

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**КРАТКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ЭМИССИОННОГО
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В СССР**

**В. Г. Корицкий, В. В. Налимов, В. В. Недлер,
С. М. Райский, А. К. Русанов, Л. Н. Филимонов**

В 1860—1895 гг. методом спектрального анализа был открыт ряд новых химических элементов. Эти блестящие успехи в области спектроскопии стимулировали попытки применения метода и для контроля промышленного производства. Следует особо отметить работу основоположника современного металлостроения Д. К. Чернова, опубликовавшего в 1876 г. обширное исследование, посвященное спектрам пламени бессемеровского конвертора. Д. К. Чернову удалось установить ряд интересных закономерностей, связывающих характер спектра пламени с определенными стадиями бессемеровского процесса. Однако результаты этой и всех других попыток применения спектроскопического метода для производственных целей носили качественный характер. При том состоянии физики не удалось установить однозначной количественной связи между содержанием элементов в источнике света и характеристиками спектра. Одно время положение казалось безнадежным; создавалось убеждение в полной неперспективности количественного спектрального анализа.

Однако появление современных теорий строения атома и возбуждения спектра позволило осмыслить трудности, стоявшие на пути количественных методов спектрального анализа. Эти трудности оказались достаточно серьезными и были преодолены лишь в 20-х годах нынешнего века благодаря применению относительных методов измерения интенсивности спектральных линий (метод гомологических пар Герлаха). С этих пор методы количественного спектрального анализа и их практическое использование начали уверенно и быстро развиваться.

В Советском Союзе первые спектроскопические работы, посвященные решению аналитических проблем, связанных с потребностями производства, появились в конце 20-х годов текущего столетия. К числу их относятся работы А. Н. Филиппова (Государственный оптический институт), С. А. Боровика (Геохимическая лаборатория акад. В. И. Вернадского) и А. К. Русанова (Всесоюзный институт минерального сырья). Эти работы были посвящены анализу руд и минералов, при котором выступало на первый план преимущество спектрального метода — его высокая чувствительность — и оставалось в тени несовершенство первых количественных методов — их сравнительно малая точность. Первые советские работы были проведены на иностранной аппаратуре, так как в те годы не существовало отечественного производства спектральных приборов.

В 1931 г. к проблеме практического спектрального анализа обратился Г. С. Ландсберг. С рядом своих учеников (С. Л. Мандельштамом, С. М. Райским, а затем А. Р. Стригановым, П. А. Бажулиным, Ф. С. Барышанской и др.) Г. С. Ландсберг приступил к систематической разработке практических применений эмиссионного спектрального анализа.

В результате первых поисковых исследований были намечены основные пути развития метода, приведшие в настоящее время Советский Союз на одно из первых мест в мире по широте применения спектрально-аналитического метода и по глубине связанных с ним научных разработок вопроса.

Когда в последующие годы метод завоевал всеобщее признание и прочно вошел в быт нашей промышленности, Г. С. Ландсберг в качестве председателя комиссии по спектроскопии Академии наук СССР руководил его дальнейшим развитием и распространением. Оценивая 25-летнюю историю спектрального анализа в СССР, мы с полным основанием можем сказать, что нашими достижениями в этой области мы во многом обязаны Г. С. Ландсбергу, его инициативе, энергии, высокому научному и моральному авторитету.

Основным показателем развития той или иной дисциплины служит число публикаций, посвященных охватываемым ею проблемам. За период времени с 1931 по 1950 г. по эмиссионному спектральному анализу было опубликовано в СССР около 1000 журнальных статей*), к настоящему времени число их приблизительно удвоилось. Это число опубликованных научных статей свидетельствует о чрезвычайно широком фронте работ.

Основная часть этих статей помещена на страницах журнала «Заводская лаборатория» и в трудах Всесоюзных совещаний по спектроскопии, опубликованных в «Известиях АН СССР, серия физическая».

В дальнейшем весьма кратко изложении мы попытаемся, опираясь на этот огромный материал, выделить основные черты развития спектрального анализа в СССР.

1. АППАРАТУРА ДЛЯ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В годы, когда Г. С. Ландсберг со своими сотрудниками делал первые шаги в создании прикладного спектрального анализа, не существовало еще спектральных аппаратов отечественного производства. Сравнительно небольшой парк разнокалиберных импортных приборов также не мог служить основой для разработки общедоступных стандартных приемов анализа. Г. С. Ландсберг ясно оценивал это обстоятельство, и поэтому в первой же его спектрально-аналитической работе, посвященной определению кремния в ковком чугуне¹, мы находим описание специально сконструированного спектрального аппарата.

Вначале это был узкоспециализированный визуальный прибор, рассчитанный на анализ одного элемента.

В дальнейшем за счет введения подвижной дисперсионной системы из трех призм (из них одна типа Аббе) прибору была придана универсальность. Его дисперсия оказалась достаточной для разрешения почти всех линий в сравнительно сложном спектре железа. Поляризационный фотометр обеспечил достаточное сравнение интенсивностей линий. На рис. 1 представлен внешний вид этого прибора, известного под названием стилометра НИИФ МГУ или СТ-1².

В настоящее время оптическая промышленность выпускает новую, более компактную модель стилометра СТ-7, снабженную клиновым фотометром (рис. 2)³.

Кроме стилометра, Г. С. Ландсберг и его сотрудники создали стилоскоп, т. е. специализированный трехпризменный спектроскоп, обеспечивающий так называемый полуколичественный анализ-сортировку сталей⁴. Хотя первоначальная конструкция этого прибора была несколько громоздка и не вполне удобна в эксплуатации, его аналитические возможности оказались столь широкими и столь отвечающими потребностям производства,

*) Спектральный анализ. Аннотированный указатель советских работ по спектральному анализу с 1931 по 1950 г. Изд. АН СССР, 1955.

что многие тысячи подобных приборов были изготовлены нашей промышленностью под названиями стилоскоп НИИФ МГУ, СЛ-1 и СЛ-3.

В 1941 г. по инициативе Г. С. Ландсберга была сконструирована более

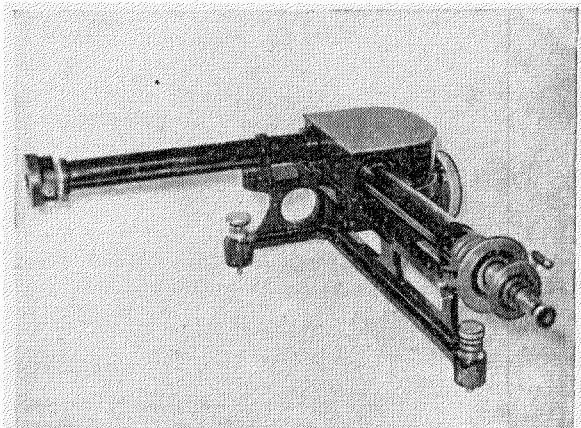


Рис. 1. Стилоскоп НИИФ МГУ.

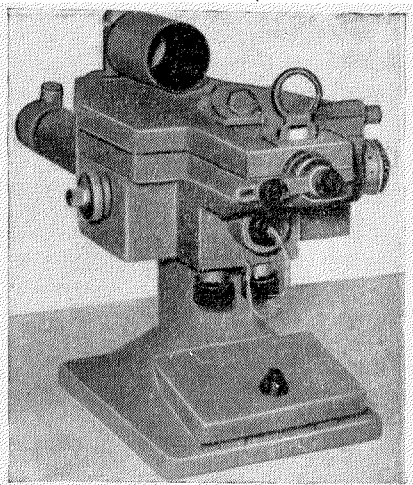


Рис. 2. Стилоскоп СТ-7.

компактная и удобная в эксплуатации модель автоколлимационного стилоскопа⁵, принципиальная схема которого легла в основу новой промышленной модели стилоскопа СЛ-10, являющегося в настоящее время основным прибором этого типа (рис. 3).

Потребность в сортировке крупногабаритных деталей на месте их нахождения стимулировала создание переносной модели стилоскопа⁶, выпускаемой в настоящее время в несколько усовершенствованном виде под шифром СЛП-1.

