеется барабан с надписью, с одной стороны «шкала», с другой — «спектр». Поворотом барабана миллиметровая шкала устанавливается для впечатывания на фотопластинку или отводится в сторону при съемке спектра проб.

Спектрограф ИСП-28 имеет дополнительные приспособления для перемещения кассеты одновременно с двух сторон; в остальном он не отличается от ИСП-22.

Приступая к установке спектрографа, следует проверить резкость и четкость даваемых спектров, сравнить их с приложенной заводом-поставщиком спектрограммой (об юстировке спектрографа ИСП-22 дополнительно см. гл. XII).

Спектрограф ИСП-22 используется для качественного и количественного спектрального анализа различных типов осадочных пород, руд, минералов и т. п. С помощью этого спектрографа получается спектр в области $6000\text{--}2000$ Å, где расположены наиболее интенсивные линии почти всех элементов, присутствующих в породах, кроме щелочных элементов (K, Li, Rb, Cs). Наличие на одной спектрограмме линий почти всех элементов позволяет быстро производить качественные и количественные определения. На одной пластинке 9×18 см можно одновременно сфотографировать, пользуясь диафрагмой высотой в 1 мм, до 70 образцов. Дисперсия прибора в области короче 3000 Å достаточна для разрешения спектров всех типов пород. В области длиннее 3000 Å дисперсия снижается, и, когда встречаются породы, руды, минералы с большим содержанием элементов, имеющие сложные многолинейные спектры, возможны наложения и перекрытие линий одних элементов линиями других элементов, что необходимо иметь в виду. Поэтому для изучения спектров осадочных пород и других веществ целесообразно пользоваться этим спектрографом, если же установлено перекрытие линий, то следует переходить к спектрографам с большей дисперсией.

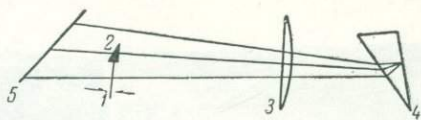
Во многих лабораториях имеется кварцевый спектрограф средней дисперсии К-24 отечественного производства или аналогичные приборы Цейсса и Хильгера. Дисперсия их такого же порядка, как и ИСП-22. Спектрограф К-24 имеет обычную оптическую схему, приведенную на фиг. 6.

3. Большой автоколлимационный спектрограф КС-55

Большой автоколлимационный спектрограф КС-55 предназначен для работы с образцами, имеющими сложные спектры, например, некоторыми рудами, золами нефтей, металлами со значительными

примесями редких элементов. Оптическая схема спектрографа КС-55 дана на фиг. 9. Она отличается от описанной обычной схемы спектрографа (фиг. 6) и называется автоколлимационной. Диспергирующей системой служит 30-градусная призма с зеркальной поверхностью. Лучи света, падающие на щель 1, направляются отражающей призмой 2 на линзу 3, служащую в этом случае объективом коллиматора.

Использование автоколлимационной схемы по сравнению с обычной схемой позволяет значительно уменьшить габариты прибора при той же дисперсии. Поэтому, когда желает получить большую дисперсию, применяют несколько призм или пользуются автоколлимационной схемой. Спектрограф КС-55 имеет сменную оптику; для видимой части стеклянную, для ультрафиолетовой кварцевую. Длина спектра (от 10 000 до 2000 Å) составляет 70 см и фотографируется в три приема на пластинках длиной 24 см соответствующим поворотом столика с призмами.



Фиг. 9. Оптическая схема автоколлимационного спектрографа.

1 — щель; 2 — отражательная призма; 3 — линза, 4 — призма; 5 — кассета.

Линейная дисперсия спектрографа КС-55 приводится в табл. 2.

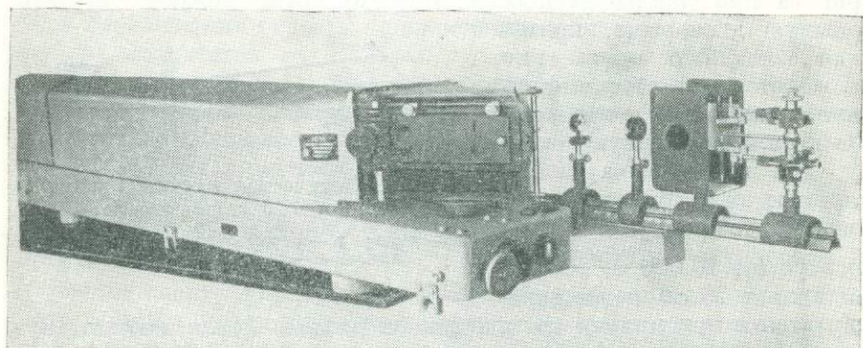
Таблица 2

Дисперсия спектрографа КС-55

Длина волн, Å	Линейная дисперсия, Å/мм	
	Кварцевая оптика	Стеклянная оптика
10000	—	85,0
9000	—	64,5
8000	—	46,5
7000	—	33,0
6000	34,0	21,5
5000	21,0	12,0
4000	11,0	5,9
3500	7,2	3,6
3000	4,6	—
2500	2,5	—
2000	1,2	—

Большой автоколлимационный спектрограф КС-55 позволяет получить спектр, по которому легко произвести расшифровку любого сложного вещества с большим числом спектральных линий. Ввиду большой дисперсии КС-55 при количественном анализе можно пользоваться более широкой щелью, чем на спектрографах

со средней дисперсией. Существенное значение имеет в этом приборе снижение фона, который не маскирует линий слабой интенсивности, что особенно важно при определении малой концентрации некоторых редких элементов в осадочных породах. Возможность пользоваться более широкой щелью повышает точность измерений почернений спектральных линий, способствуя этим снижению погрешностей при количественном анализе. Большой автоколлимационный спектрограф следует применять при анализе глин,



Фиг. 10. Внешний вид автоколлимационного спектрографа КС-55 со щелью и осветительными линзами.

золы нефтей и каменных углей, минералов и руд, содержащих элементы с многолинейными спектрами. Внешний вид спектрографа КС-55 приведен на фиг. 10.

В настоящее время выпускается вместо КС-55 несколько усовершенствованный автоколлимационный спектрограф СК-1.

4. Трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51

Для проведения спектроаналитических работ фотографическим методом в видимой области используются стеклянные спектрографы. Кроме спектрографа КС-55, который имеет стеклянную и кварцевую оптику, отечественной промышленностью выпускаются спектрографы со стеклянной оптикой по обычной оптической схеме.

Спектрограф ИСП-51 предназначен для спектрального эмиссионного анализа, абсорбционного анализа и спектров комбинационного рассеяния в видимой области.

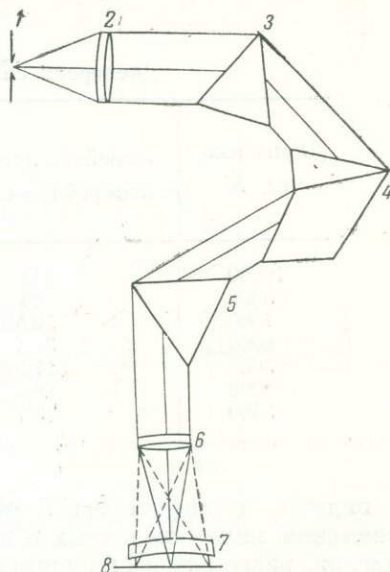
Оптическая схема спектрографа ИСП-51 представлена на фиг. 11. Здесь 1 — щель спектрографа с отсчетным барабанчиком (0,001 мм); 2 — объектив коллиматора с фокусным расстоянием $f_1 = 304$ мм; 3, 4, 5 — диспергирующая система, состоящая из трех призм с преломляющими углами 63 градуса (в том числе призма Аббе);

6, 7 — объектив камеры ($f_2 = 120$ мм или $f_2 = 270$ мм); 8 — кассета. В области от 3600 до 10 000 Å длина спектра с объективом 120 мм равна 46 мм, с объективом 270 мм — 106 мм. Линейная дисперсия спектрографа ИСП-51 с объективами камеры 120 и 270 мм приведена в табл. 3.

Камеры с фокусным расстоянием 120 и 270 мм могут быть заменены длиннофокусными камерами УФ-84 с $f_2 = 800$ мм и УФ-85 с $f_2 = 1300$ мм. При установке камеры УФ-84 заменяется также коллиматор спектрографа $f_1 = 304$ мм на коллиматор УФ-61 с $f_1 = 800$ мм. Длина спектра с УФ-84 и УФ-61 составляет 275 мм. Линейная дисперсия приведена в табл. 4.

Спектрограф ИСП-51 с объективом камеры УФ-85 и фокусным расстоянием 1300 мм действует по автоколлимационной схеме. Но вместо объектива коллиматора устанавливается плоское зеркало. Длина спектра при такой установке составляет 750 мм. Линейная дисперсия с камерой 1300 мм приведена в табл. 4.

Спектрограф ИСП-51 имеет 3 кассеты, рассчитанные на пластинки 6×9 см, 9×12 см и $6,6 \times 18$ см. Установка на различные участки спектра осуществляется вращением призм с помощью специального



Фиг. 11. Оптическая схема спектрографа ИСП-51.

Таблица 3

Дисперсия спектрографа ИСП-51

Длина волны, Å	Линейная дисперсия для камеры $f = 120$ мм, Å/мм	Линейная дисперсия для камеры с $f = 270$ мм, Å/мм
10000	770	342
8000	441	196
7000	336	149
6000	196	87
5000	105	47
4000	42	19
3600	24,5	11

приспособления. Внешний вид спектрографа ИСП-51 с камерой $f_2 = 270$ мм показан на фиг. 12.

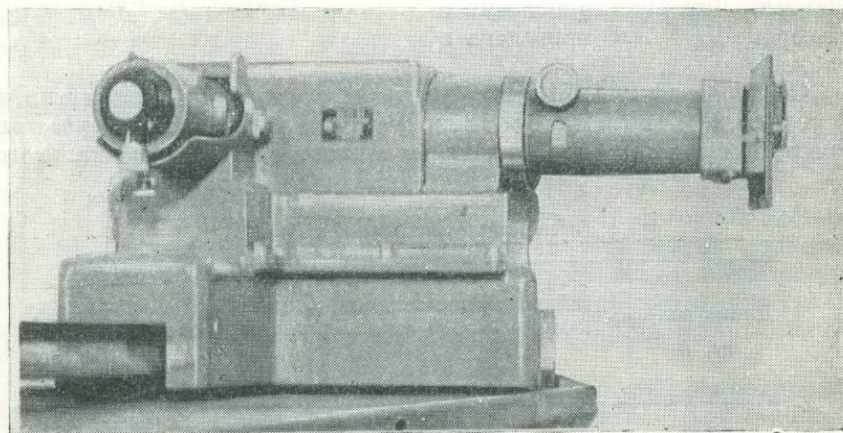
Стекло́нный спектрограф ИСП-51 может применяться для определения тех элементов, интенсивные линии которых расположены

Таблица 4

Дисперсия спектрографа ИСП-51

Длина вол- ны, Å	Линейная дисперсия с камерой $f_2 = 800$, Å/мм	Линейная дисперсия с камерой $f_2 = 1300$, Å/мм
10000	116	37
8000	66	21
7000	50,5	16
6000	30,4	9,3
5000	17,5	5
4000	6,3	2
3400	3,7	1

в видимой и инфракрасной областях спектра. В частности, все последние линии щелочных и щелочно-земельных элементов, кроме магния, расположены в видимой и инфракрасной областях спектра; их определение в осадочных породах, сухих остатках природных



Фиг. 12. Внешний вид спектрографа ИСП-51.

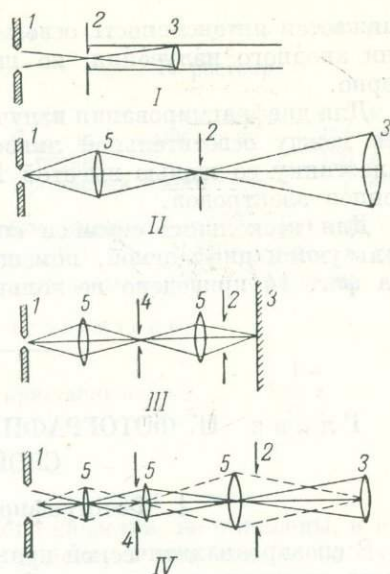
вод и других веществах можно производить на спектрографе ИСП-51. Одновременно на этом спектрографе определяются некоторые другие элементы (Sr, Ba, Ga, Jn, V, Mn, Cr, Zn, Pb, Ti) и редкие

земли. С камерой УФ-85 могут определяться изотопы ряда элементов.

Кроме описанных здесь спектрографов, для анализа пород, руд, почв и золь органических веществ применяются и другие типы спектральных аппаратов. Для качественного и полуколичественного анализа пород и минералов в видимой области могут применяться стилоскопы различных марок, позволяющие визуально наблюдать спектры [12].

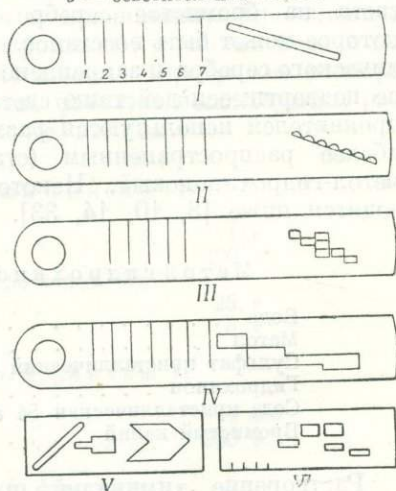
5. Освещение щели спектрографа

Освещение щели спектрографа обычно производится с помощью стеклянных и кварцевых линз, помещенных между источником света и щелью спектрографа. Линзы, укрепленные в держателях, устанавливаются на рельсе, сопряженном со спектрографом и источником света. Источник света устанавливается по оптической оси на некотором расстоянии от щели и с помощью осветительных линз освещает щель. Для освещения щели применяют одну или несколько линз (фиг. 13). При качественном анализе обычно используется одна сферическая линза, с помощью которой источник фокусируется на щель. При количественном анализе для равномерного освещения щели источник света с помощью однолинзовой или трехлинзовой системы фокусируют на призму или линзу коллиматора. На крышечке, закрывающей щель, получают размытое пятно диаметром до 3 см. В этом случае



Фиг. 13. Освещение щели спектрографа.

I — освещение щели без линзы; *II* — освещение щели при помощи сферической линзы; *III* — освещение щели с помощью двух линз с промежуточной диафрагмой; *IV* — освещение щели с помощью трех линз и промежуточной диафрагмы. 1 — источник света; 2 — щель спектрографа; 3 — линза коллиматора спектрографа; 4 — экран промежуточной диафрагмы; 5 — осветительные линзы.



Фиг. 14. Диафрагмы для ограничения по высоте щели и фотографирования нескольких спектров без передвижения кассеты.

снижается интенсивность освещения, а также влияние катодного или анодного излучения, но щель по высоте освещается равномерно.

Для диафрагмирования излучения от концов угольных электродов между осветительной линзой и щелью помещают диафрагму (пластинку со щелью высотой 1—3 мм), которая убирает свет от концов электродов.

Для нескольких снимков спектров без передвижения кассеты пользуются диафрагмой, помещаемой перед щелью спектрографа. На фиг. 14 приведено несколько видов таких диафрагм.

Г л а в а III. ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ПЛАСТИНКА И ЕЕ СВОЙСТВА

1. Фотографирование спектров

В спектроаналитической практике фотографический способ изучения спектров является наиболее универсальным. Этим способом можно одновременно зафиксировать большое число спектральных линий и производить определение длин волн и интенсивностей спектральных линий на спектрограмме. Объективным документом спектра является спектрограмма.

Образование изображения на фотопластинке основано на светочувствительности растворенного в желатине бромистого серебра, нанесенного в виде эмульсии на стекло или пленку. От воздействия света на бромистое серебро образуется скрытое изображение, которое может быть восстановлено с помощью проявителя до металлического серебра и закреплено фиксажем. Серебро же из эмульсий, не подвергшееся действию света, удаляется фиксажем. В качестве проявителей используются различные органические вещества. Наиболее распространенным (стандартным) проявителем является метол-гидрохиноновый. Некоторые рецепты этого проявителя приводятся ниже [8, 10, 14, 33].

Метол-гидрохиноновый проявитель:

Вода	1 л
Метол	1 г
Сульфит кристаллический 52 г или безводный	26 г
Гидрохинон	5 г
Сода кристаллическая 54 г или безводная	22 г
Бромистый калий	1 г

Растворение химикалий производится в последовательности, указанной в вышеприведенном рецепте. При температуре 20° С продолжительность проявления диапозитивных пластинок длится около 2 мин.

Метол-гидрохиноновый проявитель из двух растворов:

I раствор	II раствор
Вода	Вода
Метол	Сода кристаллическая
Сульфит кристаллический	поташ
Гидрохинон	Бромистый калий
1 л 2,3 г 110 г 11,5 г	1 л 114 г или 120 г 7 г

Оба раствора перед проявлением смешиваются в равных частях. При температуре проявления 20° С продолжительность проявления 3—4 мин. Бромистый калий замедляет проявление.

Экспрессный проявитель:

Вода	1 л
Сульфит безводный 60 г или кристаллический	120 г
Гидрохинон	30 г
Каустическая сода	20 г

При температуре 20° С время проявления 1 мин.

Химикаты должны быть хорошего качества, не окислены, в противном случае проявитель плохо действует или совсем не будет действовать. Химикаты хранят в герметически закрытых стеклянных банках. Готовые растворы также должны храниться в хорошо закрытых сосудах в темном помещении.

Помещая фотопластинку в проявитель, необходимо следить, чтобы проявитель не застаивался на поверхности пластинки. Для этого во время проявления надо слегка покачивать кювету. Нормально экспонированная пластинка начинает давать изображение через 20—40 сек., проявление заканчивается через 2—6 мин. (в зависимости от сорта пластинок и проявителя). Проявленную пластинку вынимают из раствора, промывают в чистой воде и погружают в фиксаж для удаления бромистого серебра, не подвергшегося воздействию света. В качестве фиксажа используются различные рецепты; приводим некоторые из них.

Гипосульфитный фиксаж I:

Вода	1 л
Гипосульфит	400 г
Сульфит кристаллический 50 г или безводный	25 г
Уксусная кислота	8 г

Гипосульфитный фиксаж II:

Вода	1 л
Гипосульфит	350 г

Экспрессный фиксаж:

Вода	1 л
Гипосульфит	300 г
Хлористый аммоний	60—100 г

Добавление кислых веществ в фиксаж (сульфит, уксусная кислота и др.) предохраняет раствор от разложения и способствует закреплению эмульсии. Процесс фиксирования длится 5—10 мин. Фиксирование считается законченным, когда пластинка делается прозрачной. Отфиксированная пластинка хорошо промывается в проточной воде и сушится. На плохо промытых пластинках через некоторое время могут появляться желтые пятна.

Проявление и фиксирование ведется обычно при красном свете, но панхроматические пластинки и инфрапанхром проявляются в темноте. Проявленные пластинки хранятся в сухом помещении [12].

2. Свойства фотопластинок

Основными свойствами фотографических эмульсий являются: чувствительность, контрастность и область изменений экспозиции или «широта» эмульсии. Эти свойства для различных эмульсий изменяются в широких пределах. Чувствительность и контрастность указываются на упаковке. Они могут быть установлены из характеристической кривой эмульсии, которая дает зависимость между экспозицией и почернением или оптической плотностью проявленного изображения. Почернение эмульсии можно найти, если измерить поток света (от лампы накаливания), прошедший через прозрачное место проявленной пластинки и подвергшееся затемнению (почернение спектральной линии на пластинке), которое будет выражаться следующим уравнением

$$S = \lg \frac{i_0}{i}, \quad (4)$$

где i_0 — интенсивность света, прошедшего через прозрачное место проявленной пластинки, и i — через подвергшееся почернению. Интенсивность i_0 и i измеряется с помощью специальных приборов — микрофотометров, о которых будет сказано ниже.

Зависимость почернения фотографической эмульсии от количества освещения или интенсивности излучения является весьма сложной функцией, поэтому ее удобнее изображать графически в виде характеристической кривой. Для построения характеристической кривой по оси абсцисс откладывают десятичные логарифмы интенсивности ($\lg I$), заданные при фотографировании, по оси ординат — измеренные величины почернений S ; точки пересечения на плоскости соединяют кривой $ABCD$ (фиг. 15). Из рисунка видно, что кривая состоит из трех частей, различающихся между собой по углу наклона к оси абсцисс. Отрезок AB характеризует область недодержек, для которых почернение медленно возрастает. Отрезок BC характеристической кривой идет прямолинейно, показывая, что плотность линейно возрастает с экспозицией; он характеризует область нормальных почернений или нормальных экспозиций. Отрезок CD характеризует область передержек. Точка пересечения прямолинейной части характеристической кривой BC

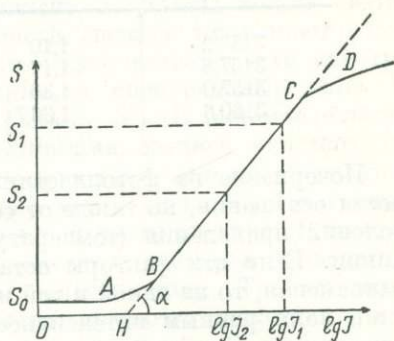
с осью абсцисс характеризует инерцию фотографической пластинки; логарифм ее равен OH . Вуаль пластинки — OS_0 . Для области BC имеется простая математическая зависимость между почернением S и интенсивностью $\lg I$, выраженная уравнением

$$S = \gamma \lg I - \gamma J, \quad (5)$$

где γ — коэффициент контрастности пластинки ($\gamma = \operatorname{tg} \alpha$), I — инерция пластинки. Если $\gamma = 1$, то плотность почернения увеличивается прямо пропорционально экспозиции.

В количественном спектральном анализе используется главным образом прямолинейный участок характеристической кривой, т. к. для него имеется прямая связь между логарифмом интенсивности, с которой связана концентрация элемента примеси, и почернением линии. Однако в отдельных случаях используется и область недодержек, когда приходится иметь дело с малыми концентрациями элементов.

Для построения характеристической кривой имеется несколько способов. Они сводятся к получению на пластинке ряда марок почернения от одного и того же источника, интенсивность которого ослабляется в известном отношении или изменяется время экспозиции. В практике спектроаналитических работ для этих целей наиболее часто используется ступенчатый ослабитель. Ступенчатый ослабитель представляет тонкую кварцевую или стеклянную пластинку с нанесенными на нее слоями (ступеньками) распыленного металла с различной плотностью. Ослабители имеют различное число ступенек (от 3 до 9). Нижняя и верхняя ступеньки прозрачные и служат для контроля равномерности освещения щели по высоте, остальные имеют различную плотность. Ослабитель предварительно градуируют, плотности указываются в паспорте. При фотографировании ослабитель помещают перед щелью спектрографа, которая должна быть равномерно освещена по высоте. Зная логарифмы пропускания света и измерив почернение ступенек, строят характеристическую кривую пластинки описанным выше способом. При отсутствии ступенчатого ослабителя построение характеристической кривой можно произвести по спектральным линиям элемента, интенсивности которых заранее известны. В качестве такого элемента используется железо, спектр которого богат линиями различной интенсивности. Используемые линии для этой цели должны быть расположены на близком расстоянии, так как коэффициент контрастности не является величиной посто-



Фиг. 15. Характеристическая кривая эмульсии пластинки.

янной для всего спектра, а зависит от спектральной чувствительности эмульсии. Ниже приводится список линий железа (табл. 5), используемых для построения характеристической кривой [1,167].

Таблица 5

Список линий железа и логарифмов интенсивности

А°	lgI	А°	lgI
3153,2	1,10	3205,3	1,60
3157,8	1,17	3200,4	1,68
3157,0	1,30	3225,0	2,05
3160,6	1,36	3225,7	2,16

Почернение на фотопластинке зависит не только от интенсивности освещения, но также от сорта эмульсии, состава проявителя, условий проявления (температуры) и длины волны спектральной линии. Если эти факторы остаются постоянными и освещенность одинаковая, то на одной и той же пластинке в некотором интервале длин волн равным интенсивностям будут соответствовать равные почернения. Это свойство пластинок используется в спектральном анализе для установления связи между почернением и интенсивностью. Чтобы определить интенсивность линий, необходимо, измерив их почернение по характеристической кривой, найти логарифмы интенсивности (или отношение интенсивности двух спектральных линий) $\lg I$ или $\lg \frac{I_1}{I_2}$ (фиг. 15).

Под «широтой» эмульсии или полезной областью экспозиции понимают отношение наибольшей экспозиции к наименьшей, при которых получаются удовлетворительные снимки.

Для фотометрических целей весьма существенное значение имеет коэффициент контрастности γ . Его величиной характеризуется наклон характеристической кривой в области нормальных почернений. Малочувствительные пластинки имеют большую контрастность, чем высокочувствительные. В количественном спектральном анализе желательна применение контрастных пластинок. На этих пластинках малым изменениям интенсивности будут соответствовать большие изменения почернения по сравнению с неконтрастными пластинками. Широта неконтрастных пластинок больше, чем контрастных. Во многих случаях желательно увеличение широты и контрастности, но эти величины являются взаимноисключающими факторами, поэтому в некоторых случаях приходится делать выбор между этими свойствами фотопластинок. Контрастными пластинками следует пользоваться для количественного анализа, неконтрастными — для качественного анализа.

Численно коэффициент контрастности колеблется (в зависимости от свойств эмульсии) от 0,6 до 2,5 [10, 125]. Коэффициент контрастности изменяется с длиной волн света, падающего на пла-

стинку, поэтому широта и контрастность зависят и от области спектра. Коэффициент контрастности в области 3200—2500 Å обладает наибольшим постоянством. В видимой области γ возрастает. На величину γ также влияет состав проявителя, его концентрация, температура и время проявления; с возрастанием этих факторов γ увеличивается. Повышение контрастности пластинки и уменьшение ее вуали можно регулировать прибавлением к проявителю бромистого калия.

Чувствительность пластинок зависит от длины волны света. В зависимости от исследуемой области спектра применяют соответствующий сорт пластинок. В ультрафиолетовой части спектра применяют диапозитивные пластинки и спектральные типа I, чувствительностью 0,5—0,7 ГОСТ (XD 2—5°). В видимой области спектра следует пользоваться пластинками средней чувствительности: спектральными типа II, изоорто (для зеленой и желтой части спектра), изопанхром (красной части спектра). Пластинки орто- и панхром имеют провал в зеленой части спектра. В инфракрасной и короткой ультрафиолетовой части спектров пользуются специально сенсibilизированными пластинками. Такими пластинками для инфракрасной области являются пластинки инфрахром, для ультрафиолетовой короче 2300 Å — спектральные типа III или обычные диапозитивные, покрытые тонким слоем флуоресцирующих веществ, например машинным маслом. Перед проявлением пластинок покрывающее их масло должно быть предварительно удалено эфиром или ацетоном. Пластинки, чувствительные в красной области спектра, проявляются в темноте.

Глава IV. ПРИБОРЫ ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ СПЕКТРОВ, ИЗМЕРЕНИЯ ДЛИН ВОЛН И ПОЧЕРНЕНИЙ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

В практике спектроскопических работ необходимо производить определение длин волн спектральных линий и измерение их почернений. Для этих целей применяются вспомогательные приборы. В данной главе кратко рассматриваются самые необходимые приборы, применяемые при фотографических методах работы [9, 12, 43].

1. Приборы для определения длин волн

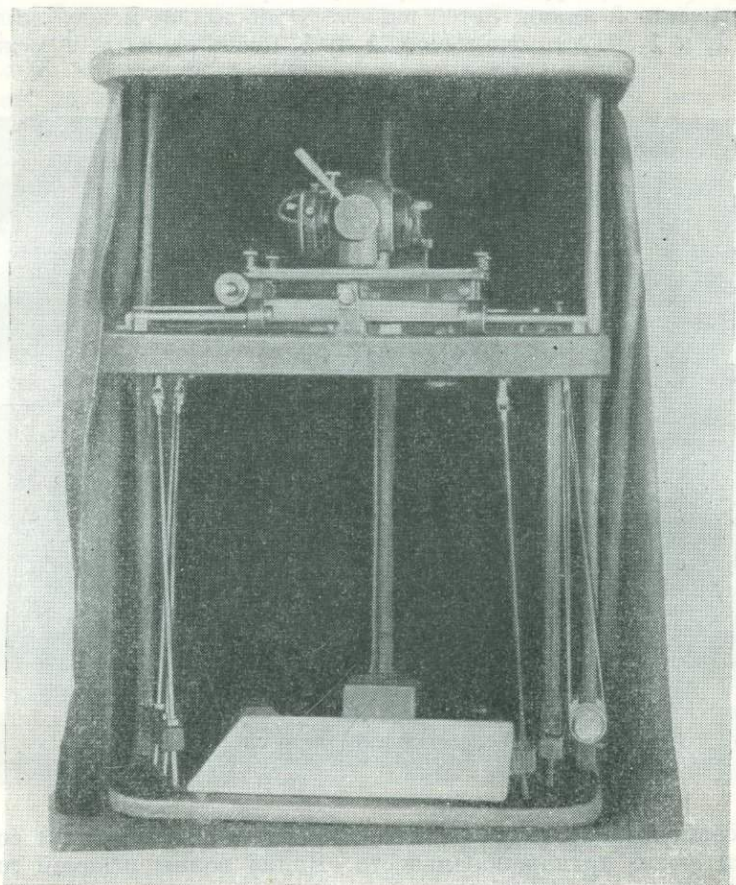
Спектры одних элементов состоят из небольшого числа линий, других — из многих десятков и сотен линий. В настоящее время идентифицировано более 100 000 линий по соответствующим элементам. Спектры элементов, присутствующих в осадочных породах, содержат большое число линий. Чтобы найти нужные линии того или другого элемента в спектре, необходимо знать длины их

волн. Линия элемента может быть найдена по таблицам спектральных линий [4, 8, 17]. Для нахождения линии в спектре необходимо определить ее положение. Определение многих интенсивных линий различных элементов можно произвести визуальным просмотром спектрограммы с помощью лупы или спектропроектора, но в некоторых случаях необходимо производить измерения длин волн. Измерение длин волн производится на измерительных микроскопах или компараторах. Первичным стандартом длин волн принято считать длину волны красной линии кадмия в единицах международного метра; она равна 6438, 4696 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см}$). Вторичными стандартами длин волн являются некоторые линии спектров железа, неона и криптона. В практике спектрального анализа для определения длин волн наиболее часто используются линии железа. Для расшифровки спектров сложных веществ их фотографируют рядом со спектром железа, и по относительному положению к спектру железа определяют длины волн других элементов визуально или измерениями.

В большинстве случаев определение длины волны искомой линии можно произвести по положению ее относительно близлежащих линий железа, рассматривая спектры с помощью лупы. Для этой цели применяются лупы 10—20-кратного увеличения. Фотопластинка помещается на специальный столик, позволяющий освещать ее снизу, и рассматривается с помощью лупы. К спектрограммам, выпускаемым отечественной промышленностью (ИСП-22, КС-55, ИСП-51 и др.), прилагается специальная лупа для рассматривания спектрограмм. С помощью лупы легко находятся нужные участки спектра и длины волн многих линий, особенно характерных по расположению или интенсивности. Более удобно, чем через лупу, рассматривать спектры на экране. Для этих целей имеются специальные приборы — спектропроекторы. С помощью спектропроектора часть спектрограммы проектируется в увеличенном размере на белый экран. Это позволяет наблюдать спектр в увеличенном размере. Нашей промышленностью выпускаются два типа спектропроекторов: ПС-18, позволяющий рассматривать одну спектрограмму, и ДСП-1 (фиг. 16) для сопоставления и одновременного рассматривания спектров, сфотографированных на двух пластинках. Спектры на экранах получаются увеличенными в 20 раз, их могут наблюдать одновременно несколько человек. Для измерения расстояния между линиями спектра на столике экрана имеется миллиметровая линейка. Спектропроекторы используются для проведения качественного и полуколичественного анализов.

Рассмотренные выше приборы позволяют производить ориентировочное определение длин волн линий по их положению относительно спектра железа. В практике работ часто возникают сомнения в правильности такой идентификации линий, например, когда около линии малой интенсивности близко расположены ли-

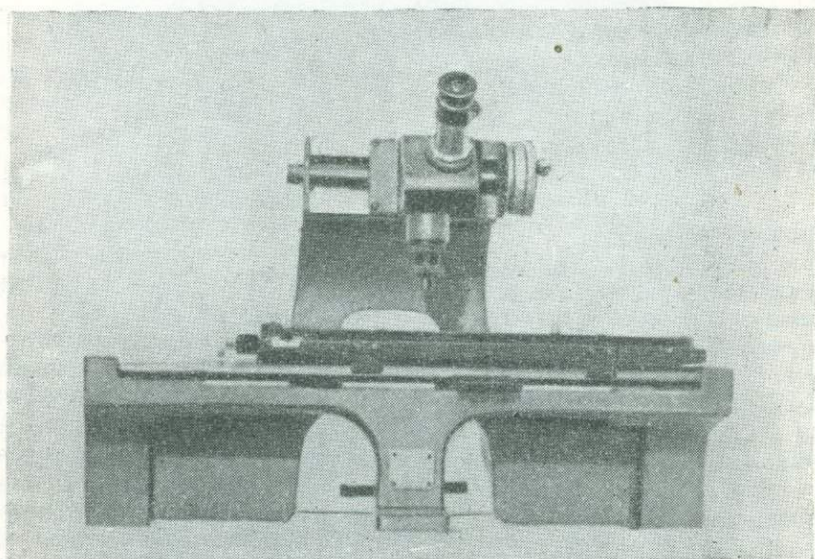
нии других неизвестных элементов. В этом случае производится определение длины волны измерением на измерительном микроскопе или компараторе. Нашей промышленностью выпускаются измерительный микроскоп МИР-12 и компаратор ИЗА, которые позволяют производить измерения расстояний между линиями



Фиг. 16. Спектропроектор ДСП-1.

с точностью до $0,005$ мм. На фиг. 17 изображен измерительный микроскоп МИР-12 (см. также гл. XII). Определение длин волн неизвестной линии спектра сводится к нескольким операциям. Сначала на спектрографе на фотопластинку через диафрагму, помещаемую перед щелью, фотографируют спектр вещества, в котором необходимо определить длину волны неизвестной линии. Выше и ниже фотографируют спектры железа через эту же диа-

фрагму. После этого находят в спектре положение линии, длину волны которой нужно определить, и две ближайших от нее линии железа, расположенные слева и справа. Линии железа служат реперами, длины волн их устанавливают заранее по атласу и таблицам [4, 5, 6]. Одна из линий железа должна иметь большую длину волны λ_1 , другая меньшую λ_2 по сравнению с длиной волны λ_x неизвестной линии. Затем измеряют расстояние между линиями λ_1 и λ_2 и λ_x . Пусть оно между λ_1 и λ_2 будет равно n , а между λ



Фиг. 17. Измерительный микроскоп МИР-12.

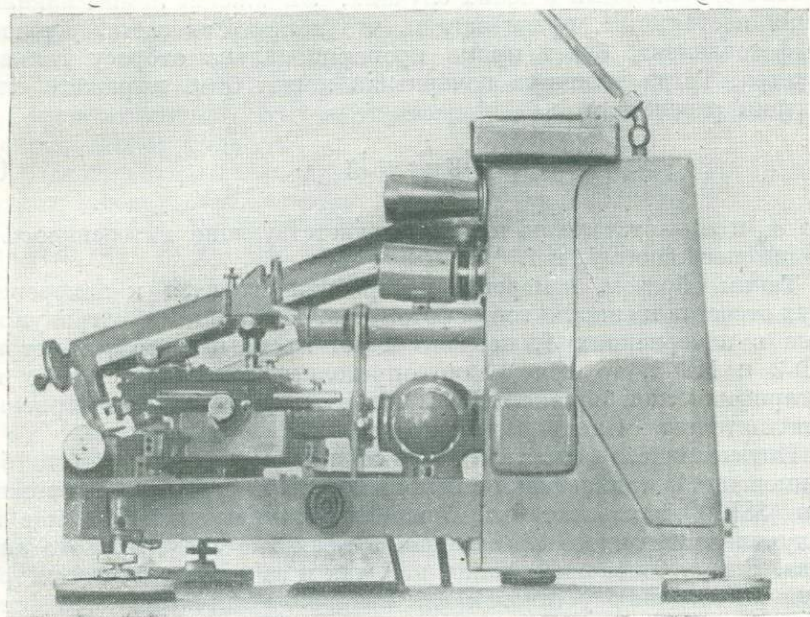
и λ_x составляет n_x . Считаем, что для небольших расстояний сохраняется закон пропорциональности. Длина волны искомой линии определяется по формуле.

$$\lambda_x = \lambda_1 - (\lambda_1 - \lambda_2) \frac{n_x}{n}. \quad (6)$$

Пользуясь этой формулой, с помощью измерительного микроскопа по спектрограмме, сфотографированной на спектрографе средней дисперсии, можно произвести определение длины волны в ультрафиолетовой области с точностью до 0,01 Å. Определив длину волны по таблицам спектральных линий, легко установить, какому элементу она принадлежит.

2. Измерение почернений спектральных линий

Для количественного определения элементов с помощью фотографической пластинки необходимо производить определение почернений или плотностей спектральных линий. Эти измерения, как уже было сказано, производятся на специальных приборах — микрофотометрах. Микрофотометр представляет собою прибор для измерения излучения светового потока. Прибор состоит из осветительной лампы, оптической системы, фокусирующего источника



Фиг. 18. Внешний вид микрофотометра МФ-4.

света на измеряемый объект и экран, за которым помещается приемник световой энергии (обычно селеновый фотоэлемент), гальванометра, отсчетной шкалы и каретки с приспособлениями для укладки фотопластинки и ее перемещения. Питание лампы производится от источника постоянного напряжения.

Отечественной промышленностью выпускаются следующие типы микрофотометров: МФ-1 (более ранний выпуск), нерегистрирующий микрофотометр МФ-2 и регистрирующий микрофотометр МФ-4. Внешний вид МФ-4 изображен на фиг. 18. Свет, проходящий через фотопластинку, попадает на селеновый фотоэлемент, который

преобразует световую энергию в электрическую и фиксируется гальванометром. Отсчет ведется по шкале. Микрофотометры МФ-2 и МФ-4 имеют по три шкалы: линейную, с делениями от 0 до 1000, логарифмическую — от 0 до ∞ и шкалу преобразованных почернений от $-\infty$ до $+\infty$ [9]. Описание схемы и устройства микрофотометров и их юстировки приводится в специальном руководстве, прилагаемом к приборам заводом-изготовителем.

Определение почернений спектральной линии по линейной шкале сводится к отсчету двух измерений: первого, когда свет проходит через прозрачную часть пластинки i_0 , и второго — через спектральную линию i . Считая потери света в оптической системе одинаковыми в обоих случаях, напряжение лампы накаливания постоянным, предполагаем, что количество света, упавшее на фотозлемент, будет прямо пропорционально отбросу гальванометра. Тогда величина почернения может быть выражена следующим равенством

$$S = \lg \frac{i_0}{i} = \lg \frac{a_0}{a}, \quad (7)$$

где a_0 и a — отсчеты по шкале, соответствующие интенсивностям прошедшего света i_0 и i .

Таким образом, измерение почернения сводится к измерению двух отсчетов по шкале микрофотометра. Если шкала отградуирована в почернениях S , как это имеет место в микрофотометрах МФ-2 и МФ-4, то почернение определяется непосредственно по логарифмической шкале. На микрофотометре МФ-4 почернения дополнительно можно регистрировать на фотопластинке.

Интенсивности спектральных линий могут измеряться без применения фотопластинки с помощью фотоэлектрических приемников [38]. Однако этот способ измерения интенсивностей еще не получил достаточного применения в практике спектрального анализа. В настоящее время как у нас, так и за границей ведутся работы по созданию установок для измерения интенсивностей фотоэлектрическими методами. Несомненно, что в ближайшие годы эти методы найдут применение, особенно в тех исследованиях, где требуется производить определение небольшого числа элементов. Развитие фотоэлектрических методов потребует использования спектральных приборов с большой дисперсией, чтобы избежать наложения линий, расположенных поблизости от измеряемой линии. Сейчас фотоэлектрические методы применяются для определения небольшого числа элементов. Выделение соответствующих линий производится с помощью монохроматоров или фильтров. Проведенные опыты по применению фотоэлектрических методов показывают, что, пользуясь ими, можно получать очень быстро количественные данные с достаточной точностью [13, 125].

1. Общие сведения

Основой качественного спектрального анализа является свойство каждого химического элемента при возбуждении излучать характерный линейный спектр, по которому можно судить, присутствует или отсутствует данный элемент в анализируемом веществе.

По сравнению с другими аналитическими методами спектральный анализ является наиболее простым, быстрым и чувствительным методом. С его помощью могут легко определяться многие элементы, присутствующие в веществе в количестве до 0,01—0,001% и меньше. Метод спектрального анализа, как правило, не требует разделения анализируемого материала. В навеске в несколько миллиграммов можно при одной операции фотографическим способом определять многие элементы.

Качественным спектральным анализом в породах, минералах, рудах и водах определяются следующие элементы: Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U и редкие земли. Кроме этих элементов, возможно также определение F, Cl, Br, S, Se, I, но методика их анализа менее разработана.

Проведение качественного спектрального анализа сводится к нескольким операциям: 1) сжиганию небольшого количества анализируемого вещества (несколько миллиграммов); 2) визуальному наблюдению или фотографированию спектра; 3) нахождению характерных линий соответствующих элементов в спектре. Принадлежность линий к определенным элементам устанавливается по длине волны. Для того чтобы установить, присутствует ли данный элемент в анализируемой пробе, достаточно установить с полной уверенностью наличие одной-двух аналитических линий в спектре. Спектрограмма данного вещества может быть использована как для определения отдельного какого-либо искомого элемента, так и всех других элементов.

2. Аналитические линии

В спектре каждого элемента имеются линии различной интенсивности. В результате многочисленных исследований в настоящее время для отдельных элементов установлен ряд линий, которые называются аналитическими или «последними» линиями, так как с уменьшением концентрации данного элемента они исчезают последними. Концентрация, при которой исчезают «последние» линии, для каждого элемента различна. Большинство элементов можно обнаружить при концентрации 0,01—0,001%, но иногда (см. VI приложение) при концентрациях меньше 0,001%. «Послед-

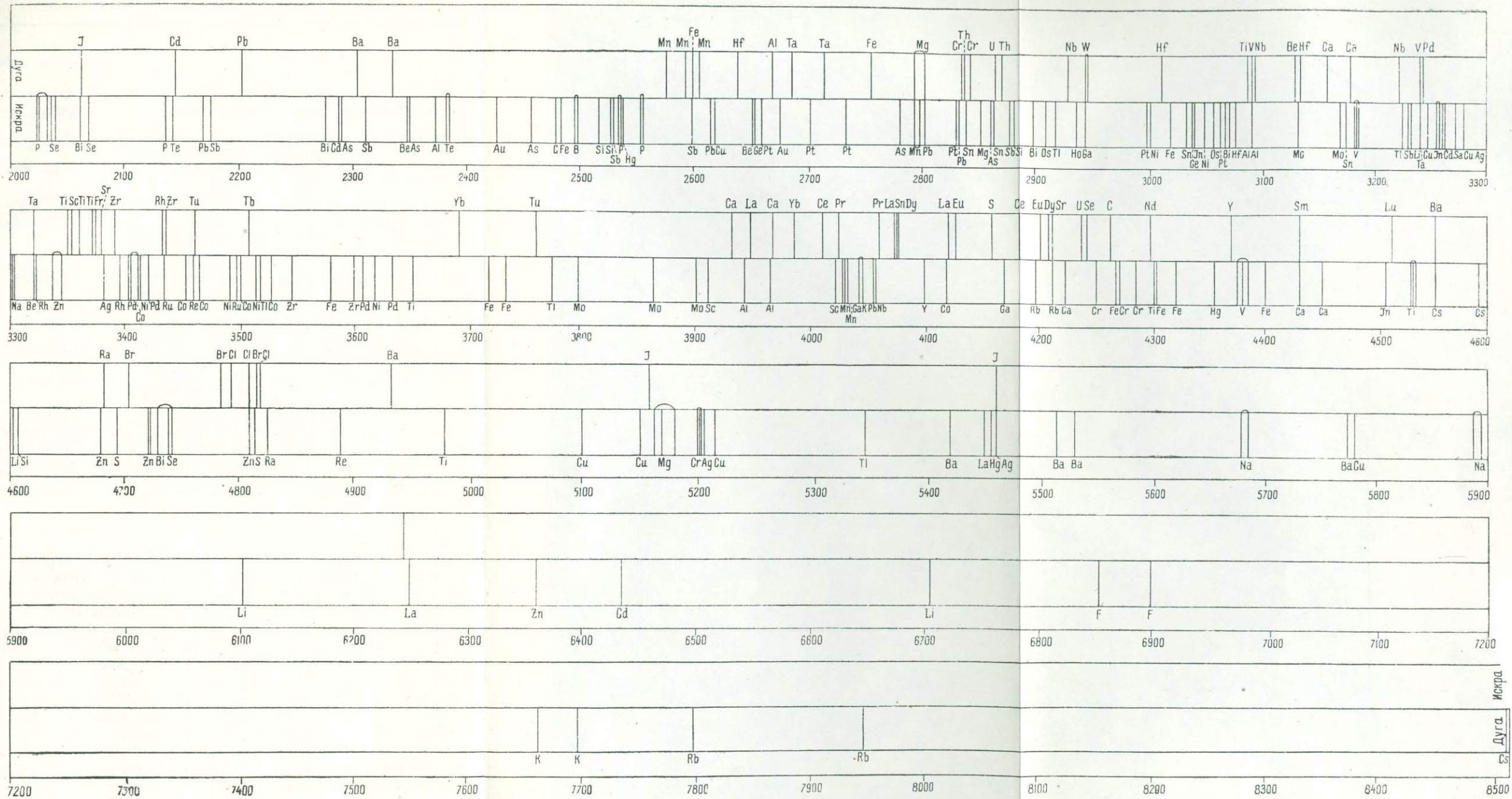
ние» линии, как правило, имеют невысокий потенциал возбуждения. Они принадлежат к нейтральным или однократно ионизированным атомам. Поэтому большинство «последних» линий является дугowymi линиями. Число этих линий для каждого элемента колеблется от 1 до 5. В I приложении приводится список аналитических линий. При анализе малых концентраций пользуются в первую очередь самыми интенсивными линиями. В случае невозможности использовать ту или иную аналитическую линию, например, из-за перекрытия ее линиями других элементов, присутствующих в анализируемой пробе, пользуются менее интенсивными линиями, взятыми из таблиц спектральных линий [4, 17].

Аналитические линии, как видно из I приложения и диаграммы (фиг. 19), расположены во всей области оптического спектра — от 2000 до 10 000 Å, поэтому в практике спектрального анализа приходится пользоваться различными спектрографами (кварцевыми и стеклянными) и различными фотопластинками. Большинство аналитических линий элементов лежит в ультрафиолетовой области, фиксируемой кварцевыми спектрографами. Этим и объясняется применение в практике спектрального анализа, главным образом, кварцевых спектрографов.

3. Спектр железа и расшифровка спектров элементов

Спектроскописту приходится иметь дело с различными элементами. Чтобы ориентироваться в спектрах различных веществ и быстро находить отдельные линии и определять длины их волн, применяются вспомогательные методы. Одним из таких методов является метод сопоставления спектра анализируемой пробы со спектром железа, линии которого служат реперами. Спектр железа имеет большое число линий, расположенных почти во всей области оптического спектра. Все линии спектра железа измерены с большой точностью [8].

Для успешного проведения качественного анализа необходимо изучить спектр железа, сфотографированный на спектрографе. Спектр дуги постоянного или переменного тока между железными электродами фотографируют на пластинку при ширине щели 0,005 мм. Полученную спектрограмму расшифровывают и на эмульсии подписывают длины волн наиболее характерных групп линий, пользуясь атласом спектральных линий железа и таблицами [8]. Чтобы облегчить расшифровку спектра железа, следует дополнительно сфотографировать рядом со спектром железа через диафрагму спектры элементов с небольшим числом линий, длины волн которых служат для ориентировки (Na, Mg, Ca, Al, Si, Pb и др.). В табл. 6 приведены длины волн некоторых характерных групп и линий железа в ультрафиолетовой и видимой части спектра, по которым в дальнейшем легко ориентироваться. Может оказаться, что длины волн некоторых линий не удастся определить по атласу и таблицам, в этом случае следует произвести их измерение с по-



Фиг. 19. Распределение аналитических «последних» линий элементов по спектру 2000—8500 Å.

Характерные группы линий в спектре железа

Область спектра, Å	Примечание
2158,5—2160,0	Группа из шести близко расположенных линий
2259,3—2260,9	Группа из семи близко расположенных линий; влево—интенсивная линия 2258,5
2284—2285	Группа из пяти близко расположенных линий, слева и справа от которых лежат по две линии
2343,4	Группа из трех линий
2404,4—2413,31	Две группы по три линии
2486,0—2487,4	Характерная группа из пяти слабых линий, расположенных на равном расстоянии друг от друга
2598,4—2599,6	Две интенсивные линии
2631,05	Интенсивная линия; вправо лежат слабые линии, влево сильные
2719,0—2720,90	Две сильные линии
2866,5—2869,5	Группа из четырех слабых линий, расположенных на равном расстоянии друг от друга
3099,90—3100,07	Группа из четырех линий, сливающихся в одну сильную линию
3305,98—3307,24	Группа из трех линий, сливающихся в одну интенсивную линию
3366,8—3384,0	Два тройничка средней интенсивности
4045,8—4071,8	Три интенсивные линии
4383,5/4404,7—4415,1	Три интенсивные линии
4528,6—4531,2	Две интенсивные линии
4871,7—4891,5—	Характерная группа из четырех линий
4920,5—4957,6	
6393,6—6430,9	Группа из пяти равно отстоящих линий

мощью измерительного микроскопа. Определение длины волны неизвестной линии производится описанным ранее способом.

Кроме линий железа, для расшифровки спектра анализируемой пробы, часто пользуются вспомогательными спектрами чистых элементов. Спектр элемента фотографируют рядом со спектром анализируемой пробы через диафрагму без передвижения кассеты. По совпадению линий устанавливают, какие линии данного элемента содержатся в анализируемой пробе. Таким образом линии основного элемента легко исключить, что значительно облегчает нахождение остальных элементов примеси.

Вспомогательные спектры могут быть приготовлены заранее. Для этого на том же спектрографе фотографируют спектры чистых элементов рядом со спектром железа. В дальнейшем эти спектры сопоставляются со спектром железа другой спектрограммы и рассматриваются с помощью лупы или спектропроектора.

4. Атласы и таблицы спектральных линий

В последние годы для расшифровки спектров и быстрого отождествления спектральных линий в качественном спектральном анализе получили широкое применение атласы спектральных линий. Атласы спектральных линий обычно представляют собой сфотографированный спектр железа, по отношению к которому нанесено положение спектральных линий различных элементов. Они состоят из ряда планшетов с отдельными участками спектра. Атласы позволяют легко находить положение линий элементов относительно спектра железа. Особенно удобны атласы, спектры которых получены с того же спектрографа и, следовательно, с той же дисперсией, что и спектры на фотопластинке. В атласе «последние» линии элементов выделяются особыми обозначениями, например, высотой линии на планшете, нанесением крупным шрифтом обозначения элемента и т. д. Все линии элементов, нанесенные на планшет, снабжены соответствующей им длиной волны. Линии железа наносятся рядом со шкалой длин волн, разделенной на ряд интервалов через 50—100 Å.

В нашей стране получили применение атласы спектральных линий А. К. Русанова [10], С. К. Калинина, А. И. Явнель, А. Н. Алексеевой и Л. Э. Неймарка [6] и Л. Н. Индиченко [5].

В атласе А. К. Русанова для области спектра 2500—3500 Å приведены линии 64 элементов. Для элементов Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Zn, As, Sc, Sr, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Au, Hg, Pb, Bi нанесены все линии, которые появляются в угольной дуге постоянного тока при сжигании навески 20 мг, для Ga, Ge, In, Tl, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, W и некоторых других элементов — только наиболее интенсивные линии. Весь спектр расположен на 14 планшетах.

Атлас С. К. Калинина и др. составлен для области спектра 2050—6900 Å. Этот атлас изготовлен для кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-22 с увеличением, равным увеличению, получаемому на экране спектропроектора ПС-18. На атласе точно воспроизводятся размеры и вид спектров, получаемых на этих приборах. Атлас позволяет быстро ориентироваться в спектрах различных веществ, сфотографированных на спектрографе ИСП-22. Рядом со спектром железа нанесены «последние» и другие интенсивные линии 60 элементов, всего 1175 линий. Приведенные в атласе линии сведены в таблицу, прилагаемую отдельно к атласу, с указанием их интенсивности в дуге и искре (по Гаррисону) и в дуге переменного тока по десятибалльной шкале. Авторы приводят целый ряд новых чувствительных линий, которые отсутствуют в других атласах.

Атлас Л. Н. Индиченко составлен для области спектра 2330—5400 Å для 64 элементов. Рядом со спектром железа нанесены линии элементов, как и в атласе А. К. Русанова. К атласу приложены таблицы мешающих линий. Наличие таких таблиц позволяет

устанавливать, какие элементы могут мешать определению. Для щелочных металлов, лежащих в инфракрасной области спектра 6400—8700 Å, спектральные линии приведены на фотографиях, приложенных к статье С. А. Боровика и Т. Ф. Боровик-Романовой [25].

Нами к данному руководству прилагается атлас спектральных линий для области спектра 2330—3480 Å. Точное положение аналитических линий в этом атласе воспроизведено на спектрографе ИСП-22. Увеличение линий на атласе соответствует увеличению, которое дает спектропроектор ПС-18. Подробное описание атласа дается в главе XII.

Таким образом, для всего оптического спектра, используемого в спектроаналитической практике, у нас имеются атласы, по которым легко ориентироваться в спектре различных веществ.

Для расшифровки спектров и выяснения возможных наложений спектральных линий одних элементов на другие необходимо пользоваться таблицами спектральных линий. Наиболее полными таблицами спектральных линий являются таблицы Гаррисона [17] и А. Н. Зайделя, В. К. Прокофьева и С. М. Райского [4]. Таблицы перекрытия «последних» линий приводятся в руководстве Л. Н. Индиченко [5]. В конце этой книги приведены мешающие линии для двух-трех аналитических линий каждого элемента, наиболее часто используемые в аналитической практике.

Вопросы, относящиеся к чувствительности определения отдельных элементов в породах и способах сжигания, рассматриваются в главе XI.

Глава VI. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

1. Общие сведения

Продолжительное время спектральный анализ оставался качественным методом, и только в последние 20—30 лет развились количественные методы спектрального анализа. Вскоре после открытия качественного спектрального анализа Бунзенom и Кирхгофом было замечено, что интенсивность спектральных линий меняется с изменением концентраций элемента примеси в анализируемом веществе. Впервые на это обратил внимание Локнер (1872 г.). Он провел опыты по применению спектрального анализа для количественных определений элементов в сплаве меди с золотом, цинком и кадмием [13]. Локнер указал и способ этих определений: сравнение спектров неизвестных проб со спектрами образцов известного состава и концентрации. В дальнейшем количественные методы спектрального анализа разрабатывали Хартли, Поллак, де Грамон, Герлях и другие исследователи. Однако все предложенные методы были полуколичественными.

Основы точного количественного спектрального анализа были даны в 1930 г. советским ученым Б. А. Ломакиным [51]. Он опубликовал свои исследования по применению спектрального анализа для количественного определения висмута в меди¹. Им было установлено, что, применяя фотометрирование спектральных линий висмута и меди и используя относительные интенсивности для построения градуировочных графиков по известным концентрациям, можно с большой точностью производить количественные определения. В этой же работе Б. А. Ломакиным была выведена эмпирическая формула зависимости между интенсивностью спектральной линии и концентрацией элемента примеси

$$I = aC^b \quad (8)$$

или

$$\lg I = b \lg C + \lg a, \quad (9)$$

где I — интенсивность линии элемента; $C\%$ — концентрация этого элемента в анализируемом веществе; a и b — константы, имеющие определенное физическое значение, определяемые из опыта. Физический смысл этих констант был также дан Б. А. Ломакиным. Формула Б. А. Ломакина (9) лежит в основе всех современных методов количественного спектрального анализа.

Попытка теоретического обоснования величин a и b в формуле Б. А. Ломакина была сделана С. Л. Мандельштамом [7, 53]. Величина a зависит от перевода анализируемого вещества в газобразное состояние. Она остается постоянной при данных условиях опыта для однородных веществ. Величина b зависит от поглощения монохроматического излучения данной линии в пламени, т. е. от самопоглощения возбужденных атомов внутри пламени. Для спектральных линий, не испытывающих самопоглощения, $b = 1$ (к ним относятся линии малой интенсивности). С увеличением интенсивности линии начинает сказываться самопоглощение и величина b становится меньше единицы. Поэтому формулой (8) можно пользоваться в случае, когда отсутствует самопоглощение.

Интенсивность линии можно измерить. Измерение обычно проводится с помощью фотографической пластинки. Если мы знаем заранее концентрацию, измерим интенсивность, тогда в уравнении (9) остаются две неизвестные величины: a и b . Они могут быть определены из двух уравнений с известными концентрациями, например, для двух образцов, сфотографированных при одинаковых условиях на одной пластинке. Зная величины a и b , можно в образце с неизвестной концентрацией C_x , сфотографированном на

¹ Указанная работа была выполнена в содружестве оптической лаборатории Главной палаты мер и весов (ныне Всесоюзного института метрологии им. Д. И. Менделеева в Ленинграде) с заводом «Красный Выборжец» с целью быстрого количественного определения малых примесей в меди.

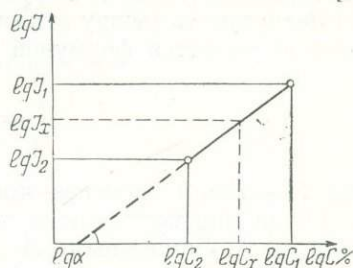
той же пластинке и при тех же условиях, измерив I_x по формуле (9), найти неизвестную концентрацию

$$\lg C_x = \frac{1}{b} (\lg I_x - \lg a). \quad (10)$$

Определение $\lg C_x$ можно произвести и графически, что обычно и делается на практике (фиг. 20). По оси ординат откладывают значение $\lg I$, по оси абсцисс — соответствующие им концентрации $\lg C\%$. Если мы взяли две пробы с различными концентрациями, то получим две точки на плоскости. Ввиду линейной зависимости, даваемой формулой (9), можно эти точки соединить прямой. Такая прямая будет являться градуировочным графиком для определения неизвестной концентрации C_x , лежащей в пределах этих двух концентраций C_1 и C_2 .

Наклон прямой будет определяться коэффициентом b . При $b=1$ угол наклона будет равен 45° . Вертикальное положение прямой будет определяться величиной $\lg a$. Она будет равна отрезку по оси абсцисс. Измерив $\lg I_x$ линии элемента в спектре анализируемой пробы с неизвестной концентрацией, сфотографированной при тех же условиях, по градуировочному графику можно найти $\lg C_x$. Практически для правильного проведения градуировочной прямой по эталонам используют не два эталона, а больше, и если необходимо, то приводят криволинейный график.

Интенсивность линий зависит от ряда факторов, как-то: источника света, способа сжигания, поступления вещества в пламя, освещения щели и др. Поэтому в практике количественного спектрального анализа пользуются часто не абсолютными интенсивностями, а отношением интенсивности линии элемента примеси к интенсивности линии основного или специально введенного элемента в равных количествах в эталоны и анализируемые пробы так называемого внутреннего стандарта. Изменения, которые сказываются на абсолютной интенсивности, при отношении будут снижать погрешности, связанные с возбуждением и измерениями. Многочисленными исследованиями было установлено, что некоторые линии различных элементов, находящиеся в одной пробе, сходным образом реагируют на условия возбуждения и тем самым сохраняют свою относительную интенсивность при изменении условий возбуждения. Это свойство является очень важным, так как колебания в условиях возбуждения трудно контролировать. Однако к линии сравнения предъявляется ряд требований, кото-



Фиг. 20. Градуировочный график для определения неизвестной концентрации по абсолютной интенсивности линии.

рым она должна удовлетворять. Пара линий подбирается так, чтобы они одинаково реагировали на изменение условий возбуждения. Такие линии получили название гомологических. Линия сравнения должна находиться близко от линии определяемого элемента, интенсивность ее должна быть одного порядка со средней интенсивностью линии определяемого элемента в различных пробах. Относительная интенсивность пары гомологических линий при постоянном внутреннем стандарте, так же как и абсолютная интенсивность, является функцией концентрации элемента примеси.

Зависимость между относительной интенсивностью и концентрацией выражается формулой

$$\frac{I}{I_0} = \frac{a}{I_0} C^l = a' C^b, \quad (11)$$

где I — линия элемента примеси, I_0 — линия сравнения.

