Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

МИНЕРАЛОГИЯ

Л. Н. ИНДИЧЕНКО

О ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ПРИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 7 I 1954)

Как известно, при качественном спектральном анализе обычно пользуются наиболее чувствительными, или так называемыми «последними» линиями. Однако использование этих линий для количественных определений при больших содержаниях элементов затруднительно, так как при этом линии становятся очень интенсивными и часто по ним уловить даже значительные изменения в содержании не представляется возможным. В этих случаях приходится прибегать к разбавлению исследуемого вещества (что значительно осложняет работу), к работе со ступенчатым ослабителем или логарифмическим сектором (с целью ослабления интенсивности линий) или, наконец, к использованию более слабых линий. Еще бо́льшие затруднения возникают, когда требуется произвести количественные определения нескольких элементов, особенно если одни из них присутствуют в больших, а другие в очень маленьких концентрациях. Вместе с тем нередко необходимо быстро выяснить хотя бы примерные количественные соотношения ряда компонентов в пробе. Все это заставило нас искать возможности полуколичественного анализа руд и минералов, при помощи которого можно было бы быстро получить такие результаты.

Известно, что все линии каждого элемента в спектре являются функцией его концентрации в пробе. Поэтому мы решили проверить возможность использования именно этого момента для экспрессного метода при анализе минерального сырья. Указания на возможность применения такого метода анализа были известны в литературе давно. Так, Гартлей ([3]) еще в 1884 г., занимясь изучением поведения последних линий (для растворов с искровым режимом), установил, что с уменьшением концентрации уменьшается и число линий для каждого элемента. Позже изучением последних линий и разработкой этого метода занимались Грамон ([4]), Леонар ([5]), Поллак ([6]), А. С. Боровик и А. И. Филиппов ([1]), В. К. Прокофьев ([2]) и ряд других.

Однако многие исследователи относились скептически к возможности применения спектрального анализа для точных количественных определений, и тем более к использованию дугового метода анализа. Считалось, что при сжигании вещества в пламени вольтовой дуги на интенсивности линий, помимо неравномерного горения, сильно сказывается влияние валового состава пробы. Поэтому бо́льшая часть исследований в области разработки количественного спектрального анализа шла по пути использования искрового метода. Особенно широкое применение этот метод нашел в металлургической промышленности.

Валовой состав действительно оказывает в некоторых случаях влияние на точность спектрального анализа. Попытка же освободиться от посторонних веществ путем переведения проб в раствор или разделения на группы элементов приводит к большой затрате времени, и основное

преимущество спектрального анализа — быстрота определения,— тем самым сводится на-нет.

Опыт нашей работы при помощи предлагаемого метода полуколичественного спектрального анализа показал, что исследование минеральных веществ можно производить и без дополнительной химической обработки. Для выявления влияния валового состава на интенсивность линий и на их появление нами для нескольких элементов были составлены серии стандартов на различных основах. При экспериментальных исследованиях было установлено, что на интенсивности линий некоторых элементов валовой состав проб отражается слабо, других — несколько сильнее.

Наблюдается некоторое общее увеличение интенсивности линий в стандартах на сульфидной основе. Отмечено также, что некоторые линии в стандартах на сульфидной основе появляются при меньших содержаниях элементов по сравнению со стандартами, приготовленными на основе из нерудных минералов. Следовательно, вообще чувствительность спектрального анализа несколько повышается для сульфидов. Это обстоятельство следует учитывать при проведении полуколичественных анализов. Для наглядности приведем таблицу концентрационной чувствительности линий германия.

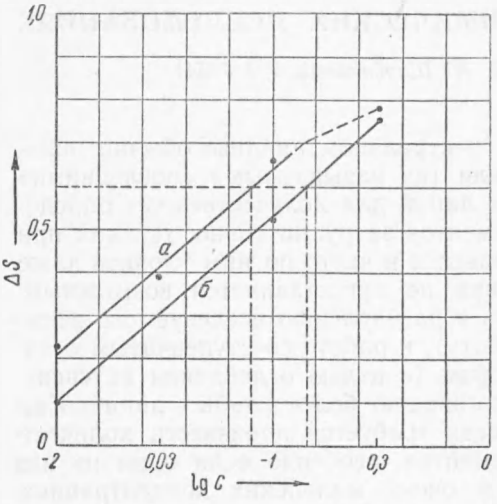


Рис. 1. График зависимости почернения линии германия от валового состава стандартов. *а* — на сфалерите, *б* — на алюмосиликатной основе

Из табл. 1 видно, что бо́льшая часть линий германия в спектрограммах стандартов на сульфидной основе появляется при меньшем его содержании по сравнению со стандартами, приготовленными на алюмосиликатной основе. Все отмеченное выше позволяет сделать вывод, что чувствительность спектрального анализа для сульфидов несколько выше.

Рассмотрим график (см. рис. 1), составленный для стандартов на германий из окиси германия. Нетрудно видеть, что для малых содержаний элемента кривая стандартов на сульфидной основе (на сфалерите) располагается выше, чем кривая для стандартов с теми же содержаниями, приготовленными на алюмосиликатной основе (смесь калиевого полевого шпата и кварца). Такое положение кривых показывает, что линии германия при одном и том же содержании будут интенсивнее в рудах сульфидных, чем в алюмосиликатных.

Зададимся определенным значением ΔS (выражающим функцию количественного содержания элемента в пробе). Пусть $S = 0{,}60$. Пользуясь кривой для стандартов на сульфидной основе, мы получим $\lg C = 1{,}1$, что отвечает концентрации 0,08% и, соответственно, по кривой для алюмосиликатной основы содержание германия будет равно 0,12%. Таким образом, расхождение результатов анализов, полученных по той и другой кривой, равно 30%.

Отсюда следует, что при определении германия в алюмосиликатных рудах при помощи стандартов на сульфидной основе результаты будут занижены; и наоборот, если проводить анализы германия в сульфидах, применяя стандарт и таблицы, изготовленные на и для алюмосиликатной основы, результаты неизбежно окажутся завышенными.

Для разработки метода полуколичественного спектрального анализа

нами были составлены стандарты для различных элементов; они были приготовлены из естественных продуктов: минералов, руд и пород с учетом возможных и наиболее распространенных ассоциаций. Затем были взяты одинаковые навески стандартов (60 мг) и неоднократно сняты. На основании полученных спектрограмм были составлены таблицы появления линий в зависимости от концентрации элементов. Испарение материала производилось из кратера угольной дуги. Дуга питалась постоянным током от ртутного выпрямителя, сила тока 10 а, напряжение 210 в, расстояние между электродами 4 мм.

Съемка производилась на приборе ЦЕЙС Q-24, ширина щели прибора 0,05 мм. Для примера приведем таблицу, составленную для мышьяка и висмута (см. табл. 2).

Как видно из табл. 2, сравнительно небольшое число линий мышьяка и висмута четко разделяется по концентрационной чувствительности и дает возможность производить полукачественные определения их от 0,005 до 10,0%.

Таблица 1

Чувствительность линий германия в стандартах с разным валовым составом

№№ п.п.	Длина волны в А	Концентрация, при которой появляется линия в силикатном стандарте (%)	Оценка интенсивности линий	Концентрация, при которой появляется линия в сульфидном стандарте (%)	Оценка интенсивности линий
1	2651,17	0,003	ничт. сл.	0,003	сл.
2	2592,5	0,01	сл.	0,01	оч. слаб.
3	2691,3	0,03	»	0,01	сл.
4	2709,6	0,01	ничт. сл.	0,01	»
5	2754,5	0,01	сл.	0,01	»
6	3269,4	0,03	ничт. сл.	0,03	»
7	2417,3	0,1	сл.	0,1	оч. слаб.
8	3124,8	0,3	»	0,1	сл.
9	2533,2	0,3	»	0,3	оч. слаб.
10	2740,4	0,3	ничт. сл.	0,3	» »
11	2589,1	1,0	сл.	0,3	сл.

Таблица 2

Таблица спектральных линий мышьяка и висмута

№№ п.п.	Длина волны в Å	Концентрация, при которой появляется линия (%)	№№ п.п.	Длина волны в Å	Концентрация, при которой появляется линия (%)
Мышьяк			Висмут		
1	2349,8	~0,03	1	3067,7	~0,005
2	2780,1	~0,1	2	2897,9	~0,1
3	2860,4	~0,3	3	2938,2	~0,1
4	2898,7	~1,0	4	2989,0	~0,1
5	2381,0	~1,0	5	2993,3	~0,3
6	2369,6	~3,0	6	2627,9	~1,0
7	2370,7	~3,0	7	2696,6	~2,0
8	3032,8	~4,0	8	3034,8	~5,0
9	2990,9	~10,0	9	2798,7	~10,0

Чтобы охарактеризовать точность этого метода, приводим данные для некоторых элементов, полученные полуколичественным и точным количественным методами (см. табл. 3).

Из данных табл. 3 видно, что цифры содержаний, полученные при помощи полуколичественного метода, очень близки к данным точного определения. В то же время метод полуколичественного анализа требует

Таблица 3

Для кадмия			Для цинка			Для свинца		
№№ обр.	колич. опред. (%, в средн.)	полуколич. опред. (%)	№№ обр.	колич. опред. (%, в средн.)	полукол. опред. (%)	№№ обр.	колич. опред. (%, в средн.)	полуколич. опред. (%)
139	1,35	~1,0	76	3,65	~4—5	1	2,33	~2,0
З. Д.	0,87	~1,0	78	3,55	~4—5	3	3,79	~3,0
22/2	0,91	~1,0	1	0,35	~0,3	5	5,03	~5,0
37	0,52	~0,3	3	0,55	~0,5	КС	5,41	~5,0
168	1,22	~1,0	7	0,20	~0,2—0,3	7	2,01	~1,5

во много раз меньше времени, чем анализ количественный. Для проверки метода полуколичественного анализа нами были сделаны контрольные анализы на свинец и цинк (см. табл. 4).

Данные табл. 4 подтверждают, что предлагаемый полуколичественный метод дает возможность получить удовлетворительные результаты.

Полуколичественный анализ в дальнейшем сводится к следующему. Производится съемка образцов (с соблюдением всех условий, при которых снимались стандарты). На полученных спектрограммах просматриваются помеченные в таблицах линии, характеризующие разные содержания элемента. По наличию тех или иных линий, путем сопоставления их с таблицами, можно установить примерное содержание элемента в данной пробе. Просмотр удобнее начинать с наиболее чувствительных линий, а затем переходить к более слабым.

Таблица 4

	№№ обр.	Заданная концентрация (%)	Среднее колич. опред. (%)	Среднее полуколич. опред.
Свинец	2	7,1	7,80	~7,0
	3	5,0	5,09	~5,0
	4	2,2	1,99	~3,0
	5	1,72	1,73	~2,0
Цинк	1	7,08	6,70	~7,0
	2	4,08	3,80	~5,0
	3	2,95	3,13	~3,0

Таким образом, при работе по предлагаемому методу съемка стандартов производится не на каждом снимке, а так же как и при методе логарифмического сектора, необходима лишь периодическая съемка их для проверки стабильности условий исследования. Поэтому можно производить анализы, не ограничивая себя количеством определяемых элементов.

Вместе с тем этот метод дает возможность определения как низких, так и высоких содержаний, достигающих 10%. Необходимым условием работы являются аккуратное проведение съемки, от которой зависит правильность определений, и соблюдение при съемке тех же условий, при которых были сняты стандарты. Необходимо пользоваться таблицами, составленными для стандартов, близких по валовому составу к исследуемым пробам.

Поступило
29 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. А. Боровик, А. И. Филиппов, Сборн. Спектральный анализ. Современные физико-химические методы химического анализа, в. 1, под ред. С. А. Щукарева, 1932. [2] В. К. Прокофьев, Изв. АН СССР, сер. физ., № 2, 113 (1937). [3] W. N. Hartley, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 175 (1884). [4] A. Grammont, Analyse spectrale directe des minéraux, Paris, 1895. [5] A. G. Leonard, Proc. Roy. Soc., 11—17 (1907). [6] I. H. Pollak, ibid., 11—16 (1907).