ЗАДАЧИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА *

Вальтер Герлах (Мюнхен)

Задача химического спектрального анализа заключается в определении химического состава материала по его спектру. Спектральный анализ во многих случаях служит в помощь анализу химическому, кроме того он делает возможным разрешение таких проблем, которые вообще неразрешимы методами химии. К последним принадлежат случаи, в которых необходимо произвести полный анализ при наличии весьма малых количеств материала или же следует установить по возможности количественно присутствие ничтожных примесей. Такие минимальные массы могут представлять собою равномерно распределенное загрязнение; однако возможно также содержание в материале весьма малых включений, зернышек или чего-либо подобного, природу и состав которых требуется определить. К проблеме нахождения равномерно распределенных инородных веществ относится прежде всего задача обнаружения в растворах малых концентраций тяжелых ядовитых металлов, например ртути, свинца, меди *. В последующем будут рассмотрены некоторые специальные задачи **, которые были

---

* Naturwissenschaften, 1931 перев. Е. Брумберга.

** Ср. R. Willstätter, Naturwissensch., *18*, 868, 1930.

*** В докладе, сделанном мною 21 ноября 1930 г. в Мюнхенском физическом обществе, были рассмотрены только проблемы, разбиравшиеся Швейцером, Рутхардтом, Ван Калькером и мною. Поэтому следует указать, например, на важные опыты Шейбе (Эрланген) и его сотрудников, которые при обработке спектрограмм пользовались, главным образом, прямыми фотометрическими методами.

разрешены в течение последнего времени при помощи химического спектрального анализа и которые не могут быть разрешены иначе, следовательно такие задачи, решение которых путем химического анализа было признано знатоками экспериментально невыполнимым.

Следующий пример характеризует повод, побудивший нас несколько лет назад заняться этими проблемами. Одна фабрика при обработке сплава столкнулась с рядом затруднений: материал обнаружил ненаблюдавшуюся ранее ломкость несмотря на то, что химический анализ давал одинаковый состав для „плохих“ и „хороших“ образцов. Наличие ничтожных примесей, считавшееся причиной, не могло быть установлено с уверенностью. Однако уже первые снимки искрового спектра обнаружили наличие следов свинца, совершенно отсутствовавшего в „хорошем“ сплаве. Таким образом была не только найдена причина низкого качества, но также было выяснено, что материал, оказавшийся непригодным, был получен от другой фабрики.

Эта небольшая удача дала решимость испробовать общую применимость метода также для решения количественных задач, хотя, например, Кайзер в своей книге по спектроскопии (Handbuch der Spektroskopie) считает подобный метод совершенно неприменимым. Задача состоит в определении количественного содержания некоторого металла в основном материале по интенсивности спектральных линий. Затруднения обусловлены двумя обстоятельствами: 1) практически неизмерима абсолютная интенсивность спектральных линий, и 2) относительная интенсивность линий не независима от условий разряда.

I. Метод

Мы держались следующего пути: определяется содержание x примеси металла Z в основном металле G сравнением интенсивности спектральной линии λ_Z с линией основной субстанции λ_G, по возможности избегая случая $\lambda_Z = \lambda_G$. Для сплава $G + n\,{}^0/_0 Z$ находят такие пары линий λ_Z, λ_G, которые при a, b, c... ${}^0/_0$ Z в G имеют равную интенсивность. Эти особые точки мы называем соответственной парой ли-

ний. x определяется при помощи объективной или же субъективной фотометрической интерполяции. Влияние условий разряда уменьшается выбором для сравнения таких линий, интенсивность которых мало от этих условий зависит. Кроме того устанавливаются определенные условия разряда, причем не электрическими, а прямо оптико-спектроскопическими индикаторами. Это достигается таким подбором электрических величин искрового контура, при котором имеется совершенно определенное соотношение интенсивности дуговых и искровых линий *. Для юстировки мы выбираем свинец, дуговая линия которого 2657 по интенсивности приблизительно соответствует соседней искровой линии 2562. При этом достаточно визуального сравнения, так как здесь опять требуется установление равенства (и даже приблизительного равенства).