Как известно, визуальные методы фотометрирования не в состоянии обеспечить точности, которой можно достичь с помощью фотографических

методов измерения интенсивностей. К тому же использование только видимой области спектра, доступной для визуального фотометрирования, сильно сужает аналитические возможности метода, ограничивая выбор спектральных линий. Поэтому вскоре же за созданием визуальных приборов Г. С. Ландсберг поднимает вопрос о выпуске отечественных моделей спектрографов.

Первые попытки создания отечественных ультрафиолетовых приборов привели к выпуску разработанных ГОИ спектрографов УСП-1 и ИСП-4 с сильвиновой призмой и кварц-флюоритовыми объективами.

Резкий перелом в спектральном приборостроении наступил в 1946 г., когда завод им. ОГПУ (ЛОМЗ) начал массовый выпуск под

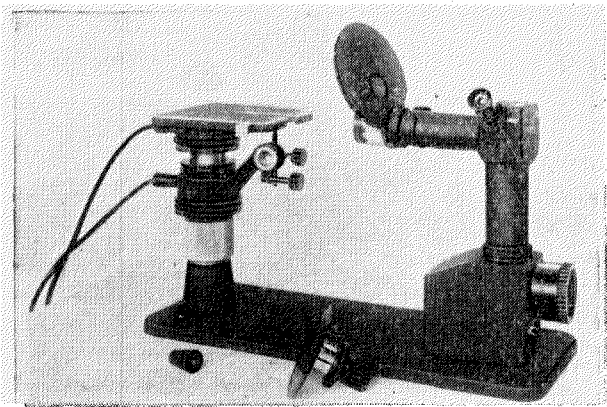


Рис. 3. Стилоскоп СЛ-10.

шифром ИСП-22 оригинальной модели кварцевого спектрографа средней дисперсии по схеме, разработанной ГОИ⁷. Этот спектрограф с зеркальным коллиматором, менисковым камерным объективом и призмой Корню (рис. 4) обладает исключительно высоким качеством изображения линий,

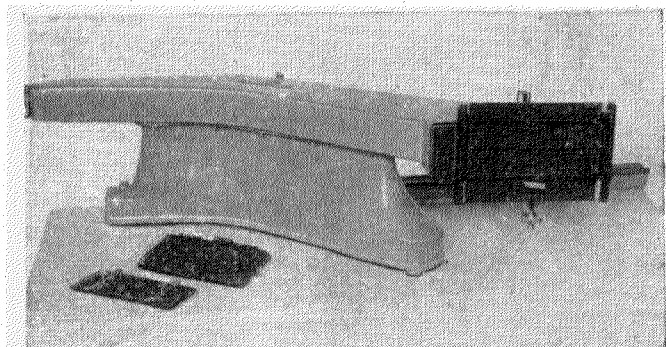


Рис. 4. Спектрограф ИСП-22.

идеально плоским спектром протяженностью 24 см (для области длин волн от 2000 до 6000 Å) и настолько прост и надежен в обращении, что вот уже в течение более 10 лет он является основным спектральным прибором, состоящим на вооружении большинства наших спектральных лабораторий. Этот прибор успешно конкурирует с пользующимся мировой известностью спектрографом подобного класса Q-24 Цейсса и, по-видимому, является лучшим кварцевым прибором средней дисперсии.

В последние годы механическое оформление этого спектрографа было несколько модернизировано с целью создания больших удобств в эксплуатации, и ныне он выпускается под шифром ИСП-28.

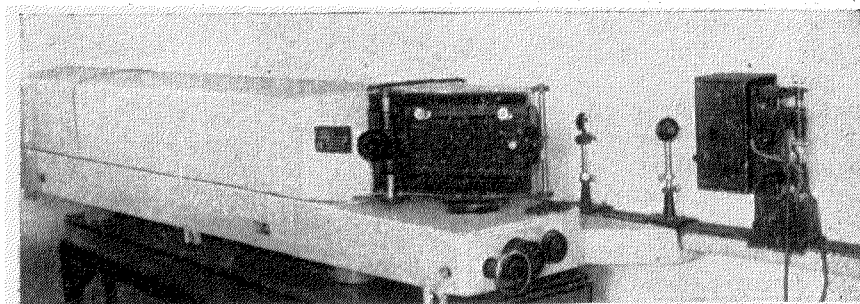


Рис. 5. Спектрограф КС-55.

Вслед за прибором средней дисперсии появился автоколлимационный спектрограф большой дисперсии КС-55 (рис. 5), в котором спектр, охватывающий область от 2000 Å до 10 000 Å, фиксируется по частям на трех фотопластинках 9×24 (общая длина спектра достигает 700 мм).

Наличие сменной кварцевой и стеклянной оптики и тщательно разработанная механическая часть прибора, обеспечивающая достаточно точную связь всех оптических деталей, необходимую при переходе от одной области спектра к другой, ставят этот прибор в один ряд с соответствующими зарубежными моделями⁸. В несколько модернизированном виде этот прибор выпускается в настоящее время под шифром КСА-1.

Хотя, как уже говорилось, видимая область спектра не обеспечивает полного решения аналитических задач, все же ряд задач, например опре-

деление газов, разрешается главным образом с привлечением этой части спектра. Для этого служит стеклянный спектрограф ИСП-51, представляющий собой в сущности целую серию приборов; на базе трехпризменной дисперсионной системы (одна из призм типа Аббе) путем замены коллиматоров и камер можно получить четыре варианта прибора с дисперсией от 105 до 5 Å/мм для $\lambda = 5000$ Å и светосилой от 1:2,3 до 1:20⁸. Для целей эмиссионного спектрального анализа наибольшее применение находит средний вариант прибора с дисперсией 47 Å/мм и светосилой 1:5,5 (рис. 6).

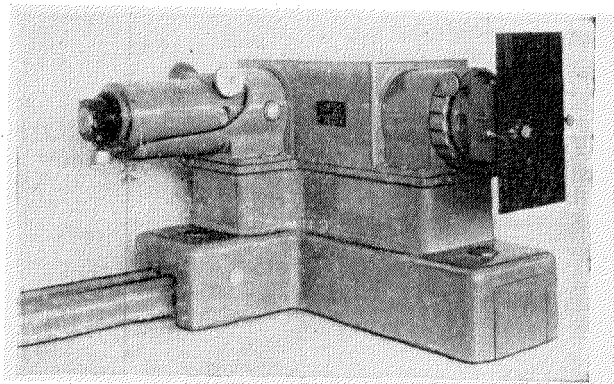


Рис. 6. Спектрограф ИСП-51.

Появление отечественных спектрографов вызвало потребность в микрофотометрах, а также и приборах для расшифровки спектрограмм.

На первых порах, пока шли поиски наиболее удачной схемы микрофотометра и освоение его производства, Л. Е. Введенским был предложен оригинальный метод осуществления количественного анализа, не требующий применения микрофотометра^{8,9}. Метод этот, получивший название «метода фотометрического интерполирования», основан на визуальном сравнении почернений аналитических линий при помощи ступенчатого ослабителя; он обеспечи-

вает опытному наблюдателю точность, не уступающую точности результатов объективного сравнения интенсивности микрофотометром. С появлением отечественных микрофотометров применение метода фотометрического интерполирования в связи с его субъективностью несколько сократилось, однако в ряде случаев благодаря его быстрой он используется и в настоящее время.

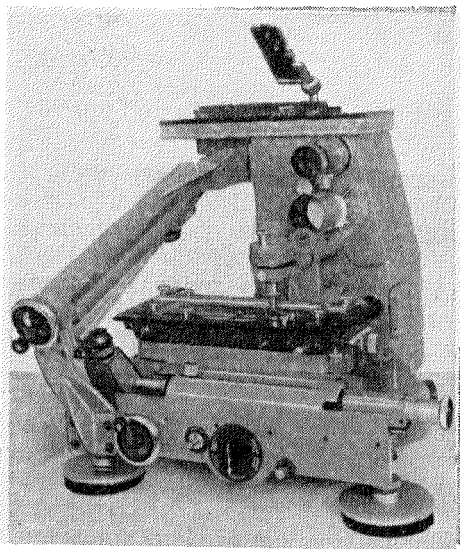


Рис. 7. Микрофотометр МФ-4.