Остальные величины те же, что и в формуле (8). Эта формула дана Б. А. Ломакиным. Логарифмируя это выражение, получаем формулу для относительной интенсивности пары линий и концентрации элемента примеси

$$\lg \frac{I}{I_0} = b \lg C + \lg a'. \quad (12)$$

Это уравнение, дающее линейную связь между логарифмом относительной интенсивности пары линий и логарифмом концентрации элемента примеси в пробе, служит для построения градуировочного графика.

При количественном спектральном анализе пород пользуются фотографическим методом. На фотопластинке получают вместо интенсивностей почернение спектральных линий. Почернение спектральных линий измеряется с помощью микрофотометра. Для правильного измерения почернения линий необходимо, чтобы ширина щели микрофотометра (экрана) была уже ширины измеряемой линии. Ширина щели экрана должна составлять $3/4$ ширины линии. Поэтому при количественном анализе необходимо фотографировать спектры с более широкой щелью, чем при качественном, так как произвести доброкачественное измерение узких линий практически невозможно. Почернение спектральной линии, как указывалось, связано с интенсивностью уравнением

$$S = \gamma \lg I - \gamma J, \quad (5)$$

где γ и J являются константами для данной пластинки и длины волны. Уравнение (5) можно переписать в следующем виде

$$\lg I = \frac{S}{\gamma} - J. \quad (5a)$$

Заменяя в формуле (5а) интенсивность соответствующим значением из формулы (9), получаем:

$$\lg I = \frac{S}{\gamma} - J = b \lg C + \lg a \quad (13)$$

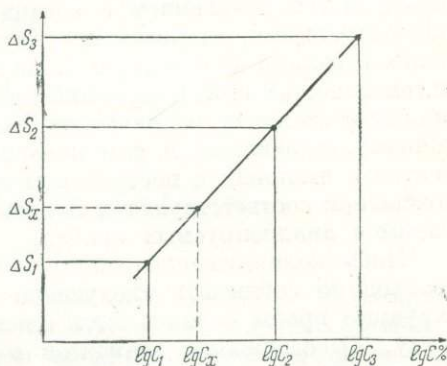
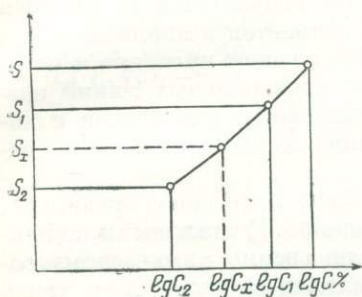
или

$$\frac{S}{\gamma} = b \lg C + \lg a + J = b \lg C + A' \quad (14)$$

или

$$S = \gamma b \lg C + A, \quad (15)$$

где γ и A — константы для данной пластинки.



Фиг. 21. Градуировочный график по почернению спектральной линии.

Фиг. 22. Градуировочный график по разности почернений двух линий.

В формуле (15) введена новая константа A , связанная с условиями съемки и свойствами пластинки, но это не меняет существа, только появляется требование применять эту формулу для данной фотопластинки или учитывать значение γ . Отсюда также следует, что эталоны и анализируемые образцы должны фотографироваться при одинаковых условиях и на одной пластинке.

При помощи уравнения (15) строится градуировочный график. По оси абсцисс откладываются $\lg C\%$, по оси ординат — почернения спектральных линий S (фиг. 21).

Построив градуировочный график по относительным почернениям двух спектральных линий, получаем такое же уравнение, как и для почернений по одной линии. Это видно из следующего. Если $S_1 = \gamma_1 \lg I - J_1$ — почернение линий примеси, $S_2 = \gamma_2 \lg I_0 - J_2$ — почернение линии сравнения и если обе линии находятся близко друг от друга, то $\gamma_1 = \gamma_2$, $J_1 = J_2$. Тогда получаем.

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \lg \frac{I}{I_0}. \quad (16)$$

Подставляя уравнение (15) в формулу (16), будем иметь

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma A = \gamma b \lg C + A_1. \quad (17)$$

Формулы (16) и (17) являются аналитическими выражениями градуировочного графика по почернениям спектральных линий (фиг. 22).

2. Эталоны для количественного спектрального анализа порошковых проб

Спектральный количественный анализ является относительным, так как содержание элементов примеси в анализируемой пробе определяется сравнением с содержанием в пробах с известными концентрациями, называемых эталонами. Ориентировочные и полуколичественные определения проводятся визуальным сравнением интенсивностей или почернений линий элементов в анализируемых пробах и эталонах. Количественные определения проводятся измерением интенсивностей или почернений спектральных линий элементов в эталонах с построением градуировочных графиков и нахождением соответствующих концентраций элементов по этим графикам в анализируемых пробах.

Чтобы количественное определение было проведено правильно, необходимо соблюдать следующие условия: 1) эталоны и анализируемые пробы должны быть близки по своему химическому составу; 2) содержание элементов в эталонах должно быть точно установлено химическими анализами или расчетом при изготовлении искусственных образцов; 3) размеры частиц порошковых проб в эталонах и анализируемых пробах должны быть одинаковы; 4) интервалы концентраций в эталонах должны охватывать концентрации в анализируемых пробах. Наличие «третьих» компонентов в анализируемых пробах может иногда сильно сказываться на интенсивности спектральных линий в сторону снижения или повышения по сравнению с их интенсивностью в эталонах, поэтому следует избегать несоответствия эталонов и анализируемых проб.

Искусственные эталоны готовятся с различной основой, в зависимости от того, какое соединение или несколько соединений преобладает в анализируемых пробах. Обычно эталоны готовятся на несколько элементов в следующих концентрациях: 3,0; 1,0; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003, 0,001%. Расчет ведется, как правило, на атомный вес элемента, иногда на молекулярные соединения данного элемента.

Расчет на атомный вес ведется следующим образом. Задается количество навески эталона с основой и количество вводимого в нее элемента примеси, например 10 г. Тогда при введении в эталон концентрации 1% элемента примеси рассчитывается, какое количество этого элемента нужно ввести в основу, чтобы в сумме они составляли 10 г. Один процент будет соответствовать абсолютному количеству 0,1 г этого элемента, тогда основы берем 9,9 г. Но эле-

менты обычно вводятся в виде молекулярных соединений, т. е. окислов, солей и т. п. Поэтому для такого соединения нужно ввести элемента примеси больше 0,1 г, а основы меньше 9,9 г.

Приведем несколько примеров для различных соединений.

Эталон весом 10 г с 1,0% Mg, магний вводим в соединении MgO.
Mg—0,1 г; MgO— x .

$$x = \frac{0,1(24,32 + 16,0)}{24,32} = 0,1658 \text{ г MgO.}$$

Тогда основы нужно взять 10,0 г—0,1658 г=9,8342 г.

Эталон весом 10 г с 1,0% Fe; железо вводим в соединении Fe₂O₃.
Fe—0,1 г; Fe₂O₃— x

$$x = \frac{0,1(111,70 + 48,0)}{111,70} = 0,143 \text{ г Fe}_2\text{O}_3.$$

Основа берем 10,0 г—0,143 г=9,857 г.

Эталон весом 10 г с 0,3% V; ванадий вводим в соединении V₂O₅.
V—0,3 г; V₂O₅— x

$$x = \frac{0,3(101,90 + 80,0)}{101,9} = 0,534 \text{ г V}_2\text{O}_5.$$

Основа берем 10,0 г—0,534 г=9,466 г.

Если в химический состав примеси элемента входит кристаллизационная вода, то она учитывается, так же как и другие элементы.

Если в 10-граммовый эталон вводится несколько элементов, каждый в концентрации 1,0%, например, MgO, Fe₂O₃, V₂O₅, то основы берутся: 10,0 — (0,166 г + 0,143 г + 0,178 г) = 9,513 г. Расчет вносимой концентрации данного элемента можно вести по формуле

$$x = aB \frac{M}{\beta A}, \quad (18)$$

где x — количество соединения элемента, вводимого в эталоны в граммах или миллиграммах, M — молекулярный вес соединения, в которое входит данный элемент, A — атомный вес вводимого элемента, B — вес эталона, α — коэффициент, показывающий процент вводимой концентрации в численном значении, β — коэффициент, показывающий, в каком количестве атомов входит данный элемент в соединение (он может быть равен 1, 2, 3 и т. д.).

Приведем примеры расчета по формуле (18). В 10-граммовый эталон с основой на SiO₂ нужно ввести 1,0% Mg в соединении MgO и 1,0% Fe в соединении Fe₂O₃. По формуле (18) определяем, сколько граммов нужно ввести MgO и Fe₂O₃ в эталон.

$$x_{\text{MgO}} = 0,01 \times 10 \text{ г} \times \frac{24,32 + 16,0}{1 \times 24,32} = 0,166 \text{ г.}$$

$$x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,01 \times 10 \text{ г} \times \frac{2 \times 55,85 + 3 \times 46,0}{2 \times 55,85} = 0,143 \text{ г.}$$

Основа SiO₂ берем 9,69 г так как 10,0 г—0,309 г=9,691 г.

Первый эталон готовится обычно с концентрацией 5,0%, 3,0% или 1,0%, эталоны с меньшей концентрацией получают последующим разбавлением. Из 5,0% или 3,0% разбавлением в 5—3 раза готовится эталон с 1,0%, разбавлением 3,0% или 1,0% в 10 раз готовятся эталоны с концентрацией в 0,3 или 0,1% и т. д. Разбавлять эталоны больше чем в 10 раз не следует.

Эталоны готовят на 1—2 и более элементов (до 10—25), которые предполагается определять в анализируемых пробах. Однако элементы следует вводить приблизительно в тех концентрациях, в которых они могут присутствовать в анализируемых пробах, чтобы основы в эталонах было не меньше, чем в анализируемых пробах (см. табл. 10). Например, основа SiO_2 в эталонах для песчаников должна составлять не менее 80—90%, а для глин — 50—70%, в эталонах для известняков CaCO_3 — не менее 70—90%, а остальную часть составляют элементы примеси. Реактивы, используемые для эталонов, должны быть проверены спектрально на отсутствие посторонних примесей, особенно если эти примеси предполагается вводить в эталоны и производить по ним определение элементов. Смесь реактивов и основы должна быть хорошо перемешана в агатовой ступке. Элемент внутреннего стандарта, а также малые концентрации некоторых элементов, следует вводить в эталоны в виде растворов с последующим высушиванием их и размешиванием.

Лучшими эталонами являются сами породы, заранее проанализированные точными химическими методами, например, глины определенного типа для таких же глин, известняки для известняков и т. д. Если не представляется возможным подобрать такие эталоны из природных объектов и химически их проанализировать, особенно на малые элементы (Li, Sr, V, Cr, Ni, Cu и др.), то следует отобрать наиболее чистые в смысле примесей образцы породы и методом добавок приготовить эталоны на соответствующие элементы [9]. Для эталонов могут быть использованы также образцы пород, обогащенные тем или другим элементом, содержание которого определено химическим методом, с последующим разбавлением пустой породой.

Из природных образцов, в которых часто элементы определяются в химических лабораториях для производственных целей, можно подбирать образцы с различной концентрацией, которые в дальнейшем могут служить рабочими эталонами. Отобранные для эталонов образцы следует дополнительно проверить построением по ним градуировочных графиков; образцы, не укладывающиеся на прямолинейный график, следует исключить.

В качестве эталонов для металлометрических проб могут быть использованы пробы пород исследуемого района с точным (многократным) химическим анализом. В этом случае основной состав исследуемых и эталонных проб практически должен быть одинаков. Однако на практике такая возможность представляется как исключение. Поэтому эталоны для этих целей изготавливаются обычно путем введения в навеску породы определенной пропорции

характерного минерала. Эталоны с меньшим содержанием получают последовательным пропорциональным разбавлением начальной концентрации «пустой» породой, как описано выше.

При этом должны быть учтены следующие условия.

1) Порода не должна содержать элемент, составляющий объект поисков. Это устанавливается спектральным анализом.

2) В качестве исходного эталона берется минерал, который характерен для исследуемого района. Отсутствие заметных примесей в таком минерале определяется также по спектрограмме.

3) Составление эталонных концентраций должно идти путем последовательного разбавления от больших содержаний к меньшим при тщательном перемешивании и растирании в агатовой или фарфоровой ступке до измельчения 150—200 меш. (Меш — число отверстий на один погонный дюйм сита; в основу этой шкалы положено сито в 200 меш с отверстиями размером 0,074 мм и диаметром проволоки 0,056 мм; 150 меш соответствуют размеру отверстий в 0,1 мм).

На практике для металлометрических проб обычно составляют следующие концентрации эталонов (%): 0,001, 0,003, 0,005; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3; 5 и 10. В качестве наполнителя «пустой породы» используются образцы распространенных пород исследуемой площади. Исходным материалом для составления соответствующих эталонов обычно является: для свинца — галенит (PbS), цинка — сфалерит (ZnS), молибдена — молибденит (MoS₂), олова — касситерит (SnO₂), меди — халькопирит (CuFeS₂), вольфрама — вольфрамит (FeMn)WO₄, висмута — висмутовый блеск (Bi₂S₃) и т. п.

Навеска составленного эталона должна быть от 10 до 20 г. Эталонные концентрации приготавливаются из расчета на атомный вес. Процентное содержание элемента в минерале вычисляется по молекулярному весу минерала соответствующей формулы.

Пример расчета. Требуется составить эталонные концентрации молибдена. Основа — гранит; минерал — молибденит (MoS₂). Атомный вес молибдена 95,95; серы — 32,066.

Определяем процент содержания молибдена в минерале:

$$96 + 32 + 32 = 160$$

$$x = \frac{96 \times 100}{160} = 60,0\%$$

т. е. содержание молибдена в молибдените составляет 60%.

Начальной концентрацией составляется 10%-й эталон. Если для упрощения взять вес эталона 100 г, то в десятипроцентном эталоне должно быть 10 г молибдена и 90 г «пустой породы» («III»). Определяем, сколько граммов нужно взять молибденита, чтобы получить 10 г молибдена.

100 г молибденита соответствует 60 г молибдена:

x г молибденита соответствует 10 г молибдена.

$$x = \frac{100 \times 10}{60} = 16,66 \text{ г.}$$

Отсюда 10% молибдена = 16,7 г молибденита + 83,3 г «III».

В практике эталоны могут быть составлены одновременно на несколько элементов, например, для свинца и цинка при поисках полиметаллических оруденений. Такие эталоны составляются по принципу генетической связи элементов (минералов) и вмещающих пород. При расчете концентраций одного элемента, содержание других относительно этого элемента принимается за «пустую породу».

Искусственные эталоны для металлометрических проб готовятся из чистых реактивов, как и в случае для обычных пород (см. выше).

Несоответствие физико-химического состава эталонов и анализируемых веществ наиболее часто приводит к систематическим ошибкам, особенно это имеет место при неполном сжигании пробы, ввиду различной летучести элементов. Здесь сказывается фракционное испарение, влияние «третьих» компонентов, таких, как щелочные элементы и т. п. Применение внутреннего стандарта иногда ведет к большим ошибкам, если введенный элемент в качестве внутреннего стандарта может плохо возбуждаться по сравнению с определяемым элементом. Скот [16] исследовал изменение интенсивности линий элементов V, Cr, Co, Ni, Zr по отношению к линии железа (Fe внутренний стандарт); в основе — Al_2O_3 (в зависимости от присутствия CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaCl и NaCO_3). Он установил, что фосфаты и карбонаты снижают интенсивность линии циркония (3391 Å), а хлористый натрий, наоборот, увеличивает; интенсивность линии ванадия 3185 Å в смеси с CaCO_3 возрастает¹; отношение Co — 3453 Å и Fe — 3451 Å более устойчиво.

Замечено также изменение интенсивности линий основы от смеси. С. А. Боровик и Т. Ф. Боровик-Романова [25] показали, что присутствие щелочных солей (в почве) усиливает интенсивность линии Li — 6707 Å. А. К. Русанов [10] на ряде примеров показал, что при частичном испарении градуировочные графики в зависимости от состава вещества сильно смещаются.

Брод и Тимме [16] установили, что если расположить в ряд элементы Na, Sn, Fe, V, Al, Mn, Cd, Be, Ca, Pl, Zn, Cu, то каждый из этих элементов будет способствовать ослаблению интенсивностей линий элементов, расположенных справа от него, и усилению интенсивности линий, расположенных слева.

¹ С линиями группы ванадия 3183,4—3185,3 совпадает группа линий кальция этой же длины волны, которая не приводится в таблице Гаррисона. Видимо, Скотт это не принял во внимание.

3. Полуколичественный спектральный анализ

При изучении горных пород, руд, минералов и других веществ иногда требуется быстро получить ориентировочные данные о содержании элемента в пробе. Здесь не требуется большая точность, достаточно установить порядок концентрации. Спектральный анализ позволяет очень быстро произвести такое определение. Рядом с исследуемой пробой фотографируют несколько эталонов, концентрации в которых изменяются в 3—5 раз. Спектры эталонов и исследуемых проб фотографируют при одинаковых условиях: силе тока, дуговом промежутке, освещении щели спектрографа, величине навески и т. д. Полученную спектрограмму рассматривают с помощью луцы или спектропроектора, подбирают соответствующие линии элемента в исследуемой пробе и эталонах и сравнивают почернения. Равенство почернений линий элемента в исследуемой пробе с почернением этой же линии в одном из эталонов позволяет судить о концентрации. Зная содержание элемента в эталоне, мы таким образом устанавливаем содержание его и в анализируемой пробе. При отсутствии полного равенства почернений с каким-нибудь эталоном можно, интерполируя между двумя ближайшими почернениями в эталонах с большим и меньшим содержанием элементов, дать промежуточную концентрацию в исследуемой пробе. Этот метод определения элементов получил название «метода спектров сравнения».

Ориентировочные данные о содержании элементов можно получить и без фотографирования эталонов на каждой пластинке вместе с исследуемой пробой по предварительно сфотографированным эталонам на другой пластинке, снятым при тех же условиях. Рассматривая одновременно такие пластинки на спектропроекторе ДСП-1, сравнивают почернения линий соответствующих элементов.

Для полуколичественных определений концентраций используются и другие методы, например, метод счета числа линий элемента (так как количество линий увеличивается с повышением концентрации). Можно заранее подобрать условия и концентрации, при которых появляется известное число линий данного элемента, и в дальнейшем уже ограничиваться только счетом этих линий. Этот метод может быть использован для небольшого числа элементов, имеющих достаточное количество линий различной интенсивности [150, 127].

М. М. Клер [44, 146] разработал метод приближенного количественного анализа с применением десятиступенчатого ослабителя. В зависимости от того, в каком числе ступенек появляется линия данного элемента при определенной концентрации, строится градуировочный график, по которому и производится определение.

Полуколичественный анализ находит широкое применение в исследованиях пород и руд. По ориентировочным данным можно судить о границе обогащенности породы соответствующим элемен-

Визуальная чувствительность спектральных линий элементов видимой области

Элемент	° А	Чувствительность, %	Элемент	° А	Чувствительность, %
Ag	5465,4	} 0,001—0,01	La	4921,8	} 0,1
»	2509,0		Li	4899,9	
Al	3961,5	} 0,001—0,01	»	6707,9	} 0,0001
»	3944,0		Mg	5183,6	
Au	4792,01	0,5	»	5172,9	} 0,001—0,001
Ba	5535,5	} 0,001	»	5167,3	
»	4934,1		Mn	4823,6	
»	4554,1		»	4783,4	} 0,001—0,01
Be	4572,7	0,1—1,0	»	4754,1	
Bi	4722,2	0,001—0,01	Mo	5570,3	} 0,001—0,01
Br	5360,1	—	»	5533,0	
BaBr	5208,2	—	»	5506,5	} 0,0001—0,001
Ca	4226,7	0,001	Na	5895,9	
Cd	6438,47	} 0,001	»	5889,9	} 0,001—0,01
»	5085,8		Nd	5319,8	
Ce	5512,1	} 0,1—1,0	»	5293,2	} 0,1—1,0
»	4628,2		Ni	5476,9	
Cl	6211,6	} 1,0	Os	4420,4	0,1—1,0
(CaCl)	5934,0		Pb	4057,8	0,001—0,01
Co	4867,9	} 0,1—1,0	Pd	5296,6	} 0,01—0,1
»	4840,3		»	5163,8	
»	4792,9		»	4212,9	
Cr	5208,4	} 0,001—0,01	Pr	5110,8	—
»	5206,0		Pt	5059,5	0,1—1,0
»	5204,5		Rb	4215,5	} 0,001—0,01
»	4254,3		»	4201,8	
Cs	4593,2	0,001	Re	5275,5	—
»	4555,5	0,001—0,01	»	4889,2	—
Cu	5218,2	} 0,001—0,01	Rh	5599,4	} 0,1—1,0
»	5153,3		»	4374,8	
»	5105,6		Ru	5171,0	} 0,01—0,1
Dy	4957,4	0,1—1,0	»	4554,5	
F	6064,4	—	Sb	4033,5	5,0
(CaF)	5291,0	0,001—0,01	Sc	5099,2	} 0,005—0,05
Fe	5371,5	} 0,1	»	5083,7	
»	5328,4		»	5081,6	
»	6269,5		Si	3905,5	1,0
Ga	4172,7	0,001—0,01	Sm	4815,8	} 0,1—1,0
Gd	5155,8	} 0,1—1,0	»	4760,3	
»	5103,5		Sn	4524,7	0,1—1,0
»	5015,0		Sr	4607,4	} 0,0001—0,001
Ge	4683,0	—	»	4215,5	
»	4226,7	—	»	4077,7	
Hf	4093,2	—	Ta	5402,5	} 0,5
Hg	5460,7	—	»	4812,7	
In	4511,3	0,001	Th	6408,6	0,5
Ir	5449,5	1,0	Ti	5014,3	} 0,001—0,01
K	7699,0	} 0,01—0,1	»	5007,0	
»	7664,9		»	4999,5	
»	6939,0		»	4999,1	
»	6911,3		»	4891,7	

Элемент	Å	Чувствительность, %	Элемент	Å	Чувствительность, %
Tl	5350,5	0,001—0,01	Y	5087,4	0,01
U	5915,4	0,5	Zn	4810,5	} 0,001—0,01
V	5657,4	} 0,1	»	4722,2	
»	5646,1		»	4680,1	
»	5627,6	} 0,1	Zr	4772,3	} 0,01
»	4670,4		»	4739,4	
W	5224,7		»	4687,8	
»	5053,3				

том, производить металлометрические съемки, корреляцию геологических разрезов и т. п.

Кроме фотографического полуколичественного метода анализа, в практике изучения горных пород для некоторых целей может найти применение визуальный метод с использованием спилоскопа. Этот метод широко применяется в заводской практике при анализе металлов [11].

Ниже приводится табл. 7, заимствованная из книги Аренса [16], с некоторыми добавлениями и изменениями по А. К. Русанову [10] и автору. В этой таблице приведены линии, используемые для визуального определения элементов в дуге постоянного тока, с данными об ориентировочной чувствительности.

Глава VII. МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В зависимости от способа построения градуировочных графиков по эталонам для определения концентраций элементов в анализируемых пробах, количественные методы получили различные названия: метод трех эталонов, метод постоянного графика и т. п. Ниже приводятся некоторые из этих способов, получившие наиболее широкое применение при анализе порошковых проб.

1. Метод трех эталонов.

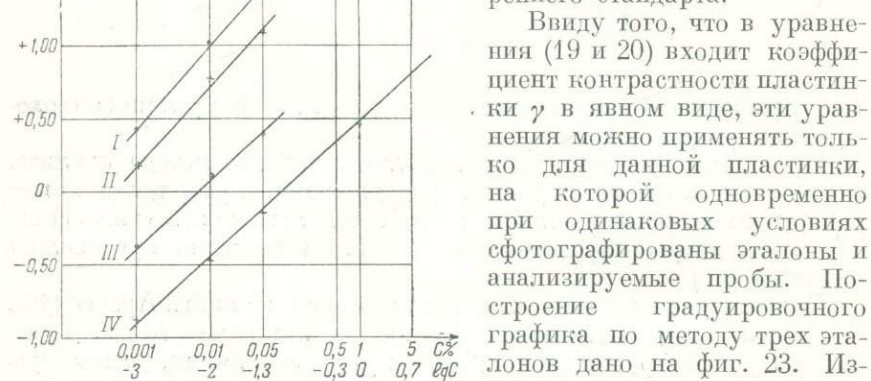
Основным требованием метода трех эталонов является фотографирование эталонов (не менее трех) и анализируемых проб на одной пластинке. Этим обеспечивается учет фотографических свойств пластинки для эталонов и анализируемых проб. Градуировочный график строится для каждой спектрограммы, по которому и производится определение концентраций в анализируемых пробах.

Аналитическим выражением метода трех эталонов служат уравнения

$$S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a, \quad (19)$$

$$\Delta S = S - S_0 = \gamma b \lg C + \gamma \lg a. \quad (20)$$

Уравнение (19) применяется, когда определение ведется по абсолютным почернениям спектральных линий, уравнение (20) — по разности почернений, т. е. линии примеси и линии внутреннего стандарта.



Фиг. 23. Градуировочные графики для определения стронция в карбонатных породах.

I — абсолютные почернения S; II — разности почернений $S_{Sr} - S_{ф}$; III — разности почернений $S_{Sr} - S_{Cu}$; IV — разности почернений $S_{Sr} - S_{Ca}$.

по два-три раза и берут из них средние величины почернений. При построении градуировочных графиков обычно используется область нормальных почернений, т. е. почернения линий должны лежать в прямолинейном участке характеристической кривой. При определении малых концентраций иногда приходится пользоваться также и областью недодержек. В этом случае график становится криволинейным. Чтобы повысить точность, график следует строить по числу эталонов, большему трех.

Градуировочные графики по абсолютным почернениям линий, если они лежат в области нормальных почернений характеристической кривой и не перекрываются другими линиями, всегда имеют угол наклона 45° или близкий к нему.

Метод трех эталонов имеет свои преимущества и недостатки. Преимуществом этого метода является наличие градуировочного графика, построенного для данной пластинки, на которой учитываются все изменения, связанные с эмульсией пластинки и прояв-

лением, что имеет несомненную ценность. Недостаток метода — обязательное фотографирование эталонов, занимающих значительное место на фотопластинке, а также их расходование. Когда производится анализ большого числа однотипных образцов (30—60 штук), то фотографирование эталонов вполне оправдывается, но при анализе одного-двух образцов затрата времени на фотографирование эталонов и построение градуировочного графика значительно возрастает, что не всегда целесообразно.

При фотографировании большой серии образцов на ИСП-22 диафрагму следует брать в 1—2 мм. Съемка в этом случае должна производиться внимательно, поскольку допущенные ошибки (наложение спектров друг на друга, выпадение спектров и пр.) требуют повторных съемок и новой затраты материалов и времени. Условия сжигания, освещения щели спектрографа, передвижение кассеты, фотопластинка и проявитель должны быть подобраны заранее, чтобы избежать брака в работе.

Метод трех эталонов впервые применил Б. А. Ломакин [51].

2. Метод постоянного графика

Аналитическим выражением метода постоянного графика являются формулы (9) и (12)

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

$$\lg \frac{I}{I_0} = b \lg C + \lg a.$$

Предварительно по эталонам строится градуировочный график для одной пластинки. Анализ исследуемых образцов, сфотографированных на других пластинках, ведется по этому графику, который является постоянным для них. Чтобы пользоваться этим графиком, необходимо учитывать коэффициент контрастности γ каждой новой пластинки. Имеется несколько методов учета величины γ ; для этих целей используется характеристическая кривая фотопластинки.

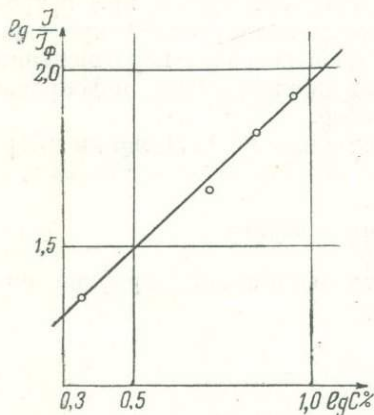
Для нанесения марок интенсивности на каждой новой пластинке одновременно с анализируемыми пробами фотографируется спектр железа или пробы через ступенчатый ослабитель. По спектру ступенчатого ослабителя строят характеристическую кривую в той области, где лежат аналитические линии. Если используется область недодержки, то этот участок характеристической кривой должен быть построен с особой тщательностью, т. е. иметь достаточное число точек.

Измерив почернения линий в эталонах, по характеристической кривой пластинки находим соответствующие им логарифмы интенсивности. По логарифмам интенсивности (абсолютным или относи-

тельными) и логарифмам концентраций в эталонах строится градуировочный график (фиг. 24).

Относительные интенсивности могут иметь значение как положительное, так и отрицательное. Пусть S — почернение линии элемента примеси, S_0 — линии внутреннего стандарта. Если $S < S_0$, то логарифм относительной интенсивности $\lg \frac{I}{I_0}$ будет со знаком минус и наоборот. Этот график не будет зависеть от свойств пластинки.

Построенный таким образом градуировочный график используется для определения концентраций в исследуемых пробах,



Фиг. 24. Градуировочный график по относительным интенсивностям.

сфотографированных как на этой, так и на других пластинках. При анализе исследуемых образцов на другой пластинке необходимо дополнительно каждый раз получать характеристическую кривую. Анализируемые образцы фотографируются при тех же условиях, что и эталоны на основной пластинке. По характеристической кривой находят $\lg I$ или $\lg \frac{I}{I_0}$ и по градуировочному графику определяют концентрации.

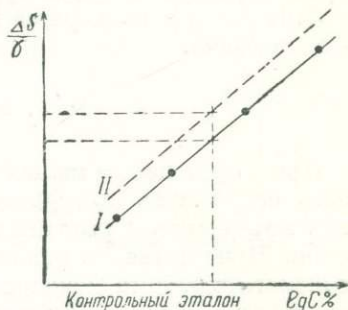
Градуировочный график систематически должен контролироваться, особенно при работе с дуговой переменного тока. Нарушения в работе генераторов часто приводят к изменению положения градуировочных графиков. Для контроля градуировочного графика рекомендуется на каждой пластинке дополнительно фотографировать один эталон (по 2—3 раза) и в случаях смещения точки этого эталона относительно ее положения на графике первой пластинки следует провести новый график для этой пластинки, параллельный постоянному графику основной пластинки. Метод постоянного графика позволяет значительно сократить расход эталонов. Основным преимуществом этого метода является независимость его от области нормальных почернений, так как по характеристической кривой можно определить интенсивность и в области недодержек, а следовательно, найти и малые концентрации по градуировочному графику. При анализе малых элементов в породах, водах и др. иногда приходится определять незначительные их концентрации, почернения линий которых лежат в области недодержки; в этом случае целесообразно пользоваться данным методом. Указанным методом целесообразно пользоваться и в случаях анализа единичных проб.

3. Метод твердого графика

Метод твердого графика требует, как и метод постоянного графика, учета свойств фотопластинки. В методе твердого графика для учета свойств фотопластинки также используется коэффициент контрастности γ . Основой для этого метода служит формула

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = b \lg C + \lg a. \quad (21)$$

Для построения твердого графика фотографируют эталоны (по 2—3 раза) и спектр одного из эталонов или железа через ступенчатый ослабитель. Измеряют почернения спектральных линий элемента примеси (S) и внутреннего стандарта (S_0), находят разность почернений ($\Delta S = S - S_0$) для каждого эталона. Строят характеристическую кривую и находят γ . По оси ординат откладывают средние значения разности почернений эталонов, деленные на γ , т. е. $\frac{\Delta S}{\gamma}$; по оси абсцисс —



Фиг. 25. Градуировочный график с учетом свойств пластинки.

соответствующие им логарифмы концентрации элемента $\lg C\%$ (фиг. 25). Величина $\frac{\Delta S}{\gamma}$ не зависит от свойств

фотографической пластинки и условий проявления, поэтому построенный таким образом градуировочный гра-

I — твердый график; II — новый график по контрольному эталону.

фик может быть использован для анализа однотипных образцов, сфотографированных при тех же условиях на других пластинках. Таким образом, для определения концентрации примеси в неизвестной пробе, сфотографированной на другой пластинке, необходимо измерить разность почернения на этой пластинке и определить коэффициент контрастности. Зная величину $\frac{\Delta S}{\gamma}$ для анализируемого образца на новой пластинке, по твердому графику находим затем логарифм концентрации элемента примеси.

Теоретически однажды построенным таким образом градуировочным графиком можно пользоваться продолжительное время, учитывая только γ на других пластинках. Однако использование такого графика показало, что происходит его «сползание» [92]. Такое «сползание» может привести к значительным ошибкам в анализе. Чтобы учесть «сползание», В. К. Прокофьев [11] рекомендует и в данном методе фотографировать на каждой пластинке один контрольный эталон. Если величина $\frac{\Delta S}{\gamma}$ контрольного эталона ложится на градуировочный график, то по нему производится анализ проб, сфотографированных на этой пластинке. В тех случаях, когда

величина $\frac{\Delta S}{\gamma}$ ложится выше или ниже градуировочного графика, необходимо провести новый график параллельно твердому графику (на фиг. 25 новый график нанесен пунктиром). Во избежание ошибок при построении нового графика по контрольному эталону, к последнему предъявляется требование, чтобы концентрация элемента примеси в нем находилась возможно ближе к интервалу средних концентраций анализируемых проб. Фотографировать эталон следует по 2—3 раза, содержание элемента примеси в эталоне должно быть точно проверено химическими методами или расчетом. Обычно контрольным эталоном является один из эталонов, по которым строится твердый градуировочный график.

Этот метод используется в тех же случаях, что и метод постоянного графика.

4. Метод добавок

При определении малых концентраций в различных веществах часто встречаются затруднения ввиду отсутствия достаточно чистых материалов и реактивов для приготовления на их основе эталонов. Присутствие в основе эталонов небольших примесей определяемого элемента может привести к ошибочным анализам. Определить или удалить эту примесь химическим способом не всегда возможно. Иногда требуется спектроскопически проанализировать единичные образцы с очень сложной основой, эталоны для которых искусственно трудно приготовить. В этих случаях приходится использовать для приготовления эталонов основу, в которой исследуемый элемент присутствует в какой-то неизвестной нам концентрации [9, 16]. Неизвестную концентрацию (x %) можно определить спектральным методом по В. К. Прокофьеву [9].

Для этого исходный материал, в котором содержится неизвестная концентрация, берется за основу и на ней готовится ряд эталонов (K) с этим элементом. Приготовив серию эталонов в возрастающей степени ($K = a\%, b\%, c\%, d\%, e\%$), фотографируют их и измеряют на спектрограмме логарифмы относительных интенсивностей линий элемента примеси и линии сравнения. За линию сравнения может быть взята линия одного из элементов основы, поскольку концентрация его одинакова во всех эталонах. Исключается фон, если он имеется. Градуировочный график строится в координатах $\lg \frac{I}{I_0}$ и $\lg K$. Однако в каждом эталоне, кроме введенных концентраций, имеется неизвестная концентрация $x\%$, поэтому $c_1 = (a + x)\%$, $c_2 = (b + x)\%$ и т. д. Наличие этой концентрации будет сказываться на интенсивности линий примеси и, следовательно, на градуировочном графике. Если $x = 0$, то градуировочный график имеет вид прямой I (фиг. 26), если $x \neq 0$, то интенсивность линий примеси для каждого эталона будет состоять из двух интенсивностей $I = I' + I_x$. Здесь I' — перемен-

ная интенсивность, зависящая от концентраций a, b, c, d, e ; I_x — постоянная, зависящая от концентрации $x\%$.

Аналитическое выражение для графика в зависимости от концентрации K можно написать в следующем виде:

$$\lg \frac{I' + I_x}{I_0} = b \lg K + \lg a \quad (22)$$

или

$$\lg \frac{I'}{I_0} + \lg \left(1 + \frac{I_x}{I_4} \right) = b \lg K + \lg a. \quad (23)$$

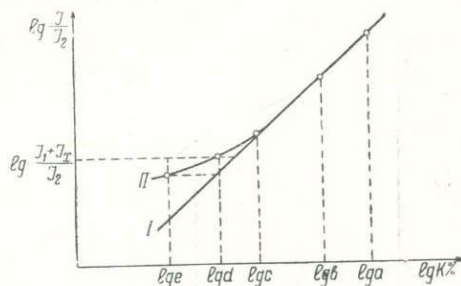
Если $I_x = 0$, то имеем
 $\lg \frac{I'}{I_0} = b \lg K + \lg a, \quad (24)$

которое отвечает прямой I на фиг. 26. Если $I_x \neq 0$, то вид графика будет отличаться от прямой.

Для образцов с повышенными концентрациями a, b и c добавка x заметно не скажется на интенсивности I' . Для малых концентраций d, e , когда $x \ll K$ и I' уменьшится, а I_x останется без изменения,

отношение $\frac{I_x}{I_1}$ возрастет и второй член в уравнении (23) будет заметным. Левая часть уравнения (23) будет возрастать для малых концентраций. Градуировочный график отклонится от прямой I вверх (линия Π на фиг. 26).

Для определения x проводим градуировочный график через точки a, b, c и принимаем его за истинный график. По логарифмам относительных интенсивностей этого графика находим истинные значения концентраций в эталонах (d, e). Из полученных величин вычитаем введенные концентрации в эталоны d и e . Далее определяем неизвестную концентрацию x в каждом эталоне. Для этого берем среднее значение x_1 из этих точек. Вводим x_1 во все образцы и по новым данным ($a + x_1$) %, ($e + x_1$) % и т. д. строим новый градуировочный график. Если все пробы ложатся на прямую линию, тогда $x_1 = x$ и, следовательно, величина x определена правильно. Дополнительно проверяем по измеренной величине $\lg \frac{I}{I_0}$ элементы примеси в основе и по новому градуировочному графику находим x . Если x_1 определено правильно, то и величина x , полученная по графику для основы, совпадет. Если же для концентрации d, e в исправленном графике имеется искривление прямой, то дополнительно так же определяем поправку x_2 , которая с най-



Фиг. 26. Влияние неизвестной составляющей концентрации при составлении эталонов на загрязненной основе.

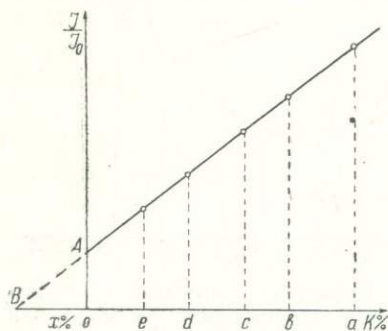
I — график для чистой основы; Π — график для загрязненной основы.

денной ранее величиной x_1 будет давать более точное значение $x = x_1 + x_2$.

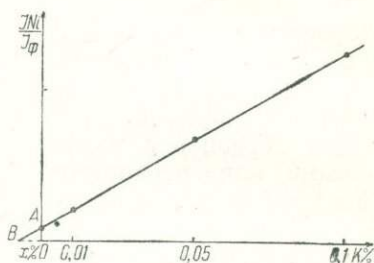
Определение неизвестной концентрации можно произвести путем построения градуировочного графика в координатах $R = \frac{I}{I_0}$ и $K\%$. Аналитическим выражением градуировочного графика в этом случае служит выражение

$$R = \frac{I}{I_0} = a(K + x)^b, \quad (25)$$

где I — интенсивность линии примеси, I_0 — линии сравнения.



Фиг. 27. Схема определения неизвестной концентрации загрязненной основы.



Фиг. 28. Определение никеля в глине методом добавок.

При отсутствии самопоглощения ($b = 1$) уравнение (25) может быть представлено в следующем виде

$$R = \frac{I}{I_0} = a(K + x). \quad (26)$$

Строим градуировочный график в координатах R и $K\%$ (фиг. 27). Ввиду наличия неизвестной концентрации x график будет идти не из нулевой точки координат, а из какой-то точки A_1 , ордината которой зависит от неизвестной составляющей x . При $K = 0$ получаем

$$\frac{I}{I_0} = ax$$

Этот график пересечет ось концентраций в точке B . Абсолютная величина BO дает значение неизвестной концентрации x . Выражение (26) при $I = 0$ дает $K_0 + x = 0$, откуда $x = -K_0$. Точка B является началом координат. От нее надо откладывать точные значения концентраций образцов $a + x$, $b + x$, $c + x$ и т. д. или построить новый график с учетом концентрации x .

На фиг. 28 приведено определение методом добавок никеля в глине, использованной для эталонов. Здесь градуировочный гра-

Фик построен по отношению $\frac{I}{I_0}$, где I — интенсивность линии Ni — 3414 Å, I_0 — интенсивность фона. Неизвестная концентрация x в глине оказалась равной 0,008% (фиг. 28).

Указанными выше двумя способами нами была определена неизвестная концентрация стронция в CaCO_3 , используемом для эталонов. Аналитической парой служили линии $\frac{\text{Sr } 4608}{\text{Ca } 4578}$, фон учитывался для каждой линии. Полученные величины x в обоих случаях оказались равными 0,04% Sr.

В методе добавок приготовление образцов с различной концентрацией проводится так же, как и эталонов. Вводимые добавки элемента должны быть того же химического соединения, что и определяемая примесь в исследуемой пробе.

Использование метода добавок предусматривает обязательный учет фона пластинки и отсутствие самопоглощения (на прямую должно ложиться не менее двух-трех точек).

5. Способ исключения фона [9]

В линейном спектре, получаемом при сжигании веществ в дуге постоянного тока, очень часто присутствует значительный сплошной фон. Появление фона связано с наличием диффузных линий, молекулярных соединений элементов, свечением концов электродов, твердых частиц и большой плотностью тока. Поэтому на спектрограмме, помимо линий излучения от возбужденных атомов, получается дополнительный сплошной фон, не связанный с интенсивностью спектральных линий. В результате измеряемое почернение линий состоит из двух видов излучения: $I_{1+\phi}$, где первое — излучение линии, а второе — излучение фона. Наличие фона может сильно исказить истинное излучение линий. Определяя по характеристической кривой интенсивность линий, одновременно определяем и интенсивность фона ($I = I_1 + I_\phi$). Чтобы исключить I_ϕ , нужно измерить S_ϕ около линии (с одной или двух сторон, в последнем случае взять средний фон) и по характеристической кривой найти интенсивность. Тогда

$$I = I_{1+\phi} - I_\phi$$

Относительная интенсивность двух линий определяется по формуле

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(I_{1+\phi_1} - I_{\phi_1})}{(I_{0+\phi_0} - I_{\phi_0})} \quad (27)$$

Определив соответствующие интенсивности линии и фона, можно исключить фон. Одинаковый фон по почернению производит различное действие на почернение двух разных по интенсивности спектральных линий. Это может привести к неправильному определению малых концентраций.

Фон часто используется в качестве внутреннего стандарта. Если фон равномерный, его обычно учитывают вычитанием из почернения линии ($S_{л+\Phi} - S_{\Phi}$). Когда пользуются интенсивностями, то измеряют почернения $S_{л+\Phi}$ и S_{Φ} . По характеристической кривой находят величину $\lg \frac{I_{л+\Phi}}{I_{\Phi}}$. Тогда

$$\lg \frac{I_1}{I_{\Phi}} = \lg \left(\frac{I_{л+\Phi} - I_{\Phi}}{I_{\Phi}} \right) = \lg \left(\frac{I_{л+\Phi}}{I_{\Phi}} - 1 \right). \quad (28)$$

Исключение фона сводится к вычитанию единицы из отношения $\frac{I_{л+\Phi}}{I_{\Phi}}$ или надо брать

$$R - 1 = \frac{I}{I_{\Phi}}, \quad (29)$$

что дает отношение интенсивности линии без фона к интенсивности этого фона [20, 64].

6. О точности количественного спектрального анализа

Спектральный количественный анализ, как и химические методы, проводится с определенной точностью. Содержание элементов устанавливается сравнением с образцами-эталоном, в которых содержание элементов определяется химическим методом или расчетом.

Рассматривая вопрос о точности, необходимо различать, с одной стороны, точность самого метода, с другой же, его воспроизводимость, т. е. однозначность результатов повторных анализов. Воспроизводимость метода зависит от источника возбуждения спектра, испарения навески, освещения щели, свойств пластинки, фотометрирования и др. Строго соблюдая эти условия, ошибки можно свести до минимума, определяемого 1—2%. Кроме указанных ошибок, могут иметь место систематические ошибки, связанные с использованием эталонов при неполном их соответствии с анализируемыми пробами. В отдельных случаях последние ошибки могут быть незначительными, в других — большими, несмотря на то, что воспроизводимость метода хорошая. Для устранения этих ошибок необходимо, чтобы состав эталонов был близок к анализируемым пробам. Если требуемые условия соблюдаются, то воспроизводимость спектрального анализа можно рассматривать как точность метода.

Точность метода характеризуется абсолютной и относительной ошибками. Под абсолютной ошибкой понимают расхождение измеренной величины a с действительной A , независимо от ее отклонения в ту или другую сторону от истинной, т. е.

$$\pm e = A - a. \quad (30)$$

Приведем в качестве примера определение марганца в образце породы. Содержание Mn, установленное химическим анализом, оказалось 0,063%. Считаем его действительной величиной A . В этом же образце спектральным анализом и было найдено 0,060% Mn. Абсолютная ошибка будет

$$e = 0,063\% - 0,060\% = +0,003\%.$$

Под относительной ошибкой E понимают отношение абсолютной ошибки e к действительной величине A , т. е.

$$E = \frac{e}{A} \quad (31)$$

E выражают в процентах. В нашем примере относительная ошибка будет

$$E = \frac{0,003 \times 100}{0,063} = 4,7\%.$$

Если определяется средняя абсолютная или относительная ошибки, то берется сумма всех частных ошибок, независимо от знака (+ или -) и делится на число измерений. Образец породы, указанный выше, был спектральным анализом проанализирован пять раз, в результате чего были получены следующие величины (%): 0,060, 0,065, 0,070, 0,058 и 0,063. Абсолютные ошибки отдельных определений оказались следующие:

$$\begin{aligned} 0,063 - 0,058 &= +0,005 \\ 0,063 - 0,063 &= \pm 0,000 \\ 0,063 - 0,060 &= +0,003 \\ 0,063 - 0,065 &= -0,002 \\ 0,063 - 0,070 &= -0,007 \end{aligned}$$

Средняя абсолютная ошибка $e = \pm 0,0034\%$. Средняя относительная ошибка $E = \frac{0,0034 \times 100}{0,063} = 5,4\%$, в то время как [единичные ошибки колебались от 0 до 11%. В общем же случае точность метода более правильно характеризуется средней квадратичной или вероятной ошибкой метода из ряда частных определений [9, 20, 64].

Г л а в а VIII. ОБОРУДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Спектральная лаборатория при научно-исследовательских и производственных учреждениях геологической службы занимается определением химических элементов в горных породах, рудах, минералах, природных водах, золах органических веществ, а также решает специальные вопросы, связанные с корреляцией геологических разрезов, металлометрической съемкой, составлением геохимических карт и т. п.

Спектральные исследования могут производиться как в стационарных условиях, так и в полевых. Оба эти типа лабораторий по существу решают одни и те же задачи. Ниже приводится описание нужного оборудования для стационарной лаборатории; оборудование и специфика полевых спектральных работ дается в главе XII.

Оборудование лаборатории прежде всего включает в себя кварцевый спектрограф ИСП-22 или ИСП-28, с помощью которого можно производить анализы на большое число элементов. Дополнительно для анализа проб с многолинейными спектрами желательно иметь автоколлимационный спектрограф КС-55 или СК-1, который используется и для анализа некоторых элементов (щелочных) в видимой части спектра (для последних целей может быть использован трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51).

В качестве источников света следует иметь генератор постоянного тока (динамомашину или ртутный выпрямитель) мощностью 3—5 *квт*, напряжением 150—250 *в*, и генератор дуги переменного тока ДГ-1 или ДГ-2. Генератор ПС-39 входит в комплект ИСП-22, но этот источник из-за небольшой силы тока (до 10 *а*) мало пригоден для возбуждения тугоплавких минералов и пород.

При сжигании проб в дуговых источниках выделяется много вредных газов и паров, поэтому необходимо, чтобы помещение для лаборатории имело достаточные размеры (площадью не менее 20 *м*² и объемом около 70 *м*³). В помещении не должно производиться химических работ, оно должно быть сухим, снабжено вентиляцией и иметь вытяжной колпак над источником света. Лаборатория помещается в первом или втором этаже здания. Для дробления и сушки пород, заточки электродов необходимо иметь дополнительное помещение размером в 5—6 *м*². При лаборатории должна быть фотокабинка с соответствующим оборудованием для проявления пластинок. Из вспомогательных приборов в лаборатории требуются: микрофотометр МФ-2 или МФ-4, спектропроектор ДПС-1 или ПС-18, измерительный микроскоп МИР-12, луны. Для фотометрических работ желательно иметь отдельную небольшую комнату с затемнением от дневного света. Сверление углублений в электродах (угольных) и их заточка производятся с помощью специального электромоторчика со сверлами.

Приборы должны быть установлены на столах, обеспечивающих свободный подход к ним.

Образцы пород и спектрограммы хранятся в специальных шкафах так, чтобы их легко можно было найти.

Лаборатория систематически пополняется нужным количеством угольных электродов, фотопластинок и реактивов.

В лаборатории надо предусмотреть мероприятия по охране труда [10, 150]:

- 1) электроустановки надежно заземлить;
- 2) около рабочих установок пол покрыть резиновыми ковриками;
- 3) открытые токонесущие части снабдить сигналами, резко бросающимися в глаза, предупреждающими об опасности;
- 4) источник света закрыть со всех сторон надежной светозащитой в виде металлического кожуха с дверцей для доступа к электродам и наблюдения за горением дуги (через окошко с красным или дымчатым стеклом).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава IX. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГОРНЫХ ПОРОДАХ

1. О химическом составе пород

Спектроскописту, занимающемуся изучением пород, предварительно необходимо знать некоторые сведения об их химическом составе. Эти сведения будут нужны в случае, например, приготовления эталонов, а также для ориентировки при производстве анализа. Данные о химическом составе пород имеются в различных руководствах по геохимии [117, 118, 120, 121, 156, 172 и др.] и геологии [153, 154, 157 и др.].

Земная кора состоит из трех типов пород: магматических (изверженных), осадочных и метаморфических. Среди магматических пород различают: глубинные, или интрузивные (граниты, гранодиориты, диориты, сиениты, габбро, пироксениты и др.), и излившиеся, или эффузивные (порфириты, липариты, андезиты, трахиты, диабазы, базальты и др.). Магматические породы дополнительно подразделяют на основные, содержащие SiO_2 не более 50—60% в химически связанном состоянии (габбро, базальты, диабазы и др.), и кислые, пересыщенные кремнекислотой в свободном состоянии (граниты, липариты, кварцевые диориты и др.). Выделяют также ультраосновные (пироксениты, перидотиты и др.) и средние (сиениты и др.) породы.

Осадочными породами называются породы, образовавшиеся на земной поверхности под воздействием механических, гидрологических и атмосферных факторов, солнечной энергии, жизнедеятельности организмов и выпадения из водных растворов. В конечном итоге они образуются за счет разрушения магматических и метаморфических пород. В зависимости от способа образования осадочные породы подразделяют на механические, химические и органические, которые в свою очередь делятся на более дробные виды. К механическим породам относят гальки, гравий, пески, алевролиты и др.; к химическим — сульфаты (например гипс), галоиды (например каменная, калийная соли) и др.; к органическим — известняк, мел, каменный уголь, нефть и др.

К метаморфическим породам относят такие, которые образовались за счет осадочных или магматических в результате вторичного воздействия на них температуры или давления или того и другого вместе.

В состав осадочных пород входят в среднем: глины 72%, песчаники 11,3%, карбонаты 5,2%, гипсы и соли 5,8% [118, 153, 154, 155].

Средний элементарный состав осадочных пород приводится в табл. 8. Кроме приведенных элементов, в состав осадочных пород

Таблица 8

Средний химический состав осадочных пород
в процентах
(По Кларку и Ниггли)

Название элемента	Символ	Проценты
Кислород	O	49,95
Кремний	Si	27,55
Алюминий	Al	6,93
Железо	Fe	3,90
Кальций	Ca	3,82
Калий	K	2,33
Углерод	C	2,01
Магний	Mg	1,52
Натрий	Na	0,82
Водород	H	0,48
Титан	Ti	0,34
Сера	S	0,22
Фосфор	P	0,06
Барий	Ba	0,04
Всего . . .		99,97

входят и все остальные элементы из периодической системы Д. И. Менделеева. О содержании остальных элементов в осадочных породах можно судить по их среднему содержанию в литосфере (табл. 9). В зависимости от типа пород содержание элементов может сильно изменяться, как можно судить по табл. 10.

Таблица 9

Среднее содержание химических элементов в литосфере
(По А. П. Виноградову)

Элемент	Весовые проценты	Элемент	Весовые проценты
Водород	0,15	Бериллий	$6 \cdot 10^{-4}$
Гелий	—	Бор	$5 \cdot 10^{-4}$
Литий	$6,5 \cdot 10^{-3}$	Углерод	0,1

Элемент	Весовые проценты	Элемент	Весовые проценты
Азот	0,01	Йод	$3 \cdot 10^{-5}$
Кислород	47,2	Ксенон	—
Фтор	0,027	Цезий	$7 \cdot 10^{-4}$
Неон	—	Барий	0,05
Натрий	2,64	Лантан	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Магний	2,10	Церий	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Алюминий	8,80	Празоедим	$7 \cdot 10^{-4}$
Кремний	27,6	Неодим	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Фосфор	0,08	Иллиний	—
Сера	0,05	Самарий	$7 \cdot 10^{-4}$
Хлор	0,045	Европий	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Аргон	—	Гадолиний	$1 \cdot 10^{-3}$
Калий	2,60	Тербий	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Кальций	3,6	Диспрозий	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Скандий	$6 \cdot 10^{-4}$	Гольмий	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Титан	0,6	Эрбий	$4 \cdot 10^{-4}$
Ванадий	0,015	Тулий	$8 \cdot 10^{-5}$
Хром	0,02	Иттербий	$3 \cdot 10^{-4}$
Марганец	0,09	Кассионий	$1 \cdot 10^{-4}$
Железо	5,10	Гафний	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Кобальт	0,003	Тантал	$2 \cdot 10^{-4}$
Никель	0,008	Вольфрам	$1 \cdot 10^{-4}$
Медь	0,01	Рений	$1 \cdot 10^{-7}$
Цинк	0,005	Осьмий	$5 \cdot 10^{-6}$
Галлий	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Иридий	$1 \cdot 10^{-7}$
Германий	$7 \cdot 10^{-4}$	Золото	$5 \cdot 10^{-7}$
Мышьяк	$5 \cdot 10^{-4}$	Платина	$5 \cdot 10^{-7}$
Селен	$6 \cdot 10^{-5}$	Ртуть	$7 \cdot 10^{-6}$
Бром	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Таллий	$3 \cdot 10^{-4}$
Криптон	—	Свинец	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Рубидий	0,03	Висмут	$2 \cdot 10^{-5}$
Стронций	0,04	Полоний	$2 \cdot 10^{-14}$
Иттрий	0,0028	Алабамий	—
Цирконий	0,02	Эманация	$7 \cdot 10^{-16}$
Ниобий	0,001	Виргиний	—
Молибден	$3 \cdot 10^{-4}$	Радий	$1 \cdot 10^{-10}$
Мазурий	—	Актиний	$6 \cdot 10^{-14}$
Рутений	$5 \cdot 10^{-7}$	Торий	$8 \cdot 10^{-4}$
Родий	$1 \cdot 10^{-7}$	Протактиний	$1 \cdot 10^{-10}$
Палладий	$1 \cdot 10^{-6}$	Уран	$3 \cdot 10^{-4}$
Серебро	$1 \cdot 10^{-5}$		
Кадмий	$5 \cdot 10^{-5}$		
Индий	$1 \cdot 10^{-5}$		
Олово	$4 \cdot 10^{-3}$		
Сурьма	$4 \cdot 10^{-5}$		
Теллур	$1 \cdot 10^{-6}$		

Среднее содержание химических элементов в изверженных и осадочных породах [172] и почвах [118] в весовых процентах

Элемент	Изверженные породы	Песчаники	Сланцы и глины	Известняки	Почвы
Li	0,0065	0,0017	0,0046	0,0026	0,003
Be	0,0006	—	0,00036	—	10 ⁻⁴
B	0,0003	0,0009— 0,0031	0,031	0,0003	0,001
C	0,032	1,38	1,53	11,35	2,0
F	0,075	—	0,051	0,025	0,02
Na	2,83	0,33	0,97	0,037	0,63
Mg	2,1	0,71	1,48	4,77	0,6
Al	8,13	2,53	8,19	0,43	7,13
Si	27,72	36,75	27,28	24,20	33,0
P	0,118	0,035	0,074	0,0175	0,08
S	0,052	0,280	0,260	0,110	0,085
Cl	0,031	следы	—	0,02	0,01
K	2,6	1,1	2,7	0,27	1,36
Ca	3,63	3,95	2,23	30,45	1,37
Sc	0,0005	0,00007	0,00065	—	—
Ti	0,44	0,096	0,43	(0—0,1)	0,46
V	0,015	0,002	0,012	(следы)	0,01
Cr	0,020	0,007	0,041 (0,013) ¹	(0,001)	0,02
Mn	0,10	следы	0,062	0,0385 (0,02)	0,085
Fe	5,0	0,99	4,7	0,4	3,8
Co	0,0023	—	0,0008	—	0,0008
Ni	0,008	0,0005	0,0024 (0,006)	(0,0005)	0,004
Cu	0,007	(0,001)	0,0192 (0,004)	(0,002)	0,002
Zn	0,0132	0,002 (0,01)	0,02	0,005	0,005
Ga	0,0015	0,00074	0,005	0,00037	10 ⁻³
Ge	0,0007	0,0003	0,0007	—	10 ⁻⁴
As	0,0005	—	0,0005	—	5 · 10 ⁻⁶
Se	9 · 10 ⁻⁶	—	6,10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁵	—
Br	0,00016	—	2,10 ⁻⁶	—	—
Rb	0,031	0,027	0,030	—	0,006
Sr	0,03	0,0026 (0,04)	0,017 (0,05)	0,0425 (0,05)	0,03
Y	0,0028	0,00016	0,0028	—	—
Zr	0,022	(0,02)	0,012	—	0,03
Nb	0,0024	—	—	—	—
Mo	0,001	—	0,0002	—	3 · 10 ⁻⁶
Ma	—	—	—	—	—
Ru	5 · 10 ⁻⁷	—	—	—	—
Rh	1 · 10 ⁻⁷	—	—	—	—
Pd	1 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—
Ag	1 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻⁷	2 · 10 ⁻⁶	—
Cd	15 · 10 ⁻⁶	—	3 · 10 ⁻⁵	—	5 · 10 ⁻⁵

Элемент	Извержен- ные породы	Песчаники	Сланцы и глины	Известняки	Почвы
In	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—	—
Sn	0,004	—	0,004	—	10^{-3}
Sb	0,0001	—	0,0003	—	—
Te	$18 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—
I	0,00063	—	—	—	—
Cs	0,0007	—	0,00012	—	0,0005
Ba	0,025	0,017 (0,05)	0,046 (0,068)	0,01 (0,004)	0,05
Hf	0,00045	—	—	—	—
Ta	0,00021	—	—	—	—
W	0,00015 0,0069	—	0,0001	—	—
Re	$1 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—
Os	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—
Ir	$1 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—
Pt	$5 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—
Au	$5 \cdot 10^{-7}$	$28 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	—	—
Hg	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	—
Tl	0,0003	0,0002	0,0002	—	—
Pb	0,0016	0,002	0,002	0,0005	0,001
Bi	0,00002	0,00003	0,0001	—	—
Ra	$13 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$
Th	0,0011	0,0006	0,001	0,0001	0,0006
U	0,0004	0,00012	0,00012	0,00013	0,0001
La	0,0018	—	—	—	—
Ce	0,0046	—	—	0,005	—
Pr	0,00055	—	—	—	—
Nd	0,0024	—	—	—	—
Sm	0,00065	—	—	—	—
Eu	0,0001	—	—	—	—
Gd	0,00064	—	—	—	—
Tb	0,00009	—	—	—	—
Dy	0,00045	—	—	—	—
Ho	0,0001	—	—	—	—
Er	0,00025	—	—	—	—
Tm	0,00002	—	—	—	—
Yb	0,00026	—	—	—	—
In	0,00007	—	—	—	—

2. Отбор проб для спектрального анализа

К отбору образцов для спектрального анализа предъявляются определенные требования, без соблюдения которых анализы иногда не могут представлять ценности. Образцы для анализа, как правило, должны отбираться геологом или сотрудником лаборатории совместно с геологом. Природный образец, подвергаемый анализу, имеет ценность в том случае, если точно известно, где

¹ Цифры, заключенные в скобки, получены по данным автора.

он взят, поэтому к образцу обязательно должна быть приложена этикетка, в которой указывается название места, номер обнажения или буровой скважины, слой или интервал глубины скважины. Дополнительно, если возможно, даются сведения о возрасте породы, литологическая характеристика (тип породы) и другие сведения, которые могут впоследствии облегчить интерпретацию результатов анализа. На этикетке указывается дата отбора и подпись производившего отбор. Образцы пород, минералов, руд заворачиваются в чистую бумагу с приложением этикетки. Воды и нефти также снабжаются указанными этикетками. Отбор их производится в чистую стеклянную посуду, которая закупоривается корковой пробкой, замазывается сургучом или менделеевской замазкой. Образцы, если они не исследуются на месте, упаковываются и пересылаются в лабораторию [128, 157].

