

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания
к лабораторным работам по спецкурсу
«Оптические методы анализа»
для студентов 4 курса
дневной формы обучения

Направление 510500 «Химия»
Специальность 011000 «Химия»



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2005

Составитель Е. С. Буянова

От составителей

При изучении специального курса «Оптические методы анализа» студенты осваивают наиболее распространенные методы качественного и количественного эмиссионного спектрального анализа, спектрофотометрического анализа. В настоящих методических указаниях описаны лабораторные работы, выполнение которых позволяет студентам получить определенные навыки в проведении точного аналитического эксперимента и обработке экспериментальных данных. В руководстве описана необходимая аппаратура, используемая при различных измерениях, правила ее эксплуатации и порядок измерений. Описанию лабораторных методик предшествует краткое изложение теоретических основ метода, облегчающее выполнение конкретных аналитических задач. Методические указания разделены на две части: спектральный анализ и спектрофотометрический анализ.

Выполняя практические работы, студент должен соблюдать следующие правила:

1. Ознакомиться с инструкцией по технике безопасности при работе в лаборатории.
2. Ознакомиться с описанием конкретной работы, уяснить цель работы и методику ее выполнения.
3. Ознакомиться с описанием прибора, на котором выполняется работа, и методикой измерений на нем.
4. Приготовить в строгом соответствии с методикой необходимые приборы, материалы, реактивы и посуду.
5. Получить у преподавателя или дежурного лаборанта разрешение на включение прибора.
6. Получить у преподавателя или дежурного лаборанта контрольную задачу и необходимые материалы.
7. По окончании работы выключить прибор, привести в порядок и сдать рабочее место лаборанту.
8. Оформить и сдать преподавателю отчет о проделанной работе.

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

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

Спектры излучения атомов наблюдают на специальных оптических приборах, помещая исследуемые пробы в такие источники энергии, как газовое пламя, электрическая дуга постоянного или переменного тока, высоковольтная искра и т. п. При этом происходит испарение и диссоциация исследуемых веществ на атомы и ионы, которые возбуждаются и дают спектры испускания (эмиссионный спектр). Испускание света атомами происходит за счет изменения их энергии. В невозбужденном, т. е. нормальном состоянии атомы обладают минимальной энергией E_0 . При подведении энергии, например, при столкновении с быстролетающими электронами, энергия которых достаточна для возбуждения, атомы возбуждаются, т. е. переходят на более высокий энергетический уровень.

Через очень короткое время ($\sim 10^{-8}$ с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия ΔE излучается в виде светового кванта:

$$\Delta E = h \cdot \nu, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка.

Частота излучения (ν , с^{-1}) будет определяться соотношением

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{A^*} - E_A}{h} = \frac{E_{A^*}}{h} - \frac{E_A}{h}, \quad (2)$$

где E_{A^*} и E_A – энергия атома в возбужденном и нормальном состояниях. Или, характеризуя излучение волновым числом (ν^* , см^{-1}):

$$\nu^* = \frac{E_{A^*} - E_A}{c \cdot h} = \frac{E_{A^*}}{c \cdot h} - \frac{E_A}{c \cdot h}, \quad (3)$$

где c – скорость света. Совокупность излучаемых частот связана с энергетическими состояниями атома.

Свет, излучаемый атомами, при помощи спектрального прибора разлагается в эмиссионный спектр, состоящий из набора отдельных спектральных линий (линейчатый спектр). 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).

Основные узлы спектральных приборов. Каждый спектральный прибор имеет следующие основные узлы: источник возбуждения, диспергирующий элемент, регистрирующее устройство. Кроме этого, в любом спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей и т. д.

Источники возбуждения. Источники возбуждения переводят пробу из конденсированной фазы в парообразную и возбуждают вещество в парообразной фазе. В большинстве источников возбуждения эти функции совмещаются. При спектральном анализе газов необходимость в первой операции отпадает. Возбуждение атомов происходит главным образом при столкновении с быстролетающими частицами, чаще всего электронами.

Источник возбуждения должен обеспечивать необходимую яркость спектра и быть достаточно стабильным. Наибольшее применение в качестве источников возбуждения получили пламя, электрическая дуга и искра.

Пламя дает достаточно яркий и стабильный спектр. Возбуждение спектров в пламени носит в основном термический характер. В пламени обычной газовой горелки температура составляет 1200 К. Смесь ацетилена с воздухом дает 2500 К, ацетилена с кислородом – около 3300 К. С помощью пламенных источников определяют 20–25 элементов (Mg, Cu, Mn, Tl, щелочные, щелочноземельные металлы и т. д.). Некоторая ограниченность пламени как источника возбуждения нередко становится его достоинством, так как в пламени не возбуждаются так называемые трудновозбудимые элементы и общая картина спектра проще, чем при возбуждении в дуге или искре.

Электрическая дуга постоянного тока – это разряд при сравнительно большой силе тока (5–7 А) и небольшом напряжении (50–80 В). Разряд пропускают между электродами из анализируемого образца или между образцом и электродом, не содержащим определяемых элементов. Температура дуги составляет 5000–7000 К, что обеспечивает возбуждение большинства элементов. Широко применяется также дуга переменного тока, основные характеристики которой подобны. Сравнительно малая воспроизводимость условий возбуждения в дуге ограничивает применение дуговых спектров в основном качественным или полуколичественным анализом. Существенным недостатком дуги является также значительное разрушение анализируемого образца.

В плазме искрового разряда развивается температура 7000–10 000 К и происходит возбуждение практически всех элементов. В случае необходимости температура искры может быть повышена до 12 000 К и выше. Основные достоинства искры составляют высокая стабильность условий разряда и, следовательно, стабильность условий возбуждения, столь необходимая в количественном анализе. Работа с искрой практически не вызывает разрушения образца, что выгодно отличает искру от дуги.

Диспергирующий элемент. Диспергирующий элемент разлагает излучение в спектр. Это наиболее важная часть спектрального прибора, в значительной степени определяющая его аналитические возможности. В качестве диспергирующего элемента используются призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства. Наибольшее распространение получили призмные и дифракционные спектральные приборы.

Призмы изготавливают из стекла или кварца, так как эти материалы достаточно прозрачны в широкой области длин волн. Стелянные призмы дешевле кварцевых и имеют более высокую угловую дисперсию, поэтому для работы в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра обычно применяют стеклянные призмы. Для исследования ультрафиолетовой области спектра применяется кварц.

Дифракционные решетки в качестве диспергирующего элемента имеют существенные достоинства. Дисперсия света в дифракционной решетке не зависит от длины волны. Разрешающая спо-

собность решетки в длинноволновой области значительно выше, чем у призмы. Спектральный интервал, доступный для исследования, достаточно широк (от 200 до 1000 нм).

Регистрирующие устройства (приемники света). В качестве приемников света используют глаз, фотопластинки и фотоэлементы.

Человеческий глаз. Возможности глаза как измерительного прибора весьма ограничены, так как глаз чувствителен к свету в области спектра примерно от 400 до 700 нм. Разность или отношение световых потоков глаз оценивает очень приблизительно. С достаточной точностью он устанавливает лишь равенство интенсивностей световых потоков одного цвета. На этом свойстве глаза основаны все приемы визуальной фотометрии.

Фотопластинка. Действие света на фотопластинку характеризуется экспозицией, или количеством освещения, H , которое приблизительно определяется формулой

$$H = E \cdot t^p, \quad (4)$$

где E – освещенность; t – время освещения; p – постоянная Шварцшильда, принимающая значения от 0,7 до 0,95. Под действием света на фотопластинке образуется скрытое изображение, которое проявляют, а затем закрепляют (фиксируют).

Мерой фотографического воздействия света на фотоэмульсию служит величина почернения, которая определяется следующим образом. Пусть на проявленную и закрепленную пластинку падает свет интенсивностью I_0 . Если I и I_0 – интенсивность света, прошедшего соответственно через затемненный, засвеченный участок фотопластинки и через незасвеченный, то почернение S равно:

$$S = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (5)$$

Зависимость почернения от количества освещения изображается характеристической кривой фотопластинки (рис. 1).

Участок AB называется областью недодержек, участок CD – областью передержек. На участке BC , называемом областью нормальных почернений, величина почернения линейно зависит от логарифма экспозиции.

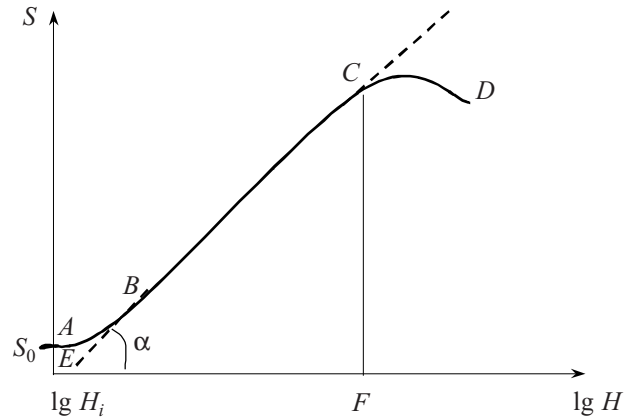


Рис. 1. Характеристическая кривая фотоэмульсии

Из геометрических соображений можно записать:

$$\lg \alpha = \frac{CF}{EF} = \frac{S}{\lg H - \lg H_i} = \gamma, \quad (6)$$

где γ – коэффициент контрастности; H_i – инерция фотоэмульсии. В эмиссионной спектроскопии используют контрастные фотопластинки, так как чем выше коэффициент контрастности γ , тем большее почернение будет вызывать одно и то же количество освещения.

Для прямолинейного участка характеристической кривой в соответствии с уравнением (6) получаем:

$$S = \gamma \cdot \lg H - \gamma \cdot \lg H_i. \quad (7)$$

Так как γ и H_i для данной пластинки постоянны, то

$$S = \gamma \cdot \lg H - i, \quad (8)$$

где $i = \gamma \cdot \lg H_i$.

Подстановка в (8) значения H из (4) дает

$$S = \gamma \cdot \lg E \cdot t^p - i. \quad (9)$$

Это основное уравнение фотопластинки.

Обычные фотопластинки типа СП-1 и СП-2 используют в спектральном диапазоне от 230 до 500 нм. В других спектральных об-

ластях применяются так называемые сенсibiliзирoванные пластинки.

К основным достоинствам фотопластинок как приемников излучения относят их достаточно широкий спектральный интервал, документальность анализа и возможность проверить содержание различных элементов в пробе даже спустя длительное время после снятия спектров, включая те элементы, которые ранее не определялись.

Одним из основных недостатков фотопластинок является неравномерность их эмульсии, представляющая дополнительный источник погрешности анализа.

Конструкция существующих спектральных приборов может быть весьма разнообразной. Существующие приборы различаются по типу диспергирующего элемента, способу регистрации спектра и пр.

Наиболее распространенным в настоящее время является кварцевый спектрограф ИСП-30 и его предшественник ИСП-28. Из приборов с дифракционными решетками наиболее распространены спектрографы типа ДФС-8 и ДФС-13.

Качественный спектральный анализ. Основой качественного спектрального анализа является свойство атомов каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Однако общее число линий в спектре многих элементов очень велико и достигает нескольких сотен и тысяч (например, у урана известно свыше 5000 линий). Нет необходимости определять длины волн всех спектральных линий в спектре пробы. Для целей качественного анализа необходимо установить наличие или отсутствие в спектре так называемых аналитических или последних линий.

При уменьшении содержания элемента в пробе интенсивность линий этого элемента в спектре пробы будет уменьшаться, некоторые линии исчезнут и число линий уменьшится. При какой-то очень малой концентрации останется всего несколько линий, которые исчезают последними. Это и есть последние линии, по которым обычно проводится качественный анализ. Последние линии хорошо изучены, их длины волн и интенсивности можно найти

в специальных таблицах и атласах спектральных линий. В таблицах их часто отмечают индексами U_1 , U_2 и т. д. или V_1 , V_2 и т. д. Индекс U_1 показывает, что при возбуждении спектра в дуге эта линия исчезает последней, линия с индексом U_2 исчезает предпоследней и т. д. Индексы V_1 , V_2 относятся к этой же последовательности исчезновения линий в искровом спектре.

Расшифровывают спектры и определяют длину волны спектральных линий с помощью спектров сравнения, чаще всего спектра железа, имеющего характерные группы линий в различных областях длин волн. Спектр анализируемого вещества обычно фотографируют встык со спектром железа.

При проведении качественного спектрального анализа часто пользуются специальными планшетами, на которых нанесены участки спектра железа и аналитические линии элементов с указанием длин волн. Совмещая изображение спектра пробы, полученное с помощью спектропроектора, с линиями планшета, можно быстро получить предварительную информацию о качественном составе образца. Однако определения длины волны или совмещения на планшете еще недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод о принадлежности данной линии какому-либо элементу, – необходимо дополнительное исследование по идентификации спектральной линии.

Если отсутствие последней линии определяемого элемента в спектре гарантирует отсутствие других линий этого элемента, то наличие линии с длиной волны, характерной для последней линии какого-либо элемента, еще не означает, что линия действительно принадлежит именно этому элементу. Основной причиной ошибок является так называемое наложение спектральных линий, связанное с недостаточной дисперсией спектральных приборов. Таблицы спектральных линий показывают, что длина волны последней линии почти любого элемента в пределах $\pm 0,5 \text{ \AA}$ совпадает с длинами волн линий многих других элементов. При расшифровке часть спектров почти всегда можно исключить, основываясь на данных о происхождении пробы или имея в виду интенсивность линии и условия возбуждения. Однако и после этого нередко остается несколько элементов, которым эту линию можно приписать. Окончательную идентификацию производят, проверяя по-

следние линии всех «подозреваемых» элементов. Если, например, линия может принадлежать Cu или Cr, а последней линии Cr в пробе нет, то ясно, что анализируемая линия принадлежит не Cr. Для получения надежного результата необходим контроль по нескольким линиям.

Например, рассмотрим последнюю линию Ga I $\lambda = 4172,06 \text{ \AA}$. На протяжении одного ангстрема в ту и другую сторону эту линию окружают более пятидесяти линий разнообразных элементов. При обычно используемых приборах со средней дисперсией практически невозможно отличить эту линию галлия, например, от линий Ti II $4171,90 \text{ \AA}$; Mo $4171,90 \text{ \AA}$; Fe I $4172,13 \text{ \AA}$ и т. д. Следовательно, необходимо провести проверку последних линий мешающих элементов. Допустим, мы пользуемся спектрографом с обратной линейной дисперсией в области 4200 \AA около 7 \AA/мм . При этом легко отождествить линию с точностью до $0,5 \text{ \AA}$. Тогда для определения галлия нам необходима проверка на Ti, Tb, Os, Ir, Kr, La, Pr, Ho, Yb, U, Ce, Fe, Dy, Mo, Cu, Cr, N, Sm, Zr и ряд других элементов. Однако мы сразу можем отбросить линии Kr, N, так как они не появятся при возбуждении в дуге. Если для анализа взят образец горной породы и в пробе отсутствуют последние линии La, то можно быть уверенным, что отсутствуют слабые линии всех остальных редкоземельных элементов. Проверку Sb, Ti, Mo, Fe, Cu, Cr, Zr производим по последним линиям этих элементов. Если они отсутствуют, анализ можно считать законченным. Но если последние линии некоторых элементов все же будут обнаружены (скорее это будут Ti, Fe, Cu), то надо посмотреть, присутствуют ли линии мешающих элементов более яркие, чем те, которые накладываются на линию $4172,06 \text{ \AA}$, например, Fe $4175,0$; $4175,6$; $4176,6$; $4177,6$; Cu II $4506,0$ или $4556,0$ и Ti $4163,7 \text{ \AA}$. Если окажется, что хотя бы одна из проверяемых линий в спектре есть, то для проверки галлия нужно привлечь другую его последнюю линию $\lambda = 4033,0 \text{ \AA}$, подвергнув ее такому же исследованию.

Спектральным анализом качественно можно определить более 80 элементов. Предел обнаружения качественного спектрального анализа колеблется для разных элементов в очень широких пределах – от 10^{-2} (Hg, Os, U и др.) до $10^{-5} \%$ (Na, B, Bi и др.). Следует отметить, что отсутствие линии какого-либо элемента в спектре

означает лишь, что его концентрация в пробе меньше чувствительности данной спектральной линии, или, как говорят, меньше его предела обнаружения. В связи с большой чувствительностью спектрального анализа нередко переоткрывают те или иные элементы, попавшие в пробу в результате случайных загрязнений.

При фотографировании спектра пробы следует помнить о последовательности поступления элементов в плазму дуги. Чтобы не упустить испарение труднолетучих элементов, а также для разделения линий легко- и труднолетучих элементов спектр фотографируют несколько раз (передвигая пластинку) до полного испарения пробы.

Количественный спектральный анализ. Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элементов (I) зависит от концентрации (C) в пробе этих элементов. Связь между этими величинами можно представить эмпирически найденным выражением (уравнение Ломакина – Шайбе)

$$I = a \cdot C^b, \quad (10)$$

где a – постоянная величина, зависящая от условий возбуждения и условий испарения вещества электродов; 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 и становится менее 1.

Логарифмируя уравнение (10), получаем линейную зависимость:

$$\lg I = \lg a + b \cdot \lg C. \quad (11)$$

Интенсивность спектральных линий зависит не только от содержания элемента в пробе, но и от условий возбуждения и парообразования. Поэтому количественные определения проводят с использованием относительных, а не абсолютных интенсивностей линий. Под относительной интенсивностью линии понимают отношение ее интенсивности к интенсивности другой спектральной линии, называемой линией сравнения. Линию сравнения выбирают так, чтобы она принадлежала спектру элемента, содержание

которого в пробах не изменяется. Часто в качестве элемента сравнения выбирают основной элемент пробы либо какой-нибудь дополнительный элемент, специально вводимый в одних и тех же количествах в каждую анализируемую пробу (внутренний стандарт) и в эталоны. Отношение интенсивностей аналитической линии и линии сравнения I_a/I_c остается устойчивым при изменении условий возбуждения, влияющих на изменение интенсивности всего спектра. Обе сравниваемые линии должны быть одинакового происхождения (дуговые или искровые), с близкими значениями потенциалов возбуждения и длин волн. Такие линии называют гомологическими парами. Для каждого определяемого в образце элемента выбирают свою гомологическую пару спектральных линий.

Запишем уравнение Ломакина – Шайбе для аналитической линии и линии сравнения:

$$I_a = a' \cdot C^b, \quad I_c = a'' \cdot C^b_{\text{осн}}$$

и возьмем их отношение (с учетом того, что $C_{\text{осн}} = \text{const}$):

$$\frac{I_a}{I_c} = \frac{a' \cdot C^b}{a'' \cdot C^b_{\text{осн}}} = a \cdot C^b. \quad (12)$$

Уравнение (12) показывает, что отношение интенсивностей также пропорционально концентрации элемента в пробе.

В зависимости от способа регистрации методы количественного анализа разделяются на визуальные, фотографические и фотоэлектрические. Рассмотрим фотографический способ как наиболее доступный и универсальный.

Фотографические методы количественного спектрального анализа. При рассмотрении свойств фотопластинок было установлено, что почернение S связано с освещенностью E уравнением (9). Освещенность можно считать пропорциональной интенсивности спектральной линии, т. е. $E = k \cdot I \cdot t^p$. Подставляем это в (9):

$$S = \gamma \cdot \lg I + \gamma \cdot \lg k \cdot t^p - i. \quad (13)$$

При постоянной экспозиции последние два члена правой части этого уравнения постоянны, поэтому

$$S = \gamma \cdot \lg I + \gamma \cdot \text{const}. \quad (14)$$

Запишем уравнение (14) для почернения линии примеси (аналитической линии S_a) и линии основы (линии сравнения S_c):

$$S_a = \gamma \cdot \lg I_a + \gamma \cdot \text{const}, \quad S_c = \gamma \cdot \lg I_c + \gamma \cdot \text{const} \quad (15)$$

и вычтем одно из другого:

$$S_a - S_c = \Delta S = \gamma \cdot \lg \frac{I_a}{I_c}. \quad (16)$$

При логарифмировании уравнения (12) имеем:

$$\lg \frac{I_a}{I_c} = \lg a + b \cdot \lg C. \quad (17)$$

Объединяя (16) и (17), получаем:

$$\Delta S = \gamma \cdot \lg a + \gamma \cdot b \cdot \lg C. \quad (18)$$

Это основное уравнение фотографических методов количественного спектрального анализа. Уравнение (18) – уравнение прямой линии, или математическое выражение градуировочного графика в координатах $\Delta S - \lg C$ с угловым наклоном $\text{tg } \alpha = \gamma \cdot b$.

Наиболее распространенным методом количественного спектрального анализа является метод трех эталонов. Сущность его заключается в следующем. На одной пластинке фотографируются спектры анализируемого образца и трех эталонов. Для анализа массовых проб (стали, сплавы) применяются специальные наборы эталонов (стандартных образцов). По результатам фотометрирования спектров эталонов и проб строится калибровочный график. Для повышения точности спектры эталонов и образца фотографируют не менее трех раз и берут средние значения ΔS .

Полуколичественный спектральный анализ. Обычная погрешность полуколичественных методов составляет десятки процентов. Однако эти методы просты и экспрессны. Оценки интенсивности спектральных линий в полуколичественном анализе проводят визуально, наблюдая спектр непосредственно в окуляре стилоскопа или на фотопластинке.

Наиболее распространенным приемом полуколичественного анализа является анализ при помощи стилоскопа с дуговым возбуждением. Определение массовой доли примеси производится

путем визуального сравнения интенсивности линии примеси и близлежащих линий основы сплава или материала электрода. Например, определение железа в сплавах на алюминиевой основе ведут с медным постоянным электродом. При этом сравнивают интенсивности (I) следующих линий:

№ п/п	λ , нм	Оценка I	Fe, %
1	Fe, 438,36	$I(1) < I(4)$	0,1
2	Fe, 440,48	$I(1) = I(4)$	0,3
3	Cu, 437,82	$I(1) = I(3)$	0,8
4	Cu, 441,56	$I(2) = I(4)$	1,5

Если, например, интенсивности линии железа 1 и линии меди 4 равны, содержание железа составляет примерно 0,3 %. Так же поступают при определении других компонентов сплавов. Аналитические пары линий, связывающие относительные интенсивности спектральных линий и концентрацию элементов, составляются заранее и обычно прилагаются к стилоскопу.

ОПИСАНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторная работа 1 Фотографическая регистрация спектров для качественного анализа

Цель работы: ознакомление с кварцевым спектрографом ИСП-30, источником возбуждения спектров ИВС-28, техникой фотографирования эмиссионных спектров для качественного анализа.

Аппаратура и принадлежности

Спектрограф ИСП-30

Спектрограф ИСП-30 с кварцевой оптикой предназначен для фотографирования эмиссионных спектров в области 200–600 нм.

В качестве диспергирующего элемента в нем используется кварцевая призма Корню с преломляющим углом 60° , основанием 42 мм и высотой (действующим отверстием) 30 мм. Обратная линейная дисперсия прибора составляет 0,35; 1,60; 3,90 и 11,00 нм/мм при 200, 300, 400 и 600 нм соответственно. Разрешающая способность в области 300 нм – 10 000. В этой области разрешаются спектральные линии, различающиеся не менее чем на 0,03 нм. Оптическая схема спектрографа приведена на рис. 2.

Излучение от источника возбуждения 1 проходит трехлинзовый осветитель, состоящий из конденсоров 2, 3, 4, ослабителя 5, щель 6 и попадает на зеркальный коллиматорный объектив 7, который отклоняет падающие на него лучи и посылает параллельный пучок света на призму 8, разлагающую его на монохроматические составляющие. Камерный объектив 9 с фокусным расстоянием 830 мм собирает лучи света зеркалом 10 так, что на плоскости 11 длиной 240 мм, с которой совмещена фотоэмульсия, образуются монохроматические изображения щели (спектральные линии).

Все детали оптической схемы смонтированы на массивном основании, тщательно отъюстированы и закрыты светонепроницаемой крышкой. Свет вводится в прибор через щель с шириной

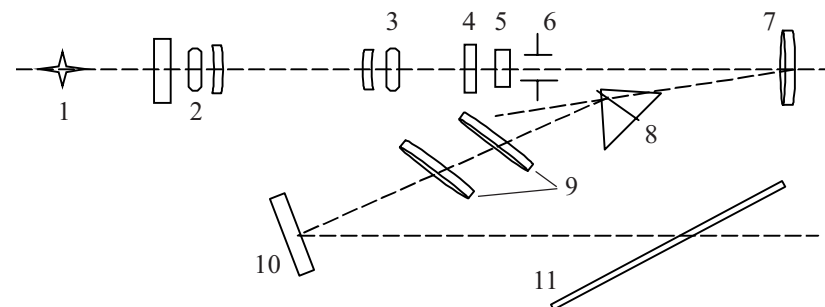


Рис. 2. Оптическая схема спектрографа ИСП-30

раскрытия 0,0–0,4 мм. Величина раскрытия контролируется барабаном, имеющим цену деления 0,001 мм. Щель закрыта насадкой, в пазы которой в зависимости от целей работы может вводиться либо диафрагма с фигурными вырезами, либо трех- или девятиступенчатый ослабитель. В кассетной части с помощью зажимов закрепляется кассета с фотопластинкой. Перемещение кассеты кнопками «Вверх» и «Вниз» дает возможность фотографировать на одну пластинку несколько десятков спектров. Поворотом рукоятки на фотопластинку можно впечатать миллиметровую шкалу, которая в дальнейшем облегчает ориентировку в спектре.

Спектрограф снабжен двумя реле времени – обжига и экспозиции, управляющими работой генератора, затвора, открывающего доступ света в прибор, и системой перемещения кассеты с фотопластинкой.

В случае использования спектрографа в комплексе с генератором осуществляются следующие действия. Необходимое время обжига и экспозиции устанавливаются на соответствующих реле. На панели управления утапливают кнопку, отвечающую требуемой величине перемещения кассеты (1 или 2 мм). При нажатии кнопки «Пуск» включается реле обжига, замыкающее своими контактами цепь питания генератора. При этом между электродами возбуждается разряд, однако затвор остается закрытым. По истечении времени обжига включается реле экспозиции, открывается затвор и начинается фотографирование спектра. По окончании времени экспозиции выключается генератор, закрывается затвор, сбрасываются показания реле времени и кассета перемещается вверх на выбранную величину.

В случае работы спектрографа без использования реле времени затвор открывается и закрывается нажатием кнопки «Затвор», время экспозиции фиксируется по секундомеру, генератор включается независимо нажатием кнопки «Пуск» на панели генератора.

Для ограничения щели прибора по высоте служит диафрагма с фигурными вырезами – диафрагма Гартмана (рис. 3), которая помещается в насадке перед щелью спектрографа.

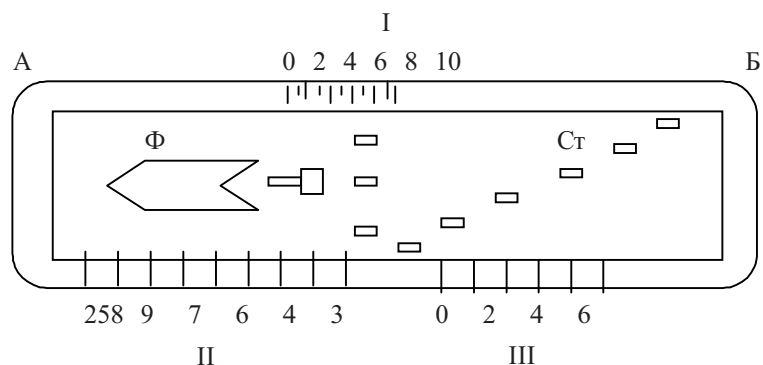


Рис. 3. Диафрагма Гартмана

При фотографировании спектров для качественного анализа (без перемещения кассеты) используют фигурный (Ф) или ступенчатый (Ст) вырезы диафрагмы. Фигурный вырез обеспечивает получение соприкасающихся спектров сравнения и пробы. При этом диафрагма вставляется в насадку краем А. При съемке спектра сравнения положение диафрагмы фиксируется по шкале I относительно края насадки; при съемке спектра пробы – по шкале III, причем номера делений обеих шкал должны совпадать. Ступенчатые вырезы позволяют получить девять соприкасающихся спектров, три из которых фотографируются одновременно.

Два выреза, расположенные в средней части диафрагмы, используются в основном при проведении количественного анализа. Высота спектров, получаемых с узким и широким вырезами, составляет 0,8 и 1,8 мм соответственно. При работе со ступенчатыми или центральными вырезами диафрагму вставляют в насадку краем Б. Установка ступенчатых вырезов производится по шкале II, центральных – по двум длинным штрихам в левой части диафрагмы.

Источник возбуждения спектров (генератор) ИВС-28

Генератор ИВС-28 предназначен для питания разрядов дуги переменного тока или низковольтной искры.

Принцип действия источника заключается в преобразовании электрической энергии питающей сети в импульсы разрядного тока заданной формы, амплитуды, полярности и частоты, возбуждающие между электродами аналитического промежутка низкотемпературную плазму, излучающую характеристический спектр исследуемого вещества.

На лицевой стороне источника расположены: панель блока силового управления, на которой установлены амперметр до 5 А переменного тока, амперметр до 20 А переменного тока, переключатель амперметров, световое табло индикации работы прибора, пакетный выключатель «Сеть», кнопка «Пуск», кнопка «Стоп», панель блока управления, содержащая гнезда для осциллографирования, переключатель фазы поджига 60° и 90°, переключатель «Частота и полярность», лицевая панель блока поджига, лицевая панель блока низковольтной искры, переключатель рода работы «Дуга – Искра», лицевая панель блока питания, на которой расположены кнопка автоблокировки, плавкие предохранители, передняя дверь, винт-упор для управления кнопкой автоблокировки передней двери.

В режиме переменного тока обеспечивается эффективное значение тока до 10 А при использовании внутреннего реостата и фиксированные значения фазы поджига 60° и 90°. В режиме низковольтной искры обеспечивается частота от 100 до 20 разрядов в секунду, емкость конденсаторов разрядного контура 40 мкФ, напряжение на конденсаторах разрядного контура 260 В.

Источник соединен с камерой разряда силовым кабелем, передающим напряжение поджигающего импульса и тока основного разряда от источника к аналитическому промежутку. Камера разряда выполнена в виде литого радиопомехозащитного корпуса из алюминиевого сплава. Она устанавливается на рельс спектрального прибора и закрепляется винтами. Камера разряда обеспечивает крепление анализируемой пробы размером не более 40 × 60 × 150 мм и противоэлектрода диаметром 6–10 мм и длиной 25–160 мм. Механизм перемещения держателей электродов позволяет перемещать

пробу и противоэлектрод в трех взаимно перпендикулярных направлениях и тем самым устанавливать межэлектродный промежуток на оптическую ось спектрографа. Перемещение нижнего электрода осуществляется маховичком, снабженным установочной измерительной шкалой с ценой деления 0,02 мм, один оборот маховичка дает передвижку пробе 1 мм. Переключение направления перемещения производится с помощью трех кнопок, снабженных указателями направления перемещения. Держатель верхнего электрода состоит из латунного держателя, на котором закреплены подвижная и неподвижная губки и быстродействующий зажим для крепления электрода. Имеющийся откидной упор позволяет осуществлять быструю и точную установку рабочего конца электрода от оптической оси спектрального аппарата на расстояние половины аналитического промежутка, чтобы середина промежутка находилась на оптической оси.

Камера разряда снабжена специальной оптической системой, проектирующей на экран увеличенное в 3,5 раза теневое изображение рабочих концов электродов или разряда между ними, что позволяет контролировать правильность установки противоэлектрода или степень обгорания электродов, устанавливать аналитический промежуток между электродами по их теневой проекции на экран. В камере существует система автоблокировки, не позволяющая включить генератор при открытой двери штатива.

Электроды

Образцами для качественного анализа могут служить твердые металлические, порошкообразные и жидкие пробы. Компактные металлические пробы непосредственно используются в качестве одного из электродов. Порошкообразные пробы вводят в разряд, набивая их в кратер графитового электрода путем погружения рабочего конца электрода в слой порошка. При спектральном анализе растворов угольные электроды обжигают в дуге 20–30 с. Выключают генератор и в кратер еще горячего, но не раскаленного нижнего электрода при помощи пипетки вносят несколько капель исследуемого раствора. Электрод с пробой обычно используют в качестве нижнего. Вторым, верхним электродом служит графитовый стержень, заточенный на конус. При анализе метал-

лических образцов их обрабатывают на наждачном круге до полного удаления всех поверхностных дефектов. При определении кремния, алюминия и титана поверхность зачищают напильником. Порошкообразные образцы доизмельчают в ступке и, если необходимо, смешивают со спектроскопическим буфером. Полученную пробу помещают в кратер графитового электрода.

Порядок выполнения работы и условия эксперимента

Необходимые приборы и материалы

1. Спектрограф ИСП-30. 2. Источник возбуждения спектра ИВС-28. 3. Секундомер. 4. Электроды – стержни из чистого железа типа Армко, заточенные на конус; графитовые электроды, заточенные на конус и в форме кратера. 5. Фотопластинки спектральные. 6. Проявитель контрастный метол-гидрохиноновый. 7. Фиксаж быстродействующий.

Условия фотографирования спектров

Ширина щели спектрографа 0,01–0,015 мм; высота щели 2 мм, устанавливается при помощи диафрагмы Гартмана. Установка источника света с трехлинзовой системой. Источник возбуждения – генератор ИВС-28 или ИВС-29 в дуговом или искровом режиме, ток 5–6 А, рабочий дуговой промежуток 2–3 мм.

Фотографирование спектра железа

1. Зажимают в штативе подготовленные железные электроды. Перемещая держатель нижнего электрода, устанавливают межэлектродный промежуток на оптической оси спектрографа. Правильность установки электродов контролируют по их проекции на экран. 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.

2. В фотокомнате заряжают кассету спектрографа фотопластинкой. Для этого в темноте или при темно-красном освещении извлекают из пачки одну пластинку размером 9 × 12 см и, открыв крышку кассеты, помещают пластинку эмульсионной стороной

План съемки спектров

№ спектра	Нижний электрод, проба	Верхний электрод	Положение кассеты	Положение диафрагмы Гартмана	Экспозиция, с
1	Fe	Fe	20	2, 5, 8	10
2	C	C	20	9	20
3	Металлический стержень	C	20	7	10
4	Металлический стержень	C	20	6	20
5	Порошковая проба	C	20	4	20
и т. д.					

к шторке кассеты (эмульсия должна быть обращена к источнику света, внутрь спектрографа). Эмульсионный слой определяется по его шероховатости на ощупь. Правый край фотопластинки должен на 4–5 см не доходить до правого края рамки кассеты. При этом положении пластинки регистрируется область спектра 230,0–440,0 нм, где находятся «последние линии» большинства элементов. После этого закрывают крышку кассеты, поворачивая ее замок по часовой стрелке.

3. Заряженную кассету устанавливают в направляющие кассетной части спектрографа и закрепляют зажимом. Выдвигают шторку из кассеты до появления риски и накрывают кассетную часть спектрографа черной тканью. При помощи кнопки «Вверх» или «Вниз» кассету устанавливают в положение 10–15 мм по шкале.

4. Снимают крышку со щели, нажатием кнопки «Пуск» включают генератор и, открыв затвор нажатием соответствующей кнопки, засекают по секундомеру необходимую выдержку. После каждого снимка отжимают кнопку «Затвор», нажатием кнопки «Стоп» выключают дугу и перемещают кассету на 3–4 мм с помощью кнопки «Вверх», затем производят следующий снимок. Спектр железа фотографируют с экспозицией 5, 10, 15 и 20 с в дуговом режиме.

5. По окончании фотографирования спектров закрывают шторку и снимают кассету с прибора. Проявление (2–4 мин), промежуточную промывку (1 мин) и фиксирование (10 мин) ведут в темноте или при темно-красном освещении, перемешивая растворы легким покачиванием кювет. После этого пластинку промывают холодной водой 10 мин. При всех операциях пластинка должна лежать в кюветах эмульсией вверх. При переносе пластинки между операциями ее следует держать только за ребра. Пластинку сушат, поместив на специальную подставку. Полученную спектрограмму используют для выбора правильной экспозиции и изучения спектра железа.

Фотографирование спектров образцов для качественного анализа

1. Перед фотографированием спектров составляют план съемки (табл. 1).

2. Готовят образцы для анализа. Поверхность металлических проб зачищают. Порошкообразные и жидкие пробы помещают в кратер графитового электрода.

3. В штатив зажимают железные электроды, устанавливают межэлектродный промежуток на оптической оси спектрографа.

4. Заряжают кассету фотопластинкой и устанавливают в кассетной части спектрографа.

5. В соответствии с планом съемки производят фотографирование спектров. Спектры проб для качественного анализа фотографируют, пользуясь ступенчатыми вырезами диафрагмы Гартмана при неподвижной кассете. Фотографирование спектра железа (положение диафрагмы 2, 5, 8) облегчает ориентировку в спектре при расшифровке спектрограмм. Встык со спектром железа (положения диафрагмы 3, 4, 6, 7) фотографируют спектры проб с разными выдержками. Для учета линий примесей, которые могут содержаться в графитовых электродах, фотографируют спектр чистых графитовых электродов (положение диафрагмы 1 или 9). После каждого снимка перемещают диафрагму Гартмана на одно деление, оставляя кассету в прежнем положении. Кассета в случае необходимости перемещается по мере того, как использованы все ступенчатые вырезы диафрагмы.

6. После съемки всех проб пластинку проявляют, фиксируют, сушат. Полученную спектрограмму используют для качественного анализа проб.

Лабораторная работа 2

Качественный спектральный анализ

Цель работы: изучение дугового спектра железа и проведение частного и полного качественного анализа.

Аппаратура и принадлежности

Спектропроектор ДСП-1

Спектропроектор ДСП-1 позволяет рассматривать 20-кратно увеличенное изображение спектра на экране прибора. Оптическая схема спектропроектора представлена на рис. 4.

Свет от лампы накаливания 1 распределяется на два одинаковых пучка. Каждый пучок проходит через трехлинзовую систему освещения 2, теплозащитный фильтр 3 и попадает на фотопластинку 4 с отснятым на ней спектром. Объектив 5 и призма 6 проецируют 20-кратно увеличенное изображение спектрограммы на экран 7. Оптическая схема состоит из двух одинаковых систем, что позволяет одновременно проецировать на экран спектры с двух пластинок для сравнения. Столики, на которых устанавливают пластинки, перемещаются совместно от одной ручки в горизонтальном направлении и каждый в отдельности в вертикальном. Если не требуется сравнения спектров на разных пластинках, то второй объектив закрывают шторкой и на экран проецируют спектр только с нужной пластинки.

Для получения изображения на экране спектрограмму помещают на предметный столик эмульсией вверх и длинноволновым краем вправо. Эта область на пластинке кажется более темной из-за наличия на ней молекулярных полос радикала CN. Прибор включают и, вращая фокусирующие винты, добиваются резкого изображения линий на экране.

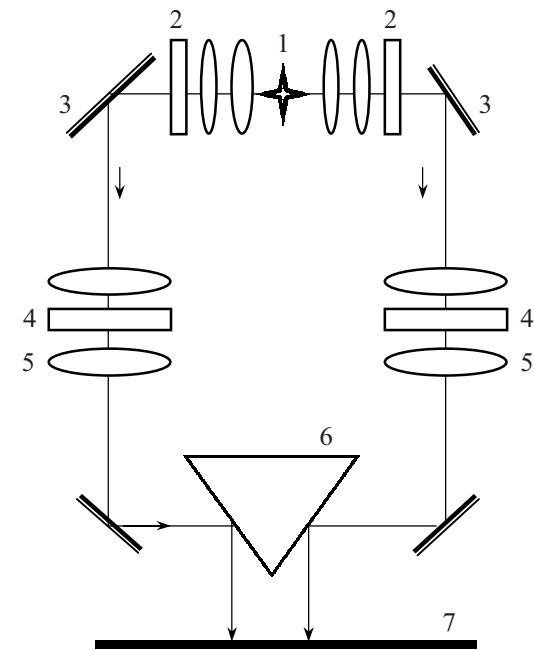


Рис. 4. Оптическая схема спектропроектора ДСП-1

Атлас спектральных линий элементов

Для расшифровки спектрограмм применяют атлас спектральных линий элементов, на планшетах которого приведены сфотографированный с 20-кратным увеличением спектр железа, шкала длин волн и отмечено положение аналитических линий большинства элементов. У отметки под символом элемента даны последние значащие цифры длины волны линии в ангстремах, вверху указана чувствительность данной линии в спектре элемента по десятибалльной шкале. Внизу отмечена принадлежность линии атомам (I) или ионам (II), а также склонность ее к самопоглощению (R). Линии, появляющиеся при концентрации элемента 10 % и более, имеют чувствительность, равную единице. Линии, появляющиеся при концентрации 0,001 % и менее, имеют чувствительность 10. Применяемый в работе атлас состоит из 23 планшетов и пояснительного текста к ним.

Некоторые характерные линии в дуговом спектре железа

№ планшета атласа	Длина волны линий в спектре железа, нм	Примечание
7	234,35–234,43	Группа из трех линий
8	240,44–241,33	Группа из шести линий («близнецы»)
9	243,98–244,27	Группа из трех линий
10	256,25; 256,35	Две интенсивные линии
11	259,83; 259,95	Две интенсивные линии
12	271,90; 272,09	Две интенсивные линии
13	286,66–286,93	Группа из четырех линий
15	309,99–310,07	Три близко расположенные линии (триплет), используются при проверке разрешающей способности спектрографа ИСП-30
16	321,96–322,58	Три интенсивные линии

При анализе изображение спектра сравнения (Fe), полученное на экране спектропроектора, совмещают с фотографией той же области спектра железа на планшете атласа и, пользуясь разметкой планшетов, производят идентификацию спектральных линий в спектре пробы. Следует иметь в виду, что в атласе отмечено положение только части линий из спектров элементов. В их число входят последние линии, а также некоторые менее чувствительные, необходимые для контроля правильности обнаружения элемента в пробе. Сведения о последних и контрольных линиях приведены в пояснительном тексте к атласу.

Порядок выполнения работы и условия эксперимента

Необходимые приборы и материалы

1. Спектропроектор ДСП-1. 2. Спектрограммы, полученные в лабораторной работе 1. 3. Атлас дуговых и искровых спектральных линий.

Изучение дугового спектра железа

1. Проецируют на экран спектропроектора спектрограммы первой серии.

2. Сопоставляют полученные спектрограммы со спектром железа, изображенным на планшетах атласа. Изучение спектра удобно начинать с группы линий 240,44–241,33 нм, условно называемой «близнецами» (планшет № 8). Постепенно, используя другие планшеты атласа, отождествляют наиболее характерные линии и группы линий в спектре железа.

Следует учитывать, что на экране спектропроектора полное совмещение линий проекции спектра с линиями атласа наблюдается только в центре экрана, на участке размером около 6 см.

3. Для отчета зарисовать и запомнить следующие характерные группы линий в дуговом спектре железа (табл. 2).

Качественный анализ пробы

1. Проецируют на экран спектропроектора спектрограмму второй серии.

2. Исследуемый спектр бегло просматривают, отмечают наиболее интенсивные линии и отождествляют их с помощью атласа

спектра железа. Расшифровку спектрограммы можно начинать с любой области спектра и пользоваться любым соответствующим планшетом из атласа. Если спектр анализируемого образца простой, то следует идентифицировать все линии в спектре, начиная с наиболее интенсивных. При расшифровке сложных спектров идентифицировать проще по последним и контрольным линиям каждого элемента, сведения о которых приведены в пояснительном тексте к атласу. Достаточно обнаружить 1–2 последние линии элемента, чтобы уверенно судить о его присутствии в пробе.

3. По наиболее интенсивным последним и контрольным линиям устанавливают основные компоненты пробы. В случае металлического образца определяют тип сплава. Затем определяют примеси, входящие в состав образца, последовательно просматривая все карточки атласа. Для подтверждения присутствия примеси какого-либо элемента в пробе следует, как и в случае с основой, найти последнюю и контрольную линии этого элемента. Необходимо помнить, что если в спектре есть линия элемента данной чувствительности, то при наличии этого элемента в пробе в спектре должны быть также все линии этого элемента той же и боль-

шей чувствительности с соответствующим соотношением интенсивностей.

4. Результаты расшифровки спектрограмм записывают по форме, указанной в табл. 3.

Таблица 3

Результаты расшифровки спектрограмм

№ спектра	Наименование образца	Длина волны обнаруженных линий	Примечание
3	Металлический стержень	Pb 280,20	Интенсивная линия
		Pb 266,32	То же
		Sb 252,85	Слабая
		Fe 259,80	Очень слабая

Лабораторная работа 3

Количественный спектральный анализ сталей методом трех эталонов

Цель работы: ознакомление с аппаратурой и техникой фотометрирования спектральных линий, количественное определение легирующих добавок в сталях.

Аппаратура и принадлежности

Микрофотометр МФ-2

Для измерения почернений спектральных линий используют микрофотометры МФ-2 и МФ-4. Свет от лампы, пройдя фотометрируемый участок спектрограммы, попадает на светочувствительный слой фотоэлемента, возбуждая в нем фототок. Ток от фотоэлемента поступает в гальванометр и вызывает в нем поворот рамки с зеркалом, при этом на отсчетный экран будут проецироваться различные участки шкалы. С помощью индекса, нанесенного на экран, можно отсчитывать по шкале отклонение зеркала гальванометра, пропорциональное фототоку, возникающему в фотоэлементе.

Этот ток, в свою очередь, пропорционален интенсивности света, падающего на фотоэлемент, а интенсивность зависит от плотности почернения фотометрируемого участка спектрограммы. Таким образом, с изменением плотности почернения спектрограмм будет изменяться отсчет по шкале микрофотометра.

Оптическая схема нерегистрирующего микрофотометра приведена на рис. 5.

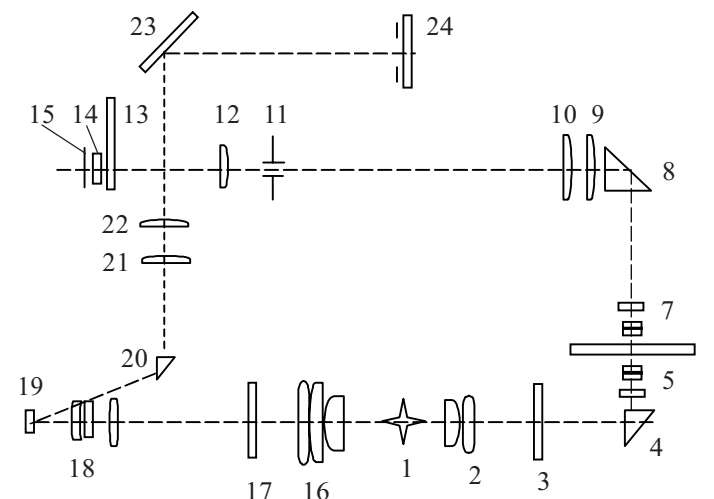


Рис. 5. Оптическая схема микрофотометра МФ-2

Пучок света от лампы 1 направляется с помощью конденсора 2 на щель 3. Пройдя через щель, пучок света падает на призму полного внутреннего отражения 4, которая поворачивает пучок вверх и направляет его на нижний микрообъектив 5 и на эмульсионный слой фотопластинки 6. Часть спектрограммы и полученное на ней изображение осветительной щели с помощью верхнего микрообъектива 7, призмы 8 и сменных линз 9 и 10 проецируется на экран 11, в центре которого расположена измерительная щель. Щель вырезает из изображения на экране пучок лучей, соответствующий фотометрируемому участку спектрограммы. Пройдя через щель, линзу 12, нейтральный фильтр 13 и серый клин 14, свет падает на фотоэлемент 15.

Фототок, возникающий при освещении селенового фотоэлемента, измеряется при помощи зеркального гальванометра 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 18 и призму 20. Далее изображение микрошкалы при помощи линз 21, 22 и зеркала 23 проецируется на матовый экран 24, где и производятся отсчеты.

Прибор смонтирован на металлической плите, установленной на трех подъемных ножках-амортизаторах. При помощи вращающихся ножек прибор устанавливается по уровню, укрепленному на поверхности плиты. Столик для спектрограмм быстро перемещается в продольном направлении при освобождении гайки. Плавное перемещение осуществляется при помощи микрометрического винта. Поперечное перемещение столика осуществляется маховиком. Для установки столика в горизонтальное положение служат винты, расположенные под столиком. