

С. А. БОРОВИК

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ, СЕЛЕНА И ГАЛОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В РУДАХ И МИНЕРАЛАХ
МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

(Представлено академиком И. Ф. Григорьевым 3 II 1949)

Спектральный анализ на серу и галоиды до недавнего времени представлял очень трудную задачу.

Используемые при спектральном анализе приемы получения спектрограмм с применением дуги постоянного тока дают возможность определять приблизительно около 60 элементов. Хотя очень часто поступающие на анализ образцы содержат большие количества серы, хлора, фтора, мы ни одной линии этих элементов не видим на наших спектрограммах. Дело в том, что наиболее интенсивные резонансные линии серы, селена и галоидов расположены в далекой ультрафиолетовой области, как это показано в табл. 1.

Таблица 1

Наиболее интенсивные спектральные линии

Элемент	λ , Å	Потенц. возб., В	Иониз. потенц., В
Se	1960,87	6,29	9,5
S	1807,37	6,83	10,3
F	954,82	12,92	18,6
Cl	1347,2	9,16	12,96
Br	1488,40	8,29	11,80

Для получения этих линий нужна установка вакуумного спектрографа; оборудование такой установки требует сложной аппаратуры и, самое главное, выполнение таких анализов будет занимать очень много времени. Такие же трудности, хотя и в меньшей степени, встречаются во всех приемах, где применяется разряд в вакууме.

Способ, который давал бы возможность так же легко и быстро определять серу и галоиды, как это делается в настоящее время для металлов, должен обходиться без вакуума. Такой способ был разработан Н. С. Свентицким ⁽¹⁾, но его методика применялась для растворов и, следовательно, для анализа руд и минералов требовалось переведение их в раствор, что связано с большими трудностями и затратой времени.

В настоящей статье описана разработанная автором методика, позволяющая делать спектроскопические определения серы, селена и галоидов в рудах и минералах, не переводя их в раствор. Для возбуждения спектров применялась схема, разработанная Н. С. Свентицким ⁽¹⁾ с той добавкой, которую предложил И. С. Абрамсон ⁽²⁾. Небольшое усовер-

уществование, введенное в этой схеме, состояло в применении двойного искрового промежутка. Благодаря этому получалась большая стабильность горения дуги.

На рис. 1 изображена схема применявшегося генератора. Испытание с помощью оптической развертки дуги показало, что горение дуги происходит в виде очень кратковременных вспышек. Спектр медных элек-

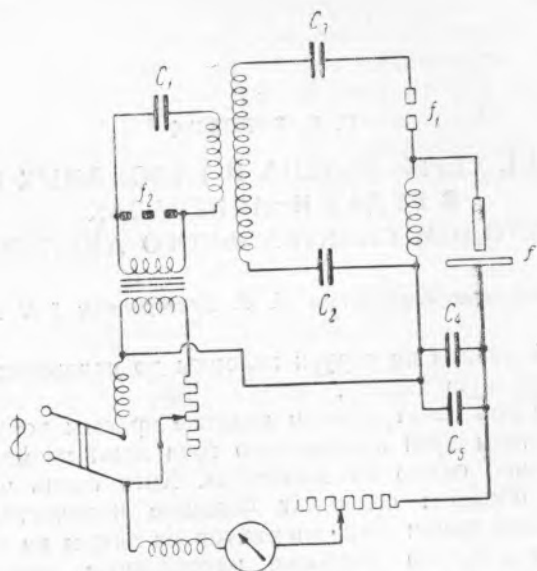


Рис. 1. Схема генератора. Емкости $C_1 = 0,01$; $C_2, C_3 = 0,003$; $C_5 = 6$; $C_6 = 14 \mu\text{F}$; f_1 — двойной искровой промежуток активатора, f_2 — вспомогательный искровой промежуток, f — дуга между медными электродами с анализируемым материалом

тродов получался очень бедный; в нем отсутствовали, например, даже такие яркие линии неонизованного атома меди как 5218,2, 5153,2, 5105,5 Å. Между тем эти линии имеют одинаковую яркость как в дуге, так и в искре. Все это свидетельствовало, что полученная дуга действительно являлась высокотемпературной. Чтобы избежать переведения пробы в раствор, был разработан прием методики, предложенной автором еще в 1939 г. для анализа элементов платиновой группы (3). Тщательно измельченный (пудра) материал наносился равномерным слоем на поверхность массивной медной полосы, смоченной небольшим количеством (0,1 мл) разбавленного коллодия; обычный коллодий смешивался с уксусоамиловым эфиром в отношении 1 : 3; затем полоска высушивалась при температуре 120°. Эта полоска укреплялась в обычном штативе Грамона в качестве нижнего электрода; верхним электродом служил массивный медный стержень, заточенный на усеченный конус. Запас этих электродов в 10 шт. обеспечивает работу на долгое время, так как очистка их не представляет никаких трудностей. Нижний электрод при помощи механизма, имеющегося в каждом штативе Грамона, передвигается в горизонтальной плоскости, и таким образом проба постепенно сжигается в пламени дуги или низковольтной искры, как ее иногда называют.

Для более полного изучения спектров съемка производилась сразу на двух спектрографах: кварцевом Q-24 и трехпризменном стеклянном. Изучение большого числа спектрограмм позволило подобрать наиболее

подходящий режим генератора и выбрать из большого числа наблюдаемых линий такие, которые являются наиболее чувствительными и удобными для анализа.

В приведенной ниже табл. 2 даны длины волн этих линий в ангстремах с указанием интенсивности по 10-бальной системе.

Т а б л и ц а 2

Серя		Селен		Хлор		Иод		Бром		Фтор
2863,6	10	5176,0	10	4794,5	10	5161,2	10	2926,3	10	6856,0
2855,9	8	5227,5	10	4810,0	8	5405,65	8	3562,4	10	6239,6
5453,9	7	2630,9	10	5423,2	7	5464,6	8	4704,9	9	6348,5
5032,4	6	2778,0	8	3191,4	6	2872,9	9	4678,7	8	—

Как видно из табл. 2, для серы наиболее чувствительная линия расположена в ультрафиолетовой области; для селена, иода и брома в ультрафиолетовой области тоже имеются линии, близкие по своей чувствительности к тем, которые даны для видимой области. Для хлора наиболее интенсивные линии наблюдаются только в видимой области. С фтором пришлось решать задачу немного иначе. Наиболее чувствительные линии его оказались в красной области (6856, 6348 и 6239) и получались на снимках недостаточно яркими; выгоднее для анализа использовать значительно более интенсивную полосу CaF, край которой соответствует длине волны 6064,4.

Эта полоса в таблицах Гаррисона значится как принадлежащая фтору; но когда была получена спектрограмма NaF, ее не оказалось; также она не была обнаружена и для топаза, который является фторсодержащим минералом и не содержит кальция; с другой стороны, прибавка гипса к NaF вызывает появление этой полосы. Таким образом, была доказана ошибочность данных, приводимых в таблицах Гаррисона. Рекомендуемая Гаррисоном полоса CaF 5291,0 является значительно менее чувствительной, чем указанная выше 6064,4.

При сопоставлении интенсивности этих полос при искровом и дуговом режиме активатора было обнаружено, что полоса с краем 5291,0 исчезает при искровом режиме и приобретает большую яркость для того же образца при дуговом режиме. Этот факт, интересный сам по себе с физической точки зрения, натолкнул нас на мысль применить для анализов на фтор по полосе CaF дугу постоянного тока, что давало чрезвычайно важные преимущества: можно было получить определение фтора на той же спектрограмме, на которой снимались остальные элементы. Оказалось вполне удобным получать снимки спектрограмм на кварцевом спектрографе Q-24. Он захватывает область, в которой расположена полоса 6064,4.

Большие преимущества дает применение так называемого приема мозаичных пластинок, предложенного автором в 1938 г. Этот прием состоит в следующем. В кассету спектрографа закладывается несколько кусков фотопластинок различной чувствительности; в настоящем случае брались 3 см пластинки, сенсibilизированной для зеленой — красной области, и 18 см пластинки «НИКФИ» марки «Спектральные».

Предлагаемые в качестве нижнего электрода массивные медные пластинки могут быть использованы и для растворов. Анализируемый раствор равномерно распределяется по всей поверхности и выпаривается при 120°; тончайший слой выпаренного вещества дает очень яркий спектр образца. Чувствительность в зависимости от элемента 0,01—0,001%. Приготовленные в настоящее время электроды 20 см длины дали значительное повышение чувствительности.

Стабильность источника возбуждения, проверенная на большом числе повторных спектрограмм одного и того же образца, дает основание рассчитывать на применимость этих приемов для количественных спектральных анализов; необходимо изучить еще влияние валового состава пробы, каковое исследование явится ближайшей задачей.

Для испытания описанного метода были получены спектрограммы ряда минералов: флюоритов, апатитов, скаполитов, гипсов. В ряде случаев были обнаружены малые примеси хлора, фтора, серы. Полученные результаты согласуются с данными химического анализа, где таковые имелись.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
28 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Свентицкий, Изв. АН СССР, сер. геол., 11, № 3 (1947).
² И. С. Абрамсон, Изв. АН СССР, сер. геол., 12, № 4 (1948).
³ С. А. Боровик, А. В. Бабаева и В. И. Белова, ДАН, 37, № 3 (1942).