

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ *)

Л. В. Луни

Одной из основ современного технического прогресса, особенно в областях новой техники—атомной, ракетной и полупроводниковой,—является производство чистых и особо чистых металлов и их соединений и сплавов. Если позволить себе вольное сравнение, то можно назвать чистые материалы витаминами современной индустрии.

Следует сразу указать, что понятие «чистый материал» за последние 10—15 лет претерпело решительные изменения. Требование, чтобы образец не содержал примесей более 10^{-3} или $10^{-4}\%$ от веса, в настоящее время нам не кажется чрезмерным или невыполнимым. Число «вредных» для данного материала примесей необычайно выросло. В понятие «чистоты» стали включать требования к изотопному составу материала. Изотопически чистый материал уже не является редкостью в современной технике.

Помимо посторонних примесных элементов в ряде случаев стали технически важными стехиометрические соотношения в твердом теле, нарушение которых приводит к изменениям структуры и соответственно важных свойств, например у полупроводниковых материалов. Присутствие в последних нескольких примесных атомов настолько нарушает их свойства, что делает материал непригодным. Например, один атом примеси (В или какой-либо другой) на 10^8 — 10^9 атомов германия заметно изменяет проводимость кристалла германия. Это значит, что присутствие 10^{-13} г примеси в грамме германия уже является существенным.

Известно также, что присутствие бора в концентрации нескольких единиц на $10^{-5}\%$ в уране или другом каком-либо делящемся материале резко ухудшает ядерные свойства последнего, а сравнительно небольшая сумма примесей может сделать цепную реакцию невозможной¹.

Одновременно с ростом требований к качеству материалов развивались методы их приготовления. Тонкие способы очистки, создание материалов с заданными свойствами в наше время вышли из стен лабораторий и превратились в производственные процессы больших масштабов.

Естественно, что методы контроля чистых материалов не могут отставать от техники производства последних, а должны опережать эти требования, доставляя возможность проверки эффективности разрабатываемых приемов очистки и изготовления.

Из многочисленных публикаций сейчас хорошо известно, что, скажем, а т о м н ы е материалы не должны содержать многие примеси, преимущественно легких элементов и некоторых редких земель в концентрациях, превышающих 10^{-5} — $10^{-4}\%$. Значительная часть примесей может

*) Доклад на XII Всесоюзном совещании по спектроскопии, ноябрь 1958 г.

оказывать влияние на механическую и коррозионную стойкость атомных материалов, подвергающихся сильному облучению².

Еще более жесткие требования предъявляются к полупроводниковым материалам. Здесь примеси в концентрации 10^{-6} — $10^{-7}\%$ могут оказаться столь вредными, что качество материалов резко ухудшается, а иногда они делаются непригодными.

На том же уровне остаются требования к материалам, используемым в ракетной технике.

Стоит, пожалуй, в качестве примера упомянуть еще об одной области науки, где определение микропримесей является весьма настоящей задачей, хотя объекты исследования и нельзя назвать «чистыми» материалами. Речь идет о современной биологии и биофизике, в которых распределение важных для нормального функционирования организма металлических и иных примесей оказывается весьма существенным для выяснения причин патологических изменений, скажем, в результате радиационных или других повреждений.

Примеров такого рода можно привести множество. Следует поэтому оценить, каковы же возможности современных методов анализа и какие пути можно наметить для увеличения чувствительности и надежности методов контроля чистых материалов.

Для оценки положения спектрального анализа чистых материалов я позволю себе провести сравнение одного из самых молодых и быстро развивающихся методов—радиоактивационного—со значительно более старым и поэтому несколько медленнее развивающимся спектральным анализом.

