

Н. И. Тарасевич

# Руководство к практикуму по спектральному анализу

*Под редакцией*  
*академика И. П. АЛИМАРИНА*

ДОПУЩЕНО МИНИСТЕРСТВОМ ВЫСШЕГО И  
СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
СССР В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИ-  
КО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ  
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1977

Рецензенты:  
кафедра аналитической химии  
Московского института  
стали и сплавов;  
доктор технических наук С. М. Райский

Тарасевич Н. И. Руководство к практикуму по спектральному анализу. М., Изд-во Моск. ун-та, 1977, 136 с., 23 ил. Библиография 35 назв.

В книге изложены основные теоретические положения наиболее распространенных методов спектрального анализа вещества (эмиссионного спектрографического, пламенно-фотометрического и атомно-абсорбционного). В учебном пособии дано описание лабораторных работ, необходимой аппаратуры и приведены примеры использования методов количественного спектрального эмиссионного и атомно-абсорбционного определения ряда элементов в разбавленных растворах.

ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ  
РЕЦЕНЗИОННЫЙ  
ЦЕНТР

20503—068

077(02)—77

74-77 НАУЧНАЯ

БИБЛИОТЕКА

1149893

© Издательство Московского университета, 1977 г.

## Предисловие

При проведении практических лабораторных занятий со студентами Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, специализирующимися в области аналитической химии, возникают трудности из-за ограниченного числа соответствующих пособий по спектральному анализу.

Настоящее учебное пособие составлено в соответствии с программой «Специальных курсов по аналитической химии»; в нем описаны лабораторные работы, знакомящие с практикой применением методов спектрального анализа к решению аналитических задач. В основу положено разработанное автором в 1964 г. учебное пособие по спектральному анализу для студентов старших курсов, отпечатанное ЛФОР химического факультета МГУ ограниченным тиражом<sup>1</sup>; оно исправлено и значительно дополнено новым материалом.

Книга состоит из трех разделов, посвященных современным методам эмиссионного спектрографического, пламенно-фотометрического и атомно-абсорбционного спектральных анализов. В руководстве описана необходимая аппаратура и приведены примеры применения метода для анализа металлов, сплавов, порошкообразных проб и растворов. В каждом разделе книги описанию лабораторных методик предшествует введение с кратким изложением теоретических основ метода. Учебное пособие не может заменить учебник, а краткий теоретический материал служит лишь введением к работе и облегчает выполнение конкретной аналитической задачи. В конце каждого раздела книги приводятся вопросы и задачи для закрепления изученного материала и указана основная литература.

<sup>1</sup> См. Тарасевич Н. И. Практические работы по эмиссионному спектральному анализу. Методические разработки. Под ред. чл.-корр. АН СССР И. П. Алимарина. М., 1965.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории спектрального анализа кафедры аналитической химии МГУ, принимавшим участие в постановке и проверке описанных работ в течение 1955—1974 гг., а также проф. П. К. Агасяну и проф. А. И. Бусеву, прочитавшим рукопись и сделавшим полезные замечания.

Автор благодарит проф. З. И. Иванову, докт. техн. наук С. М. Райского и канд. хим. наук В. Г. Яковлеву за критический разбор рукописи и ценные замечания.

## ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Эмиссионным, или атомным, спектральным анализом называют метод исследования элементного (качественного и количественного) состава вещества по спектру излучения его атомов.

Излучение энергии атомов в источниках света (пламя, электрическая дуга и др.) связано с энергиями  $E_1$  и  $E_2$  обоих состояний атома известным соотношением

$$E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad (1)$$

где  $E_2$  и  $E_1$  — энергия атома до и после излучения ( $E_2 > E_1$ );  $E$  — в электрон-вольтах (эВ,  $1 \text{ эВ} = 8067,1 \text{ см}^{-1}$ );  $h$  — постоянная Планка ( $6,625 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$ );  $\nu$  — частота излучения ( $\text{с}^{-1}$  или Гц);  $\lambda$  — длина волны (нм,  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ );  $c$  — скорость света ( $\approx 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ ).

Свет, излучаемый атомами, при помощи спектрального прибора разлагается в эмиссионный спектр, состоящий из набора отдельных спектральных линий (линейчатый спектр). Каждая из спектральных линий соответствует переходу между отдельными стационарными состояниями атома и характеризуется отдельными значениями частоты фотона  $h\nu$  и длины волны  $\lambda$ .

По характерным линиям в спектре можно идентифицировать элементы, содержащиеся в анализируемом веществе (качественный спектральный анализ), а по относительным интенсивностям спектральных линий определять концентрацию элемента в исследуемом образце (количественный анализ).

Механизм возбуждения и излучения атомных спектров описан в монографиях и учебниках по спектральному анализу, например [1—3].

**Интенсивность спектральных линий.** Как уже отмечалось, по интенсивности (точнее, по относительной интенсивности)

спектральных линий определяют концентрацию элемента в анализируемом образце, поэтому для оптимизации условий спектрального анализа важно знать факторы, влияющие на интенсивность спектральных линий.

Интенсивность спектральной линии или мощность излучения при переходе атома между двумя энергетическими состояниями определяется соотношением

$$I = AN(1-x)e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

где  $I$  — интенсивность линии;  $A$  — коэффициент пропорциональности, или вероятность спонтанного перехода;  $N$  — число возбужденных атомов;  $x$  — степень ионизации (при высокой температуре облака дуги нейтральные атомы могут ионизироваться:  $A \rightleftharpoons A^+ + e^-$  — и в облаке дуги появляются ионы и электроны);  $E$  — энергия возбуждения линии;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — равновесная температура плазмы источника. (Различают электронную температуру плазмы  $T_e$ , ионную температуру  $T_i$  и температуру нейтральных атомов  $T_a$ . Плазма, для которой температуры всех компонентов равны, называется изотермической.)

Существенно влияют на мощность излучения величины  $T$ ,  $N$  и  $E$ . По мере увеличения температуры дуги растет множи-

тель  $e^{-\frac{E}{kT}}$ , приближаясь к единице. Одновременно с ростом температуры увеличивается и степень ионизации, а число нейтральных излучающих атомов уменьшается. Интенсивность спектральной линии увеличивается до определенного максимального значения и при дальнейшем росте температуры убывает, а интенсивность линий ионов увеличивается. Оптимальная величина температуры плазмы, при которой достигается максимальная интенсивность линии, связана с величиной потенциала ионизации атома и энергией возбуждения спектральной линии. Температура плазмы будет тем ниже, чем меньше потенциал ионизации атомов определяемого элемента. Степень ионизации кроме температуры зависит от химического состава газа и концентрации в нем элементов.

Другим фактором, влияющим на интенсивность спектральной линии, является концентрация атомов элемента в источнике света. При высокой концентрации атомов в источнике возбуждения наряду с излучением света возбужденными атомами происходит поглощение света невозбужденными атомами этого же элемента. Такой процесс называют самопоглощением, или реабсорбцией. Реабсорбция приводит к ослаблению интенсивности линии определяемого элемента и к нарушению пропорциональности между величинами  $I$  и  $N$ .

в формуле (2). При определении больших концентраций избегают резонансных линий<sup>1</sup>, а используют более слабые линии. Резонансные линии наиболее чувствительные и интенсивные. При большой концентрации элемента в пробе они вызывают почернение на спектрограмме, превышающее область нормальных почернений эмульсии фотопластинки. (См. «Фотографические методы».)

Интенсивность спектральной линии также зависит от энергии возбуждения линии  $E$ . Она тем больше, чем меньше  $E$  при прочих равных условиях.

Формула (2), связывающая интенсивность спектральных линий с концентрацией атомов в плазме, во многих случаях требует уточнений и дополнений соотношений, учитывающих процессы в источнике света при испарении вещества и влияющих на интенсивность линий [4]. К таким соотношениям относится уравнение баланса числа атомов элемента. Если общее число атомов элемента  $N$  в зоне возбуждения спектра меняется в зависимости от скоростей поступления их в зону и выхода из нее, то

$$\frac{dN}{dt} = \gamma n - \beta N, \quad (3)$$

где  $n$  — число атомов, испаряющихся в единицу времени;  $\gamma$  — коэффициент использования паров — доля атомов, поступающих в зону возбуждения;  $\beta$  — вероятность выхода атомов из зоны возбуждения — величина, обратная среднему времени пребывания атомов в зоне разряда  $\tau$ .

Если число атомов элемента в зоне возбуждения не изменяется ( $\frac{dN}{dt} = 0$ ), то из уравнения (3) следует

$$N = \gamma n \tau. \quad (4)$$

Учитывая формулу (2), получим

$$I = A \gamma n \tau (1-x) e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (5)$$

Закономерности испарения и переноса паров в дуговом разряде мало изучены и еще недостаточно имеется сведений о величинах, входящих в формулу (3), поэтому влияние на интенсивность спектральной линии парообразования элемента и выхода паров из столба дуги учитывается в первом приближении [4].

Следует учитывать, что на интенсивность спектральных линий при испарении пробы в источнике света кроме кон-

<sup>1</sup> Резонансными линиями называют спектральные линии, связанные с самым нижним состоянием атома [3].

центрации элемента в анализируемом образце влияют многие трудно учитываемые факторы: температура дугового разряда; скорость испарения соединений из расплавов в кратере электрода; химические реакции, протекающие в расплаве и в газовом облаке дуги; степень диссоциации молекул и степень ионизации атомов элементов; условия поступления и выхода молекул, атомов и ионов из дугового разряда и т. п. [5].

«Последние» линии в эмиссионном спектре. При обнаружении предельно малых концентраций вещества следует пользоваться наиболее интенсивными линиями, которые могут быть расположены в различных областях спектра, доступных для исследования. Эти линии получили название «последних», так как при уменьшении концентрации элемента они исчезают в спектре последними. Наиболее интенсивными в спектре являются резонансные линии. Не все резонансные линии пригодны для использования, некоторые из них лежат в труднодоступной области спектра (например, в вакуумной  $\lambda < 200$  нм) или в области недостаточной чувствительности фотопластинок. Тогда вместо «последних» линий используют другие линии, менее чувствительные, что может снизить чувствительность обнаружения элемента. Чувствительные линии по элементам приведены в приложении.

Аналитические пары линий. Условия проведения спектрального анализа (источник возбуждения спектра, время экспозиции, чувствительность фотопластинок и др.) влияют различным образом не только на интенсивность отдельных линий, но и на всю область спектра. Поэтому для контроля за изменением всего спектра выбирают одну спектральную линию, интенсивность которой не изменяется с изменением концентрации определяемого элемента. В качестве спектральной линии постоянной интенсивности обычно берут линию основы в образце, если концентрация основы остается приблизительно постоянной при содержании различных концентраций примесей. Такая линия основы называется *линией сравнения*, или *линией внутреннего стандарта*. В качестве линии сравнения иногда берут линию вводимого в пробу какого-либо элемента в определенной постоянной концентрации; в этом случае определение в образцах вводимого элемента исключается.

Линии сравнения применяются в количественном спектральном анализе. По этим линиям устанавливается интенсивность линии определяемого элемента. Для этого выбирают две спектральные линии: линию примеси с интенсивностью  $I$  и линию сравнения, или линию основы,  $I_0$ . Отношение интенсивностей этих линий  $I/I_0 = R$  остается устойчивым при изменении условий, влияющих на изменение интенсивности всего спектра. Выбранные две линии с длинами волн  $\lambda$  и  $\lambda_0$

для спектрального определения примеси в каком-либо объекте называют *аналитической парой* спектральных линий. По относительной интенсивности их определяется концентрация элемента в пробе. Для каждого определяемого элемента в образце выбирают свою аналитическую пару спектральных линий.

Качественный спектральный анализ основан на изучении эмиссионного спектра исследуемого вещества. Задачей качественного анализа является обнаружение и идентификации элементов, входящих в состав анализируемого образца. Качественный анализ выполняют визуально или фотографическим методом. Последний имеет преимущество перед визуальным способом, так как фотографический снимок спектра охватывает широкую область длин волн и представляет ценный документ, который может неоднократно проверяться и храниться длительное время.

Техника проведения качественного анализа фотографическим способом включает следующие операции: подготовку пробы к анализу, выбор спектрального прибора и источника возбуждения спектра, фотографирование спектра, проявление, фиксирование и высушивание фотопластинок, расшифровку спектрограммы — отождествление спектральных линий.

При фотографировании спектра паров пробы следует помнить о последовательности поступления элементов в пламя дуги. Фотографирование спектра горячей дуги с пробой на движущуюся фотопластинку дает представление о последовательности и продолжительности испарения элементов, входящих в состав исследуемого образца. Чтобы не упустить испарение труднотлетучих элементов, спектр дуги фотографируют до полного испарения пробы.

При расшифровке спектрограмм пользуются спектром железа. Линии спектра железа хорошо изучены и играют роль опорных линий при определении положения неизвестных линий элементов в спектре пробы. Они расположены в различных областях длин волн.

Качественный спектральный анализ позволяет обнаруживать элементы с чувствительностью  $10^{-2} - n \cdot 10^{-8} \%$  в зависимости от условий получения спектров и природы атомов исследуемого элемента. Атомный спектральный анализ не дает сведений о молекулярном составе вещества и о состоянии ионов в растворе.

Полуколичественный спектральный анализ отличается от количественного, главным образом снижением требований к точности результатов, поэтому считают, что он занимает в методическом отношении промежуточное положение между качественным и количественным анализами. Оценка интенсивностей аналитических линий в спектрах анализируемых образцов и эталонов в полуколичественном анализе произ-

водится приближенно. При определении малых концентраций погрешность полуколичественного анализа допускается в пределах порядка от истинного содержания. Например, результат определения элемента представляется в интервале  $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  % и т. д. Применяются и другие шкалы величин в оценке результатов анализа в зависимости от процентного содержания определяемого элемента в пробе, применяемой методики и решаемой аналитической задачи [4].

Полуколичественный анализ выполняется визуально с использованием стилоскопов, стилометров [6] и других приборов (видимая область спектра) и фотографическим методом (УФ-область спектра). Методы полуколичественного спектрального анализа применяются в промышленности (металлургической, машиностроительной и др.), а также в геологии при поисках рудных месторождений.

Рассмотрим один из вариантов фотографических методов. Метод гомологических пар относится к фотографическим методам полуколичественного анализа. Для применения этого метода нужны эталоны, или стандартные образцы (см. «Эталоны для количественного спектрального анализа» с. 21). При помощи спектров паров эталонов подбирают аналитическую пару линий. В состав этой пары должны входить линии определяемого элемента и линия внутреннего стандарта. В качестве последнего может быть линия основы пробы. Эти линии основы должны быть наименее чувствительны к небольшим изменениям условий в разрядке и иметь близкие потенциалы возбуждения. Потенциалы возбуждения многих спектральных линий элементов приведены в таблицах спектральных линий [1]. Интенсивности пары линий или их почернения должны быть равны при определенной концентрации примеси (последнее устанавливают эмпирически).

Выполняют спектральный анализ по методу гомологических пар по соответствующей разработанной заранее методике, точно соблюдая условия возбуждения и фотографирования спектра паров пробы и эталонов. На полученной спектрограмме при помощи спектропроектора сравнивают почернения линий аналитической пары и визуально оценивают содержание примеси в пробе. Оценку почернений аналитической пары линий можно произвести и объективным способом — при помощи, например, микрофотометра МФ-2.

Визуальные методы полуколичественного и количественного спектральных анализов для изучения геологических пород и минералов фотографическим полуколичественным и количественным методами изложены в работе [4], а для анализа металлов, сплавов и других материалов — в монографии [6].

Количественный эмиссионный спектральный анализ — один из разделов спектрального анализа, в задачу которого

входит определение элементов в анализируемом объекте. Цель количественного анализа — установить элементный состав исследуемого объекта или содержание отдельного его компонента. В тех случаях, когда неизвестно происхождение и качественный состав анализируемого материала, количественному анализу всегда предшествует качественный.

При проведении количественного спектрального анализа получают в одинаковых условиях спектры паров проб и эталонов с известным содержанием определяемых элементов. После измерения в спектрах паров эталонов интенсивностей линий аналитических пар строят градуировочный график зависимости относительной интенсивности спектральных линий от концентрации определяемого элемента. По градуировочному графику определяют содержание элемента в пробах по относительным интенсивностям спектральных линий в их спектрах.

Для определенного интервала концентраций между интенсивностью спектральных линий и концентрацией элемента в пробе установлена эмпирически (Б. А. Ломакиным и Г. Шайбе) простая зависимость

$$I = aC^b. \quad (6)$$

Уравнение (6) обычно применяется в логарифмическом виде:

$$\lg I = b \lg C + \lg a, \quad (7)$$

где  $I$  — интенсивность спектральной линии;  $b$  — коэффициент, учитывающий реабсорбцию спектральных линий и зависящий от концентрации элемента в образце; при малых концентрациях элементов (и слабых спектральных линиях), для которых самопоглощение не наблюдается, коэффициент  $b=1$ , при увеличении концентрации эта величина уменьшается —  $b<1$ ;  $a$  — постоянная величина, зависящая от условий возбуждения и условий испарения вещества электродов;  $C$  — концентрация элемента в пробе.

Из уравнения (7) видно, что логарифм интенсивности спектральной линии связан линейно с логарифмом концентрации в пробе.

В зависимости от способа наблюдения и регистрации спектра методы количественного спектрального анализа можно разделить на визуальные, фотографические (наиболее распространенные) и фотоэлектрические.

**Визуальные методы.** В визуальных методах оценка количественного содержания элемента в пробе производится при наблюдении спектра паров пробы глазом в видимой области при помощи оптического прибора. В качестве оптического прибора применяют стилоскопы и стилометры. Для наблю-

дения УФ и ИК участков спектра возможно использование электронно-оптических преобразователей.

В основе визуального метода лежит уравнение [7]. Для выполнения количественного спектрального анализа предварительно находят зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации определяемой примеси по эталонам. Пользуясь эталонами, измеряют отношение интенсивностей аналитических спектральных линий при разных концентрациях определяемого элемента. По полученным данным визуальной оценки интенсивностей спектральных линий строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс логарифм концентрации элемента в эталонах, а по оси ординат — логарифм относительной интенсивности спектральных линий аналитической пары. По полученному градуировочному графику определяют содержание элементов в пробах.

**Фотоэлектрические методы** спектрального анализа основаны на той же зависимости, что и фотографические методы (6) и (11). Принципиальное отличие состоит лишь в том, что вместо фотографической пластинки в фотоэлектрических приборах используется одна или несколько десятков выходных щелей с расположенными за ними приемниками излучения. Такие приборы называют одно- и многоканальными установками. Задачей фотоэлектрических методов является измерение интенсивностей линий аналитической пары по величине электрического сигнала, получаемого с фотоэлектрического приемника.

Построение градуировочного графика производится по эталонам. Градуировочные кривые являются постоянными аналитическими графиками при условии, если источник возбуждения спектров и фотоэлектрические приемники света работают стабильно. Последнее условие для фотоэлектрических методов строго обязательно.

Основное преимущество фотоэлектрических установок — их высокая производительность, что весьма существенно для многих производств. Фотоэлектрические методы широко применяются при массовых анализах однотипных образцов силикатных горных пород и в ряде металлургических производств для количественного анализа сплавов и сталей разных марок на содержание хрома, марганца, кремния, молибдена и других элементов. Для определения 10—11 элементов в образце сплава требуется около 8 мин. На многих промышленных предприятиях квантометрический анализ является одним из основных методов контроля состава сплавов и готовой продукции.

Другое преимущество фотоэлектрических методов — их точность, так как в этих методах исключаются ошибки, связанные с неоднородностью эмульсии фотопластинки и с проявлением экспонированной фотопластинки в фотографичес-

ких методах. Точность анализа, достигаемая на оптимальных режимах работы фотоэлектрических приборов,  $\pm 1-2\%$ .

В нашей промышленности помимо отечественных фотоэлектрических приборов (ФЭС-1, ДФС-10 и др.) применяются фотоэлектрические приборы — квантометры иностранных фирм, например квантометр американской фирмы «ARL» (имеет 45 выходных щелей), английской фирмы «Хильгер» и др. Современные радиоэлектронные средства позволяют автоматически преобразовывать сигналы, поступающие с квантометра, в конечный результат в виде графической или печатной цифровой записи и передавать их на расстояние.

Фотоэлектрические методы спектрального анализа изложены в работах [3, 7 и 15]. В сборнике «Фотоэлектрические методы спектрального анализа» [15] дано описание отечественных и зарубежных приборов и приведены методики фотоэлектрического анализа алюминиевых и титановых сплавов.

**Фотографические методы.** В фотографических методах количественного спектрального анализа предварительно устанавливают по эталонам зависимость интенсивности аналитической пары линий от концентрации определяемой примеси в образце. Для этого фотографируют спектры паров эталонов и проб на фотопластинку или фотопленку. Интенсивность спектральных линий ( $I$ ) на спектрограмме измеряют через оптическую плотность почернения  $S$  или разность почернений аналитической пары линий  $\Delta S$ . Оптическую плотность почернения измеряют при помощи микрофотометров. *Оптическая плотность почернения пропорциональна десятичному логарифму отношения интенсивности света, прошедшего через прозрачное место эмульсии фотопластинки, к интенсивности света, прошедшего через почернение фотоэмульсии*  $S = \lg(I_0/I)$ .

График зависимости оптической плотности почернения от интенсивности падающего на фотопластинку света представляет кривую s-образной формы. Эта кривая получила название характеристической кривой фотопластинки (рис. 1).

Характеристическую кривую можно разделить на несколько областей:  $ab$  — область недодержек (или слабых почернений);  $cd$  — область передержек;  $bc$  — область нормальных экспозиций, или область нормальных почернений. В пределах

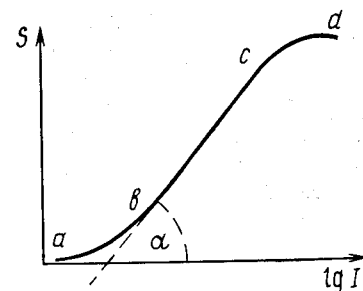


Рис. 1. Характеристическая кривая эмульсии фотопластинки

bc сохраняется линейная зависимость оптической плотности от логарифма интенсивности освещения.

Связь между интенсивностью света  $I$  и почернением  $S$  для прямолинейного участка bc характеристической кривой выражается соотношением

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{S}{\lg I - \lg j},$$

откуда

$$S = \gamma \lg I - \gamma \lg j, \quad (8)$$

где  $\gamma$  — тангенс угла наклона  $\alpha$  прямолинейного участка, называемый коэффициентом контрастности;  $j$  — инерция фотопластинки.

При фотографической регистрации спектра интенсивность спектральных линий аналитической пары измеряют через почернение. Тогда для почернения линии определяемого элемента  $S_1$  и второй линии внутреннего стандарта  $S_2$  получим

$$S_1 = \gamma_1 \lg I_1 - \gamma_1 \lg j_1.$$

$$S_2 = \gamma_2 \lg I_2 - \gamma_2 \lg j_2.$$

Для далеко расположенных друг от друга линий в спектре  $\gamma_1 \neq \gamma_2$  вследствие неоднородности эмульсии фотопластинки и разной чувствительности ее к различным областям длин волн. Для близко расположенных линий в одном спектре  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$  разность почернений аналитической пары линий будет равна

$$S_1 - S_2 = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2},$$

ли

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = \lg \frac{I_1}{I_2}. \quad (9)$$

Оптическую плотность почернения спектральных линий на фотопластинке измеряют при помощи микрофотометра.

**Метод трех эталонов.** В основе методов количественного спектрального анализа лежит измерение относительной интенсивности спектральных линий определяемого элемента  $I_1$  и элемента внутреннего стандарта  $I_2$ , или элемента сравнения. Относительная интенсивность аналитической пары линий  $I_1$  и  $I_2$  согласно уравнению (6) будет равна соотношению

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{aC^b}{I_2} \quad (10)$$

при условии, что концентрация элемента сравнения  $C_2$  — постоянная величина.

Логарифмируя соотношение (10), получим

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg C + \lg a', \quad (11)$$

$$\lg a' = \lg \frac{a}{I_2}; \quad R \frac{I_1}{I_2}.$$

Переходя от относительных интенсивностей спектральных линий к почернениям из (9) и (11), получим

$$\lg R = \frac{\Delta S}{\gamma} b \lg C + \lg a',$$

или

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a'. \quad (12)$$

Выражение (12) — уравнение прямой линии, или математическое выражение градуировочного графика в координатах  $[\Delta S; \lg C]$  с угловым наклоном  $\operatorname{tg} \alpha = \gamma b$ . Коэффициент контрастности  $\gamma$  зависит от сорта фотоэмульсии, от величины экспозиции, времени проявления и температуры проявления экспонированной фотопластинки. Таким образом, фотографическая пластинка влияет на положение градуировочного графика, построенного для определения элементов в образце.

Для осуществления метода трех эталонов на одной фотопластинке фотографируют эталоны (стандартные образцы), не менее трех (отсюда происходит название метода трех эталонов), и анализируемые пробы. Вообще для построения градуировочного графика (в виде прямой линии) достаточно двух эталонов (двух точек). Но практически берут три и более эталонов с целью уточнить получение градуировочного графика в виде прямой линии. После обработки экспонированной фотопластинки в полученной спектрограмме при помощи спектропроектора ПС-18 или измерительного микроскопа МИР-12 находят и осторожно отмечают нужные аналитические пары линий, т. е. линию определяемого элемента и линию элемента сравнения.

После ознакомления (по описанию) с работой микрофотометра МФ-2 фотометрируют, т. е. измеряют, оптическую плотность почернений  $S$  аналитических пар спектральных линий. По результатам фотометрирования находят разность почернения  $\Delta S$  спектральных линий и строят градуировочный график в координатах  $[\Delta S; \lg C]$  на миллиметровой бумаге в масштабе  $0,1 \Delta S = 0,1 \lg C = 10$  мм (рис. 2).

При построении градуировочного графика по оси абсцисс откладывают логарифмы величин концентрации в эталонах определяемого элемента, а по оси ординат — соответствующие концентрациям найденные значения  $\Delta S$ . Найденное значение  $\Delta S$  для определяемого элемента в пробе наносят на ось ординат; из полученной точки на оси ординат проводят



линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с градуировочной прямой; из этой точки опускают перпендикуляр на ось абсцисс, по которой и находят искомую концентрацию элемента в анализируемой пробе. Для каждого определяемого элемента строят отдельный градуировочный график в координатах  $[\Delta S; \lg C]$ .

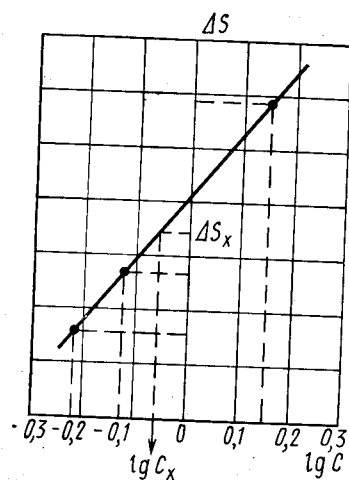


Рис. 2. Градуировочный график для определения марганца в стали

Следует отметить, что метод трех эталонов дает точные результаты только при определении сравнительно небольших концентраций примесей — обычно от долей процента до ~15%. Определение более высоких концентраций примесей является трудной и мало разработанной задачей. Выше отмечалось, что в методе трех эталонов на положение градуировочного графика влияет величина  $\gamma$  — коэффициент контрастности (выражение (12)), поэтому для каждой фотопластины строят градуиро-

вочный график. Это недостаток метода, так как он не приспособлен для быстрого получения единичных результатов и выгоден при анализе большого числа однотипных образцов. В последнем случае уменьшают высоту входной щели спектрографа до 1 мм, что позволяет расположить на одной фотопластинке 50 и более снимков спектров.

Для повышения точности метода трех эталонов следует стремиться к увеличению фактора контрастности фотопластины и выбирать аналитические пары линий, чтобы они были гомологическими, т. е. линиями, относительная интенсивность которых мало чувствительна к изменению условий возбуждения. Гомологические линии должны иметь близкие потенциалы возбуждения и близкие потенциалы ионизации их атомов. Желательно, чтобы в середине интервала концентраций элементов в эталонах  $\Delta S = 0$ . Следует также соблюдать следующие важные условия: спектральные линии, составляющие аналитическую пару, должны иметь близкие величины длин волн, т. е. они должны располагаться на спектрограмме близко друг к другу, чтобы исключить влияние эмульсии, которая может быть неоднородной по всей фотопластинке. Близко расположенные линии аналитической пары уменьшают ошибки фотометрирования и повышают точность определений.

Интенсивности аналитической пары линий могут искажаться дополнительным наложением фона или других линий. 1) наложении посторонней спектральной линии в спектре или 2) наложении фона и его исключение см. [3, с. 106] или [8, с. 114].

С другими фотографическими методами, значительно сокращающими время построения градуировочного графика, например, методом постоянного графика, методом контрольного эталона можно ознакомиться по учебнику [3].

**Метод фотометрического интерполирования.** Фотометрическое интерполирование относится к визуальным фотографическим методам построения градуировочного графика. Градуировочный график строится в координатах  $[\lg I_1/I_2; \lg C]$  путем визуальной оценки почернений аналитической пары линий.

Спектры эталонов фотографируются через 9-ступенчатый ослабитель (см. «Ступенчатый ослабитель» с. 33). Тогда спектральные линии на спектрограмме окажутся разбитыми на 9 ступенек различной плотности почернений. Можно использовать и 3-ступенчатый ослабитель, но небольшое число ступеней значительно затруднит условия фотометрирования и понизит точность анализа. С изменением концентрации примеси изменяются почернения ступенек линий примеси. Почернения линии внутреннего стандарта для разных эталонов и соответствующих ступенек остаются постоянными. Это дает возможность измерять относительную интенсивность спектральных дней.

Предположим, что при определенной концентрации в эталоне почернение третьей ступеньки линии примеси равно почернению пятой ступеньки линии внутреннего стандарта. Если концентрация примеси в эталоне увеличится, то почернение третьей ступени линии этой примеси будет равно уже другой ступени линии внутреннего стандарта с большей оптической плотностью почернения. Таким образом, между концентрацией примеси и почернением номера ступеньки линии сравнения существует определенная зависимость.

Очевидно, что от двух неравных интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  можно перейти к равным почернениям, если ослабить эти интенсивности в  $p_1$  и  $p_2$  раз, тогда

$$\frac{I_1}{p_1} = \frac{I_2}{p_2}, \text{ или } \frac{I_1}{I_2} = \frac{p_1}{p_2}.$$

После фотографирования спектров эталонов и образцов в полученном спектре находят аналитическую пару линий и фотометрируют ее визуальным способом с помощью спектропроектора. Выбирают не очень интенсивную по почернению линию определяемого элемента и сравнивают это почернение с линией основы.

Дублирование  
Информация  
НАУЧНАЯ  
БИБЛИОТЕКА

111.0003

Обозначим оптическую плотность почернения линии определяемого элемента через  $S_r$ , а через  $S_k$  — почернение линии элемента сравнения; индексы  $r$  и  $k$  — номера ступеней ослабителя для определяемого элемента и элемента сравнения соответственно;  $p_1$  и  $p_2$  — пропускание соответствующих ступеней ослабителя.

Тогда оптическая плотность почернения, соответствующая ступени  $r$  для линии определяемого элемента, будет

$$S_r = \gamma_1 \lg(I_1 p_1) - \gamma_1 j_1 = \gamma_1 (\lg I_1 + \lg p_1) - \gamma_1 j_1 \quad (13)$$

и для линии элемента сравнения

$$S_k = \gamma_2 \lg(I_2 p_2) - \gamma_2 j_2 = \gamma_2 (\lg I_2 + \lg p_2) - \gamma_2 j_2. \quad (14)$$

В этих уравнениях  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности линий определяемого элемента и элемента сравнения соответственно.

При аналитическом выражении равенства почернений двух ступеней принимается, что почернения находятся в прямолинейном участке характеристической кривой фотопластинки.

Если  $S_r = S_k$ , то из (13) и (14) получаем

$$\gamma_1 \lg(I_1 p_1) - \gamma_1 j_1 = \gamma_2 \lg(I_2 p_2) - \gamma_2 j_2.$$

Если для близко расположенных спектральных линий свойства эмульсии фотопластинки одинаковы, т. е.  $\gamma_1 = \gamma_2$  и  $j_1 = j_2$ , то получим

$$\lg I_1 + \lg p_1 = \lg I_2 + \lg p_2;$$

для логарифма относительной интенсивности линии  $R$  имеем

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = \lg p_2 - \lg p_1, \quad (15)$$

с учетом значений градуировки ступенчатого ослабителя  $a$  получаем

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = a_k - a_r. \quad (16)$$

Если  $S_r \neq S_k$ , то интервал между ступеньками  $a_k$  и  $a_{k+1}$  мысленно делим на  $n$  частей (обычно  $n=10$ ) и интерполируем почернение ступеньки  $a_r$  между почернениями ступенек  $a_k$  и  $a_{k+1}$ . Результат интерполирования записывают в виде

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = a_k - a_r - \frac{n}{10} (a_k - a_{k+1}). \quad (17)$$

По результатам фотометрирования, используя формулу (17), находят  $\lg R$  и строят градуировочный график в координатах  $[\lg R; \lg C]$  ( $\lg C$  — концентрация определяемого

вещества в эталонах). Градуировочный график должен быть прямолинейным: он не зависит от свойств эмульсии фотопластинки, что дает возможность сократить время, необходимое для построения градуировочного графика для каждой фотопластинки (см. «Метод трех эталонов» с. 14). Это позволяет ускорить выдачу результатов спектрального анализа и повысить производительность труда исполнителя.

Примечание. Логарифмы пропускания ступенек  $a$  ступенчатого ослабителя имеются в прилагаемом к нему аттестате.

**Повышение чувствительности спектрального анализа.** Под чувствительностью метода анализа понимают минимальное содержание элемента, которое может быть обнаружено. Принято различать абсолютную и относительную чувствительность. Абсолютная чувствительность — наименьшее количество определяемого элемента, выраженное в граммах. Относительная чувствительность — наименьшая концентрация определяемого элемента, выраженная в процентах.

Определение понятий «чувствительность» и «критерии обнаружения элемента» изложены во многих книгах по спектральному анализу (например, [3—5, 7—9]).

Ниже перечисляются некоторые способы повышения чувствительности методов спектрального анализа.

1. Применение факторного планирования эксперимента по методу Бокса-Уилсона. Этот прогрессивный метод позволяет экспериментатору вместо интуитивных длительных действий пользоваться обоснованными правилами и быстро находить оптимальные условия многофакторных процессов, к которым можно отнести спектральный анализ. Путем несложных расчетов могут быть найдены значения параметров оптимизации спектрального анализа объекта (выбор источника света, условий фотографирования спектра паров пробы, выбор добавок веществ, повышающих чувствительность, и др.).

Теория эксперимента также дает возможность представлять результаты в краткой стандартной форме [10, 11].

2. Повышение чувствительности может быть достигнуто за счет применения спектрального прибора большой разрешающей способности. Применение дифракционного спектрографа ДФС-13 позволяет повысить чувствительность определения многих элементов приблизительно на один порядок по сравнению с приборами средней разрешающей способности (ИСП-28 и ИСП-30). Повышение чувствительности достигается за счет увеличения отношения интенсивности аналитической линии к интенсивности сплошного фона в спектре.