вает опытному наблюдателю точность, не уступающую точности результатов объективного сравнения интенсивности микрофотометром. С появлением отечественных микрофотометров применение метода фотометрического интерполирования в связи с его субъективностью несколько сократилось, однако в ряде случаев благодаря его быстрой он используется и в настоящее время.

Первая промышленная модель современного фотоэлектрического микрофотометра появилась в Советском Союзе под шифром МФ-1⁸. Этот прибор, близкий по конструкции к модели Хильгера, не создавал необходимого удобства в работе. Вскоре оптическая промышленность перешла на выпуск значительно более совершенной модели МФ-2, разработанной на базе дейссовского шнелль-

фотометра. В настоящее время этот прибор применяется в подавляющем большинстве наших спектрально-аналитических лабораторий⁸. Весьма положительные результаты его эксплуатации послужили основанием для создания на базе МФ-2 нового прибора — регистрирующего микрофотометра МФ-4 (рис. 7), нашедшего себе применение не только

в области спектрального анализа, но и в других областях исследования, в частности в рентгенографии¹⁰.

Для расшифровки спектрограмм в первое время применялись довольно простые «столики для расшифровки спектрограмм», построенные по типу отсчетной лупы, затем появился отсчетный микроскоп МИР-11 (позже — аналогичный прибор МИР-12) и, наконец, вполне современный компаратор ИЗА-2 (рис. 2), не уступающий аналогичной модели Цейсса.

Однако наибольшее распространение в настоящее время имеют приборы проекционного типа. Их большое преимущество заключается в том, что при наличии соответствующих атласов они значительно облегчают процесс расшифровки, который сводится в этом случае к простому совмещению атласа с изображением спектра на экране прибора. Спектропроектор ПС-18 в сочетании с «Атласом спектральных линий элемен-

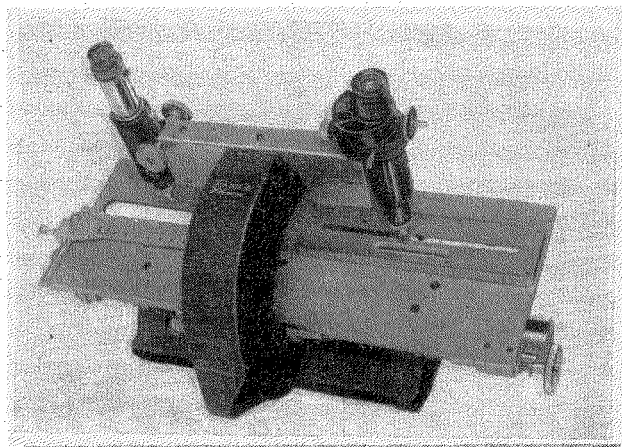


Рис. 8. Компаратор ИЗА-2.

тов»¹¹ обеспечивает применение этого способа к расшифровке спектрограмм, снятых при помощи спектрографов ИСП-22 и ИСП-28, а в сочетании с другим атласом¹² — спектрограмм, снятых при помощи спектрографа ИСП-51, с камерой $F=800$ мм.

Еще большими возможностями для качественного анализа обладает двойной спектропроектор ДСП-1, обеспечивающий сравнение спектров путем совмещения спектрограмм, снятых на приборах с разной линейной дисперсией.

Существеннейшее значение в практике спектрального анализа имеют приборы, предназначенные для питания аналитических источников света — электрической дуги или конденсированной искры. Специфическое назначение этих источников потребовало разработки и промышленного выпуска специальных генераторов.

С. М. Райским была разработана так называемая стабилизированная схема искрового разряда¹³. В этой схеме напряжение на конденсаторе, а следовательно, и энергия разряда, стабилизируется благодаря специально включенному в схему так называемому задающему разрядному промежутку. Точность результатов анализа, полученных с этой схемой, составляет 2—3% и не уступает точности, получаемой с распространенной за границей схемой Фейснера. Однако схема Райского имеет то существенное преимущество, что в ней отсутствует синхронный мотор — одно из уязвимых мест схемы Фейснера.

Генератор по схеме Райского выпускается в настоящее время под шифром ИГ-2.

Н. С. Свентицкий предложил применять для питания электрической дуги переменный ток обычного напряжения 120—220 в. Однако, как известно, дуга переменного тока между металлическими электродами в этом случае устойчиво гореть не может. Н. С. Свентицкий разработал схему специального «генератора дуги переменного тока», благодаря которой на электроды накладывается, дополнительно к сетевому, высокое напряжение большой частоты, пробивающее в подходящий момент времени межэлектродный промежуток и тем обеспечивающее зажигание дуги после каждого ее неизбежного погасания¹⁴.

Как выяснилось в дальнейшем, генератор Свентицкого обладает гораздо более широкими возможностями, нежели это предполагалось вначале. С его помощью удастся также осуществить искровой конденсированный разряд при напряжении на конденсаторах в 220 в, с успехом заменяющий в ряде случаев искру Райского¹⁵. Маломощная «поджигающая» искра генератора может служить также самостоятельным источником света для решения ряда частных аналитических задач, например для локального спектрального анализа. По схеме Н. С. Свентицкого выпускается промышленностью генератор дуги переменного тока ДГ-1.

Стремление получить еще большую стабильность парообразования и возбуждения спектра заставляет в настоящее время вести исследования в области разработки генераторов как дуговых, так и искровых, в которых параметры разряда регулировались бы с помощью методов электронного управления. В этом направлении существенные успехи были получены И. С. Абрамсоном¹⁶. Такие генераторы изготавлиются в настоящее время для комплектации фотоэлектрических спектральных установок.

Методы спектрального анализа с фотоэлектрической регистрацией спектра являются наиболее прогрессивными, так как обеспечивают максимальную скорость и точность анализа. К сожалению, приходится констатировать, что в области их разработки мы отстали от ряда зарубежных стран.

Первый пригодный для промышленного применения фотоэлектрический прибор был создан лишь в 1953 г.¹⁷ Правда, эта модель, как и ее последующие модификации, будучи построена на применении стандартных источников света, не использует в полной мере преимуществ фотоэлектрической регистрации в отношении точности получаемых результатов.

В 1956 г. наша промышленность начала серийный выпуск фотоэлектрического стилометра ФЭС-1 — прибора, рассчитанного на использование лишь видимой части спектра (рис. 9). Определение элементов на нем производится путем последовательного измерения интенсивности их спек-

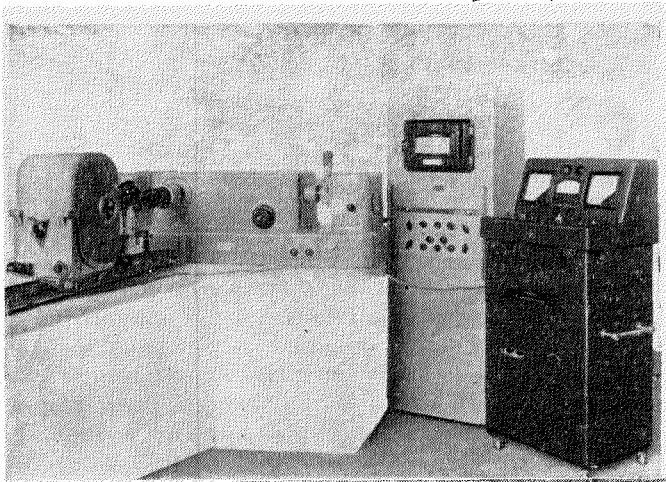


Рис. 9. Фотоэлектрический стилометр ФЭС-1.