Если рассматривать наиболее свежие сводки по радиоактивационному анализу, данные в докладах на 2-й Женевской конференции по мирному применению атомной энергии в сентябре 1958 г., то можно заметить, что радиоактивационный анализ сделал заметные успехи. Его безусловным преимуществом является освобождение от заботы о чрезмерной чистоте реактивов и основ для приготовления стандартов, что составляет одну из главных трудностей химического и спектральных методов. Как видно из табл. I³, удается определять содержание примесей в кремнии с весьма

Таблица I
Результаты определения примесей в поликристаллическом кремнии³

Содержание примесей в %							
Mn	Ni	Cu	Zn	Ga	Редкие земли (по Eu)	As	Sb
$2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$9,10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$

высокой чувствительностью при ошибке в 30—40% относительных. Весьма интересной является работа Кента, Коли и Томпсона по нейтронному активационному анализу кремния, которые определяли 12 элементов с чувствительностью 10^{-5} — $10^{-9}\%$, пользуясь химическим выделением радиопримесей⁴. В несколько устаревшей работе Мейнке⁵ проведено сравнение чувствительности различных аналитических методов. Если отвлечься от конкретных условий анализа, что и сделал Мейнке, то следует признать, что радиоактивационный метод в настоящее время обладает наибольшей чувствительностью. С помощью хороших радиоактивационных методов можно получить абсолютную чувствительность определений примесей даже в трудных для анализа материалах 10^{-17} г, а в рекордных случаях 10^{-20} г, т. е. порядка нескольких десятков атомов.

Следует, конечно, учитывать, что возможности применения активационного анализа еще не столь широки, чтобы пользоваться этим методом в качестве рядового производственного контроля. В этом отношении только в отдельных случаях он может заменить спектральный анализ. Тем не менее принципиальные его возможности, как это было видно из приведенных примеров, очень велики.

Возникает вопрос, может ли спектральный анализ успешно конкурировать с этим и другими новейшими методами? Во многих практически важных задачах спектральный метод оказывается на высоте требований и не подлежит замене ввиду его простоты, надежности и доступности технических средств. В тех же случаях, когда чувствительность его сейчас уже недостаточна, имеются возможности значительного ее повышения. В этом отношении потенциальные возможности спектрального анализа еще далеко не исчерпаны.

Известно, что абсолютная чувствительность определения ряда элементов спектральным методом составляет 10^{-8} — 10^{-9} г, а в рекордных случаях— 10^{-14} г при общем весе пробы 10^{-11} г. Например, предел обнаружения Na составляет 10^{-10} г и меньше.

Интересно проследить, как развивались методы спектрального анализа за последние 10—15 лет, на примере такого важного в атомной и полупроводниковой технике элемента, как бор. В 1946 г. считалось, что предельная чувствительность для бора составляет $\sim 10^{-2}$ — 10^{-1} %. Бор был помещен в ряд с Zr, As, W, Ta и U⁶. При этом отмечалось, что для достижения этой чувствительности нужно известное напряжение технических средств и определенная опытность спектроскопистов.

Как мы теперь знаем, уже в 1947 г. удалось повысить чувствительность определения бора в весьма трудных объектах анализа до 10^{-5} — $5 \cdot 10^{-6}$ %⁷.

В недавней работе Моррисона и Руппа⁸ по определению бора в полупроводниковом кремнии получена чувствительность 10^{-7} % для проб весом в 1 г при приемлемой точности в 20—25 % (относит.). Авторы утверждают, что при более тщательной очистке реагентов (в основном NaOH), употребляемых в процессе химического обогащения, можно достигнуть чувствительности $\sim 10^{-8}$ %, т. е. обнаружения 10^{-10} г бора, количества, близкого к пределам спектроскопических определений. Таким образом, за 10—12 лет чувствительность определений бора возросла на 5—6 порядков, что является замечательным достижением спектрального анализа.