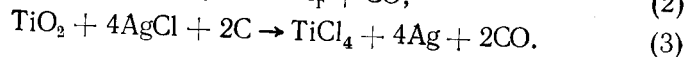
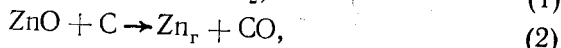
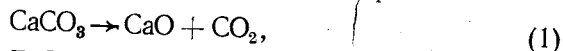
3. Изучение процессов, протекающих в кратере электрода. Вероятность и направленность химических процессов в электроде может быть определена вычислением значения ве-

личин термодинамических потенциалов предполагаемых реакций, характеризующих изобарно-изотермический процесс. Расчеты производят, пользуясь первым приближением Улиха:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}.$$

Значения энтальпии и энтропии берут из справочников термодинамических констант.

Используя термодинамические расчеты, можно изучать в кратере угольного электрода вероятные химические реакции, например реакции термического разложения и диссоциации (1), восстановления (2), хлорирования (3) и др.:



Термодинамический расчет подтверждает, что последняя реакция (3) — реакция хлорирования в кратере электрода угольной дуги — протекает при температурах 1200—1800 К. Четыреххлористый титан по сравнению с двуокисью титана — более летучее соединение, скорость испарения его увеличивается и чувствительность определения повышается.

4. Применение добавок — химических реагентов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}$  и др.) — значительно повышает чувствительность определений прямым спектральным методом. Добавки реагентов предварительно смешивают с порошкообразной пробой в определенном соотношении, смесь помещают в углубление угольного электрода и испаряют в дуговом источнике света.

Выбор добавок — химических реагентов — производят, пользуясь термодинамическими оценками и рентгенофазовым анализом [5, 7—9]. Наиболее эффективны добавки, образующие легколетучие соединения с примесями и труднолетучие с основой — с макрокомпонентом пробы.

5. Применение предварительного концентрирования определяемых примесей физическими и химическими методами с последующим спектральным анализом концентратов. Последний называют химико-спектральным методом. Методы концентрирования примесей описаны в работах [7—9 и др.]

Химико-спектральный метод анализа наиболее эффективный и наиболее чувствительный из всех вышерассмотренных. Чувствительность химико-спектральных определений очень высока. Многие элементы-примеси в веществах высокой чистоты определяются с чувствительностью  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  % и даже 10—8% по одному комплексу эталонов с фотографической регистрацией спектра. Химико-спектральные методы внедрены на ряде предприятий полупроводниковой и редко-

металлической промышленности и являются в настоящее время основным методом аналитического контроля готовой продукции [12].

**Эталоны для количественного спектрального анализа.**

Основные положения эмиссионного спектрального анализа предъявляют строгие требования к стандартным образцам

или эталонам для спектрального анализа. По химическому составу и физическим свойствам эталоны должны быть близки к анализируемым образцам, так как результаты спектральных определений зависят в основном от качества эталонов. Чем ближе свойства и химический состав эталонов к свойствам и химическому составу образцов, тем ближе будет равенство интенсивностей аналитических линий в спектрах проб с интенсивностью аналитических линий в спектрах эталонов с той же концентрацией определяемого элемента.

При изготовлении эталонных порошков стремятся, чтобы состав их был близок по основе и по содержанию макрокомпонентов к анализируемым образцам. Для приготовления эталонных порошков используют химические реактивы квалификации ч. д. а. и х. ч. Качественный состав применяемых реактивов необходимо проверить спектральным путем на отсутствие в них определяемых элементов. При приготовлении эталонных порошков для анализа руд и минералов эталоны часто готовят на основе пустой руды введением в нее соответствующих примесей [5]. Для приготовления эталонных растворов применяют метод разбавления исходных рабочих растворов в мерной посуде.

Эталоны для спектрального анализа металлов и их сплавов, например для анализа легированных сталей, приобретают в соответствующих организациях. Комплекты эталонов в виде металлических стержней выпускает Всесоюзный научно-исследовательский институт стандартных образцов — ВНИИСО (г. Свердловск, 9, ВТУЗ-городок) и многие другие организации.

При изготовлении и хранении эталонов порошков или растворов для спектрального определения микроколичеств элементов следует соблюдать правила и условия работы с особо чистыми веществами [13]. Необходимо помнить, что источником загрязнений стандартных образцов и проб (при работе с чистыми веществами) могут быть применяемые химические реактивы, аналитическая посуда, загрязненный воздух лаборатории и другие причины.

## ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА

В эмиссионном спектральном анализе источники возбуждения или источники света предназначены для перевода твердого вещества в парообразное состояние и возбуждения

спектра его паров. Высокая температура источника света и образовавшегося газового облака при испарении твердого вещества в источнике света обеспечивает диссоциацию молекул до атомов и излучение света последними. Правильный выбор источника света в большинстве случаев имеет решающее значение. От источника света во многом зависит чувствительность и точность определения того или иного элемента.

В практике эмиссионного спектрального анализа в качестве источника света применяют пламя, электрические дуги постоянного и переменного тока, высоковольтную конденсированную искру и другие формы электрических разрядов.

**Пламя** газовой горелки впервые было применено в 1854 г. Бунзеном и Кирхгофом при изучении спектров пламени, окрашенного парами солей металлов.

В настоящее время пламя как источник света применяется главным образом для определения щелочных и щелочноземельных металлов. Эти элементы характеризуются низким потенциалом возбуждения и ионизации. Поэтому для получения наиболее интенсивных спектральных линий атомов щелочных и щелочноземельных элементов вполне пригоден источник света относительно низкой температуры, каким является пламя. Температура пламени зависит от состава горючей газовой смеси, от теплоемкости газов, от инертных газов (азот), не участвующих в горении, т. е. от теплового баланса реакции горения газов.

Спектры пламени, испускаемые анализируемыми веществами, вводимыми в пламя в виде раствора, сравнительно бедны линиями. Это объясняется тем, что в пламенном спектре обычно отсутствуют линии с большой энергией возбуждения. Бедность пламенного спектра линиями позволяет применять спектральные приборы небольшой разрешающей способности или выделять аналитическую линию в спектре стеклянным светофильтром. Пламя относится к наиболее стабильным источникам возбуждения спектра и дает хорошую воспроизводимость результатов анализа. В пламени отсутствует электрическое поле, что весьма ценно при применении фотоэлектрической регистрации спектра.

Характеристика пламени как источника света дана в разделе «Пламенно-фотометрический метод анализа».

**Электрическая дуга постоянного тока** — более высокотемпературный источник возбуждения спектра, чем пламя. В угольной дуге возбуждаются атомы почти всех элементов, за исключением некоторых газов и металлоидов, характеризующихся высокими энергиями возбуждения. Дуга постоянного тока широко используется в качественном и количественном спектральных анализах и особенно при анализе руд, минералов, порошков, непроводящих ток, и тугоплавких материалов.

Схема дуги постоянного тока чрезвычайно проста (рис. 3), для ее питания применяют постоянный ток. При спектральном анализе измельченный образец помещают в углубление обычно нижнего угольного электрода, присоединяемого к положительному полюсу (аноду), постоянный (верхний) электрод присоединяют к отрицательному полюсу (катоде). Для зажигания дуги электроды сближают до соприкосновения, а затем разводят их до нужного промежутка. Дуговой разряд отличается неустойчивостью. Одной из причин неустойчивости дуги является непрерывное перемещение на поверхности конца катода яркого «катодного пятна», которое обеспечивает термоэлектронную эмиссию, необходимую для поддержания электрического разряда между электродами.

Для устранения неустойчивости дуги постоянного тока включают в цепь большое балластное сопротивление  $R$ . Ток  $i$ , текущий через дугу, по закону Ома равен

$$i = \frac{U}{R + r},$$

где  $U$  — напряжение источника постоянного тока, питающего дугу;  $r$  — сопротивление дугового промежутка.

Колебания в длине столба дуги можно рассматривать как изменение расстояния между электродами —  $r$ . Изменение расстояния между электродами происходит вследствие непрерывного сгорания (испарения) материала электродов. Следовательно, чем больше балластное сопротивление  $R$ , тем меньше будет влиять изменение  $r$  на колебание электрического тока дуги. Увеличение  $R$  при той же силе тока  $i$  можно достигнуть увеличением напряжения, снимаемого с источника питания дуги. Питание дуги напряжением 220 В обеспечивает большую стабильность дуги, чем питание от источника в 110 В.

Температура плазмы дуги между электродами зависит от материала электродов и определяется ионизационным по-

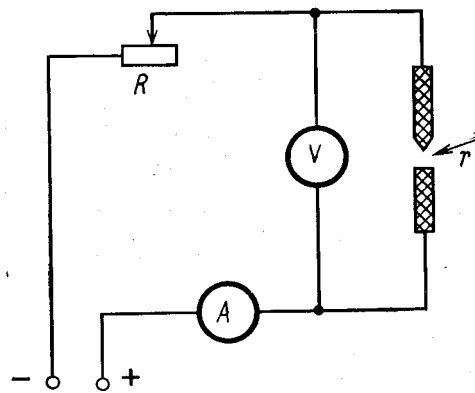


Рис. 3. Схема питания дуги постоянного тока:

$A$  — амперметр;  $V$  — вольтметр;  $R$  — балластное сопротивление;  $r$  — сопротивление дугового промежутка

тенциалом газа в дуговом промежутке. Между угольными электродами дуги температура плазмы наиболее высока ( $\sim 7000^\circ\text{C}$ ), между медными электродами температура плазмы  $\sim 5000^\circ\text{C}$ . Соли калия при введении их в углубление угольных электродов резко снижают температуру дуги до  $4000^\circ\text{C}$ .

Если анализируемый образец представляет собой многокомпонентную систему, содержащую элементы с различными потенциалами ионизации их атомов, то температура столба дуги будет определяться величиной эффективного потенциала газа [3].

Изменяя состав анализируемой пробы введением добавок, например солей щелочных металлов или угольного порошка, можно изменять температуру дуги. Этот прием часто применяется в практике для повышения чувствительности и точности спектрального анализа.

Благодаря высокой температуре на поверхности угольного анода ( $\sim 3900^\circ\text{C}$  — при этой температуре происходит сублимация углерода) обеспечивается испарение всех веществ и химических соединений. Температура угольного катода дуги  $\sim 3200^\circ\text{C}$ . Таким образом, меняя полярность дуги, можно до некоторой степени управлять испарением пробы из угольного электрода в зону разряда. При анализе проб испарение легколетучих веществ (As, Cd, Zn и др.) производят из углубления в угольном электроде, служащем катодом, а испарение тугоплавких и трудноиспаряющихся веществ (окислы титана, циркония, ниобия и др.) — из углубления в аноде.

Для устранения затруднений, связанных с фракционным, последовательным испарением различных элементов образцы проб в дуге испаряют до конца, но это относится только к фотографическим методам. Такой прием исключает потери некоторых труднолетучих элементов, улучшает воспроизводимость анализа и обеспечивает определение элементов с высокой чувствительностью.

К недостаткам дуги постоянного тока следует отнести появление фона — молекулярного спектра CN,  $\text{C}_2$  и других соединений в области спектра 360—420 и 450—460 нм. Эти области спектра, полученного с помощью спектрографа средней разрешающей способности, практически не используются для аналитических целей.

**Дуга переменного тока.** К более стабильным источникам возбуждения спектра относится дуга переменного тока. Дуговой разряд переменного тока не может длительное время поддерживаться между электродами. При изменении направления тока, происходящего 100 раз в секунду, дуга гаснет. Для зажигания дуги переменного тока Н. С. Светицкий предложил применять ток высокой частоты, который накладывается на переменный ток. Горение такой дуги поддерживается

длительное время и достаточно устойчиво, хотя горение ее прерывается с частотой 50-периодного тока. Такая дуга получила название активизированной дуги переменного тока. Электрическая схема питания активизированной дуги переменного тока изображена на рис. 4. В контуре I созда-

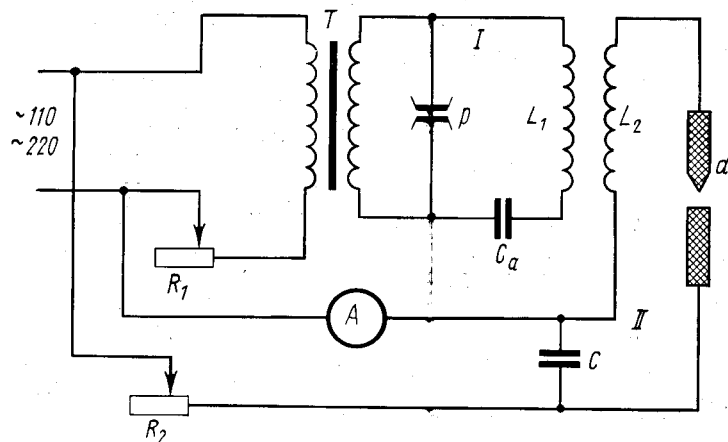


Рис. 4. Схема питания активизированной дуги переменного тока: I — контур высокой частоты; II — основной контур переменного тока; T — трансформатор 220/3000 В; p — разрядник;  $R_1$  и  $R_2$  — реостаты активизатора и питания дуги;  $C_a$  — конденсатор активизатора; C — блокирующий конденсатор для защиты цепи питания от высокой частоты;  $L_1$  и  $L_2$  — индуктивно связанные катушки; A — амперметр; d — рабочий дуговой промежуток

ется высокочастотный колебательный разряд, который передается в контур с повышенным напряжением до 3000 В. Такое напряжение обеспечивает периодическую ионизацию разрядного промежутка между электродами. Дуговой разряд возникает за поджигающей искрой (высокочастотный разряд). В отличие от дуги постоянного тока дуга переменного тока не имеет постоянной полярности. Это сказывается на характере поступления вещества в зону разряда. В дуге переменного тока в дуговой промежуток поступает вещество с каждого электрода одинаково, и концентрация возбужденных атомов распределяется приблизительно равномерно по высоте дугового промежутка, если оба электрода из одного и того же материала.

Благодаря прерывистому горению дуги переменного тока вещество электродов поступает в зону разряда менее интенсивно, чем в дуге постоянного тока, и поэтому спектры угольной дуги переменного тока менее богаты молекулярными спектрами, т. е. спектр дуги имеет меньший фон, обусловленный полосами циана в области длин волн 350—420 нм.

Концентрация вещества пробы в газовом облаке дуги зависит не только от силы тока, но и от длительности разряда и пауз переменного тока. При длительных паузах и коротких вспышках поступление материала пробы в дуговой разряд происходит менее интенсивно. Изменяя параметры высокочастотного контура (активизатора) дуги переменного тока и силу тока, можно влиять на интенсивность поступления вещества пробы в дуговой разряд.

На температуру дуги в значительной степени влияет ионизационный потенциал атомов вещества, заполняющего дуговой промежуток. Наиболее сильное понижение температуры угольной дуги переменного тока оказывают щелочные и щелочноземельные элементы. Температура электродов дуги переменного тока вследствие ее прерывистого горения несколько ниже температуры электродов дуги постоянного тока, но она достаточно высока для испарения всех материалов, которые плавятся и испаряются в дуге постоянного тока.

Дуга переменного тока широко применяется в аналитической практике как универсальный и стабильный источник возбуждения спектра. Чувствительность определения различных элементов в дуге переменного тока довольно высока и не уступает чувствительности определений в дуге постоянного тока.

Для питания дуги переменного тока применяют различные генераторы, выпускаемые промышленностью. Генераторы ДГ-1 и ДГ-2 могут работать в дуговом и искровом режимах. Более совершенным прибором является генератор марки ГЭУ-1. Он обеспечивает высокую воспроизводимость электрических условий разряда и снабжен электронным реле времени, позволяющим включить генератор по заранее установленному времени в пределах 5—180 с.

**Высоковольтная конденсированная искра** между твердыми электродами широко используется при спектральном анализе металлов и сплавов как более стабильный (по сравнению с дугой постоянного и переменного тока), поддающийся контролю источник света.

Принципиальная электрическая схема питания высоковольтной конденсированной искры показана на рис. 5. Повышающий трансформатор  $T$  на 8000—15000 В подключается к сети переменного тока напряжением 110—220 В. Вторичная обмотка трансформатора соединена с конденсатором  $C$ . Конденсатор заряжается до тех пор, пока напряжение на нем не достигнет критической величины, т. е. не станет достаточным для пробоя промежутка между электродами. После пробоя сопротивление промежутка падает. Благодаря наличию в цепи катушки самоиндукции  $L$  разряд носит колебательный характер. Период колебаний зависит от емкости конденсатора и индуктивности и приближенно оценивается

выражением  $T = 2\pi \sqrt{LC}$ . Осциллограмма затухающего тока продолжения колебаний имеет синусоидальный вид. После разряда конденсатор вновь заряжается до пробивного значения, и процесс повторяется.

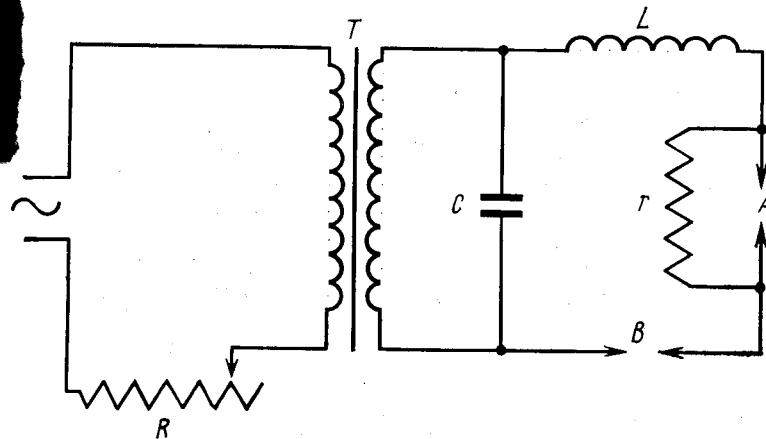


Рис. 5. Схема управляемой конденсированной высоковольтной искры:  $T$  — повышающий трансформатор на 15 000 В;  $C$  — конденсатор;  $L$  — переменная индуктивность;  $r$  — блокирующее сопротивление;  $A$  — аналитический промежуток;  $B$  — постоянный вспомогательный промежуток;  $R$  — регулируемое сопротивление

Поступление вещества электродов в искру значительно отличается от механизма возбуждения в дуге. Дуга постоянного тока горит без пауз, и испарение вещества электродов в дуге происходит непрерывно. В искре благодаря прерывистому характеру электрических разрядов поступление вещества электродов в зону разряда происходит скачкообразно, в виде отдельных выбросов, светящихся факелов. Дуга переменного тока по характеру испарения вещества электродов занимает промежуточное положение между дугой постоянного тока и искрой.

Искровой разряд дает сложное излучение вещества электродов, которое состоит из проводящего канала и факела. Считалось, что спектр канала состоит в основном из линий азота и кислорода, т. е. из газов, входящих в атмосферу воздуха; спектр факела — из линий веществ электродов, а температура факела изменяется от 8000 до 12000 К. Дальнейшими исследованиями установлено, что температура канала искры достигает 30 000—40 000°С и канал разряда возбуждает свечение факела. По мере удаления от электродов температура факела снижается до такой, которая и принимается за температуру искрового разряда (в среднем ~ 10 000 К).

Средняя величина тока  $i$  в разряде равна отношению заряда на конденсаторе  $CV_c$  к продолжительности разряда:

$$i = \frac{V_c}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{L}}.$$

Из этого уравнения видно, что при увеличении емкости конденсатора  $C$  ток и температура разряда увеличиваются незначительно, так как одновременно с повышением емкости растет период колебаний. При уменьшении самоиндукции  $L$  увеличивается плотность тока, растет ток и разряд становится более «жестким», а интенсивность искровых линий в спектре увеличивается.

Высокая температура искры обеспечивает возбуждение искровых линий, т. е. линий ионизированных атомов, не только всех металлов периодической системы элементов, но и некоторых трудновозбудимых металлоидов и газов. Особенностью искры как источника света является малое разрушение поверхности пробы анализируемого металла. Искра воздействует — «обрабатывает» поверхность металлических электродов на глубину нескольких десятков микронов на площади нескольких мм<sup>2</sup>. Это дает возможность применять искру для спектрального анализа готовых изделий без порчи их, а также для локального анализа при исследовании включений в сплавах, минералах и др.

Прерывистое воздействие искры на электроды приводит к тому, что все процессы, происходящие в зоне разряда, протекают менее бурно и более равномерно, чем в дуге. Этим следует объяснить большую стабильность искровых разрядов и хорошую воспроизводимость результатов количественного анализа металлических проб и растворов.

Для питания конденсированной искры применяют искровые генераторы типа ИГ-2, ИГ-3 и ГЭУ-1. Генераторы ИГ-3 и ГЭУ-1 относятся к более совершенным приборам. Конструкция и электрическая схема этих генераторов обеспечивают подавление создаваемых ими радиопомех. Генератор с электронным управлением ГЭУ-1 обеспечивает высокую воспроизводимость электрических условий разряда и может работать в режиме дуги и низковольтной искры, а также в режиме обрывной дуги и искры.

**Электроды для спектрального анализа.** При дуговом или искровом спектральном анализе сплавов или металлов в виде монокристаллических проб в качестве обоих электродов или одного из двух электродов может служить материал, подлежащий анализу произвольных размеров, но не очень малой массы. Вторым вспомогательным (обычно верхним) электродом служат стержни разного диаметра из какого-либо материала

проводящего ток (уголь, графит и др.), не содержащего примесей элементов, определяемых в пробе.

При подготовке металлических электродов (эталонов и др.) к спектральному анализу их тщательно зачищают для удаления с поверхности загрязнений в виде окислы и т. п. Нижняя часть эталонов затачивается на плоскость. При подготовке угольных или графитовых электродов для количественного анализа строго соблюдают постоянство формы верхней части электродов и их длину.

Порошкообразные пробы, не проводящие ток, помещают в углубление нижнего угольного электрода. Вторым электродом может быть тоже угольный стержень, заточенный на полусферу или на конус с площадкой диаметром  $\sim 2$  мм. В этом случае источником света может быть дуга постоянного или переменного тока. Не проводящие ток порошкообразные вещества непосредственно не подаются испарению в высоковольтной искре, так как в первый момент искрового разряда происходит выброс пробы из кратера электрода. Подготовленные электроды закрепляют в специальном штативе, к которому подводится ток от дугового или искрового генератора.

Для спектрального анализа веществ высокой чистоты применяют спектрально чистые электроды и угольный порошок, выпускаемые нашей промышленностью. Спектрально чистые угольные электроды практически не содержат примесей Ca, Mg, Si, B и Fe. Следует иметь в виду, что спектр угольной дуги может быть загрязнен примесями Ca, Mg, Fe, Si и проч., содержащимися в воздухе лаборатории.

В зависимости от конкретной аналитической задачи применяют угольные электроды различной формы. При анализе тугоплавких веществ употребляются электроды с кратером глубиной 1—2 мм. При определении легколетучих примесей кратер углубляется до 3—10 мм. Угольные или графитовые электроды различной формы и параметров в одном и том же источнике света создают различный тепловой режим при испарении пробы и влияют на стабильность электрических разрядов дуги. Формы угольных электродов приведены в работах [5, 7, 8 и 12].

#### АППАРАТУРА

**Прибор для фотографирования спектров [29, 30].** Описанные в настоящем пособии практические работы по эмиссионному спектрографическому анализу могут быть выполнены с помощью наиболее распространенных типов спектрографов: ИСП-30, ИСП-28 или ИСП-22. Эти спектрографы относятся к оптическим приборам средней разрешающей способности. Они предназначены для качественного и коли-

чественного эмиссионного спектрального анализа металлов, сплавов, минералов и других объектов, находящихся в твердом или жидком состоянии (в растворе). Приборы позволяют фотографировать эмиссионные спектры в области длин волн  $\sim 200,0-600,0$  нм. Обратная величина линейной дисперсии приборов приведена в табл. 1.

Каждый спектральный прибор имеет в качестве диспергирующей системы 60-градусную кварцевую призму с основанием 42 мм и высотой 30 мм. Увеличение оптической системы при длине волны 257,3 нм равна  $1,2\times$ .

Таблица 1  
Обратная величина линейной дисперсии приборов ИСП-30, ИСП-28

Длина волны, нм	Обратная величина линейной дисперсии, нм/мм
200,0	0,35
250,0	0,90
310,0	1,60
360,0	2,50
400,0	3,90
600,0	11,00

Разрешающая способность перечисленных спектрографов в области 300,0 нм — 10 000. В этой области разрешаются спектральные линии, различающиеся не менее чем на 0,03 нм. В коротковолновой части искрового спектра железа разрешается дуплет

234,81 и 234,830 нм и триплет 310,0 нм при ширине щели 0,005 мм.

Спектрограф ИСП-30 отличается от спектрографа ИСП-28 оптической схемой, кроме того, прибор ИСП-30 снабжен реле времени, которое управляет работой генераторов ИГ-3, ИГ-2 или ДГ-2, дает возможность автоматически выдерживать время обжига и экспозиции, осуществлять автоматический подъем и опускание кассеты.

В спектрографе ИСП-30 непосредственно за щелью расположен затвор, включение и выключение которого осуществляется от реле времени или выключателем, если прибор работает без реле времени (см. описание кварцевого спектрографа ИСП-30).

**Оптическая схема и принцип действия приборов ИСП-30 и ИСП-28.** Свет от источника излучения 1 (рис. 6 и 7) проходит трехлинзовый осветитель, состоящий из конденсоров 2, 3 и 4, щель 6 и попадает на зеркальный коллиматорный объектив 7, который отклоняет падающие на него лучи на угол  $2^\circ 17'$ . Параллельный пучок, идущий от зеркального объектива, падает на призму 8, разлагающую его в спектр. Кварцевый объектив 9 собирает лучи в своей фокальной плоскости. Зеркало 10 (рис. 6) поворачивает пучок света на угол  $48^\circ 11'$ . 11 и 10 (рис. 6 и 7) — плоскость спектра, которая совпадает с плоскостью эмульсии фотопластины.

Осветительная система прибора, состоящая из трех конденсоров с фокусными расстояниями 75, 150 и 275 мм, обеспе-

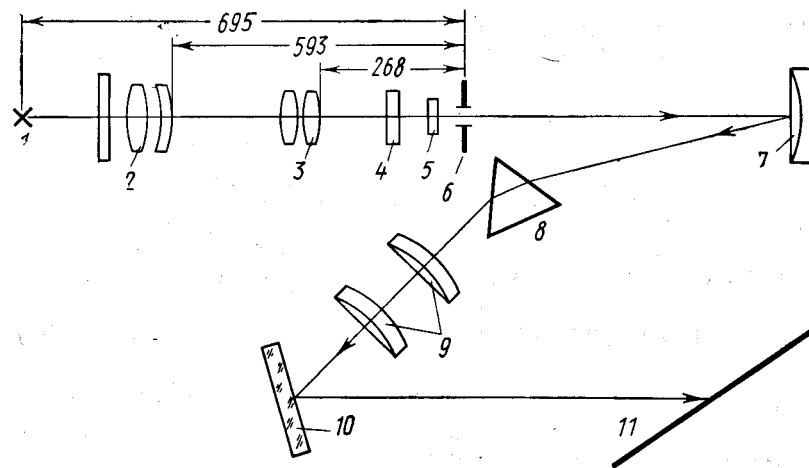


Рис. 6. Оптическая схема спектрографа ИСП-30:  
1 — источник света; 2, 3, 4 — конденсорные линзы; 5 — ступенчатый ослабитель; 6 — входная щель; 7 — зеркальный объектив; 8 — кварцевая призма; 9 — кварцевый объектив; 10 — зеркало; 11 — фотопластика

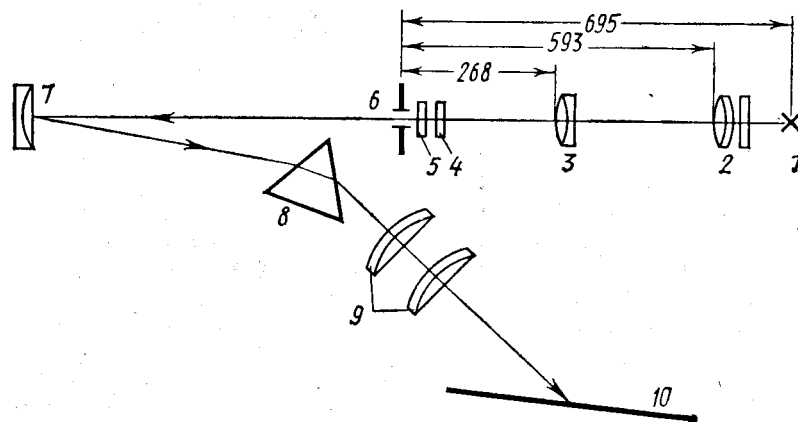


Рис. 7. Оптическая схема спектрографа ИСП-28:  
1 — источник света; 2, 3, 4 — конденсорные линзы; 5 — ступенчатый ослабитель; 6 — входная щель; 7 — зеркальный объектив; 8 — кварцевая призма; 9 — кварцевый объектив; 10 — фотопластика



чивает ахроматическое<sup>1</sup> освещение щели при установке конденсоров и источника света на расстоянии, указанные на рис. 6. Источник света проектируется конденсором 2 на диафрагму револьверного типа, укрепленную на оправе конденсора 3. Последний проектирует уменьшенное изображение конденсора 2 на щель спектрографа. Изображение освещенной диафрагмы конденсором 4 проектируется в плоскость объектива камеры и заполняет его. Трехлинзовую систему конденсоров можно заменить одним кварцевым конденсором с фокусным расстоянием 75 мм, который устанавливается на расстоянии 316 мм от щели; источник света помещается на расстоянии 67 мм от конденсора. При этом изображение электродов получается в плоскости камерного объектива.

**Диафрагма типа Гартмана.** Для ограничения щели прибора по высоте часто служит диафрагма с фигурными вырезами (рис. 8), которая помещается в насадке перед щелью

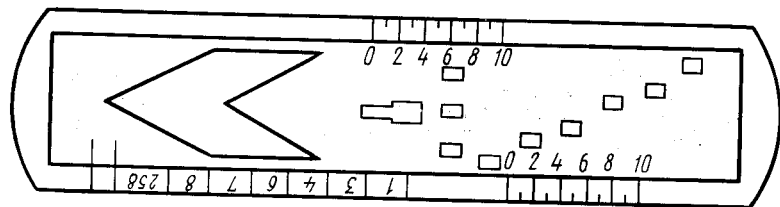


Рис. 8. Диафрагма типа Гартмана

спектрографа. Левый фигурный вырез служит для ограничения высоты щели. Левая часть выреза ограничивает высоту щели сверху и снизу, оставляя открытой среднюю часть ее; положение выреза перед щелью контролируется по верхней шкале. Одно деление соответствует высоте щели 1,2 мм. Правая часть выреза закрывает среднюю часть щели, оставляя открытыми верхнюю и нижнюю части ее; положение этого выреза контролируется по правой нижней шкале. Отсчеты по обоим шкалам читаются против края корпуса щели. Фигурный вырез позволяет фотографировать в средней части щели (левая часть выреза) — спектр исследуемого образца, а сверху и снизу (правая часть выреза) — спектр сравнения, например спектр железа. Оба выреза устанавливаются по шкалам на одно и то же деление.

<sup>1</sup> Ахроматический — значит бесцветный. При помощи системы оптических линз совмещаются фокусы различных длин волн и устраняется искажение в виде радужного окрашивания.

Два выреза, расположенных в средней части диафрагмы, служат для ограничения высоты щели в ее центральной части. Высота меньшего выреза 0,65 мм, большего — 1,5 мм. На фотографической пластинке в области 250,0 нм соответственно получается спектр высотой 0,8 мм и 1,8 мм. При помощи этих вырезов можно поместить от 20 до 30 снимков спектров на одной фотопластинке. Установка вырезов производится по двум длинным штрихам, расположенным в левой части диафрагмы.

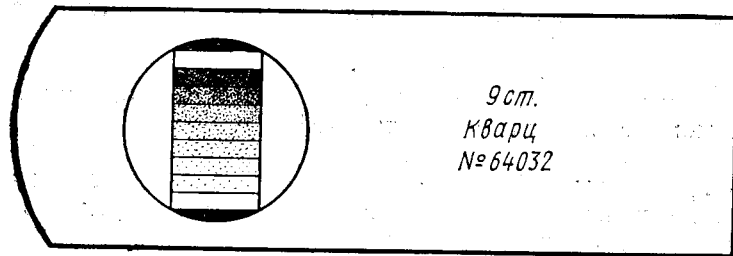


Рис. 9. Ступенчатый ослабитель

В правой части диафрагмы расположены ступенчатые вырезы. Устанавливая ступени перед щелью по шкале в нижней левой части, можно получить на фотопластинке девять соприкасающихся спектров одинаковой высоты. Вторым, пятым и восьмым спектры фотографируются одновременно. При работе со ступенчатым вырезом следует повернуть диафрагму на 180° и читать отсчеты против края корпуса насадки на щели.

**Ступенчатый ослабитель** — это стеклянная или кварцевая пластинка (в зависимости от того, какой спектрограф используется в работе: с кварцевой или стеклянной оптикой), закрепленная в металлической оправе. На пластинке нанесены тонкие слои распыленной в вакууме платины в виде платиновой черни. Слои наносят ступеньками в виде узких полос, расположенных рядами на расстоянии приблизительно 0,3 мм друг от друга (рис. 9). Каждый ряд (ступенька) покрыт распыленной платиной различной плотности, и, следовательно, ступеньки обладают различной пропускаемостью света. Пропусканием называют отношение интенсивности света, прошедшего через ступеньку, к интенсивности света, падающего на нее. Величину этого отношения выражают в процентах. Для защиты платинового слоя ослабителя от загрязнения и от повреждения ослабитель закрывают такой же тонкой пластинкой.

Ступенчатый ослабитель применяется в количественном анализе для визуального метода фотометрического интерпо-

лирования, для построения характеристической кривой фотографической пластинки и для ослабления почернений аналитических линий, превышающих нормальные почернения на спектрограмме.

В зависимости от назначения ступенчатые ослабители бывают разных типов: 9-ступенчатые, 3-ступенчатые и др. 9-ступенчатый ослабитель имеет семь ступеней, или слоев, напыленных платиной, и две ступеньки без платины (прозрачные) — сверху и снизу от напыленных. Пропускание света прозрачных ступенек принимают за 100%. Крайние прозрачные ступеньки служат для контроля равномерного освещения по высоте ступенчатого ослабителя на входной щели спектрографа. Общая высота всех девяти ступеней ослабителя ~8 мм, что дает высоту спектра на спектрограмме, получаемого с помощью спектрографа ИСП-28, ~10 мм.

3-ступенчатый ослабитель имеет два напыленных слоя и один прозрачный. Для этого типа распылителей дается пропускание ступенек 30, 60 и 100%. Бывают и другие комбинации. Средняя часть трехступенчатого ослабителя обычно делается прозрачной, принимаемой за 100%-ное пропускание.

Каждый ступенчатый ослабитель снабжен фирменным номером и аттестатом, в котором приводятся результаты градуировки — величины логарифмов пропускания каждой ступеньки. Необходимо фирменную градуировку ослабителя время от времени контролировать, так как пропускание ступенек ослабителя с течением времени может измениться. Изменению больше подвержены ступеньки с более плотными слоями платины, и они с длиной волны изменяют свои свойства сильнее. Способы градуировки ступенчатого ослабителя описаны в работе [14].

При работе ступенчатый ослабитель устанавливают перед щелью прибора. Для правильной работы ослабителя следует следить за равномерным освещением щели по высоте. Правильность освещения можно проверить фотометрированием спектральных линий вдоль их длины на спектрограмме в разных местах.

