

Г. М. МКРТЧЯН, М. Я. МАРТИРОСЯН

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СПЕКТРОГРАФА СРЕДНЕЙ ДИСПЕРСИИ

Эффективность применения спектрального анализа при геохимических исследованиях в настоящее время связана с увеличением чувствительности одновременного определения возможно большего числа элементов. Увеличение информации, получаемой из одного спектра, приобретает особую важность при ограниченных навесках проб, поступающих на анализ.

Значительная часть работ, посвященных этому вопросу, рассматривает повышение чувствительности определения небольших групп элементов, обладающих близкими физико-химическими свойствами [1, 2]. Существуют также исследования по повышению чувствительности при полном спектральном анализе [3, 4, 5, 6].

В этих работах одновременное повышение чувствительности определения всех спектрально определяемых элементов достигается комбинированным способом введения пробы в дуговой разряд (просыпкой—вдуванием пробы в дуговой промежуток и испарением ее из канала электрода) [4, 5], а также использованием спектрографов с большой дисперсией и широким, одновременно регистрируемым, спектральным интервалом (комбинация двух спектрографов [4] или спектрограф со скрещенной дисперсии—СТЭ—1 [6]).

Однако, несмотря на создание спектрографов с большой дисперсией и широким рабочим диапазоном, а также применение новых приемов введения пробы в источник света, кварцевый спектрограф средней дисперсии (ИСП—22, ИСП—28, ИСП—30) и метод полного испарения пробы из кратера нижнего электрода занимают все еще основное место в работе спектрально-аналитических лабораторий геологического профиля. В связи с этим не лишен интереса вопрос о расширении аналитических возможностей спектра, получаемого в указанных условиях. Ниже рассматриваются некоторые пути повышения чувствительности полного спектрального анализа при работе по методу М. М. Клера, на кварцевом спектрографе средней дисперсии.

Чувствительность определения в этом случае может быть повышена, как за счет расширения одновременно регистрируемого участка длин волн, так и за счет разделения эмиссии сжигаемой пробы во времени.

В вырез кассетной части спектрографа в результате заводской настройки попадает спектральный интервал длин волн от 1950 до 7500 (7700) Å.

Однако, на практике регистрируют лишь часть его: от 2300 до 3500 Å при использовании несенсибилизированных фотопластинок размером 9×12 см, от 2300 до 5000 Å при использовании тех же фотопластинок размером 9×18 (9×24) см или от 2300 до 5800 Å при изоортохроматических фотопластинках размером 9×24 см.

Для расширения регистрируемого спектрального интервала длин волн нами подбиралась соответствующая комбинация фотопластинок (простых и сенсибилизированных).

Известные трудности при подборе фотопластинок возникают в связи с тем, что сенсибилизация, повышая чувствительность в какой-либо области, ухудшает другие характеристики фотопластинок. Поэтому там, где простые фотопластинки имеют достаточную чувствительность (область от 2500 до 5000 Å), мы не использовали сенсибилизированные.

Наиболее рациональные размеры, тип использованных нами фотопластинок и охватываемая ими спектральная область приведены на фиг. 1.

СП-Тип III, УФ-1	СП-Тип II	Инфра 720
6 × 9 см	12 × 9 см	3 × 9 см
2100	2500	5000 7700 Å