Можно, конечно, привести много примеров такого рода, показывающих известный рост чувствительности методов спектрального анализа, однако для нас сейчас более важным является обсудить, каковы же возможности дальнейшего повышения чувствительности. Очевидно, что для ответа на поставленный вопрос необходимо хотя бы в самом общем виде рассмотреть современное положение с проблемой чувствительности в спектральном анализе, т. е. обсудить, какими методами достигнут современный уровень. Здесь прежде всего необходимо отметить три важных момента:

- 1) Известный прогресс в конструировании и производстве спектральных приборов, обладающих большей угловой дисперсией при заметно выросшей практической светосиле. В первую очередь это относится к дифракционным приборам. Однако известно, что за счет улучшения приборов и их разумного выбора можно выиграть в чувствительности в несколько раз, но не на порядок и больше. Это надо всегда иметь в виду.

- 2) Заметное улучшение качества фотоматериалов, а главное известные успехи в применении фотоэлектрических способов регистрации спектров. За счет способа регистрации можно в ряде случаев повысить

чувствительность, но, конечно, нельзя в очень широких пределах увеличить отношение сигнала к фону.

3) Однако главные результаты были получены при разработке методов в спектральном анализе, т. е. приемов использования проб в источниках света, причем последние не претерпели заметного изменения и улучшения за последние годы. Разбор фактов, относящихся именно к этой стороне дела, позволит нам лучше оценить возможности дальнейшего повышения чувствительности спектрального анализа.

Характерным для рассматриваемого периода явилось быстрое развитие способов обогащения проб, которые подвергались затем обычной спектральной процедуре. Значительно меньше сделано в деле совершенствования самих источников света, направленного на то, чтобы так называемые непосредственные методы спектрального анализа давали бы такие же результаты, как и методы, использующие приемы обогащения.

Особенно велики успехи в разработке химических методов концентрации примесей. Это связано прежде всего с быстрым развитием экстракционных и хроматографических методов разделения. Возможность контроля процессов обогащения с помощью радиоактивной метки значительно ускорила разработку химических и физических методов разделения.

В качестве хорошего примера можно разобрать работу Моррисона и Руппа по определению бора в кремнии, о которой я уже упоминал. Для концентрации бора образец кремния растворялся в избытке гидроокиси натрия. Затем с помощью диализа избыток натрия удалялся, а растворимый борат натрия отмывался от кремниевой кислоты. Взвешенный остаток кремниевой кислоты, содержащий борат натрия вместе с внутренним стандартом—индием—сжигался в дуге постоянного тока в атмосфере аргона ($J=21$ а). Спектр фотографировался на среднем спектрографе фирмы Бауш и Ломб. Процедура хорошо продумана и поправка на холостой опыт весьма мала. Этим способом при концентрировании примерно в 100 раз получен выигрыш в чувствительности по сравнению с непосредственным определением бора в кремнии на два-два с половиной порядка при ошибке, лежащей в пределах 20—25% относит.

Другим примером успешного концентрирования большой группы примесей являются работы Коха⁹, в которых применена многоступенчатая экстракция тремя экстрагентами при различной pH раствора пробы. Экстрагируемые примеси затем концентрируются на небольшой навеске BeO , которая вместе с буфером KNO_3 вводится в угольный электрод и сжигается в источнике света (искре Фейсснера или дуге) при обычных условиях. Таким путем Кох одновременно определяет 24—26 элементов в пробах Zr, Al, Se и Ti весом в 1 г с чувствительностью $\sim 10^{-5}\%$ при $\pm 5-15\%$ относительной ошибке.

Характерным для этого способа повышения чувствительности является известная изощренность химических способов обогащения и сравнительная простота и рутинность приемов спектрального анализа. В основном используют дугу постоянного тока, вводя в кратер электрода обогащенный концентрат, смешанный со стандартом и угольным порошком или другим буфером; иногда заменяют атмосферу воздуха на аргон или другой инертный газ. В некоторых работах концентрат, полученный после обогащения, располагают тонким слоем на торце угольного или медного электрода и сжигают его в дуге или искре. К таким работам относится публикация Фреда, Нахтриба и Томкинса по анализу плутония¹⁰. Оригинальный способ закрепления пробы в виде тонкого приповерхностного слоя угольного электрода был разработан Зильберштейном¹¹. Этот же прием сжигания тонкого слоя концентрата был использован А. Н. Зайделем с сотрудниками при определении редких земель в уране и тории¹².