тральных линий. Точность анализа приблизительно 1—2%. Время, затрачиваемое на определение одного элемента, — 1 минута¹⁸. Ныне производятся промышленные испытания разработанного в ГОИ 36-канального прибора типа квантометра, в котором может быть задана та или иная программа определения 12 элементов.

Есть основания надеяться, что в ближайшее время эмиссионный спектральный анализ в СССР будет обеспечен всеми современными типами приборов, необходимыми для его осуществления.

Переходя к практическим применениям спектрального анализа, мы вынуждены ограничиться лишь несколькими типичными примерами. В действительности же в настоящее время он поставлен на службу всех без исключения отраслей народного хозяйства.

2. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ И ПРИБОРОСТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В этих областях народного хозяйства спектральный анализ применяется для контроля литья черных и цветных металлов, а также для контроля полуфабрикатов, деталей, узлов и готовых изделий. Контролируют также металл, поступающий на склады предприятий и выдаваемый со складов в цехи. Здесь особенно эффективны полуколичественные и другие экспрессные методы. Классическим примером может служить первое применение стилоскопа (1934 г.), позволившего в свое время за короткий срок ликвидировать пересортицу металла на Московском автозаводе имени Лихачева, ставившую под угрозу производственный процесс изготовления автомашин⁴. Успешное решение задачи, при котором были выполнены на одной установке миллионы определений, сыграло решающую роль в деле пропаганды нового метода.

Другим примером специфических возможностей спектрального анализа служит контроль химического состава деталей и готовых изделий на месте (без их повреждения). При этом широко используются переносные спектральные установки, которые применяются непосредственно в цехах, на складах полуфабрикатов и в парках готовой продукции. Эти установки позволяют очень быстро отделить и направить по назначению продукцию, изготовленную из кондиционного металла, а в продукции, изготовленной из неполноценных материалов, произвести замену частей¹⁹.

Внедрение и эффективное использование спектрального анализа на автозаводе «ЗИЛ» сыграло большую роль в пропаганде нового метода, в деле его широкого распространения в машиностроительной промышленности. Большая заслуга принадлежит здесь В. Ф. Смирнову, ученику Г. С. Ландсберга и С. Л. Мандельштама.

3. КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Спектральный анализ нашел применение для решения основных производственных задач черной металлургии: экспрессного анализа стали в процессе ее производства (по ходу плавки); окончательного, так называемого «маркировочного» анализа, результаты которого необходимы для составления сертификата готовой продукции; анализа чугуна; анализа шихтовых материалов, ферросплавов, скрапа, руды и агломератов, шлаков. Наконец, следует отметить анализ огнеупорных материалов, которыми футеруются металлургические печи; состав этих материалов подчас весьма существенно влияет на качество сталей, выплавляемых в печах.

Экспресс-анализ по ходу плавки является той классической задачей, которая, как уже отмечалось выше, побудила Г. С. Ландсберга заняться разработкой методов прикладного спектрального

анализа вообще. Задача эта представляется особенно привлекательной для спектрального анализа в связи с его повышенной, по сравнению с методами аналитической химии, скоростью; в данном случае скорость имеет весьма существенное значение, так как по условиям производства экспресс-анализ должен выполняться в сроки, не превышающие 15—20 минут.

Первоначальное решение было найдено применением стилометра — визуального прибора, снабженного поляризационным фотометром², обеспечивающим определение одного элемента за 5—6 минут, с погрешностью 5—8%. Этим прибором пользуются и сейчас для определения содержания кремния, марганца и, реже, некоторых легирующих элементов.

Относительно высокая точность спектрального анализа при определении малых концентраций элементов вызвала широкое применение для целей экспресс-анализа более простого прибора — стилоскопа. Стилоскопический метод сравнительно груб, он дает ответ, в лучшем случае, с точностью в 20%. Однако в области концентраций определяемых элементов, не превышающих 0,2—0,3%, точность такого определения большинства компонент стали не уступает точности соответствующих химических методов; скорость же анализа, продолжающегося 2—3 минуты, для химических методов недостижима.

Основным же методом экспрессного спектрального анализа сталей в настоящее время служит фотографический метод. Продолжительность определений при этом значительно возрастает (при визуальном интерполировании почернения линий — до 12—15 минут, при измерении микрофотометром — до 20—25 минут); зато погрешность анализа снижается до 2—3%, что значительно расширяет аналитические возможности метода. Длительность анализа фотографическим методом в случае проведения плавки в современных перегрузных печах, в которых металлы варятся в течение 10—12 часов, находится еще в допустимых границах, хотя часто и приближается к ним.

Фотографическим путем проводят экспрессное определение содержания в стали кремния, марганца, а также всех легирующих элементов при концентрациях, не превышающих 1,5—2%.

Однако существующая тенденция непрерывного повышения производительности труда сталевара в недалеком будущем неизбежно приведет к тому, что фотографические методы спектрального анализа перестанут по своей скорости удовлетворять требованиям производства. В связи с этим металлургические предприятия ожидают внедрения фотоэлектрических спектральных приборов, способных радикально решить проблемы экспресс-анализа. Помимо увеличения скорости и точности анализа, это создает перспективы автоматизации управления производственным процессом, так как электрический сигнал, создаваемый фотоэлектрическим приемником света, может быть использован для приведения в действие тех или иных механизмов, регулирующих состав выплавляемого металла.

Требования, предъявляемые к маркировочному спектральному анализу, в настоящее время мало чем отличаются от требований к экспрессному анализу. Двадцать лет тому назад, до появления таких гигантов советской металлургии, как Магнитогорский и Кузнецкий металлургические комбинаты, процесс выплавки стали и ее дальнейшая переработка, главным образом прокатка, осуществлялись со значительным разрывом во времени (нередко выплавка и переработка металла производились на разных предприятиях). Это позволяло проводить анализ стали наиболее точным, но, как правило, длительным способом. В настоящее время

металлы в горячем виде идет прямо из мартеновского цеха в прокатный, и на маркировочный анализ отводится порой еще меньше времени, чем на экспресс-анализ (при повышенных требованиях к точности результата). В связи с этим отсутствует и существенная разница в методиках этих разновидностей анализа.

Опыт применения маркировочного спектрального анализа сталей был недавно обобщен в большой работе по стандартизации методов спектрального анализа стали ²⁰.

Чугун (предельный) является полупродуктом металлургического производства и не требует особенно высокой точности анализа. Вместе с тем характер доменного производства, обладающего известной инерционностью, не вынуждает к предельному ускорению анализа. Поэтому здесь получили широкое распространение как стилометрический, так и фотографический методы.

Среди шихтовых материалов существенное значение для выплавки специальных сталей имеют ферросплавы. До недавнего времени считалось, что определяться спектральным методом в них с достаточно высокой степенью точности могут только примеси. Основные же элементы сплавов, содержание которых достигает нескольких десятков процентов, спектральному анализу не подвергались. Однако недавно были найдены пути достаточно точного определения и этих компонентов ²¹.

Большое практическое значение имеет спектральный анализ скрапа — металлолома, который составляет подчас до 30% шихты, расходующейся на выплавку стали в мартеновской печи. Здесь не нужна большая точность определений, но число потребных определений столь велико, что ни химическим, ни каким-либо другим из известных в настоящее время методов анализа, кроме спектрального, решить эту задачу не представляется возможным. Только создание переносного стилоскопа, дающего возможность одному лаборанту произвести за смену до 8000 определений, позволило не только поставить, но и полностью решить эту весьма актуальную задачу металлургии ⁶. Анализ руд, агломератов и огнеупоров выполняется с применением фотографических методов.

Особое значение имеет в черной металлургии экспрессный анализ шлаков. Для правильного ведения плавки необходимо следить не столько за изменением состава металла, сколько за изменением состава шлака, под слоем которого обычно выплавляется сталь. Химические же методы анализа шлака столь длительны, что с их помощью можно получать результаты, имеющие лишь «историческую» ценность. Поэтому первые же попытки спектрального анализа шлаков ²² были встречены металлургами с большим интересом. Однако накопленный позже опыт показал, что при анализе шлаков встречаются существенные трудности, связанные с влиянием минералогического строения пробы на результаты анализа ^{23, 24, 25}. Проблему быстрого анализа шлаков нельзя еще считать решенной, хотя спектральный метод приносит известные результаты ²⁶.