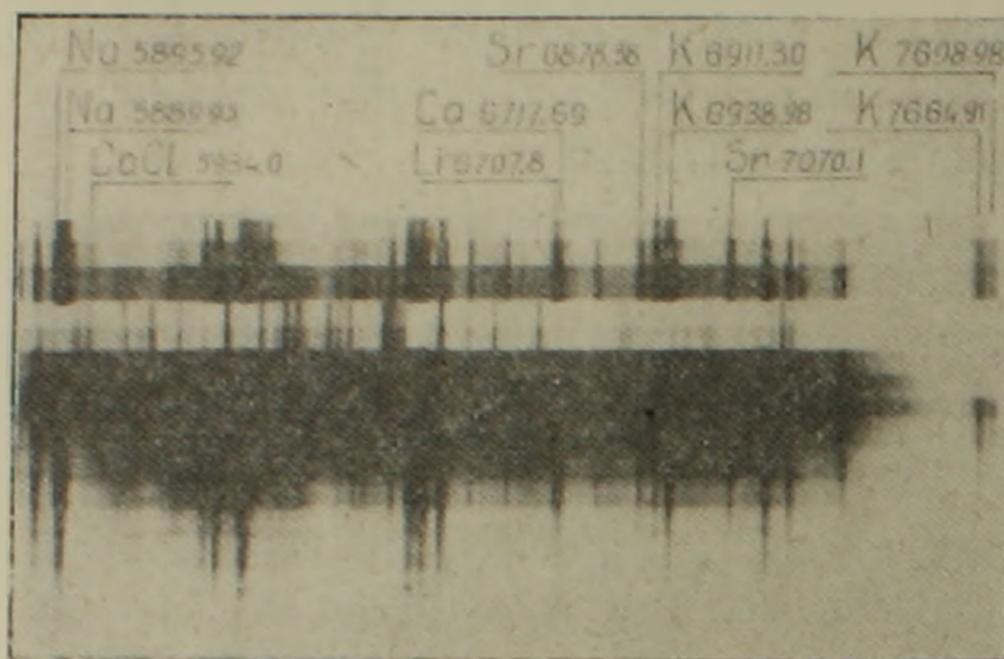
Фиг. 1.

Использование фотопластинок инфрахром 720 позволяет регистрировать «последние» линии натрия (5890,0; 589,9 Å), лития (6707, 2 Å) и калия (7664,9; 7698,98 Å), а также менее чувствительные линии стронция, калия и молекулярную полосу CaCl (5934,0 Å) (фиг. 2). Применение фотопластинок СП-Тип III или безжелатиновых УФ-1 дает возможность расширить спектр в ультрафиолетовую область и использовать чувствительные линии кадмия (2288,0 Å), цинка (2138,56 Å) и др. Однако, кварцевая оптика (призма, объективы, 3-линзовая система освещения щели) спектрографов, сильно различаясь по пропускной способности в ультрафиолетовой области, накладывает при этом существенные ограничения.

Попытка компенсировать ослабляющее действие оптики увеличением количества света, попадающего в спектрограф, (увеличение промежуточной диафрагмы или ширины щели), благоприятно сказываясь на чувствительности спектральных линий в крайней ультрафиолетовой об-

* В случае необходимости спектр может быть несколько смещен влево небольшим разворотом зеркального объектива коллиматора. В некоторых спектрографах для получения области 7700 Å достаточно кассету сдвинуть на 10 мм вправо.

ласти, в то же время вызывает сильное почернение остального участка спектра. В этом случае для получения нормально экспонированного спектра целесообразно вместо фотопластинок СП тип II подбирать менее чувствительные, несенсибилизированные фотопластишки—СП тип Г, диапозитивные, репродукционные, штриховые и т. д.



Фиг. 2. Участок спектра, регистрируемого на фотопластинке Инфра-720.

Однако, заменить фотопластинки инфра-720 не представляется возможным, так как они выпускаются только одного типа (одной чувствительности). Для ослабления получаемого на них спектра можно рекомендовать варьировать процесс проявления: сокращать время проявления, повышать концентрацию бромистого калия в составе проявителя, увеличить время закрепления в быстром фиксаже. Это дало нам возможность получить нормально экспонированный спектр почти во всей области от 2100 до 7700 Å.