Следует также здесь подчеркнуть, что за последние годы умножилось число удачных работ, в которых используется прием отделения основы осаждением ее из раствора или другими способами. Ранее эти приемы всегда вызывали возражения, однако при осторожном и правильном их применении, контролируемом с помощью радиоактивных индикаторов, появляется возможность одновременного концентрирования большого числа примесей из основы, если используется очень специфичный для этой основы осадитель. В разработке таких методов в нашей стране много сделано А. Г. Карабашом и Ш. И. Пейзулаевым¹³.

Другой путь обогащения при использовании явления фракционной дистилляции, давший значительное число хороших методов анализа, был разработан в последние 10—12 лет многими исследователями. Здесь необходимо отметить важную роль советских ученых, в первую очередь А. К. Русанова и покойного С. А. Боровика, которые одними из первых начали использовать фракционную дистилляцию в дуге постоянного тока для улучшения условий анализа руд и минерального сырья. Систематические исследования А. К. Русанова процессов испарения проб из кратера угольной дуги во многих отношениях явились основой последующих работ по улучшению методов анализа¹⁴.

Явление фракционной дистилляции, усиленное надлежащим образом, явилось главным моментом в разработке методов анализа атомных материалов, титана, вольфрама, молибдена и других металлов, играющих важную роль в производстве жаропрочных сплавов.

Для усиления фракционирования в работе Скрибнера и Муллина¹⁵ по анализу урана с помощью фракционной дистилляции в дуге постоянного тока был использован прием введения «носителя». Однако в последующих работах, использующих прием фракционного испарения примесей, удалось избежать введения носителя без потери чувствительности и точности определений и даже показать, что в этих иначе построенных способах он не играет существенной роли¹⁶.

Тем не менее исследование роли носителя, на наш взгляд, может явиться исходным пунктом для дальнейшего совершенствования методов анализа чистых материалов.

Значительным шагом вперед явилась разработка советскими исследователями метода, в котором извлечение примесей и возбуждение спектра их были разделены, что позволило проводить концентрацию примесей и получение спектра в контролируемых и оптимальных условиях. Метод этот послужил основой многих работ, развитых в последние 10 лет, которые обеспечили производственный контроль атомных материалов и многих других чистых металлов и их соединений. Основную роль в создании этого прогрессивного метода испарения сыграли работы С. Л. Мандельштама и А. Н. Зайделя и их сотрудников^{7,17}. Работы эти известны, и здесь нет смысла говорить о них подробно.

Для характеристики результатов, полученных с помощью метода испарения, можно привести одну из опубликованных в печати таблиц.

Как видно из табл. II, имеется некоторое превосходство метода испарения по сравнению с методом Скрибнера. Следует указать, что оно значительно, чем это кажется на первый взгляд, так как критерий оценки чувствительности в упомянутых работах и у Скрибнера разный, а именно: предельной чувствительностью мы считаем такую, при которой обеспечивается воспроизводимость анализа в интервале средней квадратичной ошибки единичного определения в 20—25%. Очевидно, что при полуколичественной оценке, характерной для метода Скрибнера, «чувствительность» может быть повышена в 5—10 раз.