Весьма большое производственное значение имеет спектральное определение газов, содержащихся в стали (кислорода, азота и водорода). Однако спектр этих элементов трудно возбудить, и, кроме того, они входят в состав сталей в сотых и тысячных долях процента. На первых порах это обстоятельство исключало применение спектрального метода анализа газов. Потребовалась разработка специальных методик, основанных на применении мощного источника возбуждения — импульсного разряда конденсатора ²⁷; в результате определение газов в стали оказалось возможным и уже осваивается рядом заводов.

В черной металлургии к настоящему времени не осталось почти ни одного предприятия, не пользующегося услугами спектрального анализа. Значительные заслуги в деле его внедрения принадлежат пионеру применений спектральных методов при производстве стали — заводу «Электросталь», на котором еще в 1938 г. под руководством Г. С. Ландсберга и Ф. С. Барышпанской был установлен первый стилометр. Здесь, как и на других заводах, за год выполняются сотни тысяч количественных определений элементов в различных материалах.

4. КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В цветной металлургии, как и в черной, с успехом применяют методы полуколичественного анализа (сортировка по маркам) сплавов, имеющих основой медь, алюминий, магний, цинк, никель и др.²⁸ Однако производство нуждается и в более точных анализах цветных металлов, поэтому соответствующие методы интенсивно разрабатывались в ряде лабораторий: в НИИФ МГУ под руководством академика Г. С. Ландсберга, в Государственном оптическом институте под руководством академика Д. С. Рождественского и проф. В. К. Прскофьева, а также в лабораториях, руководимых К. А. Сухенко, А. Р. Стригановым и Л. Е. Введенским — пионерами применения спектральных методов в производстве цветных металлов. Позднее к этой работе присоединились многие другие лаборатории. Накопленный к 1940 г. обширный опыт был обобщен и систематизирован в специальном сборнике²⁹. Широко применялись три простых визуальных метода анализа, о которых мы уже говорили: фотометрирование при помощи поляризационного фотометра (стилومتر), фотометрическое интерполирование и классический метод гомологических пар. Как известно, достоинством перечисленных методов является их быстрота, недостатком — субъективность оценок и связанная с этим сравнительно большая погрешность результатов анализа. Поэтому очередная задача состояла в разработке и внедрении более точных фотографических методов, основанных на объективном фотометрировании с применением микрофотометра.

В весьма большом многообразии конкретных фотографических методик анализа цветных металлов, разработанных к настоящему времени, можно выделить: методики общего назначения, предназначенные для определения примесей и легирующих компонентов в малолегированных сплавах в концентрациях от нескольких сотых долей процента до нескольких процентов; методы, обладающие повышенной чувствительностью (до $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ %), и, наконец, специальные, особо чувствительные методы ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ %). Отличия этих методов друг от друга заключаются в способах подготовки проб и введения их в источники света.

Методы общего назначения, наиболее простые, основаны на непосредственном введении в разряд в качестве электродов проб анализируемого цветного металла; они не отличаются существенно от методов анализа твердых проб черных металлов.

Для контроля промышленного производства металлов высокой чистоты успешно применяют методы повышенной чувствительности. Как правило, в них используются дуговые источники света, чаще всего — дуга постоянного тока. Для этого вида анализа наиболее характерным является метод фракционной дистилляции, осуществляемый в дуге между графитовыми электродами, и так называемый метод глобульной дуги.

Метод фракционной дистилляции, как следует из его названия, использует различие в упругостях паров определяемой примеси и основного

компонента пробы. Пробу (или эталонный образец) предварительно переводят в химическое соединение, в котором основной компонент наименее летучий. Затем навеску пробы помещают в кратер одного из графитовых электродов дуги. Форму и размеры электрода, глубину кратера и силу тока подбирают так, чтобы проба нагревалась до температуры, обеспечивающей максимальное различие в скоростях испарения определяемых примесей, с одной стороны, и основного компонента пробы — с другой. Этим достигается весьма существенное обогащение паров, поступающих в пламя дуги, определяемыми примесями. Одновременно резко ослабляется спектр основного компонента, что весьма важно при анализе веществ с многолинейчатыми спектрами. Спектр дуги фотографируют в тот интервал времени, когда линии спектра примесей наиболее интенсивны. Почернения (интенсивности) линий связывают с концентрацией примеси в пробе, как обычно, при помощи градуировочного графика, построенного по эталонным образцам известного состава.

Подобный прием позволяет обычно определять 10—20 примесей с чувствительностью порядка $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ %; погрешность определения составляет ± 10 —20% относительных. В рамках настоящей статьи мы ограничимся лишь несколькими типичными примерами результатов применения этого метода, приведенными в таблице I.

Таблица I

Наименьшие концентрации примесей, определяемые методом фракционной дистилляции в дуге (концентрации приведены в весовых процентах)

Определяемый элемент	Металл, в котором производят определение, и чувствительность определения		Определяемый элемент	Металл, в котором производят определение, и чувствительность определения	
	Вольфрам ³⁰	Молибден ³¹		Вольфрам ³⁰	Молибден ³¹
Хром	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Титан	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Никель	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Мышьяк	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Медь	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Свинец	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	$1 \cdot 10^{-4}$	—	Олово	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Магний	$5 \cdot 10^{-4}$	—	Висмут	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Железо	$1 \cdot 10^{-3}$	—	Сурьма	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Кремний	$2 \cdot 10^{-4}$	—	Кадмий	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Цинк	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$			

В глобульном методе дуговой разряд непосредственно испаряет расплавленную, предварительно окисленную пробу малого веса, помещенную на теплоизолирующей подставке. Ограничимся кратким описанием варианта, рекомендуемого для определения примесей в никеле высокой чистоты.

Фотографируют спектры, включая пробу в качестве анода, а затем катода. При первой полярности электродов спектр обогащен линиями легко летучих примесей, при второй полярности — линиями нелетучих примесей. Чувствительность определения повышается и достигает значений, приведенных в таблице II. Природа происходящих при этом процессов не вполне еще ясна.

Около десяти лет назад был разработан метод испарителя — наиболее чувствительный метод определения летучих примесей в нелетучих основах. Применяют испарение в вакууме ^{35, 36, 37} или в атмосфере воз-

духа³⁸. В методе испарителя процесс испарения отделен от процесса возбуждения спектра: Это позволяет подобрать наиболее выгодные условия анализа.

Таблица II

Наименьшие концентрации примесей, количественно определяемые с помощью глобульной дуги (в весовых процентах)

Определяемые элементы	Металлы, в которых определяются примеси			Определяемые элементы	Металлы, в которых определяются примеси		
	Никель ³²	Медь ³³	Кобальт ³⁴		Никель ³²	Медь ³³	Кобальт ³⁴
Висмут . . .	0,0001	0,0002	0,0005	Магний . . .	0,0003	0,00006	0,0005
Кадмий . . .	0,0001	—	—	Кремний . . .	0,0003	0,0006	0,001
Олово . . .	0,0001	0,0001	0,0005	Кобальт . . .	0,0005	—	—
Свинец . . .	0,0001	0,00005	0,001	Железо . . .	0,001	0,0004	0,005
Цинк . . .	0,0003	0,001	0,001	Марганец . . .	0,0005	0,00005	0,0005
Мышьяк . . .	0,0003	0,0004	0,001	Никель . . .	—	0,0007	0,005
Алюминий . . .	0,0003	—	—	Серебро . . .	—	0,0002	—
Сурьма . . .	0,0003	0,0006	0,001				
Медь . . .	0,0005	—	0,001				
				Вероятная ошибка результата	±5—13%	±5—7%	±5—13%

Испарения примесей производят, помещая пробу в графитовый стаканчик, зажатый между массивными графитовыми щетками. Через щетки к стаканчику подводят переменный ток большой силы (150—400 а) от источника низкого напряжения (6—12 в). Выделяющимся теплом стаканчик может быть разогрет до весьма высокой температуры, которую варьируют изменением силы тока, а измеряют оптическим пирометром.

Для улавливания выделяющихся из стаканчика паров над его отверстием помещают приемник (рис. 10), сделанный из графита, меди или иного подходящего материала. После окончания процесса осаждения приемник с конденсатом помещают в штатив спектрографа и сжигают конденсат в дуговом или искровом разряде.

При анализе сложнолегированных и структурно-неоднородных сплавов проявляются эффекты влияния третьих элементов^{39, 40, 41} и структуры пробы⁴², которые могут служить источником значительных систематических погрешностей. В связи с этим был проведен ряд работ по выяснению общих причин, вызывающих эти явления. Обширный цикл работ был посвящен изучению процессов, происходящих на электродах, и закономерности поступления вещества пробы в излучающее облако (искры или дуги)^{43, 44, 45, 46, 47}. Было показано, что комплекс процессов, протекающих на поверхности электродов (химические реакции, диффузия, парообразование и др.), может приводить к существенному различию между химическим составом исходной пробы и составом облака паров, образующегося из этой пробы.

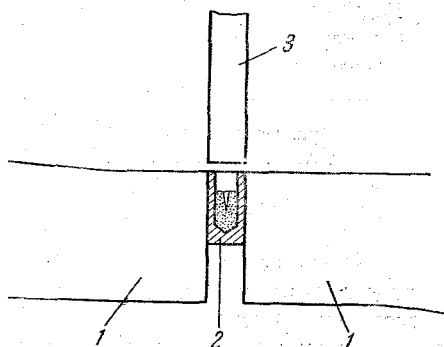


Рис. 10. Схема испарителя: 1 — графитовые водоохлаждаемые щетки для подвода тока, 2 — графитовый стаканчик с пробой, 3 — приемник.

В таблице III приведены типичные примеры чувствительности определений, достигнутой в методе испарителя.

Таблица III

Наименьшие концентрации, определяемые методом испарителя (в весовых процентах)

Определяемый элемент	Металл, в котором определяется примесь				
	Торий ⁸⁶	Уран ⁸⁸	Бериллий ⁸⁶	Вольфрам ⁸⁰	Алюминий ²⁵
Литий	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—
Бериллий	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—
Бор	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—	—
Натрий	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Калий	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Марганец	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—
Хром	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—
Железо	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
Кобальт	$5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—
Никель	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
Медь	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$
Цинк	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	$8 \cdot 10^{-5}$	—
Ванадий	—	$1 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
Сурьма	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Висмут	—	—	—	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Кадмий	—	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Свинец	—	—	—	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Олово	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$
Вероятная ошибка результата	$\pm 15\%$	$\pm 15\%$	$\pm 15\%$	$\pm 20\%$	$\pm 20\%$

Изучение процессов, сопровождающих превращение пробы в пар, продолжает оставаться важнейшей задачей теории и практики количественного спектрального анализа.

В настоящее время в производство внедрены фотографические методы анализа примесей в металлах высокой чистоты: алюминии, магнии, меди, никеле, кобальте, вольфраме, молибдене, титане, ниобии, цирконии, тантале, уране, тории, ванадии, кадмии, кальции, в ряде благородных, редких и рассеянных элементов. Методы спектрального анализа оказались единственно надежным способом контроля промышленного производства металлов высокой чистоты, применяемых в важнейших областях новой техники: электровакуумном производстве, полупроводниковой технике, атомной промышленности, реактивной технике и др.

Большие успехи достигнуты и в анализе сплавов на основе важнейших цветных металлов: алюминия, меди и др. На заводах по обработке цветных металлов свыше половины всей аналитической работы осуществляется методами спектрального анализа. Однако в области анализа сплавов цветных металлов и в особенности анализа сплавов меди таких решающих успехов, как при анализе металлов высокой чистоты, пока еще не достигнуто. Здесь возникают серьезные принципиальные трудности.

Можно полагать, что широкое внедрение приборов с фотоэлектрической регистрацией спектра, обеспечивающих более высокую точность и скорость анализа, позволит преодолеть эти трудности.

5. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Возможность быстрого и практически одновременного определения химических элементов, содержащихся в пробе, а также высокая чувствительность спектрального анализа привели к чрезвычайно широкому применению этого метода в различных областях геологических исследований и для контроля процессов обогащения руд.

Количество проб, подвергаемых спектральному анализу, за последние двадцать пять лет возросло в СССР более чем в 5000 раз.

Геологические организации Советского Союза (экспедиции при поисковых партиях, центральные лаборатории геологических управлений, научно-исследовательские институты и др.) располагают многочисленными кадрами спектроскопистов-аналитиков и оснащены отечественной аппаратурой, позволяющей решать задачи как качественного, так и количественного спектрального анализа руд сложного состава.

Быстрому внедрению методов спектрального анализа способствовало создание специализированных руководств по спектральному анализу минерального сырья⁴⁸ и пособий^{11, 12, 49, 50, 51}.

Методы спектрального анализа, применяемые в геологической службе, специфичны и вместе с тем весьма разнообразны. Поиски полезных ископаемых путем металлотрической съемки, успешно развивающиеся с тридцатых годов, в большинстве случаев требуют массовых полуколичественных спектральных определений элементов в пробах, взятых на изучаемом участке из рыхлых отложений. Содержание этих элементов обычно не превышает тысячных или сотых долей процента.

В течение года в СССР производится миллионы анализов таких проб на содержание 6—12 элементов с целью выявления ореолов рассеяния элементов над выходами рудных тел⁵². Выполнение такого объема аналитической работы возможно только благодаря применению спектрального метода.

Металлотрическая съемка имеет целью выявление участков с повышенным содержанием того или иного элемента; поэтому анализ сводится к классификации проб путем разделения их на группы, содержащие тот или иной элемент в пределах некоторого, наперед заданного интервала концентраций. Чаще всего задается интервал, в котором концентрация изменяется втрое ($0,001—0,003$; $0,003—0,01$; $0,01—0,03\%$ и т. д.⁵³).

Расшифровку спектрограмм обычно производят визуально, пользуясь спектропроектором. Присутствие известных аналитических линий в спектре пробы или же соотношение почернений таких линий в спектрограммах проб и эталонов позволяет устанавливать концентрацию элементов в пробе.

Изучение состава руд, минералов и пород в месторождениях полезных ископаемых, а также сухих остатках природных вод требует полуколичественного определения в образце 45—50 элементов, в том числе примесей ряда элементов, содержащихся в тысячных долях процента. При решении геохимических вопросов часто необходимо определять еще меньшие концентрации отдельных элементов.

Спектральный метод сортировки рудных проб перед направлением их на количественный анализ сводится к полуколичественной оценке концентрации нескольких элементов (определяемого элемента, а также элементов, могущих затруднить выполнение количественного анализа).

В отличие от анализа металлических сплавов, количественный спектральный анализ руд проводится обычно лишь в специальных случаях, когда химический анализ отнимает много времени, связан с большими затруднениями или дает неточные результаты. С таким случаем мы встречаемся, например, при определении рассеянных и редких металлов. В настоящее время разработаны и применяются методики количественного спектрального определения бериллия, индия, таллия, галлия, германия, кадмия, рубидия, цезия, лития, редких земель.

Количественный спектральный анализ минеральных проб, позволяющий определять содержание элементов со средней арифметической ошибкой в $\pm 5-10\%$, основан на обычном приеме. При помощи эталонов эмпирически устанавливают зависимость от концентрации относительной интенсивности аналитической пары, составленной из линии спектров определяемого элемента и элемента сравнения. Полученная зависимость используется затем для определения содержания данного элемента в анализируемых пробах.