Поверхность ослабителя надо держать в чистоте. Если ослабитель загрязнен пылью, то это приводит к порче спектрограммы, так как в спектре появляются горизонтальные полосы, недопустимые при фотометрировании с помощью микрофотометра. Чистоту ступенчатого ослабителя можно контролировать при наблюдении под лупой 10х. Если ослабитель загрязнен, то его можно очистить от пыли продуванием струей воздуха при помощи чистой резиновой груши. 9-ступенчатый и другие ослабители нельзя очищать кисточкой (кисточка — носитель пыли) или промывать спиртом. Спирт растворяет клей, проникает внутрь кварцевых пластинок и

портит ослабитель. После работы ступенчатый ослабитель следует хранить в футляре.

**Микрофотометр МФ-2.** В фотографических методах количественного спектрального анализа сравнивают интенсивности спектральных линий измерением величин почернения, вызванного этими линиями на фотопластинке. От величин почернений спектральных линий можно перейти к отношению интенсивностей.

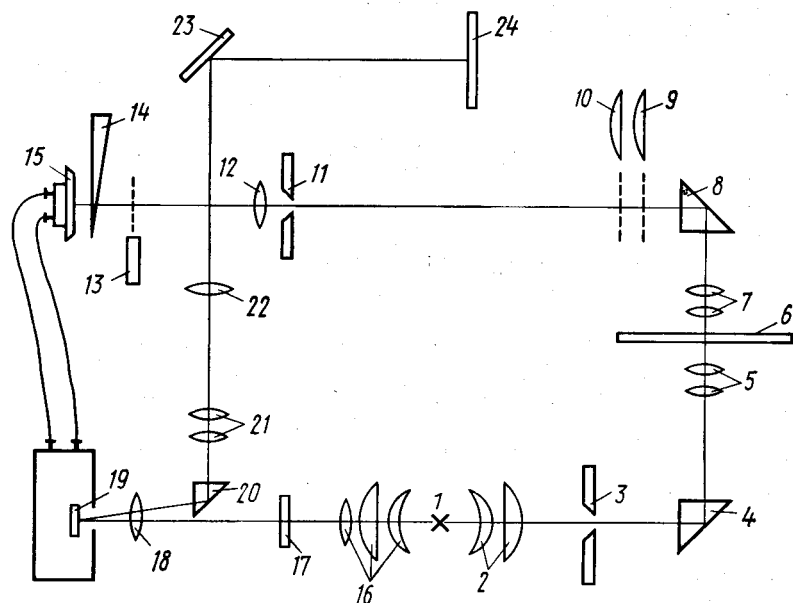


Рис. 10. Оптическая схема микрофотометра МФ-2

Для измерения почернений на спектрограммах (на фотозульсии) и для калибрования фотозульсий служат приборы, называемые микрофотометрами. Микрофотометры бывают нерегистрирующие, с помощью которых измерение почернений (фотометрирование) спектральных линий производят визуально. Приборы другого назначения — регистрирующие микрофотометры — снабжены регистрирующим устройством. Регистрирующий микрофотометр МФ-4 удобен для измерения молекулярных полос и участков сплошных спектров.

Оптическая схема нерегистрирующего микрофотометра МФ-2 представлена на рис. 10. Пучок света от лампы 1 направляется с помощью конденсатора 2 на щель 3, образуемую двумя зелеными перемещающимися пластинками. Пройдя через щель, пучок света падает на призму полного внутреннего отражения 4, которая поворачивает световой лучок

вверх и направляет его на микрообъектив 5 и на эмульсионный слой фотопластинки 6, расположенной на горизонтальном столике. Часть спектрограммы и полученное на ней изображение осветительной щели с помощью микрообъектива 7 и призмы полного внутреннего отражения 8 проектируются на экран 11. 9 и 10 — линзы, увеличивающие изображения спектральных линий. В центре экрана 11 имеется прямоугольный вырез; свет, пройдя через этот вырез — линзу 12, круговой нейтральный светофильтр 13 и серый клин 14, падает на фотоэлемент 15.

Фототок, возникающий при освещении пучком света селенового фотоэлемента, измеряется при помощи зеркального гальванометра и отсчетного устройства следующим образом: свет от лампы 1 проходит конденсор 16, освещает микрошкалу 17, установленную в фокусе объектива 18, и, отразившись от зеркала гальванометра 19, вторично проходит объектив и призму 20. Далее изображение микрошкалы при помощи линз 21, 22 и зеркала 23 проектируется на матовый экран 24, где и производят отсчеты.

На рис. 11 показан общий вид микрофотометра МФ-2. Прибор смонтирован на металлической плите, установленной на трех подъемных ножках — амортизаторах 13. При помощи вращающихся ножек прибор устанавливается по уровню, укрепленному на поверхности плиты. Стол микрофотометра, на котором помещают фотопластинку, перемещается на роликах, для чего должен быть отпущен винт 11; 8 и 15 — винты для регулировки и установки столика в горизонтальной плоскости; 16 — маховичок для поперечного перемещения столика; 9 — микрометрический винт со шкалой для установки фотометрируемых линий на щель прибора; 10 — кнопка для включения и выключения освещения фотоэлемента; 12 — валик, при вращении которого перемещается круговой нейтральный клин перед фотоэлементом; 14 — маховик на плоскости плиты для юстировки нижнего объектива; 17 — осветитель — лампа с конденсорной системой; 6 — винт для фокусировки верхнего микрообъектива; 7 и 18 — винты регулировки объектива и изображения спектра на экране; 19 — окно — индикатор положения диска затвора; 21 — планки, регулирующие высоту щели; 20 — маховичок и шкала установки оптического клина; 22 — рычаг для поворота щели в вертикальной плоскости; 23 — барабан, предназначенный для ограничения ширины фотометрируемого участка спектрограммы. Деления на барабане позволяют отсчитывать 0,01 мм; 5 — рукоятка для совмещения микрошкалы с указателем на экране при отключенном фотоэлементе; 4 — экран с измерительной щелью; 3 — маховик вводит перед фотоэлементом фильтр для ослабления освещения; 2 — винт для смены отсчетных шкал; 1 — отсчетный матовый экран, заключенный в цилинд-

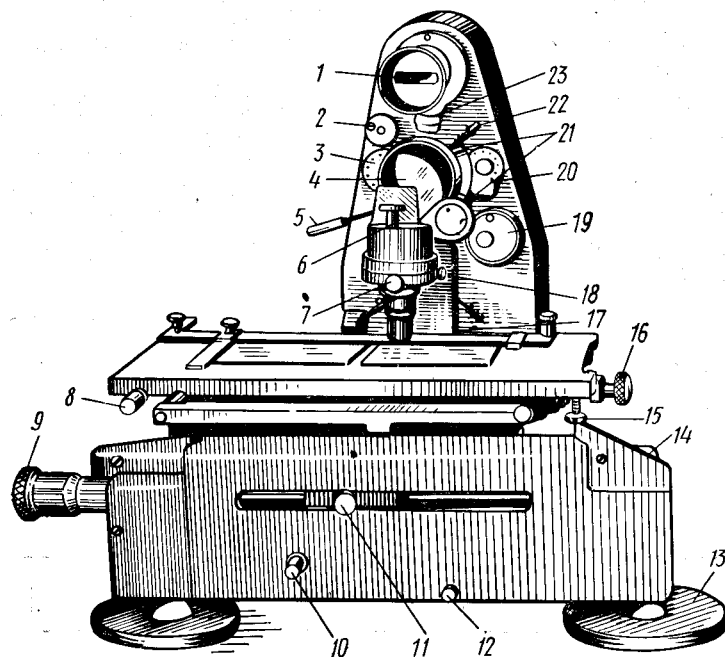


Рис. 11. Микрофотометр МФ-2:

1 — экран с вертикальным штрихом-указателем; 2 — маховичок для смены отсчетной шкалы; 3 — маховичок для включения фильтра; 4 — экран с измерительной щелью; 5 — рычаг для установки отсчетной шкалы на «нуль» или на деление «бесконечность»; 6 — винт для фокусировки верхнего объектива; 7 и 18 — винты для установки изображения на экране по горизонтали и вертикали; 8 и 15 — винты для юстировки столика для спектрограмм в горизонтальной плоскости; 9 — микрометрический винт для вывода спектральных линий на щель; 10 — кнопка для включения освещения фотоэлемента; 11 — винт для грубого перемещения от руки столика со спектрограммой; 12 — кнопка для введения оптического клина перед фотоэлементом; 13 — ножка с амортизатором; 14 — маховичок для фокусировки изображения щели на эмульсионном слое спектрограммы; 16 — винт для поперечного перемещения столика; 17 — осветитель; 19 — указатель включения фотоэлемента; 20 — шкала установки оптического клина перед фотоэлементом; 21 — планки для ограничения высоты щели; 22 — рычаг для измерения по вертикали наклона щели с экраном; 23 — барабан для регулировки ширины щели с ценой деления 0,01 мм ширины раскрытия щели

рическую трубку для защиты от засвечивания посторонним светом. При наблюдении очень слабых спектральных линий при помощи двух дополнительных линз можно довести увеличение оптической системы до 30<sup>x</sup>.

**Отсчетные шкалы микрофотометра.** Микрофотометр МФ-2 имеет отсчетные шкалы: линейную шкалу с делениями от 0

до 1000 мм, логарифмическую шкалу почернений  $S$  с градуировкой от 0 до  $\infty$  и шкалу преобразований почернений  $P$  (последняя шкала применяется очень редко). Практическое значение имеет логарифмическая шкала почернений  $S$ .

Для градуировки миллиметровой шкалы в величинах почернений необходимо задать определенную величину  $a_0$  — величину отброса шкалы гальванометра, соответствующего прозрачной части фотопластинки. Величина этого отброса в большинстве случаев принимается  $a=1000$  мм. Тогда из формулы получаем

$$S = \lg I_0/I = \lg a_0/a = \lg 1000/a = 3 - \lg a, \quad (18)$$

откуда  $\lg a = 3 - S$ . Здесь  $a_0$  — показания гальванометра на прозрачном месте фотопластинки;  $a$  — на почернении измеряемой спектральной линии.

Таблица 2

Логарифмическая шкала почернений

$S$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	$\infty$
$a$ , мм	1000	316,2	100	31,6	10	3,2	1,0	0

В табл. 2 приведены величины некоторых значений  $a$ , вычисленных по формуле (18) по соответствующим отбросам  $a$ . С достаточной точностью можно измерять почернения в интервале  $S=1,5-2,0$ . Почернения от  $S=0$  до  $S=1,2$  измеряют с точностью до 0,001, а почернения до  $S=1,9$  — с точностью 0,01.

**Техника фотометрирования.** Приступая к измерениям почернений на микрофотометре, соблюдают следующие условия.

1. Включают лампу прибора за 10 мин до измерений. Это время используют для нахождения аналитических линий определяемых элементов на спектрограмме и отмечают их. Для этого используют спектропроектор ПС-18 или измерительный микроскоп МИР-12.

2. Спектрограмму с отмеченными аналитическими линиями укрепляют на столике и проверяют фокусировку в следующем порядке. Приводят столик в горизонтальное положение при помощи юстировочных винтов и винта верхнего объектива. Горизонтальное положение столика и спектрограммы будет достигнуто, если при передвижении спектрограммы вдоль и поперек не происходит расфокусировки всех спектров на фотопластинке. Предварительно фокусиру-

ют изображение зеленых фильтров. Резкость фокусировки будет достигнута тогда, когда в изображении спектра на зеленом экране будет наблюдаться зернистая структура фотоземли по всей площади спектрограммы.

3. Щель на экране должна быть параллельна линиям в спектре и располагаться посередине просвета между зелеными фильтрами. Высота щели должна быть несколько ниже высоты спектральных линий. Для получения правильных величин почернений изображение фотометрируемых линий должно быть приблизительно на  $1/3$  шире щели на экране.

4. При закрытом фотоэлементе совмещают указатель на матовом экране с началом отсчетной шкалы почернений (с делением  $\infty$ ). Для этого пользуются рукояткой рычага 5 (рис. 11).

5. Включают фотоэлемент нажатием на кнопку 10 (рис. 11), выводят к щели аналитическую линию и совмещают указатель на матовом экране с концом отсчетной шкалы (деление  $S=0$ ) при освещении фотоэлемента через прозрачное место фотопластинки, расположенное выше или ниже аналитической линии. Для этого, вращая кнопку 12 или 20 (рис. 11), перемещают оптический клин перед фотоэлементом. Эта манипуляция называется исключением вуали на спектрограмме в области измеряемых линий; она производится в начале и в конце фотометрирования. При фотометрировании узких спектральных линий иногда не устанавливается отсчетная шкала микрофотометра на  $S=0$ . В этом случае устанавливают шкалу на некоторое деление, принимая его за начальное  $S_0$ . Тогда отсчеты почернений дадут нам фиктивные значения  $S'$ , из которых можно получить истинные величины почернения  $S$ , вычитая начальное:  $S=S'-S_0$ .

6. Приступают к фотометрированию. Для этого аналитическую линию определяемого элемента устанавливают рядом со щелью и с помощью микрометрического винта медленно перемещают столик так, чтобы изображение линии закрыло щель, а затем оказалось по другую сторону щели. Производят отсчет по шкале при максимальном показании (при максимальном почернении в центре линии), а после этого показания уменьшаются. Эту операцию необходимо проделать не менее трех раз, проводя линию через щель экрана справа и слева. Среднюю величину отсчета записывают, переходят к измерению второй аналитической линии (линии внутреннего стандарта) и т. д.

7. Результаты последовательных фотометрирований одной и той же спектральной линии не должны отличаться более чем на 0,01 в единицах почернений. При больших колебаниях следует устранить ошибки или в фотографировании спектров и в обработке фотопластинки или в технике фотометрирования.

8. При фотометрировании необходимо следить при помощи вольтметра за стабильностью горения лампы накаливания микрофотометра.

**Спектропроектор ПС-18.** Для изучения спектров вещества на фотопластике и при расшифровке спектрограмм применяют специальные проекционные приборы, дающие увеличенное изображение спектральных линий на экране. Такие приборы называют спектропроекторами. В нашей стране наибольшее распространение получил спектропроектор ПС-18, позволяющий рассматривать 20-кратно увеличенное изображение спектра на экране прибора.

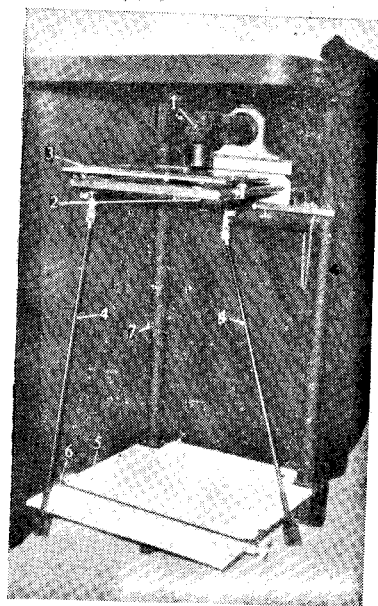


Рис. 12. Спектропроектор ПС-18

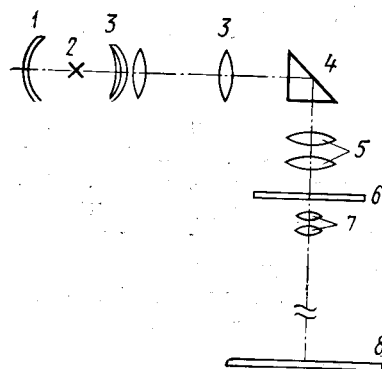


Рис. 13. Оптическая схема спектропроектора ПС-18

**Устройство прибора.** Спектропроектор ПС-18 (рис. 12) состоит из следующих основных частей: осветительной системы 1; проекционного объектива 2; предметного столика 3 с двумя ручками управления 4; экрана 5 с измерительной линейкой 6. Все части прибора смонтированы на жестком каркасе 7, на котором укреплена крышка со шторами из черной ткани, защищающими экран 5 от внешнего света. Свет от лампы накаливания 2 (рис. 13) собирается сложным конденсором 3 в пучок, который с помощью прямоугольной отражательной призмы 4 и конденсора 5 освещает спектрограмму 6. Изображение небольшой области спектрограммы объективом 7 проектируется на экран 8. Зеркальный рефлектор 1 служит для усиления освещения.

Получение изображения на экране спектропроектора. Включают лампу прибора (лампу нака-

ливания на 100 Вт, 11 В) в электрическую сеть через трансформатор на 120 или 220 В. Трансформатор присоединяют к сети через реостат на 10 А, 23 Ом посредством двухполюсных штепселей. Проверяют регулировку осветительного устройства, которая заключается в правильной установке нитей лампы. Для этого в объектив 2 (рис. 12) снизу вставляют юстировочную линзу, которая прилагается к прибору. В этом случае в центре экрана можно видеть двойное изображение спирали лампы: одно получается непосредственно от спирали лампы, а другое — отражение от рефлектора. Конструкция специального патрона, удерживающего лампу, позволяет перемещать ее при помощи гайки по высоте и вращать лампу вокруг ее вертикальной оси. Действуя винтами и гайкой, получают на экране отчетливое изображение тела накала лампы в виде спирали. Затем убирают юстировочную линзу из объектива. При правильной юстировке лампы на белом экране получают равномерно освещенный яркий круг с резко ограниченным полем.

Для расшифровки неизвестного спектра на предметный столик кладут спектрограмму, а на экран спектропроектора накладывается соответствующий планшет атласа дугового или искрового спектра железа так, чтобы линии железа в изображении спектра совпали с линиями атласа. Отметки в виде штрихов на планшете атласа укажут место, где должны быть чувствительные линии различных элементов. Против соответствующих штрихов в исследуемом спектре должна находиться спектральная линия того или иного элемента. Необходимо иметь в виду, что спектропроектор дает обратное изображение на экране. Поэтому спектрограмму кладут на предметный столик эмульсией кверху и коротковолновой частью спектра влево. Предметный столик 3 (рис. 12), на который кладется спектрограмма, передвигается с помощью двух ручек управления в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Для получения изображения на экране исследуемую спектрограмму помещают на предметный столик и фокусировкой объектива, вращая его в держателе, добиваются резкого изображения линий спектра на экране. Измерение расстояния между линиями спектра производится следующим образом: на увеличенное изображение спектра накладывают подвижную линейку, которая находится на экране прибора и может перемещаться; по линейке можно отсчитывать целые миллиметры, а десятые доли можно отсчитывать на глаз. Разделив полученную величину на 20 (увеличение прибора), получают расстояние между линиями на спектрограмме.

При измерении расстояний между спектральными линиями с повышенной точностью рекомендуется пользоваться специальным измерительным микроскопом, например МИР-12.

По окончании работы на спектропроекторе необходимо следить за тем, чтобы лампочка осветителя была включена. Особое внимание следует обращать на чистоту экрана и стекла предметного столика. Отметки на экране можно делать только графитовым карандашом, чтобы они легко удалялись резинкой. Писать или делать отметки чернилами и химическим карандашом на доске экрана запрещается.

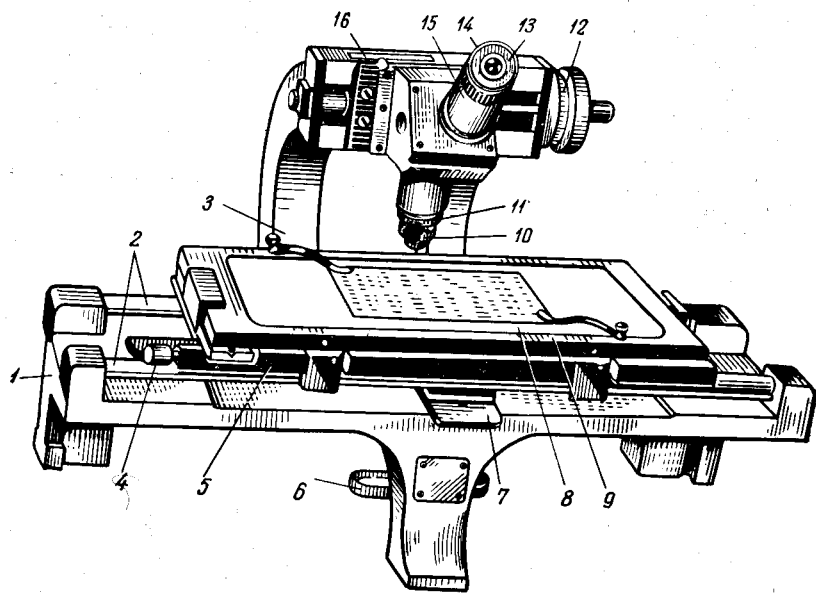


Рис. 14. Измерительный микроскоп МИР-12:

1 — литая станина; 2 — цилиндрические направляющие продольного перемещения столика; 3 — кронштейн; 4 — винт углового поворота столика; 5 — столик для спектрограмм с матовым стеклом 8; 6 — осветительное зеркало; 7 — пружинная рукоятка; 9 — рамка для поперечного перемещения столика; 10 — объектив; 11 — контргайка для закрепления объектива; 12 — отсчетный барабан; 13 — оправа глазной линзы; 14 — зажимной хомут; 15 — цилиндрическая оправа окуляра; 16 — миллиметровая шкала

**Измерительный микроскоп МИР-12** предназначен для просмотра спектрограмм и измерения расстояний между линиями в спектре на фотопластинке. Он используется для определения длин волн при отождествлении спектральных линий в качественном спектральном анализе.

Устройство прибора. Измерительный микроскоп МИР-12 (рис. 14) состоит из следующих частей: литой станины 1, предметного столика 5, микроскопа и отсчетного барабана 12. Предметный столик с зеркальным матовым стек-

лом, на которое кладется изучаемая спектрограмма, передвигается в трех направлениях: в продольном — при нажатии пружинной рукоятки 7; в поперечном — передвижением от руки; поворот в горизонтальной плоскости на небольшой угол делается с помощью винта 4. При вращении отсчетного барабана микроскоп перемещается вдоль предметного столика в пределах 0—50 мм. Микроскоп имеет 15-кратное увеличение и дает прямое изображение.

Фокусировка микроскопа достигается вращением объектива за нижний накатный поясик 10, после получения резкого изображения объектив закрепляется контргайкой 11. Установка окуляра на резкость крестообразно расположенных нитей выполняется вращением оправы глазной линзы 13. Окуляр имеет гладкую оправу и может быть повернут вместе с сеткой в желаемом направлении после освобождения зажимного хомутка.

Определение длин волн неизвестных линий производится следующим образом: на предметный столик кладут спектрограмму (фотопластинку) эмульсией кверху так, чтобы увеличение длин волн спектральных линий соответствовало возрастанию числа делений на миллиметровой шкале микроскопа. Зеркалом 6 регулируют равномерность освещения соответствующего участка спектрограммы, окуляр устанавливают на резкость изображения крестообразно расположенных нитей вращением оправы 13 глазной линзы и производят фокусировку микроскопа вращением объектива до получения резкого изображения линий.

Проверяют параллельность штрихов крестообразно расположенных нитей спектральным линиям, чтобы одна из выбранных линий спектра железа пришлась на пересечение нитей окуляра (спектры железа и анализируемого вещества должны быть сфотографированы непосредственно встык). При этом штрих окуляра следует подводить всегда с одной стороны спектральной линии. Вращением барабана устанавливают линии между штрихами окуляра и записывают соответствующий отсчет по шкалам. Последовательно измеряют положение всех спектральных линий, вращая барабан только в одну сторону. Если точная установка линии между штрихами окуляра случайно будет пройдена, то следует измерение начать сначала, так как из-за мертвого хода измерительного винта можно получить ошибочный отсчет. По миллиметровой шкале, укрепленной на верхней части кронштейна, отсчитывают целые миллиметры, а по барабану — сотые доли миллиметра. Цена деления барабана 0,01 мм, десятые доли деления барабана (микроны) отсчитывают на глаз.

Измерение расстояний между линиями железа и определяемого элемента нужно повторить около восьми раз и взять среднее значение. Вычисляют длину волны по формуле ли-

нейной интерполяции. (Смотрите измерение длин волн спектральных линий. Работа 2. Практические работы.)

Погрешность измерения на микроскопе  $\pm \left(5 + \frac{\Delta n}{10}\right)$  мк, где  $\Delta n$  — измеряемая длина в миллиметрах. С целью получения высокой точности при измерении расстояний между спектральными линиями пользуются прецизионным прибором — компаратором ИЗА-2.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

**Общие указания к практическим работам по эмиссионному спектральному анализу.** Приступая к выполнению практических работ, необходимо проделать следующее:

1. Ознакомиться с инструкцией о мерах предосторожности и по технике безопасности при работе в лаборатории спектрального анализа.

2. Познакомиться со схемой данного спектрографа и электрической схемой установки для получения и фотографирования спектров.

3. Прочитать [8, с. 80] все, что относится к данной работе, к фотографированию спектров, к проявлению и фиксированию экспонированной фотопластинки.

4. При установке ширины щели спектрографа вращать барабан микрометрического винта осторожно, не проходя отметку 0,000.

5. У штатива с электродами под электрическим током во время фотографирования спектров на спектрографе должны находиться только те студенты, которые выполняют данную работу.

6. После химической обработки экспонированной фотопластинки на эмульсии полученной спектрограммы записывают номер учебной задачи, дату и фамилию производившего фотографирование спектров.

7. По окончании работы на спектропроекторе или микрофотометре МФ-2 необходимо убрать спектрограмму и выключить прибор.

### РАБОТА 1. ФОТОГРАФИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ДУГОВОГО И ИСКРОВОГО СПЕКТРОВ ЖЕЛЕЗА

**Цель работы:** ознакомление с техникой фотографирования спектров и изучение дугового и искрового спектров железа.

Спектр железа имеет большое число близко расположенных друг к другу линий (в видимой и УФ-областях наблюдается ~4700 спектральных линий). Они хорошо изучены и играют роль опорных при определении положения неизвест-

ных линий элементов в исследуемом спектре пробы. Спектр железа широко используется в спектральном качественном анализе при отождествлении линий и при измерении длин волн спектральных линий других элементов.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Спектрограф с кварцевой оптикой ИСП-30 или ИСП-28. 2. Генератор дуги переменного тока. 3. Искровой генератор. 4. Спектропроектор ПС-18. 5. Секундомер. 6. Electroды. Применяют стержни диаметром 6 мм и длиной ~4 см из чистого железа типа Армко, содержащего примеси (медь ~0,2%; никель ~0,15%; марганец ~0,1%; кремний и хром — следы). 7. Фотографические пластинки, спектральные, тип I, чувствительностью 4 ед. ГОСТа, размером 9×12 см.

8. Проявитель 1 — контрастный метол-гидрохиноновый:

Метол	1 г
Гидрохинон	5 г
Натрия сульфит безводный	26 г
Сода безводная	22 г
Калия бромид	1 г
Вода	до 1000 мл

Проявитель 2 (в двух растворах):

Раствор А		Раствор Б	
Метол	5 г	Сода безводная	100 г
Гидрохинон	10 г	(или поташ)	130 г
Натрия сульфит безводный	50 г	Калия бромид	1 г
Вода	до 1 л	Вода	до 1 л

Перед проявлением раствор А и Б смешивают в равных объемах.

9. Фиксаж быстродействующий:

Натрия тиосульфат	250 г.
Хлористый аммоний	40 г
Вода	до 1000 мл

**Приготовление проявителя.** Необходимо соблюдать при растворении веществ последовательность, которая указана в перечнях 1 и 2. Только после растворения одного вещества можно добавлять в раствор следующие. Для приготовления проявителя применяют дистиллированную или кипяченую воду, охлажденную до комнатной температуры. Раствор проявителя сохраняют в герметически закрытых сосудах. Можно использовать также проявитель и фиксаж других составов.

**Выполнение работы.** Условия фотографирования спектра. Ширина щели спектрографа 0,008—0,01 мм. Высота щели спектрографа 2 мм (устанавливается при помощи



диафрагмы Гартмана). Установка источника света с трехлинзовой конденсорной системой. Источник возбуждения — генератор дуги переменного тока ДГ-1 в дуговом режиме, ток 5—6 А, рабочий дуговой промежуток 2—2,5 мм. При искровом возбуждении применяют генератор ИГ-2, включенный по сложной схеме; емкость конденсатора 0,01 мкФ, самоиндукция 0,01 мкГ, искровой промежуток 2 мм.

После подготовки спектрографа устанавливают в штативе для электродов железные электроды, проверяют электрическую схему, зажигают на короткое время электрическую дугу и проверяют равномерность освещения щели спектрографа по световому пятну, которое должно совпадать с центром перекрестия на крышке щели спектрографа. При необходимости устанавливают источник света на оптической оси вместе с руководителем занятий.

Во время горения дуги можно проверить чистоту щели спектрографа. Для этого рассматривают в лупу спектр со стороны кассеты. Чтобы наблюдать видимый участок спектра, глаз нужно располагать у правой части фокальной плоскости. Загрязнение щели пылью обнаруживается по узким темным горизонтальным полосам, перерезывающим весь спектр.

**Фотографирование спектра железа.** В затемненной комнате заряжают кассету спектрографа фотопластинкой, помещая ее так, чтобы правый край фотопластинки на 4—5 см не доходил до правой рамки кассеты. При этом положении фотопластинки размером 9×12 см фотографируется область спектра 230,0—440,0 нм. В этой области находят наиболее чувствительные линии многих элементов периодической системы Д. И. Менделеева, которые могут быть обнаружены.

Эмульсия фотопластинки должна быть обращена к источнику света (внутрь спектрографа). Эмульсионный слой определяется в темноте по его шероховатости и на ощупь.

С фотопластинкой следует обращаться осторожно. Прикосновение пальцев к сухой или влажной эмульсии оставляет несмываемый след в виде отпечатка пальцев на эмульсии, что может испортить снимок. Брать фотопластинку следует только за ребра. Вынув фотопластинку из коробки, оставшиеся следует завернуть так же, как они были завернуты, и стараться сложить упаковочную бумагу по старым следам складок. В этом случае упаковка фотопластинок получится аккуратная, без рваных углов бумаги. При небрежной упаковке пакет получается больших размеров и при укладке его в коробку бумага и коробка рвутся, что приводит к частичному засвечиванию и порче фотопластинок.

Фотопластинки спектральные, тип I и тип II, заряжают в кассету, проявляют и фиксируют при красном свете. Панхро-

матические и другие эмульсии, чувствительные к красной области спектра, заряжают в кассету и обрабатывают в темноте. Заряженную кассету закрепляют в спектрографе. При помощи ходового винта кассету устанавливают в положение 10 мм по шкале. Открывают кассету и при желании впечатывают миллиметровую шкалу спектрографа. Затем, не передвигая кассеты, зажигают электрическую дугу, быстро проверяют фокусировку по равномерному освещению центра крышки щели, открывают щель спектрографа и фотографируют спектр железа с экспозицией 4, 6 и 10 с. При искровом возбуждении следует увеличить экспозицию по указанию руководителя.

После каждого снимка спектра закрывают щель спектрографа, выключают дугу и перемещают кассету вверх на 3 мм (при высоте щели спектрографа 2 мм), производят следующий снимок и т. д. По окончании фотографирования спектров кассету закрывают и переносят ее в затемненную комнату для химической обработки фотопластинки.

*Примечание.* При заряженной, открытой кассете и при открытой входной щели спектрографа (ИСП-30, ИСП-28) шириной 0,02 мм рассеянный дневной свет и искусственное освещение помещения лаборатории спектрального анализа не достигают эмульсии фотопластинки и не засвечивают ее.

**Проявление.** Экспонированную фотопластинку вынимают из кассеты и быстро погружают ее эмульсией вверх в кювету размером 9×12 с проявителем. Можно экспонированную фотопластинку сначала поместить в кювету эмульсионным слоем вверх, а затем быстро влить необходимое количество проявляющего раствора. Уровень жидкости в кювете должен быть приблизительно на 0,5—1,0 см выше поверхности фотопластинки.

Проявлять следует при равномерном и энергичном помешивании проявляющего раствора. Перемешивание можно осуществить разными приемами, но чаще применяют ручное (покачивание кюветы) или механическое (при помощи мотора). Перемешивание необходимо для равномерного проявления всей поверхности фотоэмульсии. Неравномерность проявления может произойти вследствие местного обеднения проявителя, и последние линии в спектре могут не проявиться, что приведет к искажению относительного почернения спектральных линий.

Во время проявления поддерживают постоянную температуру проявляющего раствора в пределах 18—20°С. Проявление продолжается 3—4 мин (в зависимости от типа фотоэмульсии), после чего фотопластинку вынимают из проявителя и быстро промывают в воде одновременно по всей ее поверхности. Быстрое промывание тормозит дальнейшее неравномерное проявление фотопластинки. После химической



обработки эмульсии проявляющий раствор выливают в склянку соответствующей вместимости, так, чтобы раствор занимал ее объем почти до пробки. Это предохраняет проявляющий раствор от сильного окисления кислородом воздуха.

**Фиксирование.** После проявления промытую фотопластинку переносят в кювету с фиксирующим раствором для растворения в желатине невосстановленного галлоидного серебра. Фиксирование продолжается до тех пор, пока с обратной стороны фотопластинки на темном фоне не исчезнут следы матового слоя, наблюдаемого при красном свете. При фиксировании в темноте (панхроматические и другие эмульсии) пользуются сигналом специальных часов, устанавливаемых на определенное время. Длительное пребывание фотопластинки в обычном фиксаже не портит фотоэмульсии и качества изображения на ней. Длительное выдерживание фотопластинки в кислом фиксаже может привести к ослаблению изображения.

После фиксирования фотопластинку тщательно промывают проточной водой около 15—20 мин. Задубленную фотопластинку (обработанную дубящим раствором, например 10%-ным раствором алюминиевых квасцов или слабым раствором уксусной кислоты и др.) можно промывать слегка теплой водой.

**Высушивание фотопластинки.** Промытые фотопластинки помещают в специальный штатив и сушат в помещении, свободном от пыли. Для ускорения сушки применяют специальные вентиляторы или помещают фотопластинки в поток теплого воздуха. Нельзя пользоваться подогретым воздухом выше температуры 40°С, так как при температуре 50—60°С влажная и незадубленная эмульсия плавится и спектрограмма приходит в негодность. При экспрессных анализах можно использовать и мокрую фотопластинку. Обратную сторону фотопластинки можно промыть спиртом, чтобы растворить жировые пятна и налеты, часто встречающиеся на стекле.

**Изучение дугового спектра железа.** Полученную спектрограмму помещают эмульсией вверх на предметный столик спектропроектора ПС-18. Фокусировкой объектива добиваются резкого изображения линий спектра на экране. Берут планшет № 15 атласа дугового спектра железа и накладывают его на экран спектропроектора так, чтобы линии железа в проекции спектра совпадали с линиями атласа. Изучение спектра железа удобно начинать с группы линий 301,61—302,1 нм, легко запоминающихся, или с группы 259,84—259,96, состоящей из двух линий приблизительно одинаковой интенсивности. Эта группа линий находится на планшете № 15 (табл. 3). Таким путем, используя другие планшеты ат-

ласа дугового спектра железа, отождествляют наиболее характерные линии и группы линий в спектре железа.

Следует учитывать, что на экране спектропроектора полное совмещение линий в проекции спектра с линиями атласа наблюдается только в центре экрана, на участке длиной ~6 см. Рекомендуется зарисовать и запомнить следующие характерные группы линий в дуговом спектре железа (табл. 3).