Характерной чертой этой таблицы является то, что для значительной группы элементов, определяемых одновременно, абсолютная чувствительность находится в интервале нескольких единиц на 10^{-9} г. Если учесть, что таблица составлена по результатам группового определения примесей в таких трудных для анализа материалах, как U, Th, Zr и др., то сразу

Таблица II

Сравнение абсолютной чувствительности методов и фракционной дистилляции с «носителем»

Элементы	Абсолютная чувствительность метода испарения в туг (10-9 г) (проба 50 мг)	Абсолютная чувствительность метода Скрибнера и Муллина в туг (проба 100 мг)
Au	15	30
As	500	500
Ag	5	5
Al	250	500
B	5	8
Be	5	10
Cd	10	7
Co	25	100
Cr	100	300
Cu	10	30
Fe	50	100
Ge	15	20
In	15	50
K	100	200
Li	1	10
Mg	50	50
Mn	5	100
Na	50	50
Ni	50	200
Bi	2	50
Pb	20	100
P	500	5000
Sb	100	4000
Si	50	4000
Sn	10	100
Zn	100	200

станут ясными возможности метода физического обогащения. Повышение абсолютной чувствительности в 10 раз для отдельных элементов, по-видимому, не является чрезмерно трудной задачей. Применение различных веществ-добавок, стимулирующих образование легколетучих соединений также способствует повышению чувствительности.

Так же как и в случае химических методов концентрирования примесей, возможен и иногда полезен прием отделения основного компонента испарением и концентрированием примесей на постороннем коллекторе либо на остатке основы. Этот прием успешно применен в работе Л. М. Иванцова и Е. Б. Геркен¹⁸ при анализе молибдена, а также в работе Д. М. Шварца и др.¹⁹ при определении примесей в полупроводниковых материалах: цинке, олове и таллии. При этом получены относительные чувствительности $5 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-5}$ % для Pb, Cu, Sn, Bi, Sb, Cd.

В работе Кека и др.²⁰ по анализу кремния был использован прием расплава и возгона части кристалла кремния в высоком вакууме и сжигания остатка SiO_2 . При этом коэффициент обогащения составляет 50—200 раз и соответственно увеличивается чувствительность определений Al, Ca, Mg—до 10^{-6} %, Ti, Zr—до 10^{-5} %.

Приведенные примеры достаточно ясно характеризуют современное положение с чувствительностью методов спектрального анализа. Таким образом, пользуясь приемами обогащения, можно для значительной группы элементов получать относительную чувствительность $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ — 10^{-5} %. В отдельных

случаях удается достигнуть относительной чувствительности 10^{-7} — 10^{-6} %. Абсолютная чувствительность определений лежит в пределах 10^{-11} — 10^{-8} г.

Отсюда следует, что перед спектральным анализом стоит задача повысить чувствительность примерно в 100 раз. Несомненно решение проблемы лежит в правильном использовании источников света. Мы уже упоминали ранее, что в методе фракционной дистилляции основную роль играл носитель. Исследование роли носителя¹⁶, а также ряд других интересных работ (Я. Д. Райхбаума²¹, Н. А. Макулова²² и др.) показали определяющее значение уноса вещества из зоны разряда. Рассмотрим подроб-