Если анализируется на металл Z некоторая соль, то она растворяется, и к раствору добавляется известная масса другого металла M, так чтобы подобралась соответственная пара, полученная ранее для комбинации $M + n\%Z$ на твердых электродах. Ибо на основании всех исследованных случаев следует считать достоверным, что отношение интенсивностей соответственных пар линий M и Z не зависит от того, будут ли испаряться сплавы при прохождении искры между твердыми электродами или же благодаря искре, полученной между золотыми электродами и раствором сплава в кислоте. Однако абсолютная интенсивность несколько изменяется и, в особенности, замечается зависимость от аниона кислоты; так например, существует следующая расположенная по убывающей интенсивности и почти всегда справедливая последовательность:

$$M \cdot NO_3 > M \cdot J > M \cdot Br > M \cdot Cl > M \cdot SO_4.$$

Однако отношение $\lambda_M : \lambda_Z$ остается всегда постоянным.

---

* Метод имеет большое сходство с определением „спектроскопического паралакса“ в астрофизике. Более близкий метод имеется в монографии В. Герлаха и Е. Швейцера: Die quantitative chemische Emisionsspektralanalyse, Leipzig, Leopold Voss, 1930.

II. Пределы чувствительности метода

В литературе имеется много указаний на то, что граница доказуемости, т. е. минимальные концентрации, при которых еще возможно распознавание элемента, при равных условиях наблюдения является функцией положения элемента в периодической системе. В особенности утверждается, что она убывает книзу вдоль вертикального столбца системы. Рудхардт тщательно исследовал это положение. Колебания в доказуемости оказалось всегда возможным отнести на счет различной силы фона полос или же на счет внешних условий. Наоборот, имеется отчетливое различие между элементами, расположенными в периодической системе справа и слева, и это различие является физически само собой разумеющимся: оно связано со сложной структурой спектра, мультиплетными термами. Например, при определенной установке в растворе медной соли могло еще быть доказано наличие 0,001 $^0/_{0a}$ * свинца и только 0,01 $^0/_{0a}$ никеля (по отношению к Cu).

Граница доказуемости также сильно зависит от способа возбуждения света. Она колеблется в общем около 0,001 $^0/_{0a}$. В этой области имеется еще очень много невыполненной работы. Так Рутхардт нашел, что для мышьяка (и также сурьмы) худшим способом возбуждения является искра в воздухе между твердыми электродами, несколько лучше—искра в растворе и выгоднее всего—искра в атмосфере аргона.

Другой вопрос: какой абсолютной величины массы достаточно для спектроскопического обнаружения? Здесь чувствительность метода различна для разных металлов и прежде всего, разумеется, зависит от светосилы спектрографа и (как нами было отмечено выше) способа возбуждения света, способа получения искры. Мы проделали некоторые контрольные опыты по методу Бэйля и Ами, путем электролитического осаждения известной массы металла (рассчитанной по закону Фарадея) на другом основном металле. При этом граница оказалась расположенной между

* $^0/_{0a}$ — атомные проценты.

10^{-7} и 10^{-9} *г*. Вопрос исследовался также для растворов солей. Например, для получения искры между жидкостями примененные электроды для наполнения нуждались в 4 *см*³ раствора. Наличие линии Sr 4077 можно еще было установить, если раствор кроме нитрата кальция (15%) содержал еще $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ *г* стронция. Так как при опыте испарялось не более 1 *см*³ жидкости, получаем как наименьшую массу, еще достаточную для доказательства присутствия Sr в растворе, величину, меньшую $6 \cdot 10^{-7}$ *г*.

Следует заметить, что раствор соли должен обладать достаточной проводимостью, которая может быть достигнута прибавлением какой-либо иной соли, испытанной предварительно спектроскопически.

III. Локальный анализ

На практике часто требуется анализ мельчайших включений в металле. Мы получали для исследования немало золотых, серебряных и платиновых объектов, в которых были обнаружены (большей частью при полировке драгоценностей) мельчайшие зернышки или трещинки. Во всех случаях анализ удавался: один раз дело шло о зернышках в золоте, состоящих из иридия и осмия, в другой раз в пластине благородного металла, провальцованной недостаточно чистыми вальцами, оказались зернышки твердого припоя. Далее случай с Si + C, попавшим, очевидно, при плавлении от тигля. Излом платиновой пластины, появившийся при вальцовке, мог быть приписан присутствию кремния, который был обнаружен исключительно в местах естественных изломов. Следует отметить, что в большинстве случаев химический анализ—даже качественный—оказался совершенно бессильным.

Университетская аналитическая лаборатория исследовала выцветание ставшего ломким огнеупорного камня. После неудачных попыток провести химический анализ остаток порошка передали нам. Порошок был растворен в соляной кислоте, и получена спектрограмма искры в этом растворе, которая сейчас же обнаружила наряду с Mg, Cr, Ca и т. д. значительные массы ванадия.

При помощи микроанализа или локального анализа решается также ряд научных задач: так нам удалось показать, что незначительное прибавление свинца (до 0,04 %) делает золото ломким, так как он осаждается на краях зернышек, образуя хрупкую связь свинец—золото. Можно также показать, что при добавлении к золоту малых количеств Cu и Ag в присутствии свинца медь вместе со свинцом выпадает на краях зерен *, в то время как серебро остается равномерно распределенным в золоте. Метод также дал хорошие результаты при испытании границ сопротивления Таманна.

IV. Испытание чистейших металлов

Как для научных, так и для технических вопросов чистота металлов долго еще будет представлять актуальную проблему. Особенно важен случай испытания на отсутствие железа. Всякий материал обычно содержит железо, попавшее от обрабатывающих машин, которое, однако, легко удается удалить с поверхности. Короткой промывки в кислоте или же, лучше, выпаривания поверхностных загрязнений пропусканием искры перед производством съемки, очевидно, достаточно для этой цели. Действительно, мы нашли, что медная проволока любого диаметра, а также золото и серебро в результате подобной обработки оказываются совершенно свободными от железа. Иначе дело обстоит с платиной. Мы не имели еще до сих пор платины, в которой не было бы доказано присутствие железа. Удивительно то, что исследуемая проволока обнаружила различное содержание железа в разных местах. Это обстоятельство заставило нас предположить, что в большинстве случаев мы имеем дело с зернышками окиси железа, заключенными в платине. Анализ платины на железо играет весьма существенную роль для технически важных катализаторных сеток; мы полагаем,

* Как известно, золото очищается от свинца добавлением меди и последующим нагреванием: свинец испаряется вместе с медью („Quarternieren").

что химический анализ при содержании 0,1% и менее является уже недостаточно надежным. В настоящее время магнитные измерения металлов и металлических сплавов не должны производиться без спектроскопического испытания всех образцов. При этом существенным обстоятельством является незначительная трата материала и возможность исследования разных мест одного объекта или же различных зерен испытуемого порошка.

Чистота свинца — в особенности отсутствие висмута — играет решающую роль в аккумуляторном производстве. Здесь обстоятельства складываются весьма благоприятно: возможно установить наличие в свинце даже $1 \cdot 10^{-4}$ %$_a$ Bi. Иначе до сих пор дело обстоит с анализом меди на мышьяк и серебра на теллур; в этом случае предел чувствительности метода (при искровом способе) находится не выше 0,1%. Здесь необходима дальнейшая работа по изысканию других, более выгодных методов возбуждения искры.