Таблица 3  
Некоторые характерные линии в спектре железа

№ планшета атласа*	Длина волны линий в спектре железа, нм	Примечание
6—7	234,35 — 234,43	группа из трех линий
7—8	241,052; 241,106	две линии равной интенсивности
8—9	247,95 — 248,015	группа из трех линий, расположенных правее линии углерода 247,86 нм
9—10	256,25; 256,35	две интенсивные линии
10—11	259,84; 259,96	две интенсивные и чувствительные линии (приблизительно равной интенсивности)
10—11	264,16 — 264,76	группа из четырех линий
11—12	271,90; 272,09	две интенсивные линии
12—13	286,66 — 286,931	группа из четырех линий
14—15	301,62 — 302,11	наиболее характерная группа из пяти линий; первые три линии (301,6—301,9) приблизительно равной интенсивности
14—15	305,75; 305,91	две интенсивные линии
14—15	309,99 — 310,07	три близко расположенные линии (триплет), используются при проверке разрешающей силы прибора ИСП-22, ИСП-28 или ИСП-30
15—16	315,62 — 315,79	три линии средней интенсивности
15—16	321,96 — 322,58	три характерные и интенсивные линии
19—20	404,58 — 407,17	три интенсивные линии

\* Смотрите литературу [2,3]: первые номера планшетов, например № 6, относятся к атласу [2], вторые номера планшетов (№ 7)—к атласу [3].

**Меры предосторожности.** 1. Следует беречь кварцевую оптику (линзы) от загрязнений и повреждений. При установке ширины щели прибора вращать отсчетный барабан осторожно, не проходя отметку 0,000.

2. При работе с электрической дугой и с электрической искрой необходимо вместе с преподавателем проверить надежность заземлений спектрографа и соответствующего генератора.

3. Во время фотографирования спектров следует защищать глаза от ультрафиолетового излучения дуги (искры), пользуясь очками из простого или лучше синего или дымчатого стекла.

4. Во время работы генератора нельзя прикасаться к токонесущим частям (генератор, штатив для электродов). Держатели электродов могут перемещаться раздельно в вертикальном направлении, по высоте и по горизонтали при помощи винтов.

5. Положение электродов при горении дуги разрешается регулировать при помощи винтов только одной рукой.

**Форма записи и отчета.** В лабораторном журнале должны быть представлены: 1) схема установки и пояснения к ней; 2) изложение основных этапов работы; 3) четкие рисунки (карандашом) изучаемых групп спектральных линий с указанием их длин волн.

## РАБОТА 2. ИЗМЕРЕНИЕ ДЛИН ВОЛН СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

**Цель работы:** ознакомление с методом оценки длин волн при помощи спектра железа.

Измерение длин волн спектральных линий основано на существующей зависимости между длиной волны спектральной линии и расстоянием ее вдоль спектра, отсчитанным от произвольного начала, за которое может быть взята одна из спектральных линий.

**Необходимые приборы и материалы:** 1) измерительный микроскоп МИР-12 или столик для рассматривания спектрограмм СТЛ; 2) спектрограмма с отмеченными спектральными линиями.

**Выполнение работы.** После ознакомления по описанию с устройством и работой измерительного микроскопа МИР-12 или столика для рассматривания спектрограмм поступают следующим образом: исследуемую спектрограмму кладут эмульсией кверху на предметное стекло измерительного прибора. Ориентируют спектрограмму так, чтобы увеличение длин волн спектральных линий возрастало слева направо, т. е. соответствовало увеличению показаний миллиметровой шкалы микроскопа.

Устанавливают окуляр микроскопа на резкость изображения сетки перекрестия и производят фокусировку до уничтожения параллакса. Отмеченные на спектрограмме линии устанавливают в поле зрения микроскопа. Вращая барабан, наводят нить окуляра на первую линию железа с меньшим значением длины волны  $\lambda_1$ , лежащую левее определяемой линии, и записывают отсчет по шкале. Измеряют расстояние от первой линии железа  $\lambda_1$  до определяемой линии  $\lambda_x$ , затем от определяемой линии до второй линии железа  $\lambda_2$  (рис. 15).

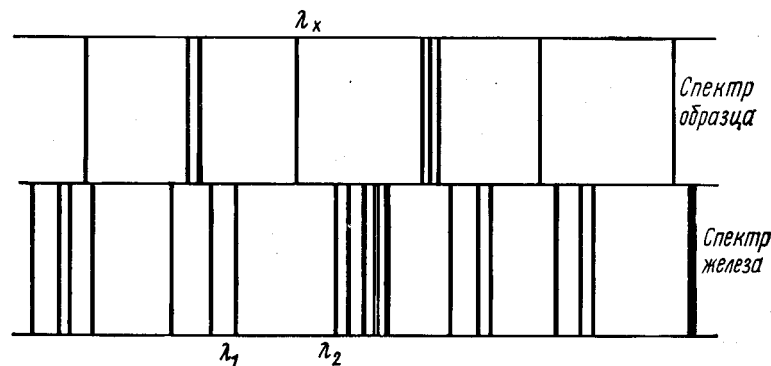


Рис. 15. Схема измерения длин волн

Пусть разность отсчетов  $l_2 - l_1$  соответствует интервалу длин волн  $\lambda_2 - \lambda_1$ , а разность  $l_x - l_1$  соответствует  $\lambda_x - \lambda_1$ . Составляем пропорцию:

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{l_2 - l_1} = \frac{\lambda_x - \lambda_1}{l_x - l_1}. \quad (19)$$

По формуле линейной интерполяции из (19) легко вычислить  $\lambda_x$ :

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{l_2 - l_1} (l_x - l_1), \quad (20)$$

где  $\lambda_x$  — искомая длина волны, нм;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — длины волн линий железа ( $\lambda_1 < \lambda_x < \lambda_2$ );  $l_x$  — отсчет по шкале искомой длины волны неизвестной линии, мм;  $l_1$  — отсчет перемещения микроскопа по миллиметровой шкале и барабану для первой линии железа, мм;  $l_2$  — отсчет перемещения микроскопа по миллиметровой шкале и барабану для второй линии железа, мм.

Длины волн соответствующих линий железа берут из атласа дугового и искрового спектров железа [3, 4].

Измерение расстояний между линиями повторяют около 5—8 раз и из результатов всех измерений берут среднее значение  $\lambda_x$ , вычисленное по формуле (20).

Для точных измерений необходимо, чтобы разность длин волн между линиями железа была невелика, кроме того, спектр анализируемого объекта должен быть сфотографирован встык или немного перекрывать спектр железа, используемый в качестве шкалы длин волн. Определите при помощи таблиц спектральных линий [1], к какому элементу относится найденная длина волны.

При отождествлении линии по таблицам следует учитывать погрешность в измерении длин волн. Так, например, если найдена длина волны искомой линии 308, 083 нм, а погрешность измерения составляет  $\pm 0,01$  нм, то найденной величине по таблицам спектральных линий будут соответствовать слабая линия железа Fe 308, 098; линия кадмия Cd 308, 082; линия кальция Ca 308, 0826; линия никеля Ni 308, 075 и слабая линия хрома Cr 308, 071. Какому же элементу принадлежит найденная линия 308, 083 нм?

Чтобы окончательно решить этот вопрос, проверяют, присутствуют ли другие (последние или более слабые) линии предполагаемого элемента (Cd, Ca, Cr или Ni). Если, например, при проверке в спектре образца обнаружены наиболее чувствительная линия никеля Ni 305, 08 и более слабая линия Ni 299, 26, а чувствительные линии кадмия, кальция, железа и хрома не обнаружены, то, следовательно, наблюдаемая линия в спектре пробы принадлежит спектру никеля.

Приведенная выше формула линейной интерполяции позволяет получать удовлетворительные результаты при условии, если расстояние между известными линиями в спектре железа не превышает 10—20 нм. Более точные результаты могут быть достигнуты при применении измерительного прибора — компаратора ИЗА-2. Этот прибор позволяет измерять расстояния между линиями с погрешностью  $\pm 0,001$  нм.

**Форма записи и отчета.** 1. В лабораторном журнале должны быть представлены все результаты измерений и вычислений. 2. Погрешность измерения на микроскопе  $\pm \left(5 + \frac{\Delta n}{10}\right)$  мк, где  $\Delta n$  — измеренная длина, мм.

### РАБОТА 3. ПОСТРОЕНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ КРИВОЙ ДЛЯ КВАРЦЕВОГО СПЕКТРОГРАФА ИСП-30, ИСП-28

**Цель работы:** получить график обратной линейной дисперсии спектрографа; произвести градуировку шкалы спектрографа.

Дисперсионная кривая спектрального аппарата характеризует его обратную линейную дисперсию. При помощи дисперсионной кривой можно приближенно определять длины волн неизвестных спектральных линий на спектрограмме и по ним находить элементы в исследуемом спектре (качественный анализ).

**Необходимые приборы и материалы.** См. работу 1. Фотографирование и изучение дугового и искрового спектров железа.

**Выполнение работы.** Вместе с преподавателем проверяют электрическую схему и заземление генератора дуги переменного тока. Устанавливают железные электроды. Кассету

спектрографа заряжают двумя фотопластинками различных типов. В левую часть кассеты помещают фотопластинку — спектральную, тип I — чувствительностью  $\sim 4$  ед. ГОСТа для фотографирования области спектра 230,0—450,0 нм; в правую часть кассеты — изоорто- или изопанхром чувствительностью 32 ед. ГОСТа (для области спектра 450,0—570,0 нм).

При желании получить коротковолновую область спектра 205,0—240,0 нм используют фотопластинки спектральные, тип III, как наиболее чувствительные к указанной области.

Фотографируют спектр железа, линии которого используют для построения дисперсионной кривой данного спектрографа. Полезно произвести несколько снимков спектра железа с разным временем экспозиции (6, 10 и 15 с). После фотографирования дугового спектра железа фотопластинку проявляют, фиксируют и сушат. Берут из атласа дугового и искрового спектров железа [3, 4] планшеты № 5, 6 и другие и выписывают из них длины волн нескольких наиболее интенсивных спектральных линий в коротковолновой области спектра, например: 1) 230,168—237,142 нм; 2) 237,142—243,63 нм и др. После этого на предметный столик кладут спектрограмму с коротковолновой областью спектра, а на экран спектропроектора — планшет № 5, при помощи которого отождествляют длины волн линий для начала отсчета: 230, 168—237, 142. Затем на увеличенное изображение области спектра железа на экране накладывают передвижную масштабную линейку спектропроектора и измеряют расстояние между выбранными спектральными линиями с точностью до десятых долей миллиметра (десятые доли оценивают на глаз). Полученную величину расстояния делят на 20 (увеличение спектропроектора) и получают расстояние между линиями на спектрограмме в миллиметрах. Далее измеряют расстояния между следующими линиями: 237, 142 — 243, 63 нм и т. д.

Измерения производят на обеих спектрограммах между спектральными линиями, расположенными через 5—10 мм. Чем ближе взяты спектральные линии для измерения расстояния между ними, тем точнее будет построена дисперсионная кривая. Полученные данные записывают в таблицу, содержащую длины волн в нанометрах и расстояние между ними в миллиметрах (табл. 4).

Таблица 4  
Запись результатов измерений

Длина волны, нм	Расстояние между линиями, мм
230,168	0
237,142	11,4
243,634	9,6
249,889	8,1
и т. д.	

По полученным данным строят график на миллиметровой бумаге, откладывая по оси ординат длины волн в масштабе 100 нм на 10 мм, а по оси абсцисс — расстояния между спектральными линиями в мм. Полученные точки соединяют кривой по лекалу, и получают дисперсионную кривую данного спектрографа. Градуировка шкалы спектрографа производится подобным же способом.

**Форма записи и отчета.** 1. В лабораторном журнале изложите все этапы работы. 2. Приложите полученный график обратной линейной дисперсии спектрографа.

#### РАБОТА 4. ПОСТРОЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ФОТОПЛАСТИНКИ

По характеристической кривой определяют область нормальных почернений фотоэмульсии и производят исключение фона при проведении количественного спектрального анализа. Характеристической кривой также пользуются при переходе от почернений спектральных линий к их интенсивностям.

**Цель работы:** ознакомление с методом получения кривых почернения фотопластинок при помощи ступенчатого ослабителя; ознакомление с техникой фотометрирования.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Спектрограф ИСП-30 или ИСП-28. 2. Кварцевый 9-ступенчатый ослабитель. 3. Микрофотометр МФ-2. 4. Секундомер. 5. Электроды — стержни диаметром 6 мм из чистого железа. 6. Фотографические пластинки. 7. Проявитель и фиксаж (см. работу 1).

**Выполнение работы.** Условия фотографирования спектра железа:

1. Источник возбуждения спектра — дуга переменного тока (5—6 А);
2. Освещение щели спектрографа трехлинзовой конденсорной системой на стандартном расстоянии от щели;
3. Ширина щели спектрографа 0,18 мм;
4. Расстояние между электродами 2,5 мм;
5. Время экспозиции по указанию руководителя;
6. Перед щелью спектрографа устанавливают кварцевый 9-ступенчатый ослабитель.

Важным условием получения характеристической кривой с правильным ходом в области слабых почернений является равномерное освещение щели спектрографа по всей ее высоте.

Для проверки правильности освещения щели фотографируют спектр железа без ослабителя и без диафрагмы, ограничивающей высоту щели. После получения снимка спектра железа сохраняют установку осветительной системы неизме-

ненной до фотометрирования нескольких спектральных линий по их высоте. Высоту линий берут такую, которая соответствует высоте имеющегося ступенчатого ослабителя. Высота (диаметр) ступенчатого ослабителя равна  $\sim 8$  мм. Симметричное распределение почернения по высоте спектральных линий на спектрограмме в пределах погрешности измерений  $\sim 0,01$  в единицах почернения указывает на равномерное освещение щели.

Некоторые авторы рекомендуют контролировать равномерность освещения щели по данным фотометрирования первой и девятой ступеней ослабителя, считая пропускание этих ступеней равным. Практика показывает, что подобный способ ненадежен, поскольку равенство пропускания первой и девятой ступеней у ослабителей наблюдается редко.

После проверки правильности освещения щели спектрографа, не нарушая установки электродов и осветительной системы, устанавливают перед щелью ступенчатый ослабитель и фотографируют спектр железа 4 раза с разной экспозицией. После каждого снимка кассету перемещают на 12—15 мм.

После фотографирования спектра железа фотопластинку проявляют. Условия проявления описаны в работе 1. Сухую фотопластинку переносят на спектропроектор ПС-18 или на столик для просмотра спектрограмм, и в нужной области длин волн выбирают в спектре железа несколько (2—3) близко расположенных линий разной интенсивности. Эти линии отмечают.

Фотопластинку с отмеченными спектральными линиями укрепляют фотоэмульсией вверх на столике микрофотометра (с устройством и работой микрофотометра МФ-2 следует ознакомиться заранее). Приступая к фотометрированию, следует убедиться, что прибор установлен правильно. Через 10 мин после включения лампы микрофотометра приступают к измерению: указатель на матовом экране совмещают с началом отсчетной шкалы (с делением  $\infty$ ) при закрытом фотоэлементе.

Исключают вуаль спектрограммы в области отмеченных линий (над первым снимком спектра или под ним на «прозрачном» месте спектрограммы), для чего включают фотоэлемент и, пользуясь серым клином, совмещают нулевое деление логарифмической шкалы микрофотометра с указателем на экране. Наводят на щель микрофотометра измеряемую линию, включают правой рукой фотоэлемент, а левой медленно и равномерно вращают головку микрометрического винта, «проводя» спектральную линию через щель микрофотометра в ту и другую сторону. Отсчет берут в момент остановки изображения шкалы гальванометра при прохождении максимального почернения через щель прибора. После каж-

дого включения фотоэлемента стараются брать отсчеты приблизительно через равные промежутки времени для того, чтобы утомляемость фотоэлемента при его прерывистом освещении одинаково сказывалась на всех измерениях. Чувствительность фотоэлемента в процессе работы может снижаться за счет утомления фотокатода, что вносит определенную ошибку в измерения.

Из 5—6 отсчетов максимального отклонения шкалы гальванометра записывают среднее показание. Затем переходят к измерению спектральных линий на следующей ступени и т. д. Таким образом, фотометрируют все отмеченные линии по всем ступеням. Результаты фотометрирования записывают в таблицу, содержащую данные градуировки ступенчатого ослабителя, и найденные величины почернений (табл. 5).

Таблица 5

Форма записи результатов фотометрирования

№ ступени	Пропускание по паспорту ослабителя ( $\lg I$ )	Почернение ( $S$ )		
		1-я линия	2-я линия	3-я линия
1	2,0	—	1,83	—
2	1,86	1,84	—	—
3	1,76	1,53	—	—
4	1,66	1,28	1,28	1,42
5	1,53	—	—	1,35
6	1,39	—	0,32	0,20
7	1,25	—	0,20	0,12
8	1,11	—	—	0,08
9	—	—	—	—

По полученным данным строят характеристические кривые каждой 2—3 линий, откладывая на миллиметровой бумаге по оси ординат найденные значения почернений, а по оси абсцисс — логарифмы пропускания ступеней ослабителя (по паспорту) в масштабе  $0,1 S=0,1 \lg I=10$  мм. Полученные точки соединяют по лекалу.

Из полученного семейства кривых, которые должны быть параллельны друг другу, выбирают наилучшую кривую — основную, например кривую 2 (рис. 16). Определяют величину смещения других кривых по отношению к основной и переносят точки других кривых на основную в направлении, показанном на рис. 16. Основная кривая 2 и будет характеристической кривой данной фотопластинки.

**Форма записи и отчета.** В лабораторном журнале должны быть: 1) результаты фотометрирования; 2) полученный график; 3) коэффициент контрастности  $\gamma$  данной фотопластинки, найденный по графику.

## РАБОТА 5. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Цель работы: ознакомление с приемами введения вещества (компактные металлические пробы, порошкообразные пробы и растворы) в источник света; ознакомление с методикой качественного спектрального анализа, основанной на получении и изучении эмиссионного спектра вещества.

Качественный спектральный анализ выполняют главным образом фотографированием спектров исследуемых проб в УФ- и видимой областях спектра с последующей расшифровкой полученной спектрограммы. При фотографировании спектров учитывают характеристику источника возбуждения спектра и физическое состояние пробы (компактный металл, раствор и т. п.). Если требуется обнаружить в пробе примеси в концентрации  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$ , то необходимо обеспечить максимальную абсолютную интенсивность спектральных линий (см. «Интенсивность спектральных линий» с. 5).

Необходимо учитывать, что в начале фотографирования спектра появляются линии легколетучих элементов: мышьяка, сурьмы, висмута и других; затем — спектры элементов, испаряющихся с умеренной скоростью: марганца, меди, железа и других; элементы с высокой температурой испарения будут поступать в источник света последними. Таким образом, при испарении вещества в угольной дуге в зависимости от техники анализа может иметь место фракционированное испарение элементов.

При выборе условий проведения качественного анализа образца желательно предварительно изучить скорость и последовательность испарения элементов. Для этого спектр горящей дуги во время испарения пробы из канала электрода фотографируют на движущуюся фотопластинку, т. е. перемещают кассету спектрографа с фотопластинкой через равные промежутки времени (15—20 с), не прерывая горения дуги в течение 60—120 с. Полученная спектрограмма дает представление о последовательности и времени испарения элементов, входящих в состав исследуемого образца.

Наиболее трудоемкая операция в качественном анализе — расшифровка спектрограммы. Для расшифровки спектра

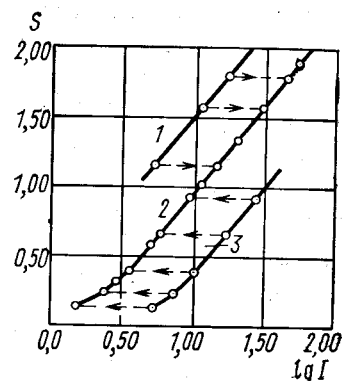


Рис. 16. Построение характеристической кривой эмульсии фотопластинки: 1 3 — вспомогательные; 2 — основная

пользуются спектром железа, служащим спектром сравнения. Поэтому важно, чтобы спектр железа был сфотографирован рядом и встык со спектром исследуемого образца.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Спектрограф с кварцевой оптикой ИСП-30, ИСП-28 с трехлинзовой осветительной системой. 2. Генератор дуги переменного тока. 3. Секундомер. 4. Спектропроектор. 5. Electroды: железные и угольные стержни диаметром  $\sim 6$  мм. 6. Фотографические пластинки — спектральные, тип I. 7. Контрольные задачи предлагает руководитель занятий. Объекты анализа в учебных и контрольных задачах: металлы, сплавы, соли и растворы солей металлов.

**Выполнение работы.** 1. Устанавливают ширину щели спектрографа  $\sim 0,01—0,008$  мм. Освещают щель спектрографа трехлинзовой конденсорной системой, установленной на стандартном расстоянии. Перед щелью прибора устанавливают диафрагму типа Гартмана.

2. Заряжают кассету спектрографа фотопластинкой, помещая ее так, чтобы правый край фотопластинки на 4 см не доходил до правой рамки кассеты. Если необходимо произвести полный качественный анализ неизвестного образца, то в кассету помещают две фотопластинки ( $9 \times 12$ ): одну — ортохроматическую для длинноволновой области спектра, другую — спектральную, тип II.

3. Проверяют электрическую схему дуги вместе с преподавателем.

4. Зажигают дугу между железными электродами и проверяют правильность установки конденсорной системы (по расположению светового пятна на крышке щели) и чистоту щели.

5. Фотографируют спектр железа, спектры образцов, входящих в комплект учебных задач, и спектры образцов контрольной задачи.

Пробы металла и металлические изделия можно непосредственно использовать в качестве одного из электродов разряда. Вторым, обычно верхним, электродом служит графитовый или угольный стержень, заточенный на полусферу или усеченный конус под углом  $45^\circ$  (с диаметром усеченной части  $\sim 2$  мм). Порошкообразные пробы чаще всего вводят в разряд, набивая их в углубление (кратер) нижнего графитового (угольного) электрода.

При спектральном анализе растворов их обычно наносят при помощи пипетки на торец или в углубление угольного электрода. Перед фотографированием спектра образца-раствора угольные электроды обжигают в дуге 20—30 с. Выключают электрический ток и в кратер еще горячего, но не раскаленного нижнего электрода вносят (при помощи пипетки) несколько капель (2—3) исследуемого раствора и спектры

образцов фотографируют с разным временем экспозиции (15—30 с). После каждого снимка перемещают диафрагму Гартмана на одно деление, оставляя кассету в прежнем положении. Кассета перемещается после 5—7 снимков.

При фотографировании спектров производят запись в лабораторный журнал по форме, указанной в табл. 6.

Таблица 6  
Форма записи при фотографировании спектров проб

№ снимка	Наименование образца	Положение кассеты	Положение диафрагмы Гартмана	Время экспозиции, с
1	железные электроды . . . . .	2,0	2	5
2	соль $PbSO_4$ (учебн.) . . . . .	2,0	3	10
3	соль $PbSO_4$ (учебн.) . . . . .	2,0	4	30
4	раствор $MnCl_2$ (учебн.) . . . . .	2,0	5	30
5	железные электроды . . . . .	3,0	2	5
6	металл. стержень (контр.) . . . . .	3,0	3	5
7	металл. стержень (контр.) . . . . .	3,0	4	15
и т. д.				

**Расшифровка спектрограммы.** Полученную спектрограмму помещают эмульсией вверх на столик спектропроектора ПС-18, а на экран спектропроектора — планшет, например № 15 из атласа спектральных линий железа [4, 5]. Увеличенное изображение изучаемого участка спектра совмещают с соответствующей фотографией области спектра железа на планшете атласа, по которому и находят линии элементов в анализируемом образце.

Расшифровку спектрограммы можно начинать с любой области спектра и пользоваться любым соответствующим планшетом из атласа. Планшет № 15 рекомендуется потому, что на нем лежит характерная группа из пяти линий спектра железа с длинами волн 301,62—302,11 нм. Эта группа линий быстро запоминается и по ней легче ориентироваться в сложном спектре железа.

На рис. 17 показан планшет из атласа спектральных линий для кварцевого спектрографа типа ИСП-28. Этот атлас состоит из 23 листов-планшетов. На каждом планшете нанесена шкала длин волн и помещена фотография небольшой области дугового спектра железа. Над спектром железа нанесены линии с символами элементов. Под символом элемента приведены последние цифры длины волны, а справа сверху — интенсивности линий в условной 10-балльной шкале.

Следует иметь в виду, что на планшетах нанесена только часть линий из спектров элементов. Из большого числа линий



грешности в оценке длин волн с помощью спектропроектора. Учитывая это, мы считаем, что сомнительные слабые линии Мо 279,80 и Мо 279,46 принадлежат марганцу. По таблицам спектральных линий уточняем все обнаруженные спектральные линии, вызывающие сомнения.

По количеству обнаруженных линий и их интенсивностям следует установить элемент, принадлежащий основе образца, и элементы примесей в нем. Достаточно обнаружить 1—2 последние линии элемента, чтобы уверенно судить о его присутствии в образце.

Результаты расшифровки спектрограммы записывают в лабораторный журнал по форме, указанной в табл. 7.

Таблица 7

Форма записи результатов расшифровки спектрограммы

№ спектра	Наименование образца	Длина волны обнаруженных линий, нм	Примечание
5	металл, стержень (контрольная задача)	Pb 283,307	интенсивная линия
		Pb 283,33	то же
		Pb 280,20	»
		Pb 266,317	»
		SbI 252,85	слабая
		Fe 259,80	очень слабая
		Fe 259,939	слабая

**Форма записи и отчета.** В отчете описывают: 1) условия фотографирования спектров; 2) результаты расшифровки спектрограммы по приведенной выше форме (табл. 7); 3) результаты анализа контрольных образцов (например, в металлическом стержне обнаружены: основа — свинец; примеси — сурьма, железо и т. д.).

**Меры предосторожности.** 1. При качественном анализе особое внимание должно быть обращено на устранение возможности загрязнения исследуемых проб и электродов. Поверхностные загрязнения угольных электродов можно устранить предварительным обжигом подготовленных электродов для набивки пробы. Обжиг производят в дуге при силе тока 8—15 А в течение 20—30 с. Проверить чистоту реактивов и электродов можно, прибегая к так называемым холостым, или глухим, опытам. Используемые для подготовки электродов напильники и наждачные круги должны содержаться в чистоте и не применяться для других целей.

2. При расшифровке спектрограмм беречь эмульсионный слой фотопластинки от повреждений.

**Полуколичественный и количественный спектральный анализ.** В количественном спектральном методе анализа

часто строят градуировочный график в координатах  $[\Delta S; \lg C]$ . Градуировочные графики для определения примесей элементов в сплавах получают при помощи эталонов или стандартных образцов (СО). Стандартные образцы в виде комплектов металлических стержней приобретают у изготовителей (см. «Эталон для количественного спектрального анализа» с. 21). Условия применения этих эталонов нами позаимствованы из инструкций, прилагаемых к каждому комплекту СО. Эталоны для спектрального анализа порошкообразных проб (окислов металлов, солей) и растворов готовят в лабораториях спектрального или химического анализа.

## РАБОТА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СВИНЦЕ И ЕГО СПЛАВАХ ПО МЕТОДУ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ ПАР

**Цель работы:** ознакомление с визуальным методом количественного анализа — методом гомологических пар; определение примесей олова, сурьмы и других элементов в свинце и его сплавах.

Метод основан на измерении относительной интенсивности аналитических пар линий. Отношение интенсивностей аналитических линий  $I_1/I_2$  при изменении условий возбуждения должно оставаться постоянным. В приведенном соотношении  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности, или оптические плотности, почернений линий определяемого элемента  $S_1$  и элемента сравнения  $S_2$ . Линией сравнения обычно служит линия основы. Для каждой выбранной аналитической пары линий заранее эмпирически устанавливают, при какой концентрации искомого элемента наступает равенство почернений этих двух линий. По равенству почернений той или иной пары линий в спектре пробы неизвестного состава можно определить тогда концентрацию искомого элемента примеси. Оценку почернения аналитической пары линий производят визуально, используя спектропроектор ПС-18, или при помощи микрофотометра МФ-2.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. См. предыдущую работу 5. 2. В качестве образца для контрольной задачи может применяться охотничья дробь разных номеров.

**Выполнение работы.** 1. Вместе с преподавателем проверяют электрическую схему и заземление генератора дуги переменного тока (генератор ДГ-1).

2. Устанавливают ширину щели спектрографа ИСП-30 или ИСП-28 — 0,02 мм. Щель спектрографа освещают трехлинзовой конденсорной системой на стандартном расстоянии. Перед щелью спектрографа устанавливают диафрагму Гартмана с косым вырезом. Промежуточная диафрагма — с вырезом «5».



3. Заряжают кассету спектрографа фотопластинкой спектральной тип I, помещая ее так, чтобы правый край фотопластинки на 5—6 см не доходил до правой стороны рамки кассеты.

4. В углубление нижнего угольного электрода диаметром 4 мм и глубиной 2—3 мм помещают  $\sim 0,01$ — $0,015$  г пробы в виде мелко нарезанных кусочков свинца или гранул. Расстояние между электродами устанавливают 2,5 мм.

Таблица 8

Аналитические пары линий для анализа свинцового сплава или дроби в дуге переменного тока и оценки интенсивностей линий

№	Длина волн гомологических пар линий, нм	Приблизительное равенство почернений пары линий соответствует содержанию примеси, %
1	Sn 248,34 —Pb 247,64	40
2	Sn 249,57 —Pb 247,64	30
3	Sn 248,34 —Pb 242,86	5
4	Sn 300,914 —Pb 322,05	2
5	Sn 317,50 —Pb 322,05	1
6	Sb 231,15 —Pb 233,24	2
7	Sb 259,81 —Pb 262,83	1,5
8	Sb 252,85 —Pb 265,8	0,1
9	Cd 326,11 —Pb 262,83	0,1
10	Cd 324,75 —Pb 322,05	0,1
11	Cu 324,75 —Pb 324,02	0,1
12	Bi 306,77 —Pb 322,05	—
13	Bi 306,77 —Pb 262,83	0,1

5. Фотографируют спектр железа с экспозицией 3—5 с, а встык со спектром железа — спектр пробы, время экспозиции 30—50 с в зависимости от чувствительности фотопластинки, сила тока 6—7 А. При фотографировании спектров производят запись в лабораторный журнал по форме, указанной в работе 5.

6. По окончании фотографирования спектров учебных и контрольных задач фотопластинку проявляют, фиксируют, промывают и высушивают. Подробное описание обработки фотопластинки смотрите в работе 1.

7. Полученную спектрограмму помещают на столик спектропроектора ПС-18 и при помощи таблиц спектральных линий [4, 5] проводят анализ. Определяемые элементы и аналитические линии указаны в табл. 8.

8. При помощи спектра железа и таблиц спектральных линий ориентируются в спектрограмме, находят нужные линии

и оценивают их почернения визуальнo. При желании можно более точно оценить почернения гомологических пар линий при помощи микрофотометра МФ-2. Предварительно следует ознакомиться с описанием и руководством к пользованию микрофотометра МФ-2.

**Форма записи и отчета.** В лабораторный журнал записывают: 1) условия фотографирования спектров; 2) результаты фотометрирования аналитических пар линий; 3) результаты анализа образца.

## РАБОТА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ МАГНИЯ В НИТРАТЕ СТРОНЦИЯ

**Цель работы:** ознакомление с одним из способов полукoличественного спектрального анализа растворов; ознакомление с методом гомологических пар (см. работу 6); спектрографическое определение магния в нитрате стронция и квалификация данного препарата.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Спектрограф ИСП-28 или ИСП-30 с трехлинзовой конденсорной системой. 2. Генератор активизированной дуги переменного тока ДГ-1. 3. Секундомер. 4. Спектропроектор ПС-18. 5. Микрофотометр МФ-2. 6. Угольные электроды, нижний электрод с кратером диаметром 3—4 мм и глубиной 5 мм. Верхний электрод, заточенный на усеченный конус.

**Выполнение работы.** Вместе с преподавателем проверяют электрическую схему и заземление генератора дуги переменного тока. Устанавливают ширину щели спектрографа, равную 0,012 мм, высоту, равную 2 мм.  $\sim 0,5$  г испытуемого препарата  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,005 г, растворяют в маленьком бюксе в 1,5 мл дистиллированной воды и перемешивают.

Электроды подвергают предварительному обжигу (для очистки их) в течение 30—40 с при силе тока 8—10 А. После охлаждения электродов в кратер нижнего электрода с помощью пипетки вносят 2—3 капли испытуемого раствора. Затем устанавливают расстояние между электродами 2 мм и фотографируют спектры проб при силе тока 7—8 А. Время экспозиции 30—40 с в зависимости от чувствительности фотопластинки. Каждую пробу фотографируют не менее трех раз. На эту же фотопластинку фотографируют спектр железа для облегчения нахождения аналитических спектральных линий. После фотографирования спектров проб и железа фотопластинку проявляют, фиксируют, промывают и высушивают на воздухе. Спектрограмму рассматривают на спектропроекторе, сравнивая на глаз интенсивности аналитических пар линий, указанных в табл. 9.

Желающие могут произвести оценки почернений аналитических линий магния и стронция с помощью микрофотометра МФ-2.

Таблица 9

Форма записи результатов анализа нитрата стронция

№	Длина волны гомологических пар линий, нм	При равенстве почернений линий содержание магния соответствует, %	Квалификация препарата
1	Mg 280,27—Sr275,67	0,0005	ч. д. а.
2	Mg 285,21—Sr293,18	0,003	чистый

**Форма записи и отчета.** В лабораторном журнале записывают: 1) условия фотографирования спектров; 2) результаты фотометрирования аналитических линий; 3) на основании наблюдений делают заключение о качестве препарата — ч. д. а. или чистый.

#### РАБОТА 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛИ МЕТОДОМ ТРЕХ ЭТАЛОНОВ ПО V ИЛИ IX КОМПЛЕКТУ СО

Цель работы: ознакомление с методом трех эталонов. Количественное определение в стали легирующих добавок марганца, хрома и др.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Кварцевый спектрограф ИСП-30 или ИСП-28. 2. Источник возбуждения спектра — генератор ИГ-2 или ИГ-3, при дуговом возбуждении — генератор ДГ-1 или ДГ-2. 3. Секундомер. 4. Комплект эталонов V или IX по указанию руководителя. 5. Микрофотометр МФ-2. 6. Угольные электроды, заточенные на усеченный конус с площадкой 1,5—2 мм. Фотопластинки спектральные тип I.

**Выполнение работы.** Источник возбуждения спектра — генератор ИГ-2 или ИГ-3, включенный по сложной схеме. Индуктивность 0,05 мкГ, емкость конденсатора 0,01 мкФ, ток 1,8—2 А. Время обсыхания (при закрытой щели спектрографа) 30—60 с. Время экспозиции 60 с. Установка источника света для V комплекта эталонов применяется без конденсорной системы освещения щели на расстоянии от щели 25 см. Ширина щели спектрографа 0,018 мм. Установка источника света для IX комплекта эталонов с трехлинзовой конденсорной системой — на стандартном расстоянии. Искровой промежуток 2,5 мм. Обсыхание 30 с. Время экспозиции 60 с.

**Примечание.** Кремний в IX комплекте эталонов может быть определен при дуговом возбуждении. Условия анализа: генератор ДГ-1 или ДГ-2, ток 3—4 А, дуговой промежуток 1,5 мм, предварительный обжиг 10 с, продолжительность фотографирования спектров 5—10 с в зависимости от чувствительности фотопластинки.