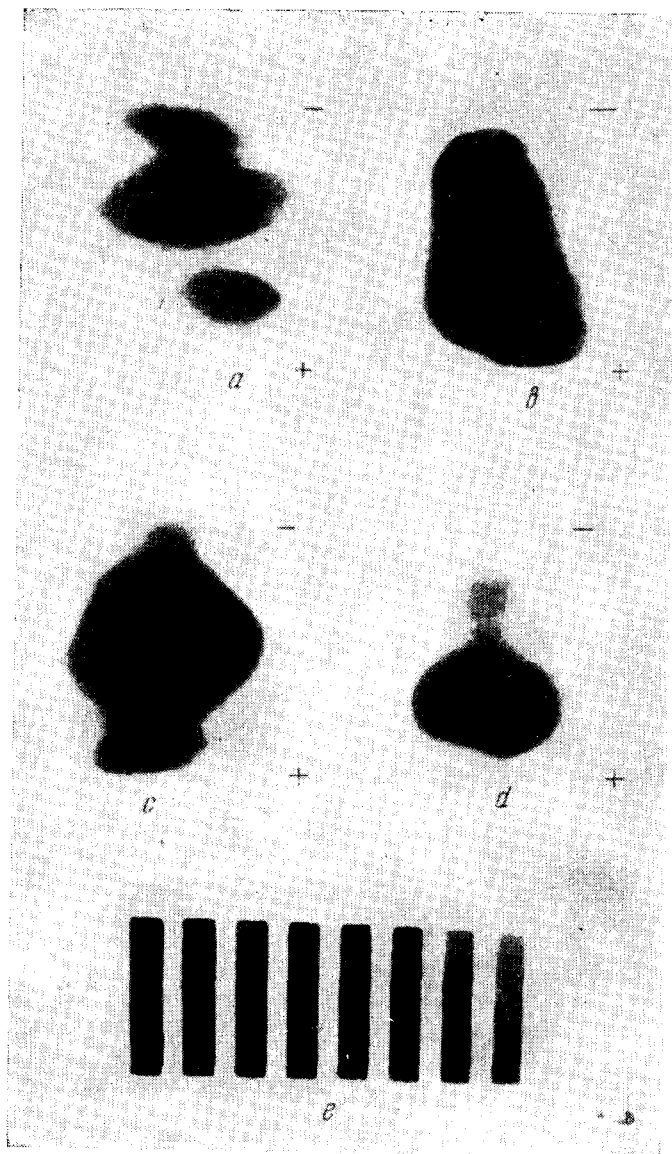


Рис. 1. Фотография в γ лучах радиоактивных изотопов, Zn^{65} , Na^{24} , Ga^{72} и Co^{60} , характеризующая распределение этих элементов в плазме дуги постоянного тока при их испарении из закиси-окиси урана (сила тока 8а); *a*—для натрия, *b*—для кобальта, *c*—для галлия, *d*—для цинка, *e*—марки почернения (по Ю. П. Беляеву и Э. Е. Вайнштейну²³).

нее результаты, полученные при выяснении роли носителя в методе фракционной дистилляции и в методе испарения. Здесь мы будем опираться главным образом на исследования А. Н. Зайделя с сотрудниками¹⁶ и Ю. И. Беляева и Э. Е. Вайнштейна²³.

Основной вывод, к которому можно придти, исследуя влияние носителя на чувствительность определений примесей, состоит в следующем: носитель изменяет временной ход процессов диффузии и конвекционного уноса вещества из плазмы разряда, но не изменяет скорости испарения, хотя и влияет на величину устанавливающейся температуры плазмы и электродов с пробой. Этот вывод подтверждает уже упомянутая весьма интересная по методике и результатам работа Беляева и Вайнштейна. Им удалось показать, что наличие носителя (иначе макрокомпонента) приводит к изменению пространственного распределения примесей в зоне разряда и соответственно меняет скорость уноса их из этой зоны. Для носителей типа Ga_2O_3 характерно симметричное куполообразное распределение в зоне разряда с резким максимумом в центре. При этом наблюдается концентрирование примесей в этой центральной зоне разряда, хотя для каждой примеси в отдельности в отсутствие носителя характерен свой закон распределения. Это обстоятельство препятствует быстрому уносу вещества из зоны разряда и приводит к неселективному повышению чувствительности. Я не говорю здесь о других благоприятных моментах влияния носителя (стабилизация разряда дуги, температуры электродов в течение времени испарения носителя и т. д.).

Фотография в γ -лучах для Zn, Na, Ga и Co (рис. 1) наглядно иллюстрирует характер распределения этих элементов в дуге постоянного тока. К таким же выводам приходит Я. Д. Райхбаум²⁴ при рассмотрении процессов в дуге и исследовании влияния «третьих» элементов на интенсивность линий определяемых примесей. Он считает, что поступление в зону разряда большого количества паров металлов снижает скорость диффузии и конвекционного уноса примесей из плазмы разряда. Кроме этих новых работ, во многих старых работах также обращалось внимание на непроизводительный унос вещества из зоны разряда. Нетрудный подсчет показывает, что в лучшем случае только 0,1—1% поступившего в разряд количества данной примеси участвует хотя бы один раз в излучении света и в образовании спектра определяемого элемента. Все остальное теряется безвозвратно. Если бы можно было заставить атомы и ионы определяемого элемента оставаться в зоне разряда большее время и не раз участвовать в образовании спектра, то мы бы получили огромный выигрыш.