Мы никогда еще не встречали абсолютно чистых платиновых металлов. Хотя различие между „физически" и „химически" чистой платиной неизмеримо велико, однако и в первой всегда было можно доказать присутствие других платиновых металлов, а также железа и никеля. Все платиновые металлы всегда встречаются вместе. В чистейшем иридии и родии, изготовленных специально для нас, всегда можно было доказать присутствие наряду с платиной, родием, иридием и палладием еще и меди, железа и никеля.

Недавно одна фирма доставила нам очень чистый никель, полученный из никелькарбонила и переплавленный затем в вакууме. При оценке результатов магнитных измерений, полученных для этого никеля, имеет большое значение содержание в нем значительного количества углерода. Но именно доказательство наличия углерода должно проводиться чрезвычайно осторожно: для получения на снимке последней линии углерода бывает достаточно углекислоты, содержащейся в дыхании и попадающей в искру во время съемки. Можно даже легко провести качественный анализ газа на углерод (например для соединений CO, CO_2, CH).

Вообще при химическом анализе * заключение о чистоте вещества еще ничего не говорит, если интересоваться также и малыми следами, улавливаемыми еще спектроскопически. У нас однажды испытывалось серебро, которое имелось в количестве, достаточном для проведения химического анализа. Однако последний не дал никаких результатов, в то время как спектральный анализ обнаружил присутствие золота, кремния, олова, цинка и таллия. Здесь речь идет, разумеется, о количествах, порядок величины которых не более 0,001 At%.

Особенно много трудностей представляет испытание на чистоту металлов, богатых линиями: нередко, даже при точных измерениях длин волн, бывает трудно установить, является ли совершенно слабая спектральная линия последней линией примеси или же слабой линией основного металла. Тогда следует сравнить подозрительную линию, полученную при различных опытах; в особенности помогает следующий путь: в то время как интенсивность очень слабых линий основного металла, как правило, сильно изменяется при изменении условий разряда (изменение самоиндукции или емкости колебательного контура), „последние линии" примесей при малых концентрациях в значительных пределах от них не зависят. Однако здесь следует соблюсти осторожность, чтобы не изменить яркости фона и тем самым не изменить чувствительности установки.

V. Объяснение отклонений атомных весов

Важную проблему анализа дают новые опыты Геничшмида (Hönigschmid): исследовался кальций различного происхождения, с тем чтобы попытаться объяснить отклонения атомного веса отдельных образцов существованием более тяжелого изотопа. Материал имелся в весьма незначительных количествах; химический анализ давал химическую чистоту вещества, однако из двух проб была получена для атомного веса кальция величина круглым числом 40,2

* Мы намеренно различаем: металлы, данные как химически чистые, и металлы, химический анализ которых показал „полную" чистоту.

вместо 40,085. Спектроскопическое испытание обнаружило содержание незначительного количества стронция и отсутствие бария. Стронций ускользнул от химического анализа — примененные и считавшиеся достаточными методы очистки оказались неудовлетворительными. Таким образом, пользуясь спектрально-аналитическим контролем, можно исследовать различные способы разделения Ca и Sr. Здесь, однако, возник вопрос: следует ли при столь незначительном содержании стронция забраковать полученные результаты измерений или же принять присутствие более тяжелого изотопа. Для решения этого вопроса было определено из материала опытов Генигшмида (путем сравнения с солью кальция, имеющей определенное содержание Sr) содержание Sr в исследованных объектах (табл. I, первый вертикальный ряд), и вычислен „кажущийся" атомный вес нечистого кальция из найденных таким образом количеств стронция и нормального атомного веса кальция, полагая последний равным 40,085 (второй вертикальный ряд).

ТАБЛИЦА I

I. $Ca(NO_3)_2$		II. $Ca(NO_3)_2$		III. $Ca(NO_3)_2$	
$\%_a S_2$	Ат. вес	$\%_a S_2$	Ат. вес	$\%_a S_2$	Ат. вес
0,251	40,204	0,289	40,222	0,0146	40,091
0,242	40,200	0,289	40,222	0,0144	
0,231	40,194	0,281	40,219		
0,249	40,203	0,293	40,224		
0,241	40,199	0,300	40,228		
0,225	40,192	0,282	40,219		

Сравнение „спектроскопического атомного веса" и атомного веса, определенного химически *, показывает, что наличие более тяжелого изотопа кальция следует считать недоказанным (табл. II).

ТАБЛИЦА II

„Кажущийся" атомный вес	I	II	III
Определенный спектроскопически	40,199	40,222	40,091
Определенный химически	40,195	40,226	$40,092_6$

* Ср. Hönigschmid u. Kempter, ZS. f. anorg. Chem., в печати (химическое определение); K. Ruthardt, ZS. f. anorg. Chem., 1931, в печати (спектроскопическое определение).

Отсюда видно, что при недостаточных количествах материала, прибегая к спектроскопическим методам, можно избежать опасной ошибки.

Безусловно много обещает постановка в дальнейшем испытания методов очистки, применяемых в аналитической химии; мы хотели бы также исследовать методы очистки Hg, так как недавно обнаружилось значительное содержание Cu в ртути, очищенной Институтом.

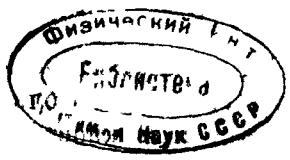
VI. Обнаружение ртути

За последние годы немало умов занимает вопрос о физических и умственных повреждениях, наносимых ртутью. Мы исследовали, какие минимальные количества Hg могут еще быть обнаружены спектрально-аналитическими методами. Решение этой задачи удалось сильно продвинуть вперед применением нового метода возбуждения искры в контуре высокой частоты *.

Мы выработали два приема для определения наличия Hg в жидкости. К испытуемой жидкости подбавляется незначительное количество медной соли, и затем Cu и Hg осаждаются добавлением сероводорода. Черный осадок отфильтровывается с помощью маленького фильтра, который затем употребляется в качестве электрода при возбуждении искры в контуре высокой частоты. Сульфит сперва воздействием HCl обращается в хлорид и затем испаряется в искре. Мы получили для наименьшей массы Hg, находящейся на фильтре и достаточной для обнаружения ртути, величину 4γ (спектрограф имел светосилу 1 : 10).

Больше дает следующий прием: Hg электролитически осаждается из раствора на небольшую оловянную фольгу 0,01 *мм* толщины. Первые опыты показали возможность качественного определения примерно 0,002% Hg в Sn. Электролитически амальгамированная оловянная фольга испаряется затем в искре; при этом получается спектр олово + ртуть, так что, сравнивая линии Sn и Hg, на основании

* W. Gerlach u. E. Schweitzer, ZS. f. anorg. Chem., 1931 (в печати).

сравнительных таблиц можно рассчитать количественно содержание Hg относительно известной массы Sn и тем самым найти содержание Hg в испытуемом растворе. В одном из случаев применялась оловянная фольга, имевшая поверхность в 0,5 *см*² и вес 3,5 *мг*. Для доказательства присутствия Hg достаточно $0{,}07\gamma = 7 \cdot 10^{-8}$ *г* Hg, так как здесь предел чувствительности лежит при 0,002% от общего веса. Таким образом доказательство наличия ртути в жидкости производится при помощи электролитической концентрации вещества. То, что Hg электролитически полностью осаждается из раствора на олово, было исследовано также спектроскопически: сравнивались величины, полученные при исследовании раствора известной концентрации Hg, с величинами, полученными для оловянно-ртутных сплавов известного содержания ртути.

Приведенных примеров достаточно для доказательства многосторонности метода качественного и количественного химического спектрального анализа Следует, однако, указать на то, что столь тонкий метод требует особенно внимательного выполнения и прежде всего критического отношения к полученным результатам. Не нужно также забывать, что каждая специальная проблема нуждается в соответствующей методике опыта. При сделанных оговорках принцип метода может быть рекомендован в помощь как при физических, так и при химических, металлографических и биологических исследованиях.