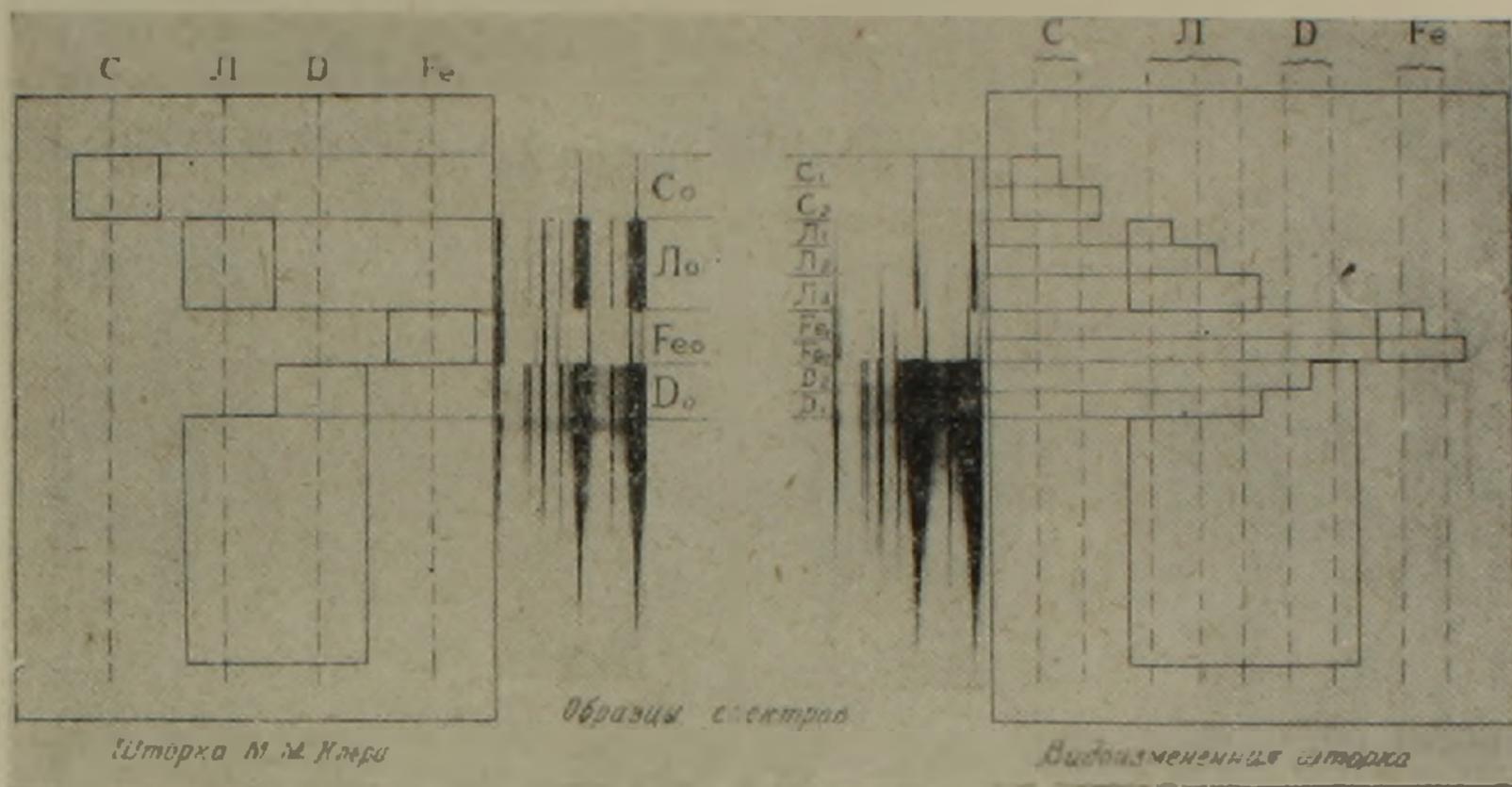
Малая дисперсия спектрографа в длиноволновой области спектра компенсировалась нами многоступенчатым разделением эмиссии пробы по летучести.

С этой целью была изменена форма вырезов шторки М. М. Клера (фиг. 3), что позволило получить три дополнительные экспозиции в спектре (L_1 , L_2 и D_2) и повысить чувствительность определения элементов расположенных в самом начале и конце рядов летучести [8], как за счет создания возможностей наблюдения линий в оптимальном соотношении к фону, так и за счет упрощения интерпретации спектрограмм проб со сложными спектрами и уверенного суждения о принадлежности линии тому или иному элементу по соотношению почернений линий в различных экспозициях.