По нашему мнению, помимо так называемых управляющих «носителей» в открытых источниках света, нужно в большей мере переходить к закрытым источникам, работающим при пониженных давлениях: полному катоду, высокочастотному разряду. Усложнение техники работы при этом вполне оправдано повышением чувствительности. В качестве примера можно привести работу, доложенную на 2-й Жепевской конференции по мирному применению атомной энергии в сентябре этого года по непосредственному анализу ZrO_2 в ломе катода²⁵. Как видно из табл. III, результаты не уступают лучшим методам, связанным с обогащением. Кроме того, в этой работе был решен вопрос об одновременном определении Ca, Al, Ti, V, которые не могут быть определены в методе испарения. Одновременно можно определять галогены, скажем F, с чувствительностью 10^{-4} — 10^{-5} %. Если несколько изменить методику, а именно: не применять горячий катод, а использовать охлажденный его, то, помещая концентраты проб без носителя, можно достигнуть повышения чувствительности еще на порядок. Не менее перспективным для анализа малых проб или концентратов является в ряде случаев высокочастотный безэлектрод-

ный разряд. Пробы весом в несколько μg позволяют в этом случае длительное использование²⁶. Аналитическое применение этого приема может быть весьма обещающим.

Таблица III

Элемент	Линия элемента в Å	Линия внутреннего стандарта в Å	Чувствительность в %	Чувствительность по методу испарения ^{7,17} в %
Al	I 3082,1	I 3044,0	$1 \cdot 10^{-4}$	—
Be	I 2348,6	II 2363,8	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
B	I 2497,7	2500,7	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
V	I 3184,0	I 3044,0	$1 \cdot 10^{-3}$	—
Bi	I 3067,7	I 2719,6	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Fe	II 2395,6	II 2363,8	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Cd	I 2288,0		$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
K	I 7664,9		$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Co	I 3405,1		$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Si	I 2881,6	I 3044,0	$1 \cdot 10^{-4}$	—
Li	I 6707,8		$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Mg	II 2790,8	II 2580,3	$1 \cdot 10^{-5}$	—
Mn	II 2576,1	2500,7	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cu	I 3247,5		$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
As	I 2350,0		$1 \cdot 10^{-4}$	—
Na	{ I 3302,3 I 5889,9		$3 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ni	I 3050,8	I 3044,0	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Sn	I 2840,0	I 2719,6	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Pb	I 2833,1	I 2719,6	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ag	I 3280,7		$1 \cdot 10^{-5}$	—
Sb	I 2528,5	2500,7	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ti	II 3349,0	I 3044,0	$1 \cdot 10^{-3}$	—
Cr	II 2835,6	II 2580,3	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Zn	I 3345,0		$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Повышение чувствительности по Na, Cu, Zn, Mg лимитируется загрязнением основы эталонов.

Одним из серьезных преимуществ закрытых источников является исключительно малый расход материала подложки в процессе возбуждения. В самом деле, стоит ли тратить столько усилий для концентрирования примесей, а затем сжигать доли миллиграмма с трудом добытого концентрата вместе с несколькими десятками миллиграммов угля или графита, помещая концентрат в кратер дуги и загрязняя обогащенную пробу случайными примесями. Ясно, что нужно всеми способами уменьшать опасность неконтролируемого загрязнения в источнике света, а это можно

сделать тогда, когда материал электрода не участвует или почти не участвует в поддержании разряда. Лучше всего это можно достигнуть в разрядных трубках с полым катодом или при безэлектродном высокочастотном разряде.

Таким образом, объединение современных приемов обогащения с использованием закрытых источников света является настоящей задачей спектрального анализа, решение которой несомненно приведет к дальнейшему скачку в чувствительности определений на один-два порядка от существующего уровня.