Аналитические пары линий, нм

		для интервала концентрации	
Cr 279,216 — Fe 279,389		то же	11,0—22 %
Cr 267,716 — Fe 268,921		»	0,2—2 %
Cr 283,047 — Fe 282,328		»	1,5—4,5 %
Ni 341,477 — Fe 341,313		»	0,15—0,6 %
Ni 239,451 — Fe 239,147		»	0,4—5 %
Ni 241,614 — Fe 241,787		»	6,0—13 %
Ti 338,376 — Fe 340,746		»	0,1—0,9 %
Si 288,158 — Fe 288,076		»	0,1—0,5 %
Si 251,612 — Fe 251,802		»	0,9—2 %
Mn 293,306 — Fe 293,690		»	0,2—1,8 %
W 239,709 — Fe 239,672		»	0,7—3,0 %
Mo 281,615 — Fe 282,863		»	0,2—0,7 %
Cu 327,396 — Fe 328,676		»	0,15—0,5 %

Для получения надежных результатов каждый снимок спектра эталона и образца фотометрируют 2—3 раза; для одной пары аналитических линий в одном спектре берут среднее значение  $\Delta S_{cp}$ . Построив градуировочный график (рис. 2) и найдя для образца величину  $\Delta S$ , откладывают ее по оси ординат; на оси абсцисс находят логарифмы неизвестной концентрации. Искомую концентрацию определяют по таблицам логарифмов или антилогарифмов.

Результаты фотометрирования записывают в лабораторный журнал по форме, указанной в табл. 10.

Таблица 10

Форма записи результатов фотометрирования

№ эталона и спектра	$S_{Mn}$	$S_{Fe}$	$\Delta S$ ( $S_{Mn}-S_{Fe}$ )	$\Delta S_{cp}$	$lg C$	$C_{Mn}, \%$
1/1	0,900	0,763	0,137	0,135	—0,228	0,59
1/2	0,893	0,760	0,133			
и т. д.						

**Форма записи и отчета.** В лабораторный журнал записывают: 1) наименование работы; 2) условия фотографирования.

ния спектров; 3) результаты фотометрирования; 4) прилагают рабочий градуировочный график; 5) результаты анализа образца.

# РАБОТА 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ, МОЛИБДЕНА И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛИ МАРКИ 38ХМЮА ПО X КОМПЛЕКТУ СО

Цель работы: ознакомление с методом трех эталонов, определение содержания молибдена, марганца, хрома, алюминия и никеля в стали.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. X комплект эталонов (получают у преподавателя). 2. Необходимые приборы — см. работу 8.

**Выполнение работы.** Источник возбуждения спектра — генератор ИГ-2 или ИГ-3, включенный по сложной схеме. Емкость конденсатора 0,01 мкФ, индуктивность 0,15 мкГ, сила тока 3—3,5 А. Устанавливают ширину щели прибора 0,015 мм. Источник света устанавливается с трехлинзовой конденсорной системой на стандартном расстоянии от щели прибора. Промежуточная диафрагма круглая. Рабочий искровой промежуток между электродами 2,5 мм. Обыскривание производят (при закрытой щели прибора) 15 с. Время фотографирования спектра 40 с.

## Аналитические пары линий, нм (искровой спектр)

Mn 293,306 — Fe 293,690;	Ni 341,394 — Fe 341,313;
Si 251,612 — Fe 251,810;	Mo 277,540 — Fe 277,058;
Cr 283,047 — Fe 282,328;	Al 308,216 — Fe 308,374.

При анализе в дуге переменного тока ширина щели спектрографа 0,015 мм. Источник света устанавливается с трехлинзовой конденсорной системой на стандартном расстоянии, промежуточная диафрагма высотой 5 мм. Источник возбуждения спектра — генератор ДГ-1, сила тока 3—4 А, дуговой промежуток 1,5 мм. Предварительный обжиг 10 с, продолжительность фотографирования 5—10 с в зависимости от чувствительности фотопластинок.

## Аналитические пары линий, нм (дуговой спектр)

Mn 259,373 — Fe 259,154;	Mo 317,035 — Fe 320,540;
Si 250,69 — Fe 250,790;	Ni 341,394 — Fe 339,934;
Cr 267,716 — Fe 268,921;	Al 308,216 — Fe 308,374.

**Форма записи и отчета.** В лабораторный журнал записывают: 1) наименование работы; 2) результаты фотометрирования; 3) результаты анализа; 4) прилагают рабочий градуировочный график.

# РАБОТА 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, КРЕМНИЯ, ХРОМА И НИКЕЛЯ В ХРОМОМАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ ПО 21-А КОМПЛЕКТУ СО

Цель работы: построение градуировочного графика и определение содержания легирующих элементов в стали.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Кварцевый спектрограф ИСП-28 или ИСП-30. 2. Генератор искры ИГ-2 или ИГ-3, при дуговом возбуждении — генератор ДГ-1 или ДГ-2. 3. Секундомер. 4. Спектропроектор ПС-18. 5. Микрофотометр МФ-2. 6. Угольные электроды. 7. Комплект эталонов 21-а. Химический состав эталонов сообщает преподаватель.

**Выполнение работы.** 1. При возбуждении спектра в искре используют ширину щели прибора 0,018 мм, источник света с трехлинзовой конденсорной системой, промежуточную круглую диафрагму. Искровой генератор включается по сложной схеме, емкость конденсатора 0,01 мкФ, самоиндукция 0,05 мкГ, задающий искровой промежуток 3 мм, рабочий искровой промежуток 2 мм. Генератор регулируется на получение одного цуга за полупериод питающего тока. Верхний электрод угольный, диаметром 6 мм, заточенный на конус с площадкой диаметром ~1 мм.

Предварительное обыскривание 60 с, продолжительность фотографирования 50—60 с в зависимости от чувствительности фотопластинок.

## Длины волн аналитических пар линий, нм (искровой спектр)

Mn 293,306 — Fe 293,690	для интервала	0,2—2,0%
	концентраций	

Si 251,612 — Fe 251,810	то же	0,06—0,6%
Cr 267,716 — Fe 268,921	»	0,2—1,8%
Ni 341,394 — Fe 341,313	»	0,2—0,8%

2. При возбуждении спектра в дуге сила тока дуги 3 А, промежуток между электродами разрядника 0,6—0,8 мм, рабочий дуговой промежуток 2 мм, верхний электрод — как указано выше. Время предварительного обжига 5 с, время экспозиции 15—20 с в зависимости от чувствительности фотопластинок.

## Длины волн аналитических пар линий, нм (дуговой спектр)

Mn 293,306 — Fe 292, 659;	Cr 267,716 — Fe 268,475;
Si 250,690 — Fe 250,790;	Ni 347,255 — Fe 347,135.

Фотопластинки при искровом и дуговом возбуждении спектрографические тип I. (Более точные результаты получают при искровом возбуждении спектра.)

Форму записи и отчета см. в работе 9.

**РАБОТА 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ, ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА, НИКЕЛЯ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ ПО КОМПЛЕКТАМ ЭТАЛОНОВ 28, 28-а ИЛИ 29**

Цель работы: определение в стали легирующих элементов методом трех эталонов.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Спектрограф ИСП-28 (или ИСП-22, или ИСП-30). 2. Генератор искры ИГ-2 или ИГ-3. 3. Секундомер. 4. Спектропроектор ПС-18. 5. Микрофотометр МФ-2. 6. Угольные электроды диаметром 6 мм. 7. Фотопластинки спектральные тип I. 8. Комплект эталонов, 28, 28-а или 29 по указанию руководителя.

**Выполнение работы 1.** При возбуждении спектра в искре применяют источник света с трехлинзовой конденсорной системой освещения щели, промежуточную круглую диафрагму. Источник возбуждения спектра включается по сложной схеме: емкость конденсатора 0,01 мкФ, самоиндукция 0,05 мкГ, искровой промежуток 2,5 мм, сила тока 1,8 А.

Генератор регулируется на получение одного пуга за полупериод питающего тока. Ширина входной щели прибора — 0,015 мм. Верхний электрод — угольный стержень, заточенный на усеченный конус с площадкой 1 мм. Время предварительного обжигания 60 с. Продолжительность фотографирования спектра 40—60 с в зависимости от чувствительности фотопластинки.

Длины волн аналитических линий, нм (искровой спектр)

Mn 293,306 — Fe 293,690	для интервала	0,2—2,00%
	концентраций	

Si 288,158 — Fe 288,076	то же	0,1—1,25%
Cr 267,716 — Fe 268,921	»	0,15—2,00%
Ni 341,476 — Fe 341,313	»	0,12—4,75%
V 311,071 — Fe 308,374	»	0,3—2,60%
Cu 327,396 — Fe 328,676	»	0,15—0,60%

2. При возбуждении спектра в дуге для определения вольфрама и молибдена: источник света с трехлинзовой конденсорной системой освещения щели, промежуточная диафрагма с круглым вырезом. Ширина щели 0,015 мм. Генератор дуги переменного тока ДГ-1 или ДГ-2, сила тока 4 А, дуговой промежуток 2,5 мм. Верхний электрод угольный, заточенный на конус с площадкой ~ 1 мм. Время предварительного обжига 5 с. Время экспозиции 10—15 с в зависимости от чувствительности фотопластинки.

Длины волн аналитических пар линий, нм (дуговой спектр)

Mo 281,615 — Fe 282,881	для интервала	0,15—0,8%
	концентраций	
Mo 317,034 — Fe 317,544	то же	0,10—0,8%
W 330,082 — Fe 329,813	»	0,3—2,6%

**Форма записи и отчета.** В лабораторный журнал записывают: 1) наименование работы; 2) результаты фотометрирования; 3) прилагают рабочий градуировочный график.

**РАБОТА 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, КРЕМНИЯ, ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И ОЛОВА В БРОНЗЕ КРЕМНЕМАРГАНЦОВОЙ МАРКИ БР. КМЦ 3-1**

Цель работы: ознакомление с дуговым и искровым спектральным анализом бронзы.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. См. работу 11. 2. 98-й комплект эталонов для спектрального анализа бронзы. Химический состав эталонов сообщает руководитель занятий.

**Выполнение определения.** Для проведения анализа используется спектрограф (ИСП-30, ИСП-28 или ИСП-22) с трехлинзовой конденсорной системой освещения щели, генератор (ДГ-1 или ДГ-2), при искровом возбуждении спектра — генератор ИГ-2 или ИГ-3 и микрофотометр МФ-2.

1. При возбуждении спектра в дуге для определения марганца, цинка, никеля и олова устанавливается сила тока дуги 4 А. Промежуток между электродами разрядника 0,6—0,8 мм, аналитический промежуток 2 мм, ширина щели спектрографа 0,015 мм, высота щели 2 мм, диафрагма прямоугольная, высотой 5 мм. Верхний электрод угольный, диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой 1 мм. Время предварительного обжига 10 с, время фотографирования спектра подбирают в зависимости от чувствительности применяемых фотопластинок. Градуировочный график строят в координатах  $[\Delta S; \lg C]$ .

Длины волн аналитических пар линий, нм

Mn 293,344 — Cu 288,293;	Ni 305,082 — Cu 307,380
Zn 330,259 — Cu 331,722;	Sn 283,999 — Cu 288,293.

2. При возбуждении спектра в искре определяют марганец, кремний, цинк, железо, никель и олово. Источник возбуждения — генератор ИГ-2 или ИГ-3 — включают по сложной схеме; емкость конденсатора 0,02 мкФ, самоиндукция 0,55 мкГ; задающий искровой промежуток 3 мм, аналитический промежуток 2 мм. Ширина щели спектрографа 0,018 мм, промежуточная диафрагма с круглым вырезом. Верхний электрод угольный, диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой диаметром 1 мм. Время предварительного обжигания 40 с, время фотографирования спектра подбирают в зависимости от чувствительности фотопластинок. Градуировочные графики строят в координатах  $[\Delta S; \lg C]$ .

Длина волн аналитических пар линий, нм

Mn 288,958 — Cu 288,293; Fe 275, 57 — Cu 288,293;  
Si 243,516 — Cu 244,164; Ni 305,082 — Cu 307,380;  
Zn 330,256 — Cu 331,752; Sn 283,999 — Cu 288,293.

**Меры предосторожности.** При определении железа в бронзе беречь эталоны и образцы от загрязнения их железом при подготовке к спектральному анализу.

**Форма записи и отчета.** В лабораторный журнал записывают наименование работы, условия фотографирования спектров, результаты фотометрирования, результаты анализа и прилагают градуировочный график.

### РАБОТА 13. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

**Цель работы:** определение магния, марганца, меди и железа в алюминиевом сплаве методом трех эталонов. Эта работа может быть также выполнена после перевода алюминиевого сплава в раствор (см. работу 16).

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Кварцевый спектрограф ИСП-28 или ИСП-22 или ИСП-30. 2. Источник возбуждения спектра — генератор ИГ-2 или ИГ-3. 3. Спектропроектор ПС-18. 4. Микрофотометр МФ-2. 5. Секундомер. 6. Комплект эталонов в виде стержней из алюминиевого сплава диаметром ~7 мм. Химический состав эталонов сообщает руководитель занятий. 7. Фотопластинки тип СП-1 или СП-2.

**Выполнение работы.** Устанавливают ширину щели спектрографа ~0,018—0,02 мм. Источник света устанавливается с трехлинзовой конденсорной системой на стандартном расстоянии, промежуточная диафрагма — круглая. Генератор ИГ-2 или ИГ-3 включают по сложной схеме, емкость конденсатора 0,01 мкФ, индуктивность 0,01 мкГ, напряжение 220 В, сила тока 1,8 А, рабочий искровой промежуток 2 мм.

Электроды парные, т. е. верхним и нижним электродами служат парные эталоны в виде стержней из алюминиевого сплава диаметром ~7 мм. Верхний электрод затачивается на конус с площадкой ~2 мм.

Спектры эталонов и образцов фотографируют в двукратной повторности, обжиг 60 с, продолжительность фотографирования 20—30 с в зависимости от чувствительности фотопластинок. Градуировочные графики строят в координатах  $[\Delta S; \lg C]$ .

Аналитические пары линий, нм

Cu 327,396 — Al 305, 72	до концентраций	4,0%
Cu 254, 48 — Al 265,249	то же	8,0%

Mg 279,079 — Al 266,039	»	2,0%
Mg 285,213 — Al 305,008	»	0,8%
Mg 294, 92 — Al 305, 72	»	1,0%
Fe 259, 94 — Al 305, 72	»	1,0%

Форму записи и отчета см. в работе 12.

### РАБОТА 14. АНАЛИЗ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ИНТЕРПОЛИРОВАНИЯ. (ОПРЕДЕЛЕНИЕ Al, Mg, Ni И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ)

**Цель работы:** ознакомление с методом количественного анализа, основанным на визуальной оценке интенсивности почернений спектральных линий; количественное определение легирующих добавок в сплавах.

В методе фотометрического интерполирования используется свойство глаза количественно оценивать равенства или неравенства почернений спектральных линий (визуальное фотометрирование).

Спектры проб фотографируют через градуированный ступенчатый ослабитель. Благодаря этому спектральные линии на спектрограмме будут разделены на 9 ступенек различной плотности почернений. Соотношение почернений аналитической пары линий оценивают визуально путем наблюдения спектрограмм на спектропроекторе ПС-18.

По результатам фотометрирования трех эталонов разной концентрации строят градуировочный график, по которому находят концентрацию элемента примеси в данном образце.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Кварцевый спектрограф ИСП-30 или ИСП-28 с трехлинзовой осветительной системой. Ширина щели спектрографа 0,015 мм. Перед щелью спектрографа устанавливается кварцевый 9-ступенчатый ослабитель.

2. Источник возбуждения спектра — искра от генератора ИГ-2 или ИГ-3 в следующем режиме: сложная схема, напряжение 220 В, емкость конденсатора 0,01 мкФ, самоиндукция 0,01 мкГ, промежуток между электродами 3—3,5 мм, ток в первичной цепи 1,8 А.

3. Секундомер. 4. Спектропроектор ПС-18. 5. Кварцевый 9-ступенчатый ослабитель.

6. Комплект эталонов, торцовая часть которых затачивается на плоскость. Условия применения разных комплектов эталонов и аналитические пары линий указаны в работах 8—11.

7. Угольные электроды, заточенные на усеченный конус с площадкой ~1,5—2 мм, расстояние между электродами 2,5 мм. 8. Фотопластинки спектральные тип I.

**Выполнение работы.** 1. Проверяют установку источника света на оптической оси.

2. Проверяют ширину щели, чистоту щели и ступенчатого ослабителя и равномерность освещения щели по всей высоте. Промежуточная диафрагма круглая. При обнаружении загрязнения щели или неравномерного освещения ее по высоте следует обратиться к руководителю занятий.

3. Получите контрольную задачу, подготовьте эталонные образцы и электроды, зарядите кассету, поместив фотопластинку на 4 см от правого края кассеты.

4. Вместе с преподавателем проверьте электрическую схему и сфотографируйте спектры трех эталонов и образцов. После настройки генератора, перед началом фотографирования спектров, ток и напряжение не меняют до конца съемки спектров всех эталонов и пробы. Время обыскривания (с закрытой щелью прибора) 30—60 с, время экспозиции 60—90 с в зависимости от чувствительности фотопластинок. После каждого снимка кассету перемещают на 15 делений. Для облегчения нахождения аналитических пар линий фотографируют спектр железа без ступенчатого ослабителя с экспозицией 30 с.

5. По окончании фотографирования спектров фотопластинку обрабатывают, тщательно промывают и высушивают.

6. Фотометрирование производят следующим образом. Спектрограмму рассматривают на экране спектропроектора ПС-18. Прежде всего находят нужные аналитические пары линий, пользуясь вспомогательным искровым спектром железа и атласом дугового и искрового спектров железа. Выбирают не очень интенсивную по почернению ступеней линию примеси определяемого элемента. Почернение линии определяемого элемента оценивают во всех спектрах эталонов и образца по одной и той же ступени и сравнивают с почернением линии сравнения (в данном случае линия сравнения принадлежит спектру основы).

Если нет точного равенства почернений между ступенями, например  $S_r \neq S_k$ , то берут две смежные ступени, в одной из которых ( $k$ ) линия основы имеет большее почернение, чем линия примеси, а в другой ( $k+1$ ) — меньшее почернение. Мысленно разбивают интервал между двумя ступенями на 10 частей. Интерполированием на глаз оценивают почернения аналитической пары линий.

Учитывая градуировку ступенчатого ослабителя, результаты интерполирования записывают и находят величины  $\lg R$  по формуле

$$\lg R = \lg \frac{I_1}{I_2} = a_k - a_r - \frac{n}{10} (a_k - a_{k+1}),$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности линий определяемого элемента и элемента сравнения соответственно;  $a_k$  и  $a_r$  — логарифмы пропускания (величины  $\lg I$  по паспорту) ступенек опреде-

ляемого элемента и элемента сравнения соответственно;  $n$  — доля интервала почернений между  $k$  и  $k+1$  ступеньками.

По приведенной выше расчетной формуле находят величины относительной интенсивности  $\lg R$  в спектрах эталонов и образца. Градуировочный график строят в координатах  $[\lg R; \lg C]$  (график не зависит от свойств эмульсии фотопластинки). По градуировочному графику находят неизвестную концентрацию элемента в образце.

Форму записи и отчета см. в работе 12.

## РАБОТА 15. АНАЛИЗ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

**Цель работы:** ознакомление со способом анализа порошков методом трех эталонов; определение элементов-примесей в двуокиси кремния.

Способ введения в источник света пробы в виде порошка наиболее часто применяется при спектральном анализе горных пород, руд, силикатов, окислов металлов и других объектов, не проводящих ток.

Анализируемый порошок помещают в углубление угольного электрода. При количественных определениях для получения воспроизводимых результатов берут равные количества каждого эталона — порошка и образца. Величина навески зависит от конкретной аналитической задачи и составляет 25—50 мг. Для взятия навесок удобно пользоваться торзионными весами.

В качестве источника возбуждения используют дугу постоянного или переменного тока. Во время горения дуги происходит частичное разбрасывание порошка вследствие бурного кипения расплава, образующегося в углублении электрода. Иногда проба выбрасывается из кратера электрода за счет действия горячих паров или газов, выделяющихся, например, при разложении карбонатов, содержащихся в порошкообразной пробе. Предварительное высушивание или смешивание порошков эталонов и проб с угольным порошком в соотношении 1:1 или 1:2 предотвращает разбрасывание и выброс вещества из углубления электрода в процессе горения дуги.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Кварцевый спектрограф ИСП-30 или ИСП-28. 2. Источник возбуждения спектра — генератор ДГ-1 или ДГ-2. 3. Спектропроектор ПС-18. 4. Микрофотометр МФ-2. 5. Секундомер. 6. Комплект эталонов-порошков на основе  $\text{SiO}_2$ . 7. Угольные электроды: нижний — с кратером глубиной 3—4 мм и диаметром кратера 3—3,5 мм; верхний электрод затачивают на усеченный конус с площадкой 2—3 мм. 8. Фотопластинки, спектральные тип I. 9. Торзионные весы.

**Выполнение работы.** 1. Приготовление эталонов. Навеску прокаленной и проверенной качественным спектральным анализом на отсутствие определяемых примесей двуокиси кремния помещают в кварцевую чашку. Определяемые примеси (алюминий, железо, марганец, свинец, магний и др.) вводят в основу в виде титрованных 2%-ных азотнокислых растворов в пересчете на металл. После выпаривания содержащего в чашке двуокись кремния прокаливают при 800°С и тщательно измельчают, растирая в агатовой ступке.

Полученный головной эталон, содержащий по 2% каждой примеси, разбавляют исходной двуокисью кремния и угольным порошком в отношении 1:1. Последовательно разбавляя головной эталон двуокисью кремния и угольным порошком, получают набор эталонных порошков. Содержание примесей в эталонных порошках можно варьировать, например: по 2; 1; 0,5; 0,25% и т. д. каждой примеси элемента.

2. Фотографирование спектров. Две навески каждого эталона и пробы по 25—30 мг помещают в углубления угольных электродов и слегка уплотняют при помощи стеклянной палочки. Спектры каждого эталона и образца фотографируют дважды в дуге постоянного или переменного тока. При применении дуги постоянного тока эталоны и пробу испаряют из анода.

Расстояние между электродами 2—2,5 мм, ток дуги 6—8 А, время экспозиции 40—60 с в зависимости от чувствительности фотопластинки. Для уменьшения фона в спектрограмме используют промежуточную диафрагму перед линзой с вырезом «5».

Длины волн аналитических пар линий, нм

Al 308, 21 — Si 298,76	для интервала	0,1—0,5%
Al 256,799 — Si 253,24	концентраций	
Mg 280, 27 — Si 298,76	то же	0,5—6,0%
Mg 277, 98 — Si 298,76	»	0,1—0,5%
Ca 315, 89 — Si 298,76	»	0,5—5,0%
Fe 259, 96 — Si 253,24	»	0,1—1,5%
Mn 279, 48 — Si 298,76	»	0,1—2,0%
Mn 279,827 — Si 298,76	»	0,1—0,6%
Pb 283, 31 — Si 298,76	»	0,5—2,0%
	»	до 0,2%

Градуировочные графики строят в координатах  $[\Delta S; \lg C]$ .  
Форму записи и отчета см. в работе 12.

#### РАБОТА 16. АНАЛИЗ РАСТВОРА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Цель работы: ознакомление с одним из способов спектрального анализа растворов вдуванием их аэрозолей

через канал электрода в искровой разряд; определение магния, железа, марганца и меди в дюралюминии.

Спектральный анализ проб в виде растворов имеет ряд существенных преимуществ.

1. При спектральном анализе растворов устраняются влияния структуры, молекулярного состава и неравномерностей распределения элементов в образце, наблюдаемые при спектральном анализе твердых проб (порошки, сплавы, металлы).

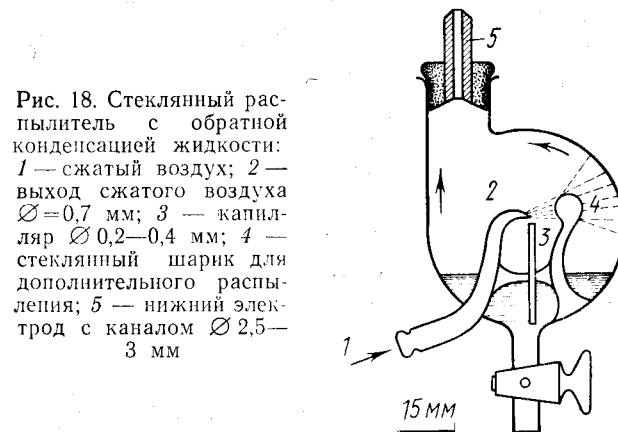


Рис. 18. Стеклянный распылитель с обратной конденсацией жидкости: 1 — сжатый воздух; 2 — выход сжатого воздуха  $\varnothing=0,7$  мм; 3 — капилляр  $\varnothing 0,2-0,4$  мм; 4 — стеклянный шарик для дополнительного распыления; 5 — нижний электрод с каналом  $\varnothing 2,5-3$  мм

2. Упрощается приготовление стандартных образцов — эталонов. Кратное разбавление основного раствора-эталона, содержащего определяемые элементы, дает серию эталонов, не требующих дополнительного химического контроля.

3. При спектральном анализе растворов устраняется фракционирование, наблюдаемое при анализе твердых проб; все компоненты пробы поступают в зону разряда одновременно и равномерно длительное время.

4. Значительно уменьшается, а во многих случаях устраняется влияние посторонних или мешающих элементов.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Кварцевый спектрограф ИСП-30 или ИСП-28 с трехлинзовой осветительной системой. Ширина щели 0,02—0,015 мм.

2. Источник возбуждения спектра — генератор ИГ-2 или ИГ-3, включенный по сложной схеме: емкость конденсатора 0,01 мкФ, индуктивность 0,01 мкГ, ток 1,8 А. 3. Микрофотометр МФ-2. 4. Компрессор для получения сжатого воздуха до 1 атм. 5. Распылитель с обратной конденсацией (рис. 18). 6. Угольные электроды: нижний — с внутренним каналом диаметром 2—2,5 мм, длиной 25—30 мм; верхний электрод — в виде стержня диаметром 6 мм, заточенный на плоскость.

7. Фотопластинки спектральные тип I. 8. Мерные колбы емкостью 100 мл — 5 шт.

**Приготовление стандартных растворов и эталонов.** Все стандартные растворы готовят из соответствующих солей квалификации х.ч. или ч.д.а. или из чистых металлов, проверенных на отсутствие определяемых примесей.

Чистый алюминий и железо растворяют в разбавленной соляной кислоте. Медь особо чистую растворяют в разбавленной (1:1) концентрированной азотной кислоте. Стандартный раствор магния удобно готовить из окиси магния растворением в разбавленной соляной кислоте.

Химический состав эталонов растворов приведен в табл. 11, для их приготовления применяют следующие растворы: 1) стандартный раствор, содержащий 45 мг Al в 1 мл раствора; 2) стандартный раствор, содержащий 10 мг Cu в 1 мл раствора; 3) стандартные растворы магния, железа и марганца, содержащие по 2 мг элементов в 1 мл раствора.

Таблица 11

**Химический состав эталонов растворов для анализа алюминиевого сплава**

№ эталона	Содержание компонентов сплава в 100 мл раствора									
	Al		Mg		Fe		Mn		Cu	
	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%
1	900	90	2	0,2	2	0,2	2	0,2	50	5
2	900	90	4	0,4	4	0,4	4	0,4	30	3
3	900	90	6	0,6	6	0,6	6	0,6	20	2
4	900	90	12	1,2	12	1,2	12	1,2	10	1

**Примечание.** Колебание содержания основы — алюминия — в эталонах в пределах  $\pm 5\%$  не отражается на точности результатов определения компонентов сплава. Расчет содержания компонентов сплава произведен исходя из соответствующих концентраций стандартных растворов, рекомендованных выше.

**Выполнение работы.** Навеску 1,0 г алюминиевого сплава типа дюралюминий в виде стружки растворяют в смеси 8 мл концентрированной соляной, 2 мл концентрированной азотной кислот и 10 мл воды. Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки. Если раствор помутнеет от выделившейся кремнекислоты, то его фильтруют.

Готовят четыре эталонных раствора, используя стандартные растворы и табл. 11. 5 мл эталонного раствора или раствора исследуемого образца вводят в распылитель с обратной конденсацией (рис. 18). Распылитель с раствором закрепляют в штативе. Устанавливают электроды на оптической оси.

Расстояние между электродами 2—2,5 мм. Затем верхний электрод в штативе отводят в сторону, включают распылительную систему и по достижении в ней давления сжатого воздуха 0,7—0,8 атм верхний электрод возвращают на оптическую ось и быстро включают искровой генератор. Фотографируют спектры растворов эталонов при следующих условиях: обыскривание 30 с, продолжительность фотографирования спектров 40—50 с в зависимости от чувствительности фотопластинки.

После каждого снимка верхний электрод заменяют на новый. После 2—3 снимков спектров одного эталона верхний и нижний электроды заменяют, распылитель промывают, заполняют следующим эталонным раствором и т. д.

Аналитические пары линий, нм

Mg II 279,08 — Al II 305,72; Mn II 294,92 — Al II 305,72;  
Fe II 259,94 — Al II 305,72; Cu I 327,39 — Al II 305,72.

По результатам фотометрирования строят градуировочные графики в координатах  $[\Delta S; \lg C]$ , по которым находят неизвестные концентрации компонентов алюминиевого сплава в %.

**Меры предосторожности.** 1. При работе распылителя и при фотографировании спектра над источником света должен быть колпак вытяжного короба и должна работать местная вытяжная вентиляция.

2. Аккуратно обращаться с растворами, вызывающими коррозию металлических частей спектрографа.

3. Подготовку проб и приготовление эталонных растворов проводить в помещении с вытяжным шкафом.

**Форма записи и отчета.** В лабораторном журнале записывают: 1) условия фотографирования спектров; 2) результаты фотометрирования аналитических линий; 3) к отчету прилагают градуировочный график для определения данного элемента.

### Упражнения

1. Начертите схему питания активизированной дуги переменного тока и схему питания конденсированной искры.

2. Почему при дуговом возбуждении спектров веществ электроды разогреваются до более высокой температуры, чем при искровом возбуждении спектра?

3. Влияет ли ширина спектральной щели аппарата ИСП-28 на разрешающую способность прибора и на интенсивность (почернение) спектральных линий?

4. Как обнаружить загрязнение спектральной щели спектрографа?



5. Нарисуйте по памяти оптическую схему спектрографа ИСП-30.

6. Изменяется ли характеристическая кривая в зависимости от времени проявления фотопластинки?

7. Какими коэффициентами определяются углы наклона  $\text{tg} \alpha$  градуировочных графиков, построенных в координатах  $[\Delta S; \lg C]$  и в координатах  $[\lg I_1/I_2; \lg C]$ ?

8. Градуировочный график для определения микроэлементов ( $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$ ) в пробе построен в координатах  $[\Delta S; \lg C]$ . В нижней части график искривлен вследствие влияния фона. Как перейти от координат  $[\Delta S; \lg C]$  к координатам  $[\lg I_1/I_2; \lg C]$  для исключения влияния фона? Назовите два способа.

9. Перечислите особенности эмиссионного спектрального анализа растворов и жидких проб.

10. Составьте схему спектрографического определения содержания фосфора и фтора в минералах. Назовите аналитические линии и чувствительность определения этих элементов. Для ответа можно использовать таблицы спектральных линий.

## ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Пламенно-фотометрический метод анализа, или «фотометрия пламени» [8, 16—19], относится к одному из видов эмиссионного спектрального анализа. Метод основан на измерении фотоэлектрическим способом интенсивности излучения атомов элементов, возбуждаемых в пламени.

Сущность метода заключается в следующем: анализируемый раствор при помощи сжатого воздуха и специального распылителя распыляют и в виде аэрозоля подают в пламя горелки. В зависимости от состава горючей смеси температура пламени может поддерживаться от 1800 до 3100°С. При этом происходит термическая диссоциация молекул на свободные атомы, последние возбуждаются и излучают свет. Возникающее в пламени излучение определяемого элемента выделяется посредством светофильтров или монохроматора и попадает на фотоэлемент, или фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), преобразующий световую энергию в электрическую. Полученный ток измеряют чувствительным гальванометром или регистрируют самописцем. Величина фототока при определенных условиях пропорциональна интенсивности излучения определяемого элемента, а следовательно, и концентрации элемента в растворе. Таким образом, отсчет по шкале гальванометра или самописца дает сведения о количественном содержании элемента в растворе.

Нахождение абсолютных значений величин интенсивностей излучения атомов определяемых элементов — трудная задача. Поэтому в фотометрии пламени для определения концентрации металла в растворе анализируемого образца строят градуировочный график по эталонным растворам.

Метод фотометрии пламени характеризуется простотой и быстротой выполнения, для его осуществления требуется несложная аппаратура. Этот метод первоначально был разработан для определения щелочных металлов, а затем постепенно стал использоваться и для определения ряда других

элементов, атомы которых способны давать эмиссионный спектр при сравнительно невысокой температуре пламени, используемом как источник возбуждения спектра.

Как видно из табл. 12, чувствительность метода при определении щелочных и щелочноземельных металлов колеблется от 0,01 до 5,0 мкг/мл элемента в растворе; она зависит от

Таблица 12  
Чувствительность определения некоторых элементов методом фотометрии пламени

Элемент	Длина волны атомной спектральной линии или молекулярной полосы, нм	Чувствительность, мкг/мл
Литий	670,8	0,01
Натрий	589,0—589,6	0,001
Калий	766,5—769,9	0,01
Рубидий	794,8	0,1
Цезий	852,1	10,1
Магний	285,2	5,0
Кальций	422,7	0,06
Стронций	460,7	0,05
Барий	870,0*	0,6*

\* Величина длины волны и чувствительность получены по молекулярной полосе BaO.

многих факторов: от применяемой аппаратуры (от инструментального шума), химического состава пробы, характеристики применяемого пламени и др. Метод позволяет определить ряд элементов с точностью 2—4 %.

В качестве источника возбуждения спектра при анализе в фотометрии пламени используют пламя горючих газов. Вследствие низкой энергии пламени эмиссионные спектры веществ, получаемые в пламени, просты по сравнению со спектрами веществ при возбуждении их в дуге или искре. Тем не менее в излучении пламени наблюдается три вида спектров: линейчатые спектры из дискретных линий атомов и ионов, полосатые спектры молекул и непрерывные спектры, обусловленные излучением или поглощением света твердыми частицами или каплями жидкости. Полосатые спектры могут быть также вызваны ионизацией, диссоциацией или рекомбинацией молекул и атомов.

Механизм возбуждения спектральных линий в пламени такой же, как и в горячих источниках света — дуге или искре (см. «Эмиссионный спектральный анализ», «Краткие теоретические сведения» с. 5).

Принято считать, что в пламени для наиболее легко возбуждаемого элемента цезия число возбужденных атомов не превышает 1 %, а для остальных элементов, имеющих большую энергию возбуждения, оно весьма мало.

Ниже приведены температуры (в градусах Цельсия) пламени некоторых газовых смесей, применяемых в фотометрии пламени:

Светильный газ — воздух	1840
Пропан — воздух	1925
Ацетилен — воздух	2250
Водород — кислород	2600
Светильный газ — кислород	2730
Ацетилен — кислород	3150

Из перечисленных смесей горючих газов с воздухом наиболее часто в аналитической практике применяется воздушно-ацетиленовое или кислородно-ацетиленовое пламя.