Спектр легколетучей фракции пробы регистрируется тремя экспозициями: L_1 —10 ÷ 15 сек.; L_2 —40 ÷ 45 сек.; L_3 —1,5 мин., при этом L_3 соответствует легколетучей экспозиции L_0 в случае шторки М. М. Клера (фиг. 3). Спектр труднолетучей части пробы фиксируется двумя экспозициями D_1 и D_2 , где D_1 соответствует D_0 по М. М. Клеру (спектр эмис-

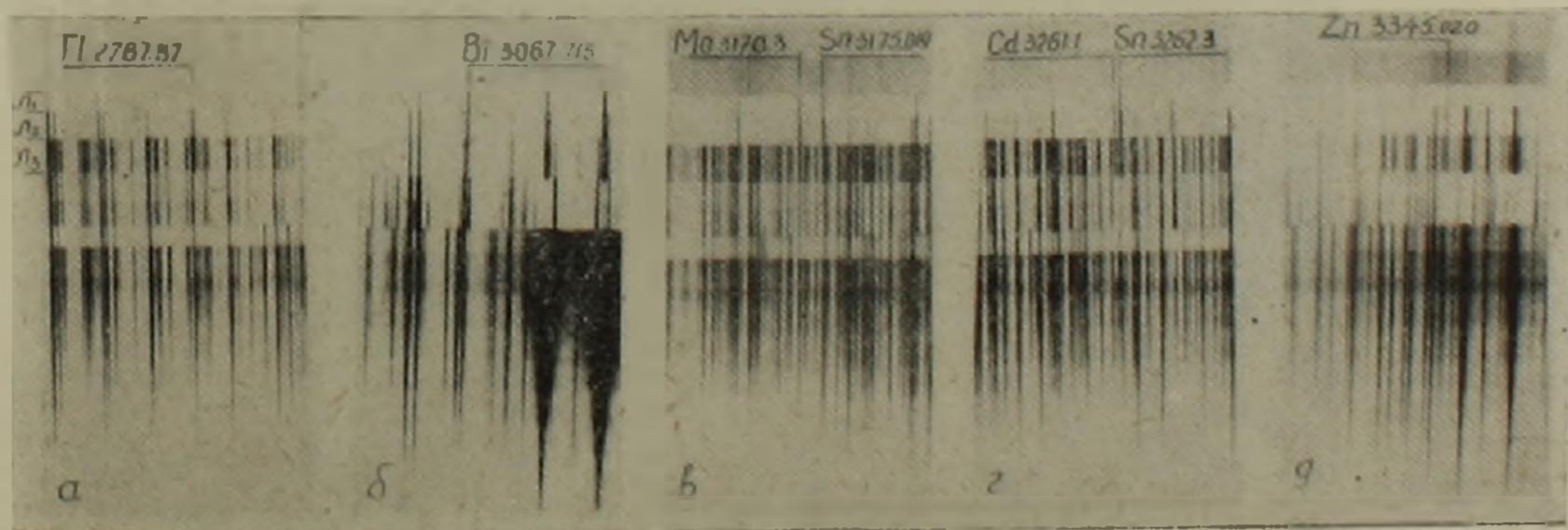
сии от 1,5 мин. горения пробы и до ее полного выгорания—«дожиг»), а D_2 —последние 30 секунд горения пробы—«окончательный дожиг».

Вырезы нашей шторки сделаны с таким расчетом, что общая высота спектра не превышает высоту его в случае шторки М. М. Клера. На одной фотопластинке умещаются спектры 15-ти проб.