Возможно также, что в условиях закрытых источников света, работающих при пониженном давлении, можно будет применять управляющие внешние поля, используя опыт, накопленный при изучении горячей плазмы. Во всяком случае можно не сомневаться, что в дружеском соревновании различных физических методов анализа, ведущем к взаимному обогащению идеями и техническими приемами, спектральный анализ не окажется в числе отстающих.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Смит, Атомная энергия для военных целей, Трансжелдориздат, М., 1946.
2. А. С. Займовский и др., Атомная энергия, 5, 412, 1958.
3. Ю. В. Яковлев, А. И. Кулак и др., Доклад на 2-й Международной конференции ООН по применению атомной энергии в мирных целях, № 2023, Женева, 1958.
4. A. K a n t, J. P. C a l i, H. D. T h o m p s o n, Anal. Chem. 28, 1867, 1956.
5. W. M e i n k e, Science 121, 177, 1955.
6. С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, М., 1946.
7. С. Л. Мандельштам, Н. Н. Семенов, З. М. Туровцева, Журн. аналит. химии XI, 9, 1956.
8. G. H. M o r r i s o n, R. L. R u p p, Anal. Chem. 29, 892, 1957.
9. O. G. K o c h, Microchimica Acta 1,3, 92, 151, 347, 402, 1958.
10. M. F r e d, N. N a c h t r i e b, F. T o m k i n s, JOSA 37, 279, 1947.
11. Е. И. Зильберштейн, Журн. техн. физики 25, 1491, 1955.
12. А. Н. Зайдель, Н. И. Калитевский и др., Спектральное определение редких земель в Ве, Th и U. Сб. «Редкоземельные элементы», Изд. АН СССР, М., 1958.
13. Ш. И. Пейзулаев, А. Г. Карабаш и др., Зав. лаборатория, № 6, 723, 1958. Труды Всесоюз. конференции по применению изотопов в науке и народном хозяйстве, Изд. АН СССР, М., 1958.
14. А. К. Русанов, Спектральный анализ руд и минералов, Госгеолгиздат, М., 1948.
15. V. F. S c r i b n e r, H. R. M u l l i n, Journ. Bur. Stand. 37, 379, 1946.
16. А. Н. Зайдель и др., Опт. и спектр. II, 28, 1957.
17. А. Н. Зайдель и др., Журн. анал. химии XI, 21, 1956; XII, 17, 1957, Опт. и спектр. III, 16, 1957.
18. Л. М. Иванцов, Е. Б. Геркен, Материалы 2-го Совещания спектроскопистов цветной металлургии, М., 1957. Труды X-го Совещания по спектроскопии, т. II, Львов, 1958.
19. Д. М. Шварц и др., Доклады на 3-м Совещании спектроскопистов цветной металлургии, М., декабрь 1957.
20. P. H. K e s k, A. M a s d o n a l d, J. M i l l i c h e m p, Anal. Chem. 28, 955 (1956).
21. Я. Д. Райхбаум, Доклад на 3-м Совещании спектроскопистов цветной металлургии, М., декабрь 1957.
22. Н. А. Макулов, Доклад на 3-м Совещании спектроскопистов цветной металлургии, М., декабрь 1957.
23. Э. Е. Вайнштейн, Ю. И. Беляев, Журн. анал. химии XIII, 388, 1958.
24. Я. Д. Райхбаум, Доклад на XII Совещании по спектроскопии, М., ноябрь 1958.
25. Ю. И. Коровин, Л. В. Липис, Опт. и спектр. V, 334 (1958); Доклад на 2-й Междунар. конференции в Женеве, сентябрь 1958.
26. W. F. M e g g e r s, F. O. W e s t f a l l и др., Journ. Bur. Stand. 44, 447, 1950; 58, 41, 1957; 61, 95, 1958; Anal. Chem. 28, 616, 1957.