При горении газовой смеси в зонах горения образуются молекулы и радикалы. Наиболее интенсивными в спектрах пламени являются системы полос таких радикалов, как CH, OH, C<sub>2</sub>, CN и NH, так как у этих радикалов переходы из основных электронных состояний в возбужденные состояния характеризуются относительно низкой энергией. Их молекулярные полосы лежат в видимой или в ближней УФ-области эмиссионного спектра и легко наблюдаются в низкотемпературном пламени. Резонансные переходы молекул O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>, составляющих основную массу газов пламени, образуют в спектрах пламени системы полос, расположенных в далеком ультрафиолете, и имеют слабое излучение O<sub>2</sub> и CO.

Собственное излучение пламени может снижать чувствительность определения элементов вследствие его наложения на излучение определяемых элементов. Особенно сильное излучение имеет пламя в УФ-области спектра при длинах волн 306—330 нм.

**Процессы, протекающие в пламени.** В фотометрии пламени и в атомно-абсорбционной спектроскопии пламя можно условно считать средой, в которой протекают сложные физические процессы. Эти процессы происходят при введении в пламя раствора в виде аэрозоля, содержащего соли металлов.

*Схема процессов, происходящих в пламени при введении в него аэрозоля.*

I. Испарение растворителя из капелек аэрозоля «жидкость — газ».

II. Аэрозоль «жидкость — газ» переходит в аэрозоль «твердое тело — газ».

III. Испарение аэрозоля «твердое тело — газ» и диссоциация молекул на атомы.

IV. Образовавшиеся атомы могут вступать в реакции с атомами кислорода, радикалами и анионами, имеющимися в реакторе и в пламени, образуя соединения:  $\text{MeO}$ ,  $\text{MeOH}$  и  $\text{MeX}$ .

V. При соответствующей температуре пламени часть атомов ионизируется:  $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^+ + e^-$ .

VI. Возбуждение атомов, молекул и ионов:  $\text{Me}^*$ ,  $\text{MeO}^*$ ,  $\text{MeX}^*$ ,  $\text{Me}^{+*}$ .

Таким образом, при анализе вещества в его пламенном спектре можно обнаружить линии атомов, ионов, молекулярные полосы, принадлежащие определяемому элементу, и собственное излучение пламени. Приведенная схема процессов в пламени может усложняться и изменяться в зависимости от состава горючей смеси и сложности анализируемого образца.

**Помехи, влияющие на результаты анализа.** Наиболее серьезные помехи при пламенно-фотометрических определениях обусловлены химическими процессами в пламени. Примером является влияние фосфата на определение кальция. Фосфаты образуют в пламени труднодиссоциируемые соединения с кальцием. Сульфаты, силикаты и алюминий также влияют на результаты определения кальция и других щелочноземельных металлов.

Эти влияния иногда можно устранить добавлением к растворам стандартных проб и реагента, связывающего мешающий элемент. Например, добавление к пробам этилендиаминтетрауксусной кислоты понижает влияние фосфатов и сульфатов на определение кальция и магния. Иногда мешающие элементы удаляют из пробы, например осаждением соответствующим реагентом.

Кроме химических помех следует считаться с возможностью влияния на результаты анализа таких факторов, как наложение молекулярных полос на линию определяемого элемента; смещение равновесия в пламени между атомами и ионами, обусловленное изменением температуры пламени или взаимным влиянием элементов; изменение физических свойств раствора — вязкости поверхностного натяжения и др.

**Методы определения концентрации вещества.** При выполнении эмиссионных фотометрических методов определения концентрации обычно строят калибровочные графики. Кривая автоматически исправляет неполную пропорциональность между измеряемой на фотометре переменной (концентрацией) и интенсивностью излучения атомов определяемого элемента.

**Метод градуировочного графика.** Измеряют в одних и тех же условиях интенсивность излучения определяемого элемента в серии стандартных растворов и в растворе исследуемого образца. По результатам фотометрирования стан-

дартных растворов строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию (мкг/мл), а по оси ординат — показания отсчетного прибора ( $A$ ). По полученному графику находят концентрацию элемента в исследуемом растворе.

Для получения точных результатов необходимо соблюдать близость химического состава эталонных и анализируемых растворов, постоянство условий измерения концентраций (давление газа и сжатого воздуха для распыления) и режима работы фотометра. При приготовлении стандартных растворов следует выбрать рабочую область концентраций. Верхняя граница концентрации определяется опасностью отложения солей и закупорки капилляра распылителя при работе с высокими концентрациями растворов, а также возможностью самопоглощения излучения в пламени, что приводит к изгибу градуировочной прямой к оси абсцисс. Нижняя граница концентрации эталонов определяется чувствительностью, которая может быть достигнута для определяемого элемента на данном фотометре. Для построения градуировочного графика готовят серию растворов с концентрациями элементов 0, 10, 20, 40 мкг/мл и т. д.

**Метод сравнения и метод ограничивающих растворов** основаны на сравнении интенсивностей излучения элемента анализируемого и стандартного растворов. Стандартный раствор по химическому составу и по концентрации определяемого элемента должен близко подходить к исследуемому раствору. Растворы последовательно вводят в пламя и измеряют величины фототоков — отклонения стрелки гальванометра. Незвестную концентрацию определяют по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot \frac{a_x}{a_{\text{ст}}},$$

где  $C_x$  и  $C_{\text{ст}}$  — концентрации исследуемого и стандартного растворов;  $a_x$  и  $a_{\text{ст}}$  — величины фототоков — отклонения стрелки гальванометра, соответствующие концентрациям  $C_x$  и  $C_{\text{ст}}$ .

Более точные результаты получаются при использовании двух стандартных растворов (метод ограничивающих растворов) с концентрацией  $C'_{\text{ст}}$ , меньшей, чем концентрация  $C_x$ , и концентрацией  $C''_{\text{ст}}$ , большей, чем  $C_x$  ( $C'_{\text{ст}} < C_x < C''_{\text{ст}}$ ). После фотометрирования рассчитывается содержание определяемого элемента интерполированием по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} + \frac{(C''_{\text{ст}} - C'_{\text{ст}})(a_x - a'_{\text{ст}})}{a''_{\text{ст}} - a'_{\text{ст}}},$$

где  $C_x$  и  $a_x$  — концентрация определяемого элемента в растворе и отсчет для него (отклонение стрелки гальванометра);

$C_{ст}$  и  $a_{ст}$  — концентрация элемента в первом стандартном растворе и отсчет для него;  $C_{ст}$  и  $a_{ст}$  — концентрация элемента во втором стандартном растворе и отсчет для него.

При малых концентрациях определяемого элемента и больших концентрациях посторонних элементов в пробе необходимо из величины фототока вычесть величину фона. Способы учета фона описаны в монографии [16].

**Метод добавок.** Определение по методу добавок основано на измерении интенсивности излучения при фотометрировании анализируемого раствора и анализируемого раствора с добавкой известного количества определяемого элемента. Незвестную концентрацию  $C_x$  находят графическим способом экстраполяции.

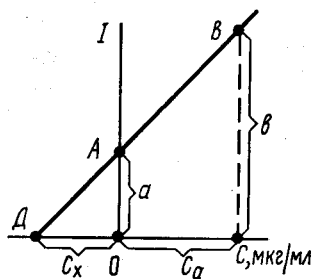


Рис. 19. Градуировочный график к методу добавок

Через полученные две точки  $A$  и  $B$  проводят прямую линию и продолжают ее до пересечения с осью абсцисс в точке  $D$ . Отрезок  $OD$  соответствует искомой концентрации  $C_x$  определяемого элемента в пробе (рис. 19). Незвестную концентрацию  $C_x$  можно рассчитать и по формуле

$$C_x = C_a \frac{a}{b - a},$$

где  $a$  и  $b$  — отклонения стрелки гальванометра для раствора пробы без добавки и с добавкой;  $C_a$  — концентрация добавки, мкг/мл.

Для повышения точности определения проводят измерения при двух, трех добавках растворов с разными известными концентрациями определяемого элемента и строят соответствующий график, по которому находят  $C_x$ .

Метод добавок применяется в тех случаях, когда необходимо создать одинаковые условия при фотометрировании проб неизвестного химического состава. Такой прием позволяет уменьшить влияние примесей на результаты анализа. В некоторых случаях метод добавок применяется при определении микропримесей элементов в разных объектах.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Общие указания к практическим работам по пламенно-фотометрическому методу анализа.** Перед выполнением практических работ необходимо следующее:

1. Ознакомиться с описанием и порядком выполнения работы на фотометре и с описанием предложенной работы.

2. Приготовить раствор образца и стандартные растворы для данной работы.

3. Включить прибор и проверить работу распылителя. Для этого необходимо включить светофильтр для определения натрия и распылять водопроводную воду, снимая отсчеты при разной чувствительности прибора. Результаты сообщить руководителю занятий.

4. При засорении распылителя, что можно обнаружить по прекращению распыления раствора, обращаться к лаборанту.

5. Строго соблюдать правила включения и выключения прибора. О всех неисправностях в работе прибора немедленно сообщать руководителю занятий или лаборанту.

6. По окончании работы необходимо тщательно промыть распылитель в течение  $\sim 5$  мин, а затем прекратить подачу раствора и выключить прибор.

7. Прибор (компрессор) может работать непрерывно не более трех часов. Во время работы не допускать перегрева компрессора!

8. Приступая к работе с горючими газами (ацетилен и др.), необходимо предварительно ознакомиться с правилами работы с горючими газами (см. приложение «Меры предосторожности и техника безопасности при работе в лаборатории спектрального анализа», с. 116).

**Аппаратура и техника работы.** Применяемые в фотометрии пламени приборы можно разделить на две группы по способу выделения излучения: на фотометры со светофильтрами, выделяющими узкую область эмиссионного спектра, и спектрофотометры на основе монохроматоров. Спектрофотометры относятся к более совершенным приборам, так как монохроматоры диспергируют излучение света по длинам волн и позволяют выделять из спектра отдельные спектральные линии. По сравнению с фотометрами спектрофотометры отличаются большей селективностью и относятся к универсальным приборам для определения большой группы элементов в разных объектах. Фотометры со светофильтрами предназначены для определения главным образом натрия, калия, лития и кальция в несложных по химическому составу пробах.

На рис. 20 показана блок-схема прибора для фотометрии пламени.

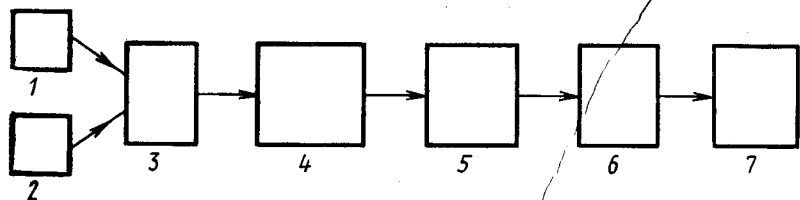


Рис. 20. Блок-схема прибора для фотометрии пламени:  
1 — баллон с горючим газом; 2 — раствор образца; 3 — горелка и распылитель; 4 — монокроматор или светофильтр; 5 — фотоэлектронный умножитель ФЭУ или фотозлемент; 6 — умножитель; 7 — самописец или гальванометр

Подготовка пламенного фотометра к работе заключается в следующем: 1. Включают компрессор и устанавливают давление воздуха 0,6—0,8 атм (по указанию руководителя занятий). Затем включают горючий газ и окончательно регулируют давление сжатого воздуха, которое определяется высотой четкого внутреннего конуса пламени сине-зеленоватого цвета.

2. Устанавливают нужный светофильтр для выделения излучения определяемого элемента (Na, K, Li или Ca).

3. Прогревают прибор 30 мин.

4. Готовят комплект эталонных растворов и раствор образца для выполнения данной работы.

5. Распыляя дистиллированную воду, устанавливают стрелку измерительного прибора (микроамперметра) на нулевую шкалу.

6. Распыляя эталонный раствор с максимальной концентрацией определяемого элемента, рукояткой «чувствительность» устанавливают стрелку отсчетного прибора на деление 100. Вторично проверяют нулевое положение шкалы и максимальный отсчет прибора и, если надо, проводят корректировку отсчетного устройства.

7. После подготовки прибора к работе приступают к измерениям: стандартные и анализируемые растворы наливают в стаканчики или фарфоровые тигли емкостью 5—10 мл. Измеряемый стандартный раствор с меньшей концентрацией подносят к концу капилляра распылителя и погружают его в раствор, через несколько секунд распыления раствора, когда стрелка гальванометра остановится, производят отсчет.

8. Прекращают подачу раствора в пламя до возвращения указателя в исходное положение «0». Переходят к анализу следующего раствора. При фотометрировании растворов от большей концентрации к меньшей необходимо распылитель промыть дистиллированной водой при переходе к анализу следующего раствора.

9. По окончании работы следует тщательно промыть распылитель дистиллированной водой, распыляя ее 5—10 мин, и выключить прибор.

10. Пламенный фотометр типа ФПЛ-1 может работать непрерывно только 2,5—3,0 ч, а затем его выключают для охлаждения.

## РАБОТА 1. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛИЯ И НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ МАРГАНЦА

Цель работы: изучение влияния марганца на излучение калия и натрия (построение градуировочных графиков для определения калия и натрия в отсутствие и в присутствии марганца в анализируемом растворе); определение содержания калия и натрия в растворе, содержащем соль марганца, и вычисление относительной ошибки, получающейся за счет влияния марганца.

При определении натрия в присутствии солей марганца на величину аналитического сигнала влияет наложение молекулярной полосы излучения MnO. Это влияние увеличивается пропорционально концентрации марганца в растворе и в значительной степени зависит от селективности применяемого прибора. Так, при применении пламенного фотометра со светофильтрами ФПЛ-1 помеха за счет излучения MnO будет велика. Марганец также влияет на излучение калия, механизм этого влияния не выяснен.

Примечание. Для учета влияния марганца на излучение натрия и калия измеряют фоновое излучение MnO (при определении Na) или в стандартные растворы для определения калия и натрия вводят соль марганца, т. е. уравнивают химический состав растворов.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Пламенный фотометр ФПЛ-1. 2. Мерные колбы емкостью 100 мл — 8 шт. 3. Стаканчики емкостью 5—10 мл — 8 шт. 4. Стандартные растворы натрия и калия хлоридов, содержащие по 500 мкг/мл Na и K. 5. Стандартный раствор марганца хлорида, содержащий 0,01 мг/мл MnO.

**Выполнение работы.** 1. Предварительно следует ознакомиться с описанием прибора ФПЛ-1 и техникой фотометрирования.

2. Приготовить 2 серии эталонных растворов с концентрацией калия и натрия по 5, 10, 20, 30 мкг/мл, во вторую серию растворов ввести стандартный раствор хлорида марганца с содержанием 1, 1,5 или 2 мг/мл в пересчете на MnO. Для этого в 8 колб емкостью по 100 мл вводят рассчитанные объемы стандартных растворов калия и натрия хлоридов.

Первую серию эталонных растворов (4 колбы) разбавляют дистиллированной водой и доводят до метки. Во вторую

серию эталонных растворов вводят рассчитанный объем раствора марганца хлорида, доводят дистиллированной водой до метки и все растворы хорошо перемешивают. Диапазон измерения для калия и натрия — 4. Максимальный отброс по шкале гальванометра устанавливают по четвертому эталонному раствору каждой серии. Установив соответствующий светофильтр, например для определения натрия, фотометрируют эталонные растворы первой и второй серий и сразу же после этого фотометрируют контрольный раствор. Затем точно также фотометрируют растворы, содержащие ионы калия.

По данным фотометрирования строят градуировочный график для определения натрия и калия в чистых растворах и в присутствии марганца. По полученным графикам определяют неизвестную концентрацию натрия и калия в контрольном растворе. Рассчитывают относительную ошибку определения по отношению к содержанию калия и натрия, найденную по эталонным растворам, содержащим марганец.

**Форма записи и отчета по работе.** В лабораторный журнал записывают: 1) условия фотометрирования растворов; 2) результаты определения натрия и калия в данном растворе; 3) расчеты относительной ошибки определения калия и натрия; 4) рабочие градуировочные графики для определения натрия и калия.

## РАБОТА 2. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЛЬЦИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРА ФПЛ-1

**Цель работы:** изучение влияния калия на величину аналитического сигнала натрия в зависимости от концентрации ионов кальция в растворе; определение содержания натрия в растворе в присутствии кальция, используя гасящий эффект алюминия.

При использовании пламенных фотометров малой разрешающей способности, например фотометра ФПЛ-1, для определения натрия в присутствии кальция последний будет создавать помехи вследствие наложения на излучение натрия излучения молекулярной полосы  $\text{CaOH}$  с длиной волны в максимуме 622 нм. Мешающее влияние кальция можно устранить, используя эффект гашения излучения молекулярной полосы  $\text{CaOH}$  солями алюминия и др. Алюминий с солями кальция и стронция образует в пламени труднолетучие соединения с соотношением  $\text{Al}:\text{Me}=2:1$ , т. е. состава  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ .

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Пламенный фотометр ФПЛ-1. 2. Мерные колбы емкостью 100 мл — 10 шт. 3. Стаканчики емкостью 5—10 мл — 10 шт. 4. Стандартные растворы натрия и кальция хлоридов, содержащие по

500 мкг/мл в пересчете на металл. 5. Стандартный раствор алюминия нитрат, содержащий 675 мкг/мл алюминия.

**Выполнение работы.** 1. Для изучения влияния кальция на величину аналитического сигнала при определении натрия поступают следующим образом: в мерных колбах емкостью 100 мл готовят растворы, содержащие ионы кальция в концентрации 25, 35, 70, 90, 100, 125, 150 мкг/мл. Растворы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Устанавливают в приборе светофильтр для определения натрия, диапазон измерения 2. После фотометрирования всех растворов, содержащих кальций, строят график зависимости величины сигнала  $A$  от концентрации  $C$  кальция в растворе. Отмечают концентрацию кальция, при которой помеха будет превышать величину флуктуации сигнала в пределах 1,5—2 делений шкалы отсчетного устройства.

2. Для определения натрия в растворе в присутствии кальция готовят в мерных колбах емкостью 100 мл 3 серии эталонных растворов. Первая серия эталонов с содержанием только натрия в концентрации 2,5; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0 мкг/мл. Вторая серия — с содержанием: а) натрия 2,5; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0 мкг/мл; б) кальция по 125,0 мкг/мл в каждой колбе. Третья серия — с содержанием трех элементов: а) натрия 2,5; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0 мкг/мл; б) кальция по 125,0 мкг/мл в каждой колбе; в) алюминия по 25 мл стандартного раствора в каждой колбе. Молярное соотношение  $\text{Al}:\text{Ca}=2:1$ .

Все 3 серии приготовленных в 15 колбах растворов доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Устанавливают в приборе светофильтр для определения натрия и фотометрируют при диапазоне измерения 2. По результатам фотометрирования всех трех серий растворов строят градуировочные графики, откладывая по оси ординат показания гальванометра, а по оси абсцисс — концентрацию натрия. Полное совпадение градуировочных графиков первой и третьей серий растворов будет служить доказательством того, что влияние кальция на результаты определения натрия подавлено вследствие гашения излучения молекулярной полосы  $\text{CaOH}$  алюминием.

3. Получают контрольный раствор, содержащий натрий и кальций. Вводят в полученный раствор в мерной колбе нитрат алюминия, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фотометрируют одновременно с раствором эталонов третьей серии. По результатам фотометрирования строят градуировочный график, по которому определяют содержание натрия в контрольном растворе. Полученные результаты сравнивают с результатами, которые можно получить, используя градуировочный график, построенный по второй серии эталонных растворов, и вычисляют относительную ошибку.

Примечание. В этой работе может быть использован метод ограничивающих растворов.

Форму записи и отчета см. в работе 1.

### РАБОТА 3. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ПОЧВЕ

Цель работы: определение содержания натрия и калия в почве; ознакомление с подготовкой пробы почвы к анализу.

При использовании пламенного фотометра с компенсацией излучения кальция и пламени «светильный газ — воздух» значительные количества кальция (менее 30%) не мешают определению натрия и калия. При использовании малоселективных светофильтров в фотометре присутствие кальция в почвах может вызвать повышенные результаты при определении натрия. В присутствии значительных количеств натрия и калия кальций можно отделить осаждением его в виде кальция оксалата.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Пламенный фотометр. 2. Хлорная кислота (30%-ная). 3. Соляная кислота, плотность 1,16. 4. Серная кислота разбавленная (1:1). 5. Фтористоводородная кислота, плотность 1,12. 6. Стандартные растворы натрия и калия хлоридов, содержащие по 500 мкг/мл Na и K. 7. Платиновая чашка. 8. Мерная колба емкостью 250 мл. 9. Мерные колбы емкостью 100 мл — 5 шт. 10. Стаканчики емкостью 5—10 мл — 5 шт.

**Выполнение работы.** При определении содержания щелочных металлов в почвах берут навеску подготовленной к анализу пробы почвы ~0,5—0,6 г и в платиновой чашке обрабатывают смесью: 3 мл хлорной кислоты (можно заменить 5 мл разбавленной (1:1) серной кислоты) и 15 мл фтористоводородной кислоты. Смесью нагревают и выпаривают вначале на водяной, а затем на песочной бане до прекращения выделения белых густых паров. Сухой остаток смачивают несколькими каплями хлорной кислоты и вновь выпаривают на песочной бане до прекращения выделения белых паров. (При применении серной кислоты дополнительная обработка сухого остатка хлорной кислотой отпадает.)

После охлаждения сухой остаток в платиновой чашке растворяют в 6—7 мл концентрированной соляной кислоты. Если надо, то нагревают на песочной бане до полноты растворения сухого остатка. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

Для приготовления стандартных растворов в мерных колбах емкостью 100 мл смешивают основные стандартные рас-

творы натрия хлорида (500 мкг/мл Na) и калия хлорида (500 мкг/мл K) с 2,5 мл концентрированной соляной кислоты, доводят объемы раствора до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Содержание Na и K в стандартных растворах по 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 40,0 мкг/мл. После приготовления стандартных растворов приступают к фотометрированию. Сначала определяют один элемент (Na) во всех растворах, а затем другой (K). По результатам фотометрирования строят градуировочные графики, по которым находят содержание натрия и калия в образце почвы. Вычисления производят по формуле

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \frac{C \cdot 1,3478 \cdot 250}{H} 100; \quad \% \text{K}_2\text{O} = \frac{C \cdot 1,2046 \cdot 250}{H} 100.$$

Здесь  $C$  — найденная концентрация натрия (калия), г/мл;  $H$  — навеска образца почвы, г.

**Примечание.** 1. Мешающее влияние кальция и других щелочноземельных металлов можно устранить добавлением к раствору соли алюминия (см. работу 2).

2. При использовании в работе спектрофотометра (на основе монохроматора) натрий определяют по дублету  $\lambda$  589,0—589,9 нм, а калий — по резонансным линиям 766,5 и 769,9 нм.

### РАБОТА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В СТЕКЛАХ

Определение щелочных металлов в стеклах [16] не представляет больших трудностей, если образцы разлагаются кислотами. Реже применяют спекание с окисью кальция и аммония хлоридом по методу Лоуренса—Смита.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Пламенный фотометр. 2. Хлорная кислота 72%-ная. 3. Соляная кислота, плотность 1,16. 4. Серная кислота разбавленная (1:1). 5. Фтористоводородная кислота, плотность 1,12. 6. Стандартные растворы калия и натрия хлоридов, содержащие по 1 мг/мл K и Na. 7. Платиновая чашка. 8. Мерная колба емкостью 250 мл. 9. Мерные колбы емкостью 100 мл — 6 шт. 10. Стаканчики емкостью 5—10 мл — 6 шт.

**Выполнение работы.** Разложение кислотой. Мелко измельченную пробу (0,1 г) смачивают в платиновой чашке с 1 мл воды, добавляют 1 мл 72%-ной хлорной кислоты или разбавленной (1:1) серной кислоты и 5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты. Смесью нагревают на песочной бане. Остаток после выпаривания смачивают пятью каплями разбавленной (1:1) соляной кислоты, сливают в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят объем до метки. Концентрация соляной кислоты не должна превышать 0,02 н. Полученный раствор фотометрируют, сравнивая со стандарт-

ными растворами натрия хлорида. Фотометрирование следует проводить в области концентраций натрия до 15 мкг/мл.

Для быстрого проведения анализа рекомендуют навеску стекла 0,1 г растворять при слабом нагревании в смеси с 5 мл воды и 10 мл раствора, содержащего 10% фтористоводородной и 5% серной кислот. Стандартные растворы должны содержать те же кислоты.

Для приготовления стандартных растворов в мерных колбах емкостью 100 мл каждая смешивают основные стандартные растворы натрия хлорида (1 мг/мл Na) и калия хлорида (1 мг/мл K) с 5 мл 5 н. HCl и доводят объемы растворов дистиллированной водой до метки. Концентрации стандартных растворов приведены ниже:

Объем основного стандартного раствора

KCl и NaCl, мл . . . . .	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	6,0
Содержание K и Na, мкг/мл . . . . .	5	10	15	20	40	60

По результатам фотометрирования строят градуировочные графики, по которым находят содержание натрия и калия в образце стекла. Вычисления производят по формулам, приведенным в описании работы 3. Силикатные минералы, растворимые в кислотах (после обработки пробы фтористоводородной кислотой), анализируются так же, как стекла.

### Упражнения

1. Составьте схему основных физико-химических процессов, происходящих в пламени.

2. Перечислите факторы, влияющие на результаты пламенно-фотометрических определений.

3. Какими приемами можно подавить ионизацию атомов в пламени?

4. Назовите состав горючей смеси, применяемой для пламенно-фотометрического определения щелочных и щелочно-земельных металлов.

5. Какие элементы периодической системы Д. И. Менделеева можно определять в пламени с высокой чувствительностью? Для ответа используйте таблицы спектральных линий.

6. Какие элементы можно определить косвенным, пламенно-фотометрическими методами?

7. Изложите основы метода флуориметрии пламени.

8. Какие элементы можно определять методом гашения излучения другого элемента в пламени?

9. Перечислите области применения фотометрии пламени и для определения каких элементов этот метод используется?

10. Назовите основные типы приборов, применяемых в фотометрии пламени.

11. Перечислите основные характеристики фотометра со светофильтрами и спектрофотометра для пламени.

12. Составьте схему подготовки пробы к анализу и пламенно-фотометрического определения калия, натрия и кальция в данном образце силикатной породы, представленной в грубоизмельченном виде.



## КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ [8, 20—22]

Атомно-абсорбционный анализ основан на измерении селективного поглощения излучения резонансных линий атомами определяемого элемента.

Поглощение света атомами сопровождается переходом их от стационарного состояния  $E_i$  в более высокое энергетическое состояние  $E_k$ . В этом случае  $E_k > E_i$  — поглощательный переход ( $i \rightarrow k$ ) наблюдается при воздействии внешнего излучения от стандартного источника света с частотой  $\nu_{ki}$ . При излучательном переходе ( $k \rightarrow i$ ) атом переходит из возбужденного в более низкое энергетическое состояние.

Для наблюдения поглощения света атомами элемента исследуемый раствор в виде аэрозоля вводят в пламя, через которое проходит излучение лампы с полым катодом, содержащим определяемый элемент. Измеряют поглощение, которое соответствует отношению интенсивностей излучения, прошедшего через пламя до и после поглощения.

В пламени величина поглощения зависит от заселенности нижнего уровня. Заселенность уровней при условии термодинамического равновесия в системе определяется уравнением Больцмана:

$$N_i = N_0 (g_i/g_0) \exp(-E_i/kT),$$

где  $N_i$  — число атомов в возбужденном состоянии, находящихся на уровне с энергией  $E_i$ ;  $N_0$  — число атомов на основном уровне;  $g_i$  и  $g_0$  — статистические веса  $i$ -го и основного состояний;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура пара.

При температуре пламени от 2000 до 3000°С число возбужденных атомов многих элементов незначительно и мало изменяется с температурой. В эмиссионном спектральном анализе небольшое изменение температуры значительно изменяет концентрацию возбужденных атомов и интенсивность спектральных линий. В абсорбционном методе анализа

число атомов, способных поглощать в пламени резонансные линии, практически равно общему числу атомов определяемого элемента и мало изменяется при изменении температуры. В этом одно из преимуществ атомно-абсорбционного метода по сравнению с эмиссионным анализом.

Атомное поглощение характеризуется экспоненциальным законом убывания интенсивности проходящего света  $I$  в зависимости от длины пламени  $l$ . Закон поглощения света атомами в пламени аналогичен закону светопоглощения в молекулярной спектрофотометрии:

$$I = I_0 e^{-k\nu l C},$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивность падающего и прошедшего пучка света через вещество;  $k$  — коэффициент поглощения света, зависящий от частоты  $\nu$ ;  $l$  — длина поглощающего слоя атомов;  $C$  — концентрация поглощающих атомов.

При использовании метода измерения атомного поглощения света, предложенного Уолшем и другими исследователями, измеряют величину  $\lg I_0/I$ . Эту величину называют оптической плотностью  $D$ , следовательно,

$$D = \lg I_0/I = k\nu l C.$$

Теоретический учет зависимости величины поглощения от концентрации атомов пока невозможен, поэтому показания прибора градуируют, исходя из экспериментальных данных. При определении концентрации элемента в растворе предварительно строят градуировочный график в координатах  $D-C$ , используя для этого серию стандартных растворов.

Прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации сохраняется при отсутствии влияния посторонних элементов на поглощение, а также при низких концентрациях определяемых элементов. Линейная зависимость оптической плотности от концентрации может нарушаться вследствие неоднородности пламени. Если  $I_0$  и  $I$  — интенсивность света до и после поглощения в пламени, а  $i$  — интенсивность света, прошедшего через неабсорбируемую зону пламени, то при измерении поглощения мы получим

$$\lg \frac{I_0 + i_0}{I + i_0} \quad \text{вместо} \quad \lg \frac{I_0}{I}$$

и градуировочный график будет асимптотически приближаться к величине  $\lg I_0 + i_0/i_0$ , т. е. график будет искривлен к оси абсцисс.

**Аналитические линии.** В атомно-абсорбционном анализе используют наиболее чувствительные линии, соответствующие переходам в нижнее невозбужденное состояние. Коэффициент поглощения  $k$ , характеризующий линию при поглощении

монохроматического пучка света, должен быть пропорционален силе осциллятора  $f$  для данного перехода и концентрации поглощающих атомов на нижнем уровне перехода  $N_i$ :

$$k_v \sim N_i f.$$

Экспериментально установлено, что наиболее чувствительные линии в поглощении часто не совпадают с наиболее интенсивными линиями элементов, применяемыми в эмиссионном спектральном анализе. Более интенсивными в испускании являются резонансные линии с большей длиной волны. Более чувствительные в поглощении линии лежат в коротковолновой области от наиболее интенсивной в испускании резонансной линии или совпадают с ней. Так, абсорбционная линия кобальта  $\text{Co}$  240,7 нм поглощает в 50 раз сильнее, чем наиболее интенсивная эмиссионная линия  $\text{Co}$  352,7 нм. Это несоответствие объясняется большей концентрацией атомов на верхнем уровне для линии с большей длиной волны по сравнению с концентрацией возбужденных атомов на верхнем уровне для линий с меньшей длиной волны. Наиболее сильные абсорбционные линии большинства элементов располагаются в области 300,0—200,0 нм, что существенно упрощает атомно-абсорбционный метод анализа.

**Получение поглощающего слоя атомов.** Наиболее важным звеном в атомно-абсорбционном анализе является «атомизация» анализируемого образца, т. е. переведение вещества в состояние, при котором определяемые элементы находятся в виде свободных атомов, способных поглощать свет. Известные способы получения поглощающих слоев можно разделить на две группы; к первой группе относятся равновесные методы (пламя и разряд в полой катод), ко второй группе — импульсные методы (графитовая кювета, импульсная лампа и лазерный испаритель).

Пламя является наиболее распространенным и удобным средством для превращения раствора в атомный пар. Проба вводится в пламя путем пневматического распыления раствора анализируемого вещества. Атомизация включает несколько стадий: испарение пробы, локализация паров, диссоциация молекул и т. д. (См. «Фотометрия пламени», «Процессы, протекающие в пламени».) Испарение и диссоциация любых соединений возможны лишь при достаточно высоких температурах — порядка 2000—3000° С. Равновесная концентрация определяемого элемента в пламени достигается за счет непрерывного потока распыляемого раствора через пламя.

**Графитовая кювета.** Из импульсных методов атомизации проб представляет больший интерес для исследователей высокотемпературная печь, которую сконструировал Львов [21]. Она состоит из небольшой цилиндрической графитовой печи (трубки), внутренняя часть которой покрыта

танталовой фольгой. Проба помещается на торцовую поверхность электрода. Нагрев графитовой кюветы (печи), работающей в атмосфере аргона, осуществляется электроконтактным способом. Поскольку проба испаряется в бескислородную среду, образование термостойких окислов в этом случае не происходит.

Графитовая кювета, по Львову, позволяет определять многие элементы с высокой чувствительностью порядка  $n \cdot 10^{-11}$ — $n \cdot 10^{-12}$  г при 1% абсорбции. Метод позволяет анализировать растворы и твердые порошкообразные материалы.

**Факторы, влияющие на результаты атомно-абсорбционного анализа.** При атомно-абсорбционных определениях вероятность взаимного наложения спектральных линий элементов практически исключается (вследствие небольшого числа абсорбируемых линий). Это, безусловно, следует отнести к достоинствам метода. Помехи в атомно-абсорбционном методе анализа сходны с помехами, которые присущи эмиссионной фотометрии пламени.

1. Неполная диссоциация стойких химических соединений при прохождении аэрозоля через пламя может препятствовать переходу элемента в атомное состояние. Устранение помех, связанных с образованием в пламени труднодиссоциируемых соединений  $\text{MeO}$ ,  $\text{MeOH}$  и др. достигается увеличением дисперсности аэрозоля и повышением температуры пламени. Например, можно повысить температуру пламени, используя горючую смесь ацетилен — закись азота, обладающую восстановительным свойством. Температура этой смеси приблизительно на 600° выше температуры воздушно-ацетиленового пламени.

2. Ионизационные помехи. Степень ионизации элементов в различных типах пламени непостоянна и тесно связана с его температурой. Так, например, степень ионизации кальция в воздушно-ацетиленовом пламени равна 3%, а при более высокой температуре (в пламени «закись азота — ацетилен») степень ионизации кальция при прочих равных условиях составляет 43%. Для подавления ионизации к исследуемому раствору и в эталоны добавляют равные количества легко ионизируемого металла (соли цезия, рубидия, калия).

3. Влияние физических свойств раствора. Эффективность распыления растворов зависит от поверхностного натяжения, вязкости и плотности раствора. Уменьшение поверхностного натяжения раствора уменьшает диаметр капель аэрозоля. Уменьшение вязкости растворителя способствует увеличению расхода распыляемого раствора.

Для устранения влияния физических свойств раствора на результаты атомно-абсорбционных измерений необходимо согласование состава основного вещества и растворителя в образцах и в эталонах.

**Методы определения концентрации вещества в растворе.**  
Метод градуировочного графика (метод интерполяции). Графический метод интерполяции отличается точностью и широко применяется в практике.

Для приготовления серии стандартных растворов в начале определяют концентрацию элемента в пробе приблизительно путем предварительного анализа, затем готовят эталоны, которые должны «взять в вилку» концентрацию определяемого элемента в пробе, т. е. абсорбция эталонных растворов должна быть немного ниже и немного выше абсорбции, полученной при предварительном анализе пробы.

После приготовления серии стандартных растворов (трех—пяти) в постоянных условиях измеряют оптические плотности стандартных растворов и исследуемого раствора. По результатам фотометрирования стандартных растворов строят градуировочный график, откладывая по оси ординат оптическую плотность, а по оси абсцисс — концентрацию. По полученному градуировочному графику находят концентрацию элемента в растворе пробы.

При измерении высоких концентраций градуировочный график может изгибаться к оси абсцисс. Более точные результаты получаются при работе в прямолинейной области градуировочного графика и при соблюдении близости химического состава эталонных и анализируемых растворов.

Метод стандартных добавок. Этот метод применяют в тех случаях, когда необходимо устранить погрешности в анализе вследствие влияния различного химического состава растворов проб и эталонных растворов, а также при определении микропримесей элементов. Для получения правильных результатов достаточно произвести два измерения оптических плотностей. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора  $D$ :

$$D_x = k \cdot l \cdot C_x. \quad (21)$$

Затем к исследуемому раствору прибавляют известное количество определяемого элемента  $C_a$  и снова определяют оптическую плотность  $D_{x+a}$ :

$$D_{x+a} = k \cdot l \cdot (C_x + C_a). \quad (22)$$

Решая уравнения (21) и (22) относительно неизвестной концентрации  $C_x$ , находят расчетную формулу для метода добавок:

$$C_x = C_a \cdot \frac{D_x}{D_{x+a} - D_x}. \quad (23)$$

Величину  $C_x$  в мкг можно найти и графическим способом — экстраполяцией. Для этого строят график в координатах:

оптическая плотность (на оси ординат), концентрация (на оси абсцисс). На график наносят точки 0,  $D_x$  и  $C_a$ ,  $D_{x+a}$ , соответствующие оптическим плотностям растворов пробы без добавки и с добавкой (рис. 19).

Для повышения точности определения проводят измерения двух-трех добавок растворов с разными известными концентрациями и строят соответствующий график, по которому находят  $C_x$ .

Метод сравнения. Готовят стандартный раствор, который по химическому составу и по концентрации определяемого элемента близко бы подходил к исследуемому раствору. Затем измеряют оптические плотности эталонного и исследуемого растворов в одних и тех же условиях. Учитывая связь оптической плотности с концентрацией определяемого элемента, можно записать:

$$\frac{C_x}{C_{ст}} = \frac{D_x}{D_{ст}},$$

где  $C_x$  и  $C_{ст}$  — концентрации определяемого элемента в исследуемом и стандартном растворах;  $D_x$  и  $D_{ст}$  — оптические плотности исследуемого и стандартного растворов.

Из приведенного соотношения вычисляют искомую концентрацию элемента

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{D_x}{D_{ст}}.$$

Метод сравнения удобен при атомно-абсорбционном определении металлов в растворах их чистых солей.

Чувствительность атомно-абсорбционных определений оценивается как концентрация элемента в растворе, которая создает абсорбционный сигнал, равный 1%, и выражается в мкг/мл. Некоторые элементы могут быть определены в концентрациях 0,1—0,05 мкг/мл. Точность атомно-абсорбционного метода 1—4%.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Общие указания к практическим работам по атомно-абсорбционному спектральному анализу.** Перед выполнением работы необходимо следующее:

1. Ознакомиться с описанием и порядком работы на атомно-абсорбционном приборе.

2. Внимательно ознакомиться с описанием предложенной работы.

3. Приготовить стандартные растворы и раствор образца для данной работы.

4. Включить прибор. При накале лампы с полым катодом избегать тока, превышающего оптимальный режим, указан-

ный в паспорте для данной лампы. При питании ФЭУ избегать подачи тока выше предельного напряжения.

5. Приступая к работе с ацетиленом, необходимо предварительно ознакомиться с правилами работы с горючими газами (см. приложение «Меры предосторожности и техника безопасности при работе в лаборатории спектрального анализа»).

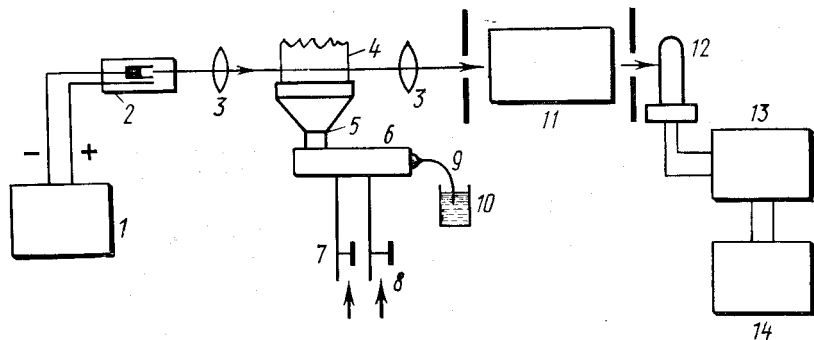


Рис. 21. Однолучевой спектрофотометр для атомно-абсорбционных измерений:

1 — источник питания лампы; 2 — лампа с полым катодом; 3 — линзы; 4 — пламя; 5 — щелевая горелка; 6 — распылитель; 7 — подача горючего газа; 8 — сжатый воздух; 9 — капиллярная трубка; 10 — анализируемый раствор; 11 — монохроматор; 12 — фотоэлектронный умножитель; 13 — усилитель; 14 — отсчетное устройство

6. По окончании работы на приборе необходимо промыть системы распыления раствора и атомизации, а затем выключить прибор.

**Аппаратура и техника работы.** В настоящее время во многих странах выпускается значительное количество атомно-абсорбционных спектрофотометров разных типов. Почти все выпускаемые приборы одноканальные, однолучевые, с результатом измерений в единицах поглощения или оптической плотности.

К простым атомно-абсорбционным приборам выпускаются приставки для автоматической подачи растворов, обработки результатов измерений и выдачи их в единицах оптической плотности или непосредственно в единицах концентрации на цифровые устройства. Описание новых моделей атомно-абсорбционных спектрофотометров приведено в книге В. Славина [20]. Ниже приводятся (рис. 21) принципиальная схема и основные компоненты однолучевой атомно-абсорбционной установки.

Как видно из рис. 21, свет от лампы с полым катодом проходит через пламя, после чего излучение резонансной линии (длина волны) выделяется монохроматором и падает на

фотоумножитель. Если при работе прибора используется постоянный ток (для питания лампы), то фотодетектор не может разрешать излучение, идущее от пламени, от излучения лампы с полым катодом. Таким образом, результат анализа будет определяться не только абсорбцией в пламени, но и эмиссией, что создает спектральные помехи и искажение результатов анализа. Для устранения спектральных помех источника (лампы) модулируется, а свет пламени остается немодулированным. Электронная схема современных приборов рассчитывается на усиление только переменного тока, поэтому свет от пламени не влияет на результаты анализа.

Модуляция света осуществляется с помощью вращающегося сектора, но в серийных промышленных приборах такой же эффект достигается путем питания лампы переменным током.

Подготовка атомно-абсорбционного прибора к работе. Здесь приведены лишь общие указания, относящиеся к простым спектрофотометрам. При подготовке к работе прибора сложной конструкции следует предварительно ознакомиться с описанием и инструкцией, составленной изготовителем по эксплуатации данного прибора.

При подготовке атомно-абсорбционного спектрофотометра к измерениям поступают следующим образом:

1. Включают прибор, соответствующую лампу с полым катодом настраивают на нужный ток и дают прибору и лампе прогреться 10—15 мин.

2. Включают компрессор и устанавливают по манометру нужное давление сжатого воздуха 0,8—1,0 атм.

3. Проводят юстировку горелки и лампы с полым катодом.

4. Устанавливают нужную ширину входной и выходной щели монохроматора.

5. Выводят аналитическую линию определяемого элемента на выходную щель монохроматора.

6. После зажигания горючего газа устанавливают нужное пламя с четким внутренним конусом, регулируя подачу горючего газа и окислителя — сжатого воздуха. Для этого в пламя вводят раствор определяемого элемента и, регулируя положение горелки и давление горючего газа, добиваются максимального отклонения стрелки прибора влево (при измерении абсорбции). При абсорбционных измерениях устанавливают положение указателя отсчетного прибора на нуле при закрытом и на 100 делениях при открытом источнике света без введения анализируемого раствора в пламя.

7. Для исключения влияний загрязнений на результаты анализа отсчетное устройство приводят в нулевое положение при подаче в пламя растворителя (дистиллированная вода, разбавленные кислоты).

8. Приступают к фотометрированию: распыляют в пламя горелки эталонные растворы, растворы образцов и измеряют абсорбцию или оптическую плотность. Строят градуировочный график, представляющий зависимость оптической плотности от концентрации эталонов. График, по которому определяют неизвестную концентрацию в пробе, должен быть прямолинейным.

9. По окончании работы выключают лампу с полым катодом и тщательно промывают распылительную систему и щелевую горелку дистиллированной водой, распыляя ее в пламя 5—10 мин. Затем распыление воды прекращают, выключают горючий газ, сжатый воздух и прибор.

10. Атомно-абсорбционный прибор может работать непрерывно в течение 2,5—3 ч, а затем его выключают на 1,5—2 ч для охлаждения.

#### РАБОТА 1. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ И СВИНЦА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МЕДИ (ЛАТУНЬ, БРОНЗА) МЕТОДОМ ИНТЕРПОЛЯЦИИ

Цель работы: ознакомление с методом атомно-абсорбционной спектроскопии; определение железа, марганца, никеля и свинца в латуни или бронзе методом интерполяции.

Примечания. 1. По указанию руководителя практических занятий каждый студент определяет один или несколько элементов в сплаве на основе меди. Объем контрольной работы определяется количеством учебных часов, отведенных на ознакомление с атомно-абсорбционным методом анализа.

2. Эта работа может быть выполнена также методом стандартных добавок.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Атомно-абсорбционный однолучевой спектрофотометр. 2. Воздушно-ацетиленовое пламя. 3. Мерные колбы емкостью 100 мл — 5 шт. 4. Стакан емкостью 200—250 мл — 1 шт. 5. Стандартные растворы, содержащие 1 мг/мл определяемого элемента. 6. Раствор нитрата меди х.ч., содержащий 14—15 мг/мл меди. 7. Кислота азотная о.с.ч., разбавленная 1:1. 8. Длина волн аналитических линий, нм:

Fe 248,3; Mn 279,48; Ni 232,0; Pb 217,00.

**Выполнение работы.** Графический метод интерполяции. Для приготовления эталонных растворов в четыре мерные колбы емкостью 100 мл вводят вычисленные объемы растворов солей определяемых элементов, содержащие 10, 20, 40, 60 мкг/мл каждого металла. Эти растворы получают разбавлением дистиллированной водой головных растворов, содержащих 1 мг/мл определяемого элемента. Затем

в каждую из четырех мерных колб вводят раствор нитрата меди х.ч. из расчета содержания ее в анализируемом сплаве меди (~70%). Раствор нитрата меди в эталонные растворы вводят для того, чтобы исключить влияние вязкости на результаты анализа из-за большого количества солей в растворе пробы. После этого объема эталонных растворов в мерных колбах доводят до метки дистиллированной водой.

Растворы анализируемых проб готовят растворением навески (2 г) медного сплава в 15 мл азотной кислоты о.с.ч., разбавленной 1:1, при нагревании на песочной бане в стакане, накрытом часовым стеклом (при содержании кремния в сплаве более 0,2% навеску пробы помещают в платиновую чашку, приливают 15 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, 3 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают почти досуха; после охлаждения приливают к содержимому чашки 3—4 мл разбавленной азотной кислоты). Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой.

После подготовки атомно-абсорбционного прибора к работе приступают к фотометрированию эталонных растворов и проб. Величину оптической плотности берут как среднее из пяти измерений одной концентрации.

Градуировочный график строят в координатах «оптическая плотность — концентрация». По полученному градуировочному графику находят концентрацию элемента в растворе пробы.

**Метод стандартных добавок.** Две навески образца сплава по 2 г помещают в два стакана и растворяют в 15 мл азотной кислоты о.с.ч., разбавленной 1:1, при нагревании на песочной бане. После полного растворения растворы переносят в мерные колбы емкостью по 100 мл. В одной колбе полученный раствор разбавляют до метки дистиллированной водой. Во вторую колбу прибавляют известное количество стандартного раствора определяемого элемента. Желательно, чтобы концентрация определяемого элемента в добавленном растворе приблизительно равнялась искомой концентрации этого элемента в пробе. Затем объем раствора во второй колбе доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и измеряют оптические плотности растворов.

Неизвестную концентрацию элемента находят по расчетной формуле или графическим способом — экстраполяцией (см. «Метод стандартных добавок»).

**Форма записи и отчета по работе.** В лабораторный журнал записывают: 1) наименование работы; 2) условия и результаты фотометрирования; 3) прилагают рабочий градуировочный график.

## РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ СВИНЦА, МЕДИ И ЦИНКА В СОЛЯХ КАДМИЯ РЕАКТИВНОЙ ЧИСТОТЫ

Цель работы: определение содержания меди, свинца, цинка в солях кадмия в пределах концентраций 0,01—0,06%; определение качества данного препарата.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр. 2. Воздушно-ацетиленовое пламя. 3. Мерные колбы емкостью 100 мл — 12 шт. 4. Стандартные водные растворы солей хлоридов: Cu(II), Pb(II) и Zn(II) квалификации х.ч. или ч.д.а., содержащие 1 мг/мл металла. 5. Образец анализируемой соли кадмия  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CdCO}_3$ , или  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . 6. Длины волн аналитических линий, нм: Cu 324,75; Pb 217,00; Zn 213,86.

**Выполнение определений.** Из стандартных растворов солей хлоридов меди и цинка и нитрата свинца в мерных колбах емкостью 100 мл готовят эталонные водные растворы, содержащие по 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мкг/мл определяемого металла (Cu, Pb и Zn).

Эталонные растворы готовят ежедневно во избежание изменения концентрации определяемых микроколичеств элементов из-за возможного взаимодействия растворов со стеклом при их хранении.

Навеску 2 г соли кадмия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. После приготовления эталонных растворов и раствора анализируемой соли кадмия настраивают атомно-абсорбционный прибор и приступают к фотометрированию: распыляют в пламя горелки эталонные растворы, растворы проб и измеряют поглощение или оптические плотности, используя приведенные выше резонансные линии определяемых элементов.

По результатам фотометрирования строят градуировочный график: на оси ординат откладывают величины оптических плотностей, а на оси абсцисс — концентрацию (мкг/мл). По градуировочному графику находят концентрации определяемых примесей.

По найденным содержаниям примесей меди, свинца и цинка определяют квалификацию реактива — соли кадмия. Для оценки качества анализируемых реактивов  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CdCO}_3$  и  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  пользуются следующей таблицей;

Наибольшие количества допустимых примесей (%) в препаратах кадмия различных квалификаций

Примеси	ч. д. а.	ч.
Медь . . . . .	0,005	0,01
Свинец . . . . .	0,02	0,05
Цинк . . . . .	0,01	0,02

**Форма записи и отчета.** В лабораторный журнал записывают: 1) условия фотометрирования; 2) величины оптических

плотностей; 3) найденные значения концентраций определяемых элементов; 4) квалификацию данной соли кадмия; 5) прилагают рабочий градуировочный график.

## РАБОТА 3. ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ. (ОПРЕДЕЛЕНИЕ Fe, Co, Ni, Zn, Cu и Pb)

Цель работы: ознакомление с одним из эффективных групповых методов концентрирования для повышения чувствительности атомно-абсорбционного анализа.

Метод экстракции для атомной абсорбции дает следующие преимущества: 1. При определении элемента в органическом растворителе (в экстракте) чувствительность анализа почти для всех элементов увеличивается на 300—500%. 2. Метод экстракции позволяет концентрировать элемент в органической фазе. 3. Мешающие вещества могут оставаться в водной фазе. 4. Устраняются помехи, связанные с физическими свойствами раствора из-за присутствия большого количества солей в растворе пробы.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Атомно-абсорбционный однолучевой спектрофотометр. 2. Воздушно-ацетиленовое пламя. 3. Делительные воронки емкостью 800—1000 мл — 4 шт. 4. Мерные колбы емкостью 50 мл — 5 шт. 5. Гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония (ГМДТК ГМА). 6. Бутилацетат. 7. Буферная смесь — 0,2 н. уксусная кислота + 0,2 н. ацетат натрия. 8. Стандартные водные растворы солей хлоридов металлов: Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) и Cu(II), содержащие 1 мг/мл металла. 9. Морская вода. Морскую воду можно легко синтезировать путем растворения в дистиллированной воде определенного количества соответствующих солей макро- и микроэлементов [27, 28].

**Выполнение работы.** Эталонные растворы готовят в условиях концентрирования микроэлементов с использованием анализируемой морской воды, предварительно очищенной двукратной экстракцией. Для этого исследуемую морскую воду в объеме 500 мл помещают в делительную воронку, куда прибавляют 15 мл буферной ацетатной смеси, устанавливают pH 5—6, затем вливают 13,5 мл 0,01 М раствора ГМДТК ГМА в бутилацетате и встряхивают 10 мин. После 10-минутного отстаивания отделяют органический слой и экстракцию повторяют. Таким путем очищают четыре объема морской воды. В каждый из четырех объемов по 500 мл очищенной морской воды вводят 2,5; 5,0; 7,5 и 10 мкг (5, 10, 15 и 20 мкг/мл) каждого определяемого элемента. Затем проводят однократную экстракцию 10 мл 0,01 М раствора ГМДТК ГМА в бутилацетате в описанных условиях. Экстракты-эталон сохраняют в закрытых мерных колбах.

К 500 мл анализируемой морской воды в делительной воронке прибавляют 15 мл буферной ацетатной смеси, устанавливают рН, 5—6, прибавляют 13,5 мл 0,01 М раствора ГМДТК ГМА в бутилацетате, встряхивают 10 мин и после 10-минутного отстаивания отделяют органический слой и сохраняют его в закрытом сосуде.

После подготовки атомно-абсорбционного прибора к работе распыляют в пламя ацетилен — воздух подготовленные растворы и измеряют последовательно оптические плотности пламени при распылении экстрактов-эталонов и проб. Условия атомно-абсорбционного определения на спектрофотометре «Техтрон АА-4» фирмы Вариан приведены в табл. 13.

Таблица 13

Условия атомно-абсорбционного определения микроэлементов в экстракте [22] (растворитель — бутилацетат;  $h$  — высота прохождения пучка света над горелкой;  $i$  — ток питания лампы с полым катодом)

Условия	Fe	Co	Ni	Zn	Cu	Pb
Аналитическая линия, нм . . . . .	248,3	240,7	232,0	213,8	324,7	217,0
Ширина щели, мкм . . . . .	50	50	50	150	100	300
$h$ , мм . . . . .	2	4	4	6	4	4
$i$ , мА . . . . .	6	10	8	6	3	4
Чувствительность определения, мкг/мл . . . . .	0,055	0,025	0,030	0,010	0,008	0,130

По результатам фотометрирования эталонных растворов строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность — концентрация. По полученному градуировочному графику находят концентрацию микроэлемента в пробе морской воды.

**Форма записи и отчета.** В лабораторный журнал записывают: 1) условия экстракции микропримесей; 2) условия фотометрирования; 3) результаты определения микропримесей; 4) прилагают рабочие градуировочные графики.

#### РАБОТА 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОСФАТА НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Цель работы: изучение влияния фосфата на величину оптической плотности пламени при определении кальция; определение кальция в растворе в присутствии фосфата с помощью солей стронция в качестве защитного реагента, подавляющего химические помехи со стороны фосфата.

Определение щелочноземельных металлов в воздушно-ацетиленовом пламени часто сопровождается химическими по-

мехами. Например, при определении кальция или стронция присутствие фосфата в исследуемом растворе приводит к образованию в пламени термостойких малолетучих фосфатов кальция или стронция. Эти соединения трудно разлагаются при температуре пламени, и абсорбция окажется меньшей, чем при использовании легкодиссоциирующих солей.

Таблица 14

Химический состав эталонных водных растворов для определения кальция

Серия	№ эталона	Содержание, мкг/мл		
		Ca	P	Sr
I	1	5	20,0	2500
	2	10	20,0	2500
	3	15	20,0	2500
	4	20	20,0	2500
II	1	5	—	2500
	2	10	—	2500
	3	15	—	2500
	4	20	—	2500
III	1	5	20,0	—
	2	10	20,0	—
	3	15	20,0	—
	4	20	20,0	—

Химические помехи полностью устраняются, если в анализируемые растворы, например кальция, ввести соответствующей концентрации раствор соли стронция или лантана. По сравнению с кальцием стронций и лантан с фосфатом образуют в пламени более термостойкие соединения и не мешают определению кальция в присутствии фосфата.

**Необходимые приборы и материалы.** 1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр. 2. Воздушно-ацетиленовое пламя. 3. Мерные колбы емкостью 100 мл — 12 шт. 4. Стандартные растворы: а) кальция хлорид, содержащий 100 мкг/мл кальция, готовят, растворяя  $\text{CaCO}_3$  в небольшом количестве 6М соляной кислоты, и затем разбавляют дистиллированной водой; б) диаммония фосфат  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , содержащий 100 мкг/мл фосфата; стронция хлорид  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , содержащий 10,0 мг/мл стронция. (Длина волны аналитической линии кальция  $\text{Ca}$  422,7 нм.)

**Выполнение работы.** Готовят 3 серии эталонных водных растворов, состав которых приведен в табл. 14. После введения рассчитанных количеств солей элементов в мерные кол-



бы их объемы доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и приступают к фотометрированию по линии  $\text{Ca}$  422,7 нм. Перед фотометрированием отсчетное устройство атомно-абсорбционного прибора устанавливают на нуле при распылении в пламя дистиллированной воды.

По результатам фотометрирования 3 серий эталонных растворов строят градуировочные графики для определения

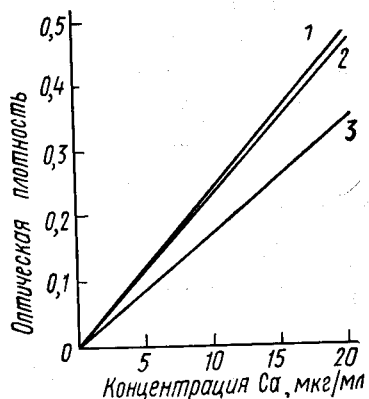


Рис. 22. Градуировочный график для определения кальция в присутствии фосфата:

1 — 20 мкг/мл P + 2500 мкг/мл Sr; 2 — 2500 мкг/мл Sr; 3 — 20 мкг/мл P

кальция в координатах: оптическая плотность — концентрация кальция в эталоне. Совпадение градуировочных графиков первой и второй серий эталонных растворов будет служить доказательством подавления стронцием влияния фосфата на определение кальция (рис. 22).

Затем получают у руководителя занятий контрольную работу — раствор соли кальция, содержащей фосфат. В полученный раствор в мерной колбе вводят вычисленное количество стандартного раствора хлорида стронция (табл. 14, серия I), доводят до метки дистиллированной водой, перемещают

и фотометрируют одновременно с эталонным раствором I серии (табл. 14). По результатам фотометрирования строят градуировочный график, по которому определяют содержание кальция в контрольном растворе.

Полученные результаты сравнивают с результатами, которые могут быть получены при использовании градуировочного графика, построенного по III серии эталонных растворов (табл. 14) и вычисляют относительную ошибку.

**Форма записи и отчета по работе.** В лабораторный журнал записывают: 1) условия фотометрирования растворов; 2) результаты определения кальция в данном растворе; 3) расчет относительной ошибки при определении кальция в присутствии фосфата без устранения его помех; 4) прилагают рабочие градуировочные графики.

### Упражнения

1. Перечислите источники света (излучения), применяемые в атомно-абсорбционных приборах.

2. Можно ли применять спектрографы большой разрешающей способности типа ДФС-13 для атомно-абсорбционных определений с фотографической регистрацией спектров поглощения?

3. Назовите способы получения поглощающего столба атомов (способы атомизации), например пламенные, непламенные и др.

4. В каких случаях линейная зависимость оптической плотности от концентрации нарушается и градуировочный график в координатах  $D$  —  $C$  искривляется?

5. Как связаны величины оптическая плотность и пропускание среды? Напишите уравнение.

6. Перечислите помехи при атомно-абсорбционных измерениях, влияющие на результаты анализа.

7. Влияют ли посторонние элементы и физические свойства раствора на результаты атомно-абсорбционного анализа?

8. Назовите способы подавления химических помех (образование труднорастворимых соединений в пламени) при атомно-абсорбционных определениях.

9. Изложите основы атомно-абсорбционного анализа с помощью графитовой кюветы.

10. Каким пользуются критерием для определения понятия «чувствительность» атомно-абсорбционных измерений и какова чувствительность метода атомной абсорбции?

11. Какими приемами и способами можно повысить чувствительность атомно-абсорбционного анализа?

12. Перечислите преимущества и недостатки атомно-абсорбционного анализа по сравнению с эмиссионным спектрографическим анализом.

13. Какие элементы периодической системы Д. И. Менделеева могут быть определены методом атомной абсорбции?

14. Перечислите области применения и возможности атомно-абсорбционной спектроскопии.

15. Содержание марганца в бронзе колеблется в пределах 0,1—0,6%. Какую навеску бронзы следует взять для атомно-абсорбционного определения марганца, если чувствительность определения для этого элемента 0,1 мкг/мл? Конечный объем раствора бронзы для анализа составляет 100 мл.

### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Одна из задач математической статистики — анализ экспериментального материала. Цель статистического анализа — получение максимальной информации при минимальной затрате труда на проведение экспериментальных работ. Кроме того, метод математической статистики позволяет произвести оценку достоверности полученных результатов эксперимента.



В методах спектрального анализа количество вещества (или примеси) в образце устанавливают обычно как среднее из небольшого числа определений. Для расчета точности анализа пользуются методом математической статистики, разработанной для небольшого числа определений  $n$  ( $n \geq 3$ ). Численными значениями измерений могут быть величины массы, объема или показания прибора. Например, в эмиссионном спектральном анализе могут быть использованы величины разности почернений спектральных линий  $\Delta S$  или величины оптической плотности  $D$  в методе абсорбционной спектроскопии или величины результатов анализа.

Ниже приводится схема обработки результатов анализа вещества методом математической статистики, применяемой для оценки случайных ошибок измерения величин. При обработке результатов измерения величин или результатов анализа пользуются следующими критериями:  $x$  — варианта, численное значение отдельного измерения;  $n$  — число вариантов, число выполненных измерений;  $\bar{x}$  — среднее арифметическое для ряда вариант.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}; \quad (1)$$

$v$  — дисперсия для  $n$  вариант:

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \quad (2)$$

$n-1$  — число степеней свободы;  $s$  — стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{v} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (3)$$

$S_r$  — относительное стандартное отклонение:

$$S_r = \frac{s}{\bar{x}}. \quad (4)$$

Дисперсия и стандартное отклонение характеризуют точность измерений. Точность относится к колебаниям вариантов, т. е. к разбросу отдельных измерений или результатов анализа относительно среднего арифметического  $\bar{x}$ .

Правильность анализа (метода) характеризует разность между средним результатом и истинным содержанием вещества в пробе. Оценка правильности анализа при отсутствии систематических ошибок проводится вычислением доверительного интервала, внутри которого с заданной степенью

надежности лежит истинное значение искомой величины  $\mu$ . Граница доверительного интервала при коэффициенте надежности  $\alpha$  определяется уравнением

$$\bar{x} - \frac{t_{\alpha} \cdot s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{t_{\alpha} \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad (5)$$

где  $t_{\alpha}$  — коэффициент Стьюдента (табличная величина, зависящая от  $n$  и  $\alpha$ );  $\alpha$  — коэффициент надежности (обычно величину  $\alpha$  принимают равной 0,90 или 0,95 и задается самим экспериментатором). Величина  $\frac{t_{\alpha} \cdot s}{\sqrt{n}}$  в выражении (5)

характеризует точность приближенного равенства

$$\bar{x} \approx \mu.$$

Экспериментальные данные статистической обработки результатов сведены в табл. 15.

Таблица 15

Форма представления экспериментальных данных (результатов химического анализа;  $n=4$ ;  $\alpha=0,95$ )

№ опыта	$x_i$	$\bar{x}$	$v$ или $s$	$S_r = \frac{s}{\bar{x}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot s}{\sqrt{n}}$
1					
2					
и т. д.					

Для повышения точности измерений величин при определении концентрации вещества следует пользоваться следующими теоретически обоснованными условиями.

При спектрографических определениях нужно стремиться к увеличению  $\gamma$ -контрастности фотопластинки и величины  $b$  — одного из параметров градуировочного графика, однако выбирают аналитические пары линий, так, чтобы в середине интервала определяемых концентраций  $\Delta S \approx 0$ .

В методе атомно-абсорбционной спектроскопии измерения концентрации будут оптимальными, а флуктуации сигнала и ошибки — минимальными, если оптические плотности изменяются в пределах  $D$  от 0,2 до 0,8. Это справедливо только при учете влияний химических, ионизационных и других помех.

- ✓ 1. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М.—Л., Физматлит, 1963.
2. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. М.—Л., Гостехиздат, 1946.
- ✓ 3. Бабушкин А. А., Бажулин П. А., Королев Ф. А., Левшин Л. В., Прокофьев В. К., Стриганов А. Р. Методы спектрального анализа. Изд-во МГУ, 1962.
- ✓ 4. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Хохлов В. В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., «Недра», 1969.
5. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., «Недра», 1971.
6. Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., Физматгиз, 1961.
7. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., «Наука», 1965.
8. Тарасевич Н. И., Семененко К. А., Хлыстова А. Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. Изд-во МГУ, 1973.
9. Спектральный анализ чистых веществ, под редакцией Зильберштейна Х. И. Л., «Химия», 1971.
10. Грановский Ю. В. Основы планирования экстремального эксперимента для оптимизации многофакторных технологических процессов. Ред.-издат. отдел Московск. ин-та нар. хоз. им. Г. В. Плеханова, 1971.
11. Налимов В. В., Чернова Н. А., Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., «Наука», 1965.
12. Золотов Ю. А. Исследования в области аналитической химии веществ высокой чистоты. — В сб.: «Успехи аналитической химии». М., «Наука», 1974, с. 8.
13. Методы анализа веществ высокой частоты. М., «Наука», 1965.
14. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. II. М.—Л., Госиздат технико-теоретической литературы, 1951.
15. Фотоэлектрические методы спектрального анализа. М., Гос. научн.-техн. изд-во Оборонгиз, 1961.
16. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967.
17. Физико-химические методы анализа, под ред. Алесковского В. Б. и Яцимирского К. Б. Л., «Химия», 1971.
18. Брицке М. Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени. М., «Металлургия», 1969.
19. Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х. Фотометрия пламени. М., ИЛ, 1962.
20. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л., «Химия», 1971.

21. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966.
22. Алимарин И. П., Тарасевич Н. И., Цалев Д. Л. ЖАХ, 27, 647, 1972.
23. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.
24. Шаевич А. Б. Методы оценки точности спектрального анализа. М., Металлургиздат, 1964.
25. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969.
26. Рекомендации по представлению результатов химического анализа. ИЮПАК, ЖАХ, 26, 1021, 1971.
27. Бруевич С. В. Элементарный состав воды Мирового океана. «Тр. Ин-та океанологии АН СССР», т. 2. М., 1948.
28. Большая Советская Энциклопедия, т. 16. М., 1974, с. 584.
29. Нагибина И. М., Прокофьев В. К. Спектральные приборы и техника спектроскопии. М.—Л., «Машиностроение», 1967.
30. Тарасов К. И. Спектральные приборы. Л., «Машиностроение», 1968.

#### Таблицы спектральных линий и атласы

1. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Славный В. А., Шрейдер Е. Я. Таблицы спектральных линий, изд. 3. М., «Наука», 1969.
2. Калинин С. К., Явнель А. А., Наймарк Л. Э. Атлас дугового и искрового спектров железа. М., Металлургиздат, 1953.
3. Калинин С. К., Явнель А. А., Алексеева А. И., Наймарк Л. Э. Атлас спектральных линий. М.—Л., Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1952.
4. Калинин С. К. и др. Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа. М., Госгеолиздат, 1959.
5. Русанов А. К., Ильясова Н. В. Атлас пламенных дуговых и искровых спектров элементов (область спектров; пламенных 2800—9000 А дуговых и искровых 2100—6700 А). М., Госгеолиздат, 1958.

# 1. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В лабораториях спектрального анализа применяется электрический ток, обладающий рядом особенностей. Он может быть опасен и оказывать вредное воздействие на человека. Прежде всего следует отметить отсутствие видимых признаков электрического тока, доступных восприятию человека, как это имеет место, например, в случае движущихся частей машины, приближения к раскаленным предметам, содержания в воздухе вредных газов с характерным запахом и т. п. Кроме того, опасная зона в отношении поражения током во многих случаях может распространяться на предметы, рассматриваемые как совершенно безопасные, — спектрограф, стилоскоп и др. Поэтому во избежание тяжелых неприятных последствий, которые могут иметь место вследствие неумелого или небрежного обращения с электрическими установками, баллонами, наполненными газами, и т. д., работающим в лаборатории спектрального анализа следует ознакомиться с элементарными требованиями техники безопасности и мерами предупреждения несчастных случаев.

**Приборы и электрические устройства высокого напряжения.** Большую опасность представляют генераторы дуги переменного тока и генераторы высоковольтной конденсированной искры. В искровом генераторе к электродам подается энергия большой мощности, а на выходе высокое напряжение достигает 15 кВт и выше.

Соприкосновение с находящейся под током высоковольтной частью схемы генератора может привести к тяжелым увечьям и даже к смертельному исходу.

Пол около дуговых и искровых генераторов и спектрографов должен быть покрыт диэлектрическими резиновыми

ковриками. Все генераторы и спектрографы (стилоскопы) следует надежно заземлить.

Переключение электрической схемы внутри генератора можно осуществлять только при отключении прибора от сети. Менять электроды можно лишь при выключенном кнопочном выключателе. Во время горения электрической дуги регулировать положение электродов разрешается только одной рукой.

Если при включении дугового или искрового генератора в сеть сигнальная лампа прибора не загорается, то необходимо генератор отключить от сети и заявить об этом руководителю. Работать с генераторами дуги и искры без исправной сигнальной лампочки воспрещается.

**Меры безопасности работы.** При работе дугового или искрового генератора образуются вредные для здоровья газы — озон или окислы азота, а при горении угольной дуги — окись углерода и др. Кроме того, при испарении образцов в источниках возбуждения спектра происходит распыление вещества электродов и образование аэрозолей, оказывающих вредное воздействие на операторов.

К веществам, образующим особо опасные аэрозоли (дымы), относятся ртуть, бериллий, мышьяк, ванадий, свинец, селен, теллур и их соединения и др. Возбуждение спектров этих веществ должно проводиться в специальных защитных камерах. При подготовке проб вредных веществ (измельчение) следует пользоваться респираторами и предохранительными очками.

Лаборатория спектрального анализа должна иметь общую хорошую приточно-вытяжную вентиляцию. Над каждым источником света должен быть вытяжной короб с подсосом для удаления вредных газов и паров.

Периодически или два раза в год следует очищать токонесущие и изолирующие детали генераторов (дуги и искры) спиртом или бензином от загрязнений и пыли.

Свет горящей дуги и искры очень вреден для глаз, поэтому работающим с этими источниками возбуждения спектра следует надевать защитные очки. Для этой цели пригодны обычные прозрачные очки, так как они задерживают УФ-излучение, но лучше пользоваться синими или дымчатыми очками.

Во время очистки и заточки металлических электродов соблюдать установленные правила и пользоваться защитными очками.