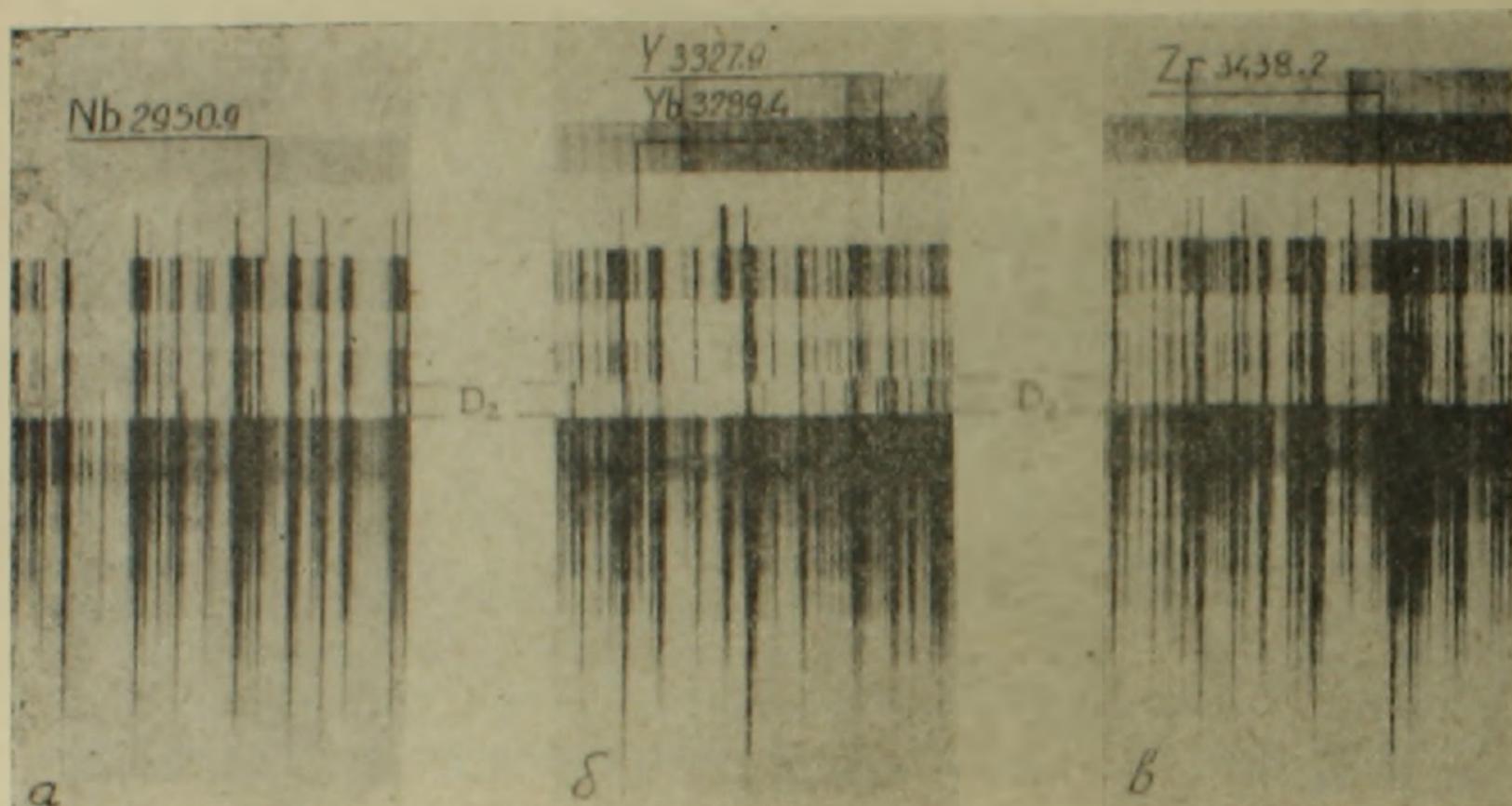
Фиг. 3. С, Л, Д, Fe — положения щели спектрографа относительно вырезов шторки в процессе съемки спектра. C_0, C_1, C_2 — спектры материала электродов; L_0, L_1, L_2, L_3 — спектры легколетучей фракции; D_0, D_1, D_2 — спектры труднолетучей фракции; Fe_0, Fe_1, Fe_2 — спектры железа.

Наличие в спектре трех экспозиций (L_1, L_2, L_3), регистрирующих начальный период горения пробы, позволяет повысить чувствительность определения многих легколетучих элементов: Li, P, As, Cd, Bi, Zn, Sb, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Tl, Te, (Mo) и т. д., линии которых при обычном методе регистрации маскируются фоном или линиями менее летучих элементов (фиг. 4 и 2).