3. Приготовление проб к анализу

Отобранные образцы пород в лаборатории очищаются от внешних загрязнений и просушиваются, если они сырые. Для спектрального анализа требуется небольшое количество материала. Чтобы проба отражала средний состав анализируемого образца, берут 10—15 г породы, которую предварительно дробят сперва на стальной плите, а затем в агатовой или железной ступке. После того как образец размельчен, отбирают 3—5 г квартованием и окончательно доводят до порошка с размером частиц 0,01 мм, из которого и берется проба на анализ. Некоторые породы, например кварц, трудно поддаются дроблению, поэтому их следует предварительно нагреть и затем облить холодной водой, после этого высушить и дробить. Во избежание загрязнения (если в образцах предполагается определять Fe) окончательное дробление пробы в порошок следует проводить в агатовой ступке, а если определяется Si, то в железной ступке.

Для определения размера частиц порошка пользуются специальными ситами. Однако необходимо иметь в виду, что при использовании металлических ситам порода может обогатиться медью и другими элементами. Чтобы этого избежать, рекомендуется проверить часть раздробленной породы, которой в дальнейшем больше не следует пользоваться.

Вкрапления в минералах и породах извлекаются с помощью дрели, скальпеля или специальных игл.

При обогащении пород химическими методами необходимо следить, чтобы выделяемые фракции не были загрязнены металлами из реактивов. Обогащение проб проводится, кроме химических, также механическими, электромагнитными и флотационными методами [157].

Спектральный анализ природных вод обычно требует предварительного получения их сухих остатков. Перед выпариванием для удаления механических взвесей вода фильтруется через бумажные

фильтры. После выпаривания сухой остаток взвешивают, помещают в стеклянные бюксы, из которых проба для анализа берется по мере надобности. Ввиду того, что некоторые соли, полученные из природных вод, сильно впитывают влагу, перед взятием навески пробы из бюкса ее просушивают в сушильном шкафу при 110—120° С.

Нефти перед озолением фильтруют через бумажные фильтры с целью удаления механических примесей. Для удаления воды из нефти последнюю помешают в специальные колбы с тубусом внизу и подогревают до 60—80° С. Выделившаяся вода спускается через кран тубуса. Иногда от нефти вода и механические примеси плохо отделяются, тогда следует нефть разбавить чистым бензолом или бензином, встряхнуть и попытаться отделить воду и примеси описанным выше способом. Выпаривание нефти производится в открытых чашках на электрической плитке до конца. Окончательное озольнение производится в муфеле при 500—600° С.

Каменные угли и органические остатки могут анализироваться непосредственно для определения основных элементов, а также озольаться при определении малых элементов. Ввиду того, что при озольнении нефтей и углей некоторые элементы могут улетучиваться, целесообразно анализировать их сажу.

Глава X. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО МЕТОДИКЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРСД

При изучении химического состава различных природных веществ и соединений спектральный анализ благодаря своей универсальности, простоте и высокой чувствительности имеет одно из первостепенных значений. На важность этого метода для геологии и геохимии обратил внимание акад. В. И. Вернадский [117] еще в 1914 г., когда этот метод являлся только качественным. В разработке количественного спектрального анализа он видел метод, который позволит установить точный учет распределения всех химических элементов в земной коре. В последние годы с помощью спектрального анализа был выяснен ряд важных для науки и практики закономерностей в распределении элементов в различных породах, почвах и органических веществах [101, 102, 107, 108, 111, 112, 113, 116, 120, 135, 142, 143, 146, 148, 160, 172].

Спектроскопическому геологу приходится анализировать самые разнообразные по составу природные вещества, состав которых неизвестен. Качественным спектральным анализом при возбуждении в дуге постоянного или переменного тока в породах легко обнаруживаются обычные породосоставляющие элементы: Si, Al, Na, Ca, Mg, Fe. Значительно труднее обнаруживаются малые и редкие элементы. Все же в большинстве пород не очень трудно обнаружить качественным анализом присутствие Ti, Mn, V, Cr, Ni, Cu,

Sr, Ba и некоторых других. Определение редких элементов требует, как правило, предварительного химического обогащения пород, а также применения некоторых специальных методов возбуждения и освещения щели спектрографа, более чувствительных фотопластинок и спектрографов с большой дисперсией.

Дуга постоянного тока, как отмечалось выше, является наиболее чувствительным источником возбуждения. Возбуждение тугоплавких элементов производится при повышенной силе тока (10—15 а), проба помещается в электрод, на который подается анод (+). Линии многих тугоплавких элементов появляются только после горения дуги в течение 4 мин. и больше. Легколетучие элементы испаряются в самом начале горения дуги (в течение 30 сек.—2 мин.). Чтобы задержать их быстрое испарение, рекомендуется пробу помещать в электрод с более глубоким каналом (до 8—10 мм) и малым диаметром (1—2 мм) или же брать большую навеску пробы, смешивая ее с угольным порошком. На электрод с пробой в этих случаях подается катод (—), сила тока берется небольшая (2—5 а). Для возбуждения легколетучих элементов целесообразнее применять дугу переменного тока. Источник света при качественном анализе на малые концентрации, как правило, фокусируется на щель спектрографа. Этот же способ фокусирования применяется в случае, когда сжигается небольшое количество вещества. Фон пластинок при определении малых концентраций может маскировать слабые линии. Для снижения фона следует пользоваться контрастными пластинками и быстродействующим проявителем. Для уменьшения фона концы угольных электродов экранируются.

В литературе [121] есть указание на повышение чувствительности при определении некоторых элементов, если на щель спектрографа фокусируется прикатодное излучение.

Если в пробе одновременно определяются легколетучие и тугоплавкие элементы, то следует делать две или три съемки спектра анализируемой пробы. Первая съемка проводится при небольшой силе тока (2—5 а) с экспозицией 1—2 мин. На этом спектре появляются линии только легколетучих элементов: Na, K, Li, Cd, Pb, As, Tl, Zn, и др. Второй спектр получают с повышенной силой тока (до 10—15 а) с экспозицией 3—4 мин. На этом снимке появляются линии тугоплавких элементов: Ca, Mg, Sr, Ba, Ti, Cr, V, Zr, Mo и др. Третий спектр можно сделать суммарным, на котором фиксируются линии как первой, так и второй экспозиции. Осуществляется это с помощью специальной диафрагмы (фиг. 14 (4)).

Такой способ фиксации позволяет сделать спектры за счет селективной летучести менее сложными по числу линий, снизить фон в первом и втором спектрах, что облегчает расшифровку и обнаружение слабых линий.

Методика сжигания проб для количественного анализа несколько отличается от описанной выше. Здесь необходимо соблюдать равномерное горение дуги и освещение щели, чтобы при съемке отдель-

ных проб условия были одинаковыми. Навески пробы, взвешенные на аналитических весах, сжигаются полностью. При неполном сгорании навески возможны значительные ошибки, так как некоторая часть элементов может остаться невозбужденной.

Если пользоваться обычным электродом, наиболее часто употребляемым для сжигания порошковых проб (фиг. 3), то, особенно вначале, пламя дуги постоянного тока горит неравномерно, катодное пятно перемещается по краям электрода, меняется количество света, попадающего на щель спектрографа, и не наблюдается постоянства почернения линий. Поэтому форма электрода, помимо всех других факторов (постоянства силы тока и напряжения, освещения щели и т. п.), имеет существенное значение. Для стабилизации горения дуги верхний электрод необходимо затачивать на конус, диаметр которого не должен быть больше 3 мм, а нижний электрод делать со стерженьком в центре, как это показано на фиг. 3. Дуга с этими электродами горит равномерно в течение всей экспозиции, и катодное пятно находится почти все время в центре. Такая форма электродов обеспечивает очень хорошую воспроизводимость, позволяет сжигать навеску быстрее, чем в обычном электроде. Так, навеска глины в 20 мг сгорает полностью в дуге постоянного тока при 10 а в течение 3 мин.

Горение некоторых пород в дуге постоянного тока происходит плохо, иногда проба разбрызгивается или выпучивается. Это обычно связано с присутствием в анализируемом веществе воды, органических примесей и газов. Для устранения указанных нежелательных явлений необходимо такие пробы предварительно просушивать в сушильном шкафу при 120° С и (или) смешивать с угольным порошком в пропорции 1 : 1. Можно также предварительно прогреть пробу в дуге, замыкая ее накоротко.

Необходимо сделать несколько замечаний относительно использования абсолютных интенсивностей, или почернений. Использование внутреннего стандарта имеет ряд преимуществ, о которых говорилось выше. Однако подбор линий для сравнения, особенно при определении большого числа элементов в породах, является сложным, так как в природных объектах обычно редко можно воспользоваться основным элементом в качестве внутреннего стандарта. Введение в анализируемые пробы дополнительно одного-двух элементов в качестве внутреннего стандарта бывает недостаточно, чтобы подобрать соответствующие линии для сравнения. Кроме того, введение внутреннего стандарта осложняет спектр пробы лишними линиями, а недостаточная чистота некоторых реактивов загрязняет пробу посторонними элементами. К тому же, здесь нужна дополнительная затрата времени на введение добавки в каждую анализируемую пробу. Поэтому в настоящее время для анализа пород на большое число элементов разрабатываются способы получения количественных данных по абсолютным интенсивностям, или почернениям.

Как следует из формулы (8), интенсивность линии является функцией концентрации элемента примеси. Чтобы добиться точных количественных определений, необходимо стандартизировать условия возбуждения спектра. Работами А. К. Русанова [10] и Люндегарда (Д. Н. Иванов [26]) в области использования ацетилено-воздушного пламени в качестве источника возбуждения растворов было показано, что по абсолютным интенсивностям можно добиться хорошей воспроизводимости. Стабилизирование дуговых источников возбуждения, как показывает опыт спектральной лаборатории ВНИГРИ и других [16, 21], обеспечивает хорошую воспроизводимость. Градуировочные графики по абсолютным интенсивностям, или почернениям, имеют такой же угол наклона и все точки на кривой укладываются так же, как и по относительным данным. Поэтому при количественных определениях элементов в породах можно пользоваться почернениями, или интенсивностями, соблюдая все условия возбуждения, описанные выше.

Глава XI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В этой главе рассматриваются способы определения отдельных элементов в породах, водах, золах органических веществ. Ряд элементов описывается вместе благодаря общности их физико-химических свойств. В случаях отсутствия опубликованных работ по анализу отдельных элементов, мы ограничиваемся приведением их аналитических спектральных линий и чувствительности. Это относится, главным образом, к элементам, качественное и количественное определение которых нельзя производить без предварительного химического обогащения.

1. Кремний и алюминий

Окислы кремния и алюминия составляют основную часть литосферы. Содержание SiO_2 , например, в глинах доходит до 50—60%, в песчаниках до 90% и более, содержание Al_2O_3 в глинах — до 15%. В карбонатных породах и водах содержание кремния и алюминия снижается до долей процента и следов; здесь их можно рассматривать как малые элементы. Определение небольших концентраций кремния и алюминия спектральным анализом проводится обычным методом — сжиганием в дуге постоянного тока. В последние годы разработаны способы спектрального анализа для определения больших концентраций кремния и алюминия в шлаках в дуге переменного тока с движущимся электродом в виде пластинки, на которую насыпается тонкий слой анализируемой пробы [29]. Этот способ может найти применение и при определении алюминия в глинах.

В спектрах кремния и алюминия имеется ряд интенсивных линий, расположенных в ультрафиолетовой области, что позволяет производить их анализ на кварцевом спектрографе средней модели.

К р е м н и й (Si). Качественное определение кремния проводится по линии 2881,5 Å или по группе линий, расположенных в более короткой части: 2506,9, 2514,3, 2516,1 и 2527,5 Å.

Для количественного определения кремния в карбонатных породах и сухих остатках вод, как показывает наш опыт, используются вышеприведенные линии или линии более слабой интенсивности, например, 2532 Å и другие.

А л ю м и н и й (Al). Качественное определение алюминия производится по линиям: 3961,5, 3944,03, 3082,1 и 3092,7 Å. Линии 3961,5 и 3944,0 Å появляются в дуговом спектре пород при концентрации Al около 0,001 %.

Количественное определение алюминия в породах с повышенным его содержанием (например, в глинах, бокситах и др.) пока не получило еще широкого применения. Однако, как показывают работы по спектральному определению алюминия в шлаках [28, 29, 55], оно возможно и для указанных пород.

В карбонатных породах и сухих остатках нефтяных вод определение алюминия в спектральной лаборатории ВНИГРИ проводится по абсолютной интенсивности линии 2631,5 Å. Градуировочный график в эталонах с основой на CaCO_3 в интервале 0,01—3,0% имеет вид прямой линии, идущей под углом 45°.

Спектральное определение кремния и алюминия целесообразно применять в случаях, когда имеется незначительное количество образца (несколько миллиграммов): такие случаи могут иметь место при малом содержании отдельных минералов в породах, в зольных остатках органических веществ и т. п.

В качестве эталонов при определении кремния и алюминия в породах следует использовать природные образцы с различными концентрациями. Набор нужных концентраций может быть подобран из ряда анализов, выполненных химической лабораторией. Эти образцы должны быть проверены построением по ним градуировочных графиков. Укажем, что при определении кремния и алюминия в минералах в качестве внутреннего стандарта использовался Be и другие элементы (Cu, Mn, Co). Так, по аналитической паре Si 2528 и Be 2494 Å при разбавлении угольным порошком была получена воспроизводимость $\pm 3,5\%$ [16].

М. М. Клер и М. И. Резцова [45] для определения кремния и алюминия в бокситах использовали искру. Нижним электродом служили брикеты, приготовленные из боксита (1 г), угольного порошка (5 г) и фтористого натрия (3 г) или вместо него — пека угольной смолы (0,3 г); внутренний стандарт — 0,6 г окиси кобальта.

В качестве аналитических пар служили линии: 1) Al 3082,1 и Co 3044,0 и 2) Si 2881,6 и Co 3044,0 Å. Полученная авторами относительная ошибка для Al₂O₃ равнялась ±3,9%, а для SiO₂ ±8,3%.

2. Щелочные элементы (K, Na, Li, Rb, Cs)

Содержание калия и натрия в породах может колебаться от следов и до нескольких процентов. Известно, что соединения Na и K образуют иногда мощные залежи хлористых и других солей. Литий, рубидий и цезий находятся в породах в рассеянном состоянии, где их содержание доходит до 0,01% и редко больше.

Все щелочные элементы имеют низкие потенциалы ионизации. Они легко возбуждаются в пламени, электрической дуге постоянного и переменного тока. В ряду легкости А. К. Русанова они находятся в начале ряда (см. IV приложение). Из навески породы в 10—20 мг в дуге постоянного тока щелочные элементы испаряются в течение 1—2 мин.

Спектры щелочных элементов состоят из небольшого числа линий. Наиболее интенсивные линии щелочных элементов расположены в видимой и инфракрасной части спектра. В ультрафиолетовой области находятся менее интенсивные линии, которые обычно (кроме линий натрия) не появляются в спектрах большинства пород. Поэтому качественное и количественное определение щелочных элементов следует производить на стеклянных спектрографах (ИСП-51 и др.), применяя пластинки, чувствительные в этой части спектра (панхром, инфрахром). Определение Na, K, Rb, а иногда Li можно производить также и на кварцевом спектрографе ИСП-22.

Первые качественные систематические исследования по распределению малых щелочных элементов (Li, Rb, Cs) в породах и водах были выполнены в начале нашего столетия В. И. Вернадским. [117]. В последние годы количественное определение щелочных элементов в различных типах горных пород изучалось А. Н. Филипповым и Ю. М. Толмачевым [157—159], С. А. Боровик и Т. Ф. Боровик-Романовой [25, 112], А. К. Русановым [70—80], В. М. Гольдшмидтом [121], Л. Х. Аренсом [16, 102, 162—164] и другими исследователями [101].

К а л и й (K). Химическое определение калия является трудоемкой и сложной задачей. Качественное и количественное определение калия спектральным анализом, хотя и менее сложное, чем химическое определение, но все же более трудное по сравнению с определением многих других элементов (особенно количественное определение калия).

Наиболее интенсивные линии калия расположены в инфракрасной части спектра (7648,9 и 7664,9 Å). По ним производится определение малых концентраций (от 0,001 и до 0,5%). Неудобство использования этих линий связано с применением специальных пластинок.

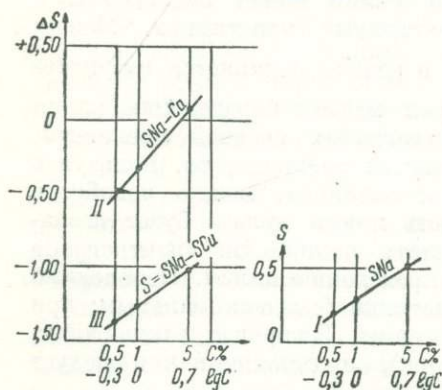
В породах (табл. 10) и органических веществах содержание калия в среднем больше 1%; такие его количества легко могут определяться по менее интенсивным линиям в видимой части спектра (4044,1 и 4047,2 Å), появляющимся в спектре дуги около 0,5% и по линии 3446,7 Å, расположенной в ультрафиолетовой области. По всем этим линиям определение калия может производиться при съемках спектров на диапозитивных пластинках. Между линиями калия 4044,1 и 4047,2 Å в глинах появляется интенсивная линия железа 4045,8 Å, которая мешает определению калия при съемках на кварцевых спектрографах средней дисперсии. Но так как испарение калия и железа различно, то, пользуясь малой силой тока и небольшой экспозицией, можно подобрать условия, при которых интенсивность линии железа будет незначительной, и тогда легко определить калий. На спектрографе ИСП-51 линия железа не мешает определению калия. Необходимо стремиться к тому, чтобы фон пластинки был минимальным; при большом фоне линии калия забиваются им. В породах и минералах, обогащенных калием (по опыту автора), определение калия следует производить по линиям 3446,7 и 3447,7 Å в интервале от 1 до 20%. Градуировочные графики по калию имеют угол наклона несколько меньше 45° при построении по абсолютным почернениям и фону. В качестве внутреннего стандарта при определении калия используется фон пластинки [32].

Н а т р и й (Na). Распределение натрия в породах изучено с достаточной полнотой химическими методами. Для практических целей часто необходимо определение натрия одновременно с другими элементами. При помощи спектрального анализа можно легко производить качественное и количественное определение натрия во многих породах, пользуясь его линиями в видимой и ультрафиолетовой области. Наиболее чувствительные линии натрия 5895,9 и 5889,9 Å. Они появляются в спектре при концентрации 0,0001%. В ультрафиолетовой области имеются менее чувствительные линии 3302,99 и 3302,32 Å, появляющиеся в спектре около 0,01%.

Определение натрия наиболее часто производится по линиям, расположенным в ультрафиолетовой области. В дуге постоянного тока натрий испаряется из угольного электрода в первые 1—2 мин.; мешающих линий практически не имеется, так как совпадающий с дублетом натрия 3303 Å дублет цинка (ввиду незначительной концентрации последнего) в осадочных породах не мешает определению.

Возбуждение натрия, как и калия, можно осуществить в дуге постоянного и переменного тока. Обычно градуировочный график для натрия строится по абсолютным интенсивностям, или почернениям. На фиг. 29 приводится градуировочный график для опре-

деления натрия в карбонатных породах по эталонам с основой на CaCO_3 . В качестве линии внутреннего стандарта в известняках может быть использована линия Ca 3344,5 Å, а также специально введенный в пробы и эталоны стандарт в 0,5 % меди; для сравнения могут служить линии Cu 3274 и 3247,5 Å.



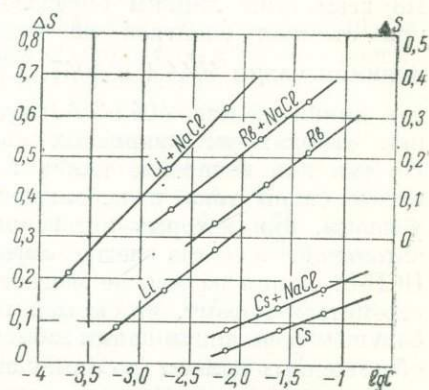
Фиг. 29. Градуировочный график для определения натрия в карбонатных породах по эталонам с основой CaCO_3 .

I — по S_{Na} (3302,3 Å); II — по $\Delta S_{\text{Na}-\text{Ca}}$ (Na 3302, Ca 3344 Å); III — по $\Delta S_{\text{Na}-\text{Cu}}$ (Na 3302, Cu 3274 Å).

Л и т и й (Li). Ввиду незначительного содержания лития в породах (а также рубидия и цезия) для его определения используются наиболее интенсивные линии: 6707,8 Å, появляющаяся при 0,001—0,0001 %, и 6103,6 Å, появляющаяся около 0,001 %. В ультрафиолетовой части спектра имеются небольшой интенсивности линии 3232,6 и 2741,3 Å, редко используемые для аналитических целей [121].

Для повышения концентрации лития в пробах из пород часто выделяются щелочи, которые затем анализируются на литий обычными методами. С. А. Боровик [25] установил влияние на наклон градуировочного графика концентрации хлористых солей натрия, поэтому необходимо, чтобы состав эталонов возможно ближе соответствовал анализируемому пробам. Градуировочные графики обычно строятся по абсолютным интенсивностям, или почернениям, с учетом фона.

На фиг. 30 приведены градуировочные графики для линии Li 6707,8 по разности $\Delta S = S - S_{\text{ф}}$ и $\lg C\%$. Источником света была дуга переменного тока в 220 в, 10 а. При съемке в дуге постоян-



Фиг. 30. Градуировочные графики для линии Li 6707,8 по разности почернений линий элементов приреси и фона. [25].

ного тока отверстие в электроде делается более глубоким, на электрод с пробой подается отрицательный полюс (катод).

В. М. Гольдшмит [121] выделял из пород сульфатные вытяжки, которые анализировал на литий в дуге постоянного тока (220 в, 8—10 а) при навеске в 6 мг с диаметром отверстия в электроде 1 мм и глубиной 5 мм. Градуировочные графики строились по линии Li 3232,6 Å; чувствительность этой линии по его данным — около 0,005%.

Л. Х. Аренс и У. Р. Либенберг [103] определение лития в слюдах производили по линии 4602,8 Å, но, ввиду наложения на эту линию Fe 4602,9 Å, они рекомендуют пользоваться ею до появления линии железа при малой силе тока и небольшой экспозиции. Линия Li 4602,8 Å появляется в спектре около 0,001 — 0,005%. В минералах, обогащенных литием, определение его проводится по линии 3232,6 Å. В качестве линии сравнения используется линия калия 3447,7 Å. Точность определений по этой паре совпадает с химическими анализами.

Определение лития в различных минералах с возбуждением в ацетилено-кислородном пламени производилось А. К. Русановым [70] и другими исследователями [76, 101].

Рубидий (Rb). Наиболее интенсивные линии рубидия расположены в инфракрасной области 7800,2 и 7947,6 Å. Они появляются в спектре при концентрации около 0,001%. Менее чувствительные линии расположены в видимой области 4201,8 и 4215,5 Å, появляющиеся около 0,01%. В большинстве работ по изучению рубидия в породах, минералах и водах использовались линии, расположенные в инфракрасной области [16, 25].

Ю. М. Толмачев [157, 158] впервые использовал линии Rb 7947,6 и 7800,2 Å. Ю. М. Толмачев и А. Н. Филиппов [158] количественные определения рубидия в минералах производили по абсолютным интенсивностям.

В. М. Гольдшмит [121] определение рубидия в горных породах производил в дуге постоянного тока по аналитическим парам Rb 7800,2 и 7947,6 Å и Ba 7911,3, 7905,7 и 7780,4 Å. Эталоны при этом готовились из искусственных смесей с основой альбита и рубидиевого стекла. Барий, служивший в качестве внутреннего стандарта, вводился в породу и эталоны в количестве 5%. Дополнительно пробы разбавлялись хлористым натрием в пропорции 1 : 1. Для определения рубидия в сульфатных вытяжках использовалась также линия 4201,8 Å.

С. А. Боровик и Т. Ф. Боровик-Романова [25] для определения рубидия в различных типах пород и вод также использовали линии, расположенные в инфракрасной области. На фиг. 30 приведен полученный ими градуировочный график для определения рубидия.

Л. Х. Аренс [16] для количественного определения рубидия в породах и минералах пользовался линией $4201,8 \text{ \AA}$. при отсутствии железа в анализируемых пробах. Однако надо иметь в виду, что линии Rb $4201,8$ и $4215,5 \text{ \AA}$ расположены в области спектра угольной дуги со значительным фоном; кроме того, обе линии перекрываются линиями других элементов, всегда присутствующих в породах Sr $4215,5 \text{ \AA}$ и Fe $4202,0 \text{ \AA}$. Ввиду селективного испарения рубидия и железа линия Rb $4201,8 \text{ \AA}$ может быть использована, если пользоваться малой силой тока с экспозицией до появления в спектре линии Fe $4202,0 \text{ \AA}$.

Один из изотопов рубидия обладает естественной радиоактивностью: $\text{Rb}^{87} \rightarrow \text{Sr}^{87} + \beta\text{-частица}$. Это свойство используется для определения абсолютного возраста минералов [163].

Цезий (Cs). Наиболее чувствительная линия цезия расположена в длинноволновой инфракрасной части спектра, $8521,11 \text{ \AA}$. Близко от нее лежит несколько меньшей чувствительности вторая линия, $8943,5 \text{ \AA}$. Использование этих линий требует применения специальных фотопластинок, чувствительных к этой области. В видимой части спектра имеются две линии значительной чувствительности, $4593,1$ и $4555,3 \text{ \AA}$. Указанные линии позволяют обнаруживать тысячные доли процента цезия.

В породах без предварительного обогащения редко удается обнаружить цезий в дуге постоянного тока. Обогащение проводится обычным выделением щелочей из породы. Для удаления кремния и некоторых других элементов образец, растолченный в мелкий порошок, обрабатывают HF, а затем HClO_4 . Кремний испаряется в виде SiF_4 , элементы Al, Fe, Mg и другие превращаются в окислы, а щелочные и щелочно-земельные — в хлориды. Последние выделяются с водной вытяжкой и анализируются.

С. А. Боровик и Т. Ф. Боровик-Романова [25, 114] для определения редких щелочных элементов в породах анализировали щелочные вытяжки, причем для определения цезия они пользовались линией $8521,1 \text{ \AA}$. Полученный ими градуировочный график для интервала концентраций $0,002\text{—}0,066\%$ приведен на фиг. 30. Воспроизводимость, по данным этих исследователей, хорошая, относительная погрешность составляет $\pm 6\text{—}8\%$.

В. М. Гольдшмидт [121] производил определение цезия по линии $4555,3 \text{ \AA}$ в сульфатных вытяжках из пород и минералов.

По данным А. К. Русанова [10], лучшим источником возбуждения является окетиленово-кислородное пламя; в нем при определении щелочных элементов достигается более высокая чувствительность.

В полевых условиях качественное определение щелочных элементов можно производить визуально с помощью ручного спектро-

скопа, используя в качестве источника возбуждения спиртовки и другие горелки бесцветного пламени.

Дополнительная литература по спектральному анализу щелочных элементов [24, 32, 34, 46, 49, 60, 70, 80, 117, 126].

3. Щелочно-земельные элементы

(Mg, Ca, Sr, Ba)

Щелочно-земельные элементы имеют большое распространение в различных типах пород, природных водах и органических веществах, где они присутствуют почти всегда: магний и кальций — от следов и до нескольких процентов, стронций и барий — от следов и до десятых долей процента, редко больше.

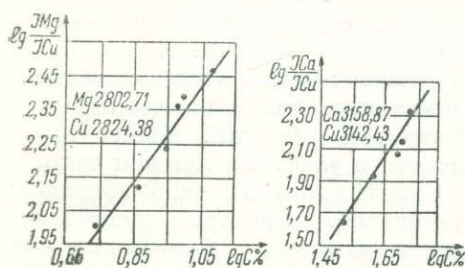
Последние линии Ca, Sr и Ba расположены в видимой части спектра и фиксируются как на стеклянных, так и на кварцевых спектрографах (Mg — в ультрафиолетовой области). Менее интенсивные линии (Ca, Sr и Ba) имеются в ультрафиолетовой части спектра. Они появляются в спектрах многих пород и часто используются для количественных определений. Спектры щелочно-земельных элементов возбуждаются в различных источниках — в пламени, электрической дуге постоянного и переменного тока. Однако необходимо иметь в виду, что полное испарение этих элементов из навески в 20 мг породы можно произвести только в дуге постоянного тока при 10 а или в дуге переменного тока при 20 а в течение 4—5 мин. (окислы и карбонаты этих элементов являются тугоплавкими).

Спектры щелочно-земельных элементов содержат небольшое число линий. Они легко расшифровываются, и присутствие их устанавливается с первого взгляда на спектрограмму.

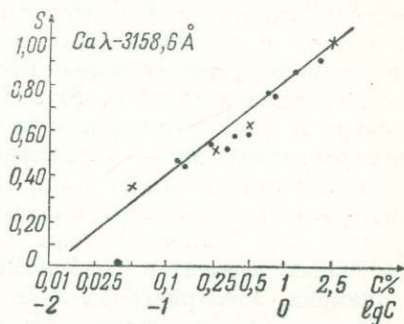
Магний (Mg). Наиболее интенсивные линии магния расположены в ультрафиолетовой части спектра: 2852,1, 2802,6, 2795,5 Å. Они появляются в спектре дуги при содержании магния в пробе 0,001—0,0001%. Кроме этих линий, в ультрафиолетовой части спектра имеется ряд менее чувствительных линий, почти всегда присутствующих в спектрах различных пород, сухих остатках природных вод и органических веществах: 2782,9; 2781,4; 2779,8; 2778,2; 2776,6; 5183,6; 5172,7; 3838,2; 3832,3 и 3829,3 Å. Качественное определение магния в породах производится по более интенсивным линиям, количественное — по линиям средней интенсивности. При определении магния по наиболее интенсивной линии (2852,1 Å) необходимо иметь в виду, что на нее налагается сильная линия натрия, поэтому в присутствии натрия нужно пользоваться другими линиями. Концентрации магния до 3—5% определяются обычными методами сжигания навески в дуге постоянного или переменного тока. Определение более высоких концентраций Н. В. Буянов [29] производил в дуге переменного тока при 6 а с нанесением тонкого слоя породы на металлическую пластинку, которая пере-

мещается относительно верхнего электрода во время горения. Элементом сравнения служили линии нижнего электрода (медной пластинки). По аналитической паре Mg 2802,7 и Cu 2824,3 определялись концентрации до 15 % Mg с точностью $\pm 1,5-5\%$ (фиг.31).

Л. В. Друцкая и И. Л. Резников [36] производили определение магния в известняках в дуге переменного тока с угольными электродами обычным способом при силе тока 5 а по аналитической паре Mg 3096,9 и Ca 3006,8 Å. Эталоны служили смеси природных известняков и доломитов, проанализированные химическим



Фиг. 31. Градуировочные графики для определения магния и кальция в шлаках по относительным интенсивностям.



Фиг. 32. Градуировочный график для определения кальция в глинах.

Крестики (x) — эталоны с основой SiO_2 ; точка (•) — образцы глин, в которых содержание кальция определялось химическим методом.

анализом. Градуировочные графики имели прямолинейный участок в интервале 0,5—5 %. Расхождения абсолютных концентраций между спектральными и химическими анализами лежали в пределах $\pm 0,03-0,17\%$.

К а л ь ц и й (Ca). Кальций весьма распространенный элемент. Качественное обнаружение кальция спектральным анализом производится довольно легко по ряду линий, расположенных как в видимой, так и ультрафиолетовой областях спектра. Определение малых концентраций кальция производится по линиям, расположенным в видимой области, в первую очередь Ca 4226,7, затем 3968,4 и 3933,7 Å. Эти линии появляются в спектре дуги постоянного тока при концентрации кальция в веществе 0,001 % и меньше. В ультрафиолетовой части спектра имеется ряд менее чувствительных линий, появляющихся при содержании Ca около 0,01 %, например, 3158,8; 3181,2 Å и др.

Количественное определение кальция производится в породах, где его концентрация, как правило, не очень большая. В породах с высоким содержанием кальция последний спектроскопически обычно не определяется. Но по данным Н. В. Буянова [29], применившего дугу переменного тока с движущимся электродом, воз-

можно определение и больших концентраций кальция, порядка 15%, с точностью $\pm 1,5-5\%$. Анализ он вел по аналитической паре Ca 3158,87 и Si 3142,43 (фиг. 31).

Для количественного анализа кальция в глинах нами используется также линия 3158,87 при возбуждении в дуге постоянного тока с угольными электродами, но анализ ведется по абсолютным интенсивностям. На фиг. 32 приведен градуировочный график для определения кальция по абсолютным почернениям. Точность при этом по сравнению с химическими анализами удовлетворительная [140].

Стронций (Sr). Химические методы определения стронция трудоемки. Они редко применяются при обычных анализах пород. Спектральный метод позволяет легко определять стронций качественно и количественно в различных породах. Распределение стронция в осадочных породах и водах представляет интерес для выяснения многих вопросов геохимии осадкообразования [119, 135, 138]. Стронций в рассеянном состоянии встречается во всех осадочных породах, в которых имеется кальций. Совместное присутствие этих двух элементов объясняется, с одной стороны, близостью их химических свойств, а с другой, относительной близостью радиусов ионов (Ca — 1,06 Å, Sr — 1,27 Å), что позволяет стронцию входить в кристаллическую решетку кальция, замещая ионы последнего. Стронций в меньшей степени входит в минералы щелочных металлов. Однако в некоторых калиевых минералах, например в литиевых слюдах, богатых рубидием, стронций присутствует в заметных количествах. Стронций в парагенезисе с рубидием рассматривается как продукт радиоактивного распада рубидия, что используется для определения абсолютного возраста пород по количественному соотношению рубидия и стронция [163].

Если используется пламя, то визуально стронций можно определять с помощью спектроскопа по линии 4607,3 Å, являющейся наиболее чувствительной. В дуговых источниках чувствительной линией является искровая линия 4077,7 Å, появляющаяся при концентрации стронция около 0,001%.

Повышенные концентрации стронция, от 0,1% и больше, могут быть обнаружены по линиям, лежащим в ультрафиолетовой части спектра 3380,7, 3464,4 и 2351,3 Å.

Количественное определение стронция ведется по указанным линиям, на которых наиболее часто используется линия 4607,3 Å, реже — 4077,7 Å, (из-за большого фона от угольных электродов в этой части спектра).

При количественном определении Sr в известняках и сухих остатках жестких пластовых вод в качестве внутреннего стандарта могут быть использованы линии кальция, а в барите — линии

бария. Нами при определении Sr в известняках в дуге постоянного тока с угольными электродами использовались в качестве аналитической пары Sr 4607 и Ca 4588 Å. Градуировочный график для эталонов этой пары с основой на CaCO₃ приведен на фиг. 23. На этой же фигуре приведены градуировочные графики по аналитической паре Sr 4607 и Cu 5153 Å. Медь была введена в эталоны и пробы в количестве 0,5% в качестве внутреннего стандарта. Из фиг. 23 видно, что наклон градуировочных графиков по относительным интенсивностям такой же, как и по абсолютным.

В качестве внутреннего стандарта иногда используются и другие элементы. Так, Дж. М. Брей [115] при определении стронция в минералах применял палладий. В литературе имеются указания на использование в качестве внутреннего стандарта также Sr, Be, La, Zr [16, 24, 101].

С. А. Боровик [24] для определения стронция в породах предварительно выделял из них растворы. Для анализа бралось 1,5 см³ раствора с последующим высушиванием. Количественное определение стронция проводилось по аналитической паре Sr 4077,7 и Zr 3991,1 Å. Цирконий вводился в количестве 0,1% в эталоны и анализируемые образцы. Источником возбуждения служила дуга переменного тока с угольными электродами. Средняя относительная погрешность определений равнялась ±5%.

Количественное определение стронция в породах производится и по абсолютным почернениям. При использовании абсолютных почернений необходимо навеску брать на аналитических весах и сжигать ее полностью, строго соблюдая условия горения дуги. Автор [145] в своей практике при определении стронция в породах пользуется дугой постоянного тока 8—10 а, навеской 20 мг, при экспозиции в 4 мин. Съемка спектров проводится на кварцевом спектрографе ИСП-22 или стеклянном ИСП-51. Градуировочные графики строятся по абсолютным интенсивностям.

Дополнительная литература [108, 119, 136, 144, 145, 158, 171].

Барий (Ba). Качественное и количественное определение бария спектральным методом, как и стронция, не представляет трудностей. Наиболее интенсивные линии бария расположены в видимой области, менее интенсивные — в ультрафиолетовой. Определение бария в породах ведется по наиболее чувствительной линии 4554,0 Å, появляющейся при концентрации Ba около 0,001%. Однако при большой силе тока в угольной дуге на эту линию накладывается значительный фон, который мешает определению. Менее чувствительная линия бария 4934,0 Å появляется при содержании Ba порядка 0,01%; ее наиболее часто используют для количественных определений бария. В ультрафиолетовой области имеется ряд менее интенсивных линий, Ba 3074,6 и 2335,3 Å, которые используются для количественных определений повышен-

ных концентраций бария (0,1—3%). Определяя барий по линии 4554,0 Å, необходимо иметь в виду, что на нее могут налагаться линии Cs 4556 Å и Fe 4556,1 Å. На линию Ba 4934,0 Å может налагаться слабая линия Fe—4934,0 Å. Все эти налагающиеся линии из-за их слабой интенсивности обычно не мешают определению бария в породах.

В качестве внутреннего стандарта для количественного определения бария по относительным интенсивностям используются линии элементов Ca, Sr, Cu. Количественное определение по абсолютным почернениям проводится с соблюдением условий, описанных для стронция. Градуировочные графики для бария подобны графикам по стронцию.

Литература по спектральному определению бария [113, 144, 145].

4. Элементы группы железа (Fe, Ti, Mn, V, Cr, Ni, Co) и медь

Элементы группы железа почти постоянно присутствуют в различных типах пород (табл. 8—10). Спектры этой группы, особенно железа и титана, состоят из большого числа линий, расположенных в ультрафиолетовой и видимой областях. Однако в виду небольших концентраций в породах других элементов группы, спектры последних представлены обычно только наиболее интенсивными линиями. Элементы группы железа принадлежат к тугоплавким, они испаряются при температуре около 2500—3500° С. Поэтому для полного их испарения, например, из навески пробы глины 20 мг в дуге постоянного тока при 10 а потребуется экспозиция в 4—5 мин., а из проб золы нефтей и каменных углей при навеске 10 мг — не менее 5 мин. Качественный и количественный анализ элементов группы железа в породах производится чаще всего на кварцевых спектрографах. В качестве эталонов для определения этих элементов в породах применяются искусственные смеси или природные образцы, в которых содержание элементов определено химическим анализом. Внутренним стандартом могут быть один из элементов группы, введенный в эталоны, и анализируемые пробы (наиболее часто применяется кобальт), а также близкие по испарению элементы других групп (например молибден). Во многих случаях в качестве внутреннего стандарта можно пользоваться фоном пластинки, особенно, когда проводится определение очень малых концентраций элементов других групп. Как показывает многочисленный опыт спектральной лаборатории ВНИГРИ, данные, получаемые по абсолютным почернениям (с учетом фона, если он имеется), вполне удовлетворительно совпадают с химическими определениями.

Железо (Fe). Качественное и количественное определение железа проводится по многим линиям. Наиболее интенсивные линии железа: 4404,7; 4383,5; 4325,7; 4307,9; 4271,7; 3020,6;

2966,9; 2599,4; 2483,2 Å. Появляются они при концентрации в породах 0,01—0,001%. При более высоком содержании железа для количественного анализа используются менее интенсивные линии.

Н. В. Буянов [29] при определении железа в металлургических шлаках пользовался линией Fe 3075,7 Å. В качестве линии сравнения служила линия Cu 3073,8 Å (нижний электрод медный). Источником света, как и в других случаях, служила дуга переменного тока. Проба наносилась тонким слоем на медную пластинку с последующим перемещением при сжигании. Градуировочный график в интервале 2—15% имел прямолинейный вид. Эта аналитическая пара была использована и другими исследователями [101].

Нами определение железа в известняках производилось по абсолютным почернениям линий Fe 2599,4; 2598,3 и 2483,3 Å. Градуировочные графики в интервале 0,01—1,0% имели вид прямых, идущих под углом около 45°.

Титан (Ti). Наиболее чувствительные линии титана расположены в ультрафиолетовой области спектра: 3383,7; 3372,8; 3361,2; 3254,5; 3088,0 и 3078,6 Å. Несколько менее чувствительные линии имеются в видимой области.

Качественное и количественное определение небольших концентраций титана (порядка 0,001—0,1%) следует производить по указанным выше линиям. Для повышенных концентраций (0,3—1%) можно пользоваться менее чувствительными линиями. В спектре глин содержится значительное число линий титана, из которых нетрудно подобрать линии соответствующей интенсивности. Очень удобной для количественных определений, по нашим данным, является линия 2644,2 Å.

Необходимо иметь в виду, что титан очень медленно испаряется из пробы (см. IV приложение), поэтому для полного его испарения из навески необходимо пользоваться большой силой тока и проверять, произошло ли полное сгорание. Исходя из этого, надо подбирать и экспозицию.

На фиг. 33 приводится градуировочный график для титана по абсолютным почернениям. График показывает, что почернения почти в всех 14 исследованных образцов глин из чокракских отложений северо-восточного Кавказа легли близко к прямой [143, 161]. Съемка спектров при этом производилась в дуге постоянного тока (120 в, 10 а, экспозиция 4 мин., пластинки диапозитивные, спектрограф ИСП-22).

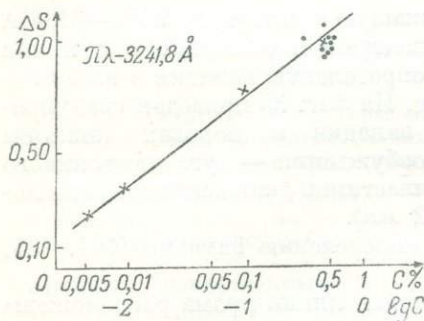
Марганец (Mn). Для качественного определения марганца используются линии, расположенные как в ультрафиолетовой, так и видимой областях. Наиболее интенсивная линия марганца, 2798,2 Å, появляется в дуге постоянного тока в пробе с содержанием Mn около 0,001%. В большинстве пород присутствие марганца может быть обнаружено по менее интенсивным линиям

в ультрафиолетовой области (2576,4; 2794,8; 2605,7 и 2593,7 Å) или в видимой области (4030 Å).

Количественное определение марганца производится по одной из указанных линий в зависимости от концентрации в анализируемых пробах. Линии обычно дают прямолинейный градуировочный график в интервале от 0,005 до 1,0%.

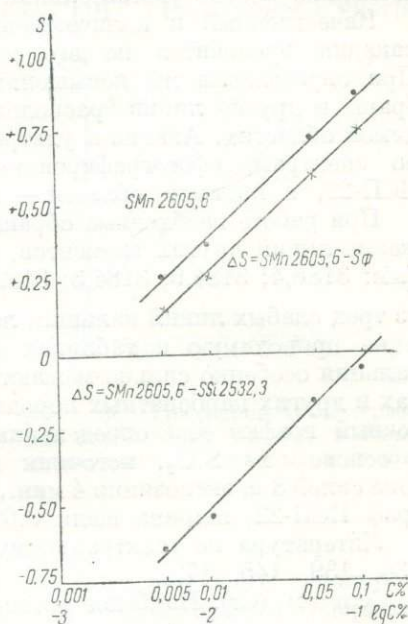
В песчаниках, глинах, известняках, мергелях, доломитах количественное определение марганца мы производим по абсолютному почернению линий 2593,7 и 2605,7 Å.

На фиг. 34 приводится градуировочный график для определения марганца в глинах по абсолютным почернениям спек-



Фиг. 33. Градуировочный график для титана в глинах.

Крестики (x) — эталоны с основой SiO_2 ; точки (o) — образцы глин, в которых содержание титана определялось химическим способом (аналитик Васильев).



Фиг. 34. Градуировочная кривая для определения марганца в глинах.

тральной линии 2605,7 Å. Источник возбуждения — дуга постоянного тока, спектрограф ИСП-22.

В известняках марганец можно определять по относительным интенсивностям, беря за элемент сравнения кальций.

В песчаниках определения можно производить по аналитической паре Mn 2605,6 и Si 2532,3 Å, где Si — линия сравнения главного элемента породы. Этой парой можно пользоваться также и при определениях Mn в глинах.

Дополнительная литература [80, 145].

В а н а д и й (V). Ванадий — один из распространенных рассеянных элементов осадочных пород. Он преимущественно концентрируется в глинах, нефтях, каменных углях и т. п. [123, 145,

160]. Среднее содержание ванадия в глинах составляет 0,012—0,015%, в золах нефтей и каменных углей его концентрация иногда доходит до нескольких процентов. Спектр ванадия богат линиями. Наиболее чувствительные линии ванадия, появляющиеся когда в породе содержится его около 0,0003%, расположены в ультрафиолетовой части спектра: 3185,3; 3183,9 Å. В видимой части имеются несколько менее чувствительные линии: 4379,2 Å и др.

Качественный и количественный анализ малых концентраций ванадия проводится по его наиболее чувствительным линиям. При определении же повышенных концентраций могут быть выбраны и другие линии, расположенные в ультрафиолетовой и видимой областях. Анализ в ультрафиолетовой области производится по спектрам, сфотографированным на кварцевом спектрографе ИСП-22, в видимой области — на стеклянном ИСП-51 и КС-55.

При работе необходимо обращать внимание на возможное наложение линий других элементов, расположенных близко к указанным: 3186,4; 3184,9; 3184,3; 3182,9. Особо надо учитывать группу из трех слабых линий кальция, лежащую в интервале 3182—3184 Å и не приводимую в таблицах спектральных линий. Эти линии кальция особенно сильно мешают определению ванадия в известняках и других карбонатных породах. На фиг. 35 приведен градуировочный график для определения ванадия в породах (эталон с основой на SiO₂, источник возбуждения — дуга постоянного тока силой 8 а, экспозиция 4 мин., пластинки диапозитивные, спектрограф ИСП-22, ширина щели 0,012 мм).

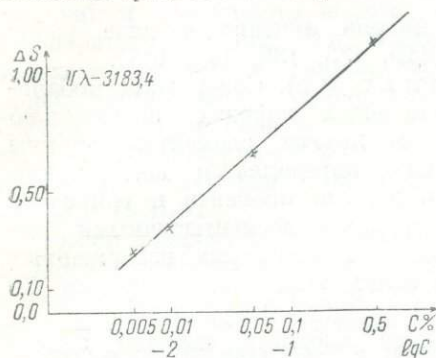
Литература по спектральному определению ванадия [104, 133, 134, 139, 145, 172].

Х р о м (Cr). Наиболее интенсивные линии хрома расположены в видимой области: 4289,7; 4274,8 и 4254,3 Å. Самая интенсивная и удобная для наблюдения линия 4254,3 Å. Указанные линии появляются в спектре дуги при концентрации Cr в веществе около 0,001%. В ультрафиолетовой области имеется ряд менее чувствительных линий; 3405,3; 3893,4 и 3578,6 Å. В отдельных случаях, когда хром присутствует в концентрациях порядка 0,1%, можно пользоваться также линиями 2849,8; 2843,2; 2835,6 и 2780,7 Å.

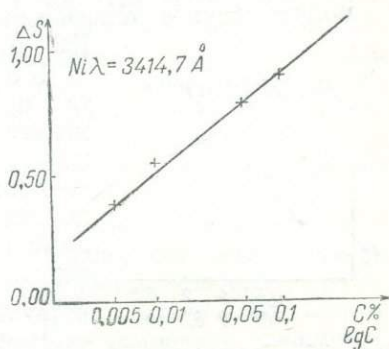
Качественное и количественное определение малых концентраций хрома, которые обычно встречаются в осадочных породах, следует производить по линиям, лежащим в видимой области. Определение хрома ведется на спектрографах ИСП-51 и ИСП-22. Около линий Cr 4274,3 и 4254,3 Å близко расположены интенсивные линии железа 4271,7 и 4250,7 Å, но они не мешают определению. С линией Cr 4289,7 совпадает линия кальция 4289,3 Å, что необходимо иметь в виду, так как кальций почти всегда присутствует в осадочных породах. Если есть сомнения в наличии Cr

при определении по одной линии, необходимо проверить его присутствие по другим линиям. В области 4289—4250 Å при съемке проб в угольной дуге появляется значительный фон. Когда строятся градуировочные графики, его следует учитывать при количественном анализе.

Н и к е л ь (Ni). Содержание никеля в осадочных породах сильно колеблется. В карбонатных породах он часто отсутствует, в глинах среднее его содержание около 0,01%. В основном в ультра-



Фиг. 35. Градуировочный график для определения ванадия в глинах и песчаниках по разности почернениям линии 3183,4 Å и фону. x — V в эталонах до 0,5% на 14 элементов с основой SiO_2 .



Фиг. 36. Градуировочный график для определения никеля в глинах и песчаниках. Эталоны с основой SiO_2 .

основных изверженных породах концентрация Ni повышается до десятых долей процента. В золах некоторых нефтей содержание никеля достигает нескольких процентов.

Для качественного определения никеля следует пользоваться линиями 3414,7; 3101,5; 3050,8 Å, которые появляются в дуговом спектре при концентрации никеля около 0,001%. При съемке спектров на спектрографе ИСП-22 за линию Ni 3414,7 могут быть приняты линии других элементов при их повышенном содержании, Fe 3415,5; 3413,1 Å, Co 3414,7, Zr 3414,6 Å, а за линию Ni 3050,8 Å при больших концентрациях ванадия — линии V 3050,8 и 3050,4 Å.

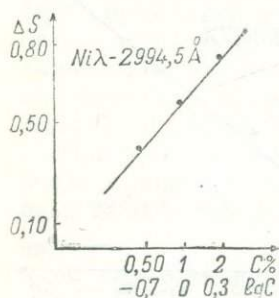
Количественное определение никеля проводится по тем же линиям, что и качественное определение. В интервале 0,001—0,1% линия Ni 3414,6 Å дает прямолинейный график. На фиг. 36 приведен градуировочный график для определения Ni по абсолютным почернениям.

Повышенные концентрации Ni в золах нефтей и некоторых основных породах нами определялись по линии Ni 2992,5 Å для интервала 0,5 — 2,0% (фиг. 37).

Сравнение данных спектрального анализа пород и зол нефтей с результатами химических анализов, выполненных для одних и тех же образцов в спектральной лаборатории и лаборатории микроэлементов ВНИГРИ, показали удовлетворительное их совпадение.

При относительном определении Ni в однотипных железных рудах используются аналитические пары: Ni 3414,66 и Fe 3417 или 3415 Å.

Количественное определение никеля описано в ряде работ [59, 101, 115, 133, 139, 140, 145].



Фиг. 37. Градуировочный график для определения никеля в золах нефтей.

К о б а л ь т (Co). Содержание кобальта в осадочных породах значительно меньше, чем других элементов группы железа. Оно определяется несколькими тысячными долями процента в глинах, в других породах — десятитысячными долями и только в некоторых изверженных породах и золах нефтей концентрация Co повышается до 0,01—0,1%.

В спектре кобальта имеется значительное число интенсивных линий (3044,0; 3465,8; 3455,2; 3453,5; 3405,1 Å), появляющихся при его концентрации в 0,001—0,01%.

Количественное определение кобальта следует производить в первую очередь по линиям 3405,1 и 3453,5 Å. Если в образце содержатся в повышенных концентрациях другие элементы группы железа (Ti, V, Ni, Cr), линии которых близко расположены около линий кобальта, то определение кобальта следует производить по спектрограммам, сфотографированным на спектрографах с большой дисперсией (КС-55).

М е д ь (Cu). Благодаря наличию в спектре меди двух очень чувствительных линий (3247,5 и 3273,9 Å), появляющихся при содержании ее в породах около 0,0001%, она легко определяется спектральным методом. Повышенные концентрации меди следует определять по менее интенсивным линиям (2618,3 и 2824,3 Å), появляющимся в спектре при 0,01% и больше. В видимой области также имеется ряд линий, которые могут быть использованы для качественного и количественного анализа: 5782,1; 5218,2; 5153,2; 5155,5 Å. При определении меди на спектрографе средней дисперсии по линиям 3247,7 и 3273,9 Å, мешающими линиями могут быть: Fe 3276,4, Ca 3274,6, Fe 3274,4, Ca 3273,9, V 3273,0, Mn 3273,1, Ti 3272,0 и 3248,6, Fe 3248,2 Å. Если содержание указанных элементов в пробе значительное, то съемку спектров следует производить

на спектрографе с большой дисперсией (КС-55). В качестве элемента сравнения при определении меди, кроме элементов группы железа, иногда используется серебро.

5. Рассеянные и редкие элементы в породах

Многие из этих элементов встречаются в породах только в виде следов и без обогащения не могут быть обнаружены.

Лучшим источником возбуждения для рассматриваемых элементов, как и для группы железа, является дуга постоянного тока и генератор ДГ-1 при 20 а. В отдельных случаях, например, при определении фосфора, свинца, кадмия, серебра, цинка с успехом может применяться дуга переменного тока с генератором ПС-39. Съемка спектров производится на спектрографе ИСП-22, но когда спектры многолинейны или необходимо пользоваться более широкой щелью и снизить фон — на спектрографах с большой дисперсией: КС-55 и ИСП-51.

Выбор элементов для внутреннего стандарта здесь решается в каждом отдельном случае самостоятельно, так как свойства определяемых элементов весьма разнообразны. Элемент, применяемый в качестве внутреннего стандарта, должен быть близок по летучести (испарению) к определяемым элементам, например, для легколетучих элементов (Pb, Ga, Zn и др.) можно брать индий (In_2O_3), а для тугоплавких — один из элементов (Be, Mo, Zr и из группы железа). Для элементов группы редких земель применяется палладий [16] или один из редкоземельных элементов, введенный в повышенных концентрациях.

Б е р и л л и й (Be). Содержание бериллия в литосфере равно $6 \cdot 10^{-4}\%$ (по А. П. Виноградову). В. М. Гольдшмидт и К. Петерс [121] изучали распределение бериллия в различных минералах и породах методом спектрального анализа. По их данным, плагиоклазы, граниты, сферолиты, габбро содержат менее 0,001% BeO. Только в минералах слюды и нифелиновых сланцах его содержание повышается до 0,001—0,01% и реже до 0,1%. В глинистых осадках концентрация Be обычно меньше 0,001%, но встречаются бокситы с содержанием Be до 0,01%. Среднее содержание BeO в смеси из 36 глинистых сланцев дало 0,001%.

Определения бериллия в глинах, производимые в спектральной лаборатории ВНИГРИ, показали, что качественно его часто можно обнаружить по линии 2348,7 Å. Спектр бериллия содержит небольшое число линий. Наиболее интенсивной линией является именно 2348,6 Å, появляющаяся при концентрации Be около 0,0003%. Менее чувствительная линия 3130,4 Å появляется при содержании Be около 0,001%. В качестве линий сравнения обычно используются линии железа 2984 и 2320 Å. Для возбуждения бериллия следует применять дугу постоянного тока (10 а) или дугу переменного тока (15—25 а).

Дополнительная литература [35, 123].

Б о р (В). Согласно А. Е. Ферсману [160], среднее содержание бора в глинистых породах составляет 0,015%. В некоторых сланцах и золах нефтей концентрация бора доходит до 0,1% [132]. Интенсивными линиями бора являются две линии, расположенные в ультрафиолетовой области (2497,73 и 2496,78 Å), которые и используются для качественного и количественного анализа. В угольных электродах почти всегда в небольших количествах содержится бор. Поэтому при спектральном анализе следует пользоваться металлическими электродами — медными, никелевыми и другими. Ориентировочное полуколичественное определение бора можно производить и в чистых угольных электродах, проверенных заранее на отсутствие бора [99].

В. М. Гольдшмидт и К. Петерс [121] для определения бора использовали медные электроды.

С. Ландергрен при определении бора в полевых шпатах пользовался также медными электродами (источник возбуждений — прерывная дуга постоянного тока, элемент внутреннего стандарта — 5% Sb_2O_5). Е. Мельвин и Р. О'. Коннор производили определение бора в породах, обогащенных бором. Источником света служила угольная дуга при 15 а. В качестве внутреннего стандарта использовались линии бериллия; они получили хорошую воспроизводимость (до $\pm 5,0\%$) [16].

Ф. М. Эфендиев [99] для количественного определения бора в природных водах разработал два метода — дуговой и искровой. Первый метод заключается в сжигании сухих остатков вод в дуге постоянного тока с угольными электродами при 10 а. Второй метод состоит в определении бора при помощи искры непосредственно в растворах, возбуждаемых в специально для этой цели сконструированном фильгураторе. Угольные электроды, используемые для этих целей, содержали бора меньше 0,0005%, а предел чувствительности искрового метода был равен 0,001%. В качестве аналитических пар при определении бора в водах Ф. М. Эфендиев использовал для В 2497,7 Å: Ti 2383,2 А или Sb 2528,5 А. Последние вводились в растворы анализируемых проб и эталоны. Максимальная погрешность метода не превышала $\pm 2-3\%$.

В и с м у т (Vi). Данных о среднем содержании висмута в породах не имеется. Ориентировочное содержание висмута в литосфере составляет $2 \cdot 10^{-5}\%$. Из-за малой концентрации висмута в породах спектральным анализом обнаружить его не удастся, несмотря на наличие чувствительной линии 3067,7 Å, появляющейся при концентрации в 0,001%. Кроме этой линии, имеются менее чувствительные линии, используемые, как и предыдущая линия, для определения висмута в висмутсодержащих минералах: 2897,9 и 2230,4 Å. Эти линии появляются при концентрациях около 0,01—0,001%. Мешающими линиями для линии Vi 3067,7 Å являются

Fe 3068,1 и 3067,2 Å. Висмут принадлежит к легколетучим элементам, поэтому для его определения пользуются небольшой силой тока, более глубоким и узким отверстием в электроде. Для определения висмута производят обогащение породы, концентрируя Вi в свинцовом корольке. Таким путем удается обнаружить до 0,0001% висмута [16].

В о л ь ф р а м (W). Вольфрам, как и висмут, содержится в породах в очень незначительных концентрациях (0,0001—0,0002%). Этот предел лежит ниже чувствительности спектрального метода для этого элемента. Обычно при определении вольфрама производится предварительное обогащение породы обработкой ее HF + H₂SO₄. Определение вольфрама проводится в первую очередь по линии 2348 Å, появляющейся при содержании 0,0007% W и 2896 Å, появляющейся при концентрации 0,0002% его, а в рудах — по 4294 Å, возникающей при 0,0015% [16].

Е. А. Сергеев [89] для возбуждения вольфрама располагал угольные электроды горизонтально над порошком, насыщенным на металлическую пластинку. Тепло дуги вызывало плавление, и магнит, помещенный в 15—20 мм над осью дуги, заставлял пар диффундировать вверх. Таким путем ему удалось определять в породе 0,001% W. Спектр источника возбуждения свободен от фона, что облегчает наблюдение слабых линий. В качестве линий внутреннего стандарта использовались линии кобальта и никеля.

Г а л л и й (Ga). Галлий является весьма рассеянным элементом. Он не дает заметных скоплений в различных минералах и типах пород. Такое распределение галлия объясняется близостью его ионного радиуса (0,62 Å) с ионным радиусом алюминия (0,57 Å), что легко позволяет ему входить в кристаллическую решетку с алюминием. В породах концентрация галлия колеблется в пределах 0,01—0,001%. Среднее содержание галлия в литосфере составляет 0,0015%.

Наиболее чувствительные линии галлия расположены в видимой области (4172,0 и 4032,9 Å). Появляются они при содержании 0,001% Ga. Мешающими линиями являются линии Mn, Ti, Fe. Менее чувствительные линии галлия расположены в ультрафиолетовой области (2874,2; 2993,6 и 2944,1 Å), которые в дуге постоянного тока также появляются при концентрации его около 0,001% [16]. Мешающими являются линии V, Fe и Ni, что необходимо учитывать при пользовании спектрографами со средней дисперсией, так как за линию Ga 2944,1 Å может быть принята линия Fe 2944,4 Å. Добавление щелочных солей увеличивает чувствительность линий галлия. Галлий относится к легколетучим элементам, поэтому при его определении в сульфидных минералах следует брать небольшой силы ток, что способствует, кстати, и снижению

фона. В качестве элемента сравнения применяется цинк и висмут [10, 38, 77].

Гафний (Hf). В минералах гафний концентрируется с цирконием. В спектре гафния отсутствуют интенсивные линии. Наиболее часто применяемые в качестве аналитических линий гафния 3012,9 и 2638,7 Å, появляются при концентрации его около 0,01%. Двуокись гафния испаряется медленно. Линии гафния появляются вместе с линиями циркония (после испарения элементов группы железа) [101]. В осадочных породах гафний иногда можно обнаружить в тяжелой фракции глин, богатых цирконием и титаном.

Германий (Ge). Среднее содержания германия в глинах и сланцах, по Гольдшмидту [121], равно 0,001%, а в песчаниках 0,0001%. В золе каменных углей содержание германия иногда доходит до 1,0% [123, 130].

Определения германия следует вести по наиболее чувствительной линии 2651 Å, появляющейся при концентрации 0,001%. Для проверки используется немного менее чувствительная линия 3039 Å.

Спектральный анализ германия производился неоднократно в осадочных породах, минералах и золах каменных углей [27, 79, 121, 122, 123, 124, 130].

В. М. Гольдшмидт и К. Петерс [121], производя определение германия в породах и золах углей, в качестве источника возбуждения применяли дугу постоянного тока с угольными электродами, причем на нижний электрод подавался отрицательный полюс (катод).

А. К. Русанов [123] анализировал на германий порошковые пробы минералов путем введения их на бумажные полоски в дугу переменного тока. Элементом внутреннего стандарта служил висмут.

Для определения германия в породах используется также метод возгонки, который позволяет легко обнаруживать концентрации, не определяемые при других способах [31].

Золото (Au). Среднее содержание золота в литосфере равно $5 \cdot 10^{-7}$ %. В осадочных породах золото можно встретить только в районах, близко расположенных от его месторождений. Наиболее чувствительные линии золота (2427,9 и 2675 Å) появляются в спектре при концентрации его около 0,001%. Для обнаруживания золота в породах используется пробирный анализ, после чего производится спектральное определение. Из пирита золото можно выделить кислотами [10, 57].

Индий (In). Индий редко встречается. Поэтому спектральным анализом обнаружить его непосредственно в породах не удается, хотя спектр индия и имеет ряд высокочувствительных линий. Только иногда в слюдах, амфиболах и сульфидах он обнаруживается спектроскопически [77].

Наиболее интенсивные линии индия (3039,3; 3256,0 и 4511,3 Å) появляются в спектре при концентрации его около 0,001% [102]. Однако эти линии находятся в области повышенного фона. Аренсом и Либенбергом [103] указывается предел чувствительности для индия 0,00003% (при слабом анодном возбуждении). При определении индия обычно производят химическое обогащение породы. Н. М. Прокопенко [66] производил спектральное определение индия после обогащения руд $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

К а д м и й (Cd). Наиболее чувствительная линия кадмия расположена в короткой ультрафиолетовой области (2288,0 Å). Появляется она при концентрации около 0,001%. В средней ультрафиолетовой области имеется менее интенсивная линия 3261,0 Å, появляющаяся при содержании Cd около 0,003—0,01%. Она применяется для определения кадмия в рудах [10]. Количественное определение кадмия производится по аналитической паре Cd 3261 и Zn 3282 Å, с помощью которой была получена хорошая воспроизводимость, равная $\pm 5,0\%$ [16]. А. К. Русанов и В. М. Алексеева [77] при определении кадмия в сульфидных минералах пользовались аналитической парой Cd 3261 и Sb 3232 Å, причем они получили воспроизводимость $\pm 10\%$. Интенсивная линия кадмия 6438,4 Å, расположенная в видимой области, используется для визуальных определений. Кадмий относится к легколетучим элементам, поэтому для его возбуждения следует пользоваться малой силой тока и катодным возбуждением.

М о л и б д е н (Mo). Содержание молибдена в различных типах осадочных пород, вероятно, ниже или около его среднего содержания в земной коре — $3 \cdot 10^{-4}\%$. Наиболее чувствительные линии молибдена, используемые для анализа в породах, появляются при концентрации его около 0,001%: 3132,5; 3170,3 и 3193,9 Å. Мешающими линиями для Mo 3132,5 Å являются линии Fe, Mn, V. Из них линия Fe полностью совпадает с линией Mo. С линией Mo 3170,3 Å также совпадает линия Fe. С линией Mo 3193,9 Å совпадают линии Fe, V и Cu (см. V приложение). В видимой области имеется чувствительная линия Mo 3902,9 Å.

При определении молибдена в породах необходимо всегда учитывать наложения линий других элементов, в особенности железа, в противном случае возможны грубые ошибки.

М ы ш ь я к (As). Спектральным анализом мышьяк определялся в осадочных породах В. М. Гольдшмидтом и К. Петерсом [121]. Ими установлено, что в марганцевых рудах Чиатур содержится 0,01% As_2O_5 , а в золе западногерманских углей — 0,05—0,1% As_2O_5 . В глинах, судя по данным химических анализов, содержится его в среднем 0,0003%.

Гольдшмидт и Петерс пользовались линиями мышьяка, расположенными в средней ультрафиолетовой области (2850,4 и 2780,2 Å). А. К. Русанов [10] для определения мышьяка в пинковых и свинцовых рудах рекомендует пользоваться линией 2860 Å, которая появляется при концентрациях около 0,01 %.

Наиболее чувствительная линия мышьяка расположена в короткой ультрафиолетовой части спектра (2349,84 Å). Она появляется при концентрациях порядка 0,01 %.

Мышьяк относится к легколетучим элементам, поэтому в дуговых источниках берется минимальная сила тока, а также более узкое и глубокое отверстие в электроде.

Н и о б и й (Nb). Ниобий относится к числу редких элементов. При спектральном определении в породах непосредственно не обнаруживается из-за малой чувствительности его линий. Однако в отдельных минералах (рутил, нефелин, слюды и др.) ниобий может быть спектрально обнаружен. А. К. Русанов рекомендует производить определение ниобия по линиям 3094,1; 2927,8 и 2908,2 Å, появляющимся при сотых долях процента его содержания. Л. Аренс указывает, что наиболее чувствительными линиями ниобия являются 4058 и 4079 Å. На них могут накладываться линии Mn 4058,9 и 4079,4 и Fe 4058,7 Å. Обычно при определении ниобия прибегают к обогащению [10,16, 52].

О л о в о (Sn). Содержание олова в осадочных породах меньше, чем необходимо для спектрального определения его, но в гранитных породах концентрация Sn иногда доходит до 0,01 % и может быть определена.

Наиболее чувствительной линией олова является 3175,0 Å, появляющаяся в спектре при концентрации его в 0,001 %. Близки к этой линии по чувствительности также линии 2839,9 и 3034,1 Å. На линию Sn 2839,9 Å могут накладываться линии Sr и Mn.

При количественном определении олова в качестве элементов внутреннего стандарта используются линии Pb 2873 и 3072 Å.

А. К. Русанов и О. У. Мовчан [10] при определении олова в сульфидных минералах использовали метод бумажных полосок с нанесением на них порошков для введения в дугу переменного тока. В качестве аналитической пары служили линии Sn 3034 Å и Bi 3024 Å. Полученная воспроизводимость равна $\pm 5\%$.

Р т у т ь (Hg). Непосредственно в породах спектральным анализом ртути нельзя определить, что связано с ее незначительным содержанием. Ртуть иногда определяется в некоторых сульфидных минералах, например сфалеритах (ZnS). Наиболее чувствительная линия ртути 2536,5 Å появляется в спектрах искусственных стандартов при концентрациях Hg около 0,01 %. При опреде-

лении ртути из-за ее летучести нужно поддерживать невысокую температуру. Количественный анализ, по М. М. Клеру, производится с использованием большой навески пробы 10—20 г, помещаемой в подогреваемый диффузионный сосуд, из которого пары ртути поступают в пламя дуги. Этим способом удается значительно повысить чувствительность определения ртути до $1 \cdot 10^{-6}\%$.

С в и н е ц (Pb). Свинец спектральным анализом обнаруживается в различных типах осадочных пород, золах нефтей и каменных углей. Определение свинца зависит от способа возбуждения. Свинец принадлежит к легколетучим элементам и дает линии в начале горения дуги. Поэтому при его определении нужно пользоваться малой силой тока и более глубоким отверстием в электроде. В пробу иногда дополнительно вводится, в виде буфера, Na_2CO_3 .

Наиболее чувствительная линия Pb $4057,8 \text{ \AA}$ лежит в области со значительным фоном, но при малой экспозиции фон слабый, и линию свинца можно заметить. По этой линии определяются концентрации свинца порядка $0,001\%$. Менее чувствительная линия свинца (2833 \AA) расположена в ультрафиолетовой области. Она появляется при концентрации $0,003—0,01\%$ Pb. Эта линия наиболее часто используется при определении Pb спектральным анализом [10, 16]. При количественных определениях в качестве внутреннего стандарта используются летучие элементы, например, висмут (в частности линия Bi 3067 \AA).

Серебро (Ag). В среднем серебра содержится в земной коре около $0,00001\%$. В обычных осадочных породах его меньше. Однако благодаря высокой спектральной чувствительности ($0,001—0,00003\%$) серебро может быть обнаружено, например, в основных породах, сульфидных минералах, иногда в сухих остатках нефтяных вод [140].

Качественное определение серебра проводится по наиболее интенсивным линиям, расположенным в ультрафиолетовой части спектра ($3280,2$ и $3382,8 \text{ \AA}$). Серебро является легколетучим элементом, поэтому при его определении в породах нужно пользоваться анодным возбуждением с малой силой тока и брать повышенные навески. Мешающими линиями, при недостаточной дисперсии прибора, для линии $3382,8$ являются: Fe $3382,4$ и 3383 \AA , Sb $3383,1 \text{ \AA}$, Cr $3382,6 \text{ \AA}$; для линии $3280,7 \text{ \AA}$ —Fe $3280,2$, Cu $3280,6$ и Mn $3280,7$. Особое внимание нужно обращать на линии Mn и Fe, так как концентрация этих элементов в породах обычно значительна и их линии ошибочно могут быть приняты за линии серебра. Поскольку серебро более летучее, чем марганец и железо, то можно подобрать соответствующие условия возбуждения и экспозиции, при которых будет появляться только серебро.

При анализе руд и пород на серебро используется пробирный метод с выделением на огне серебра и других благородных металлов со свинцом.

С к а н д и й (Sc). Скандий является редким элементом. В осадочных породах его содержится обычно меньше 0,001%. Он концентрируется преимущественно в породах, богатых железом и магнием. Ионный радиус скандия близок к радиусам железа и магния, поэтому он легко входит в минералы этих элементов.

В спектре скандия имеется ряд чувствительных линий. Линия 4246 Å наиболее чувствительна, появляется при концентрации 0,0001%. Линии 3353,7; 3368,9; 3372,4; 2552,4 и 2555 Å менее чувствительны, но расположены в более удобной области спектра с небольшим фоном.

Определение скандия спектроскопическим методом в горных породах и минералах проводилось многими исследователями. В. М. Гольдшмидт и К. Петере [121] указывают, что по линиям 3359,6 и 3613,8 Å можно определять до 0,0005% скандия. А. Квальхейм и Л. Штрок [170] произвели определения скандия в оливине по аналитической паре Sc 4246 — La 4263. Лантан добавлялся в качестве внутреннего стандарта. Источником света служила дуга постоянного тока, проба помещалась в угольный электрод (катод). Воспроизводимость одного образца, сфотографированного 4 раза, была от 0,0084 до 0,01% при среднем содержании Sc 0,0093%.

С у р ь м а (Sb). Качественное определение сурьмы следует проводить по линиям 2598,06 и 2877,9 Å, появляющимся при концентрациях Sb 0,001—0,01% [10]. Более чувствительная линия сурьмы 2528,53 Å, появляющаяся при содержании Sb около — 0,001%, совпадает с интенсивной линией кремния 2528,51 Å. Линия сурьмы 2598,06 Å близко расположена от интенсивной линии железа 2598,37 Å. Сурьма принадлежит к легколетучим элементам, поэтому ее определение следует вести при малой экспозиции и небольшой силе тока [10, 38].

Т а л л и й (Tl). Качественное определение таллия в породах следует проводить по его наиболее чувствительным линиям, (5350,46 и 3775,72 Å.) Таллий принадлежит к легколетучим элементам; его температура кипения 1457°, поэтому линии Tl появляются в первые 1—2 мин. экспозиции. Линия 3775,72 Å расположена в области с большим фоном в угольной дуге, но при малой экспозиции и небольшой силе тока фон практически не мешает определению таллия. Линия 5350,46 Å появляется в спектре при концентрации таллия 0,0005—0,001%. Мешающими элементами для этой линии являются: Fe, Cr, Ti, Ca, Co.

В видимой области качественное определение таллия может производиться визуально с помощью спектроскопа.

Т а н т а л (Ta). Спектральным анализом тантал в породах качественно трудно определить ввиду незначительной чувствительности его линий и малой концентрации. Для определения в рудах наиболее часто используются линии 2685,1; 2714,6 и 3311,1 Å, появляющиеся в спектре при концентрации его около 0,01—0,1%.

Т е л л у р (Te). Содержание теллура во многих минералах и породах значительно ниже его спектральной чувствительности, которая равна, примерно, 0,05—0,1%.

Определение теллура проводится по наиболее интенсивным линиям 2383,25 и 2385,76 Å; на первую из них может накладываться линия Fe 2383,24 Å.

У г л е р о д (C). Методика спектрального определения углерода в породах не разработана. Наиболее чувствительная линия углерода (2478,5 Å) всегда присутствует в спектре угольных электродов.

У р а н и т о р и й. (U, Th). Уран и торий в рассеянном состоянии довольно широко распространены в породах. Однако из-за недостаточной спектральной чувствительности их линий эти элементы, как правило, непосредственно в породах не определяются. Граница определяемости U и Th лежит в пределах около 0,01%. Уран и торий спектроскопически наиболее часто можно обнаружить в минералах: титаните, сфене, апатите, цирконе и др.

Спектры урана и тория состоят из большого числа слабых и мало характерных линий, сопровождаемых значительным фоном. Оба эти элемента относятся к элементам средней летучести, появляющимся в дуге постоянного тока через 3—4 мин. после начала горения [10].

Качественное определение урана проводится по наиболее чувствительной линии 4241,6 Å [16]. В видимой области имеется еще ряд линий, используемых для определения урана: 5008,2; 4362,2; 4244,3; 4042,75 Å. В ультрафиолетовой части спектра А. К. Русанов [10] рекомендует пользоваться следующими линиями: 2865,68; 2870,9; 2941,9; 3022,2; 3024,5; 3057,9; 3062,5 Å.

С. К. Калинин [6] для этой же области указывает дополнительно линии 2906,7 и 2906,4 Å. При количественном определении урана в качестве внутреннего стандарта используются элементы Th, Mo, V. А. Страшейм [16] производил определение урана в интервале концентраций 0,1—6,0%, применяя разбавление породы угольным порошком в пропорции 9:1. Аналитической парой служили U 4244 Å и V 4232 Å. Полученная воспроизводимость — около 5%. Линия урана 4241,66 Å не могла быть использована из-за совпадения ее со слабой линией железа. Автор указывает, что предел чувствительности может быть повышен до 0,001%.

Торий спектроскопически нельзя обнаружить в породах. Если хотят произвести определение его, то предварительно производят химическое выделение [16]. Для спектрального определения тория в рудах используются линии: 2837,299; 2870,413 и 2832,32 Å, появляющиеся при содержании 0,01—0,1 % тория в анализируемой пробе.

Ф о с ф о р (Р). Спектр фосфора состоит из небольшого числа линий. В видимой области имеются две линии 4222,1 и 4246,8 Å. Чувствительные аналитические линии фосфора: 2554,9; 2553,2; 2535,6; 2534,0; 2154,0; 2149,0; 2136,2 Å. Линии 2554,9; 2553,3 и 2535,65 Å появляются в спектре, начиная с 0,5 % концентрации фосфора и выше.

По линиям в короткой ультрафиолетовой области удастся обнаружить более низкие концентрации фосфора. Нами, в частности, фосфор определяется по линиям 2154, 2149, 2136 Å в ряде образцов глины, содержащих 0,01 % Р (по химическим анализам).

При определении фосфора необходимо учитывать наличие близко расположенных линий других элементов. Линия Р 2535,6 Å перекрывается линией Fe 2535,6 Å; с линией Р 2553,2 Å совпадает слабая линия Fe 2553,1 Å; около линии Р 2554,9 Å лежат близко линии Fe 2555,0 и 2554,6 Å. Поэтому при определении фосфора необходимо пользоваться одновременно несколькими его линиями.

Фосфор обладает высокой летучестью, его температура кипения 553° С. В дуговых источниках он испаряется почти моментально после включения дуги. Чтобы зафиксировать фосфор на фотопластинке, необходимо пользоваться минимальной силой тока, подавать на пробу катод, брать повышенные навески и делать более глубокое отверстие с малым диаметром в электроде. Как и в случае со ртутью, здесь целесообразно применять способ диффузии с подогревом. Брикетирование породы повышает чувствительность определения фосфора.

Ц и н к (Zn). Непосредственно в породах спектральным анализом цинк трудно обнаруживается. Его можно обнаружить в некоторых минералах, золах нефтей, каменных углей и растительных остатков [123, 139].

В спектре цинка имеется небольшое число линий. Самая чувствительная линия цинка расположена в короткой ультрафиолетовой области спектра (2138,5 Å). Она появляется при концентрации Zn около 0,0002 %. Менее интенсивные линии цинка, наиболее часто используемые для определения его в осадочных породах (3345,020 и 3345,570 Å), появляются при концентрации около 0,01 % Zn. Кроме этих линий имеется чувствительный дублет 3302,5 и 3302,9 Å, совпадающий с дублетом натрия, почти постоянно

присутствующим в осадочных породах. В видимой области имеется также ряд линий цинка. Наиболее интенсивная из них (6362,3 Å) используется при визуальном определении на стилоскопе. При определении по линиям 3345,0 и 3345,5 Å необходимо иметь в виду, что с ними совпадает линия кальция 3344,5 Å.

Цинк легко улетучивается при сжигании пробы, поэтому при его определении нужно пользоваться теми же способами возбуждения, что и в других подобных случаях.

Ц и р к о н и й (Zr). В среднем Zr содержится в глинах около 0,015%, но в некоторых глинах и песчаниках его концентрация доходит до 0,1% и больше. Цирконий принадлежит к наиболее тугоплавким элементам. Он находится в конце ряда летучести А. К. Русанова (IV приложение). Навеска в 20 мг двуокиси циркония в дуге постоянного тока при 8—9 а не испаряется полностью в течение 10 мин. Цирконий плохо испаряется из пород. В дуге переменного тока при 8—10 а в течение 3—4 мин. его линии в спектре появляются не всегда. При анализе пород на цирконий необходимо пользоваться большой силой тока. Двуокись циркония в дуге переходит в более тугоплавкие соединения: Zr_2C , ZrN .

Качественное и количественное определение циркония в породах следует производить в первую очередь по наиболее интенсивным линиям (3438,2 и 3391,9 Å), появляющимся при концентрациях 0,005—0,01% Zr. Повышенные концентрации циркония могут быть обнаружены по линиям 2571,3 и 2568,8 Å. Использование внутреннего стандарта для циркония осложняется из-за подбора элемента, близкого к нему по летучести; наиболее подходящим является титан.

6. Элементы редких земель (Ce, La, Nd, Y)

Редкоземельные элементы присутствуют в породах обычно в концентрациях, не определяемых спектрально. В минералах, содержащих редкоземельные элементы (апатит, титанит и др.), некоторые из элементов этой группы могут быть обнаружены непосредственно, без обогащения. Редкоземельные элементы могут входить в решетку минералов кальция, благодаря близости их ионных радиусов.

Спектры редкоземельных элементов состоят из большого числа линий малой интенсивности, поэтому анализ их надо производить на приборах с большой дисперсией ИСП-51 и КС-55. Отсутствие чувствительных линий в спектрах редкоземельных элементов затрудняет их определение, хотя концентрация некоторых из них может быть значительно выше, чем ряда редких элементов, легко определяемых. Л. Аренс [16] считает, что вся группа редкоземельных элементов обладает чувствительностью порядка 0,001%, кроме Ce, Sm, Gd, чувствительность которых ниже. Согласно

данном Аренса, иттрий, лантан и реже неодим наиболее часто встречаются в породах, минералах, почвах и могут определяться спектрально без предварительной химической концентрации. Необходимо иметь в виду, что если в породе обнаружен один из редкоземельных элементов, то благодаря геохимическому родству элементов этой группы можно ожидать присутствия и других.

Церий (Ce). Для определения церия используется линия 4222 \AA , появляющаяся, по данным Р. Л. Митчела [16], при концентрациях Ce около 0,05%. Более чувствительная линия 4186 \AA расположена в области, мало пригодной из-за полос излучения CN. Она используется для определения Ce в магниевых сплавах. А. К. Русанов [10] для определения повышенных концентраций церия ($\leq 1\%$) рекомендует пользоваться линией $3201,7 \text{ \AA}$.

Лантан (La). Определение лантана в породах производится по нескольким линиям. Наиболее чувствительная линия La ($3949,1 \text{ \AA}$) расположена в области со значительным фоном. В видимой области используется несколько менее чувствительная линия $4333,3 \text{ \AA}$. С. К. Калинин [6] для определения лантана в ультрафиолетовой области указывает линию La $3337,49 \text{ \AA}$ с чувствительностью 0,01—0,1%.

Иттрий (Y). Наиболее чувствительные линии иттрия $4374,935$ и $4102,3 \text{ \AA}$, используемые для определения его в породах, появляются при концентрации 0,001% [102]. При использовании линии $4374,935 \text{ \AA}$ необходимо иметь в виду, что с ней совпадает линия марганца $4374,9 \text{ \AA}$.

В ультрафиолетовой части спектра имеется менее чувствительная линия $3242,28 \text{ \AA}$, появляющаяся при концентрации около 0,01% Y. С линией $3242,28 \text{ \AA}$ совпадает линия Ti $3241,9 \text{ \AA}$, поэтому она может применяться только при большой дисперсии прибора, чтобы можно было их разрешить.

Неодим (Nd). Для определения неодима наиболее часто использовалась линия $4303,5 \text{ \AA}$, однако, как указывает Аренс [16], с нею совпадает линия железа $4303,5 \text{ \AA}$ с малой интенсивностью, не приводимой в таблицах Гаррисона [17]. Поэтому эта линия неодима не может использоваться для определения его в породах, содержащих железо. К этой линии близко расположена также линия Ca $4302,5 \text{ \AA}$ и линии некоторых других элементов. Л. Н. Индиченко [5] рекомендует пользоваться линией Nd $3951,1 \text{ \AA}$, но и эта линия расположена в области мало удобной из-за значительного фона, к тому же с ней совпадает линия железа $3951,1 \text{ \AA}$.

Из рассмотренных четырех наиболее распространенных редкоземельных элементов видно, что их определение спектральным анализом сопряжено со значительными трудностями. Определение других редкоземельных элементов проводится после их концентрации химическим методом. При количественном анализе в качестве внутреннего стандарта при определении редкоземельных элементов могут быть использованы цирконий и церий. «Последние» линии редкоземельных элементов приводятся в V приложении.

Дополнительная литература [155, 172].

7. Элементы платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ir, Os и Ru)

Элементы платиновой группы спектроскопически не могут определяться непосредственно в осадочных породах и большинстве минералов, так как они в природных условиях находятся очень редко. Обычно элементы этой группы встречаются в виде самородных металлов, иногда в сульфидных минералах и основных типах пород [160, 172].

Для изучения геохимии платиновых элементов В. М. Гольдшмидт и К. Петерс [121] применяли спектральный анализ в соединении с пробирным анализом. Возбуждение спектров проводилось в дуге постоянного тока. Границы чувствительности элементов в специально приготовленных смесях с основой кварца или окиси алюминия были следующие: Ru, Rh, Pd — 0,001 %; Pt — 0,005 %; Ir, Os — 0,01 %. Авторы рекомендуют следующие линии в области 2600—3700 Å: Ru — 3436,74 и 3593,03; Rh — 3434,90 и 3474,78; Pd — 3242,71 и 3404,59; Os — 3058,66; Ir — 3220,79; Pt — 2650,86; 2659,45 и 2929,79 Å.

А. К. Русанов [10] указывает, что по наиболее чувствительной линии Pt 2659,45 Å можно производить определение платины в рудах с концентрацией около 0,01—0,001 %. Л. Аренс и У. Либенберг [103] без предварительного обогащения обнаружили платину в некоторых основных породах по линии Pt 3064,71 Å, но, как выяснилось впоследствии, за линию платины ими была принята линия Fe 3064,62 [16].

Наиболее чувствительные линии элементов платиновой группы, а также мешающие линии приведены в I и V приложении. Дополнительная литература (26, 57, 93).

8. Элементы группы галлоидов, сера и селен (F, Cl, Br, I, S, Se)

Элементы группы галлоидов, сера и селен имеют высокие потенциалы ионизации в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Дуга постоянного тока хотя и создает высокую темпе-

ратуру, но не обладает достаточной энергией для возбуждения атомов этой группы. Поэтому анализ элементов группы галоидов серы и селена проводится в конденсированной искре в генераторе ДГ-1, а также в дуге переменного тока (генератор ПС-39) с некоторыми изменениями в ней емкости и самоиндукции [23, 38, 41, 43].

С. А. Боровик [23] предложил методику определения галоидов, серы и селена в порошковых пробах в дуге переменного тока.

Таблица 11

Длины волн спектральных линий галоидов, серы и селена

Элемент	Длины волн спектральных линий, А	Относительная оценка интенсивности	
		по С. А. Боровику	по Д. Гаррисону
Серa	2863,6	10	—
	2855,9	8	—
	5453,9	7	750
	4694,1	6	500
Селен	5175,9	10	600
	5227,5	10	600
	2630,0	10	35
	2777,7	8	—
Хлор	4794,5	10	250
	4810,0	8	200
	5423,2	7	150
	3191,4	6	15
Йод	5161,2	10	300
	5464,6	8	900
	2871,9	6	60
	5405,6	8	40
Бром	4785,5	10	400
	4704,9	9	250
	3562,4	10	—
	2926,3	10	—
Фтор	6856,0	10	1000
	6239,6	9	300
	6348,5	8	200

Анализируемая проба, растолченная до состояния пудры, наносится тонким слоем на поверхность медной пластинки, смоченной колодием, разбавленным уксусно-этиловым эфиром в пропорции 1 : 3, и высушивается при 120° С. В дальнейшем эта пластинка служит нижним электродом. Верхним электродом является прут, заточенный на усеченный конус. Во время горения нижний электрод передвигается таким образом, чтобы в пламя вводилось значительное количество вещества. Линии элементов, использо-

ванные С. А. Боровиком для количественного определения, приведены в табл. 11. Для большинства указанных элементов наиболее интенсивные линии расположены в видимой части спектра, поэтому для съемки следует пользоваться стеклянным спектрографом. Количественное определение проводится по абсолютной интенсивности с учетом фона. Концентрационная чувствительность в среднем равна 0,05%. Точность определения 6—8%.

Однако определение галоидных элементов возможно и в дуге постоянного тока по молекулярным спектрам. Из галоидов наиболее часто по молекулярным спектрам определяется фтор.

Для определения фтора используются молекулярные полосы CaF и SrF . Полоса излучения CaF с максимумом 5291 Å использовалась для определения фтора в минералах Ж. Райдом и Д. Ятсом [16], С. А. Боровиком [22] и другими [37, 41, 43, 84, 86]. Потенциал ионизации полосы CaF 5291 Å составляет несколько вольт. При высокой температуре молекулы CaF распадаются, и поэтому в центральной части дуги полоса поглощения не наблюдается. Если в веществе, содержащем фтор, отсутствует кальций, то фтор не возбуждается. В этом случае кальций вводится в пробу дополнительно, иногда достаточно погрузить электроды в насыщенный раствор CaCl_2 . Ввиду испарения фтора в начальный период горения дуги, следует создать условия и для испарения труднотопящегося кальция, поэтому рекомендуется кальций добавлять вместе с угольным порешком. Г. Гаррисон [16] вместо CaCO_3 и угольного порошка для определения фтора в минералах пользовался смесью $\text{NH}_4 + \text{CaCO}_3$, которая оказалась более эффективной для возбуждения фтора. В фосфорсодержащих породах, богатых фтором, иногда может наблюдаться самопоглощение полосы CaF 5291 Å, что необходимо иметь в виду при количественных анализах. Количественные определения фтора проводились Аренсом по эталонам из природных образцов, в которых химическим анализом был определен фтор. Для построения градуировочных графиков использовались абсолютные интенсивности.

Полоса излучения SrF 5772 Å такой же чувствительности, что и полоса CaF 5291 Å. Однако предпочтительнее пользоваться полосой CaF , так как кальций почти всегда содержится в различных типах пород в значительных количествах, а стронций в очень малых. Чувствительность определения фтора по полосе CaF 5291 Å порядка 0,01—0,02%.

По молекулярным спектрам в породах и минералах также может определяться хлор [2]. Наиболее чувствительные полосы CaCl_2 имеют максимум 6211,6 и 5934,0 Å. Для определения малых концентраций следует пользоваться полосой CaCl_2 5934,0 Å. Молекулы CaCl_2 легко распадаются на атомы в пламени дуги,

поэтому наблюдения лучше вести по краям пламени дуги. В тех случаях, когда в породе мало кальция, его следует добавить. Другие галоидные элементы также дают молекулярные спектры, но в дуговых источниках они обладают малой интенсивностью.

В дополнение к рассмотренному материалу по определению отдельных элементов мы приводим V приложение, в котором даны для каждого элемента по 2—3 аналитические линии и линии других элементов, мешающие определению. Данная таблица составлена с использованием таблиц спектральных линий Гаррисона [17] с дополнениями по Л. Аренсу [16], А. К. Русанову [10], С. К. Калинин и соавторам [6] и по нашим материалам.

Глава XII. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ГЕОЛОГИИ

При интерпретации многих геологических и геохимических вопросов спектральный анализ приобретает самостоятельное значение. Некоторые примеры использования этого метода (корреляция геологических разрезов, составление геохимических карт, определение абсолютного возраста пород и металлометрическая съемка) будут кратко описаны ниже. Необходимо иметь в виду, что данные спектрального анализа используются и при решении других вопросов геологии, например, для выяснения генезиса пород, почв, руд, минералов, природных вод, нефтей, областей сноса, условий осадконакопления и т. п. При обсуждении этих вопросов необходимо результаты спектрального анализа рассматривать комплексно, в тесной связи с геохимией отдельных элементов в земной коре и геологическими исследованиями конкретных объектов [69, 102, 103, 105, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 131, 134, 135, 136, 137, 140, 145, 146, 155, 160, 172].

1. Спектрогеохимический кароттаж (корреляция геологических разрезов по химическим элементам)

Палеонтологическими исследованиями было установлено, что каждому стратиграфическому горизонту присущи свои руководящие ископаемые, которые используются в настоящее время в геологической практике для определения относительного возраста пород. С помощью палеонтологических данных сравнительно не трудно произвести подразделение геологических разрезов на крупные стратиграфические единицы (системы, ярусы). Более сложно, а иногда и невозможно выделить дробные горизонты — подярусы, зоны, слои. Кроме этого встречаются мощные «немые» толщи осадочных пород, в которых не сохранились руководящие ископаемые.

Применение для указанных целей палеонтологических методов также осложняется, когда приходится пользоваться керновым материалом из буровых скважин, из которых часто не удается получить достаточных размеров образцы пород, с характерными руководящими ископаемыми. В силу указанных причин геологи-нефтяники уже много лет в дополнение к палеонтологическому (биостратиграфическому) методу используют другие методы для корреляции геологических разрезов, в частности, петрографические и минералогические, электрокароттаж, гамма-кароттаж, геохимические и др. [140, 141, 153, 160, 165].

Геохимические методы корреляции основываются на сравнении содержания какого-либо элемента (углерода, железа, серы и др.) или его соединений в породах из естественных разрезов или буровых скважин. Используемые для этих целей химико-аналитические методы определения элементов не получили широкого применения ввиду их трудоемкости и сложности. Спектральный анализ позволяет в короткие сроки произвести массовые анализы на многие элементы в породах, водных и кислотных вытяжках, различных фракциях из пород, минералах и т. п.

Геохимическая корреляция основывается на изменении химического состава осадочных пород по геологическому разрезу, т. е. во времени. При накоплении отдельных слоев пород в зоне осадкообразования можно видеть, что они в геохимическом отношении непрерывно изменяются. Различия между породами в геологическом разрезе настолько значительны, что их можно непосредственно подразделять на месте, например, слои глин и песчаников, известняков и доломитов и т. д. Однако встречаются мощные толщи литологически однородных пород, подразделение которых на более дробные части не удается многими из указанных способов. В таких случаях применяются геохимические методы по качественному или количественному содержанию некоторых малых элементов. Малые элементы благодаря своему химическому разнообразию позволяют подразделить на более дробные горизонты или слои такие толщи. В качестве примера можно привести карбонатные осадки кунгурского яруса нижней перми Волго-Уральской области, в которых, например по стронцию, можно выделить ряд более дробных горизонтов [135, 144].

Размеры площадей, на которых может применяться геохимическая корреляция, колеблются от небольших участков в несколько квадратных километров (в геосинклинальных областях) до нескольких сот квадратных километров (на платформах).

Корреляция геологических разрезов по химическим элементам может производиться как по качественному распределению химических элементов, так и по количественному содержанию.

Визуальный качественный метод. Содержание одного или нескольких элементов в породах (водных и кислотных вытяжках, фракциях пород) по разрезу от слоя к слою может резко изменяться, в одних слоях они могут присутствовать, в других—

отсутствовать. Такие элементы являются хорошими корреляционными признаками. С целью выявления корреляционных элементов на спектрограмму фотографируют образцы, отобранные по разрезу. Спектрограммы визуально просматриваются с помощью спектропроектора или через лупу на присутствие или отсутствие в них элементов. Присутствие элемента в образце отмечается в тетради знаком плюс, отсутствие — знаком минус. Результаты по отдельным элементам наносятся рядом с литологической колонкой и выделяются горизонты по присутствию и отсутствию в них соответствующих элементов.

В тех случаях, когда в одних участках разреза преобладают образцы с плюсом, а в других с минусом, можно применить статистический метод, выделив, например, участки разреза по встречаемости элемента в образцах больше 50 % и меньше 25 %. В качестве элементов, которые могут быть использованы для корреляции этим методом, можно рекомендовать: для пород — Li, Be, Sr, Ba, V, Cr, Ni, Cu, Zr, Ti, P, Ga, Co, Pb и др.; для водных вытяжек из пород — Li, Ba, K, Rb, Cs, V, Mn, Ni, Cr, Ti, Al, Cu, Fe, Ag и др.

Сопоставление разрезов ведется по элементам, характерным для каждого горизонта [141, 169].

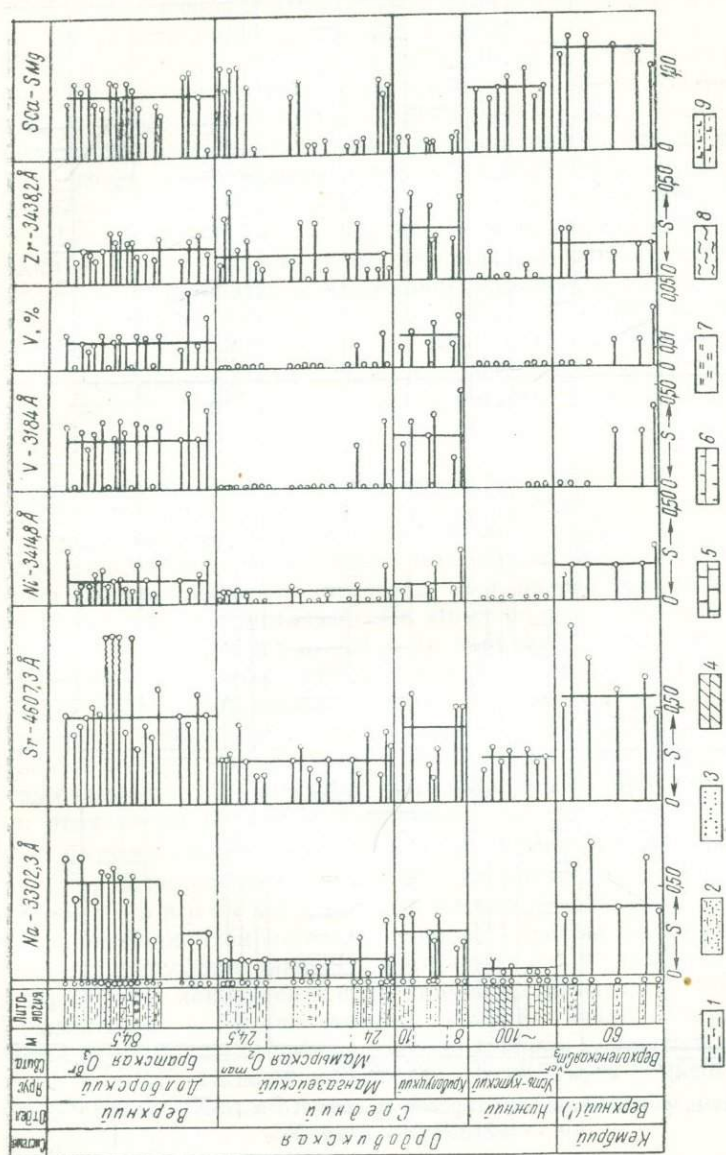
Количественный метод. Иногда геологический разрез нельзя расчленить указанным выше способом из-за химического однообразия состава пород. В этом случае используется количественный метод определения химических элементов, по которым выделяются горизонты, слои, участки с более высоким и низким содержанием одного или нескольких элементов. Для этого необходимо определить количественное содержание соответствующих элементов в образцах по геологическому разрезу и нанести полученные величины в процентах на диаграмму, рядом с литологической колонкой. По оси абсцисс откладывают содержание элемента в процентах. Номера образцов откладывают по глубинам или по их положению в разрезе.

В качестве примера построения такой диаграммы на фиг. 38 приведено распределение ванадия по разрезу кембрия и ордовика одного из районов Сибири (Иркутско-Ангарского амфитеатра, образцы по разрезу отобраны А. К. Крыловой).

При корреляции по этому методу могут использоваться следующие элементы: в породах и их фракциях — Sr, Ba, Ti, Cr, Mn, V, Ni, Cu, Zr, Na, Mg, Ca и др.; в водных вытяжках из пород — Li, Sr, Ba, K, V, Ni, Mn, Ti, Cu, Al, Fe, Cr и др.

Для построения спектрокаротажных диаграмм с целью корреляции разрезов не обязательно производить количественное определение химических элементов. Во многих случаях можно ограничиться нанесением на диаграмму почернений спектральных линий элементов, как это показано на фиг. 38 для Na, Sr, Ni, V, Zr. В этом случае образцы разреза фотографируются при одинаковых условиях сжигания проб и проявления, а затем на МФ-2 фотомет-

рируются. Сопоставление разрезов по количественным данным ведется относительным сравнением одних участков разреза с дру-

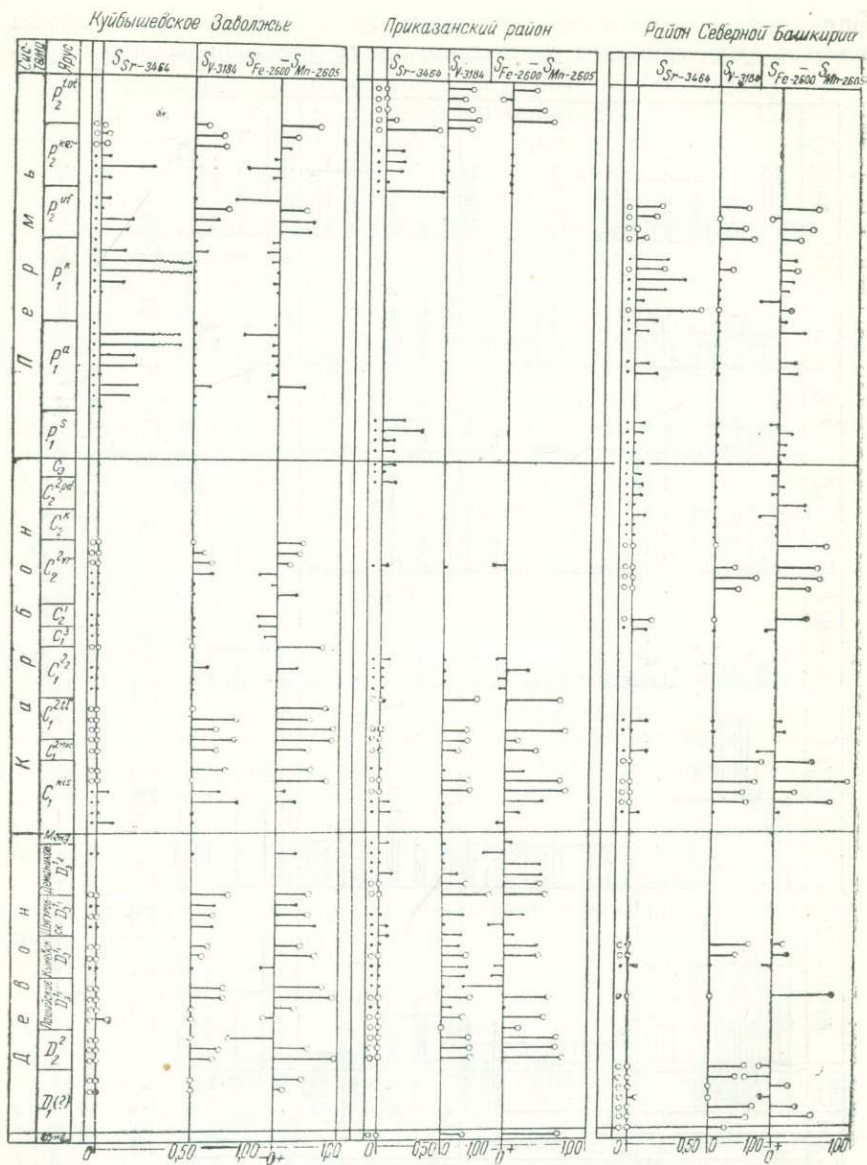


Фиг. 38. Спектрокаротажная диаграмма по геологическому разрезу (Ангаро-Илимского района).

1 — глины; 2 — песок; 3 — алевролиты; 4 — доломиты; 5 — известняки; 6 — мергели; 7 — глинистые сланцы; 8 — арталиты; 9 — глинистые известняки.

гими по характеру изменения концентрации выбранных элементов или почернений спектральных линий.

Сопоставление разрезов производится по выбранным элементам. В качестве примера на фиг. 39 приводится спектрокаротажная диа-



Фиг. 39. Схема сопоставления разрезов палеозоя Волго-Уральской области по спектральным данным.

грамма по почернению линий S стронция и ванадия для палеозойских отложений Волго-Уральской области Приказанского района (Куйбышевское Заволжье и Северная Башкирия). Из сопоставления этих разрезов видно, что во всех районах пермские

отложения значительно больше содержат стронция по сравнению с каменноугольными и девонскими. Ванадий почти постоянно присутствует в девоне и отмечается только в ряде горизонтов каменноугольных отложений и верхней перми.

Сопоставление и выделение горизонтов по количественному содержанию может производиться и по среднему содержанию элементов в выделенных горизонтах. Однако всегда необходимо учитывать содержание элементов в выше- и нижележащих горизонтах, т. е. вести относительное сравнение, так как абсолютные величины элементов по разрезам могут значительно изменяться.

Лучшие результаты при сравнении нескольких разрезов получаются, когда пользуются не абсолютными данными о содержании отдельного элемента, а величиной отношения пар элементов, например, $Ca : Sr$, $Ca : Mg$, $Sr : Ba$, $K : Na$, $Na : Mg$, $K : Rb$, $K : Li$, $V : Cr$, $V : Ni$, $Ni : Co$, $Ti : Zr$, $Fe : Mn$ и др. Для выделения по разрезу отдельных участков можно пользоваться также разностями почернений линий двух элементов, например, $S_{Ca} - S_{Mg}$, $S_{Si} - S_{Al}$, $S_{Ti} - S_{Zr}$, $S_{Fe} - S_{Mn}$ и т. п. (фиг. 38, 39) или отношение логарифмов интенсивности линий элементов $lg \frac{I_{Ca}}{I_{Mg}}$.

Приступая к корреляции геологических разрезов описанными выше методами, необходимо предварительно выбрать стандартный разрез. Желательно, чтобы этот разрез был наиболее полно изучен и другими методами. По этому разрезу отбираются наиболее полно образцы через 5—20 м (в зависимости от характера пород и мощности разреза), которые изучаются всеми методами, указанными выше, на предмет выделения как частей разреза, так и маркирующих горизонтов. В дальнейшем сопоставление стандартного разреза с другими разрезами можно ограничить одним из указанных методов. Количество анализируемых образцов по разрезу в этих разрезах можно сократить.

Данные спектрального анализа, проведенного указанным методом, используются также и для построения геохимических карт, методика составления которых общепринята. По площади отбираются отдельные образцы или средние пробы, характеризующие пласт, слой, горизонт и т. п. Эти образцы анализируются и наносятся в виде отдельных точек на бланковую карту, желательно с литологической основой. Точки, охарактеризованные одинаковым или близким содержанием элементов, соединяются изолиниями. Каждая изолиния соответствует определенной концентрации. Таким путем легко выяснить районы с повышенным содержанием того или иного элемента.

Для построения геохимических карт могут быть использованы почернения спектральных линий или логарифмы интенсивностей. Карта по почернениям строится таким же образом, но вместо абсолютной концентрации ставятся величины почернений линии элемента. В дальнейшем можно перейти от карты с относительными

данными S или $\lg I$ к карте с абсолютными данными. Для этого необходимо произвести определение данного элемента (спектральным анализом для малых концентраций и химическим для больших) в одном из образцов из соответствующей изолинии и поставить вместо величины почернений S абсолютные величины содержания элемента в процентах. В тех случаях, когда геохимическая карта составляется для отдельного горизонта, следует точки наносить по средним пробам. Подобные карты можно строить для подземных вод, каменных углей, нефтей, растительного покрова и т. п.

2. Определение абсолютного возраста пород по изотопам

Усовершенствование методов определения изотопного состава природных веществ дало геологам и геохимикам дополнительные возможности более глубокого изучения химических элементов в земной коре. Исследование изотопного состава элементов показало, что их содержание колеблется в природных веществах. Оказалось возможным использование изотопного состава для определения абсолютного возраста горных пород [28, 39, 69]. При определении абсолютного возраста пород используются отношения радиогенных изотопов.

Распад любого радиоактивного элемента определяется следующим уравнением

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (32)$$

где N_0 — число первоначальных атомов, N — число атомов, оставшихся через время t , λ — константа распада данного элемента, характеризующая вероятность распада атома в единицу времени.

Для характеристики радиоактивных изотопов используется, кроме λ , также период полураспада T , т. е. время, необходимое для того, чтобы количество радиоактивного изотопа распалось на половину своей первоначальной величины.

Представим уравнение (32) в следующем виде

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}. \quad (33)$$

Подставляем вместо $\frac{N}{N_0}$ величину $\frac{1}{2}$ и T вместо t в уравнение (2), получаем

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T} \quad (34)$$

Логарифмируя уравнение (3), имеем

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda T. \quad (35)$$

или

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69315}{\lambda}. \quad (36)$$

Величина периода полураспада радиоактивных изотопов различных элементов изменяется от $<10^{-6}$ сек. до 10^{17} лет. Она установлена для многих элементов.

Зная величину периода полураспада T или константу распада λ , как мы видели, связанных между собой, можно рассчитать число атомов N_0 , оставшихся через время t . Если в настоящее время число атомов этого изотопа $N = 1$, то, логарифмируя уравнение (33), получим

$$\ln N - \ln N_0 = -\lambda t \ln e. \quad (37)$$

Подставляем в уравнение (37) вместо $\ln N = 0$, $\ln e = 1$ и $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$, получим

$$\ln N_0 = \frac{t}{T} \ln 2 \quad (38)$$

или

$$\lg N_0 = 0,3010 \frac{t}{T}. \quad (39)$$

Для определения количественного содержания изотопов в смесях существует несколько методов. Стабильные изотопы различают по их массам или свойствам, связанным с их массой. Радиоактивные изотопы дополнительно можно обнаружить по их радиоактивности. Из получивших применение методов для разделения можно указать следующие: 1) физические — анализ атомных спектров; 2) определение удельного веса жидкостей; 3) масс-спектральный анализ; 4) анализ с помощью нейтронной активации; 5) химическое определение точного атомного веса [28, 69].

С помощью точного количественного химического анализа можно произвести определение атомных весов изотопов. Однако этот классический метод является трудоемким и сложным, он применяется довольно редко, главным образом для определения изотопного состава свинца в радиоактивных минералах. Если произвести каким-нибудь образом разделение жидкости, то по удельному весу можно вести контроль за этим процессом. Определяя удельный вес жидкости, можно вести контроль за выделением тяжелой воды, так как различие в массах H^1 и H^2 большое. И. Д. Менделеев [148] использовал удельный вес для определения изотопного состава кислорода в Байкальском озере по глубине.

Более часто для определения изотопного состава элементов применяется масс-спектральный анализ. Этот метод впервые был применен Томсоном в 1912 г. при изучении изотопного состава неона. В настоящее время масс-спектральный анализ ус-

вершенствован и получил широкое распространение. Приборы, с помощью которых производится масс-спектральный анализ, называются масс-спектрографами. С помощью масс-спектрографа производится разделение изотопов элементов. Принцип разделения изотопов основан на различии их масс, вернее $\frac{m}{e}$, где m — масса изотопа, e — заряд электрона. Ввиду различия величин $\frac{m}{e}$, различных изотопов в масс-спектрографе, происходит разделение более легких изотопов от тяжелых, которое фиксируется на фотографической пластинке в виде «линий», или измеряются их ионные токи с помощью электронных приборов. Каждому изотопу на фотопластинке соответствует определенная «линия», подобно тому как на обычном оптическом спектрографе, каждой частоте в спектре соответствует линия определенной длины волны. Измеряя плотности почернений отдельных линий в «спектре», даваемом масс-спектрографом, можно произвести точное количественное определение изотопов, присутствующих в анализируемом элементе [39, 69]. Метод спектрального изотопного анализа основан на некоторых особенностях электромагнитных свойств оптических спектров изотопов.

При возбуждении вещества в пламени электрической дуги или искры молекулы распадаются и возникают атомные спектры.

Оптические спектры зависят от внешних электронов элемента, поэтому они для данного элемента будут одинаковы, независимо от масс изотопов. Длина волн излучения колебательных и вращательных спектров молекулы зависит от массы атомов, входящих в молекулу. Молекулы при возбуждении дают полосатые спектры. Движение молекулы зависит от массы изотопа, например, молекула HCl^{37} колеблется и вращается несколько медленнее, чем молекула HCl^{35} [69]. Поэтому молекулы изотопов дают слегка смещенные полосы от длины волны главных полос. По изотопному эффекту в полосатых спектрах были открыты новые изотопы.

Относительная интенсивность спектральных линий в полосатых спектрах может быть использована для прямого определения изотопов, например, по полосе SrF , появляющейся, подобно полосе CaF , в дуговых спектрах, о которых было указано выше при определении фтора (стр. 103). Однако в отдельных случаях могут для этих целей использоваться и линейные спектры излучения. Линии некоторых элементов в атомных спектрах состоят из ряда близко расположенных линий, обладающих сверхтонкой структурой. Тонкая структура линий таких спектров до некоторой степени связана не только с внешней электронной конфигурацией элемента, но и со свойствами ядер элементов и со структурой изотопов.

Изучение атомных спектров различных элементов с помощью приборов с большой разрешающей силой показало, что некоторые линии состоят из нескольких тонких линий, очень близко распо-

ложенных друг от друга и на приборах средней дисперсии сливающихся в одну линию. Детальное исследование таких линий позволило установить, что их сложный состав обуславливается изотопными явлениями и колебаниями, связанными со строением атомного ядра. Примерно к 1930 г. было установлено, что каждому изотопу, входящему в состав элемента, соответствуют свои характерные линии или компоненты линии, на которые расщепляются обычные спектральные линии [28, 90]. Интенсивность этих компонентов возрастает с увеличением концентрации соответствующего компонента в пробе. В дальнейшем изотопические и сверхтонкие структуры большого числа природных элементов были изучены и собраны в специальные таблицы [90], подобно таблицам спектральных линий атомных спектров излучения. Используя эти таблицы, можно (как и обычным спектральным методом, но только с приборами большой разрешающей силы) проводить качественный изотопный спектральный анализ природных и искусственных веществ, а по интенсивности компонентов — количественный спектральный анализ. С помощью спектрального изотопного анализа были изучены многие природные элементы, обнаружены новые изотопы, а для некоторых (по соотношению интенсивности компонентов их линий) была найдена относительная распространенность изотопов. Использование изотопного спектрального анализа для различных целей дано в обобщающей статье А. Р. Стриганова [90]. В этой работе описана методика определения изотопов водорода, лития и урана. Ниже приводятся некоторые примеры, заимствованные нами из работы А. Р. Стриганова. Как уже было сказано выше, в спектре изотопов отдельных элементов могут присутствовать компоненты, обусловленные изотопным смещением, изотопическим смещением в силу их различной массы, а также компоненты сверхтонкой структуры, появляющиеся в процессе расщепления линий. Оба эти эффекта являются результатом взаимодействия электронной оболочки атома с ядром, и часто в структуре линий они проявляются вместе.

В качестве примера приведем структуру линий церия и рубидия. Структура линий $\text{Ce II } 4628,2 \text{ \AA}$ состоит из двух компонентов, принадлежащих изотопам Ce^{140} и Ce^{142} , содержание которых в природном церии соответственно составляет 88,48 и 11,07%. Здесь в структуре линии церия каждому изотопу отвечает один компонент, относящийся к данной линии. Структура линии $\text{Rb I } 7800,2 \text{ \AA}$ состоит из четырех компонентов, хотя естественный рубидий содержит только два изотопа Rb^{85} и Rb^{87} . Каждому из них соответствует по две линии (две средних Rb^{85} и две крайних Rb^{87} ; последние более слабые, так как изотопа Rb^{87} содержится почти в три раза меньше, чем изотопа Rb^{85}). Из рассмотренных примеров для двух линий церия и рубидия следует, что структура данной спектральной линии церия представлена чисто изотопическим смещением, а линия рубидия изотопическими смещениями и сверх-

тонкой структурой, которая обусловлена расщеплением линий каждого из его изотопов. Чисто изотропической структурой смещения обладают спектральные линии, в состав которых входят только четно-четные изотопы, а линии остальных элементов испытывают и изотопическое смещение, и сверхтонкое расщепление. В силу этих причин структура некоторых линий элементов обладает очень сложной картиной. Например, линия Hg I 5460,7 Å состоит из 15 компонентов, одна часть которых принадлежит к изотопическому смещению, другая — к сверхтонкой структуре расщепления. Ширина компонентов сверхтонкой структуры спектральных линий увеличивается с ростом порядкового номера элемента в менделеевской таблице. Она почти не обнаруживается для водорода, но уже значительна для элементов, расположенных в средней части таблицы. Изотопическая структура линий также меняется по ширине в зависимости от порядкового номера, но различно сказывается: больше для легких (водород) и тяжелых (уран) элементов и меньше для средних. Для некоторых легких и тяжелых элементов изотопическое смещение может быть обнаружено сравнительно легко на спектрографах с большой дисперсией (в 2—5 Å/мм), например, на спектрографе ИСП-51 с камерой УФ-85 (табл. 4).

Качественный и количественный спектральный анализ изотопов проводится так же, как и анализ обычных элементов. А. Р. Стригановым [90] было показано, что для средних и тяжелых элементов при отсутствии самопоглощения линий имеется пропорциональная зависимость между отношением интенсивности линий двух изотопов и их относительной концентрацией

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2}.$$

Градуировочные графики, как и при обычных определениях концентрации, строятся в логарифмических координатах

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

В этом случае имеется прямая линия с наклоном к оси координат в 45° , проходящая при $C_1 = C_2 = 50\%$ через начало координат. Для изотопов легких элементов в формулу дополнительно входят коэффициенты пропорциональности

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{a_1 C_1}{a_2 C_2} \text{ или } \lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1}{C_2} + \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Градуировочный график и в этом случае имеет вид прямой, идущей под углом в 45° , но в отличие от графика для тяжелых элементов он будет смещен вдоль оси интенсивностей на отрезок, численно равный $\lg \frac{a_1}{a_2}$, в сторону положительных значений. Наличие самопоглощения, фона, дифракционных явлений и т. п. может

вести к смещению графика и его наклона, как и в обычном спектральном анализе, поэтому необходимо предварительное исследование по построению графика с использованием эталонов [90, 91].

Спектральный эмиссионный количественный анализ в некоторых случаях может быть использован и непосредственно в его обычном виде для определения изотопов отдельных элементов с целью определения геологического возраста минералов и пород. В качестве примера здесь будет рассмотрен стронциевый метод [39, 163].

В природе встречаются два изотопа рубидия Rb^{85} и Rb^{87} . Последний является β -радиоактивным. Изотоп Rb^{87} при потере β -частицы переходит в радиоактивный изотоп Sr^{87} . Содержание изотопов рубидия составляет Rb^{85} — 72,15%, Rb^{87} — 27,85%. Среднее содержание рубидия в изверженных породах определяется величиной 0,035%, и, следовательно, изотопа Rb^{87} будет 0,0097%. Отношение в природных веществах $Rb^{85} : Rb^{87} = 2,6$. Период полураспада Rb^{87} по определениям различных исследователей равен $6,0 \cdot 10^{10}$ лет, но приводятся и более высокие цифры — $6,15 \cdot 10^{10}$ и $7,6 \cdot 10^{10}$ лет [69].

Стронций состоит из четырех изотопов; распространенность их принимается следующая: Sr^{84} — 0,56%; Sr^{86} — 9,86%; Sr^{87} — 7,2%; Sr^{88} — 82,56%. Имеется несколько искусственных изотопов стронция. Изотоп Sr^{87} считается продуктом распада изотопа Rb^{87} . В силу этих причин изменяется количество Rb^{87} и Sr^{87} во времени в природных веществах. Содержание Rb^{87} (с момента отвердевания литосферы), принимаемое равным $3,0 \cdot 10^9$ лет, в земной коре изменилось очень незначительно. Концентрация его была больше современной в 1,04 раза [40]. Стронция в земной коре содержится примерно столько же, сколько и рубидия, 0,03% (по В. М. Гольдшмиду 0,04%, по И. и В. Ноддан 0,02%). Доля радиоактивного стронция Sr^{87} , по Л. Аренсу [39, 163], в земной коре составляет 0,00025% или $0,00025/0,03 \cdot 100 = 0,8\%$. Радиогенный стронций, в связи с распадом радиогенного рубидия, накапливается с течением времени в минералах, содержащих рубидий. В тех минералах и породах, где мало рубидия, меньше будет и Sr^{87} . Геохимическая история Rb и Sr в процессе осадконакопления в океанах и морях различная. Так, с морскими осадками, образующими карбонатные породы, Rb почти не осаждается, поэтому в них Sr^{87} содержится меньше, чем в терригенных осадках. В некоторых минералах, богатых Rb, много Sr^{87} , например в ленидолитах, где почти весь стронций радиогенный, т. е. образовался за счет распада Rb^{87} . Колебания в изотопном содержании стронция используются для определения абсолютного возраста минералов и пород по отношению изотопов Sr^{87} и Rb^{87} . Наоборот, зная абсолютный возраст пород по другим данным (например, по определениям изотопного состава свинца), можно определить содержание изотопа Sr^{87} в породе или минерале, для чего необходимо определить в них содержание

суммарного рубидия и стронция химическим или (что делается чаще) спектральным анализом.

Накопление Sr^{87} определяется числом распавшихся атомов Rb^{87} за время от $t = 0$ до t . Пусть N_0 — число атомов Rb^{87} в момент $t = 0$, N — число атомов Rb^{87} , оставшихся по истечении времени t , N' будет число атомов Sr^{87} , образовавшихся за время t . Тогда накопление Sr^{87} можно выразить уравнением

$$N' = N_0 - N = N(e^{\lambda t} - 1). \quad (40)$$

Так как распад Rb^{87} и Sr^{87} определяется уравнением (32), а $N^1 \gg N_0$ соответственно $N^1 : N = \ll 1$, то поделив уравнение (40) на уравнение (32), получим

$$\frac{N'}{N} = \frac{N(e^{\lambda t} - 1)}{N} = e^{\lambda t} - 1,$$

или

$$\frac{N'}{N} = e^{\lambda t} - 1. \quad (41)$$

Выражение, стоящее в правой части уравнения (41), можно разложить в ряд

$$e^{\lambda t} - 1 = 1 + \lambda t + \frac{\lambda^2 t^2}{2!} + \frac{\lambda^3 t^3}{3!} + \dots - 1.$$

Ограничиваясь первым членом этого ряда $1 + \lambda t$ и отбрасывая остальные члены более высоких степеней, уравнение (41) можно написать в следующем виде

$$\frac{N'}{N} = \lambda t, \quad (42)$$

откуда

$$t = \frac{1}{\lambda} \frac{N'}{N}, \quad (43)$$

или, заменяя λ на период полураспада T по уравнению (36), имеем

$$t = \frac{T}{0,69315} \cdot \frac{N'}{N}. \quad (44)$$

Уравнения (43) или (44) используются для определения абсолютного возраста пород.

Изотопы Rb^{87} и Sr^{87} имеют одинаковую массу. Заменяя N' на процентное содержание Sr^{87} , а N — на Rb^{87} , по уравнению (44) получаем

$$t = \frac{6,15 \cdot 10^{10}}{0,69315} \cdot \frac{\text{Sr}^{87} \%}{\text{Rb}^{87} \%} = 8,87 \cdot 10^{10} \frac{\text{Sr}^{87} \%}{\text{Rb}^{87} \%}.$$

Можно воспользоваться и константой распада λ . По определению Гана, приведенному Аренсом, она равна $1,1 \cdot 10^{-11}$ лет $^{-1}$.

Содержание Sr и Rb в минерале определяется химическим или спектральным анализом. Радиогенный Rb^{87} вычисляется по его процентному содержанию из общего рубидия, а процентное содержание Sr^{87} определяется с помощью масс-спектроскопии, для чего необходимо предварительно выделить его из минерала в количестве не менее 3 мг, согласно данным Маттауха (К. Ронкама) [69].

Отношение $Sr^{87} : Rb^{87}$ может быть определено с точностью до 3%.

Л. Аренс [32] произвел определение (приблизительное) возраста минералов (лепидолита) различного происхождения (США, юго-западная Африка) стронциевым методом, т. е. по отношению Sr^{87} и Rb^{87} , учитывая, что в них содержится до 97,4 — 99,7% радиогенного стронция. Рубидий и стронций определялись количественно спектральным анализом. Весь стронций принимался за радиогенный, а Rb^{87} вычисляется по процентному содержанию.

Возраст исследованных лепидолитов оказался для ряда образцов из США от $120 \cdot 10^6$ до $300 \cdot 10^6$ лет и от $800 \cdot 10^6$ до $1250 \cdot 10^6$ лет. В образце лепидолита из Кубуты (юго-восточная Африка) он нашел 2,5% Rb и рассчитал, что это соответствует 0,68% Rb^{87} и 0,015% Sr^{87} . По отношению Sr^{87} и Rb^{87} возраст этого образца был определен примерно в $2000 \cdot 10^6$ лет. Такого же порядка возраст образца лепидолита из Монитобы (Канада). Возраст образцов амазонита из Ильменских Гор Урала, по расчетам Аренса, равен $200 \cdot 10^6$ лет (для этих расчетов им были использованы спектральные определения Rb и Sr, выполненные Ю. М. Толмачевым и А. Н. Филиповым [159]). Доля радиогенного Sr^{87} в этих образцах составляет 50—60%. В качестве минералов для определения возраста пород по стронциевому методу использовались, кроме лепидолитов, в которых Sr^{87} составляет почти всю массу стронция, амазонит, содержащий 0,1—1,5% Rb, поллуцит со средним содержанием Rb около 0,5%, мусковит, биотит и другие минералы со значительным содержанием рубидия и малым содержанием нерадиогенного стронция. Имеются определения радиогенного стронция в гранитах, осадочных гнейсах, железнорудных образованиях в глинистых сланцах. Это разнообразие минералов и пород, к которым применим стронциевый метод, делает его более приемлемым, чем другие изотопные методы (свинцовый, гелиевый), которые используют только редкие минералы урана и тория.

Определение абсолютного возраста пород находится в стадии разработки. Есть все основания полагать, что, используя достижения атомной физики и методики, основанной на современной электронике, в ближайшие годы будут разработаны простые способы для решения многих геологических задач.

3. Спектральный анализ металлотрических проб¹

Спектральный анализ получил большое применение для поисков редких элементов. Особо нужно отметить применение этого метода при металлотрической съемке. Последняя в комплексе с геофизическими исследованиями при поисках и изучении ореолов рассеяния вокруг рудных залежей сопровождается выполнением огромного числа спектральных анализов на свинец, молибден, олово, медь, цинк, вольфрам, сурьму, никель, кобальт, мышьяк и другие элементы. В этом случае спектральные определения элементов выполняются в пробах из рыхлых отложений (наносов), отбираемых с поверхности на небольшой глубине (чаще с глубины 10—50 см).

Изучение ореолов рассеяния при поисках рудных месторождений металлотрической съемкой прочно вошло в практику геологических работ. Исследования Е. А. Сергеева, А. П. Соловьева, и Н. И. Софронова по ореолам рассеяния рудных месторождений имели большое значение для развития металлотрической съемки в СССР и за рубежом. С целью дальнейшего развития этих работ была создана временная инструкция по металлотрической съемке (Госгеолиздат, 1951). В этой инструкции разобраны вопросы организации и методики проведения металлотрических работ, однако вопросы спектрального анализа металлотрических проб там не рассматриваются.

Практика показала, что основным методом анализа при металлотрической съемке является спектральный метод, позволяющий давать не только качественную, но и количественную характеристику проб.

Хотя спектральный анализ металлотрических проб и отличается простотой и быстротой выполнения, однако и в полевых условиях он требует соблюдения общих принципиальных требований методики. В полевых условиях анализ металлотрических проб производится простыми и доступными способами, без применения сложной вспомогательной аппаратуры. Но это не значит, что в погоне за «сверхскоростью» здесь допустимы упрощения обязательных условий техники выполнения анализа, которые могут привести к недопустимым погрешностям.

Ниже рассматриваются общие вопросы спектрального анализа металлотрических проб (использован опыт работы ряда полевых и стационарных спектральных лабораторий).

Полевая лаборатория и ее оборудование. Спектрограф, применяемый в полевой обстановке, должен давать хорошее качество фотографируемого спектра и быть пригодным для перевозки и быстрой установки на месте работ. Этим требованиям удовлетворяет отечественный спектрограф ИСП-22 и модернизированный спектрограф ИСП-28.

¹ Настоящий раздел написан В. В. Хохловым.

Для расшифровки спектрограмм удобнее использовать измерительный микроскоп МИР-12. Возможно также применение спектропроектора ПС-18. Спектропроектор упрощает расшифровку и меньше утомляет зрение. Однако он менее удобен для транспортировки.

Транспортировка аппаратуры. Одним из важных вопросов в организации временной лаборатории является транспортировка аппаратуры. От сохранности аппаратуры зависит вся организация лабораторий и качество спектрального анализа.

При упаковке аппаратуры, предназначенной для работы в полевых условиях, нужно учитывать все виды транспорта. Для перевозки этой аппаратуры удобны упаковочные ящики, поступающие с завода вместе с приборами. Снаружи они обиваются фанерой и окантовываются тонкой контрольной проволокой¹. Перевоз упаковочных ящиков с приборами в контейнерах обеспечивает более надежную доставку оборудования. Все же при упаковке спектрографа, отправляемого в экспедицию, нужно учитывать возможные неблагоприятные условия перевозки: резкие толчки, тряску и др. Поэтому необходимо из упаковочного ящика спектрографа вынимать рельс оптической скамьи, все реостаты, генератор дуги переменного тока, оптику и упаковывать их в отдельные ящики. В упаковочном ящике перевозится только станина прибора, при этом она дополнительно крепится распорками, не допускающими перемещения станины.

При перевозке спектропроектора ПС-18 прилагаемый к нему трансформатор упаковывается отдельно. Крепление осветительной системы спектропроектора усиливается.

Измерительный микроскоп МИР-12 перевозится полностью в своем упаковочном ящике, однако следует все же мягким упаковочным материалом заполнить пространство между предметным столиком и стенками ящика.

Хотя тщательность упаковки и сохраняет аппаратуру, все же от тряски и вибрации могут быть ослаблены некоторые крепежные винты внутри спектрографа, что потребует в дальнейшем обязательной проверки фокусировки.

При перевозке прибора бывают случаи, когда разворачиваются регулировочные винты зеркала коллиматора. Установка зеркала не представляет большой сложности. Для этого максимально открытая щель освещается от дуги, установленной согласно инструкции, прилагаемой к спектрографу. Установка зеркала выполняется путем заполнения световым пятном от зеркала рабочей поверхности призмы и наблюдения видимой части спектра через прорезь камеры. Спектр относительно вертикальной осевой линии камеры сначала грубо устанавливается по матовому стеклу (или по кальке) в кассетной части и точнее контролируется по милли-

¹ Примеры доставки спектральной аппаратуры в отдаленные районы показывают, что заводской упаковки ее недостаточно.

метровой шкале паспортной спектрограммы. Качество спектра после фокусировки определяется обычно по спектру железа, который должен соответствовать паспортной спектрограмме.

При резких толчках возможен сдвиг диспергирующей призмы относительно основания столика. Смещение призмы на столике ограничивается стойками и двумя планочками, привернутыми к основанию столика со стороны рабочих поверхностей призмы. Движение призмы вверх ограничивает пружинистая пластина. При толчке призма может сдвинуться в сторону пружинистой пластины и наскочить на ограничительные планочки основания, чем может быть нарушена параллельность основания призмы относительно столика. Этот сдвиг обнаруживается на спектрограмме по непараллельному расположению спектра. Сдвиг устраняется установкой призмы на основание столика между ограничительными планочками (от руки). При большом сдвиге неправильное положение призмы может быть замечено сразу же при установке ее в спектрограф.

От вибрации и тряски при перевозке может произойти также ослабление винтов направляющих пластин (щек) щели спектрографа, сопровождаемое нарушением параллельности. Установка щели требует аккуратности и осторожности. При этом нет надобности снимать с прибора весь механизм щели. Для этого достаточно поставить источник света (лампу) внутри спектрографа против щели, снять насадочную линзу (или крышку) перед щелью и, наблюдая через минимальную щель свет лампы, закрепить винты направляющей планки одной из пластин (щек). Затем, постепенно закрепляя винты второй направляющей планки, добиться равномерной освещенности по всей длине очень узкой щели. Могут быть и другие нарушения регулировки прибора, для их устранения следует руководствоваться описанием, прилагаемым заводом-изготовителем.

Оборудование спектральной лаборатории в экспедиционных условиях должно соответствовать всем техническим требованиям, связанным с подготовкой проб к анализу, возбуждением и фотографированием их спектров, проявлением и расшифровкой спектрограмм.

Для лаборатории требуется помещение, защищенное от ветра и дождя, площадью примерно 25 м^2 , с дневным и искусственным освещением. Наиболее удобным для этой цели является жилое помещение, но летом пригодно и временное деревянное строение (сколоченное плотно на каркасе из досок или фанеры) с дверью и остекленными окнами. Менее желательна организация лаборатории в палатке.

Внутри помещения должна быть устроена фотокабина и отгорожено место для расшифровки спектров.

Стол для установки спектрографа должен быть прочным, не допускающим сотрясения прибора. Стол, высотой 75 см , длиной 180 см и шириной $85\text{--}90 \text{ см}$ — наиболее удобен для установки

спектрографа ИСП-22 или ИСП-28. Необходим также стол для набивки пробы в угольные электроды, документации проб и спектров и стол для расшифровки спектрограмм. Примерная схема распределения площади внутри лаборатории приведена на фиг. 40.

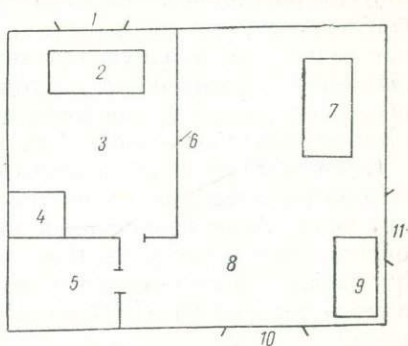
Необходимым условием для каждой спектральной лаборатории является устройство вентиляции и защитного кожуха над электрической дугой. Защитный кожух может быть сделан из жести или железа и соединен с вентиляцией. В кожухе нужно сделать прорезь или дверцу для доступа к электродам. Для наблюдения за электродами и поведением испаряемой навески в дверце нужно иметь окно с плотным фильтром. В качестве такового может быть использована засвеченная, но непроявленная фотопластинка. Для уменьшения плотности пластинку можно ослабить до желаемой степени в растворе гипосульфита (закрепителя), затем промыть и высушить. Можно также фотопластинку частично засветить, проявить и закрепить.

Для удаления вредных паров и газов, выделяющихся при горении дуги, необходимо сделать вывод вентиляционной трубы (рукава) выше крыши (во временном помещении) или в дымоход (в жилом помещении). Вывод трубы в окно или в стену без вентилятора, как показывает практика, желаемого эффекта не дает. Вентиляционная труба (рукав) может быть сделана из железа, жести, досок, фанеры [146].

Для хранения на месте фотоматериала, спектрограмм, журналов, вспомогательного инструмента и оборудования временно могут быть использованы упаковочные ящики от приборов. Так, упаковочный ящик спектрографа, поставленный вертикально на подставки, заменяет шкаф, который удобно закрывается.

Фотокабина должна иметь: искусственное освещение, термометр для замера температуры проявителя, электроплитку и все принадлежности, необходимые для проявления спектрограмм. Перечень принадлежностей, инструмента, материалов и реактивов дан в специальной литературе [9, 10].

Источники возбуждения спектра. В случае расположения района работ вблизи рудников, шахт или стационарных геологоразведочных партий электроэнергию можно получить от местной электросети. В районах, удаленных от населенных пунктов, питание электрической дуги обеспечивается от генера-



Фиг. 40. Примерный план временной спектральной лаборатории.

1 — окно; 2 — стол; 3 — расшифровка спектрограмм; 4 — спектропроектор; 5 — фотокабина; 6 — перегородка; 7 — спектрограф; 8 — съемка проб; 9 — стол; 10 — дверь; 11 — окно.

тора переменного или постоянного тока напряжением 110, 127/220 или 220/380 в, мощностью 3—4 кв и больше, работающего от бензинового или дизельного двигателя.

Спектры металлотрических проб возбуждают в дуге между угольными электродами, предварительно пробу растирают в порошок и помещают в углубление нижнего угольного электрода.

Дуга постоянного тока не требует никакого дополнительного оборудования, кроме реостата, амперметра и вольтметра. Она дает несколько большую чувствительность определения для ряда элементов по сравнению с дугой переменного тока, но вследствие небольшой распространенности источников постоянного тока имеет ограниченное применение (см. также стр. 8).

Основным источником возбуждения спектра при анализе металлотрических проб в настоящее время является дуга переменного тока. Активизированная высокочастотным током дуга переменного тока горит устойчиво. Схема такой дуги дана на фиг. 4. При работе на переменном токе необходимым условием является наличие генератора ПС-39, который входит в комплект спектрографа.

Следует заметить, что генератор ПС-39 рассчитан на силу тока до 10 а. В практической работе при анализе металлотрических проб, например, на бериллий, вольфрам, титан, сила тока требуется большая.

При необходимости работать с током силой больше 10 а нужно изменить схему включения генератора. Схема генератора ПС-39 имеет два контура: высокочастотный и низкой частоты. Оба контура связаны индуктивно при помощи катушек (фиг. 4). Катушка низкочастотного контура (катушка связи) имеет небольшое сечение провода, что ограничивает проводимость тока большой силы. Для получения тока в дуге силой более 10 а нужно увеличить сечение провода катушки связи. Можно также катушку связи включить параллельно дуге, но при этом в цепь тока (для блокировки ухода высокой частоты в цепь) должна включаться дополнительная индукция (несколько десятков витков питающего провода). При работе с увеличенным током необходимо также заменить предохранители генератора и подобрать реостаты, обеспечивающие получение тока желаемой величины.

Возможное наличие в лаборатории дугового генератора ДГ-1 упрощает работу на переменном токе.

При работе с угольными электродами необходимо изменить заводскую конструкцию угледержателей штатива дуги спектрографа ИСП-22. Вместо массивных угледержателей с винтовым зажимом крепления электродов нужно поставить тонкие и легкие угледержатели в виде лапок с пружинными зажимами [10].

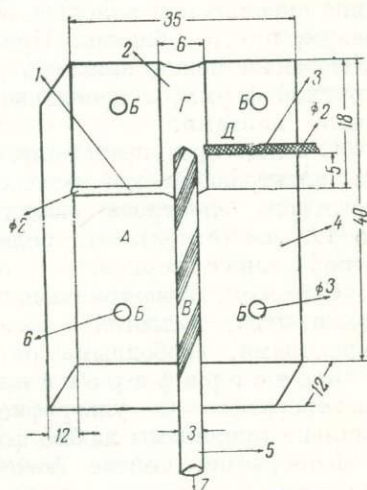
В некоторых полевых партиях применяются поворачивающиеся металлические диски с установкой по их окружностям коротких угольных электродов.

При анализе металлометрических проб используется наиболее простой и быстрый способ введения исследуемого материала в угольную дугу — это набивка небольшого количества вещества в углубление нижнего электрода (по объему лунки). В качестве электродов применяются спектрально чистые угольные стержни, верхний электрод затачивается на конус (точная установка электродов способствует хорошей воспроизводимости анализа).

Высверливание в угольном электроде углубления, из которого производится испарение исследуемого вещества в дуге, производится сверлом на специальном станочке или дрели. Это углубление представляет собою канал глубиной 3—5 мм, выбранный сверлом диаметром 3—3,5 мм. Обычно для этих целей используется небольшой электрический моторчик, на оси которого насажен кулачковый патрон для крепления сверла. Постоянная глубина сверления канала обеспечивается закрепленным на сверле ограничителем в виде хомутика. На подставке вместе с моторчиком против сверла крепится колодочка с направляющим желобком, который центрирует высверливаемое отверстие в угольном стержне.

Удобно также вместе с кулачковым патроном на ось моторчика насадить крупнозернистый корундовый диск для заточки торцевой части электродов перед сверлением и заточки на конус верхних углей.

Можно рекомендовать приспособление, предложенное И. И. Смоляком, которое позволяет точно центрировать угольный стержень, получать желаемую постоянную величину стенки между внутренним и наружным диаметрами электрода, а также обеспечивает постоянство установленной глубины канала (фиг. 41). Две прямоугольные, одинаковые по размеру колодочки *A* из текстолита или металла складываются ровной поверхностью и через четыре просверленных отверстия *B* по углам плотно сжимаются болтиками. Через осевую линию в плоскости соединения колодок делается отверстие диаметром на 0,2—0,3 мм меньше употребляемого сверла *B*. С одного конца этого отверстия, примерно до половины, просверливается большое отверстие *Г* диаметром 6 мм (по диаметру угля). В поперечном направлении, также в плоскости



Фиг. 41. Схема приспособления для заточки угольных электродов, предложенная Смоляком.

1 — отверстие для выхода угольной стружки; 2 — отверстие для центрирования угля; 3 — боковой резец; 4 — нижняя половина скрепляемой колодки из текстолита или металла; 5 — сверло; 6 — отверстия для болтов; 7 — к кулачковому патрону сверлильного станочка или ручной дрели.

соединения колодочек, на расстоянии 5 мм от внутреннего конца большого отверстия делается канал D диаметром около 2 мм. После выполнения указанных сверлений колодочки разжимаются, вдоль продольного отверстия на нужное расстояние ставят употребляемое сверло, а вдоль поперечного канала — резец или сверло диаметром 2 мм. Затем колодочки сжимают. Сверло B и резец D фиксируются сжатием колодочек. Противоположный конец сверла зажимают в кулачковый патрон. На фиг. 41 показана одна половина скрепляемой колодки, представляющая как бы симметричный разрез приспособления. При изготовлении этого приспособления технически можно заменить разъемные колодочки одной колодкой круглой формы, а крепление сверла и резца осуществить стопорными винтами.

С целью предупреждения быстрого вскипания и выброса пробы из электрода иногда целесообразно в основании канала нижнего угольного электрода сделать поперечное отверстие диаметром до 1/2 мм (иглой). Это полезно применять, например, для проб пород типа скарнов.

Способом, предохраняющим от потерь вещества в момент включения дуги, является также смачивание породы органическими веществами, свободными от примесей [10].

Фотографирование спектров. Для кварцевых спектрографов (в ультрафиолетовой области спектра) принципиально применимы любые фотопластинки и пленки, используемые в фотографии. Сейчас фотопромышленностью выпускаются специальные фотопластинки для спектрального анализа в ультрафиолетовой области, так называемые «спектральные», тип I, II и III (см. стр. 29).

Пробы на спектральный анализ должны поступать в отдельных пронумерованных пакетиках весом, примерно, в 10 г. Они должны быть хорошо перемешаны и размельчены в агатовой или фарфоровой ступке до 150—200 меш (степень измельчения пудры). В ряде случаев металлотметрические пробы, например, при поисках свинцовых месторождений в Центральном Казахстане, поступают прямо на анализ после просеивания рыхлых образований через сито с отверстиями в 0,1 мм.

Пробы набиваются в заранее приготовленные углубления в угольных электродах. Обычно это делается путем погружения несколько раз торцевой части электрода с отверстием в развернутый пакетик с пробой. Наружную и торцевую часть электрода, погружаемую в пробу, после заполнения отверстия веществом вытирают чистой внутренней стороной пакетика. Набивка проб в угольные электроды выполняется работающим на спектрографе в порядке возрастания номеров проб по точкам отбора.

Перед съемкой спектрограммы кассета устанавливается в верхнее положение. Пластика помещается в кассету с таким расчетом, чтобы на ней был получен рабочий участок спектра от 2300 до

3500 Å. Спектр нужно фотографировать на всю пластинку, в противном случае это приведет к потере возможности попутного обнаружения ряда элементов.

На каждую пластинку перед спектром первой пробы в стык фотографируется спектр железа при помощи перемещения диафрагмы перед щелью без передвижения кассеты с фотопластинкой. Последующие пробы снимаются под первой путем опускания кассеты вниз на четверть оборота ходового винта рамки кассеты. При этом диафрагма не перемещается.

При серийном анализе можно снимать на одну пластинку до 60 спектров проб. Для этого вырез прилагаемой к спектрографу диафрагмы уменьшается в два раза, а маховичок ходового винта поворачивается на одну восьмую часть оборота.

Для удобства поворота маховичка при работе со стороны штатива дуги можно сделать дополнительное приспособление, состоящее из двух соединенных под прямым углом конических шестерен, одна из которых скреплена с маховичком ходового винта, а вторая — с поворачивающим стержнем. Диаметр и число зубцов этих шестерен произвольные, важно, чтобы они могли под прямым углом передавать поворачивающее усилие от стержня (рукоятки) к маховичку.

При фотографировании спектров проб следует строго соблюдать принятые для каждого спектрографа условия съемки. Большинство анализов металлометрических проб обычно выполняется при условиях: спектрограф ИСП-22; ширина щели 0,005 мм; дуга переменного тока 10 а; углы спектральные диаметром 6 мм; диаметр канала нижнего электрода 3 мм, глубина 4 мм; экспозиция 60 сек; фотопластинки диапозитивные, чувствительностью 0,5 ед.; номер эмульсии в период сезона работы один и тот же, проявитель метолгидрохиноновый стандартный (см. гл. III); время проявления — 4 мин. при температуре 20° С.

Экспозиция съемки спектра железа — 15 сек. при силе тока 8—10 а.

На снятой, обработанной и высушенной пластинке надписи (номер пластинки, дата, а по возможности и номера спектров) выполняются чернилами со стороны эмульсии сверху вниз так, чтобы длинноволновая часть спектра была справа (верно для съемки при опускании кассеты из верхнего положения в нижнее).

В ряде случаев, в зависимости от определяемого элемента и реже в зависимости от основного состава проб, указанные выше условия проведения анализа могут быть частично изменены. Так, для получения высокой чувствительности определения труднотопучих элементов, например, титана, бериллия, отчасти вольфрама, — требуется увеличение силы тока и времени испарения (глава XI).

Для легковозбуждаемых элементов (например, Pb, Sn, Zn и др.), после подтверждения необходимой чувствительности на эталонных пробах, соответствующих по своему основному составу

анализируемым навескам, и при большом навыке фотографирования спектров экспозиция может быть уменьшена до 30 сек.

После испарения каждой пробы смена верхнего угля обязательна, если пробы не сжигаются в порядке их последовательного расположения на одном и том же профиле. Верхний уголь вследствие переноса вещества при горении дуги заражает последующую анализируемую пробу.

Спектральный анализ целесообразно вести с таким расчетом, чтобы каждый исполнитель работал с электрической дугой не более 4 часов в день, а остальное время использовал для работы, связанной с проявлением фотопластинок, документацией проб, подготовкой угольных электродов к последующим определениям и т. д. Такое распределение времени, как показывает опыт, повышает качество работы и обеспечивает хорошую производительность.

Расшифровка спектров металлометрических проб. Сфотографированный спектр на пластинке представляет собой сочетание очень тонких и близко расположенных вертикальных линий. Для просмотра спектрограмм применяют как простейшие увеличительные приспособления, так и увеличительные приборы. В практике спектрального анализа металлометрических проб обычно используют измерительные микроскопы небольшого увеличения (МИР-12), спектропроекторы (ПС-18) и реже луны.

Измерительный микроскоп МИР-12 показан на фиг. 17. Предметный столик передвигается в двух взаимноперпендикулярных направлениях в горизонтальной плоскости. Винтом с левой стороны столика производится небольшой поворот рамки столика. При вращении барабана микроскоп перемещается вдоль предметного столика в пределах 50 мм (движение столика за пределы 50 мм шкалы приводит к порче микрометричного устройства). Цена деления барабана 0,01 мм. Микроскоп дает прямое изображение. Увеличение микроскопа 17-кратное. Фокусировка выполняется следующим образом. Спектрограмму кладут на предметный столик и освещают светом, отраженным от зеркала. Фокусировка достигается вращением объектива за нижнее накатанное кольцо. Верхнее накатанное кольцо служит для закрепления объектива. Установка окуляра на резкость нитей выполняется путем вращения оправы окулярной линзы. Микроскопом можно определить неизвестную линию спектра по двум известным, между которыми эта линия находится. Для этого поступают следующим образом. Устанавливают микроскоп так, чтобы спектральная линия пришлась на пересечении нитей окуляра (нужно учитывать люфт микрометрического винта и нить подводить все время с одной стороны). Наводя поочередно крест нитей на две выбранные известные спектральные линии и одну неизвестную между ними, отсчитывают соответствующие положения по шкале барабана. Используя полученные отсчеты и длины волн известных линий, по формуле (6) (см. стр. 32) можно вычислить длину волны определяемой ли-

нии (известные линии не должны отличаться от неизвестной более чем на 10—15 Å).

Спектропроектор ПС-18 представляет собой осветительную систему с проекционным объективом над экраном. Перед объективом в двух взаимно перпендикулярных направлениях в горизонтальной плоскости перемещается предметный столик со спектрограммой. Увеличенный в 20 раз спектр проектируется вниз на экран, закрытый с трех сторон шторой. Работа со спектропроектором составляет значительные удобства, в особенности когда атлас спектральных линий совпадает по масштабу с увеличенной спектрограммой на экране (атлас С. К. Калинина [6] и специальный атлас ВСЕГЕИ для полного анализа горных пород; см. приложение VIII). В этих случаях рассматриваемый участок спектра совмещается с соответствующей планшеткой атласа по характерным ориентирным линиям. Простым сравнением линий спектрограммы и атласа устанавливается наличие или отсутствие интересующей нас линии.

В практике спектрального анализа нахождение линий разных определяемых элементов облегчается сопоставлением спектра исследуемой пробы со спектром железа (см. также главу V, § 3). Спектр железа имеет большое число линий, более или менее равномерно распределенных по всей области спектра.

Спектр железа на спектрограмме сравнивается со спектром железа на атласе. Атлас обычно представляет собой сфотографированный и увеличенный на фотобумаге спектр железа. Под этим спектром нанесена шкала длин волн, по которой легко можно определить соответствующий участок спектра и отдельные линии. Масштабы спектра железа на спектрограмме и в атласе могут быть различными, но пропорциональность расстояний между линиями сохраняется. По шкале атласа видно, что между длиной волны и расстоянием между линиями зависимость не линейная (для призматических спектрографов). Дисперсия в коротковолновой области спектра больше, чем в длинноволновой, т. е. расстояния между линиями (с разницей на одно и то же число ангстрем) в разных участках спектра будут различны. Это учитывается сравнением спектрограммы и атласа.

Попутно нужно отметить, что большая дисперсия в коротковолновой области хорошо разделяет близлежащие линии, что уменьшает вероятность совпадений с мешающими линиями, поэтому аналитические линии элементов стараются выбирать в короткой области спектра.

Перед просмотром фотопластинку со спектрами нужно расположить так, чтобы эмульсия была сверху, а длинноволновая часть спектра (темные полосы молекулярного спектра) справа. Тогда спектры на пластинке располагаются в последовательности съемки и надписей (сверху вниз), а длина волн спектральных линий увеличивается слева направо (верно для указанной выше последовательности фотографирования спектров проб).

Сопоставляя спектрограмму с атласом, не трудно выделить характерные линии в спектре железа — 2631, 2813, 3020, 3100 Å и др.

В спектре металлометрических проб, как правило, эти линии железа присутствуют и в нем обычно содержится много линий кремния, алюминия, магния, железа, кальция, натрия (основные элементы породообразующих минералов). Поэтому в спектрограммах этих проб всегда присутствуют те или иные интенсивные линии указанных элементов. Они могут также служить ориентировкой при определении линий других элементов. К таким «ориентирам» относятся наиболее интенсивные линии (в Å):

кремния 2881,58; 2506,90; 2514,33; 2516,12; 2519,21; 2524,12; 2528,52
алюминия 2652,49; 2660,39; 3082,16; 3092,71
магния 2802,70; 2852,13
кальция 3158,87; 3179,33
натрия 3302,32; 3302,99

Основные линии элементов породообразующих минералов легко определяются и запоминаются по атласу.

В атласах А. К. Русанова [10] и С. К. Калинина и др. [6] положение линий элементов обозначено вертикальными штрихами выше спектра железа. В атласе ВСЕГЕИ линии элементов воспроизведены спектрографом в спектре пробы выше и ниже спектра железа (см. приложения). В этих атласах, вместе с обозначением линий соответствующего химического элемента, дается длина волны линий и указывается их спектральная чувствительность при возбуждении в электрической дуге.

Минимальное количество того или иного элемента, необходимое для получения наиболее возбудимых линий, составляет спектральную чувствительность определяемого элемента. В общем случае спектральная чувствительность для одного и того же элемента зависит от условий возбуждения спектра, качества и типа спектрографа, качества фотоэмульсии и ее обработки. При постоянных условиях возбуждения и фотографирования спектров чувствительность определенного элемента практически не меняется и остается постоянной относительно других элементов.

При анализе металлометрических проб в обычных условиях (экспозиция 1 мин., сила тока 8—10 а) навеска из канала нижнего электрода испаряется неполностью. В этих условиях для ряда элементов сохраняется достаточно высокая чувствительность (молибден, свинец, олово и др.), а для таких элементов, как бериллий, хром, платина, алюминий, барий, стронций, цирконий, ниобий, кальций, титан, тантал, иттрий, лантан, железо, кремний, частично вольфрам, чувствительность увеличивается при полном испарении навески и повышении силы тока. При специальных приемах анализа чувствительность определения отдельных элементов может быть значительно выше, чем при металлометрической съемке.

Ниже приводится чувствительность определения некоторых элементов при неполном испарении пробы для средних условий анализа металлометрических проб (в %):

Молибден	0,001—0,0005	Кадмий	0,005—0,01
Медь	0,001—0,0005	Сурьма	0,005—0,015
Серебро	0,001—0,0005	Хром	0,01—0,03
Свинец	0,001	Иттрий	0,03
Олово	0,001	Цинк	0,05
Ванадий	0,001	Натрий	0,03—0,1
Никель	0,001	Кальций	0,1
Висмут	0,003	Стронций	0,1
Кобальт	0,003	Мышьяк	0,1
Бериллий	0,005	Фосфор	0,3
Вольфрам	0,005		

Определение приведенной чувствительности выполнено по эталонным пробам с кварцево-полевощпатовой основой на спектрографе ИСП-22 № 510054 (ширина щели 0,005 мм; экспозиция — 1 мин.; дуга переменного тока — 10 а; диаметр канала нижнего электрода 3 мм; глубина 4 мм; пластинки диапозитивные; чувствительность 0,5 ед. ГОСТа; эмульсия № 972 — 1953 г. и № 5 — 1954 г.; проявитель метологидрохиноновый, стандартный; время проявления 4 мин. при +23° С).

Отсутствие в спектре самой чувствительной линии определяемого элемента свидетельствует об отсутствии этого элемента в пробе. Установление этого факта вполне объективно отрицает наличие элемента выше предела его спектральной чувствительности.

Присутствие искомого элемента в пробе устанавливается по спектру, в первую очередь по наиболее чувствительной его аналитической линии, затем наличие элемента подтверждается несколькими контрольными линиями такой же или меньшей чувствительности (в редких случаях — одной контрольной линией). Аналитические линии, кроме максимальной чувствительности, должны иметь минимальное число мешающих линий.

Список аналитических и контрольных линий разной чувствительности приведен в VII приложении. Чувствительность этих линий указана по данным спектральной лаборатории ВСЕГЕИ для проб с кварцево-полевощпатовой основой при полном испарении навески и увеличении силы переменного тока в дуге до 20 а.

При анализе металлометрических проб для ориентировки и быстрого отождествления спектральных линий, кроме атласа линий, полезно иметь наиболее важные спектры элементов, полученные при тех же условиях анализа, что и спектры анализируемых проб. Желательно иметь также справочники длин волн линий, излучаемых атомами различных элементов [4, 17].

Атлас спектральных линий. Обычно при расшифровке спектров пользуются атласами дуговых спектральных линий А. К. Русанова [10] и С. К. Калинина [6] и др.

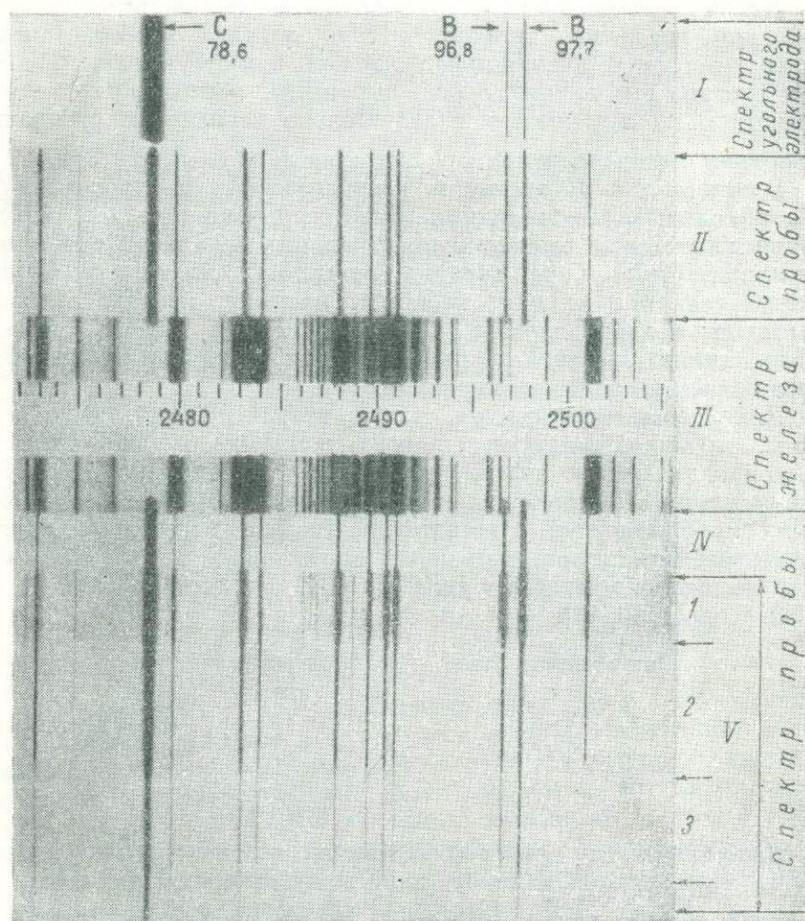
Удобен в работе специальный атлас основных линий для анализа горных пород, приложенный к данному руководству. Этот атлас упрощает отождествление главных линий в спектрах металлометрических проб тем, что в нем, кроме спектра железа, имеется спектр пробы с основными линиями элементов. Атлас в начальном варианте был составлен нами совместно с сотрудниками ВСЕГЕИ (В. Н. Протопоповым, Л. И. Денисенко, Е. Я. Смирновой и З. Г. Тимониной) для целей спектрального анализа горных пород, руд и минералов [38]. Атлас представляет собой спектр гранита в области длин волн от 2330 до 3480 Å. Главные аналитические линии элементов получены путем фотографирования спектра специально приготовленных порошковых проб гранита с подобранным содержанием введенных элементов. Точное воспроизведение в пробе спектрографом ИСП-22 основных аналитических линий элементов, возбуждаемых в дуге переменного тока, является особенностью этого атласа. Спектр пробы увязан со спектром железа одновременным фотографированием спектра пробы выше и ниже спектра железа при помощи диафрагмы, без перемещения фотопластинки, т. е. спектр пробы и железа расположены точно один под другим. Вдоль спектра железа нанесена шкала длин волн спектральных линий. Каждое деление шкалы по всей ее длине соответствует одному ангстрему. При построении шкалы использованы данные длин волн атласа дугового спектра железа С. К. Калинина и др. [6].

Весь атлас дан на 12 листах и охватывает спектр угольной дуги, получаемый спектрографом ИСП-22 на диапозитивных фотопластинках. Атлас соответствует увеличенной спектрограмме на экране спектропроектора ПС-18.

В атласе изображен спектр пробы для полного спектрального анализа по методу ослабления линий со ступенчатым сектором или ослабителем, где спектр пробы фиксируется одновременно при разных условиях возбуждения (по М. М. Клеру). На фиг. 42 показан участок атласа от 2472 до 2505 Å, где:

- I* — расположение линий углерода и бора представляет спектр угольных электродов (при чистых угольных электродах другие линии в этом спектре отсутствуют);
- II* — спектр пробы, возбуждаемый в первую минуту испарения навески в дуге при силе тока до 10 а;
- III* — спектр железа, в середине которого врезана шкала длин волн;
- IV* — узенькая полоска шириной в 7 мм (в масштабе атласа) характеризует спектр пробы, фотографируемый после первой минуты испарения навески в дуге;
- V* — спектр пробы, возбуждаемый до полного испарения навески при увеличенной силе тока до 20 а, включая и первую минуту съемки. Эта часть спектра ступенчато ослаблена (в атласе даны первые три ступени ослабления); 1, 2, 3... — участки ослабленного спектра пробы (в полном анализе по числу ступенек линии определяется содержание элемента [146]).

Благодаря такому расположению спектров можно видеть, что линии всех легколетучих элементов (олова, висмута, мышьяка, сурьмы, свинца, цинка, натрия, кадмия, меди, серебра, лития,



Фиг. 42. Участок атласа с расположением спектра железа, пробы и угольных электродов.

частично вольфрама и др.) получены в верхнем спектре и нижнем ступенчатом спектре. Как правило, в нижнем спектре эти линии отстают от спектра железа на 7 мм, т. е. относительно других линий имеют «разрыв» после спектра железа или значительно ослаблены в этом участке (максимальное испарение элемента в первую минуту съемки), например, линии свинца 2833,06 и 2873,32 Å или линии фосфора 2553,28 и 2554,93 Å.

Линии элементов, которые возбуждаются в первую минуту и после первой минуты, например, молибдена, железа, хрома, ванадия, получены также в верхнем и нижнем спектрах, но «разрыва» в нижнем ступенчатом спектре, как правило, не имеют.

Линии труднолетучих элементов — титана, бария, бериллия, стронция, циркония, кальция, иттрия, лантана, ниобия, тантала в верхнем спектре значительно ослаблены или отсутствуют. В нижнем спектре эти линии хорошо выражены, примыкают непосредственно к спектру железа и значительно усилены по сравнению с верхним спектром, например, линии лантана 3245,12 и 3337,49 Å.

В атласе для 33 элементов воспроизведено спектрографом по две и больше чувствительных линии, применяемых для определения химических элементов спектральным анализом: алюминия, бериллия, бария, бора, ванадия, висмута, вольфрама, германия, железа, золота, кальция, кобальта, кремния, лантана, магния, марганца, меди, молибдена, мышьяка, натрия, никеля, ниобия, олова, свинца, серебра, сурьмы, тантала, теллура, титана, фосфора, хрома, цинка, и циркония.

Для 9 элементов (галлия, индия, иттрия, кадмия, лития, платины, стронция, таллия и углерода) получено по одной аналитической линии. Для гафния, урана и церия нанесено положение одной линии. Нанесено положение (пунктиром) также контрольных линий меньшей чувствительности для некоторых других элементов. Чувствительность приведенных линий в атласе обозначена по шкале, принятой в атласах А. К. Русанова и С. К. Калинина и др. [10, 6].

Интенсивность линий	Концентрация, %
1	100—10
2—3	10—1
4—5	1—0,1
6—7	0,1—0,01
8—9	0,01—0,001
10	менее 0,001

Необозначенные ориентирные линии в спектре железа или пробы определяются по шкале длин волн. Например, характерная линия в спектре железа 2813,29 Å устанавливается по шкале достаточно просто.

Атлас упрощает анализ горных пород, руд и минералов на большое число элементов по отдельным спектрам проб, позволяет выполнять анализы на ряд элементов в металлотрических пробах без фотографирования спектра железа с каждой пробой. Изображение исследуемого участка спектра пробы (железа) совмещается по характерным линиям пробы (или железа) с соответствующим участком атласа.

Количественное определение в спектральном анализе связано с оценкой интенсивности линий. С увеличением содержания элемента, кроме увеличения интенсивности его аналитических линий

для подавляющего числа элементов, увеличивается и число спектральных линий. Это обстоятельство также используется для оценки содержания элемента по спектру пробы. При всех количественных определениях необходимо спектры исследуемых элементов пробы сопоставлять с эталонными спектрами. Поэтому важно иметь эталоны с точным содержанием.

При возбуждении спектра в электрической дуге различные элементы оказывают взаимное влияние на интенсивность линий. В одинаковых эталонах по содержанию одного элемента (но разного состава) интенсивность линий этого элемента может отличаться в связи с разным влиянием элементов, составляющих основу пробы.

Анализируемые металлометрические пробы представляют собой продукты разрушения коренных горных пород и входящих в них минералов. Они могут обладать разнообразным составом (в некоторых случаях даже в пределах одного района), т. е. многие минералы (элементы), являющиеся объектом поисков, находятся среди различных вмещающих пород. Например, часто свинцовые минералы могут быть в металлометрических пробах с кварцево-полевошпатовой и с кальцито-доломитовой основой. В связи с этим необходимо иметь отдельные эталоны для каждого исследуемого района.

С увеличением концентрации элемента в пробах увеличивается интенсивность и количество его спектральных линий. Оба эти фактора используются для определения содержания анализируемых элементов в металлометрических пробах. Можно подобрать такие условия съемки эталонных проб, при которых появление новой линии указывает на большую концентрацию по сравнению с предыдущей концентрацией.

Фотографируя на одну пластинку при одинаковых условиях ряд спектров эталонных проб различных концентраций, можно получить таблицу зависимости появления и усиления линий от содержания элемента. Если снимать пробы в тех же условиях, что и эталоны, то по этой таблице и появлению в спектре линий исследуемого элемента можно установить его ориентировочное содержание. Этот метод в 1935 г. был применен для определения содержания олова в породах В. К. Прокофьевым и назван им методом «появления и усиления» спектральных линий [150].

Благодаря простоте и возможности использовать этот метод в полевых условиях без дополнительной специальной аппаратуры он широко применяется для анализа металлометрических проб, когда объектом поисков являются один или несколько элементов.

Метод появления базируется на абсолютной интенсивности спектральных линий, выражаемой почернением фотопластинки. Для оценки интенсивности здесь используется порог чувствительности фотографической эмульсии. Почернение линии зависит от сорта фотографического материала и условий его проявления,

а также от интенсивности спектральных линий, которая, в свою очередь, связана с условиями съемки и постоянством состава проб. Поэтому чтобы избежать грубых ошибок в определении содержания, необходимо применять одни и те же условия съемки проб, сорта пластинок и методы их обработки. Этим же обусловлено составление таблиц появления и усиления линий отдельно для каждой лаборатории (прибора) и отдельно для каждого района работ (учет состава проб и эталонов).

Если при проведении серийных анализов изменились состав исследуемых проб, фокусировка спектрографа, сорт пластинок, даже номер эмульсии или другие условия съемки проб, то вновь фотографируются эталоны и по новым данным вносится поправка в составленную ранее таблицу.

Для составления таблицы «появления и усиления линий» требуется не менее трехкратной съемки эталонов на отдельных пластинках. Окончательная таблица составляется по средним результатам просмотра этих спектрограмм.

В качестве примера из производственной практики приводим составление таблицы появления и усиления линий для свинца, молибдена и вольфрама.

Условия съемки: спектрограф ИСП-22; ширина щели 0,005 мм; дуга переменного тока 10 а; экспозиция 1 мин.; углы спектральные; диаметр канала нижнего электрода 3 мм, глубина 4 мм; пластинки диапозитивные, чувствительные 0,5 ед. ГОСТа; эмульсия № 1141—1954 г.; проявитель метоло-гидрохиноновый; время проявления 4 мин. при +23° С.

Таблица появления и усиления линий свинца

Содержание свинца, %	2833,07	2614,48	2663,46	2476,38	2393,79	2401,94	2411,73	2399,58
0,001	+ / сл ¹	сл ³						
0,003	+ ²	+ / сл						
0,01	+	+	сл					
0,03	+	+	+	сл				
0,1	+	+	+	+ / сл	о. сл ⁴			
0,3	+	+	+	+	+ / сл	сл		
1,0	+	+	+	+	+	+		
3,0	+	+	+	+	+	+	о. сл	
10,0	+	+	+	+	+	+	+ / сл	+ / сл

¹ Резкое начертание, но недостаточно полное почернение линии.

² Присутствует.

³ Слабое, но вполне определенное начертание линии.

⁴ Очень слабое, едва видимое начертание линии.

Таблица появления и усиления линий молибдена ¹

Содержание молибдена, %	3170,35	3193,97	3112,12	2816,15	2871,51	2807,75	2471,97	2602,80
0,001	+ / сл	сл						
0,003	+	+	о. сл					
0,01	+	+	+ / сл	о. сл?				
0,03	+	+	+	+ / сл	о. сл			
0,1	+	+	+	+	+ / сл	о. сл		
0,3	+	+	+	+	+	+ / сл	о. сл	
1,0	+	+	+	+	+	+	сл	о. сл

Таблица появления и усиления линий вольфрама ²

Содержание вольфрама, %	2947,38 (2724,63)	2896,45	2551,35 (2831,38)	2866,06	2405,69	2658,04	2589,17
0,001							
0,003	о. сл						
0,005	+ / сл	сл					
0,01	+ / сл	+ / сл	сл	о. сл			
0,03	+	+	+ / сл	+ / сл	о. сл		
0,05	+	+	+	+	сл	о. сл	
0,1	+	+	+	+	+ / сл	сл	
0,5	+	+	+	+	+	+ / сл	о. сл
1,0	+	+	+	+	+	+	+ / сл

Приводим также для некоторых других элементов линии в порядке уменьшения чувствительности, употребляемые в производственной практике для составления аналогичных таблиц (Å).

Для меди: 3273,96; 2961,16; 2824,37; 2618,37; или 2766,37; или 3010,84; 3307,95; 3108,60.

Для цинка (триплет) 3345; 3282,33; дуплет 2771; 3018,35; 2712,49.

Для сурьмы: 2598,06; 2877,92; 2769,94 или 3267,50; 2670,64; 2682,76; 2612,30; 2574,11 или 2692,25; 2510,53.

Для мышьяка: 2349,84; 2860,45; 2780,20; 2744,99 или 2456,53; 2898,71; 2437,23; 2990,99.

Для олова: 3175,02 или 3034,12; 3262,33; 2429,50; 2421,69; 2546,55; 2571,59 или 2850,62; 3141,81.

Есть отдельные элементы, у которых появление новых линий происходит при значительном интервале увеличения концентрации, превосходящей получение желаемой градации в оценке содержания.

¹ Условия съемки те же, что и для получения таблицы появления линий свинца.

² Ток переменный силой 12 а; остальные условия съемки те же, что и для таблиц появления линий свинца и молибдена.

ния. Таким примером является медь, где при нескольких десятитысячных долях процента появляются две чувствительные линии 3247,54 Å и 3273,96 Å.

При увеличении концентрации меди в пробах эти линии постепенно усиливаются, но до содержания 0,03—0,05% новых линий не появляется. Это обстоятельство затрудняет разделение концентраций меди в пробе до 0,05% методом «появления».

В этом случае при достаточно однородном составе металлометрических проб разделение концентраций меди в интервалах составляемых эталонов (до появления новых линий) может выполняться по сравнению (на глаз) относительного почернения линии меди 3273,96 Å в спектре с близко находящимися линиями железа (железо, как правило, присутствует в металлометрических пробах). Указания на линии сравнения дополнительно вносятся в полученную таблицу «появления».

Для разделения содержания по одной линии в определяемом интервале применим также способ ступенчатого ослабления спектральных линий [38, 146].

Получаемые в конкретных условиях анализа таблицы зависимости появления линий элемента от его концентрации являются основой для определения содержания исследуемых элементов в металлометрических пробах.

При большой практике выполнения анализа металлометрических проб сравнение интенсивности линий определяемого элемента с эталонной таблицей может выполняться по памяти, а в лабораторный журнал записывается только результат определения содержания обнаруженных элементов.

Вопросы, связанные с обработкой результатов анализа металлометрических проб, достаточно подробно изложены в инструкции по проведению металлометрических работ.

Многолетняя практика применения металлометрической съемки показывает, что спектральный анализ, выполняемый при соблюдении всех технических требований методики, является ценным и эффективным аналитическим методом при поисках рудных месторождений, когда правильно учитываются пределы его возможности и геолого-минералогические особенности пород.

Приложения

I. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ПО ЭЛЕМЕНТАМ¹

Длина волны, А	Интенсивность		Чувстви- тельность	Потенциал ионизации эл-в	Длина волны, А	Интенсивность		Чувствитель- ность	Потенциал ионизации эл-в
	дуга	искра				дуга	искра		
7 Азот — N					5 Бор — В				
5679,56	—	(500)	V 2	35,2	2497,733	500	400	U 1	4,9
4109,98	—	(1000)	U 2	13,7	2496,778	300	300	U 2	4,9
13 Алюминий — Al					35 Бром — Br				
6243,36	—	100	V 3	21,0	4816,71	—	(300)	V 3	14,4
3961,527	3000	2000	U 1	3,1	4785,50	—	(400)	V 2	14,4
3944,032	2000	1000	U 2	3,1	4704,86	—	(250)	V 1	14,4
3092,713	1000	1000	U 3	4,0					
3082,155	800	800	U 4	4,0					
2816,179	10	100	V 2	17,8					
18 Аргон — Ar					23 Ванадий — V				
8115,311	—	(5000)	U 2	13,1	4384,722	125 R	125 R	—	3,0
7503,867	—	(700)	U 4	13,5	4379,238	200 R	200 R	U 1	3,1
					4111,785	100 R	100 R	—	3,3
					3185,396	500 R	400 R	U 2	3,9
					3183,982	500 R	400 R	—	3,9
					3183,404	200 R	100 R	—	3,9
					3125,284	80	200 R	—	11,0
					3118,383	70	200 R	V 4	11,1
					3110,706	70	300 R	V 3	11,1
					3102,299	70	300 R	V 2	11,1
					3093,108	100 R	400 R	V 1	11,2
56 Барий — Ba					83 Висмут — Bi				
5777,665	500 R	100 R	U 2	3,8	4722,552	1000	100	—	4,0
5535,551	1000 R	200 R	U 1	2,2	3067,716	3000 R	2000	U 1	4,0
5519,115	200 R	60 R	U 3	3,8	2897,975	500 R	500 R	U 2	5,6
5424,616	100	30	U 4	3,8	2276,578	100 R	40	—	5,4
4934,086	400	400	V 2	7,7	2061,70	300 R	100	—	6,0
4554,042	1000 R	200	V 1	7,9					
3074,591	100 R	50 R	V 5	4,0					
2335,269	60 R	100 R	U—	12,0					
2304,235	60 R	80 R	—	12,0					
4 Бериллий — Be					1 Водород — H				
3321,343	1000 R	30	U 2	6,4	6562,79	—	(3000)	U 2	12,0
3321,086	100	—	U 3	6,4	4864,327	—	(500)	U 3	12,7
3321,013	50	—	U 4	6,4					
3131,072	200	150	V 2	13,2					
3130,416	200	200	V 1	13,2					
2348,610	2000 R	50	U 1	5,3					

¹ По Гаррисону [17] с дополнениями по литературным данным [4, 6, 7].

Длина волны, А	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эд-е	Длина волны, А	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эд-е
	дуга	искра				дуга	искра		
74 Вольфрам — W					66 Диспрозий — Dy				
4302,108	60	60	U 1	3,2	4211,719	200	15	—	> 2,9
4294,614	50	50	U 1	3,2	4077,974	150 R	100	—	> 3,0
2946,981	20	18	—	4,6	4045,983	150	12	—	> 3,0
2944,395	30	20	—	4,6	4000,454	400	300	—	> 3,1
64 Гадолиний — Gd					63 Европий — Eu				
3664,196	200	150	—	9,8	4205,046	200 R	50	—	8,6
					4129,737	150 R	50 R	—	8,6
31 Галлий — Ga					26 Железо — Fe				
4172,056	2000 R	1000 R	U 1	3,1	4404,752	1000	700	—	4,4
4032,982	1000 R	500 R	U 2	3,1	4383,547	1000	800	—	4,3
2943,637	10	20	U 3	4,3	4325,765	1000	700	—	4,5
2874,244	10	15	U 4	4,3	4307,906	1000 R	800 R	—	4,4
					4271,764	1000 R	700	—	4,4
					3737,133	1000 R	600	U 2	3,4
					3734,867	1000 R	600	—	4,2
					3719,935	1000 R	700	U 1	3,3
					3581,195	1000 R	600 R	—	4,3
					3020,640	1000 R	600 R	—	4,1
					2599,396	1000	1000	—	12,6
					2483,270	500 R	50	—	5,0
					2382,039	40 R	100 R	V 1	13,1
72 Гафний — Hf					79 Золото — Au				
4093,161	25	20	—	9,0	2802,19	—	200	—	13,6
3134,718	80	125	—	9,8	2675,95	250 R	100	U 2	4,6
3072,877	80	18	—	4,0	2427,95	400 R	100	U 1	5,1
2916,481	50	15	—	4,2					
2820,224	40	100	—	9,2					
2641,406	40	125	—	9,5					
2516,881	35	100	—	9,7					
2 Гелий — He					40 Индий — In				
5875,618	—	(1000)	U 3	23,0	4511,323	5000 R	4000 R	U 1	3,0
4685,75—	—	(300)	—	75,6	4101,773	2000 R	1000 R	U 2	3,0
3888,646	(1000)	(1000)	U 2	23,0	3258,564	500 R	300 R	U 5	4,1
					3256,090	1500 R	600 R	U 3	4,1
					3039,356	1000 R	500 R	U 4	4,1
32 Германий — Ge					53 Йод — J				
4226,570	200	50	—	4,9	5464,61	—	(900)	—	22,7
3269,494	300	300	U 3	4,7	5161,188	—	(300)	—	22,6
3039,064	1000	1000	U 2	4,99	2062,38	—	(900)	—	16,4
2651,178	40	20	—	4,8					
67 Гольмий — Ho					77 Ирмидий — Ir				
3891,02	200	40	—	> 3,2	3513,645	100	100	U 2	3,5
2936,77	—	1000 R	—	> 7,4	3220,780	100	30	U 1	4,2
					2694,233	150	50	—	> 4,6
					2664,786	200	50	—	> 4,6
					2543,971	200	100	—	> 4,9

Длина волны, Å	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации $\lambda_{\text{и-в}}$	Длина волны, Å	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации $\lambda_{\text{и-в}}$
	дуга	искра				дуга	искра		
70 Иттербий — Yb					27 Кобальт — Co				
3987,994	1000 R	500 R	—	3,1	4124,319	1000 R	25	—	3,9
3694,203	500 R	1000 R	—	9,6	4118,773	1000 R	—	—	4,1
3289,37	500 R	1000 R	—	10,0	3995,310	1000 R	20	—	4,0
39 Иттрий — Y					3529,813	1000 R	30	3	4,0
4674,848	80	100	U 1	2,7	3502,279	2000 R	20	—	4,0
4643,695	50	100	U 2	2,7	3465,800	2000 R	25	2	3,6
4374,935	150	150	—	9,8	3453,505	3000 R	200	1	4,0
3710,290	80	150	V 1	10,1	3412,339	1000 R	100	—	4,2
3600,734	100	300	—	10,2	3405,120	2000 R	150	—	4,1
3242,280	60	100	—	10,6	2286,156	40	300	V 1	13,7
48 Кадмий — Cd					14 Кремний — Si				
6438,4696	2000	1000	—	7,3	3905,528	20	15	—	5,1
3610,510	1000	500	—	7,4	2881,578	500	400	U 1	5,1
3466,201—	1000	500	—	7,4	2528,516	400	500	V 2	4,9
3403,653	800	500	—	7,4	2524,118	400	400	—	4,9
3261,057	300	300	—	3,8	2516,123	500	500	U 3	4,9
2288,018	1500 R	300 R	U 1	5,4	2514,331	300	200	—	4,9
2265,017	25	300	V 2	14,5	2506,899	300	200	U 4	4,9
2144,382	500	200 R	V 1	14,8	36 Криптон — Kr				
19 Калий — K					5870,9158	—	(3000)	U 2	12,1
7698,979	5000 R	—	U 2	1,6	5570,2895	—	(2000)	U 3	12,1
7664,907	9000 R	—	U 1	1,6	54 Ксенон — Xe				
4047,201	400	200	U 4	3,1	4671,226	—	(2000)	U 2	10,9
4044,140	800	400	U 3	3,1	4624,276	—	(1000)	U 3	11,0
20 Кальций — Ca					4500,977	—	(500)	U 4	11,1
4454,781	200	—	U 2	4,7	57 Лантан — La				
4434,960	150	—	U 3	4,7	6249,929	300	—	1	2,5
4425,441	100	—	U 4	4,7	5930,6488	250	—	2	2,1
4226,728	500 R	50	U 1	2,9	5455,146	200	1	3	2,4
3968,468	500 R	500 R	U 2	9,2	4123,228	500	500	4	8,9
3933,666	600 R	600 R	V 1	9,2	4077,340	600	400	3	8,9
3179,332	100	400	V 3	13,1	3949,106	1000	800	2	9,1
3158,869	100	300	V 4	13,1	3 Литий — Li				
8 Кислород — O					6707,844	3000 R	200	U 1	1,9
7775,433	—	(100)	U 4	10,7	6103,642	2000 R	300	U 3	3,9
7774,138	—	(300)	U 3	10,7	4602,86	800	—	U 4	4,5
7771,928	(1000)	—	U 2	10,7	3232,61	1000 R	500	U 2	3,8

Длина волны, А	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эВ-е	Длина волны, А	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эВ-е
	дуга	искра				дуга	искра		
71 Лютеций — Lu					33 Мышьяк — As				
4518,57	300	400	1	> 2,7	2780,197	75 R	75	U 5	6,7
2911,39	100	300	—	> 6,9	2456,53	100	8	U 4	6,5
2894,84	60	200	—	> 7,0	2349,84	250 R	18	U 3	6,6
					2288,12	250 R	5	U 3	6,7
12 Магний — Mg					11 Натрий — Na				
5183,618	500	300	—	5,1	5895,923	5000 R	500 R	U 2	2,1
3838,258	300	200	U 2	5,9	5889,953	9000 R	1000 R	U 1	2,1
3832,306	250	200	U 3	5,9	5688,224	300	—	—	4,3
3829,350	100	150	U 4	5,9	3302,988	300 R	150 R	U 4	3,7
2852,129	300 R	100 R	U 1	4,3	3302,323	600 R	300 R	U 3	3,7
2802,695	150	300	V 2	12,0					
2795,53	150	300	V 2	12,0					
25 Марганец — Mn					60 Неодим — Nd				
4034,490	250 R	20	3	3,1	4303,573	100	40	—	9,0
4033,073	400 R	20	2	3,1	4177,321	15	25	—	9,3
4030,755	500 R	20	1	3,1	3951,154	40	30	—	9,6
2801,064	600 R	60	—	4,4					
2708,271	800 R	80	—	4,4					
2794,817	1000 R	15	—	4,4					
2605,688	100 R	500 R	V 3	12,2					
2593,729	200 R	1000 R	V 2	12,2					
2576,104	300 R	2000 R	V 1	12,2					
29 Медь — Cu					10 Неон — Ne				
5218,202	700	—	U 3	6,2	6402,246	—	(2000)	—	18,6
5153,235	600	—	U 4	6,2	5852,488	—	(2000)	—	19,0
5105,541	500	—	U 5	3,8	5400,562	—	(2000)	—	19,0
3273,962	3000 R	1500 R	U 2	3,8					
3247,540	5000 R	2000 R	U 1	3,8					
2246,995	300	500	V 3	13,2					
2192,260	25	500	V 2	13,5					
2135,976	25	500	V 1	13,5					
42 Молибден — Mo					28 Никель — Ni				
3902,963	1000 R	500	U 3	3,2	3619,392	2000 R	150	—	3,8
3864,110	1000 R	500	U 2	3,2	3524,541	1000 R	100	—	3,5
3798,252	1000 R	1000	U 1	3,3	3515,054	1000 R	50	—	3,6
2871,508	100	100	V 3	11,7	3492,956	1000 R	100	U 2	3,6
2848,232	125	200	V 2	11,8	3414,765	1000 R	50	U 1	3,6
2816,154	200	300	V 1	11,9	3050,819	1000 R	—	—	4,1
					3002,491	1000 R	100	V —	4,2
					2287,084	100	500	V 1	14,9
					2270,213	100	400	V 2	14,2
					2264,457	150	400	V 3	14,3
					2253,86	100	300	V 4	14,4
41 Ниобий — Nb					41 Ниобий — Nb				
4100,923	300	200	U 3	3,1	4100,923	300	200	U 3	3,1
4079,729	500	200	U 2	3,1	4079,729	500	200	U 2	3,1
4058,938	1000	400	U 1	3,1	4058,938	1000	400	U 1	3,1
3225,479	150	800 R	—	10,9	3225,479	150	800 R	—	10,9
3094,183	100	1000	U 1	11,3	3094,183	100	1000	U 1	11,3

Длина волны, А	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эл-в	Длина волны, А	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эл-в
	дуга	искра				дуга	искра		
50 Олово — Sn					45 Родий — Rh				
4524,741	500	50	—	4,9	4374,80	1000	500	—	3,6
3262,328	400	300	U 3	4,9	3434,89	1000	2000 R	U 1	3,6
3175,019	500	400	—	4,3	3396,85	1000	500	—	3,6
2863,327	300 R	300 R	U 2	4,3	80 Ртуть — Hg				
2839,989	300 R	300 R	U 1	4,8	5460,740	—	(2000)	—	7,7
76 Осмий — Os					4358,35	3000	500	—	7,7
4420,468	400 R	100	—	2,8	2536,519	2000 R	1000 R	U 2	4,9
3301,559	500 R	50	—	3,8	37 Рубидий — Rb				
3267,945	400 R	30	—	3,8	7947,60	5000 R	—	U 2	1,6
3262,290	500 R	50	—	4,3	7800,227	9000 R	—	U 1	1,6
3058,66	500 R	500	—	4,0	4215,556	1000 R	300	U 4	2,9
2909,061	500 R	400	U 1	4,2	4201,851	2000 R	500	U 3	2,9
46 Палладий — Pd					44 Рутений — Ru				
3421,24	2000 R	1000 R	U 2	4,6	3498,942	500 R	200	U 1	3,5
3404,580	2000 R	1000 R	U 1	4,5	3436,737	300 R	150	U 2	3,8
3242,703	2000 R	600 R	—	4,6	2678,758	100	300	—	>11,0
78 Платина — Pt					62 Самарий — Sm				
3064,712	2000 R	300 R	U 1	4,0	4434,321	200	200	V 2	8,8
2997,967	1000 R	200 R	—	4,2	4424,342	300	300	V 1	8,9
2830,295	1000 R	600 R	—	4,4	4390,865	150	150	—	8,6
2659,454	2000 R	500 R	U 2	4,6	82 Свинец — Pb				
59 Празеодим — Pr					5608,8	—	(40)	V 2	16,9
4225,327	50	40	—	8,7	4057,820	2000 R	300	U 1	4,4
4189,518	100	50	—	9,1	3683,471	300	50	U 2	4,3
4179,422	200	40	—	>3,0	2833,069	500 R	80 R	—	4,4
4062,817	150	50	—	9,2	2802,003	250 R	100	—	5,7
88 Радий — Ra					2203,505	50	5000 R	V 1	14,7
4825,91	—	(800)	U 1	2,6	2169,994	1000 R	1000 R	—	5,7
4682,28	—	(800)	V 2	7,9	34 Селен — Se				
3814,42	—	(2000)	V 1	8,5	4730,78	—	(1000)	U 4	2,6
86 Радон — Rn					2062,788	—	(800)	U 3	6,3
7450,00	—	(600)	U 2	8,5	2039,851	—	(1000)	U 2	6,3
7055,42	—	(400)	U 3	8,4	16 Сера — S				
75 Рений — Re					9212,91	—	(200)	U 4	7,9
4889,17	2000	—	U 2	2,5	4815,515	—	(800)	—	>2,6
3460,47	1000	—	U 1	3,6	4694,13	—	(500)	U 7	9,2
					4162,698	—	(600)	—	29,3

Длина волны, λ	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эл-в	Длина волны, λ	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эл-в
	дуга	искра				дуга	искра		
47 Серебро — Ag					52 Теллур — Te				
5465,487	1000 R	500 R	U 4	6,0	2385,76	600	(300)	U 2	5,8
5209,067	1500 R	1000 R	U 3	6,0	2383,25	500	(300)	U 3	5,8
3382,891	1000 R	700 R	U 2	3,7	2142,75	60 R	—	—	5,8
3280,683	2000 R	1000 R	U 1	3,8	65 Тербий — Tb				
2437,791	60	500	V 2	17,5	3561,74	200	200	—	>3,5
2246,412	25	500	V 3	17,9	3509,17	200	200	—	>3,5
21 Скандий — Sc					22 Титан — Ti				
4246,829	80	500	—	9,8	5007,213	200	40	—	3,3
4023,688	100	25	U 3	3,1	4999,510	200	80	—	3,3
3911,810	150	30	U 1	3,2	4991,066	200	100	—	3,3
3907,476	125	25	U 2	3,2	4981,733	300	125	U 1	3,3
3613,836	40	70	V 1	10,0	3653,496	500	200	U 2	3,4
3572,523	30	50	—	10,1	3383,761	70	300 R	—	10,5
38 Стронций — Sr					3372,800	80	400 R	V 3	10,5
4962,263	40	—	U 4	4,3	3361,213	100	600 R	V 2	10,5
4872,493	25	—	U 3	4,3	3349,035	125	800 R	V 1	11,1
4832,075	200	8	U 2	4,3	3234,516	100	500 R	—	10,7
4607,331	1000 R	50 R	U 1	2,7	90 Торий — Th				
4215,524	300 R	400	V 2	8,6	4391,114	50	40	—	>3,4
4077,714	400 R	500	V 1	8,7	4381,859	30	20	—	>2,8
51 Сурьма — Sb					3741,190	80	80	—	>3,3
2877,915	250	150	—	5,4	2837,299	15	10	—	>4,3
2598,062	200	100	—	6,0	69 Туллий — Tl				
2528,535	300 R	200	—	6,1	3761,917	200	120	—	>3,3
2311,469	150 R	50	—	5,4	3761,333	250	150	—	>3,3
2175,890	300	40	U 2	5,7	3462,21	200	100	—	>3,6
2068,98	300 R	3	U 1	6,0	6 Углерод — C				
81 Таллий — Tl					4267,27	—	500	V 2	32,2
5350,46	5000 R	2000 R	U 1	3,3	4267,02	—	350	V 3	32,2
3775,72	3000 R	1000 R	U 2	3,3	2837,602	—	40	V 5	27,6
3519,24	2000 R	1000 R	U 3	4,5	2836,710	—	200	V 4	27,6
3229,75	2000	800	—	4,8	2478,573	400	(400)	V 2	7,7
2918,32	400 R	200 R	—	5,2	2296,89	—	200	—	53,5
2467,87	400 R	300 R	—	4,4	92 Уран — U				
73 Тантал — Ta					4241,669	40	50	—	7,5
3311,162	300	70	U 1	>3,7	4090,135	25	40	—	7,2
2714,674	200	8	—	5,0	3859,580	20	30	—	7,3
2675,901	150	200	—	>4,6	3552,172	8	12	—	>3,5
2653,274	200	15	—	>4,7					
2647,472	200	10	—	>4,7					

Длина волны, Å	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эВ-е	Длина волны, Å	Интенсивность		Чувствительность	Потенциал ионизации эВ-е					
	дуга	искра				дуга	искра							
15 Фосфор — P					58 Церий — Ce									
2554,93	60	(20)	—	7,1	4186,599	80	25	—	9,9					
2553,28	80	(20)	U 3	7,1	4165,606	40	6	—	10,0					
2535,65	100	(30)	U 2	7,2	4137,646	25	12	—	9,6					
2534,01	50	(20)	—	7,2	4133,800	35	8	—	10,0					
2136,20	15	—	—	—	4040,762	70	5	—	10,1					
2036,20	15	—	—	—	4012,388	60	20	—	10,2					
2033,49	15	—	—	—	3560,798	300	2	—	10,8					
9 Фтор — F					30 Цинк — Zn									
6902,46	—	(500)	U 3	14,5	6362,347 4810,534 4722,159 4680,138 3345,020 3302,588 3282,333 2138,56 2025,51	1000 400 400 300 800 800 500 R 800 R 200	500 300 300 200 300 300 300 500 200	— — — — U 2 U 3 U 4 U 1 U 1	7,7 6,7 6,7 6,7 7,8 7,8 7,8 5,8 15,5					
6856,02	—	(1000)	U 2	14,5										
5291,0	200	—	—	KCa F										
17 Хлор — Cl														
4819,46	—	(200)	V 4	28,9										
4810,06	—	(200)	V 3	28,9										
4794,54	—	(250)	V 2	28,9										
17 Хром — Cr										40 Цирконий — Zr				
5208,436	500 R	100	U 4	3,3						4772,312 4739,478 3601,193 3547,682 3519,605 3496,210 3438,230 3391,975	100 100 400 200 100 100 250 300	— — 15 12 10 100 200 400	— — U 1 U 2 U 3 V 3 V 2	3,2 3,3 3,6 3,6 3,5 10,5 10,6 10,8
5206,039	500 R	200	U 5	3,3										
5204,518	400 R	100	U 6	3,3										
4289,721	3000 R	800 R	U 3	2,9										
4274,803	4000 R	800 R	U 2	2,9										
4254,346	5000 R	1000	U 1	2,9										
3605,333	500 R	400 R	—	3,4										
3593,488	500 R	400 R	—	3,4										
3578,687	500 R	400 R	—	3,5										
2843,252	125	400 R	V 2	12,6										
2835,633	100	400 R	V 1	12,6										
55 Цезий — Cs					68 Эрбий — Er									
8943,50	2000 R	—	U 2	1,4	3906,316 3692,652 3499,104	25 20 18	12 12 15	— — —	>3,2 >3,4 >3,5					
8521,10	5000 R	—	U 1	1,4										
4593,177	1000 R	50	U 4	2,7										
4555,355	2000 R	100	U 3	2,7										

II. Потенциалы ионизации атомов и ионов (в э.л.в) [4]

Символ элемента	I	II	III	Символ элемента	I	II	III
H	13,59	—	—	Ru	7,5	16,4	28,6
He	24,58	54,40	—	Rh	7,7	18,0	31,0
Li	5,39	75,62	122,42	Pd	8,33	19,9	33,4
Be	9,32	18,20	153,85	Ag	7,57	21,96	36,10
B	8,29	25,11	37,92	Cd	8,99	16,90	38,21
C	11,26	24,37	47,86	Zn	5,78	18,86	28,03
N	14,54	29,60	47,60	Sn	7,33	14,62	30,65
O	13,61	35,08	55,11	Sb	8,64	18,8	24,82
F	17,42	34,97	62,64	Te	9,00	21,54	30,61
Ne	21,55	40,95	63,42	I	10,44	19,01	36,4
Na	5,13	47,2%	71,65	X	12,12	21,20	32,11
Mg	7,64	15,03	80,11	Cs	3,89	32,45	35
Al	5,98	18,82	28,44	Ba	5,20	10,00	—
Si	8,14	16,33	33,48	La	5,61	11,43	19,17
P	10,97	19,65	30,15	Ce	6,57	14,8	19,70
S	10,35	23,40	35,04	Pr	5,76	—	—
Cl	12,95	23,79	39,90	Nd	6,31	—	—
Ar	15,73	27,61	40,68	Sm	5,6	11,4	—
K	4,34	31,81	45,7	Eu	5,67	11,24	—
Ca	6,11	11,86	51,20	Gd	6,74	—	—
Se	6,56	12,9	24,75	Dy	6,82	—	—
Ti	6,83	13,6	27,5	Tl	6,25	12,11	—
V	6,73	14,2	26,5	Lu	5,0	—	—
Cr	6,76	16,7	32,1	Hf	5,5	—	—
Mn	7,42	15,63	34,0	Ta	6,0	—	—
Fe	7,86	16,24	30,6	W	7,98	14,0	24,1
Co	7,87	17,4	33,8	Re	7,87	—	—
Ni	7,63	18,2	35,9	Os	8,7	—	—
Cu	7,72	20,28	29,5	Ir	9,2	—	—
Zn	9,39	17,96	39,7	Pt	8,96	19,3	28,6
Ga	5,99	20,50	30,7	Au	9,22	20,1	30,46
Ge	8,12	15,93	34,21	Hg	10,43	18,75	34,5
As	9,81	20,2	727,29	Te	6,10	20,42	29,8
Se	9,75	21,69	34,07	Pb	7,41	15,04	32,1
Br	11,84	19,2	35,88	Bi	7,25	16,7	25,56
Kr	13,99	26,5	36,94	Po	8,21	18,6	—
Rb	4,17	27,49	47,0	Rn	10,74	20,0	30,0
Sr	5,69	11,02	43,0	Ra	5,27	10,14	—
Y	6,5	12,4	20,5	Ac	?	—	—
Zr	6,95	14,03	24,10	Th	?	?	29,5
Nb	6,77	13,5	24,33	Pa	?	—	—
Mo	7,38	15,2	27,0	U	4	?	?
Fe	4,8	—	—				

III. Молекулярные веса, температуры плавления и кипения
некоторых элементов и окислов [4]

Вещество	Формула	Молекуляр- ный вес	Температура, °C	
			плавления	кипения
Алюминий	Al	26,97	660	2056
Алюминия окись	Al ₂ O ₃	101,94	2050	2977
Барий	Ba	137,36	850	1140
Бария окись	BaO	153,36	1923	~ 2000
Бериллий	Be	9,02	1350	1530
Бериллия окись	BeO	25,02	2570	~ 3900
Бор	B	10,82	2300	2550
Бора трехокись	B ₂ O ₃	69,64	577	—
Ванадий	V	50,95	1710	3000
Ванадия трехокись	V ₂ O ₃	149,90	1970	—
Ванадия пятиокись	V ₂ O ₅	181,90	658	1750
Висмут	Bi	209,0	271	1470
Висмута трехокись	Bi ₂ O ₃	466	820	~ 1890
Вольфрам	W	183,92	3370	5927
Вольфрама трехокись	WO ₃	231,92	1473	—
Галлий	Ga	69,72	2975	2071
Галлия закись	Ga ₂ O	155,44	> 660	> 500
Гафний	Hf	178,6	~ 1700	> 3200
Гафния двуокись	HfO	210,60	2812	—
Германий	Ge	72,60	958	~ 2700
Германия двуокись	GeO ₂	104,60	1115	—
Железо	Fe	55,85	1535	2735
Железа окись	Fe ₂ O ₃	159,68	1565	—
Железа закись	FeO	71,84	1420	—
Золото	Au	197,2	1063	2966
Индий	In	114,76	155	1450
Йод	I	253,84	112,9	193,0
Иридий	Ir	193,10	2350	4800
Иттербий	Yb	173,0	1800	—
Иттрий	Y	88,92	1490	2500
Кадмий	Cd	112,41	320,9	765
Кадмия окись	CdO	128,41	1426	—
Калий	K	39,096	62,3	774
Калия перекись	K ₂ O ₂	110,19	490	—
Калия гидроксид	KOH	56,10	380	1327
Кальций	Ca	40,08	851	1487
Кальция окись	CaO	56,08	2572	2850
Кобальт	Co	58,94	1480	3000
Кобальта окись	CoO	74,94	1935	—
Кремний	Si	28,06	1420	2287
Кремния двуокись	SiO ₂	60,06	1710	2227
Лантан	La	138,92	826	1800
Лантана триокись	La ₂ O ₃	325,84	2315	4200
Литий	Li	6,94	186	1372
Лития окись	LiO ₂	29,88	1700	—
Магний	Mg	24,32	651	1107
Магния окись	MgO	40,32	2500	2800
Марганец	Mn	54,93	1260	2151
Марганца окись	MnO	70,93	1650	—

Вещество	Формула	Молекулярный вес	Температура, °C	
			плавления	кипения
Медь	Cu	63,54	1083	2595
Меди окись	CuO	79,54	1026	—
Молибден	Mo	95,95	2622	4804
Молибдена триокись	MoO ₃	143,95	795	1151
Мышьяк	As	74,91	814	—
Мышьяка триокись	As ₂ O ₃	197,82	312,8	457,2
Натрий	Na	22,997	97,5	892
Натрия двуокись	Na ₂ O ₂	61,99	1275	—
Натрия гидроксид	NaOH	40,01	318	1378
Никель	Ni	58,69	1452	2732
Никеля окись	NiO	74,69	2090	—
Ниобий	Nb	92,91	2500	3700
Олово	Sn	118,70	231,9	2270
Осьмий	Os	190,20	2700	5300
Палладий	Pd	106,7	1553	2200
Платина	Pt	195,23	1773,5	4300
Празеодим	Pr	140,92	940	—
Радий	Ra	226,05	960	1140
Рений	Re	186,31	3167	—
Родий	Rh	102,91	1985	2500
Ртуть	Hg	200,61	38,9	357
Рубидий	Rb	85,48	38,5	679
Рутений	Ru	101,7	2450	2700
Самарий	Sm	150,43	1300	—
Свинец	Pb	207,21	3275	1744
Свинца окись	PbO	223,21	890	1472
Селен (металл)	Se ₈	634,68	217	680
Сера	S ₈	256,48	112,8	444,6
Серы трехокись	SO ₃	80,06	16,83	44,8
Серебро	Ag	107,880	960,5	2212
Скандий	Sc	45,10	1200	2400
Стронций	Sr	87,63	800	1384
Стронция окись	SrO	103,63	2430	—
Сурьма	Sb	121,76	630,5	1440
Галлий	Ga	204,39	303,5	1457
Тантал	Ta	180,88	2996	> 4100
Теллур	Te ₈	255,22	452	1390
Титан	Ti	47,90	1800	> 3000
Титана закись	TiO	63,90	1750	—
Торий	Th	232,12	1845	> 3000
Углерод (графит)	C	12,010	—	4200
Уран	U	238,07	1133	3500
Фосфор	P ₄	124,08	44,1	280
Хром	Cr	52,01	1615	2482
Хрома окись	Cr ₂ O ₃	152,02	1990	—
Цезий	Cs	132,91	28,5	690
Церий	Ce	140,13	640	1400
Цинк	Zn	65,38	419,4	907
Цинка окись	ZnO	81,38	1800	—
Цирконий	Zr	91,22	1900	> 2900
Циркония окись	ZrO ₂	123,22	2700	4300

IV. Последовательность поступления элементов в пламя угольной дуги из расплавов руд (по А. К. Русанову [10,38])

Ряд I. Свободные элементы

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

Ряд II. Благородные металлы

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

Металлы платиновой группы располагаются в I ряду между кобальтом и молибденом.

Ряд III. Окислы

Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, Pb, Tl, Sn, Mn, Mg, Cu, Ge, Jn, Ga, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Al, V, Be, Cr, Ti, U, Se, Mo, Re, Zr, Hg, редкие земли, Nb, Ta, W, B

Окислы щелочных металлов занимают место в ряду III между цинком и марганцем. Редкие земли между бериллием и торием

Ряд IV. Карбонаты

Cd, Zn, Pb, Mn, Mg, Cu, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, U, редкие земли

Все карбонаты, кроме щелочных, в первые 20—30 сек. горения дуги переходят в окислы металлов

Ряд V. Фосфаты

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

Ряд VI. Сульфиды

Hg, As, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Mo, Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Fe

Ряд VII. Хлориды

(Li, Na, K, Cs), Mg, (Ca, Sr, Ba)

Ряд VIII. Сульфаты

K, Na, Mg, Li, Ca, Ba

Силикаты

Zn, Na, K, Li, B, Mn, Mg, Cu, Fe, Co, Ni, Si, Ba, Sr, Be, Al, V, Cr, Ti, U, редкие земли, Zr, Th, Nb, Ta

Окисные высокотемпературные руды

Sn, Mo, W, Mn, Fe, Cu, Be, Ti, U, Zr, (Mo), редкие земли, Th, Nb, Ta, (W)

Ультраосновные породы

Mo, Cu, Fe, Co, Ni, V, Cr, Ti, (Mo)

Фториды

K, Na, Mn, Al, Ca, редкие земли, Th

Осадки из природных вод (хлориды, сульфаты, карбонаты)

K, Na, B, Mg, Fe, Ca, Sr, Ba

Сводная таблица

(силикатные, окисные, сульфидные, карбонатные и фосфатные руды)

Hg, As, Cd, Sb, Zn, Bi, B, Na, K, Li, Pb, Mo, Sn, W, Mn, Mg, Cu, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Be, Al, V, Cr, Ti, U, Mo, Zr, редкие земли, Th, Nb, Ta, (W), (B)

У. Аналитические линии элементов и линии, мешающие их определению¹

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
А л ю м и н и й							
Fe I	3963,109	125	50	Mn	3082,052	50	—
Ti I	3962,852	80	35	V I	3082,012	15	2
Ca I	3962,28	3	2	Ti II	3081,575	—	40
Zr	3961,587	500	8	Ca I	3081,547	2	—
Al II	3961,527	3000	2000				
Mo	3961,503	5	500	Б а р и й			
Fe I	3961,145	25	7	In II	5536,553	—	70
Co I	3960,995	60	10	C II	5136,0	—	5
Fe	3960,895	3	3	In II	5535,940	—	70
Cr	3960,763	40	8	La II	5535,671	50	—
Ca	3960,46	3	2	Ba I	5535,551	1000R	200r
Fe	3960,285	30	6	Fe	5535,411	50	—
Co I	3945,328	200	15	Fe II	5534,860	—	10
Fe	3945,126	30	10	Sr	5534,807	20	15
Fe	3944,896	15	8	Fe I	5534,66	20	—
Al II	3944,032	2000	1000	Cr	4936,334	200	5
V I	3943,664	50	18	Ni I	4935,830	150	1
Fe I	3943,348	40	8	P	4935,55	—	15
Mn	3942,855	75	75	Mg	4935,3	4	—
Ca	3942,84	2	3	Mn	4934,15	25	5
Fe	3093,357	70	40	Ba II	4934,086	400	400
V II	3093,108	100R	400R	Fe I	4934,023	40	—
Mg I	3092,991	125	20	Fe	4933,348	50	30
Al	3092,842	50	18	Cs I	4555,355	2000R	100
Fe	3092,778	50	30	Ti I	4555,083	12	2
Na II	3092,729	50	(200)	Cr	4554,830	25	2
V	3092,720	100R	50R	P II	4554,80	—	(100)
Al II	3092,713	1000	1000	Ca	4554,590	—	2
Mo	3092,084	30	100	Ru I	4554,509	1000R	200
Fe I	3091,578	300	200	Ba II	4554,042	1000R	200
Mg I	3091,077	80	10	Mo	4553,798	20	20
Fe I	3083,742	500	500	Ta	4553,694	200	2
Ca	3083,740	1	2	Co I	2335,992	10	3
Mn	3082,703	12	12	V	2335,492	3	50
Co	3082,618	150R	50	Ba II	2335,269	60r	100R
Al II	3082,155	800	800	N II	2335,20	6	8
V I	3082,111	80R	2	Pt II	2385,190	8	25

¹ Мешающие линии даются в интервале от аналитической линии $\pm 1,0 \text{ Å}$, а в отдельных случаях, для более длинноволновой части спектра и большего интервала, особенно для элементов, присутствующих в значительных количествах в осадочных породах (Fe, Ti, Ca и некоторые др.). При составлении таблицы не включались слабые линии элементов, практически не обнаруживаемых в осадочных породах, например, редких земель, элементов платиновой группы и др.

Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность	
		дуга	искра			дуга	искра
Co I	2335,107	15	—	Fe II	3130,567	4	4
Mn	2335,94	—	25	Cr	3130,365	1	12
Sn	2334,808	100R	100R	Ce	3130,516	5	—
Бериллий				Si	3130,48	—	5
Fe	3322,477	150	100	W	3130,456	10	8
Ni I	3322,310	400	10	Be II	3130,416	200	200
Ca	3322,30	1	7	P II	3130,38	—	(30)
Sr I	3322,231	100	8	Ti I	3130,376	2	1
Co	3322,199	100	—	Ce	3130,334	30	1
Ti II	3321,700	15	125	Fe	3130,278	5	4
V I	3321,685	12	—	V II	3130,267	50	200
Ti I	3321,588	15	15	Zr II	3129,761	10	10
W	3321,565	8	7	Fe I	3129,330	100	60
Rb II	3321,545	—	(60)	As I	2349,84	250R	18
V	3321,538	3	—	Si	2349,54	—	(2)
Be I	3321,343	1000	30	Mn	2348,83	3	15
Ce	3321,275	3	—	Cu II	2348,82	15	20
Ru	3321,254	12	—	Ni I	2348,74	10	1
Ni I	3321,242	4	—	Be I	2348,610	2000	50
Mo	3321,146	1	15	Zr	2348,586	15	1
Cr	3321,19	20	1	Mo	2348,58	—	9
Sm	3321,184	50	—	Fe	2348,303	5	20
W	3321,133	6	5	V	2348,30	—	25
Be I	3321,086	100	15	Fe II	2348,099	5	20
Be I	3321,013	50	—	Ti II	2347,99	—	20
Fe	3320,779	30	12	Бор			
Mn	3320,693	60	30	Fe I	2498,894	20	70
Fe	3320,650	20	10	Pt I	2498,500	400	50
Ni	3320,257	400	15	Mo	2498,281	10	25
Mo	3132,594	1000R	300R	V I	2498,232	10	4
V	3132,594	80	20	Fe	2498,208	3	—
Cr II	3132,058	25	125	Mo	2497,863	20	15
Hg I	3131,833	200	100	Al II	2497,85	—	(8)
Fe II	3131,718	—	35	Fe II	2497,820	15	50
Hg I	3131,546	400	300	B I	2497,733	500	400
Fe	3131,455	2	—	Fa II	2497,717	1	3
Cr	3131,211	20	6	Ca	2497,66	—	5
Os	3131,115	125	30	Mo	2497,580	30	—
Zr I	3131,110	7	—	Co	2497,501	1	40
Be II	3131,072	200	150	W II	2497,484	10	15
Ce	3130,872	30	2	P II	2497,328	—	(100)
Ti II	3130,800	25	100	Fe II	2497,300	—	15
Nb	3130,786	100	100	Fe	2496,991	20	1
Ta	3130,578	100	35	B I	2496,778	300	300
				Sn	2496,768	10	—
				Pd	2496,686	—	100

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Бор							
W II	2496,638	10	20	Ce	3183,523	40	—
Fe	2496,533	40	15	W	3183,513	9	6
Cr I	2496,309	125	3	V I	3183,406	200R	1000R
P II	2496,003	—	(50)	Cr	3183,325	6	150
Fe I	2495,863	25	35	Ni I	3183,251	25	—
				Fe II	3183,108	7	50
				Fe	3182,975	135	70
Ванадий							
Mn	4381,700	80	20	Ti I	4723,168	40	7
Mo	4381,640	150	150	Cr	4723,102	125	8
Cr I	4381,412	30	25	Mo	4723,063	10	20
V I	4380,554	15	10	Ta	4722,877	200	—
Zr II	4379,776	10	8	Vi	4722,865	20	15
O	4379,55	—	(15)	Ti I	4722,616	80	8
Bi II	4379,4	25	20	Bi I	4722,552	1000	100
V I	4379,238	200R	200R	Sr I	4722,278	30	—
Ce	4378,576	5	—	Zn I	4722,154	400	300
W	4378,493	25	12	V I	4721,510	15	12
Cu II	4378,430	—	2	Fe I	3068,176	150	150
O II	4378,41	—	(10)	Nb	3068,056	—	10
Cu I	4378,20	200	20	Zr II	3068,024	2	2
Nb	4377,956	10	30	Mo	3067,997	30	1
Mo	4377,765	5	200	Fe	3067,944	15	10
Fe II	3186,741	20	300	Ce	3067,895	6	—
Ti I	3186,454	150	80	W	3067,866	3	12
Co I	3185,950	40	—	Sn	3067,755	10	15
Rh I	3185,593	100	20	Bi I	3067,716	3000	2000
Re I	3185,563	200	—	Mo	3067,642	10	50
V I	3185,396	500R	400R	W II	3067,568	3	12
Os	3185,327	150	12	Re I	3067,390	60	—
Fe II	3185,316	—	25	Fe I	3067,244	300	300
Si	3185,28	—	3	Cr II	3067,16	25	40
Mo	3185,104	20	8	V I	3067,116	15	—
Fe I	3184,896	200	150	Ca I	3067,009	6	2
Cu II	3184,843	—	8	Ce	3067,007	60	40
P	3184,82	—	(50)	Na II	3066,536	2	(20)
Re I	3184,754	150	—	Ti II	3066,514	7	20
Fe I	3184,622	60	40	Fe	2898,355	100	30
Ni I	3184,367	150	3	Hf I	2898,259	50	12
Nb	3184,223	5	150	Zr	2898,256	4	—
Fe	3184,107	5	2	W	2898,253	8	3
Ti II	3184,09	3	10	Be I	2898,19	15	—
W	3184,043	10	7	Fe	2898,06	2	—
Ti	3180,017	5	10	Mn	2897,990	15	—
V I	3183,982	500R	400R	Bi I	2897,975	500R	500R
Ti	3183,968	12	2	V	2897,896	1	25
Fe	3183,573	5	3	Pt I	2897,873	400	15
Висмут							

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Висмут							
Fe	2897,85	2	—	Ca	4295,631	2	2
Nb	2897,812	15	150	Zr I	4294,792	40	1
Mn	2897,747	15	—	Ce II	4294,756	10	—
Cr	2897,704	3	25	O II	4294,74	—	(30)
Fe	2897,64	4	1	Sn II	4294,65	—	(3)
Mo	2897,628	20	25	W I	4294,614	50	50
Fe II	2897,262	—	200	Mo	4294,599	6	6
Ni I	2062,38	15	2	S II	4294,432	—	(80)
Sb	2061,92	8	—	Fe II	4294,128	700	400
Zn II	2061,91	100	100	Ti II	4294,124	60	80
Zr	2061,85	—	4	P II	4294,11	—	(15)
Pb	2061,74	8R	40	W	4294,099	20	10
Bi I	2061,70	300 R	100	Rv II	4293,994	—	40
Pt II	2061,63	—	25	Mo	4293,880	20	20
Nb	2061,45	2	12	Cr I	4293,565	50	8
Si I	2061,18	8	—	Mo	4293,210	125	100
Ag I	2061,17	25	10	Fe I	4002,717	120	100
Pt II	2060,75	15	12	Ti I	4009,663	60	25
Ni I	2060,73	5	—	Al II	4009,58	—	(4)
				Mo	4009,366	20	25
				Ce	4009,063	12	—
				Ti I	4008,928	80	35
				Fe	4008,873	5	1
				W I	4008,753	45	45
				Mo	4008,667	—	20
				Ce	4008,664	8	—
				Nb	4008,280	5	10
				V II	4008,169	2	10
				Ti I	4008,062	50	7
				Mn	4008,020	15	5
				Zr I	4007,601	25	1
				Fe I	4007,273	80	50
				Fe I	2947,876	600	200
				Fe	2947,363	30	20
				Hf II	2947,130	15	15
				Ru II	2946,991	60	12
				W	2946,981	20	18
				Ta	2946,910	150	10
				Mo	2946,009	20	40
				Fe	2945,70	10	5
				Ti II	2945,47	—	100
				Fe	2945,055	100	30
				Ti I	2945,04	50	25
				V II	2944,571	50	300
				Fe II	2944,398	70	600
				W	2944,325	30	20
				Mo	2944,213	25	2
				Ni	2943,914	50	20
				Fe	2943,57	12	6
Вольфрам							
Fe I	4305,455	100	50				
Cr I	4305,453	150	20				
V	4303,527	15	7				
W	4303,328	—	15				
Co I	4303,236	15	2				
Fe II	4303,168	12	15				
Ti I	4302,479	10	—				
Ta	4302,978	125	40				
Nb	4302,906	2	10				
Zr I	4302,886	100	1				
Cr	4302,774	40	2				
Ce	4302,653	10	—				
Ca I	4302,527	50	25				
Y I	4302,294	30	8				
Fe I	4302,192	50	10				
V I	4302,149	8	7				
Bi II	4302,136	2	50				
W I	4302,108	60	60				
Ti II	4301,934	25	50				
Mo	4301,932	10	10				
Ir	4301,603	200	10				
Ca	4301,54	—	5				
Cr	4301,178	100	25				
Ti I	4301,088	150	50				
Ti I	4295,756	100	40				

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Гадолиний				Mn	4033,630	5	5
Na I	4252,4	3	—	Sb	4033,543	70	60
Co I	4252,308	150	—	Cr I	4033,263	30	8
Cr I	4252,243	35	10	Mn I	4033,073	400	20
Mo	4251,873	60	60	Pr	4033,072	15	2
Ce	4251,858	10	1	Ta	4033,069	100	10
Ti I	4251,761	10	1	In	4033,066	4	—
Gd II	4251,736	300	—	Ga	4032,982	1000R	500R
Ti I	4251,606	200	3	V I	4032,856	2	1
Pr	4251,490	40	—	S II	4032,812	—	(125)
Fe I	4250,790	400	250	Ti I	4032,632	35	—
Fe I	3647,844	500	400	Fe I	4032,630	80	15
Co I	3647,659	100	8	Nb	4032,524	30	50
Co I	3647,089	30	4	Mo	4032,502	8	8
Ce	3646,965	15	5	Fe I	4032,469	4	1
Zr	3646,892	3	—	Fe	4031,965	80	50
V	3646,847	—	20				
W II	3646,525	10	35				
Ti I	3646,200	70	25				
Gd	3646,196	150	—	Гафний			
Cr	3646,161	18	8	Ni I	2821,293	125	125
Ca	3646,053	—	2	V	2821,122	7	40
V	3645,905	—	20	Fe	2821,01	5	3
Fe	3645,825	80	60	Cr	2820,824	20	1
Sc II	3645,311	50	50	Fe I	2820,809	20	15
Cu I	3645,231	20	5	Nb	2820,804	3	2
				Mo	2820,033	8	—
				Al II	2820,632	—	(3)
				Ti	2820,365	8	15
				Ce	2820,320	2	—
				Hf II	2820,224	40	100
Fe I	4173,323	25	5	Fe	2820,22	4	3
Os	4173,234	100	6	Co I	2820,009	50	—
Cr	4172,769	35	15	Mo	2820,003	—	8
Fe I	4172,750	60	10	Hf	2820,0	10	20
Ti I	4172,609	5	—	Ti II	2820,00	—	70
Ir I	4172,559	150	12	Re I	2819,955	150	70
Ce II	4172,161	18	1	Au	2819,95	—	150
Fe	4172,127	80	50	Fe	2819,905	—	3
Ga I	4172,056	2000	1000	Nb	2819,894	—	10
Ti II	4171,903	15	70	Mn	2819,728	10	—
Mo	4171,90	—	25	Mo	2819,581	—	8
Cu	4171,854	—	5	Zr	2815,557	7	—
Fe	4171,700	8	2	In	2819,52	—	(40)
Cr	4171,675	70	8	Fe	2819,47	4	2
Zr	4171,477	20	—	V	2819,443	10	40
V I	4171,296	15	7	V I	2642,270	10	40
W	4171,185	25	12	Nb	2642,258	5	300
Mo	4171,074	15	10	Mn	2642,231	—	15
Fe I	4170,906	80	40	Ti II	2642,15	—	150
Ti I	4033,206	40	3				

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Гафний				Fe II	2651,291	—	2
Cr	2642,116	35	3	Ge I	2651,178	40	20
Fe II	2642,015	—	20	Nb	2651,122	3	200
Re I	2641,649	100	60	Ge	2651,006	25	2
Ru	2641,616	—	100	Mn	2650,994	—	150
Ce	2641,443	5	—	Pt	2650,857	700	400
Au I	2641,49	5	20	Be	2650,781	25	—
Ce	2641,456	8	—	Si	2650,73	—	(5)
C II	2641,44	—	20	Гольмий			
Hf II	2641,406	40	125	Fe I	3891,929	100	70
Mo	2641,15	—	20	Ba II	3891,785	18	25
Fe'	2641,126	—	20	Zr I	3891,383	100	5
Ti	2641,099	150	20	Nb	3891,300	50	100
Mo	2640,987	40	40	W	3891,249	9	5
Si	2640,89	—	(5)	V I	3891,220	8	2
Германий				Ho	3891,02	200	40
Sr I	3040,846	500R	200	Ce II	3890,986	12	3
Fe I	3040,428	400	400	Fe	3890,844	60	30
Mo	3039,824	20	2	Ce	3890,764	8	2
Nb	3039,815	5	300	Nb	3890,749	2	3
Cr I	3039,780	80	35	W	3890,741	7	6
V	3039,763	—	5	Mo	3890,706	5	8
W II	3039,575	2	20	W	3890,420	10	8
Co I	3039,567	70	—	Fe I	3890,390	4	2
In	3039,356	1000R	500R	Zr I	3890,318	150	6
Fe	3039,316	20	15	Mg I	3890,241	3	8
W	3039,311	10	12	Fe	3890,257	15	—
Ca I	3039,21	1	4	V I	3890,184	100	30
Nb	3039,187	2	3	Fe I	2936,905	700R	500R
Ge	3039,064	1000	1000	Mg I	2936,895	12	—
Mo	3039,058	—	25	Mo	2936,781	2	25
Fe II	3038,779	—	3	Ho	2936,77	—	1000R
Ti II	3038,706	2	40	Ca	2936,72	—	4
V	3038,706	20	1	Ir I	2936,682	15	5
Ni I	3037,935	800R	100	W	2936,672	10	20
Al I	2652,489	150R	60	Nb	2936,66	—	30
Re I	2651,902	100	—	Mg	2936,537	20	—
V I	2651,898	50	4	Fe	2936,449	5	5
Mn	2651,861	—	12	Zr II	2936,308	10	15
Ru	2651,841	100	9	Ti II	2936,17	—	100
Nb	2651,807	3	60	Mn	2936,156	10	—
Fe I	2651,706	60	60	VI	2935,874	30	15
Ge	2651,575	30	20	Диспрозий			
V	2651,57	—	5	Pt I	4212,950	500	300
W	2651,441	3	4	Ag I	4212,68	150	20
Ce	2651,418	2	—	Cr I	4212,660	80	8

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Диспрозий							
Ru I	4212,063	125	80	U	4594,294	6	8
Zr II	4211,875	18	15	Mn	4594,108	12	—
Cu II	4211,861	1	6	V	4544,108	30	20
Os	4211,855	150	50	Eu	4594,02	500R	200
Mn	4211,748	30	20	Ce	4593,932	30	30
Ti I	4211,728	30	6	Pr	4593,926	30	2
Tb	4211,72	25	2	Cr	4593,331	12	—
Dy	4211,719	200	15	Mo	4593,643	8	8
Er	4211,718	30	5	Cs	4206,177	1000R	50R
U	4211,68	10	10	Ru I	4206,016	100	40
Ca	4211,641	—	2	Zr II	4205,919	10	3
Ce	4211,582	3	—	Ta	4205,876	100	30
Th	4211,519	8	8	Nd	4295,595	20	15
Cr	4211,349	100	30	Fe I	4295,546	50	6
Zr	4211,335	12	—	Sc I	4205,194	10	1
Nd	4211,286	30	15	Ce	4205,161	6	2
Rh	4211,141	15	200	Ca	4205,1	6	—
Ag I	4210,936	200	30	V II	4205,086	5	20
Ce II	4001,055	20	2	Eu II	4205,046	200R	50
W	4000,694	12	10	Dy	4205,03	7	2
Cr	4000,63	5	—	Gd	4204,839	25	—
Nb	4000,605	2	50	Sm	4203,813	8	10
Mo	4000,497	8	8	Mo	4204,809	25	20
Nd	4000,493	10	5	Ce	4204,739	15	—
Pr	4000,478	8	4	Vt	4204,696	15	15
Tb	4000,46	15	2	Ca	4204,623	—	2
Dy	4000,454	400	300	Mo	4204,609	15	10
Fe	4000,452	35	10	La II	4204,038	200	25
Er	4000,452	35	6	Fe I	4203,987	200	120
Ho	4000,45	5	5	Fe	3907,937	100	60
Mo	4000,386	6	5	Cr	3907,778	30	10
Fe I	4000,266	8	1	Sc	3907,476	125	25
Pr	4000,190	50	25	Fe	3907,470	15	6
Gd	4000,16	10	—	Pr	3907,296	8	3
V I	4000,078	8	2	Ce	3907,289	35	6
Cr	3999,679	40	10	V	3907,17	2	2
Ti I	3999,359	30	5	Gd	3907,125	200	100
Ce II	3999,240	80	20	Sm	3907,124	10	15
				Eu II	3907,110	1000R	50R
				U	3907,018	5	1
				Mo	3906,976	5	5
				Ce	3906,924	8	3
				Mo	3906,916	5	5
				Sm	3906,805	6	5
				Th	3906,796	8	—
				Fe	3906,751	10	10
				V I	3906,748	50	20
				Fe	3906,482	300	200
Европий							
Co I	4594,633	400	—				
Sm	4594,577	2	—				
Pr	4594,572	3	—				
Nd	4594,447	10	—				
Cr	4594,403	10	—				

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Железо				Fe II	2428,361	3	15
Cr I	3021,558	300R	200R	VI	2428,279	30R	20
Cu I	3021,557	25	5	Ti I	2428,238	15	—
Hg I	3021,499	80	40	Pt I	2428,203	100	20
Fe I	3021,073	700R	300R	Fe	2428,20	9	—
Cr I	3020,673	200R	100	Ag II	2428,196	1	40
Fe I	3020,640	1000R	600R	Mo	2428,18	—	15
Fe I	3020,489	300R	300R	W	2428,173	5	12
Zr II	3020,467	50	30	Sr I	2428,095	10	—
Ca I	3020,15	2	2	Pt I	2428,035	100	10
Ni I	3019,143	200R	30	Mn	2427,978	—	50
Cu II	2600,266	1	200	Au I	2427,95	400R	160
Ti I	2599,915	70	10	Mn	2427,753	—	50
Mn	2599,871	10	1	VI	2427,745	6	6
Fe I	2599,570	1000	—	Al II	2427,70	—	(15)
Fe II	2599,396	1000	1000	Ta	2427,642	150	1
Mn	2599,902	5	100	W II	2427,490	10	12
Fe II	2598,369	700R	1000	Mn	2427,410	—	50
Fe I	2484,187	100R	5	Индий			
P II	2484,152	—	(20)	Ca I	4512,282	10	—
Sn II	2483,403	125	125	Mo	4512,148	25	25
Rh I	2483,333	100	4	Cr	4511,903	80	100
Si	2483,29	—	(2)	Ta	4511,503	300	40
Fe I	2483,270	500R	50	VI	4511,432	2	2
V	2483,070	20	150	Cd	4511,34	5	—
Золото				In I	4511,323	5000R	4000R
Mn	2676,333	15	—	Sn	4511,30	200	—
Rh	2676,25	1	100	Pt I	4511,957	2	1
Ru	2676,190	8	100	Mn	4511,238	2	—
Fe	2676,11	15	7	Ti	4511,170	40	10
Ti	2676,080	6	—	Zr	4511,170	5	—
V	2676,043	—	15	Nb	4511,089	5	15
Co II	2676,01	—	10	Ta	4510,982	200	50
Co I	2675,982	10	5	Cu I	4509,388	150	30
VI	2675,973	6	—	Fe	3256,698	20	7
Au I	2675,95	250R	100	V	3256,46	8	1
Nb	2675,944	10	100	Ce	3256,251	12	—
Ta	2675,901	150	200	W	3256,230	8	7
W	2675,869	12	6	Mo	3256,210	40	25
VI	2675,761	12	2	Mn	3256,137	75	50
Cr	2675,682	1	15	Ir II	3256,090	1500R	600R
Mn	2675,506	—	25	W	3255,962	9	8
B	2675,3	60	—	Pt I	3255,916	3	30
Fe	2675,283	30	15	Fe II	3255,890	20	100
Sn	2429,495	200R	250R	Ca	3255,811	1	3
Pt I	2429,096	100	—	VI	3255,649	25	5

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Индий				Ce	3987,990	5	—
Ge	3255,343	—	100	Er	3987,951	100	20
Mo	3255,246	—	40	Cr	3987,89	3	—
Fe	3254,363	200	150	Ti	3987,610	8	12
Иридий				Mn	3987,373	15	15
Fe I	3222,069	200	100	Co I	3987,115	80	—
Ni I	3221,652	300	4	Mn	3987,098	30	60
Ti I	3221,381	25	6	Fe	3986,172	125	8
Ce	3221,171	50	8	Pt I	3290,220	150	10
Nb	3220,927	10	10	Fe	3290,041	3	2
Ce	3220,871	30	—	Yb	3289,85	1000	—
Mo	3220,855	8	8	Y	3289,85	15	10
Ir I	3220,780	100	30	Mo	3289,844	10	10
Pt	3220,778	2	—	Ta	3289,838	20	1
Ca	3220,75	—	3	Rh	3289,636	50	5
Pb	3220,538	50	5	F	3289,436	10	4
Nb	3220,488	3	5	V II	3289,389	10	70
Ti	3220,467	—	25	Ho	3289,38	10	20
Fe I	3219,810	100	80	Yb	3289,37	500R	1000R
Fe	2544,708	100	5	Eu	3289,36	25	8
Co I	2544,253	50R	100	Fe II	3289,346	—	40
Au II	2544,25	—	10	Ce	3289,280	10	—
Au I	2544,19	30	8	Rh I	3289,138	150	50
W	2544,172	8	2	Mo	3289,015	40	30
Nb	2543,981	4	1	V	3288,982	10	15
Mn	2543,973	—	3	Fe	3288,967	30	15
Ir I	2543,971	200	100	Иттрий			
Rh	2543,941	15	100	Sm II	4676,908	100	50
Fe	2543,920	40	20	W	4676,632	20	2
Na I	2543,875	12R	—	Pr	4676,181	10	8
Sb	2543,84	—	25	Ni	4675,639	8	—
Na I	2543,817	6R	—	Er	4675,622	15	4
VI	2543,728	12	9	Ir	4675,537	15	2
Fe	2543,647	700	—	Eu	4675,48	20	—
Иттербий				Hf	4675,455	10	10
Fe	3989,010	15	1	Nb	4675,370	50	30
VI	3988,833	70	35	Ti I	4675,123	50	5
Zr II	3988,681	15	—	Rh I	4675,076	100	50
Mn	3988,671	12	12	Er	4674,849	50	15
La	3988,518	1000	800	Y I	4674,848	80	100
Nb	3988,157	5	10	Pr	4674,800	25	—
W	3988,007	7	6	Cu II	4674,76	200	30
Yb	3987,994	—	—	Ru	4674,654	20	—
				Nd	4674,595	50	10

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Sm II	4674,592	80	40	Cr	3464,583	30	8
Ba	4673,621	40	5	Ti II	3465,562	6	60
Fe I	4673,172	20	2	Cu I	3465,401	10	2
Fe	3243,109	50	20	V	3465,249	2	25
Ni I	3243,058	400R	15	Sr II	3464,457	200	200
Ta	3242,834	125	10	Ca	2289,41	—	3
Pd I	3242,703	2000	600R	Pt I	2289,27	25	12
У II	3242,280	60	100	Fe I	2289,031	25	—
Fe	3242,272	3	1	Ni I	2288,39	12	2
Ru	3242,165	80	—	Pt II	2288,192	15	30
Ce II	3242,135	12	—	Sb	2288,139	5	—
Ta	3242,048	125	15	As I	2288,12	250 R	5
Sm	3242,031	40	4	V	2288,095	3	15
W	3242,025	10	10	Cd I	2288,018	1500R	300R
U	3241,991	10	8	Ce	2287,85	—	10
Ti II	3241,986	60	300	Co	2287,809	12	4
Be II	3241,835	5	(50)	Ni II	2287,65	2	20
Si	3241,80	—	6	Fe	2287,630	5	—
Tu	3241,53	150	125				
Ir	3241,517	100	50				
V I	3241,467	20	10				
					Калий		
				Sr I	7673,06	200	—
				Ba I	7672,02	400	0
				Mn	7667,89	20	—
				K I	7667,89	9000R	400
				Cu II	7664,70	5	70
				Fe I	7664,302	15	—
				Ti I	7663,47	12	—
				Mg I	7657,60	2	—
				Fe I	4045,815	400	300
				Co I	4045,390	400	—
				Mn	4045,206	15	15
				Fe I	4044,611	70	35
				P II	4044,49	—	(150)
				Ca	4044,19	5	3
				K I	4044,140	800	400
				Fe I	4043,905	25	7
				Ti I	4043,775	20	—
				Cr	4043,696	30	2
					Кальций		
				Zr I	4227,83	150	8
				V I	4227,744	10	5
				Ti	4227,650	18	2
				Al II	4227,500	—	(30)
	Кадмий						
Mn	6440,974	60	—				
Co	6439,171	80	—				
Ca I	6439,073	150	50				
Cd I	6438,4696	2000	1000				
Te	6437,06	—	(1000)				
Ce	6436,405	12	—				
У I	6435,000	150	50				
Ni I	3467,502	300	15				
Ti I	3467,260	25	6				
Cr I	3467,022	50	20				
Mo	3466,969	5	8				
Ce II	3466,946	10	—				
Fe I	3466,895	10	4				
V	3466,588	—	(30)				
Fe I	3466,500	30	70				
Mn II	3466,336	—	(18)				
In	3466,24	—	18				
Cd I	3466,201	1000	500				
Ce	3466,077	5	—				
Nb	3465,865	30	40				
Fe I	3465,863	500	400				
Co I	3465,800	2000R	25				

Элемент	Длина волны, А	Интенсивность		Элемент	Длина волны, А	Интенсивность	
		дуга	искра			дуга	искра
Re I	4227,46	200	—	Zr	3454,576	7	4
Fe I	4227,432	300	250	Ti I	3454,165	15	—
Cr	4226,758	125	30	Cr I	3453,743	30	25
Ce	4226,734	50	30	Ti I	3453,531	5	—
Ca I	4226,728	500R	50R	Co I	3453,505	3000R	200
Mo	4226,726	15	2	Cr I	3453,328	35	35
V I	4226,624	8	3	V	3453,084	—	60
Ge I	4226,570	200	50	Fe	3453,023	30	15
Fe I	4226,430	80	25	Ni I	3452,890	600R	50
Fe I	4225,957	80	30	Ti II	3452,470	12	100
Fe I	3969,261	100	400	Fe I	3452,277	150	8
Co I	3969,117	100	6	Fe	3406,422	30	10
Cr I	3969,061	80	50	Mo	3405,937	25	25
Ce	3968,469	35	35	Re I	3405,890	150	—
Ca II	3968,468	500R	500R	Co	3405,816	30	—
Fe	3968,370	2	—	Bi	3405,660	60	—
Zr I	3968,257	100	4	Nb	3405,411	80	50
Ag	3968,22	100	60	Cr	3405,22	12	1
V II	3968,094	25	40	Mo	3405,204	8	5
Fe I	3967,969	60	15	V I	3405,160	30	15
Fe I	3967,423	125	100	Co I	3405,120	2000R	150
Ti I	3934,236	30	2	Ti I	3405,094	20	2
Rh I	3934,229	100	2	V I	3404,960	8	1
Zr II	3934,121	20	12	Zr	3404,832	40	35
V I	3934,013	100	30	Pd I	3404,580	2000R	1000R
Co	3933,914	60	—	Fe I	3404,359	100	50
Ce	3933,731	60	60	Кремний			
Ca II	3933,666	600R	600R	V II	2882,501	35	200
Co	3933,654	80	—	Ca	2881,80	—	4
Ag	3933,62	80	80	Si	2881,578	500	400
Fe	3933,605	200	200	Al II	2881,463	—	(30)
Sc	3933,381	60	60	Cd	2881,23	50R	(30)
P	3933,37	—	(50)	Cr	2881,141	25	2
S	3933,294	—	(80)	Na II	2881,140	8	(60)
Fe	3932,630	80	40	Ca	2880,87	—	2
Fe II	3180,164	10	15	Cr II	2880,869	20	25
V	3179,415	1	25	Cd I	2880,77	200R	125
B II	3179,551	5	100	Fe II	2880,756	15	50
Ca II	3179,332	100	400	Fe II	2517,120	10	60
Ti I	3179,291	10	2	Cr I	2516,916	35	4
Cr	3179,283	100	10	Hf II	2516,881	35	100
Na II	3179,055	6	(40)	W	2516,577	12	3
Fe	3178,967	30	15	Fe	2516,570	10	1
Mn	3178,495	150	50	Si I	2516,423	500	500
Fe I	3178,015	300	150	V	2516,118	25	100
Кобальт				Re	2516,116	125	—
Co I	3455,234	2000R	10	Mo	24506,109	25	25
V I	3454,882	15	12	Zn I	2515,807	150	20
Cu	3454,686	40	10	Bi	2515,686	100	25
				Pt I	2515,576	500	20

Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Лантан				Co I	6707,857	200	—
				Mo	6707,85	300	—
V	3950,231	20	10	Li I	6707,844	3000R	200
Fe I	3949,957	150	100	Fe I	6705,117	12	12
Ca	3949,92	—	2	Ce	6704,32	25	—
Ce	3949,816	10	—	Co	6105,470	10	—
Eu	3949,586	50	—	Nb	6105,296	10	1
Pr	3949,438	150	100	Li I	6103,642	2000R	300
Ce II	3949,385	20	3	Fe	6103,333	—	40
Gd	3949,208	10	20	Fe I	6103,185	8	—
Fe	3949,15	4	1	Co	6103,739	10	—
Eu	3949,123	25	1	Ca I	6102,721	80	50
Ce	3949,116	6	—	Mn	4605,363	150	15
La II	3949,106	1000	800	Ni I	4604,994	300	10
U	3948,991	8	—	Va	4604,990	10	3
Th	3948,971	30	30	V I	4602,946	7	6
Ca	3948,901	40	15	Fe I	4602,944	300	100
Cr	3948,853	25	2	Li I	4602,863	800	—
Fe	3948,779	150	100	As II	4602,73	—	200
Ti	3948,674	80	40	Zr	4602,573	12	—
Tb	3948,35	20	15	Ta	4602,192	100	2
Nd	3948,325	20	10	Fe I	4602,010	20	2
Sm II	3948,108	50	50	P II	4601,96	—	(30)
Fe I	3948,107	125	50	Fe	3233,054	100	60
Fe	3338,636	70	25	Cu	3233,02	—	4
Zr	3338,408	15	12	Ni I	3232,963	300R	35
Re I	3338,174	150	—	Ti I	3232,791	8	—
Ti II	3337,853	12	60	Fe II	3232,741	—	50
V	3337,846	2	150	Li I	3232,61	1000R	500
Cu II	3337,844	70	50	Os	3232,540	150	10
Ta	3337,799	100	18	Sb	3232,499	150	250
Tb	3337,67	15	—	Ti II	3232,280	30	100
Fe	3337,666	125	100	V	3731,950	8	100
Ce	3337,502	20	—	Лютеций			
La II	3337,488	800	300	Gd	4519,657	150	100
Er	3337,25	15	3	Sm II	4519,635	150	80
Cr	3337,22	10	—	Ca	4519,1	3	—
Ho	3337,20	12	12	Ti I	4518,697	30	10
Co I	3337,172	60	2	Er	4518,640	40	1
Y	3337,17	250	30	Cr	4518,628	6	—
Ti	3336,969	4	—	Lu	4518,57	300	40
Mg I	3336,680	125	60	Mo	4518,440	5	5
Литий				Hf	4518,294	10	4
Nb	6709,88	15	2	Ti I	4518,032	100	60
W	6708,18	20	—	Ce	4518,017	12	—
V I	6708,17	2	—	Eu	4517,76	20	—
				Fe I	4517,530	30	3

Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность	
		дуга	искра			дуга	искра
Fe I	2912,158	150	150	Марганец			
Ti I	2912,082	35	15	Mn I	4034,490	250R	20
Mo	2911,915	30	50	Cr I	4034,048	20	—
Cr	2911,682	—	40	Ti I	4033,406	40	3
V	2911,655	1	10	Sb	4033,543	70	60
Y	2911,52	5	40	Cr I	4033,263	30	7
Er	2911,417	30	15	Mn I	4033,073	400R	20
Lu	2911,39	100	300	Ta	4033,069	100	10
Th	2911,324	8	6	Ga I	4032,982	1000	500
Sm	2911,272	15	1	Ti I	4032,632	35	1
Cr	2911,145	40	8	Fe I	4032,630	80	15
V	2911,064	30	200	Nb	4032,524	30	50
Fe	2910,92	10	4	Fe I	4031,965	80	50
Магний				V I	4031,219	10	3
Ca I	5188,850	50	6	Al II	4031,135	—	(2)
Ti II	5188,700	80	100	Cr	4031,130	30	6
Si	5185,64	—	2	Zr I	4030,759	20	—
Cr I	5184,590	60	—	Mn	4030,755	500R	20
Ni I	5184,585	50	—	Cr	4030,681	40	30
Fe	5184,292	20	—	Ti I	4030,574	80	18
Mg I	5183,618	500	300	Fe I	4030,492	120	60
Co	5183,610	35	—	Sr I	4030,377	40	—
Cu II	5183,364	—	20	Ca	4030,3	10	2
Si	5182,13	—	3	Zr I	4029,681	40	15
Zn I	5181,995	200	2	Fe I	4029,636	80	25
Fe I	2853,688	15	7	Fe I	2795,544	90	60
Mo	2853,229	25	100	Mg II	2795,53	150	300
Cr	2853,218	5	100R	Fe I	2795,007	50	35
Na I	2853,031	80R	15	Mn	2794,817	1000R	5
Fe I	2852,958	6	2	Co	2794,816	100	15
V I	2852,866	60	7	Fe I	2794,704	50	30
Na I	2852,828	100R	20	Медь			
Fe	2852,13	150	80	V II	3276,124	50	200R
Mg I	2852,129	500R	100R	Ti II	3275,293	8	50
Fe I	2852,798	200	150	Os	3275,201	200	15
V I	2852,748	30	4	Ta	3274,947	200	35
Mg I	2851,65	25	—	Ca I	3274,661	20	—
Cr	2851,356	70	80	Fe	3974,453	80	60
Ta	2796,339	400	80	Na II	3274,220	15	(40)
Co I	2796,231	50	5	Cu I	3273,962	3000R	1500R
Fe	2745,85	15	10	Mo	3273,961	20	—
Fe I	2795,544	90	60	Ca	3273,958	2	4
Ag	2795,532	10	10	Nb	3273,886	20	100
Mg II	2795,53	150	300	Zr II	3273,047	50	80
Fe I	2795,007	50	35	V I	3273,027	30	5
Mn	2794,817	1000R	5	Mn	3273,015	20	20
Co	2794,816	100	15				
Fe I	2794,704	50	30				

Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Ti	3248,602	25	200	W	2456,531	15	5
Mn	3248,516	100	100	As I	2456,53	100R	8
Ni I	3248,457	150	2	Co I	2456,237	20	7
Ca	3248,28	1	3	W	2456,229	8	—
Fe I	3248,206	200	150	Rh	2456,180	5	150
Mo	3247,621	30	20	Na I	2455,915	2	—
Ag	3247,55	15	15	Fe I	2350,399	3	—
Mn	3247,542	125	—	Co I	2350,280	12	2
Cu I	3247,540	5000R	2000R	Al	2350,20	—	(8)
Nb	3247,474	50	100	Ce	2350,15	—	50
Fe I	3247,278	20	10	Mo	2350,11	—	12
Cr I	3247,274	20	1	Ti	2349,94	3	12
Co	3247,179	80	—	Mo	2349,89	—	25
Fe I	3246,962	100	70	Cd	2349,857	2	—
Молибден				Sb	2349,853	8	1
Fe I	3799,549	400	300	Cu	2349,85	5	—
Ru I	3798,901	70	100	As I	2349,84	250R	18
V I	3798,661	7	5	W	2349,82	6	10
Fe I	3798,513	400	300	V	2349,806	3	150
Ti I	3798,314	100	6	Os	2349,81	40	—
Mo I	3798,258	1000R	1000R	Mo	2349,78	10	—
Nb	3798,121	50	80	Rh	2349,68	3	125
Fe I	3797,949	4	2	Zr	2349,59	10	1
Cr I	3797,716	100	20	Si	2349,54	—	(2)
Fe	3797,517	300	200	Be I	2348,610	2000R	50
Cr I	3797,126	50	30	Натрий			
Fe I	3172,067	100	100	Na I	5895,923	5000R	500R
Ca	3171,75	1	2	Pb	5895,70	20	2
V	3171,738	—	30	Mo	5893,376	70	15
Fe I	3171,663	30	10	C II	5891,65	—	30
Cu I	3171,663	7	—	Cr	5889,989	12	—
Ce	3171,613	20	—	Mo	5889,978	50	—
Fe I	3171,353	100	80	5889,97	—	—	60
Ti I	3170,925	8	1	Na II	5889,953	9000R	1000R
Ni I	3170,715	4	—	Ti	5888,675	15	—
Mo	3170,347	1000R	95R	Mo	5888,326	150	100
Fe II	3170,346	10	50	Fe	5883,848	15	10
Ta	3170,289	250	35	Fe I	3305,971	400	300
W	3170,201	15	9	Na I	3302,988	300R	150R
Ca I	3169,854	10	2	Zn I	3302,941	700R	300R
Мышььяк				Cr	3302,876	30	2
Nb	2456,996	1	200	Zn I	3302,588	800	300
Fe II	2456,819	—	20	Bi	3302,55	150	—
Zr I	2456,54	3	—	B	3302,51	—	10
				Na I	3302,323	600R	300R
				Cr	3302,19	50	1
				Pd	3302,128	1000	200

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Ti II	3302,096	8	20	W	3493,195	6	3
Pt II	3301,861	300	250	V II	3493,167	15	100
Sr I	3301,734	100	10	Ce	3493,110	12	1
Os I	3301,559	500	50	Mn	3492,960	10	—
Ca	3301,52	4	6	Ni I	3492,956	1000R	100
Неодим				Mo	3492,825	3	4
Mo	4304,551	4	5	Ti II	3492,5	—	35
Cl	4304,278	15	2	Ce	3492,249	12	—
Si	4304,15	—	2	Zr	3492,0	30	—
Mo	4304,020	12	10	Co I	3491,987	10	—
C	4304,0	—	(10)	Co I	3491,321	200R	8
Ti	4303,961	8	—	Fe I	3490,575	400	300
Er	4303,813	12	—	Co II	3415,783	100	20
Pr	4303,594	100	—	Cu	3415,78	10	3
Nd II	4303,573	100	40	Mo	3415,633	10	5
W	4303,533	4	—	Cl	3415,614	10	—
V	4303,527	15	7	Cr	3415,57	8	—
Co I	4303,236	15	2	W	3415,55	7	6
Fe II	4303,168	12	15	Fe I	3415,534	60	20
Ti II	4302,979	10	—	Co	3414,530	20	—
Ta	4302,978	125	40	Ca	3414,38	2	3
Zr I	4302,886	100	1	Ni I	3414,765	1000R	50
Ca I	4302,527	50	25	Co I	3414,736	200	—
Fe I	4302,192	50	10	Zr II	3414,661	20	15
Fe	4013,824	200	—	Ca	3414,60	—	2
Mg II	4013,80	2	—	Ag I	3414,55	4	—
Fe I	4013,795	80	40	Ce	3414,313	8	—
Ti I	4013,584	70	7	Cr	3414,305	8	—
Cr	4012,469	70	60	V I	3414,96	20	40
Ti II	4012,391	35	50	Ni I	3413,934	300	10
Ce	4012,388	60	20	Ni I	3413,478	500	15
Zr I	4012,252	20	—	Fe I	3413,135	400	300
Nd	4012,250	80	—	Ниобий			
Co I	4012,160	2	—	Mo	4081,438	50	50
Ce	4012,139	4	—	Zr II	4081,215	150	7
Mo	4011,966	25	25	Fe	4080,887	5	1
Mn	4011,905	12	10	Ru	4080,600	125	300
Cl	4011,560	15	3	Cu I	4080,553	30	—
Ti I	4011,534	4	—	Fe I	4080,221	60	10
Fe I	4011,412	5	1	Cr	4080,221	15	1
V I	4011,309	9	2	Fe	4079,845	80	40
Никель				W	4079,785	4	3
Fe II	3493,474	40	80	Nb I	4079,729	500	200
Mo	3493,337	6	10				
Ti I	3493,280	15	1				

Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Ti	4079,721	40	7	О с м и й			
Ce	4079,667	15	—	Pt I	3059,642	25	5
Mn	4079,422	50	40	Fe I	3059,086	600R	400
Re	4079,369	20	—	Re I	3058,786	50	—
Mo	4079,342	4	4	Os I	3058,66	500R	500
Ce	4079,277	6	—	Mo	3058,587	20	—
W	4079,267	6	3	Ce	3058,551	12	—
Mn	4079,241	50	40	Fe	3058,493	3	3
Ti I	4078,474	125	50	Cr II	3058,345	—	30
Sr II	4077,714	400R	500	Ti II	3058,090	12	70
О л о в о				Ni I	3057,638	400R	125
V I	2864,359	40	25	V II	2910,019	35	150
Fe I	2863,864	125	100	Ti II	2909,925	7	15
Mo	2863,811	30	100	Fe	2909,86	4	1
V	2863,79	4	12	Ru	2909,740	—	150
Bi I	2863,754	80	18	W	2909,628	4	3
Ni II	2863,700	—	250	Ce	2909,614	5	—
Fe I	2863,435	100	80	Fe	2909,503	70	35
Ce	2863,341	12	—	W	2909,423	8	8
Fe	2863,33	5	—	Mo II	2909,416	25	40
Sn I	2863,327	300R	300R	Os I	2909,061	500R	400
Mn	2863,260	3	—	Cr I	2909,052	60	12
Fe	2863,08	3	2	Ta	2908,940	150	10
V	2863,049	20	7	Mn	2908,879	10	—
W	2863,006	9	8	Fe	2908,859	80	40
Rh	2862,935	150	60	V II	2908,817	70R	400R
Mo	2862,839	10	—	П ал л а д и й			
Ce II	2862,785	15	—	Fe I	3422,660	100	50
Co I	2862,606	50	—	Fe	3422,493	40	10
Cr II	2862,571	80	300	Ni I	3422,332	10	5
Fe I	2862,498	100	50	Mo	3422,309	10	10
Fe I	2840,432	125	20	Cr	3421,72	12	—
W	2840,220	9	4	Co I	3421,626	20	2
Ir I	2840,219	15	10	Ni I	3421,342	30	8
Ce	2840,156	3	—	Mo	3421,250	6	6
V	2840,106	2	25	Pd I	3421,24	2000R	1000R
Al	2840,05	—	(15)	Cr II	3421,212	50	200
Cr	2840,021	25	(25)	Nb	3421,162	10	50
Mn	2840,001	20	—	W	3421,134	3	20
Sn I	2839,989	300R	300	Ce	3421,071	6	—
Ti II	2839,80	—	100	Ca	3420,82	—	2
Mo	2839,585	25	1	Mn	3420,795	8	—
Na II	2834,555	2	(20)	Co I	3420,792	80	2
Fe II	2839,529	4	25				
V I	2839,437	12	7				
Fe I	2838,120	150	150				

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Ni I	3420,741	30	3	Ag II	2660,456	30	150
Ce II	3420,176	35	2	Fe I	2660,402	40	15
Cu I	3420,166	15	3	Ca I	2660,40	50	(5)
V I	3405,160	30	15	Al I	2660,393	150	60
Co I	3405,120	2000R	150	V	2659,606	9	40
Ti I	3405,094	20	2	C	2659,6	20	—
Ag	3405,03	3	2	Pt I	2659,454	2000R	500R
V I	3404,960	8	1	Fe	2659,24	8	2
Ce	3404,910	18	2	Rh	2659,11	—	100
Mo	3404,864	6	4	V	2658,975	10	40
Zr	3404,832	40	35	Fe	2658,93	10	2
W	3404,803	8	6	Pd II	2658,722	20	300
Fe I	3404,754	2	—				
Re I	3404,724	100	—				
Pd I	3404,580	2000R	1000R				
Ce	3404,428	12	—				
Fe I	3404,359	100	50				
Mo	3404,342	20	25				
W	3404,224	8	7				
Cd I	3403,653	800	500				
	Платина						
V I	3066,375	400R	125R	Fe I	4224,176	200	80
Pd I	3066,103	150	2	Ce II	4223,884	20	1
Mn	3066,019	75	—	Cr I	4223,470	15	—
Fe II	3065,315	—	60	Nd	4223,208	15	3
Pd	3065,306	10	100	Ir	4223,159	15	2
Nb	3065,264	10	200	Ce	4223,153	3	—
Se II	3065,106	12	25	Sm	4223,056	3	2
Cr	3065,067	20	50	Gd	4222,98	10	—
Mo	3065,042	30	10	Pr II	4222,98	125	40
W	3064,937	10	7	Mo	4222,961	15	10
Pt I	3064,712	2000R	300R	Na I	4222,8	3	—
Zr II	3064,634	5	3	V	4222,739	6	—
Ni I	3064,623	200	50	Cr I	4222,732	100	15
Mo	3064,555	15	—	Ce	4222,599	80	18
Nb	3064,533	5	200	Mo	4222,411	20	15
Co	3064,370	100	—	Fe I	4222,221	200	200
Al	3064,304	20	20	P	4222,15	300	(150)
Mo	3064,279	80	10	Ti I	4180,863	100	20
Fe	3064,217	4	4	Tb	4180,40	20	1
Ce	3064,024	15	—	Sm	4180,385	10	2
Fe	3063,933	40	30	Cr	4179,959	25	1
Mg II	2660,755	40	6	Zr II	4179,809	15	8
				Nb	4179,755	10	20
				Th	4179,718	8	8
				Nd	4179,585	10	10
				Hf	4179,53	5	8
				Dy	4179,46	3	—
				U	4179,432	10	1
				Pr	4179,432	200	40
				V	4179,419	20	10
				Er	4179,401	5	—

Прозеродим

Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Eu	4179,40	2	1				
Ba	4179,372	6	1				
Ce	4179,289	10	1				
Cr	4179,257	100	40				
U	4179,001	15	12				
Tb	4178,97	50	2				
Fe II	4178,868	10	10				
Pr	4178,641	18	10				
Nd	4178,639	10	6				
	Рений						
Fe I	4891,498	70	15				
Fe I	4890,769	100	15				
Nb	4890,753	25	8				
W	4890,288	15	—				
Ca	4889,96	—	2				
Cu II	4889,690	—	10				
Ce	4889,587	20	—				
Nb	4889,557	3	2				
Mo	4889,216	25	5				
Gd	4889,203	60	—				
Re I	4889,17	2000	—				
Fe I	4889,009	2	150				
Cr I	4888,530	100	—				
W	4888,389	20	—				
Ag	4888,28	9	20				
Mo	4888,158	20	10				
Cr	4888,013	125	30				
Ti I	4885,085	150	25				
Rh	3462,040	1000	150				
Ni I	3461,652	800	50				
Ti II	3461,500	80	125				
Ce	3461,344	15	—				
Co I	3461,176	100	3				
Zr I	3461,092	20	1				
Ce	3460,999	12	—				
W	3460,784	3	3				
Mo	3460,784	25	25				
Pd I	3460,774	300	600				
Co I	3460,719	18	—				
Re I	3460,47	1000	—				
Cr I	3460,430	40	30				
Mn II	3460,328	60	500				
Zr II	3459,933	20	2				
Fe I	3459,918	80	50				
Cu I	3459,428	25	2				
	Родий						
				Ru I	3436,737	300	150
				Cr I	3436,187	50	50
				Fe II	3436,112	5	15
				Ni	3435,489	3	—
				Mo	3435,451	6	—
				Ti	3435,432	10	1
				W	3435,243	6	5
				Ce	3435,207	20	—
				Rh I	3434,893	1000R	200R
				Mo	3434,790	50	12
				Ag I	3434,646	2	—
				Cr I	3434,112	30	25
				V	3434,026	1	20
				Fe	3434,025	2	—
				Mn	3433,565	15	—
				Ni I	3433,558	800R	50
				Pd I	3433,449	1000	500
				Co I	3433,040	1000R	150
				V I	3397,843	30	20
				Mo	3397,688	20	20
				Fe I	3397,642	10	2
				W	3397,465	4	4
				Bi I	3397,213	100	50
				Ce	3397,083	12	—
				Fe I	3396,978	125	25
				Rh I	3396,85	1000	500
				Mo	3396,825	4	3
				Ru I	3396,825	20	—
				Pd I	3396,780	10	—
				Ce	3396,724	15	—
				Zr II	3396,658	8	5
				Eu	3396,58	100	10
				V I	3396,515	15	12
				Cu I	3396,324	30	3
				Co I	3395,375	400	50
					Ртуть		
				Cr I	4359,631	200	150
				Ni I	4359,585	100	10
				Ba	4359,554	15	3
				Ce	4359,068	15	2
				Zr	4358,742	10	—
				Y II	4358,726	60	50
				Re I	4358,688	80	—
				Mo	4358,551	20	10

Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность	
		дуга	искра			дуга	искра
Fe I	4358,505	70	20	Na I	4215,4	3	—
Hg I	4358,35	3000	500	W	4215,382	12	5
Ce	4357,907	12	1	Nb	4214,733	40	—
Mo	4357,867	6	2	Fe	4213,650	100	60
Cr	4357,525	12	4	Fe I	4203,987	200	120
V I	4357,452	7	6	Cr	4203,590	100	20
Mn	4356,626	20	5	Ti	4203,464	50	10
Ca I	4355,096	50	—	Ca	4203,22	2	—
Rh	2537,039	15	100	V II	4202,34	6	15
V	2536,926	10	—	P	4202,24	—	(30)
Mo	2536,849	25	4	Fe I	4202,031	400	300
Fe II	2536,817	10	4	Rb I	4201,851	2000R	500
Bi	2536,56	5	2	Mn	4201,757	40	20
Hg I	2536,519	2000R	1000R	Ni I	4201,723	30	—
Co I	2536,493	1	2	Zr I	4201,475	50	3
Pt I	2536,487	100	10	Fe I	4200,927	80	20
Ta	2536,227	100	—	Ti I	4200,744	35	8
Fe	2536,224	3	—	Fe I	4199,099	300	200
W	2535,988	4	12	Рутений			
Ni	2535,967	25	—	Fe	3500,567	50	20
Co I	2535,904	10	40	Sr I	3499,672	50	—
Ti II	2535,871	20	60	W	3499,677	9	9
P I	2535,65	100	(30)	Zr II	3999,576	10	9
Fe I	2535,604	1000	—	Ti I	3499,099	25	10
Рубидий				Mo	3499,071	—	20
Co	7809,24	20	—	Ru I	3498,071	500R	200
Sn	7808,22	10	—	Ce	3498,924	2	—
Mn I	7806,00	4	—	Fe	3498,758	1	—
Si	7801,30	3	—	Rh I	3498,730	500	60
Zr I	7800,74	2	—	Nb	3498,629	30	50
Sc	7800,44	40	—	Sb II	3498,456	—	300
Rb I	7800,227	9000R	—	V I	3498,200	12	1
Si	7800,0	4	—	Pt I	3498,17	1	2
Zn I	7799,365	10	—	Cu I	3498,013	20	5
Ni I	7797,62	80	—	Fe I	3497,843	200	200
Ru	7791,86	100	—	Zr II	3438,230	250	200
Fe I	4217,555	200	100	Re I	3437,720	100	—
P II	4216,56	—	(15)	Co I	3437,692	150	—
Cr I	4216,365	60	25	Ni I	3437,280	600R	40
Fe I	4216,186	200	100	Mo	3437,216	25	25
Rb I	4215,556	1000R	300	Fe	3437,051	80	15
Sr II	4215,524	300R	400	Ir	3437,015	20	15
Fe I	4215,425	60	15	Nb	3436,962	20R	50
				Ru	3436,737	300R	150
				Ce	3436,727	3	—

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Cu	3436,543	7	—	Свинец			
Ce	3436,304	15	—	Nb	4058,938	1000	400
Cr I	3436,187	50	50	Fe I	4058,760	40	10
Fe I	3436,112	5	15	Co I	4058,600	100	—
Rh	3434,893	1000R	200R	Fe	4058,229	80	25
Самарий				Co I	4058,190	100	—
Ca I	4425,441	100	20	Ti	4058,144	50	6
Cr	4425,129	15	1	Mn	4057,950	80	20
Ta	4424,965	10	3	In	4057,866	80	10
W	4424,906	8	2	V I	4057,825	10	2
Ru	4424,781	25	—	Pb I	4057,820	2000R	300R
Pr	4424,595	40	35	Zn II	4057,71	80	—
Er	4424,570	10	—	Mg I	4057,632	10	—
V I	4424,563	20	15	Ti I	4057,624	40	6
Ti I	4424,393	15	2	Mo	4057,584	10	4
Nd	4424,443	50	50	Fe	4057,346	20	3
Sm	4424,324	300	300	Co I	4057,199	100	—
Ce	4424,314	6	—	Fe I	2835,459	100	100
Cr I	4424,281	25	35	Ta	2833,636	300	40
Mo	4424,147	5	3	W	2833,628	15	12
Gd	4424,102	25	10	Fe	2833,40	10	8
Pr	4423,933	5	1	Ce	2833,309	50	—
V I	4423,914	7	6	Nb	2833,304	1	10
La I	4423,898	5	5	Fe II	2833,100	—	5
Ce	4423,678	25	3	Pb I	2833,069	500R	80R
Fe I	4422,570	300	125	W	2832,952	10	3
Fe I	4298,040	100	400	Fe	2832,436	300	200
Ca	4247,26	2	1	Серебро			
Gd	4247,179	100	4	Fe I	3383,980	200	100
Cr I	4297,050	100	15	Ti II	3383,761	70	300
Rh I	4296,770	40	20	Fe I	3383,698	100	70
Er	4296,752	10	—	Ce	3383,687	20	2
Sm	4296,750	100	50	Mo	3383,554	5	1
Zr II	4296,742	3	2	Sb	3383,137	40	50
Ce	4296,680	40	26	Ag I	3382,891	1000R	700R
Mo	4296,624	15	15	Ce	3382,888	8	—
Fe II	4296,585	2	2	Cr II	3382,683	35	200
Pr	4296,55	15	2	W	3382,606	10	12
Hf	4296,41	10	6	Fe	3382,409	50	10
Nd	4296,363	12	3	Ti	3382,312	30	7
Gd	4296,291	40	40	Au II	3382,00	6	8
V I	4296,107	30	25	Cu II	3381,421	20	7
Gd	4296,079	200	4				
La II	4296,048	200	200				
Ti I	4295,756	100	40				

Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсив- ность					
		дуга	искра			дуга	искра				
Sr II	3380,711	150	200	Стронций							
Ni I	3380,574	600 R	100								
Zn I	3382,333	500	300								
Ti II	3382,329	30	150								
Ba I	3281,50	25	—					Ca	4608,54	—	2
Ca	3281,48	1	4					Fe I	4607,642	50	5
Mo	3281,345	5	1					Mn	4607,625	30	—
Fe II	3281,300	15	100					Au I	4607,34	30	—
V	3281,115	3	50					Sr I	4607,331	1000 R	50R
Ce	3281,095	18	—					V	4607,226	4	3
Mo	3281,068	25	3					Nb	4606,766	50	50
Mn	3280,756	60	30					Ti	4606,723	4	—
Zr II	3280,748	3	2					Ni I	4606,231	100	—
Cu	3280,685	10	2					Mn	4605,363	150	15
Ag I	3280,683	2000 R	1000 R					Ni	4604,994	300	10
Co	3280,681	2	—					Ti I	4078,474	125	50
Mo	3280,671	3	—					Fe I	4078,358	80	40
Rh	3280,55	30	10					Hg I	4074,881	150	150
Ce II	3280,485	15	1					Cu	4077,716	5	—
Ti I	3280,391	5	5					Sr II	4077,714	400 R	500
Fb	3280,261	150	150	Mo	4077,682	8	10				
Pb II	3279,85	—	10	Cr	4077,677	30	10				
V	3279,845	20	8	Ce II	4077,470	18	4				
Cu I	3279,816	25	30	Co I	4077,406	100	2				
				Ti I	4077,153	18	2				
				Fe I	4076,637	80	50				
Скандий											
Fe I	4247,433	200	100	Сурьма							
P	4246,88	70	(150)								
Sc II	4246,829	80	500								
Ce	4246,711	30	4					Mo	2879,047	15	100
Nb	4246,295	8	10					Fe	2878,761	8	5
Ca	4246,095	2	5					Co I	2878,558	12	—
Fe	4246,090	80	30					Cr	2878,449	20	80
Mo	4246,022	30	30					Mo	2878,382	20	—
Fe I	3913,635	100	25					Cr II	2877,978	30	100
Ti I	3912,588	15	—					Sb I	2877,915	250	150
Ce	3912,436	50	5					Ca	2877,91	1	4
U I	3912,207	50	20					Cu II	2877,689	5	20
Fe	3912,05	5	5					V	2877,688	15	100
Cr	3911,999	40	—					Pt II	2877,520	40	200
Mo	3911,945	5	5					Ti II	2877,436	30	100
Sc I	3911,810	150	30					Fe I	2877,301	200	125
Fe	3911,699	1	—					Fe II	2598,369	700	1000
Mn	3911,419	15	15					Cl	2598,250	5	—
Ti I	3911,189	40	5					Mn	2598,174	12	—
Ba I	3909,917	50R	20R					W	2598,107	6	—

Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность		Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность	
		дуга	искра			дуга	искра
Sb I	2598,062	200	100	Тантал			
Ne	2598,041	2	10	Cr	3311,929	6	125
Fe II	2598,028	4	4	Mn	3311,905	75	—
W	2597,726	10	4	Ce	3311,497	15	1
Mo	2597,225	20	—	Ca	3311,46	—	6
Al II	2597,18	—	(50)	Fe	3311,453	1	1
U	2528,836	25	150R	W	3311,382	15	12
Mn	2528,702	12	2	Zr II	3311,339	8	3
Co II	2528,615	4	400	Nb	3311,338	5	10
Sb I	2528,535	300R	200	Cr I	3311,30	8	—
Si I	2528,516	400	500	Ta	3311,162	300	70
V	2528,468	50	150	W	3311,112	5	4
Таллий				Cu I	3311,00	3	—
Fe I	5353,389	60	2	Os	3310,912	200	30
Co I	5352,049	500	—	Ce	3310,877	10	—
Ti I	5351,084	50	60	Mo	3310,771	20	20
Ni	5350,742	150	50	Cr	3310,647	2	200
TII	5350,46	5000 R	2000 R	Fe	3310,489	50	40
W	5350,445	18	—	V	2715,686	50	300
Mn	5349,881	20	—	Fe I	2714,868	40	15
Ca I	5349,774	12	12	W	2714,815	4	3
Cr I	5348,319	150R	15	Ce	2714,723	5	—
Fe	3776,459	125	70	Ta	2714,674	200	8
VI	3776,157	50	2	Os	2714,642	50R	10
Ti II	3776,059	8	60	Co II	2714,418	12	200
Ca	3775,86	2	2	Fe II	2714,412	200	400
Bi	3775,745	2	—	Rh	2714,410	150	5
TII	3775,72	3000 R	1000	Zr	2714,258	7	7
UI	3775,719	30	2	U	2714,199	60	100
Mo	3775,647	15	20	In	2713,935	200R	125
Ni I	3775,572	500	40	Теллур			
Fe I	3774,827	100	40	Cr	2386,19	20	—
Fe I	3521,264	300	200	W	2386,16	8	—
Co I	3520,081	100	—	Fe	2385,95	4	—
Cu I	3520,031	30	10	V	2385,816	—	100
V II	3520,025	5	50	Co	2385,816	9	—
Ni I	3519,766	500	30	Te I	2385,76	600	(300)
Zr I	3519,605	100	10	Cr I	2385,74	25	—
Cr	3519,45	6	—	Fe	2385,579	2	—
Ng	3519,334	2	3	W	2385,49	3	9
TII	3519,24	2000 R	1000 R	Mn	2385,28	2	4
P II	3519,22	—	(15)	N	2385,01	10	2
Bi	3519,18	10	—	Mn	2384,05	40	3
VI	3519,167	10	—	Pt	2383,641	30	20
Ni I	3518,634	90	8	Sb	2383,63	75	20
Ca	3518,371	12	1				

Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность		Элемент	Длина волны, А	Интенсив- ность	
		дуга	искра			дуга	искра
Mo	2383,52	12	—	Титан			
Co II	2383,46	15	30	Fe I	4983,258	100	—
V	2383,436	2	4	Na I	4982,845	200	100
Cr I	2383,33	20	—	Fe I	4982,507	200	—
Te	2383,25	500	300	Y II	4982,142	8	50
Fe II	2383,241	8	12	Ce	4982,132	8	—
V	2383,001	8	80	Mo	4981,827	10	3
W	2382,986	15	3	Ti I	4981,733	300	125
Fe II	2380,039	40R	100R	Ni I	4980,161	500	1
Тербий				Co I	4979,132	60	—
Gd	4327,104	500R	100	Mo	4979,115	100	30
Fe	4327,098	100	50	Fe I	4978,606	80	—
Pz I	4327,065	80	4	Na I	4978,585	15	10
Ti I	4326,967	12	1	Ca I	3350,209	100	10
Ce	4326,826	15	—	Ti II	3349,406	100	400R
Ru	4326,825	20	—	Cr	3349,322	35	50
Fe I	4326,760	10	4	Cu I	3349,492	70	40
Mn	4326,756	80	30	Cr	3349,072	125	40
Mo	4326,743	50	50	Nb	3349,059	80	100
Ni	4326,545	2	2	Ti II	3349,035	125	800R
Tb	4326,48	150	4	Mo	3348,940	4	30
Sr I	4326,445	8	—	Ti II	3348,844	12	12
Eu	4326,44	8	—	Rb I	3348,72	100	—
Y	4326,40	20	—	Fe I	3347,927	150	100
Ti	4326,355	60	25	Торий			
Nb	4326,327	30	5	Cr I	4391,753	50	35
Nd	4325,766	100	30	V I	4391,675	8	6
Fe I	4325,765	1000	700	Ce	4391,661	40	15
Gd I	4325,690	500R	250	Mo	4391,535	15	15
Sm II	4279,666	100	100	U	4391,496	5	4
Ta	4279,056	30	10	Re	4391,33	60	—
Mo	4279,023	8	100	Th	4391,114	50	40
Ce II	4278,866	20	5	Ti II	4391,034	6	25
Ti I	4278,813	25	3	Ru	4391,027	20	—
Mn	4278,676	15	5	Gd	4390,955	100	100
Rh I	4278,598	25	10	Fe I	4390,954	100	35
Mo	4278,584	5	2	Tl	4390,91	30	—
Tb	4278,51	200	100	Sm II	4390,865	150	150
W	4278,410	10	3	Mg II	4390,585	10	—
Th	4278,323	8	2	Ru I	4390,435	150R	80
Ti I	4278,227	50	15	V I	4389,974	80R	60R
Si	4277,95	1	3	Fe I	2838,120	150	150
Cr	4277,792	25	—	Mo	2837,901	15	—

Элемент	Длина волны, А	Интенсивность		Элемент	Длина волны, А	Интенсивность	
		дуга	искра			дуга	искра
W	2553,162	12	15	Цезий			
Cr I	2553,062	20	1	Si	8949,33	15	—
V	2553,024	7	15	Cr I	8947,15	50	—
VI	2552,652	75	10	Fe I	8945,204	20	—
Tl I	2552,53	80R	1	Cs I	8943,50	2000R	—
Hg I	2536,519	2000R	1000R	Ba	8937,93	10	—
Ni	2535,967	25	—	Ca II	8542,089	1000	—
Co I	2535,964	10	40	Ba I	8521,96	2	—
Ti II	2535,871	20	50	Mn I	8521,57	10	—
PI	2535,65	100	(30)	Cs I	8521,10	5000R	—
Mn	2535,645	—	80	Ti I	8518,32	100	—
Fe I	2535,604	1000	—	Ba I	8514,28	40	—
Хром				Fe I	4556,125	150	35
Ti I	4290,937	70	30	Ti I	4555,489	125	60
Fe	4290,381	35	5	Cs I	4555,355	2000	100
Ti II	4290,227	35	60	Ba II	4554,042	1000	200
Zr I	4290,208	40	20	Fe II	4549,470	100	100
Mo	4290,184	30	25	Церий			
Ca	4290,12	—	5	Fe I	4187,044	250	200
Ce	4289,938	50	25	U	4186,977	10	4
Ti I	4289,919	15	2	Dy	4186,810	100	12
Cr I	4289,721	3000R	800R	Zr I	4186,777	3	—
Ce II	4289,454	25	4	Er	4186,71	8	2
Nb	4289,444	10	20	Zr II	4186,688	3	3
Mo	4289,415	20	15	Tb	4186,60	2	—
Ca II	4289,364	35	20	Ce II	4186,599	80	25
Ti I	4289,073	125	50	U	4186,477	6	5
Rh I	4288,706	400	100	Eu	4186,42	6	—
Ti I	4276,433	50	20	Pr	4186,395	12	3
Cu I	4275,131	80	30	Cr	4186,359	50	10
W	4274,938	10	5	Nd	4186,311	25	3
Cr I	4274,803	4000R	800R	Mo	4186,281	15	12
Zr I	4274,769	9	—	Tb	4186,24	10	1
Ti I	4274,584	100	50	Tl I	4186,123	100	40
Ca	4273,907	—	2	Tb	3561,751	200	200
Fe I	4263,87	10	2	Ti II	3561,575	10	20
Li I	4273,28	200R	100	Pr	3561,27	25	4
Mo	4254,955	25	25	Co I	3560,893	200	25
V II	4254,225	3	5	Fe	3560,887	2	—
Nb	4254,392	10	15	Os I	3560,855	150R	100
Cr I	4254,346	5000R	1000R	Ce	3560,798	300	2
W	4254,288	4	3	Nd	3560,729	30	20
Bi I	4254,152	10	10	Fe	3560,697	50	15
Zr I	4253,569	20	—	Ca	3560,603	—	2
Fe I	4250,790	400	250				

Элемент	Длина волны, А	Интенсивность		Элемент	Длина волны, А	Интенсивность	
		дуга	искра			дуга	искра
V II	3560,596	10	50	Ni I	3392,992	600R	—
I	3560,33	20	50	Ti I	3392,713	20	8
Dy	3560,149	40	20	Fe I	3392,657	300	200
Цинк				Nb	3392,338	20	30
Zn I	3345,934	150	50	Fa I	3392,313	125	80
Zn I	3345,572	500	100	Mo	3392,173	15	2
Cr	3345,37	18	1	Cu I	3392,016	7	—
Mn	3345,352	15	—	Fe	3392,014	20	6
K	3345,32	—	(30)	Zr II	3391,975	300	400
W	3345,089	9	8	W	3391,531	10	10
Zn I	3345,020	800	300	Cr II	3391,434	4	150
Ti I	3344,931	8	—	Ni I	3391,050	400	40
Zr II	3344,786	15	15	Эрбий			
Ce	3344,761	50	8	Ti I	4008,928	80	35
Mo	3344,746	50	40	W	4008,753	45	45
Ca I	3344,513	100	7	Pr	4008,714	150	50
Co I	3344,971	15	—	Ti	4008,062	50	7
Fe I	2138,589	8	—	Mo	4008,054	4	5
Ni	2138,58	10	15	Ir	4008,052	12	12
Zn I	2138,56	800R	500	Mn	4008,020	15	5
Cu I	2138,507	25	—	Eu	4007,98	6	—
VII	2138,16	8	50	Er	4007,967	35	7
Цирконий				Ho	4007,96	4	3
Ti I	3439,305	18	6	Co	4007,943	3	—
Mn II	3438,974	20	20	U	4007,934	8	3
W	3438,966	5	4	Se II	4007,90	—	(150)
Co I	3438,909	30	—	Pr	4007,78	8	3
Mo	3438,871	20	20	Dy	4007,77	12	2
W	3438,815	9	6	Zr	4007,601	25	1
Co I	3438,713	80	—	Fe I	4007,273	80	50
Fe	3438,306	10	3	Ti II	3500,340	15	35
Ce	3438,255	3	—	Cu I	3500,324	20	2
Zr II	3438,230	250	200	W	3500,280	10	10
W	3438,210	7	3	Tb	3500,27	50	—
Fe	3437,952	15	7	Ca	3500,26	—	3
Re I	3437,720	100	—	Sr I	3499,672	50	—
Ta	3437,373	7	300	Zr II	3499,576	10	9
Ni	3437,280	600R	40	Tb	3499,34	15	—
				Mo	3499,199	3	—
				Er	3499,104	18	15
				Ti	3499,099	25	10
				Pr	3499,088	40	3
				Ho	3499,08	10	10
				Ru I	3498,942	500R	200

VI. Список аналитических линий, для которых даны мешающие линии

Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность		Эл-в	Чувстви- тельность, %
		дуга	искра		
Al II	3961,527	3000	2000	3,13*	0,001
Al I	3944,032	2000	1000	3,13	—
Al II	3092,713	1000	1000	4,0	0,001
Al II	3082,155	800	800	4,0	—
Ba I	5535,551	1000 R	200 R	2,2	—
Ba II	4934,086	400	400	7,7	0,003
Ba II	4554,042	1000 R	200 R	7,9	0,001
Ba	2335,269	60 R	100 R	12,0	0,03
Be I	3321,343	1000 R	30 R	6,4	0,001
Be II	3131,072	200	150	13,2	—
Be II	3130,416	200	200	13,2	0,001
Be I	2348,610	2000 R	50	5,3	0,0003
Bi	2497,733	500	400	4,9	0,001
Bi	2496,778	300	300	4,9	0,001
Vi	4379,238	200 R	200 R	3,1	0,01
Vi	3185,396	500 R	400 R	3,9	0,0005
Vi	3183,982	500 R	400 R	3,9	0,005
Bi I	4722,552	1000	100	4,0	—
Bi	3067,716	3000 R	2000	5,6	0,001
Bi	2897,975	500 R	500 R	5,6	0,01
Bi	2061,70	300 R	100 R	6,0	—
W I	4302,108	60	60	3,2	—
W I	4294,614	50	50	3,2	—
W I	4008,753	45	45	3,4	—
W	2944,395	30	20	—	0,01
Gd II	4251,736	300	—	—	—
Gd	3646,196	200	150	9,8	—
Ga I	4172,056	200 R	1000 R	3,1	0,001
Ga I	4032,982	1000 R	500 R	3,1	0,001
Ga I	2943,637	10	20	—	0,003
Hf II	2820,224	40	100	—	—
Hf	2641,406	40	125	—	0,01
Ge I	3039,064	1000	1000	4,9	0,001
Ge	2651,078	40	20	4,8	0,001
Ho	3891,02	200	40	3,2	—
Ho	2936,77	—	1000	7,4	—
Dy	4211,719	200	15	—	—
Dy	4000,454	400	300	—	—
Eu I	4594,02	500 R	200	—	—
Eu II	4205,046	200 R	50	—	—
Eu II	3907,110	1000 R	500 R	—	—
Fe I	3020,640	1000 R	600 R	4,1	0,001
Fe II	2599,396	1000	1000	12,6	0,001
Fe I	2483,270	500 R	50	5,0	0,001
Au I	2675,95	250 R	100	4,6	0,001
Au I	2427,95	400 R	100	5,1	0,001
In I	4511,323	5000 R	4000 R	3,0	0,001
In	3256,090	1500 R	600 Q	4,1	0,001
Ir I	3220,780	100	300	4,2	0,01
Ir I	2543,971	200	100	—	—

Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность		Эл-в	Чувстви- тельность, %
		дуга	искра		
Yb	3987,994	1000 R	500 R	3,1	0,001
Yb	3289,37	80	100	2,7	—
Y I	4674,848	500 R	1000 R	10,0	0,001
Y II	3242,280	60	100	10,6	0,003
Cd I	6438,4696	2000	1000	7,3	—
Cd I	3466,201	1000	500	7,4	—
Cd I	2288,018	1500 R	3000 R	5,4	0,001
K I	7664,907	1000 R	400	1,6	0,001
K I	4044,140	800	400	3,1	0,05
Ca I	4226,728	500 R	50 R	—	0,001
Ca II	3968,468	500 R	500 R	—	0,001
Ca II	3933,666	600 R	600 R	—	0,001
Ca II	3179,332	100	400	—	0,03
Co I	3453,505	3000 R	200	4,0	0,003
Co I	3405,120	2000 R	150	4,1	0,003
Si I	2881,578	500	400	5,1	0,001
Si I	2516,123	500	500	4,9	0,001
La II	3949,106	1000	800	—	0,01
La II	3337,488	800	300	—	0,01
Li I	6707,844	3000 R	200	1,9	0,001
Li I	6103,642	2000 R	300	3,9	0,005
Li I	4602,86	800	—	4,5	0,01
Li I	3232,61	1000 R	500	3,8	0,03
Lu I	4518,57	300	40	—	—
Lu	2911,39	100	300	—	—
Mg I	5183,618	500	300	5,1	0,001
Mg I	2852,129	300 R	100 R	4,3	0,0001
Mg II	2795,53	150	300	12,0	0,001
Mn I	4033,073	400 R	20	3,1	0,005
Mn I	4033,755	500 R	20	3,1	0,005
Mn	2794,817	1000 R	5	—	0,001
Mn II	2593,729	200 R	1000 R	12,2	0,005
Mn II	2576,104	300 R	2000 R	12,2	0,001
Cu I	3273,962	3000 R	1500 R	3,8	0,0005
Cu I	3247,540	5000 R	2000 R	3,8	0,0001
Mo I	3798,252	1000 R	1000 R	3,3	0,001
Mo	3170,347	1000 R	25 R	—	0,001
As I	2780,197	100 R	8	—	—
As I	2349,84	250 R	18	—	0,03
Na II	5889,953	9000 R	1000 R	2,1	0,0001
Na I	3302,233	600 R	300 R	3,7	0,01
Nd II	4303,573	100	40	9,0	—
Nd II	4012,250	80	—	—	—
Ni I	3492,956	1000	100	3,6	0,001
Ni I	3414,765	1000	50	3,6	0,001
Nb I	4079,729	500	200	3,1	—
Nb I	4058,938	100	400	3,2	—
Nb	2950,878	150	200	—	0,01
Sn I	2863,327	300 R	300 R	4,3	0,001
Sn I	2839,989	300 R	300 R	4,8	0,001

Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность		Эл-в	Чувстви- тельность, %
		дуга	искра		
Os I	3058,61	500 R	500	4,0	—
Os I	2909,061	500 R	400	4,2	—
Pd I	3421,24	2000 R	1000 R	4,6	—
Pd I	3404,580	2000 R	1000 R	4,5	—
Pt I	3064,712	2000 R	300 R	4,0	0,001
Pt I	2659,454	2000 R	500 R	4,6	0,001
Pr II	4222,98	125	40	—	—
Pr II	4179,422	200	40	—	—
Re I	4889,17	2000	—	2,5	—
Re I	3460,47	1000	—	3,6	0,01—0,001
Rh I	3434,893	1000 R	200 R	3,6	0,1—0,01
Rh I	3396,85	1000	500	3,6	—
Hg I	4358,35	3000	500	7,7	—
Hg I	2536,519	2000 R	1000 R	4,9	0,01—0,001
Rb I	7800,227	9000 R	—	1,6	—
Rb I	4215,556	1000 R	300	2,9	—
Rb I	4201,815	2000 R	500	4,9	0,001
Ru I	3498,942	500 R	200	3,5	0,1
Ru I	3436,737	300 R	150	3,8	0,1
Sm II	4424,324	300	300	8,9	—
Sm I	4296,75	100	50	—	—
Pb I	4057,820	2000 R	300 R	4,4	0,001
Pb I	2833,069	500 R	80 R	4,4	0,01—0,001
Ag I	3382,891	1000 R	700 R	3,7	0,001
Ag I	3280,683	2000 R	1000 R	3,8	0,0003
Sc II	4246,829	80	500	9,8	—
Sc I	3911,810	150	30	3,2	—
Sr I	4607,331	1000 R	50 R	2,7	0,003
Sr II	4077,714	400 R	500	8,7	0,001
Sb I	2877,915	250	150	5,4	0,01
Sb I	2598,062	200	100	6,0	0,01
Sb I	2528,535	300 R	200	6,1	—
Tl I	5350,46	5000 R	2000 R	3,3	0,003
Tl I	3775,72	3000 R	2000 R	3,3	0,003
Tl I	3519,24	2000 R	1000 R	4,5	—
Ta	3311,162	300	70	—	0,01
Ta	2714,674	200	8	—	0,05
Te I	2385,76	600	(300)	5,8	0,01
Te I	2383,25	500	(300)	5,8	0,01
Tb	4326,48	150	—	—	—
Tb	4278,51	200	100	—	—
Ti I	4981,733	300	125	—	—
Ti II	3349,035	125	800	—	0,003
Th	4391,114	50	40	—	—
Th	2837,299	15	10	—	0,1—0,01
Tu	3761,917	200	120	3,3	—
Tu	3761,333	250	150	3,3	—
Tu	3462,20	250	200	—	—
Cl I	2478,573	400	(400)	7,7	—
U	4241,669	40	50	—	—

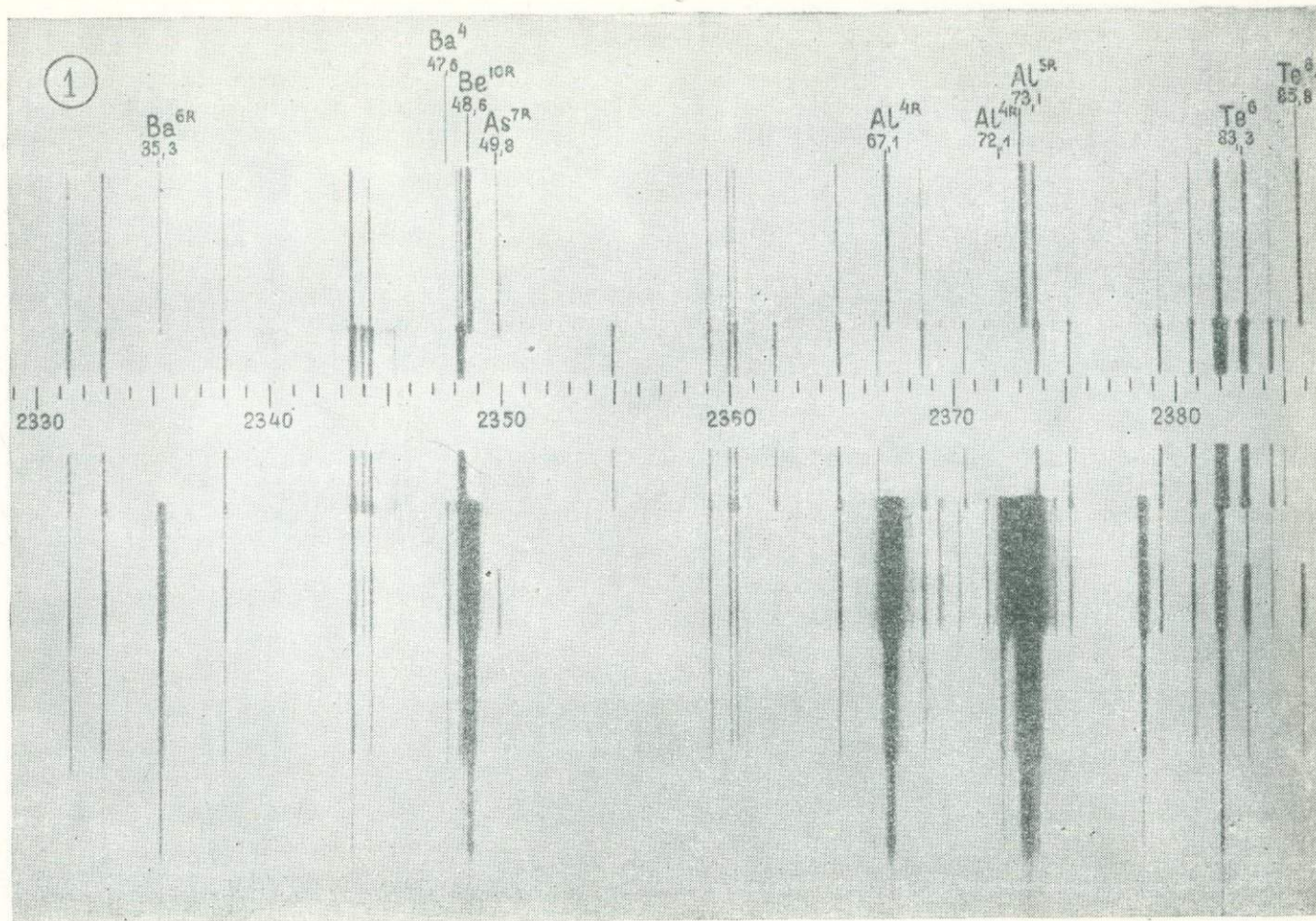
Элемент	Длина волны, Å	Интенсивность		Эл-в	Чувстви- тельность, %
		дуга	искра		
P I	2553,28	80	20)	7,1	0,1
P I	2535,65	100	(30)	7,2	0,1
Cr I	4289,721	3000 R	800 R	2,9	—
Cr I	4274,803	4000 R	800 R	2,9	—
Cr I	4254,346	5000 R	1000 R	2,9	0,001
Cs I	8943,50	2000 R	—	1,4	—
Cs I	8521,10	5000 R	—	1,4	—
Cs I	4555,355	2000 R	—	2,7	0,01—0,001
Ce	4186,599	80	25	—	—
Ce	3560,798	300	2	—	—
Zn I	3345,020	800	300	7,8	0,03
Zn I	2138,56	800 R	500	5,8	0,005
Zr II	3438,230	250	200	10,6	0,01
Zr	3391,975	300	400	10,8	0,005

VII. Аналитические и контрольные линии для области длин волн от 2330 до 3480 Å

Название элемента	Длина волны, Å	Чувстви- тельность, %	Название элемента	Длина волны, Å	Чувстви- тельность, %
Алюминий	3082,16 ¹	0,003—0,01		2946,98 ¹	0,01—0,005
	2652,49 ¹			3107,23	
	2372,08 ¹			3108,02	
Барий	2335,27 ¹	0,03	Галлий	2874,24	—
	2347,58 ¹			2943,64 ¹	
Бериллий	2348,61 ¹	—	Гафний	2944,17 ¹	0,003
	3130,42 ¹			2638,71 ¹	
	3131,07 ¹			3012,90 ¹	
Бор	2350,68	0,3	Германий	3039,06 ¹	—
	2496,78 ¹			2651,18 ¹	
	2497,73 ¹			2651,58 ¹	
Ванадий	3102,30 ¹	—	Железо	3020,64	0,001
	3185,40 ¹			2599,40	
	3110,71 ¹			3100-три-	
	3118,38 ¹			плет	
	2682,87			2990,39	
Висмут	2683,09	0,1	Золото	2675,95 ¹	0,001
	2671,67			2427,95 ¹	
	3067,72 ¹			3039,36 ¹	
	2897,98 ¹			3256,09 ¹	
	2938,30 ¹			3203,32	
Вольфрам	3076,66 ¹	1,0	Иттрий	3327,88 ¹	0,001—0,01
	2896,45 ¹			3261,06 ¹	
	2896,01 ¹			3467,66 ¹	
	—			—	
			Кадмий		0,01—0,03
					0,3

Название элемента	Длина волны, Å	Чувствительность, %	Название элемента	Длина волны, Å	Чувствительность, %
Кальций	3158,87 ¹	0,01	Олово	2839,99	—
	3179,33 ¹	—		3175,02 ¹	0,001
	3181,28 ¹	—		3034,12 ¹	—
Кобальт	3453,50 ¹	0,003	Платина	2913,54	—
	3405,12 ¹	0,003		2408,15 ¹	1,0
	3044,00 ¹	0,01		2659,45 ¹	0,001—0,003
Кремний	2587,22 ¹	0,3	Свинец	3064,71 ¹	—
	2881,58 ¹	0,001		2833,07 ¹	0,001
	2506,90 ¹	—		2802,00 ¹	0,003
Лантан	2528,52 ¹	0,01	Серебро	2663,17 ¹	0,01—0,03
	2568,64 ¹	1,0		2393,79 ¹	0,1—0,3
	3245,12 ¹	0,01—0,1		3220,54	1
Литий	3337,49 ¹	—	Стронций	3280,68 ¹	<0,001
	3232,61 ¹	0,01—0,1		3382,89 ¹	<0,001
	2741,31 ¹	0,1—1,0		3464,46 ¹	0,03
Марганец	2798,27 ¹	—	Сурьма	3329,99 ¹	1,0
	2801,06 ¹	0,001		2598,06 ¹	0,01—0,005
	2794,82 ¹	—		2877,92 ¹	—
Магний	2914,60 ¹	0,1	Таллий	2612,30 ¹	1,0
	2934,02	1,0		2767,87 ¹	0,003
	2852,13 ¹	0,001		2709,23 ¹	0,3
Медь	2802,70 ¹	—	Тантал	2714,67 ¹	0,1
	2782,97 ¹	0,01		2665,60	—
	2915,52 ¹	1,0		2385,76 ¹	до 0,01
Молибден	3247,54 ¹	<0,001	Титан	2383,25 ¹	—
	3273,96 ¹	<0,001		3241,99 ¹	0,001
	2824,37 ¹	0,1		3239,04 ¹	—
Натрий	2882,93 ¹	1,0	Углерод	3234,52 ¹	—
	3132,60 ¹	<0,001		2646,64 ¹	0,03
	3170,35 ¹	<0,001		2421,31	—
Никель	2816,15 ¹	0,03	Фосфор	2478,57 ¹	Не определялась
	2807,76	—		2554,93 ¹	0,3
	2655,03	0,1		2553,28 ¹	—
Нитри	2602,80	—	Хром	2843,25 ¹	0,01
	2349,84 ¹	0,03		2849,84 ¹	—
	2860,45 ¹	0,1		2663,42 ¹	0,1
Олово	3302,72 ¹	0,1	Церий	2905,49	3,0
	3302,99 ¹	0,1		3201,42 ¹	0,1
	2852,83	—		3345,02 ¹	0,1—0,05
Платина	3414,78 ¹	0,001	Цинк	3345,57 ¹	—
	3050,82 ¹	—		3282,33 ¹	—
	2943,91 ¹	0,03		2770,98 ¹	0,5
Серебро	2798,65	0,3	Цирконий	2712,49	—
	2927,81 ¹	—		3438,23 ¹	0,01
	2950,88 ¹	0,01		2571,39 ¹	0,1
Сурьма	3163,40 ¹	—		2589,65	1,0

¹ Указана в атласе, приложенном к книге.



2

Pb²
93.8

Ca³
98.6

C⁷
07.3

Sn⁴
08.2

Co⁷²
11.6

Co
14.5

Co
15.3

Sn^{6R}
21.7

Co^{3R}
24.8

Au^{9R}
27.9

Sn^{7R}
29.5

Si^{5R}
35.2

2390

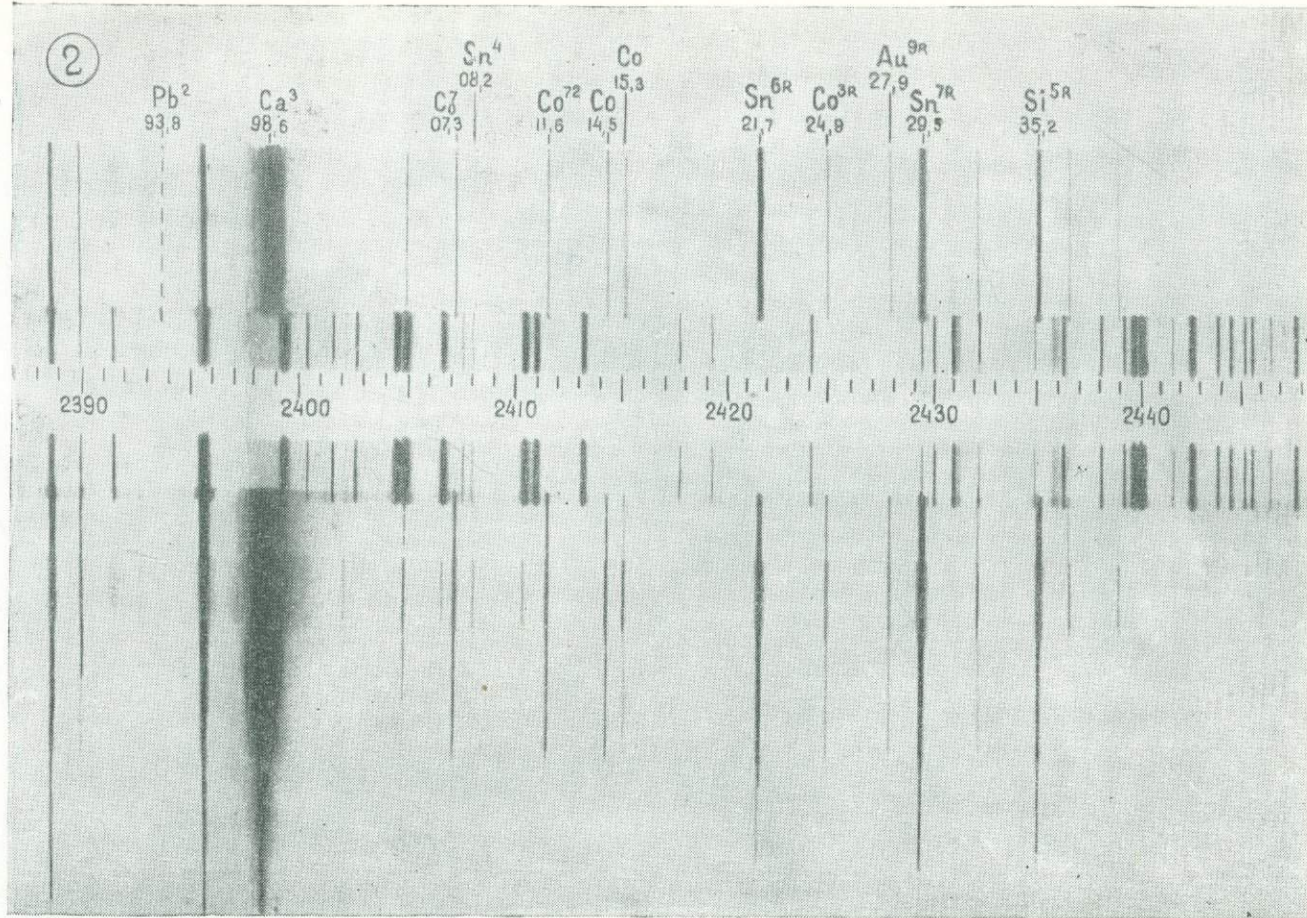
2400

2410

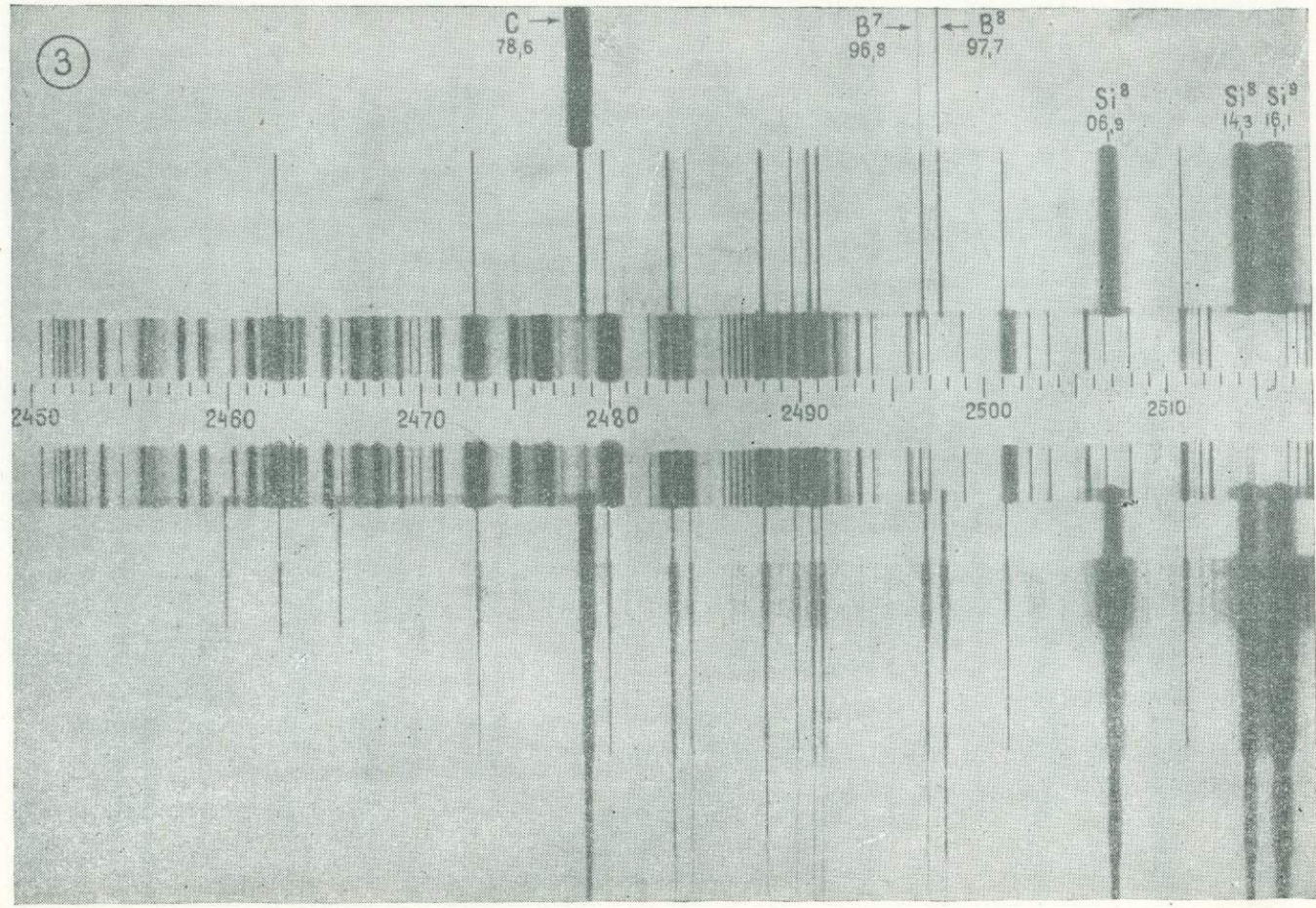
2420

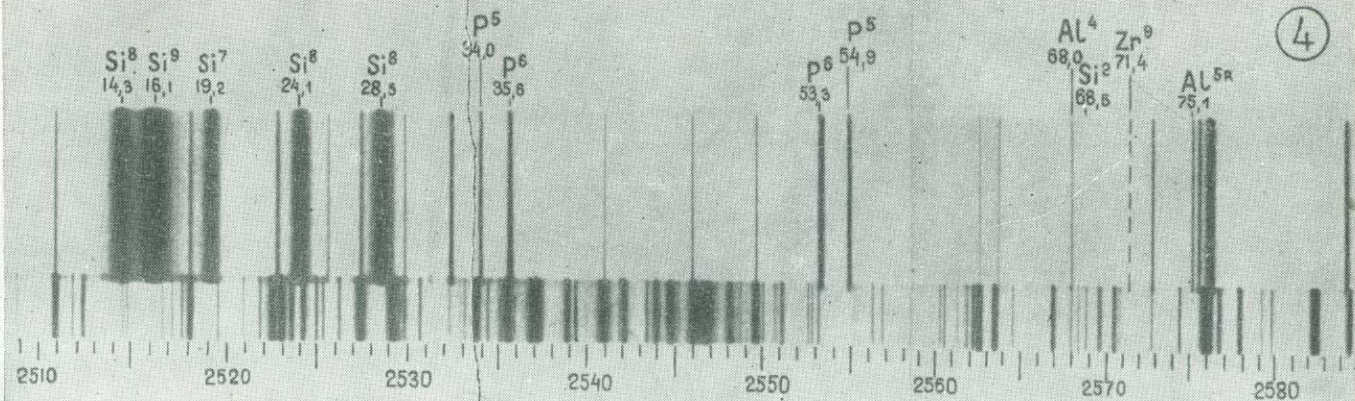
2430

2440

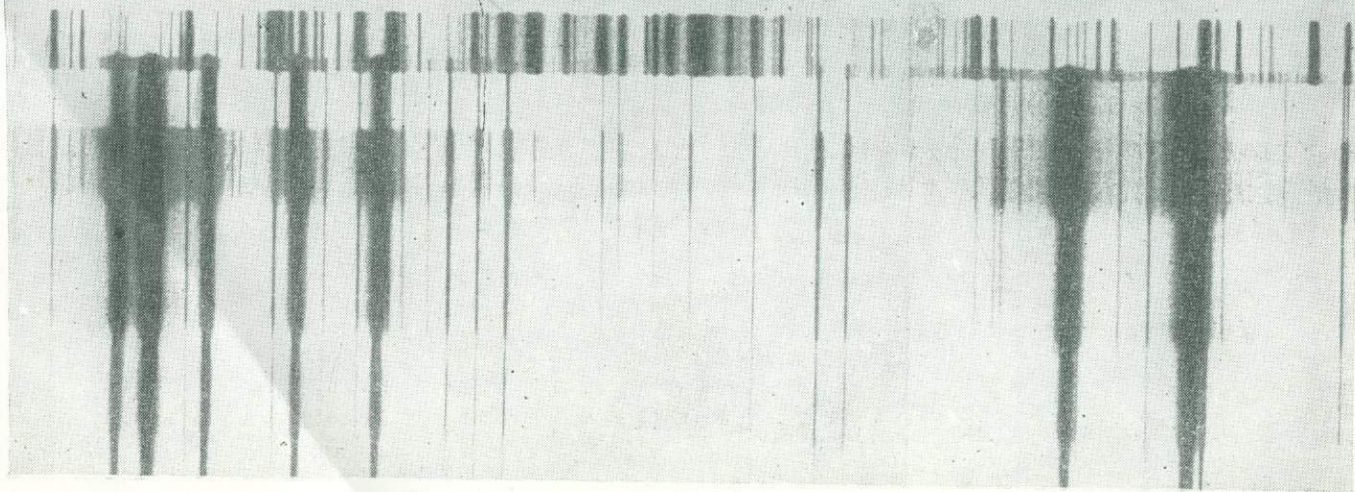


3





4



5

Co⁵
87,2

Sb⁷
98,1

Sb⁵
123

Fe
31,1

Ti⁵
41,1

Ti⁵
44,3

Ti⁵
46,6

Ge⁹
51,2

Ge
51,8

Al^{5R}
52,5

Pt^{5R}
58,5

Al
60,4

Pb⁵
63,2

Cr
63,4

2590

2600

2610

2620

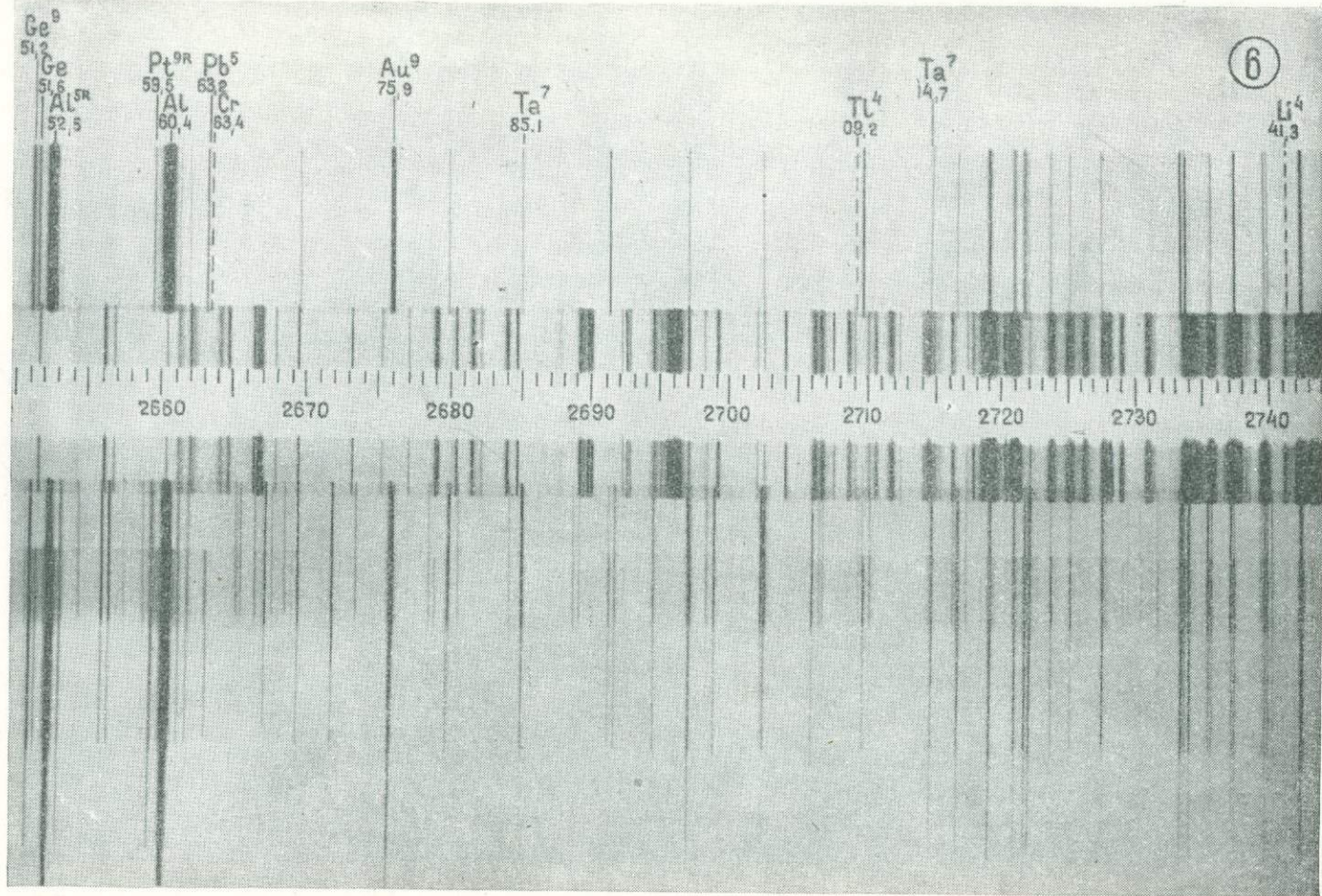
2630

2640

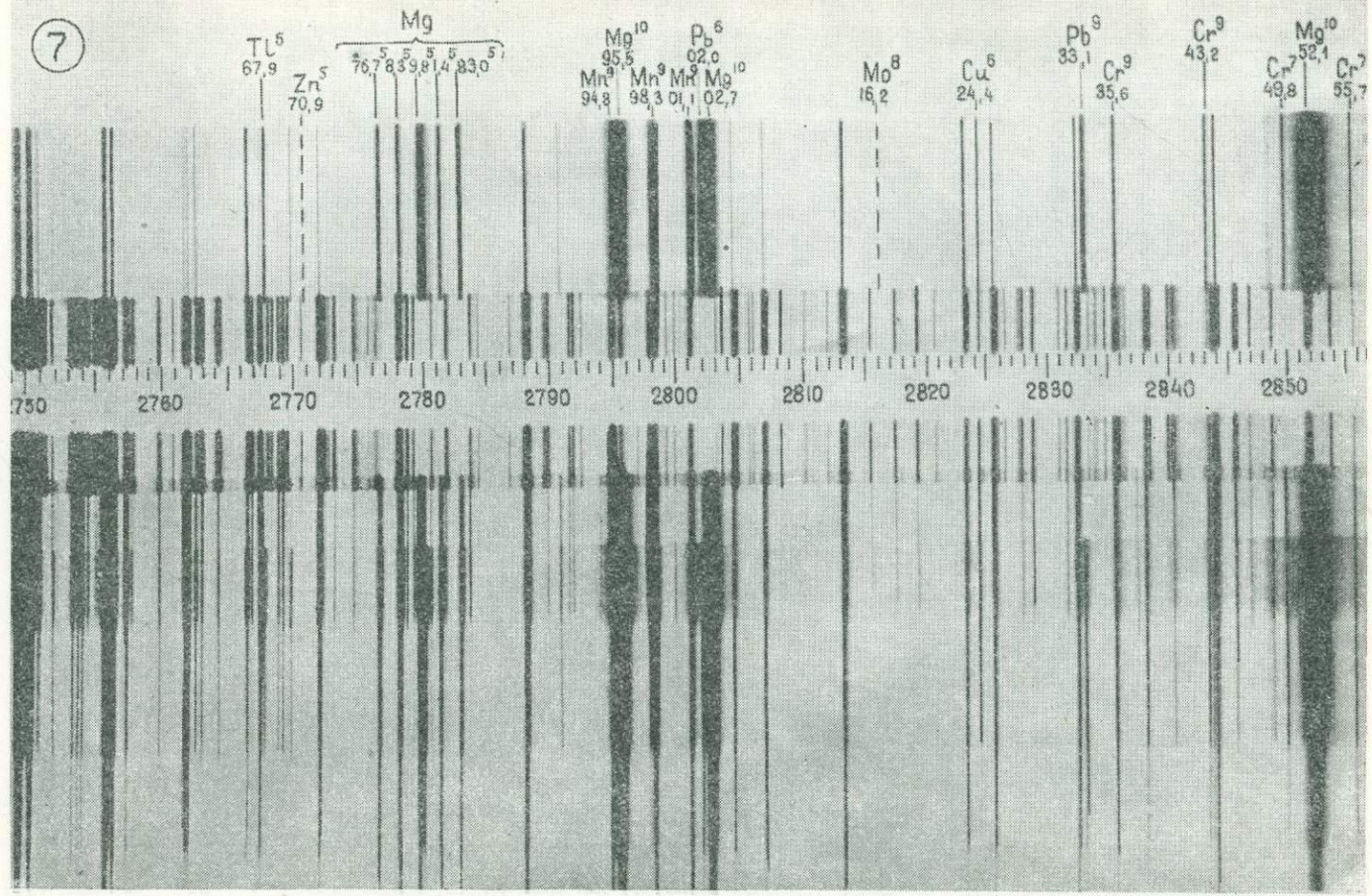
2650

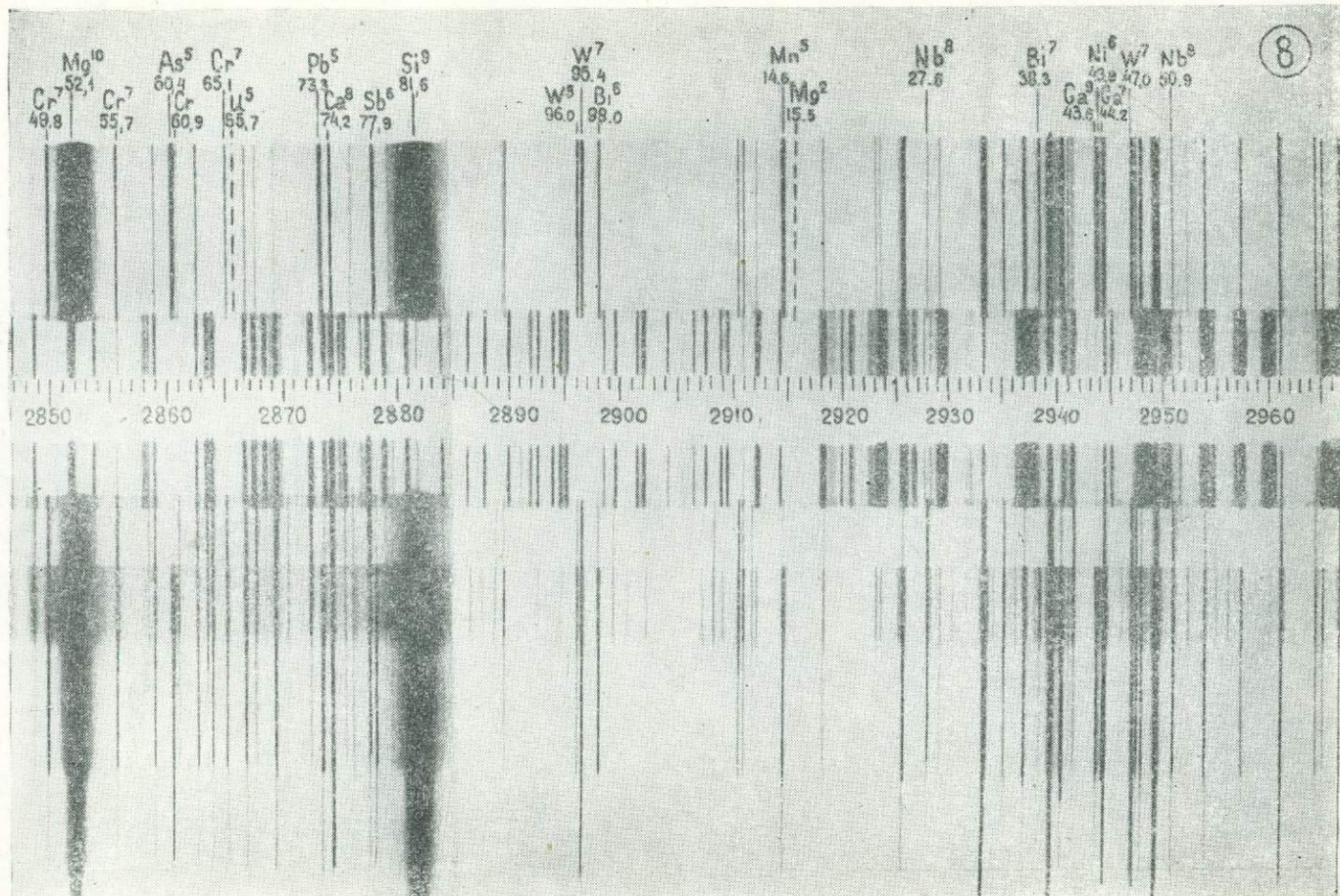
2660

0



7





9

Nb⁷
74.1

Fe
90.4

Hf⁷
125.9

Sn⁸
34.1

Ge⁸
39.7

In⁷
39.4

Co⁷
44.0

Ni⁸
50.8

Pt⁸
84.7

Bi⁹
87.7

Bi⁴
75.7

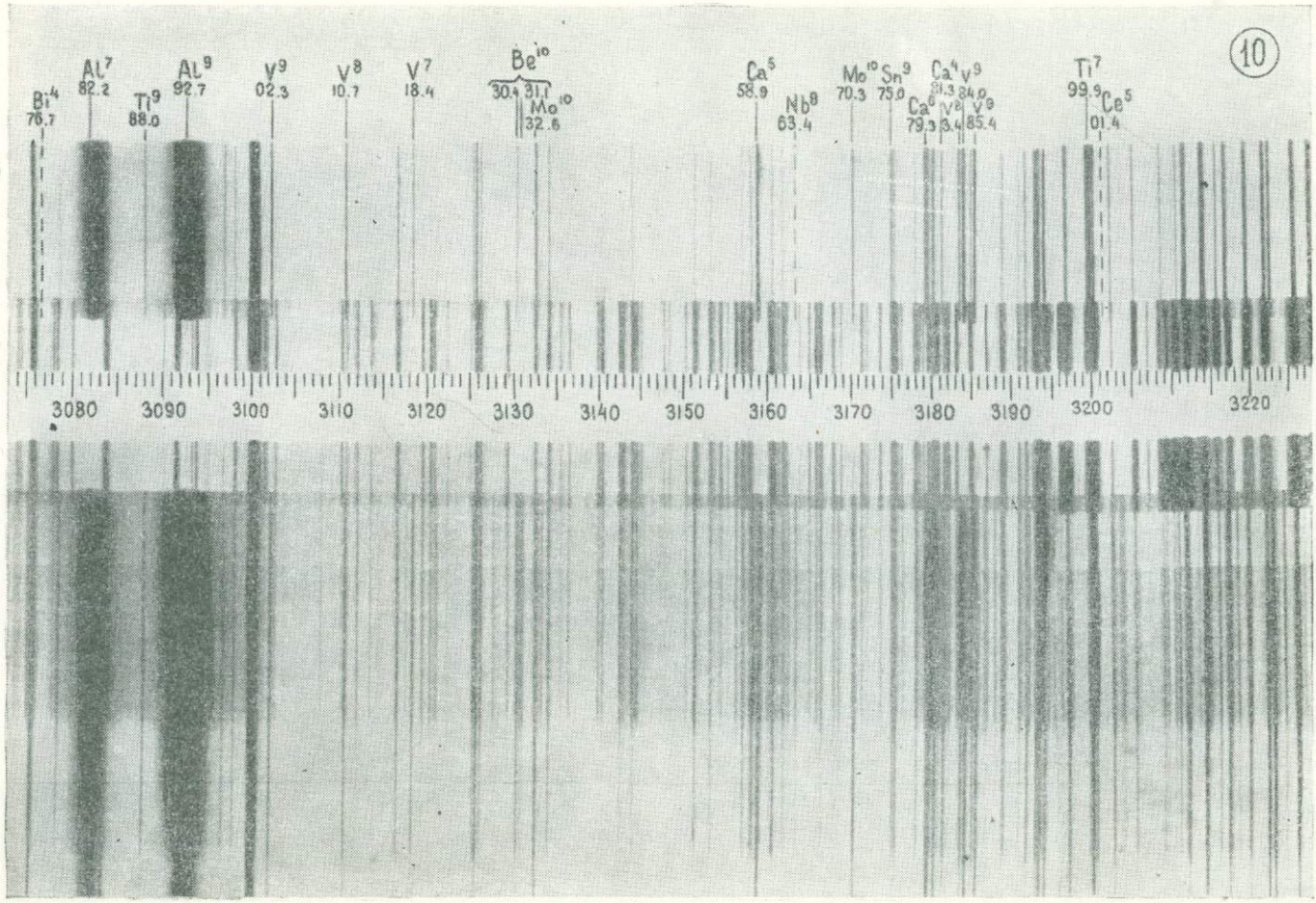
Al⁷
82.2

Ti⁹
88.0

Al⁸
92.7

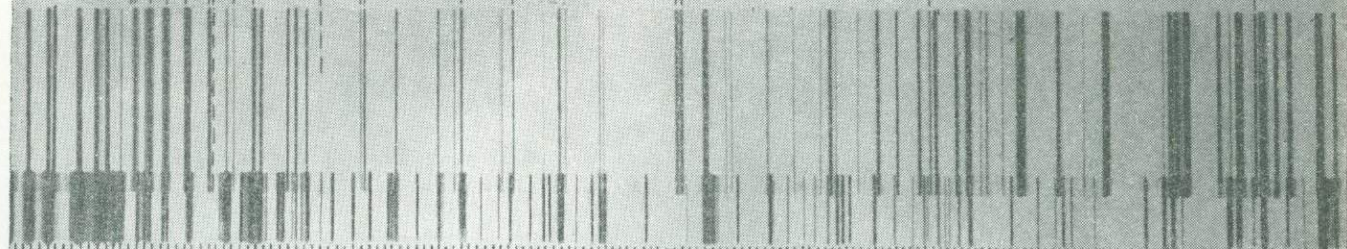
V⁹
92.5

2970 2980 2990 3000 3010 3020 3030 3040 3050 3060 3070 3080 3090 3100

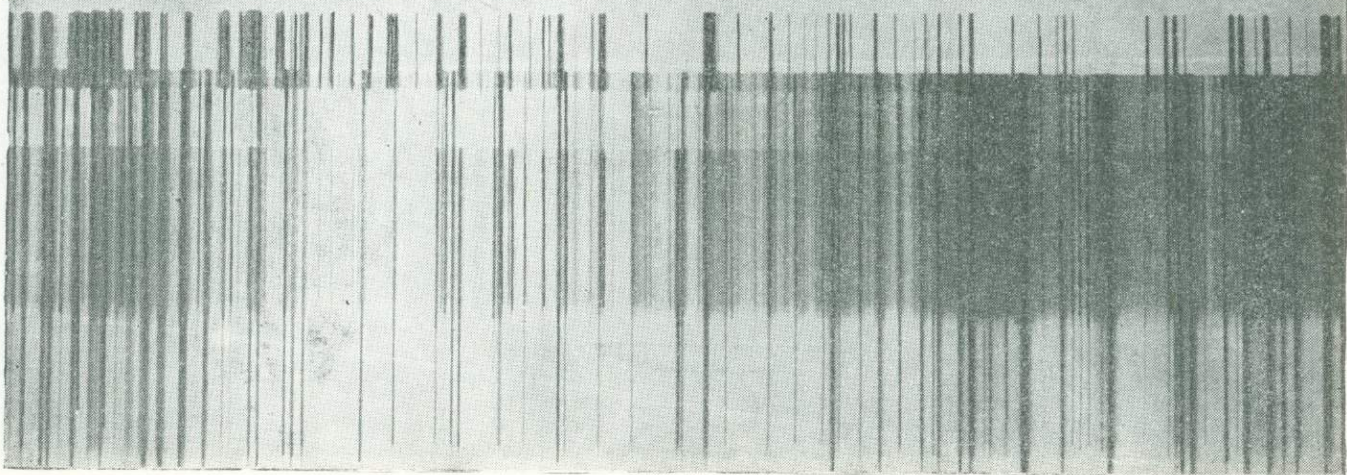


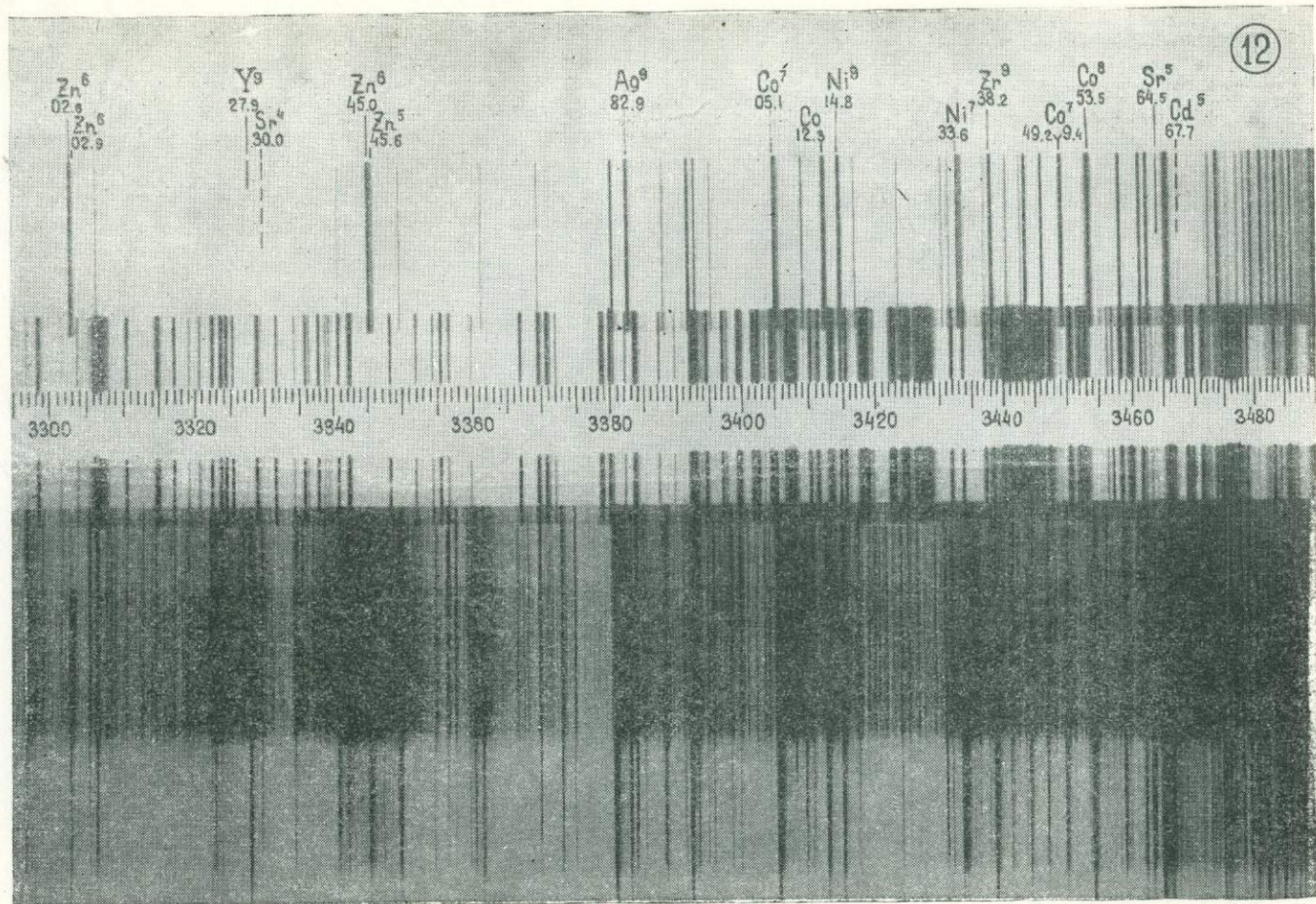
11

Li⁴ 32.6
Ti⁹ 35.6
La⁷ 45.1
Yb⁸ 42.3
Cu¹⁰ 47.5
In⁷ 56.1
Cd⁸ 51.1
Ti⁷ 61.6
Cu¹⁰ 74.0
Ag¹⁰ 80.7
Na⁴ 03.0
La⁷ 37.3
Ag⁹ 82.8



3220 3240 3260 3280 3300 3320 3340 3360 3380





X. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды Ряды	Группы элементов																
	I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII			0					
1 I	1 H ВОДОРОД 1,008	(H)														2 He ГЕЛИЙ 4,003	
2 II	3 Li ЛИТИЙ 6,940	4 Be БЕРИЛЛИЙ 9,013	5 B БОР 10,82	6 C УГЛЕРОД 12,010	7 N АЗОТ 14,008	8 O КИСЛОРОД 16,000	9 F ФТОР 19,00						10 Ne НЕОН 20,183				
3 III	11 Na НАТРИЙ 22,997	12 Mg МАГНИЙ 24,32	13 Al АЛЮМИНИЙ 26,97	14 Si КРЕМНИЙ 28,06	15 P ФОСФОР 30,975	16 S СЕРА 32,066	17 Cl ХЛОР 35,457						18 Ar АРГОН 39,944				
4 IV	19 K КАЛИЙ 39,096	20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,09	21 Sc СКАНДИЙ 44,95	22 Ti ТИТАН 47,90	23 V ВАНАДИЙ 50,95	24 Cr ХРОМ 52,01	25 Mn МАРГАНЕЦ 54,93	26 Fe ЖЕЛЕЗО 55,85	27 Co КОБАЛЬТ 58,94	28 Ni НИКЕЛЬ 58,69							
	29 Cu МЕДЬ 63,54	30 Zn ЦИНК 65,38	31 Ga ГАЛЛИЙ 69,72	32 Ge ГЕРМАНИЙ 72,60	33 As МЫШЬЯК 74,91	34 Se СЕЛЕН 78,96	35 Br БРОМ 79,916										
5 VI	37 Rb РУБИДИЙ 85,48	38 Sr СТРОНЦИЙ 87,63	39 Y ИТРИЙ 88,92	40 Zr ЦИРКОНИЙ 91,22	41 Nb НИОБИЙ 92,91	42 Mo МОЛИБДЕН 95,95	43 Tc ТЕХНЕЦИЙ (99)	44 Ru РУТЕНИЙ 101,7	45 Rh РОДИЙ 102,91	46 Pd ПАЛЛАДИЙ 106,7							
	47 Ag СЕРЕБРО 107,880	48 Cd КАДМИЙ 112,41	49 In ИНДИЙ 114,76	50 Sn ОЛОВО 118,70	51 Sb СУРЬМА 121,76	52 Te ТЕЛЛУР 127,61	53 J ИОД 126,92										
6 VIII	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,91	56 Ba БАРИЙ 137,36	57 La ЛАНТАН 138,92	58 Ce ЦЕЗИЙ 140,12	59 Pr ПРОМЕТИЙ 140,91	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТИЙ (145)	62 Sm САМАРИЙ 150,4	63 Eu ЕВРОПИЙ 152,0	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,93	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	68 Er ЭРБИЙ 167,2	69 Tm ТУЛИЙ 168,93	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 Lu ЛУТЕЦИЙ 174,96
	79 Au ЗОЛОТО 197,0	80 Hg РУТУТЬ 200,59	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,39	82 Pb СВИНЕЦ 207,2	83 Bi ВИСМУТ 209,00	84 Po ПОЛОНИЙ (209)	85 At АСТАТИН (210)										
7 IX	87 Fr ФРАНЦИЙ (223)	88 Ra РАДИЙ 226,05	89 Ac АКТИНИЙ (227)														

* ЛАНТАНОИДЫ 58-71 (РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)

58 Ce ЦЕРИЙ 140,12	59 Pr ПРМЕТИЙ 140,91	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТИЙ (145)	62 Sm САМАРИЙ 150,4	63 Eu ЕВРОПИЙ 152,0	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,93	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	68 Er ЭРБИЙ 167,2	69 Tm ТУЛИЙ 168,93	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 Lu ЛУТЕЦИЙ 174,96
-----------------------------	-------------------------------	------------------------------	-------------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	----------------------------	-----------------------------	--------------------------------	-------------------------------

** АКТИНОИДЫ

90 Th ТОРИЙ 232,04	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ (231)	92 U УРАН 238,07	93 Np НЕПТУНИЙ (237)	94 Pu ПУТОНИЙ (242)	95 Am АМЕРИЦИЙ (243)	96 Cm КУРИЙ (247)	97 Bk БЕРКЛИЙ (247)	98 Cf КАЛИФОРНИЙ (251)	Числа в скобках - масса чиста наиболее долго- живущих из известных изотопов				
-----------------------------	----------------------------------	---------------------------	-------------------------------	------------------------------	-------------------------------	----------------------------	------------------------------	---------------------------------	--	--	--	--	--

ЛИТЕРАТУРА

I. Руководства по спектральному анализу, таблицы спектральных линий, атласы

1. Белькович Я. П. Руководство по спектральному анализу металлов. Судпромгиз, 1950.
2. Гаррисон Д., Ларди Р., Луфбуров Д. Практическая спектроскопия. ИЛ, 1950.
3. Герлях В. и Герлях В. Химический эмиссионный анализ. ОНТИ, 1936.
4. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. Таблицы спектральных линий. ГИТТЛ, 1952.
5. Индиченко Л. Н. Расшифровка спектрограмм руд и минералов. Госгеолгиздат, 1951.
6. Калинин С. К., Алексеева А. И., Явнель А. А., Неймарк Л. Э. Атлас спектральных линий. ГИТТЛ, 1952. Атлас дугового и искрового спектров железа. Metallurgizdat, 1953.
7. Мандельштам С. Д. Введение в спектральный анализ. Гостехиздат, 1946.
8. Мандельштам С. Л., Райский С. М. Таблицы спектральных линий. ГОНТИ, 1938.
9. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. I, II. ГИТТЛ, 1951.
10. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолгиздат, 1948.
11. Свентицкий Н. С. Стилоскоп и его применение. ОГИЗ, 1948.
12. Смирнов В. Ф., Стриганов А. Р. и Хршановский С. А. Организация и оборудование типовых спектральных лабораторий. Изд-во АН СССР, 1952.
13. Соьер Р. Экспериментальная спектроскопия. ИЛ, 1953.
14. Филиппов А. Н. Спектральный анализ, ОНТИ, 1937.
15. Шайбе Г. Химический спектральный анализ. ОНТИ, 1938.
16. Ahrens L. H. Spektrochemical Analysis. INS, 1950.
17. Garrison G. Wavelength Tables of 100 000 Spektrum Lines. New-York, 1939.

II. Методика спектрального анализа. Аппаратура.

18. Альшиц М. И., Воронцов Е. И., Картошкина Р. И. и Римлянд С. С. Опыт работы с дуговым генератором ДГ-1. «Заводская лаборатория», № 9, 1951.
19. Айдаров Г. К. Приспособление для равномерного введения проб в источник света при спектральном анализе. «Заводская лаборатория», № 9, 1951.
20. Боровик С. А. Использование фона в качестве внутреннего стандарта при количественном спектральном анализе. ДАН, 36, № 6, 1942.
21. Боровик С. А. Некоторые новые приемы спектрального анализа минерального сырья. Изв. АН СССР, сер. физ., т. IX, № 6, 1945.

22. Боровик С. А. О применении некоторых молекулярных спектров для диагностики минералов. ДАН, 75, № 5, 1950.
23. Боровик С. А. Определение серы, селена и галлоидных элементов в рудах и минералах методом спектрального анализа. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XIV, № 5, 1950.
24. Боровик С. А. Применение спектрального анализа для количественного определения щелочей в горных породах. ДАН СССР, 89, № 2, 1953.
25. Боровик С. А. и Боровик-Романова Т. Ф. Некоторые приемы спектрального анализа в применении к геохимии. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XIV, № 5, 1950.
26. Боровик С. А. и Гудрис Н. М. Исследование последних линий рения в присутствии больших количеств молибдена. Сборн. к 60-летию акад. В. И. Вернадского, ч. 1, 1936.
27. Брицке М. Э. и Варшавская Л. Н. Спектральный анализ руд и продуктов производства на германий и молибден. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XII, № 4, 1948.
28. Бродский А. И. Химия изотопов. Изд. АН СССР, 1952.
29. Буянов Н. В. Спектральный анализ шлаков в дуге переменного тока. «Заводская лаборатория», № 5, 1948, Изв. АН СССР. Сер. физ., XII, № 4, 1948.
30. Варгина К. С. и Свентицкий Н. С. Определение элементов в песках. Журнал «Оптико-механическая промышленность», № 1, 1946.
31. Веселовский Б. К. Высокий вакуум как метод для обнаружения и концентрации редких элементов. «Заводская лаборатория», № 10, 1941.
32. Добринская А. А. и Гуревич И. М. Спектральное определение калия в растворах. «Заводская лаборатория», № 2, 1947.
33. Горюховский Ю. Н. и Бартењева О. Д. Атлас спектральных свойств современных фотографических материалов. Л., 1942.
34. Грингауз Л. И. и Лерман Г. М. Метод спектрального анализа в применении к определению кальция, натрия, калия и стронция в производстве редких элементов. «Заводская лаборатория», № 3, 1938.
35. Гусьяцкая Э. В. и Русанов А. К. Определение бериллия в растворах. Журнал аналитической химии, № 4, 1944. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XII, № 4, 1948.
36. Друцкая Л. В. и Резников И. Л. Спектрографическое определение окиси магния в известняках. «Заводская лаборатория», № 3, 1955.
37. Емельянова А. С. Определение СаF в электролитах глиноземокрылтовых ванн и SiO₂ в алюминатных растворах спектральным методом. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XIV, № 5, 1950.
38. Известия АН СССР, сер. физ., т. XIX, № 1, 2, 1955. (Материалы IX Всесоюзного совещания по спектроскопии).
39. Изотопы в геологии. Сборн. статей, ИЛ, 1954.
40. Калинин С. К. О чувствительности спектрального анализа. Вестник Казахского филиала АН СССР, № 4, 1946.
41. Кибисов Г. И. Спектрохимическое определение галлоидов и серы. Журнал аналитической химии, т. 5, № 1, 1950.
42. Кибисов Г. И. Низковольтная искра — универсальный источник света для эмиссионного спектрального анализа. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XIV, № 5, 1950.
43. Кибисов Г. И., Князева С. В. и Тараканова М. Г. Определение хлора и брома в растворах на стилоскопе. «Заводская лаборатория», № 12, 1947.
44. Клер М. М. Методика приближенного количественного спектрального анализа. Изд. Ленинградского Дома техники (№ 72), 1952.
45. Клер М. М. и Резвова М. И. Количественный спектральный анализ основных компонентов боксита. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XII, № 4, 1948. «Заводская лаборатория», № 14, 1948.

46. Комисаренко В. С. Количественное спектральное определение лития и натрия в растворах щелочей. «Заводская лаборатория», № 9, 1952.
47. Корж П. Д. Спектральный анализ основных марганцевых шлаков. Изв. АН СССР, сер. физ., т. IX, № 6, 1954. «Заводская лаборатория», № 2, 1945.
48. Корж П. Д. Спектральный метод анализа железных руд. «Заводская лаборатория», № 10, 1950.
49. Корж П. Д. и Штутман М. Н. Стилоскопический метод определения натрия в шамоте и глинах. «Заводская лаборатория», № 4, 1947.
50. Левинтов И. И. Спектральный анализ металлоидов в горячей дуге. Журнал технической физики, т. XVII, вып. 7, 1947.
51. Ломакин Б. А. Количественный спектральный анализ висмута в меди. Труды Всесоюзного Научно-исследовательского института метрологии и стандартизации, вып. 2 (18), 1932.
52. Ломоносова Л. С. Спектральный метод определения титана и ниобия в порошке металлургического тантала. Изв. АН СССР, сер. физ. т. XIV, № 5, 1950.
53. Мандельштам С. Л. Попытка теоретического обоснования выражения $I = ac^l$. Изв. АН СССР, сер. физ., т. IV, № 1, 1940.
54. Надеждина А. А. Спектральный анализ железных руд на Белоречском металлургическом комбинате. «Заводская лаборатория», № 6, 1952.
55. Налимов В. В. и Ионов А. Спектральный анализ подлин основной марганцевой печи. «Заводская лаборатория», № 6, 1952.
56. Недлер В. В. Определение молекулярного состава спектральным путем. «Заводская лаборатория», № 7, 1938.
57. Недлер В. В. Анализ золота и сопутствующих редких элементов. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 5, № 2—3, 1941.
58. Новохоцкий И. П. и Калинин С. К. Спектральный анализ вод. ДАН СССР, 22, 323, 1939. ДАН СССР, 26, 663, 1940.
59. Овчинникова Л. П. Количественное спектроскопическое определение кобальта и никеля с использованием фона спектрограммы. Журнал аналитической химии, т. II, вып. 6, 1947.
60. Песочинская Э. М. Экспрессный спектральный метод определения натрия в алюмосиликатах. «Заводская лаборатория», № 11, 1952.
61. Прокофьев В. К. Визуальный метод фотографического фотометрирования. Журнал технической физики, т. 13, вып. 7—8, 1943.
62. Прокофьев В. К. Спектральный анализ трудно возбудимых элементов. Изв. АН СССР, сер. физ., IX, № 6, 1945.
63. Прокофьев В. К. Кварцевый спектрограф ГОИ. «Заводская лаборатория», № 2, 1947.
64. Прокофьев В. К. Использование фона в спектре при количественном спектральном анализе. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XIV, № 5, 1950.
65. Прокофьев В. К., Свентицкий Н. С., Маганизер Е. Я. О возможности количественного спектрального анализа по оценке интенсивности одной спектральной линии. ДАН СССР, 34, № 8, 1942.
66. Прокопенко Н. М. ДАН СССР, 31, № 9, 1941.
67. Райский С. М. О практике оценки точности аналитических методов. «Заводская лаборатория», № 2, 1937.
68. Ратцбаум Е. А. Полевая спектрально-аналитическая лаборатория для обслуживания поисковых партий. «Разведка недр», № 1, 1939.
69. Ранкама К. Изотопы в геологии. ИЛ, 1956.
70. Русанов А. К. Спектроскопическое определение щелочных металлов в слюдах с помощью ацетиленовой горелки. «Минеральное сырье», № 4, 1933.
71. Русанов А. К. Визуальный спектроскопический метод количественного анализа растворов. «Заводская лаборатория», № 10, 1934.

72. Русанов А. К. Практика применения искрового разряда и ацетиленового пламени при анализе растворов и минералов. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 4, № 1, 1940.
73. Русанов А. К. О применении вольтовой дуги при непосредственном количественном исследовании состава минералов. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 4, № 1, 1940.
74. Русанов А. К. О зависимости результатов дугового количественного спектрального анализа от состава руд и минералов. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. II, Изд. АН СССР, 1943.
75. Русанов А. К. Процесс испарения элементов в угольной дуге и стабилизация температуры пламени дуги. Изв. АН СССР, т. XI, № 3, 1947.
76. Русанов А. К. и Алексеева В. М. Определение лития и натрия в растворах. «Заводская лаборатория», № 9, 1939.
77. Русанов А. К. и Алексеева В. М. Определение индия, таллия и галлия в цинковых обманках (введение порошков в пламя на бумажных полосках). «Заводская лаборатория», № 1, 1940.
78. Русанов А. К. и Алексеева В. М. Методы количественного спектрального анализа минералов и растворов. «Заводская лаборатория», № 2—3, 1945.
79. Русанов А. К. и Бодунков В. И. Определение германия в золах углей. «Заводская лаборатория», № 2, 1940.
80. Русанов А. К. и Васильев К. Н. Определение рубидия, цезия, калия и марганца. «Заводская лаборатория», № 8, 1939.
81. Русанов А. К. Горизонтальная дуга. Изв. АН СССР, т. 18, № 2, 1954.
82. Свентицкий Н. С. Зажигание дуги переменного тока и ее стабилизация. «Заводская лаборатория», № 12, 1938. Изв. АН СССР, сер. физ., т. IV, № 1, 1940.
83. Свентицкий Н. С. Дуга переменного тока как источник света для количественного спектрального анализа. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 5, № 2—3, 1941.
84. Свентицкий Н. С. Возбуждение трудно возбудимых элементов в дуге переменного тока. ДАН СССР, 37, № 7—8, 1942.
85. Свентицкий Н. С. Обзор современных источников света для спектрального анализа. Изв. АН СССР, сер. физ., IX, № 6, 1945.
86. Свентицкий Н. С. Спектральное определение некоторых металлоидов. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 11, № 3, 1947.
87. Свентицкий Н. С. Возбуждение спектров разрядом низкого напряжения. «Заводская лаборатория», № 11, 1952.
88. Свентицкий Н. С. и Борзов В. П. Некоторые приемы регулировки и контроля работы генератора активизированной дуги переменного тока для спектрального анализа. Информационно-технический листок Ленинградского Дома техники, № 98 (243), Ленинград, 1950.
89. Сергеев Е. А. Новый метод возбуждения спектров в дуге с положительным магнитным полем. «Заводская лаборатория», № 2, 1947.
90. Стриганов А. Р. Изотопный спектральный анализ. «Успехи физических наук», VIII, вып. 3, 1956.
91. Стриганов А. Р. «Заводская лаборатория», № 12, 1955.
92. Фишман И. С. О смешении градуировочных графиков при спектральном анализе. Изв. АН СССР, т. XIV, № 5, 1950.
93. Хейфиц А. Л. и Катченков С. М. Исследование платины на чистоту. Изв. АН СССР, т. XI, № 3, 1947.
94. Хршановский С. А. Аппаратура для спектрального анализа (ИСП-22, МФ-1, ИС-18, МИР-11). «Заводская лаборатория», № 6, 1946.
95. Хршановский С. А. О новых конструкциях спектральной аппаратуры (ИСП-51, ДСП-1, ИЗА-2). Изв. АН СССР, сер. физ., т. XII, № 4, 1948.
96. Хршановский С. А. Промышленные образцы генераторов (ИГ-2, ДГ-1) для спектрального анализа. «Заводская лаборатория», № 12, 1950. Инф.-Техн. листок Ленинградского Дома техники, № 98 (243), 1950.

97. Эфендиев Ф. М. Применение высоковольтной дуги в спектральном анализе растворов. Изв. АН СССР, т. IX, № 6, 1945.

98. Эфендиев Ф. М. Комбинированный спектроскопический анализ микроэлементов. Изв. АН СССР, т. XI, № 3, 1947.

99. Эфендиев Ф. М. Разработка количественного спектрального метода определения бора в нефтяных водах и породах. ДАН Азерб. ССР, № 8, 1950.

100. Эфендиев Ф. М., Мамедов Х. М. Спектроскопическое исследование пород продуктивной толщи Апшерона, Изв. Азерб. АН ССР, № 6, 1950.

III. Применение спектрального анализа в геохимии и геологии

101. Аннотированный указатель советских работ по спектральному анализу с 1931—1950 гг. Изд. АН СССР, 1955.

102. Аренс Л. Х. Геохимическое исследование редких элементов южно-африканских минералов и пород. Сборн. Редкие элементы в изверженных породах и минералах. Перевод под ред. Щербины В. В. Изд. Иностран. литературы, 1952.

103. Аренс Л. Х. и Либенберг У. Р. Олово и индий в слюдах по данным спектроскопических определений. Сбор. Редкие элементы в изверженных породах и минералах. Перевод под ред. Щербины В. В. ИЛ, 1952.

104. Беляков М. Ф. Шунгитоподобный минерал из северо-западной Якутии. ДАН СССР, 58, № 5, 1947.

105. Берг Г. Геохимия месторождений полезных ископаемых, ОНТИ, 1937.

106. Боровик С. А. Спектральный анализ в применении к изучению состава минерального сырья. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. II, Госхимиздат, 1943.

107. Боровик С. А. Спектральный анализ минерального сырья. Вопросы минералогии, геохимии, петрографии. Изд-во АН СССР, 1946.

108. Боровик С. А. и Боровик-Романова Т. Ф. Метод количественного определения стронция в золе организмов. Труды Биогеохимической лаборатории. АН СССР, т. IV, 1937.

109. Боровик С. А. и Боровик-Романова Т. Ф. О распределении микроэлементов в различных частях плодов и семян. Труды Биогеохимической лаборатории. АН СССР, т. VII, 1944.

110. Боровик С. А. и Бражникова М. Г. О влиянии растворов хлоридных солей на интенсивность линий лития. Труды Биогеохимической лаборатории, АН СССР, т. VII, 1944.

111. Боровик Г. А. и Индиченко Л. Н. Спектральный анализ микроскопических включений и осадков. Журнал аналитической химии, т. II, вып. 4, 1947.

112. Боровик-Романова Т. Ф. О содержании рубидия в растениях. ДАН СССР, т. 44, № 7, 1944.

113. Боровик-Романова Т. Ф. О содержании бария в золе морских организмов. Труды Биохимической лаборатории. АН СССР, т. V, № 171, 1939.

114. Боровик-Романова Т. Ф. Рубидий в биосфере, Труды Биогеохимической лаборатории. АН СССР, т. VIII, 1946.

115. Брей Дж. М. Распределение второстепенных элементов в изверженных породах района Джемстаун, Колорадо, по данным спектроскопических исследований. Редкие элементы в изверженных породах и минералах. Перевод под редакцией Щербины В. В. ИЛ, 1952.

116. Вагер Л. Р. и Митчелл. Предварительные данные о распределении редких элементов в породах. Интрузии Скаергаард, Гренландия. Редкие элементы в изверженных породах и минералах. ИЛ, 1952.

117. Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. I, Изд. АН СССР, 1954.

118. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1950.
119. Виноградов А. П. и Боровик-Романова Т. Ф. К геохимии стронция. ДАН, 46, № 5, 1945.
120. Виноградов А. П., Ронов А. Б. и Ратынский В. М. Изменение химического состава карбонатных пород Русской платформы. Изв. АН СССР сер. геологическая, № 1, 1952. Материалы Всесоюзного совещания по осадочным породам. Изд. АН СССР, 1952.
121. Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, 1938.
122. Звягенцев О. Е., Лебединский В. В. и Филипов А. Н. Новые методы определения благородных металлов в рудах. ДАН, № 4, 165, 1933.
123. Зильберминц В. А. и Русанов А. К. О распространении бериллия в ископаемых углях. ДАН, № 1, 1936.
124. Зильберминц В. А., Русанов А. К. и Кострикин В. М. К вопросу о распространении германия в ископаемых углях. Сборн. 50-летия научной деятельности акад. В. И. Вернадского, т. I. Изд. АН СССР, 1936.
125. Зулфугарлы Д. И. Микроэлементы в нефтях Азербайджана. Труды Азербайджанского гос. университета, сер. химическая, № 2, 1952.
126. Иванов Д. Н. Применение спектрального анализа в почвоведении. «Почвоведение», № 11, 1939.
127. Индиченко Л. Н. О полуколичественном спектральном анализе при минералогических и геохимических исследованиях. ДАН, т. 100, № 4, 1955.
128. Инструкция по обработке материалов опорного бурения. Гостехиздат, 1953.
129. Израелян А. Д. и Хацкевич Н. И. Опыт корреляции разреза третичных отложений методом полуколичественного спектрального анализа. Азербайджанское нефтяное хозяйство, № 5, 1953.
130. Катченков С. М. К вопросу о концентрации германия углями ДАН, 61, № 5, 1948.
131. Катченков С. М. Корреляция геологических разрезов методом спектрального анализа. Журнал «Новости нефтяной техники» (геология), № 1, 1949.
132. Катченков С. М. О нахождении бора в зонах нефтей. ДАН, 65, № 5, 1949.
133. Катченков С. М. К вопросу об окраске кембрийской синей глины. ДАН, 66, № 1, 1949.
134. Катченков С. М. Корреляция нефтей по микроэлементам. ДАН, 67, № 3, 1949.
135. Катченков С. М. Применение спектрального анализа для корреляции геологических разрезов. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XIV, № 5, 1950.
136. Катченков С. М. Элементарный состав нижнепермских отложений Бугурусланского района. ДАН, 76, № 3, 1951.
137. Катченков С. М. К вопросу о происхождении зольных элементов нефти. ДАН, 76, № 4, 1951. ДАН, 62, № 3, 1948.
138. Катченков С. М. Корреляция нижнепермских отложений по химическим элементам, определяемым методом спектрального анализа. ДАН, 82, № 6, 1952.
139. Катченков С. М. О некоторых общих закономерностях в накоплении минеральных элементов нефти в каменных углях. ДАН, 86, № 4.
140. Катченков С. М. Опыт корреляции геологических разрезов по данным спектрального анализа. Геологический сборник ВНИГРИ, № 2. Гостехиздат, 1953.
141. Катченков С. М. Новый метод корреляции осадочных толщ по данным спектрального анализа. «Новости нефтяной техники», № 3, 1955.

142. Катченков С. М. Методика составления геохимических карт по данным спектрального анализа. «Новости нефтяной техники», № 4, 1955.
143. Катченков С. М. К вопросу накопления зольных элементов в нефти. Геологический сборник, № 1. Труды ВНИГРИ, вып. 83, 1955.
144. Катченков С. М. Распределение химических элементов в карбонатных породах перми Самарского Заволжья. Геол. сборн. ВНИТО ВНИГРИ, № 3, 1955.
145. Катченков С. М. и Флегонтова Е. И. Малые элементы в породах девона Волго-Уральской области по данным спектрального анализа. Геологический сборник, № 1. Труды ВНИГРИ, вып., 83. Гостоптехиздат, 1955.
146. Клер М. М. и Хохлов В. В. Применение полного спектрального анализа в геологических экспедиционных условиях. Записки Горного института, т. XXIX, вып. 2, 1953.
147. Матвеев К. К. Спектрохимическое исследование биотитовых сланцев изумрудных копей. Сборн. 50-летию акад. В. И. Вернадского, ч. I, 1936.
148. Менделеев И. Д. Об аномальной плотности глубинных вод Байкала. ДАН, 3, 105, 1935.
149. Петров В. П. и Лизунов Н. В. Содержание микроэлементов в уральских огнеупорных глинах и каолитах. Сборн. Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд. АН СССР, 1946.
150. Правила устройства и содержания лабораторий и пунктов спектрального анализа. Распоряжение № 1—1248 Президиума АН СССР, 1954.
151. Прокофьев В. К. Возможности спектрального анализа редких и малых металлов в породах и рудах. Проблемы советской геологии, т. VII, № 8, 1936.
152. Прокофьев В. К. Применение спектрального анализа в исследовании минералов и руд. Изв. АН СССР, № 2, 1937.
153. Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. I и II, Гостоптехиздат, 1940.
154. Рухин Л. Б. Основы литологии. Гостоптехиздат, 1953.
155. Сахама Т. Г. Рассеянные элементы в породах южной финской Лапландии. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Сборн. статей. Перевод под ред. Щербины В. В. ИЛ, 1952.
156. Сауков А. А. Геохимия, Гостоптехиздат, 1950.
157. Спутник полевого геолога-нефтяника (под ред. Вассоевича Н. Б.), т. I, II, изд. 2-е. Гостоптехиздат, 1954.
158. Толмачев Ю. М. и Филиппов А. Н. О нахождении Rb, Br, Ca и Sr в нефелитах, ДАН, № 5, 366, 1934.
159. Толмачев Ю. М. и Филиппов А. Н. О нахождении Li, Rb, Cs в базальтах, гранитах, полевых шпатах и глинистых сланцах. Сборн. 50-летию акад. В. И. Вернадского, ч. I, 1936.
160. Ферсман А. Е. Геохимия, т. I—IV, ГИИТХИ, 1933—1939.
161. Хмелевская Л. В., Морозова И. Г., Таганов К. И., Катченков С. М. и Вайцехович Л. А. К вопросу опарагенезиса титана, органического углерода и некоторых других элементов. ДАН, 63, № 6, 1948.
162. Ahrens L. H. The spektrochemical analysis of fluorine in phosphate rock. I. S. Afr. Chem. Inst., 25, 1942.
163. Ahrens L. H. Measuring geologic time by the strontium method, Bull. Geol. Soc. Americ., 60, 1949.
164. Ahrens L. H. What to expect from standart spectrochemical analysis of common silicate rock types, Am. I. S., 248, 1950.
165. Verнад S., Glagoscovskij I. Спектрохимическое профилирование нефтяных скважин, Nafta, № 1, 1953.
166. Claffy E. W. Spectrochemical analysis of rocks and minerals, Am. I. S., 245, 1947.

167. Curran I. E., Beamish F. E., Allen W. F. and Bartler I. C., Spectrographic detection of trace amounts of uranium, Natl. Res. Council, Canada, N. R. C. N 1628, 1945.
 168. Dicke G. H. and Crosswhite H. The use of iron lines as intensity standards, I. Op. Soc. Am. 33, 1943.
 169. Jessen F. W. and Miller I. C. An Investigation of the use of the Spectrograph for correlation in Limestone rock, I. of Petroleum Technology, V. 7, № 2, 1955.
 170. Kvalheim A. and Strock L. W. Spectrochemical determination of scandium in silicate rocks, Spectrochemica Acta, I, 1939.
 171. Holl W. Geochemie Strontium. Chem. d. Erde, 8, 1934.
 172. Rankama K. and Sahama T. Geochemistry, Chicago, 1950.
 173. Slavin M. Quantitative analysis based on spectral energy. Ind. Eng. Chem. Anal. 10, 1938.
 174. Twyman F. The spectrochemical analysis of metals and alloys, London, 1941.
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоколлимационная схема 19
 Алюминий 72
 Аналитические линии элементов 35
 Атласы спектральных линий 38
 Атом 5
 Барий 82
 Бериллий 89
 Бор 90
 Бром 104
 Ванадий 85
 Висмут 90
 Внутренний стандарт 41
 Возбуждение атомов 5
 Вольфрам 91
 Галлий 91
 Гафний 92
 Геохимические карты 109
 Германий 92
 Гомологические пары линий 42
 Горные породы 63
 Градуировочные графики 51
 Диафрагмы 23
 Дисперсия спектральных аппаратов 14
 Длина волны спектральной линии 7
 Дуга переменного тока 12
 Дуга постоянного тока 11
 Дуговой генератор ДГ-1 13
 Дуговой генератор ПС-39 13
 Дробление пород для порошковых проб 68
 Железо 83
 Заряд электрона 5
 Золото 92
 Извержение породы 63
 Измерение спектральных линий 32
 Измерительный микроскоп 32
 Измерение интенсивности линий 33
 Изотопы 110
 Индий 92
 Интенсивность спектральных линий и связь их с концентрацией элемента примеси 40
 Иод 101
 Иридий 101
 Испарение порошковых проб из канала электрода 69
 Иттрий 100
 Кадмий 93
 Калий 74
 Кальций 80
 Кварцевый спектограф ИСП-22 16
 Качественный спектральный анализ 35
 Количественный спектральный анализ 39
 Кобальт 88
 Коэффициент контрастности пластинки 27
 Корреляция геологических разрезов 104
 Кремний 72
 Лантан 100
 Литий 76
 Магний 79
 Марганец 84
 Медь 88
 Меры безопасности 62
 Метолометрические пробы 118
 Методы построения градуированных графиков 51
 Метод добавок 56
 Метод постоянного графика 53
 Метод твердого графика 55
 Метод трех эталонов 51
 Мешающие линии 148
 Металлометрическое изучение проб 118
 Микрофотометры 33
 Молибден 93
 Мышьяк 93
 Натрий 73
 Неодим 100
 Никель 87

- Ниобий 94
Нормальное почернение 27
Оборудование лаборатории 61
Озоление нефтей 69
Олово 94
Определение неизвестной концентрации 56
Определение элементов (смотрите по элементам) 72
Оптический спектр 8
Оптическая схема призмного аппарата 14
Осадочные породы 63
Освещение щели спектрографа 23
Осмий 101
Отбор проб для анализа 67
Палладий 101
Периодическая система элементов 191
Пламя 8
Пластинки фотографические 24
Платина 101
Полевая спектральная лаборатория 118
Полуколичественный анализ 49
Потенциалы ионизации элементов 8,114
Почернение спектральных линий 27
Приготовление сухих остатков вод 69
Проявитель 25
Проявление фотопластинки 25
Разрешающая сила спектральных аппаратов 14
Распределение аналитических линий по спектру фиг. 19
Расшифровки спектров 36
Редкие земли 99
Рений 101
Родий 101
Ртуть 94
Рубидий 77
Рутений 101
Ряды летучести элементов 147
Самопоглощение линий 40
Светосила спектральных аппаратов 15
Свинец 95
Селен 101
Сера 101
Серебро 95
Сжигание порошковых проб 69
Скандий 96
Спектр 13
Спектр железа 36
Спектральные таблицы 38
Спектральные аппараты 33
Спектрограф ИСП-22 16
Спектрогеохимический кароттаж 104
Спектрограф РС-55 18
Спектрограф ИСП-51 20
Спектропроекторы 29
Спектроскоп 13
Способ исключения фона 59
Среднее содержание элементов в различных типах горных пород 63
Стеклянные спектрографы 20
Стронций 81
Ступенчатый ослабитель 27
Сурьма 96
Сухие остатки вод 69
Схема дуги переменного тока 11
Схема дуги постоянного тока 9
Схема уровней атома водорода 7
Таблица появления линий 134
Таблица аналитических линий элементов 137
Таблица чувствительных линий для видимой области 50
Таллий 96
Тантал 97
Теллур 97
Температура дуги постоянного тока с угольными электродами 11
Температура плавления соединений элементов 145
Титан 84
Торий 97
Точность метода 60
Транспортировка аппаратуры 119
Углерод 97
Угольные электроды 11
Уран 97
Учет фона 59
Фиксаж 25
Фокусировка спектрографа 120
Форма электродов 11
Формула Ломакина 40
Фосфор 98
Фтор 101
Характерные линии в спектре железа 37
Характеристическая кривая фотопластинки 27
Химический состав пород 63
Хлор 101
Хром 86
Цезий 78
Церий 99
Цинк 98
Цирконий 99
Частота излучения 5
Чувствительность фотопластинок 29
Электроды 11
Электронные оболочки 5
Энергия излучения 5
Эталоны 44

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Часть первая	
Общие вопросы спектрального анализа	
Глава I. Источники возбуждения спектров	
1. О спектрах излучения	5
2. Источники возбуждения спектра порошковых проб	8
Глава II. Спектральные аппараты	
1. Общие сведения	13
2. Кварцевый спектрограф ИСП-22	16
3. Большой автоколлимационный спектрограф КС-55	18
4. Трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51	20
5. Освещение щели спектрографа	23
Глава III. Фотографическая пластинка и ее свойства	
1. Фотографирование спектров	24
2. Свойства фотопластинок	26
Глава IV. Приборы для наблюдения спектров, измерения длин волн и почернений спектральных линий	
1. Приборы для определения длин волн	29
2. Измерение почернений спектральных линий	33
Глава V. Качественный спектральный анализ	
1. Общие сведения	35
2. Аналитические линии	—
3. Спектр железа и расшифровка спектров элементов	36
4. Атласы и таблицы спектральных линий	38
Глава VI. Количественный спектральный анализ	
1. Общие сведения	39
2. Эталоны для количественного спектрального анализа порошковых проб	44
3. Полуколичественный спектральный анализ	49
Глава VII. Методы построения градуировочных графиков для количественного спектрального анализа	
1. Метод трех эталонов	51
2. Метод постоянного графика	53
3. Метод твердого графика	55
4. Метод добавок	56
5. Способ исключения фона	59
6. О точности количественного спектрального анализа	60
Глава VIII. Оборудование спектральной лаборатории	
	61

Часть вторая

Определение элементов

Глава IX. Краткие сведения о горных породах

1. О химическом составе пород	63
2. Отбор проб для спектрального анализа	67
3. Подготовка проб к анализу	68

Глава X. Некоторые замечания по методике спектрального анализа пород	69
--	----

Глава XI. Определение отдельных элементов

1. Кремний и алюминий	72
2. Щелочные элементы	74
3. Щелочно-земельные элементы	79
4. Элементы группы железа и медь	83
5. Рассеянные и редкие элементы в породах	89
6. Элементы редких земель	99
7. Элементы платиновой группы	101
8. Элементы группы галлоидов, сера и селен	—

Глава XII. Примеры использования спектрального анализа в геологии

1. Спектрогеохимический кароттаж (корреляция геологических разрезов по химическим элементам)	104
2. Определение абсолютного возраста пород по изотопам	110
3. Спектральный анализ металлометрических проб	118

Приложения:

I. Аналитические линии по элементам	137
II. Потенциалы ионизации атомов и ионов (в эл-е)	144
III. Молекулярные веса, температуры плавления и кипения некоторых элементов и окислов	145
IV. Последовательность поступления элементов в пламя угольной дуги из расплавов руд	147
V. Аналитические линии элементов и линии, мешающие их определению	148
VI. Список аналитических линий, для которых даны мешающие линии	174
VII. Аналитические и контрольные линии для области длин волн от 2330 до 3480 Å	177
VIII. Атлас спектральных линий	179
IX. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	191
Литература	204
Предметный указатель	212

Семен Михайлович Катченков
Спектральный анализ горных пород

Редактор М. Ф. Беляков
Ведущий редактор Е. Н. Габис

Технический редактор И. М. Гелмадзева
Корректоры З. Г. Сегаль, В. Д. Мороз

Сдано в набор 27/II 1957 г. Подписано к печати 22/V 1957 г. Формат бумаги 60×92 1/16.
Печ. л. 13,5 +1 вкл. (усл. л. 137/8). Уч.-изд. л. 14,57 Тираж 3300 экз.
Индекс 38-4(2)-3 М-27048.

Гостоптехиздат (Ленинградское отделение). Невский проспект, 28.
Издательский № 111. Заказ № 167.
Типография «Красный Печатник». Московский проспект, 91.
Цена 8 р. 80 к.

98

M-25

O-35

1053/164

M
22-10

5527