Во время работы на приборе для спектрального анализа (стилоскоп, спектрограф и др.) в помещении одновременно должно находиться не менее двух человек, включая в это число работающего, причем желательно, чтобы один из них был сотрудником лаборатории спектрального анализа.

**Горючие газы.** Горючие и поддерживающие горение сжатые и сжиженные газы (ацетилен, водород, кислород, бутан и др.) получают и хранят в баллонах. Работа с газами, находящимися в баллонах, требует большой осторожности, внимания и строгого соблюдения установленных правил обращения с ними. При нарушении этих правил и инструкций может произойти взрыв баллона с тяжелыми для работающего последствиями. Неопытным работникам, приступающим к работе с горючими газами, находящимися в баллонах под большим давлением, необходимо тщательно ознакомиться с правилами о порядке работы с данным газом.

Для внешнего отличия, а также для предохранения поверхности газовых баллонов от коррозии баллоны снаружи окрашены масляной краской в следующие отличительные цвета: азот — черный, аммиак — желтый, аргон (технический) — черный, аргон (чистый) — серый, ацетилен — белый, бутилен — красный, кислород — голубой, закись азота — серый, углекислый газ — черный.

В лабораторию можно принимать только исправные баллоны с горючим газом. Необходима исправность вентиля и резьбы бокового штуцера.

В лаборатории баллон с газом устанавливается в специальной стойке или прикрепляется к рабочему столу или к стене железным хомутом.

Баллон устанавливается возможно дальше от источников тепла (электропечей, батарей парового отопления и т. д.). Баллон с газом должен находиться не менее 1—1,5 м от газовых горелок и других источников тепла с открытым пламенем.

Утечку горючего газа в вентиле баллона и редукторе можно обнаружить только смачиванием мыльной водой (по образованию пузырей в мыльной пленке), но нельзя применять для этого открытое пламя. Если вентиль неисправен, то пользоваться баллоном не разрешается. Неисправный баллон подлежит возврату на завод-наполнитель.

При работе с ацетиленом необходимо помнить, что особенно опасным химическим свойством его является способность образовывать при контакте с некоторыми цветными металлами (медь, серебро, золото) или сплавами (бронза, латунь и др.) взрывчатые соединения — ацетилениды.

Ацетилен, получаемый в баллонах, обычно содержит примесь серы, водорода, арсина, фосфина. Присутствие их, особенно фосфина, более 0,1%, усиливает опасность работы с ацетиленом.

*При работе с ацетиленовыми баллонами должны выполняться следующие правила:*

1. Для измерения давления ацетилена следует применять только ацетиленовые манометры (белая окраска корпуса и

надпись на циферблате «Ацетилен»). На шкале манометра должна быть красная черта, соответствующая предельному давлению.

2. При эксплуатации ацетиленовых баллонов повороты вентилей надо производить плавно, без резких рывков. В нерабочем состоянии вентиль должен быть закрыт предохранительным колпаком. Вентиль ацетиленового баллона открывается специальным торцовым ключом; пользоваться гаечным ключом не разрешается.

3. При хранении следует предохранять ацетиленовый баллон от нагрева отопительными приборами и солнечными лучами. Стекла окон хранилища закрашиваются белой масляной краской. Температура хранения не должна быть выше 15—20° С.

4. Если замечено на ощупь, что баллон с ацетиленом имеет температуру более высокую, чем температура помещения, то его срочно необходимо вынести из помещения при участии специалиста по установке баллонов.

5. В отправляемом для наполнения ацетиленом баллоне должно оставаться остаточное давление ~1,5 атм.

## 2. УХОД ЗА ОБОРУДОВАНИЕМ ЛАБОРАТОРИИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Спектрографы, атомно-абсорбционные спектрофотометры и другие относятся к высокоточным и дорогостоящим оптическим приборам, требующим правильного ухода за ними и соответствующего помещения. Лаборатории спектрального анализа должны размещаться в сухих отапливаемых помещениях с хорошей приточно-вытяжной вентиляцией. Приборы для спектрального анализа следует предохранять от грязи и корродирующих паров и дымов.

В помещении, где находятся оптические приборы, нельзя проводить химические работы, связанные с выделением вредных газов (окислов азота, хлора и др.) и кислот, приводящих к коррозии важные части спектрографа — щели, кассеты и др. Наличие в воздухе лаборатории аммонийных солей приводит к образованию тонких налетов на оптических деталях (линзы, призмы, зеркала и др.), что ухудшает качество спектрограмм.

Сильное колебание температуры в помещении отражается на фокусировке таких спектрографов, как, например, ДФС-13 и других, имеющих большое фокусное расстояние.

В нерабочем состоянии входная щель спектрографа и линзы конденсорной системы должны быть защищены от пыли непроницаемыми оболочками, открывающимися только при работе.

При установке ширины щели спектрографа вращать барабан микрометрического винта осторожно, не проходя отметку 0,000. Загрязнение щели спектрографа можно обнаружить при просмотре спектрограммы по светлым горизонтальным полосам по всей длине спектра. Такую же картину дает загрязнение конденсорных линз. Загрязнение щели спектрографа можно обнаружить также, наблюдая в фокальной плоскости прибора видимую часть спектра, например железной дуги переменного тока. Если при этом наблюдаются узкие

световые горизонтальные полосы по всему спектру, то это может служить признаком загрязнения линз или входной щели прибора. Загрязненную щель спектрографа нельзя очищать кисточкой (кисточка — носитель пыли и сильно загрязняет щель). Щель можно очищать кусочком чистой фотобумаги или кусочком кальки, согнутой несколько раз пополам, чтобы получился острый угол. В открытую щель сверху вводят угол сложенной бумаги или в виде клина заостренную спичку. (Заостренную клинообразную спичку при помощи лупы проверяют на отсутствие заусениц.) Затем щель слегка закрывают и проводят бумажкой или заостренной спичкой в одном направлении, например сверху вниз. При помощи лупы и фотографирования спектра железа окончательно проверяют чистоту щели.

Зеркала спектрографов ИСП-30 и других покрыты чистым алюминием без защитного слоя, поэтому их нельзя мыть или протирать; пыль с зеркал можно удалять обдувкой при помощи резиновой груши или осторожно мягкой беличьей кисточкой.

Трехлинзовый осветитель следует чистить ватой, смоченной ксилолом или петролейным эфиром. При чистке кварцевых линз можно пользоваться этиловым спиртом. Нельзя применять спирт при чистке оптических стекол из фтористого лития, так как при этом образуется налет, поглощающий УФ-область спектра.

При очистке оптических линз и призм надо помнить, что оптическое стекло, применяемое для изготовления оптических деталей для видимой области спектра, значительно мягче обычного, например лабораторного стекла для посуды. Поэтому во избежание царапин на поверхности оптических линз и призм их очищают при загрязнении мягкой замшей или батистовой салфеткой, предварительно проверенной на отсутствие в ней мелких песчинок и жестких ворсинок. Чрезмерное протирание линз жесткой или загрязненной тканью может вызвать появление царапин на оптической линзе и привести к ее порче. Отпечатки пальцев на линзе можно удалять с помощью чистого этилового спирта. Пыль с линз можно осторожно удалить с помощью беличьих кисточек из мягких волос или струей воздуха при помощи резиновой груши. Ни при каких обстоятельствах нельзя касаться пальцами заштрихованной поверхности дифракционной решетки. Перемещать дифракционную решетку следует только за ребра. После работы на дифракционном спектрографе решетка должна находиться в закрытом непроницаемом футляре.

Спектрофотометры, микрофотометры, измерительные микроскопы и другие оптические приборы после работы должны быть закрыты чехлами.

### 3. ТАБЛИЦЫ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ (ПО ЭЛЕМЕНТАМ)<sup>1</sup>

Обозначения в таблицах:  $\lambda$  — длина волны,  $A$ ;  $B$  — яркость линии;  $A$  — дуга;  $S$  — искра;  $(E)$  — разрядная трубка;  $R$  — самообращенная линия;  $k$  — кант полосы.

1):  $U1$  — наиболее чувствительная линия нейтральных атомов данного элемента;  $U2$  — следующая за ней чувствительная линия и т. д.;  $V1$  — наиболее чувствительная линия ионизованных атомов данного элемента;  $V2$  — следующая за ней по чувствительности линия и т. д.

Если  $U1$  или  $V1$  не приводятся, это означает, что наиболее чувствительная линия данного элемента лежит за пределами области 10000—2000 Å.

Для оценки яркости выбрана пропорциональная шкала, в которой наиболее интенсивная линия данного элемента имеет 1000 условных единиц яркости. Отдельные особенно яркие линии — до 9000 единиц. Эти оценки яркости могут служить только для сравнения линий одного и того же элемента.

<sup>1</sup> См. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, В. А. Славный, Е. Я. Шрейдер. Таблицы спектральных линий, изд. 3. М., «Наука», 1969.

$\lambda$	$B$		1)	$\lambda$	$B$		1)
	$A$	$S$ ( $E$ )			$A$	$S$ ( $E$ )	
89Ac				79Au			
4183,1	500	20	—	2802,1	—	200	—
4180,0	1000	50	—	2676,0	250R	100	U2
4088,4	2000	3000	—	2428,0	400R	100	U1
2626,4	20	5000	—	5B			
47Ag				3451,4	—	100	V2
5465,5	1000R	500R	U4	2497,7	500	400	U1
5209,1	1500R	1000R	U3	2496,8	300	300	U2
3382,9	1000R	700R	U2	56Ba			
3280,7	2000R	1000R	U1	5777,6	500R	100R	U2
2437,8	60	500	V2	5535,5	1000R	200R	U1
2246,4	25	300	V3	5519,0	200	60	U3
13Al				5424,6	100R	30R	U4
6243,4	—	800	V3	4934,1	400	400	V2
6231,8	—	35	—	4554,0	1000R	200	V1
3961,5	3000	2000	U1	4130,7	50R	60	V3
3944,0	2000	1000	U2	3891,8	18	25	V4
3092,7	1000	1000	U3	3071,6	100R	50R	U5
3082,2	800R	800R	U4	2335,3	60R	100R	—
2816,2	10	100	V2	2304,2	60R	80R	—
2669,2	3	100	V1	4Be			
2631,6	—	60	—	3321,3	1000R	30	U2
95Am				3321,1	100	15	U3
2969,3	—	1000	—	3321,0	50	—	U4
2832,3	—	5000	—	3131,1	200	150	V2
18Ar				3130,4	200	200	V1
8115,3	—	(5000)	U2	2650,7	25	—	U5
7503,9	—	(700)	U4	2348,6	2000R	50	U1
7067,2	—	(400)	V3	83Bi			
6965,4	—	(400)	V3	4722,6	1000	100	—
33As				3067,7	3000R	2000	U1
2898,7	25R	40	—	2989,0	250	100	—
2860,4	50R	50	—	2938,3	300	300	—
2780,2	75R	75	U5	2898,0	500R	500R	U2
2456,5	100R	8	U4	2809,6	200	100	—
2370,8	50R	3	—	2780,5	200	100	—
2369,7	40R	20	—	2276,6	100R	40	—
2349,8	250R	18	U3	2061,7	300R	100	—
2288,1	250R	5	U3	97Bk			
85At				3711,2	—	1000	—
2244,0	—	—	—	3681,2	—	3000	—
2162,2	—	—	—				

$\lambda$	B		1)	$\lambda$	B		1)
	A	S (E)			A	S (E)	
35Br				98Cf			
4816,7	—	(300)	V3	3893,1	—	700	—
4785,5	—	(400)	V2	3789,1	—	1000	—
4704,9	—	(250)	V1	3785,6	—	700	—
6C				17Cl			
4267,3	—	500	V2	4819,5	—	(200)	V4
4267,0	—	350	V3	4810,1	—	(200)	V3
2837,6	—	40	V5	4794,5	—	(250)	V2
2836,7	—	200	V4	96Cm			
2478,6	400	(400)	U2	4207,7	1000	—	—
2296,9	—	200	—	3019,6	500	—	—
20Ca				27Co			
4454,8	200	5	U2	4121,3	1000R	25	—
4435,0	150	25	U3	4118,8	1000R	—	—
4425,4	100	20	U4	3995,3	1000R	20	—
4226,7	500R	50	U1	3529,8	1000R	30	U3
3968,5	500R	500R	V2	3502,3	2000R	20	—
3933,7	600R	600R	V1	3465,8	2000R	25	U2
3179,3	100	400	V3	3453,5	3000R	200	U1
3158,9	100	300	V4	3412,3	1000R	100	—
48Cd				3405,1	2000R	150	—
6438,5	2000	1000	—	2519,8	40	200	—
4799,9	300	300	—	2388,9	10	35	—
3610,5	1000	500	—	2378,6	25	50	—
3466,2	1000	500	—	2363,8	25	50	—
3403,6	800	500	—	2307,9	25	50	—
3261,1	300	300	—	2286,2	40	300	V1
2748,6	5	200	—	24Cr			
2572,9	3	150	—	5208,4	500R	100	U4
2312,8	1	200	—	5206,0	500R	200	U5
2288,0	1500R	300R	U1	5204,5	400R	100	U6
2265,0	25	300	V2	4289,7	3000R	800R	U3
2144,4	50	200R	V1	4274,8	4000R	800R	U2
58Ce				4254,3	5000R	1000R	U1
4186,6	80	25	—	3605,3	500R	400R	—
4165,6	40	6	—	3593,5	500R	400R	—
4137,6	25	12	—	3578,7	500R	400R	—
4133,8	35	8	—	2860,9	60	100	V5
4040,8	70	5	—	2855,7	60	200	V4
4012,4	60	20	—	2849,8	80	150R	V3
3801,5	25	3	—	2843,2	125	400R	V2
3560,8	300	2	—	2835,6	100	400R	V1

Продолжение

$\lambda$	B		1)	$\lambda$	B		1)
	A	S (E)			A	S (E)	
55Cs				4271,8	1000	700	—
8943,5	2000R	—	U2	4063,6	400	300	—
8521,1	5000R	—	U1	4045,8	400	300	—
4593,2	1000R	50R	U4	3748,3	500	200	U4
4555,3	2000R	100	U3	3745,9	150	100	U5
				3745,6	500	500	U3
				3737,1	1000R	600	U2
				3734,9	1000R	600	—
				3719,9	1000R	700	U1
5218,2	700	—	U3	3581,2	1000R	600R	—
5153,2	600	—	U4	3020,6	1000R	600R	—
5105,5	500	—	U5	2755,7	300	100	—
3274,0	3000R	1500R	U2	2749,3	30	30	—
3247,5	5000R	2000R	U1	2599,4	1000	1000	—
2247,0	30	500	V3	2483,3	500R	50	—
2192,3	25	500	V2	2413,3	60	100	V5
2136,0	25	500	V1	2410,5	50	70	V4
				2404,9	50	100	V3
				2395,6	50	100	V2
				2382,1	40R	100R	V1
66Dy				31Ga			
4211,8	200	—	—	4172,1	2000R	1000R	U1
4168,0	50	—	—	4033,0	1000R	500R	U2
4078,0	150R	100	—	2943,6	10	20R	U3
4046,0	150	12	—	2874,2	10	15R	U4
4000,5	400	300	—				
68Er				64Gd			
3906,3	25	12	—	3768,4	20	20	—
3692,6	20	12	—	3646,2	200	150	—
3499,1	18	15	—				
99Es				32Ge			
3602,4	—	1000	—	4226,6	200	50	—
3547,7	—	300	—	3269,5	300	300	U3
				3039,1	1000	1000	U2
63Eu				2754,6	30	20	—
4205,1	200	50	—	2709,6	30	20	—
4129,7	100	50R	—	2651,6	30	20	—
				2651,2	40	20	—
9F				2592,5	20	15	—
6902,5	—	(500)	U3				
6856,0	—	(1000)	U2	1H			
5291,0	200 κ CaF		—	6562,8	—	(3000)	U2
				4861,3	—	(500)	U3
26Fe				2He			
4404,8	1000	700	—	5875,6	—	(1000)	U3
4383,5	1000	800	—	4685,8	—	(300)	—
4325,8	1000	700	—	3888,6	—	(1000)	U2
4307,9	1000R	800R	—				

$\lambda$	B		1)	$\lambda$	B		1)
	A	S (E)			A	S (E)	
72Hf				53I			
4093,2	25	20	—	5464,6	—	(900)	—
3134,7	80	125	—	5161,2	—	(300)	—
3072,9	80	18	—	2062,4	—	(900)	—
2940,8	60	12	—	19K			
2916,5	50	15	—	7699,0	5000R	200	U2
2904,4	30	6	—	7664,9	9000R	400	U1
2898,3	50	12	—	4047,2	400	200	U4
2820,2	40	100	—	4044,1	800	400	U3
2773,4	25	60	—	36Kr			
2641,4	40	125	—	5870,9	—	(3000)	U2
2516,9	35	100	—	5570,3	—	(2000)	U3
2513,0	25	70	—	57La			
80Hg				6249,9	300	—	U1
5460,7	—	(2000)	—	5930,7	100	—	U2
4358,3	3000	500	—	5455,1	200	1	U3
4046,6	200	300	—	4123,2	500	500	V4
3663,3	500	400	U5	4077,4	600	400	V3
3654,8	—	(200)	U4	3949,1	1000	800	V2
3650,1	200	500	U3	3Li			
2536,5	2000R	1000R	U2	6707,8	3000R	200	U1
67Ho				6103,6	2000R	300	U3
3891,0	200	40	—	4602,9	800	—	U4
3748,2	60	40	—	3232,7	1000R	500	U2
49In				71Lu			
4511,3	5000R	4000R	U1	4518,6	300	40	—
4101,8	2000R	1000R	U2	3554,4	50	100	—
3258,6	500R	300R	U5	3472,5	50	150	—
3256,1	1500R	600R	U3	3397,0	50	20R	—
3039,4	1000R	500R	U4	2911,4	100	300	—
77Ir				2894,8	60	200	—
3513,6	100	100	U2	12Mg			
3437,0	20	15	—	5183,6	500	300	—
3220,8	100	30	U1	5172,7	200	100	—
3133,3	40	2	—	5167,3	100	50	—
2924,8	25	15	—	3838,3	300	200	U2
2849,7	40	20	—	3832,3	250	200	U3
2824,4	20	15	—	3829,3	100	150	U4
2694,2	150	50	—	2852,1	300R	100R	U1
2664,8	200	50	—	2802,7	150	300	V2
2639,7	100	15	—	2795,5	150	300	V1
2544,0	200	100	—				

Продолжение

$\lambda$	B		1)	$\lambda$	B		1)
	A	S (E)			A	S (E)	
25Mn				60Nd			
4034,5	250R	20	U3	4303,6	100	40	—
4033,1	400R	20	U2	4177,3	15	25	—
4030,8	500R	20	U1	3951,2	40	30	—
2801,1	600R	60	—	10Ne			
2798,3	800R	80	—	6402,2	—	(2000)	—
2794,8	1000R	5	—	5852,5	—	(2000)	—
2605,7	100R	500R	V3	5400,6	—	(2000)	—
2593,7	200R	1000R	V2	28Ni			
2576,1	300R	2000R	V1	3619,4	2000R	150	—
42Mo				3524,5	1000R	100	—
3903,0	1000R	500R	U3	3515,0	1000R	50	—
3864,1	1000R	500R	U2	3493,0	1000R	100	U2
3798,2	1000R	1000R	U1	3461,6	800R	50	—
2909,1	25	40	V5	3414,8	1000R	50	U1
2891,0	30	50	V4	3050,8	1000R	—	—
2871,5	100	100	V3	3002,5	1000R	100	—
2848,2	125	200	V2	2287,1	100	500	V1
2816,2	200	300	V1	2270,2	100	400	V2
7N				2264,5	150	400	V3
5679,6	—	(500)	V2	2253,9	100	300	V4
5676,0	—	(100)	V4	93Np			
5666,6	—	(300)	V3	4290,9	—	50	—
4110,0	—	(1000)	U2	3829,2	—	10	—
4103,4	—	(70)	—	8O			
4099,9	—	(150)	U3	7775,4	—	(100)	U4
4097,3	—	100	—	7774,2	—	(300)	U3
11Na				7771,9	—	(1000)	U2
5895,9	5000R	500R	U2	76Os			
5890,0	9000R	1000R	U1	4420,5	400R	100	—
5688,2	300	—	—	4260,8	200	200	—
5682,6	80	—	—	3301,6	500R	50	—
3303,0	300R	150R	U4	3267,9	400R	30	—
3302,4	600R	300R	U3	3262,3	500R	50	—
41Nb				3058,7	500R	500	—
4137,1	100	60	U5	2909,1	500R	400	U1
4123,8	200	125	U4	15P			
4100,9	300	200	U3	2554,9	—	500	—
4079,7	500	200	U2	2553,3	80	(600)	U3
4058,9	1000	400	U1	2535,6	—	(700)	U2
3580,3	100	300	—	2534,0	—	(500)	—
3225,5	150	800	—				
3195,0	30	300	—				
3163,4	15	8	—				
3130,8	100	100	—				
3094,2	100	1000	V1				



λ	B		1)	λ	B		1)
	A	S (E)			A	S (E)	
91Pa				78Pt			
3957,8	—	100	—	3064,7	2000R	300R	U1
3054,6	—	100	—	2998,0	1000R	200R	—
3053,5	—	100	—	2929,8	800R	200	—
82Pb				2830,3	1000R	600R	—
5608,8	—	(40)	V2	2734,0	1000	200	—
4057,8	2000R	300R	U1	2702,4	1000	300	—
3683,5	300	50	U2	2659,4	2000R	500R	U2
3639,6	300	50	—	94Pu			
2833,1	500R	80R	—	3989,7	—	100	—
2802,0	250R	100	—	3907,2	—	100	—
2614,2	200R	80	—	88Ra			
2203,5	50	5000R	V1	4825,9	—	(800)	U1
2170,0	1000R	1000R	—	4682,3	—	(800)	V2
46Pd				3814,4	—	(2000)	V1
3634,7	2000R	1000R	U3	37Rb			
3609,5	1000R	700R	—	7947,6	5000R	—	U2
3516,9	1000R	500R	—	7800,2	9000R	—	U1
3421,2	2000R	1000R	U2	4215,6	1000R	300	U4
3404,6	2000R	1000R	U1	4201,8	2000R	500	U3
3242,7	2000	600R	—	75Re			
2854,6	4	500	—	4889,1	2000	—	U2
2658,7	20	300	—	3464,7	7000R	5000	—
2505,7	3	30	—	3460,5	1000R	—	U1
2498,8	4	150	—	3451,9	4000R	3000	—
2488,9	10	30	—	3424,6	300	—	—
61Pm				45Rh			
3999,0	—	1000	—	4374,8	1000	500	—
3957,7	—	1000	—	3692,4	500	150	—
3919,1	—	1000	—	3658,0	500	200	—
3910,3	—	1000	—	3528,0	1000	150	—
3892,2	—	1000	—	3502,5	1000	150	—
84Po				3434,9	1000	200R	U1
3861,9	500	—	—	3396,8	1000	500	—
3003,2	2500	—	—	3323,1	1000	200	—
2663,3	700	—	—	86Rn			
2558,0	1500	—	—	7450,0	—	(600)	U1
2450,1	1500	—	—	7055,4	—	(400)	U1
59Pr							
4225,3	50	40	—				
4189,5	100	50	—				
4179,4	200	40	—				
4062,8	150	50	—				

Продолжение

λ	B		1)	λ	B		1)
	A	S (E)			A	S (E)	
44Ru				34Se			
3799,4	3000R	150	—	4742,2	—	(500)	U6
3798,9	3000R	150	—	4739,0	—	(800)	U5
3728,0	9000R	300	—	4730,8	—	(1000)	U4
3596,2	2000R	200	U3	2062,8	—	(800)	U3
3498,9	6000R	600	U1	2039,8	—	(1000)	U2
3436,7	3000R	150	U2	14Si			
2976,6	50	200	—	3905,5	20	15	—
2965,6	75	200	—	2881,6	500	400	U1
2945,7	100	500	—	2528,5	400	500	U2
2712,4	100	300	—	2524,1	400	400	—
2692,1	250	400	—	2516,1	500	500	U3
2678,8	300	800	—	2514,3	300	200	—
16S				2506,9	300	200	U4
9237,5	—	(200)	U6	62Sm			
9228,1	—	(200)	U5	4434,3	200	200	V2
9212,9	—	(200)	U4	4424,4	300	300	V1
4815,5	—	(800)	—	4390,9	150	150	—
4696,2	—	(15)	U9	50Sn			
4695,4	—	(30)	U8	4524,7	500	50	—
4694,1	—	(50)	U7	3262,3	400	300	U3
4162,7	—	(600)	—	3175,0	500	400R	—
51Sb				3034,1	200	150	—
3267,5	150	150	—	3009,1	300	200	—
3232,5	150	250	—	2863,3	300R	300R	U2
2877,9	250	150	—	2840,0	300R	300R	U1
2598,1	200	100	—	38Sr			
2528,5	300R	200	—	4962,3	40	—	U4
2311,5	150R	50	—	4872,5	25	—	U3
2175,8	300	40	U2	4832,1	200	8	U2
2068,3	300R	3	U1	4607,3	1000R	50R	U1
21Sc				4305,4	40	—	—
4314,1	50	150	—	4215,5	300R	400	V2
4246,8	80	500	—	4077,7	400R	500	V1
4023,7	100	25	U3	3474,9	80	50	—
4020,4	50	20	U4	3464,5	200	200	—
3911,8	150	30	U1	3380,7	150	200	—
3907,5	125	25	U2	73Ta			
3642,8	60	50	V3	3406,7	70	18	—
3630,7	50	70	V2	3318,8	125	35	—
3613,8	40	70	V1	3311,2	300	70	U1
3572,5	30	50	—				

[illegible]

# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

периоды	г р у п п ы				
	а I б	а II б	а III б	а IV б	а V б
1	Н				
2	3 Li 6,941 Литий	4 Be 9,01218 Бериллий	5 B 10,81 Бор	6 C 12,011 Углерод	7 N 14,0067 Азот
3	11 Na 22,98977 Натрий	12 Mg 24,305 Магний	13 Al 26,98154 Алюминий	14 Si 28,086 Кремний	15 P 30,97376 Фосфор
4	19 K 39,098 Калий	20 Ca 40,08 Кальций	21 Sc 44,9559 Скандий	22 Ti 47,90 Титан	23 V 50,9414 Ванадий
	29 Cu 63,546 Медь	30 Zn 65,38 Цинк	31 Ga 69,72 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,9216 Мышьяк
5	37 Rb 85,4678 Рубидий	38 Sr 87,62 Стронций	39 Y 88,9059 Иттрий	40 Zr 91,22 Цирконий	41 Nb 92,9064 Ниобий
	47 Ag 107,868 Серебро	48 Cd 112,40 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,69 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма
6	55 Cs 132,9054 Цезий	56 Ba 137,34 Барий	57 La* 138,9055 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,9479 Тантал
	79 Au 196,9665 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,37 Таллий	82 Pb 207,2 Свинец	83 Bi 208,9804 Висмут
7	87 Fr [223] Франций	88 Ra 226,0254 Радий	89 Ac** [227] Актиний	104 Ku [261] Курчатовий	105 (Ns) (Нильсборий)

## \* Л А Н Т А Н О И Д ы

58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,9077 Праеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [145] Прометий	62 Sm 150,4 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний
--------------------------	-------------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------

## \*\* А К Т И Н О И Д ы

90 Th 232,0381 Торий	91 Pa 231,0359 Протактиний	92 U 238,029 Уран	93 Np 237,0482 Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий
----------------------------	----------------------------------	-------------------------	-------------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------

# Э Л Е М Е Н Т О В Д. И. М Е Н Д Е Л Е Е В А

периоды	г р у п п ы				
	а VI б	а VII б	а VIII б		
1		1 Н 1,0079 Водород	2 He 4,00260 Гелий		1
2		8 O 15,9994 Кислород	9 F 18,99840 Фтор	10 Ne 20,179 Неон	2
3		16 S 32,06 Сера	17 Cl 35,453 Хлор	18 Ar 39,948 Аргон	3
4	24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,9380 Марганец	26 Fe 55,847 Железо	27 Co 58,9332 Кобальт	28 Ni 58,70 Никель
	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,904 Бром	36 Kr 83,80 Криптон		4
5	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc 98,9062 Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,9055 Родий	46 Pd 106,4 Палладий
	52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,9045 Йод	54 Xe 131,30 Ксенон		5
6	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,207 Рений	76 Os 190,2 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,09 Платина
	84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат	86 Rn [222] Радон		6

В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов. Названия и символы элементов, приведенные в круглых скобках, не являются общепринятыми. Точность последней значащей цифры  $\pm 1$  или  $\pm 3$ , если она выделена мелким шрифтом.

65 Tb 158,9254 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,9304 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,9342 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,97 Лютеций
-----------------------------	------------------------------	------------------------------	--------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------

97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [254] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделевий	102 (No) [255] (Нобелий)	103 (Lr) [256] (Лоуренсий)
---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	--------------------------------	----------------------------------

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	5
Краткие теоретические сведения	5
Интенсивность спектральных линий	5
«Последние» линии в эмиссионном спектре	8
Аналитические пары линий	8
Качественный спектральный анализ	9
Полуколичественный спектральный анализ	9
Количественный эмиссионный спектральный анализ	10
Визуальные методы	11
Фотоэлектрические методы	12
Фотографические методы	13
Метод трех эталонов	14
Метод фотометрического интерполирования	17
Повышение чувствительности спектрального анализа	19
Эталоны для количественного спектрального анализа	21
Источники возбуждения спектра	21
Пламя	22
Электрическая дуга постоянного тока	22
Дуга переменного тока	24
Высоковольтная конденсированная искра	26
Электроды для спектрального анализа	28
Аппаратура	29
Прибор для фотографирования спектров	29
Оптическая схема и принцип действия приборов ИСП-30, ИСП-28	30
Диафрагма типа Гартмана	32
Ступенчатый ослабитель	33
Микрофотометр МФ-2	35
Отсчетные шкалы микрофотометра	37
Техника фотометрирования	38
Спектропроектор ПС-18	40
Измерительный микроскоп МИР-12	42
Практические работы	44
Работа 1. Фотографирование и изучение дугового и искрового спектров железа	44
Работа 2. Измерение длин волн спектральных линий	50
Работа 3. Построение дисперсионной кривой для кварцевого спектрографа ИСП-30, ИСП-28	52
Работа 4. Построение характеристической кривой фотопластинки	54

Работа 5. Качественный анализ вещества	57
Работа 6. Определение примесей в свинце и его сплавах по методу гомологических пар	63
Работа 7. Определение примеси магния в нитрате стронция	65
Работа 8. Определение легирующих элементов в стали методом трех эталонов по V или IX комплекту СО	66
Работа 9. Определение алюминия, молибдена и других элементов в стали марки 38 ХМЮА по X комплекту СО	68
Работа 10. Определение марганца, кремния, хрома и никеля в хромомарганцовистой стали по 21-а комплекту СО	69
Работа 11. Определение ванадия, вольфрама, молибдена, никеля и других элементов в конструкционных сталях по комплектам эталонов 28, 28-а или 29	70
Работа 12. Определение марганца, кремния, цинка, железа, никеля и олова в бронзе кремнемарганцовой марки Бр.КМЦ 3-1	71
Работа 13. Спектральный анализ алюминиевого сплава	72
Работа 14. Анализ сплавов методом фотометрического интерполирования	73
Работа 15. Анализ двуокиси кремния	75
Работа 16. Анализ раствора алюминиевого сплава типа дюралюмин	76
Упражнения	79
ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ	81
Краткие теоретические сведения	81
Процессы, протекающие в пламени	83
Помехи, влияющие на результаты анализа	84
Методы определения концентрации вещества	84
Метод градуировочного графика	84
Метод сравнения и метод ограничивающих растворов	85
Метод добавок	86
Практическая часть	87
Аппаратура и техника работы	87
Подготовка пламенного фотометра к работе	88
Работа 1. Пламенно-фотометрическое определение калия и натрия в присутствии марганца	89
Работа 2. Изучение влияния кальция на определение натрия при использовании пламенного фотометра ФПЛ-1	90
Работа 3. Пламенно-фотометрическое определение натрия и калия в почве	92
Работа 4. Определение натрия и калия в стеклах	93
Упражнения	94
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	96
Краткие теоретические сведения	96
Аналитические линии	97
Получение поглощающего слоя атомов	98
Факторы, влияющие на результаты атомно-абсорбционного анализа	99
Методы определения концентрации вещества в растворе	100
Метод градуировочного графика	100
Метод стандартных добавок	100
Метод сравнения	101
Практическая часть	101
Аппаратура и техника работы	102
Подготовка атомно-абсорбционного прибора к работе	103
Работа 1. Атомно-абсорбционное определение железа, марганца, никеля и свинца в сплавах на основе меди (латунь, бронза) методом интерполяции	104

Работа 2. Определение примесей свинца, меди и цинка в со- лях кадмия реактивной чистоты	106
Работа 3. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение микроэлементов в морской воде. (Определение Fe, Co, Ni, Zn, Cu и Pb.)	107
Работа 4. Изучение влияния фосфата на определение кальция	108
Упражнения	110
Обработка результатов анализа методом математической статистики	111
Литература	114
Таблицы спектральных линий и атласы	115
Приложения	116
1. Меры предосторожности и техника безопасности при работе в лаборатории спектрального анализа	116
2. Уход за оборудованием лаборатории спектрального анализа	120
3. Таблицы чувствительных спектральных линий (по элементам)	122

Николай Иванович Тарасевич  
РУКОВОДСТВО К ПРАКТИКУМУ  
ПО СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ

Зав. редакцией  
Н. М. Глазкова  
Редактор Л. Н. Лукиных  
Художественный редактор  
М. Ф. Евстафьева  
Обложка художника  
В. С. Казакевича  
Технический редактор  
Е. Д. Захарова  
Корректоры Н. В. Тютиня,  
М. Б. Валетова, Т. С. Милякова

Тематический план 1977 г. № 74

ИБ № 243

Сдано в набор 11/1 1977 г. Подписано к печати 6/IV  
1977 г. Л-86 309 Формат 60×90/16 Бумага тип. № 1  
Усл. печ. л. 8,5 Уч.-изд. л. 8,22 Изд. № 3018  
Заказ 25 Тираж 6320 экз. Цена 29 коп.

Издательство Московского университета.  
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.  
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

# Замеченные опечатки

Стро- нища	Строка	Напечатано	Следует читать
15	7 сверху	$\lg R = \frac{\Delta S}{\gamma} b \lg C + \lg a'$	$\lg R = \frac{\Delta S}{\gamma} = b \lg C + \lg a'$
85	3 снизу	$C_x = C_{\text{ст}} + \frac{(C_{\text{ст}}'' - C_{\text{ст}}') (a_x - a_{\text{ст}}')}{a_{\text{ст}}'' - a_{\text{ст}}'}$	$C_x = C_{\text{ст}}' + \frac{(C_{\text{ст}}'' - C_{\text{ст}}') (a_x - a_{\text{ст}}')}{a_{\text{ст}}'' - a_{\text{ст}}'}$
88	Подпись к рис. 20	6 — умножитель	6 — усилитель
96	12 снизу	$N_i = N_0 (g_i/g_0) \exp(-E_i/kT)$	$N_i = N_0 (g_i/g_0) \exp(-(E_i/kT))$
112	Формула (2)	$v = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i \bar{x})^2}{n-1}$	$v = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$
112	Формула (3)	$s = \sqrt{v} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i \bar{x})^2}{n-1}}$	$s = \sqrt{v} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

Зак. 25