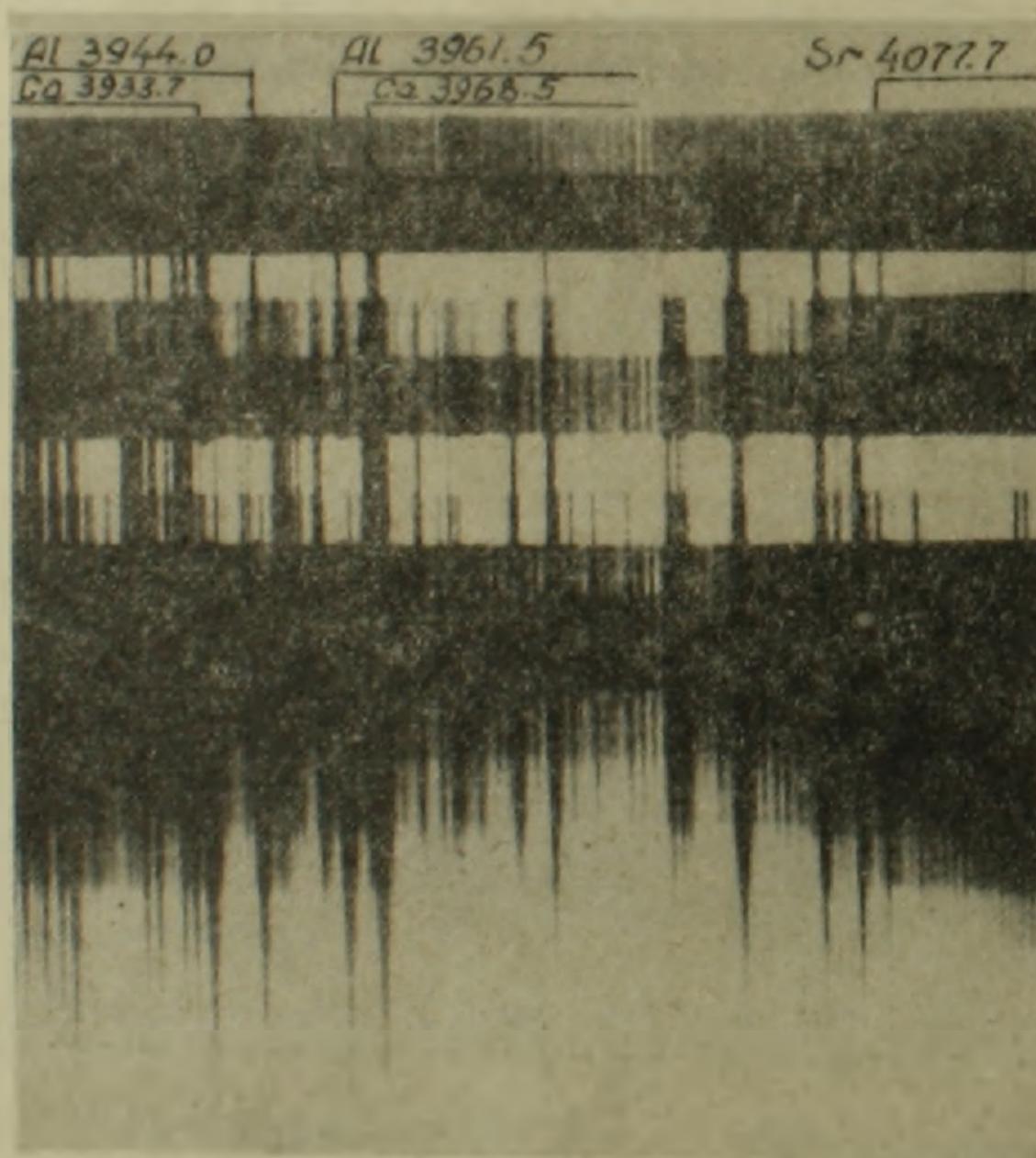


Фиг. 4. Легколетучие экспозиции L_1, L_2 отделяют линии таллия, висмута, молибдена, олова, кадмия и цинка от фона и мешающих линий железа.

Наличие в спектре помимо «дожига» (D_1) еще и «окончательного дожига» (D_2) позволяет повысить чувствительность определения труднолетучих элементов: Zr, Nb, Hf, Ta, W, Mo, Sc, La и т. д., линии которых маскируются фоном или линиями элементов средней летучести (фиг. 5). Помимо этого «окончательный дожиг» служит для контроля полноты сгорания пробы.



Фиг. 5. В «окончательном дожиге» (D_2) отделяются от фона и мешающих линий железа — ниобий, иттербий, иттрий, цирконий.



Фиг. 6. Линии стронция, алюминия, кальция отделяются от мешающих полос цинка в L_1 и L_2 экспозициях и в нижней части ступенчато-ослабленного спектра.

Регистрация эмиссии пробы несколькими экспозициями, а также ступенчато-ослабленный спектр, позволяют использовать при анализе ряд чувствительных линий, расположенных в области циановых полос: кальция (3 933,7; 3 968,5 А), алюминия (3 944,03; 3 961,5 А), хрома (4 254,3; 4 274,8 А), лантана (4 333,7 А), стронция (4 077,7 А), бария (4934,09 А) (фиг. 6).

В связи с различием спектральной чувствительности применяемых фотопластинок, реперный спектр железа фотографируется в две экспозиции (Fe₁—15 сек., и Fe₂—30 сек.). Фотографирование спектра угольных электродов также в две экспозиции (С₁—1,5 минуты, С₂—3 минуты) позволяет полнее судить о степени их чистоты, а также учитывать интенсивность линий элементов—примесей и полос циана (соответственно в легко-летучей и суммарной экспозициях спектра) при интерпретации спектрограмм. Ниже приводятся используемые при анализе аналитические линии элементов и чувствительность их обнаружения.

Таблица 1

Сопоставление чувствительности определения некоторых элементов при полном спектральном анализе (спектрограф кварцевый, средней дисперсии, навеска 20 мг, дуга переменного тока)

Элемент	Данные М. М. Клера [7]		ИГН АН АрмССР		Элемент	Данные М. М. Клера [7]		ИГН АН АрмССР	
	аналитич. линия, А	чувствительность %	аналитич. линия, А	чувствительность %		аналитич. линия, А	чувствительность %	аналитич. линия, А	чувствительность %
Al	3082,16	0,003—0,01	3944,03	0,001	Mo	3170,35	0,001	3170,35	0,0003
Ba	2335,27	0,03	3961,53		As	2349,84	0,01	2349,84	0,01
Be	2348,61	0,0003	4934,09	0,003	Na	3302,32	0,01	5889,95	0,0003
V	3185,40	0,001—0,003	2348,61	0,0001		3302,99		5895,92	
Bi	3067,72	0,001—0,003	3185,40	0,0005	Ni	3414,77	0,001	3050,82	0,0003
W	2946,98	0,01	3067,72	0,0005	Nb	2950,88	0,01	2950,88	0,003
Ga	2943,64	0,003	2946,98	0,003	Sn	3175,02	0,001	2839,99	0,0005
Hf	2638,71	0,01	2943,64	0,0003		3034,12			
Ge	2651,18	0,001	2641,41	0,005	Pb	2833,07	0,001	2833,07	0,001
			3039,06	0,0005	Ag	3280,68	0,001	3280,68	0,0001
In	3039,36	0,003	2651,18		Sr	3464,46	0,03	4077,71	0,03
Y	3327,87	0,001—0,003	3039,36	0,001	Sb	2598,06	0,03	2598,06	0,005
K	4044,14	0,1	3327,87	0,001	Tl	2767,83	0,003	2767,83	0,001
	4047,20		7664,91	0,01	Ta	2714,67	0,03—0,1	2714,67	0,03
Cd	3261,06	0,01—0,03	7698,98		Te	2385,76	0,01	2385,76	0,01
Ca	3158,87	0,03	2288,02	0,001	Ti	3241,99	0,003	3372,80	0,061
			3933,67	0,001	P ³²	2554,93	0,3	2553,28	0,03
Co	3453,50	0,003	3968,49		Cr	2843,25	0,01	4254,35	0,0003
La	3245,12	0,01—0,03	3453,50	0,001		4274,80			
Li	3232,61	0,03—0,1	4333,71	0,005	Zn	3345,02	0,1	2138,56	0,002
Cu	3273,46	0,001	6707,84	0,0003		3345,02			
			3273,46	0,0001	Zr	3438,23	0,01	3438,23	0,001

Указанные в таблице чувствительности получены при фотографировании на мозаичной фотопластинке (2 100—7 700 А) спектров синтетических эталонов на гранитно-кварцевой основе. Некоторые значения получены экстраполированием.

Методика применяется в Институте геологических наук АН Армянской ССР с 1958 г. Сопоставление результатов анализа одних и тех же проб, выполненных у нас и в других лабораториях, подтверждает повышение чувствительности обнаружения большинства элементов.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 29.VI.1966.

Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Մ. Յ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

ՄԻՋԻՆ ԳԻՍՊԵՐՍԻԱ ՈՒՆԵՑՈՂ ԿՎԱՐՑԻ ԼՈՒՍԱԿԱՏԿԵՐԱԳՐԻ
(ՍՊԵԿՏՐՈԳՐԱՅԻ) ՕԴՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԶԱՆՔԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻ ԼՐԻՎ
ՍՊԵԿՏՐԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ԶԳԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՉՐԱՅՆԵԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Հայն գեոքիմիական հետազոտությունների ժամանակ անհրաժեշտություն է ծագում մեծ քանակի էլեմենտների որոշել մեկ (համախ շատ փոքր) կշռաքանակներից:

Սովորաբար նման հարցերը լուծվում են մեծ դիսպերսիա ունեցող լուսապատկերագրի [ДФС—13, ДФС—8] օգնությամբ, լայն ինտերվալ ունեցող ալիքների երկարության միաժամանակյա գրանցմամբ [СТЭ—1] և նմուշի համակցված ձևով աղեղի պլազմայի մեջ ներմուծմամբ, որը պահանջում է նմուշի մեծ կշռաքանակներ:

Փոքր կշռաքանակները, մեծ դիսպերսիա ունեցող լուսապատկերագրերի բացակայությունը և, ընդհակառակը, միջին դիսպերսիա ունեցող լուսապատկերագրերի լայն տարածումն, պահանջում են ИСП—30 [28] լուսապատկերագրերի օգնությամբ ստացվող լուսապատկերների [սպեկտրների] օգտագործման էֆեկտիվության բարձրացման հարցի զննումը:

Հողվածում շոշափվում են միջին դիսպերսիայի լուսապատկերագիրը ալի նպատակին ծառայեցնելու ուղիները-ալիքների երկարության գրանցման ինտերվալների լայնացումը մինչև 7700Å մոզայիկ ֆոտոթիթեղների կիրառման միջոցով և ֆրակցիոն թորման օգտագործումը Մ. Մ. Կլեռի թուլացուցիչի հատուկ ձև ունեցող փականակի կիրառումով:

Ցույց է տրված էլեմենտների որոշման զգայունության բարձրացման հնարավորությունը, ինչպես էլեմենտների վերջին դժերի գրանցման հաշվին, այնպես էլ գժերի դիտման հաշվին ախ լուսակայումում, որտեղ գժերի ինտենսիվությունը ֆոնի նկատմամբ օպտիմալ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Сергеев Е. А., Марголин Л. С., Степанов П. А., Белобрагина М. В. Высококочувствительный спектральный анализ металлометрических проб на халькофильные элементы, БНТИ, Ленинград, 1959.
2. Григорьева О. А., Квятковский Е. М. Высококочувствительный дуговой метод спектрального анализа на золото и некоторые рассеянные элементы. Записки Ленинградского горного института, т. 45, вып. 2, 1963.

3. Калинин С. К., Фийн Э. Е., Перевертун В. М. Применение дифракционного спектрографа для анализа минерального сырья. Изд. АН Казах. ССР, 1960.
4. Гершман Д. М., Губанов В. А. Повышение чувствительности спектрального определения элементов. Изд. Ленинградского дома научно-технической пропаганды, 1963.
5. Пугарев С. Ю., Гусельников А. А. Полуколичественный спектральный анализ геохимических проб с повышенной чувствительностью определения методом просыпки с применением сильнооточной трехфазной дуги и методом испарения из канала угольного электрода с применением больших токов. Материалы семинара по количественному спектральному анализу минерального сырья, 15—30 июня 1964 г.
6. Тарасов К. И., Хохлов В. В. Новый дифракционный спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1 и его спектроаналитические возможности. Изд. Ленинградского дома научно-технической пропаганды, 1963.
7. Клер М. М. Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1959.
8. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолтехиздат, 1948.