Методы количественного определения, не предусматривающие предварительной обработки пробы, оказываются надежными только при достаточно близком минералогическом составе проб и эталонов. По этой причине, наряду с методами непосредственного анализа проб, используются также методы, предусматривающие предварительное химическое выделение определяемых элементов совместно с некоторой постоянной по составу группой других элементов. Так определяют скандий, гафний, ниобий. С целью устранения влияния валового состава пробы применяют также растворение анализируемой пробы. Этот прием используется при определении рубидия, цезия, лития, индия, таллия, галлия, бериллия.

Методы прямого количественного спектрального анализа получили широкое применение при контроле процессов обогащения руд. Сюда относятся количественные определения содержания полезных компонентов в исходном материале, промышленных продуктах и отвалах. Результаты анализов обладают достаточной точностью, и анализы производятся с достаточной скоростью^{54, 55, 56}.

Несмотря на большое разнообразие задач, решаемых спектрально-аналитическим методом, и множество модификаций этого метода, имеются принципиальные особенности, отличающие процесс анализа проб минерального происхождения от процесса анализа металлических сплавов. Пробы, руд, во-первых, принадлежат к непроводникам или плохим проводникам электричества и, во-вторых, поступают на анализ в виде механической смеси порошков различных минералов. Поэтому при производстве спектрального анализа минеральных проб они не могут непосредственно служить электродами искры или дуги. Оказывается необходимым применять особые способы испарения пробы и возбуждения спектра ее паров.

Наиболее распространенный способ состоит в испарении пробы из канала нижнего электрода дуги постоянного или переменного тока. В зависимости от температуры, до которой нужно нагреть пробу, при анализе угольному электроду придается та или иная форма.

Процессы испарения пробы и возбуждение спектра паров, лежащие в основе спектрального анализа, подвергались за последние двадцать пять лет систематическому исследованию^{57, 58, 59, 60, 61, 62}. Полученные результаты показали, что в процессе испарения пробы происходит фракционированное поступление элементов в зону дугового разряда.

Установлена несомненная связь между положительностью и скоростью поступления паров элемента в разряд и температурой испарения того соединения, в котором этот элемент находится в пробе. Зависимость

изменения интенсивности спектральных линий от времени, протекшего с момента включения дуги и начала процесса испарения пробы, иллюстрируется рис. 11. Систематизация обширного фактического материала по изучению явления фракционированного испарения элементов из электрода угольной дуги позволила расположить элементы и их соединения по рядам летучести⁴⁸.

Фракционированное поступление компонентов пробы в дуговой разряд приводит к изменению состава облака дуги. Это в свою очередь отражается на условиях возбуждения спектров определяемых элементов. Вопрос изучался теоретически и экспериментально^{57, 62, 63}.

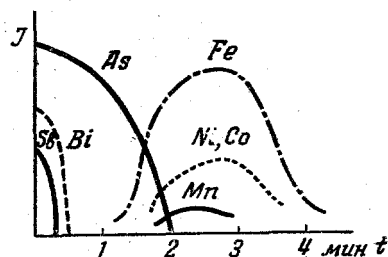


Рис. 11. Изменение интенсивности спектральных линий некоторых элементов в процессе испарения пробы руды.

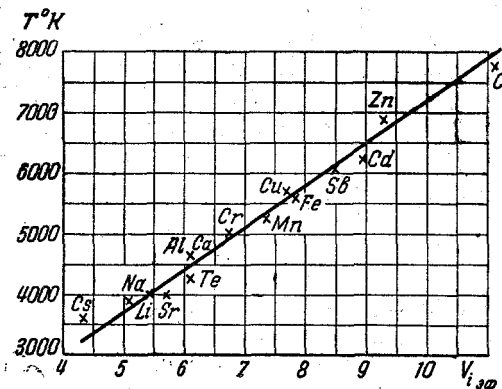


Рис. 12. Зависимость температуры пламени угольной дуги от ионизационного потенциала испаряемых элементов.

На рис. 12 приведена зависимость между температурой газового облака угольной дуги и значениями ионизационных потенциалов при испарении различных соединений из канала угольного электрода.

Явление фракционного испарения приводит к тому, что чрезвычайно простые и быстрые анализы по методу полного испарения дают результаты, зависящие от валового состава проб и, кроме того, отягощенные большими случайными погрешностями, вызванными локальным нагреванием электродов. Были предложены различные приемы повышения точности и правильности анализов руд^{64, 65, 66, 67}.

Значительный успех был достигнут применением метода просыпки проб через дуговой разряд⁶⁷. В новом варианте метода порошок продувается через разряд потоком воздуха⁶⁸. Принцип действия соответствующего устройства показан на рис. 13; воздушный поток, увлекающий частицы пробы в пламя дуги переменного тока, создается небольшим вентилятором.

Для определения в рудах элементов с низкими потенциалами возбуждения спектра (щелочные и щелочно-земельные элементы: индий, таллий, галлий и др.) в ряде случаев с успехом применяется ацетиленово-воздушное или ацетиленово-кислородное пламя^{69, 70, 71, 72}. Спектр регистрируется фотоэлектрическим устройством, присоединенным к монохроматору или прибору с интерференционными

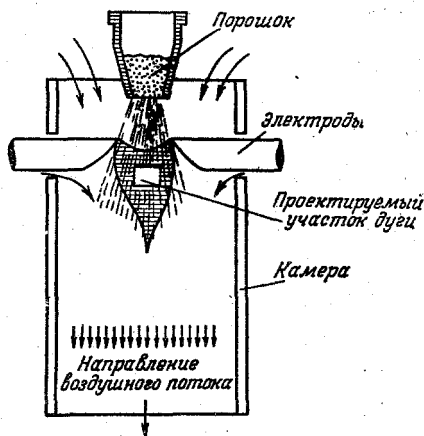


Рис. 13. Схема действия прибора для анализа руд с использованием воздушного дутья.

светофильтрами. Метод обладает высокой точностью, относительная ошибка составляет $\pm 2-3\%$.

Особую задачу представляет спектральный анализ руд драгоценных металлов, отличающихся неоднородностью, которая не устраняется измельчением и перемешиванием. Обычно применяется «королевский» способ анализа, в котором пробой служит крупинка сплава, извлеченного из руды драгоценного металла, с серебром или медью⁷³. Результаты анализа позволяют достаточно точно контролировать технологический процесс обработки руд. Иногда для этой цели анализируют растворы⁷⁴.

Настоящий краткий обзор не претендует на полноту. Многие весьма интересные и важные применения метода не были нами рассмотрены или же лишь очень кратко упомянуты. Мы отсылаем читателей к монографиям С. Л. Мандельштама⁵⁷, В. К. Прокофьева⁷, А. К. Русанова⁴⁸, Н. С. Свентицкого²⁸, Т. Ф. Боровик-Романовой⁵¹, а также к трудам I—X Всесоюзных совещаний по спектроскопии⁷⁵.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, С. Л. Мандельштам и С. М. Райский, Зав. лаб. 3, № 5, 771—779 (1933).
2. С. Л. Мандельштам, В. Ф. Смирнов и В. В. Цейден, Зав. лаб. 5, № 4, 447—453 (1936).
3. Е. Л. Берман, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, № 1, 38—40 (1955).
4. Г. С. Ландсберг, С. Л. Мандельштам, С. В. Тулякин, В. В. Цейден, Зав. лаб. 4, № 10, 1220—1277 (1935).
5. Л. М. Иванцов, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, № 6, 733—738 (1945).
6. А. П. Любимов, С. Л. Мандельштам, Л. Н. Филимонов и Н. А. Фокин, Зав. лаб. 11, № 2—3, 174—181 (1945).
7. В. К. Прокофьев, Фотографические методы спектрального анализа металлов и сплавов, Гостехиздат, 1951.
8. Л. Е. Введенский, Авторское свидетельство № 45444, 1935.
9. Л. Е. Введенский и С. Л. Мандельштам, Зав. лаб. 5, № 8, 972—980 (1936).
10. Г. Я. Коссов, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, № 1, 56—57 (1955).
11. С. К. Калинин, А. А. Явнель, А. И. Алексеева, Л. Э. Неймарк, Атлас спектральных линий, Гостехиздат, 1952.
12. С. К. Калинин, Л. Э. Неймарк, В. Л. Марзуванов, К. И. Исмагулова, Атлас спектральных линий для стеклянного спектрографа, Госгеолтехиздат, 1956.
13. С. М. Райский, ЖТФ 9, № 19, 1719—1726 (1939).
14. Н. С. Свентицкий, Зав. лаб. 7, № 12, 1371—1378 (1938).
15. Н. С. Свентицкий, ДАН СССР 37, № 7—8, 233—236 (1942).
16. И. С. Абрамсон, Зав. лаб. 17, № 9, 1081—1088 (1951).
17. М. М. Авербух, Л. М. Иванцов и А. В. Кандинов, Зав. лаб. 20, № 1, 57—67 (1954).
18. Л. П. Малявкин и И. С. Абрамсон, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, № 1, 40—42 (1955).
19. В. Ф. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. физ., № 2, 175—176 (1937).
20. Методы спектрального анализа стали и передельного чугуна, изд. Министерства черной металлургии СССР.
21. Л. И. Топалов, Сборник «Современные методы анализа в металлургии», Металлургиздат, 1955.
22. И. М. Веселовская, Зав. лаб. 13, № 2, 219—221 (1947).
23. В. В. Налимов и К. И. Ионова, Зав. лаб. 18, № 3, 301—305 (1952).
24. В. В. Налимов, Н. И. Камбулатов, К. И. Ионова, Зав. лаб. 18, № 11, 1354—1358 (1952).
25. И. В. Грановский и Н. П. Кузьмина, Зав. лаб. 20, № 4, 436—440 (1954).
26. О. И. Никитина, Итоги работы по развитию спектрохимического метода анализа мартеновских шлаков, Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, изд. Львовского государственного университета (в печати).
27. С. Л. Мандельштам и О. Б. Фалькова, Зав. лаб. 16, № 4, 430—438 (1950).
28. Н. С. Свентицкий, Стилоской и его применения, Гостехиздат, М.—Л., 1948.

29. Л. Е. Введенский, С. Л. Мандельштам, С. М. Райский, В. Ф. Смирнов, А. Р. Стриганов, К. А. Сухенко, Методы спектрального анализа металлов, Гостехиздат, М.—Л., 1940.
30. Л. Н. Филимонов, Н. А. Макулов, З. А. Захаров, Спектрально-аналитическое определение примеси в препаратах вольфрама, Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, изд. Львовского государственного университета (в печати).
31. М. Э. Брицке, А. Н. Бронштейн, Е. Б. Геркен, Л. М. Иванцов, Количественное определение примесей в молибдене, Материалы II Всесоюзного совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии, 1957.
32. Н. М. Гегечкори, Д. М. Шварц, Зав. лаб. 19, № 5, 580—584 (1953).
33. Л. Н. Филимонов, Зав. лаб. 16, № 10, 1200—1207 (1950); 19, № 5, 569—579 (1953).
34. Д. М. Шварц, И. С. Нилова, Сборник материалов технической информации, № 3—4, 1956, стр. 3, изд. института Гипроникель, Ленинград; также Изв. АН СССР, сер. физ. 18, № 2, 280—281 (1954).
35. А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка, Ю. И. Беляев, ЖАХ 11, № 1, 21—29 (1956).
36. А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка, ЖАХ 12, № 1, 17—22 (1957).
37. Ю. И. Беляев, А. Н. Зайдель, ЖАХ 12, № 1, 30—40 (1957).
38. С. Л. Мандельштам, Н. Н. Семенов, З. М. Туровцева, ЖАХ 11, № 1, 9—20 (1956).
39. Н. М. Гегечкори, Т. Б. Еднерал, С. Л. Мандельштам, Зав. лаб. 12, № 6, 559—568 (1946).
40. В. К. Прокофьев, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, № 6, 607—617 (1945).
41. Е. И. Воронцов, Зав. лаб. 13, № 4, 438—441 (1947).
42. А. Р. Стриганов, ДАН СССР, новая серия 31, № 5, 437—440 (1941).
43. Л. Н. Филимонов, Изв. АН СССР, сер. физ. 12, № 4, 402—411 (1948).
44. А. Б. Шаевич, О механизме влияния структуры сплава на результаты анализа, Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, изд. Львовского государственного университета.
45. Л. Н. Филимонов, К вопросу о связи между составом пробы и излучающего облака паров при спектральном анализе, Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, изд. Львовского государственного университета (в печати).
46. Н. А. Макулов, Исследование связи между составом пробы и составом излучающего облака, Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, изд. Львовского государственного университета (в печати).
47. А. Б. Шаевич, Зав. лаб. 19, № 10, 1189—1196 (1953).
48. А. К. Русанов, Спектральный анализ руд и минералов, Гостеолиздат, 1949.
49. А. К. Русанов и Н. В. Ильясов, Атлас пламенных дуговых и искровых спектров элементов, Гостехиздат (в печати).
50. Л. Н. Индиченко, Расшифровка спектрограмм руд и минералов, Гостеолиздат, 1951.
51. Т. Ф. Боровик-Романова, Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных элементов, Изд. АН СССР, 1956.
52. Б. А. Сергеев, Геофизика, № 9—10, 1941.
53. А. П. Соловов, Временная инструкция по металлометрической съемке, Гостеолиздат, 1951.
54. Я. Д. Райхбаум и Е. С. Костюкова, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, № 2, 289 (1954).
55. М. И. Белоусова, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, № 2, 291 (1954).
56. Н. И. Груздева, В. Н. Доронина и М. Ф. Федоров, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, № 2, 289—290 (1954).
57. С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, 1946.
58. В. С. Мельченко, Труды Сибирского физико-технического института, № 3, Томск (1950).
59. Я. Д. Райхбаум, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, № 1, 70—72 (1955).
60. Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова, А. И. Черненко и В. Д. Малых, Измерение скорости парообразования элементов и их соединений в электрической дуге, Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, изд. Львовского государственного университета (в печати).
61. А. К. Русанов, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, № 3, 303—309 (1947).
62. А. Н. Прилежаева, Труды Сибирского физико-технического института, вып. 32, 15—20, Томск (1953).
63. О. К. Семенова, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, № 6, 715—718 (1945).
64. М. Э. Брицке и Л. Н. Варшавская, Изв. АН СССР, сер. физ. 12, № 4, 455—456 (1948).

65. Б. А. Сергеев, Зав. лаб. 13, № 2, 231—233 (1947); Н. В. Буянов, Изв. АН СССР, сер. физ. 12, № 4, 439—443 (1948).
66. А. Н. Бронштейн, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, № 2, 159—160 (1955).
67. В. В. Недлер, Зав. лаб. 5, № 12, 1469—1474 (1936).
68. А. К. Русанов и В. Г. Хитров, Зав. лаб. 23, 2, 175—184 (1957).
69. С. Л. Мандельштам, ДАН СССР, новая серия 22, № 7, 407—410 (1939).
70. В. Г. Алексеева и С. Л. Мандельштам, ЖЭТФ 17, № 8, 759—762 (1947); ЖТФ 17, № 7, 765—780 (1947).
71. Д. Н. Иванов, Почвоведение, № 7, 423—426 (1949); № 1, 61—66 (1953).
72. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, М. П. Никонова, ЖАХ 12, № 1, 10—16 (1957).
73. В. В. Недлер, ЖТФ 6, № 3, 553—560 (1936).
74. В. В. Недлер, Ф. М. Эффендиев, Зав. лаб. 10, № 2, 164—167 (1941).
75. Изв. АН СССР, сер. физ., № 2 (1937); то же, № 1 (1940); то же, № 2—3 (1941); то же, № 3 и 6 (1945); то же, № 3 и 4 (1947); то же, № 4 и 5 (1948); то же, № 4, 5 и 6 (1950); то же, № 5 и 6 (1953) и № 2 (1954); то же, № 6 (1954) и № 1 и 2 (1955). Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, изд. Львовского государственного университета.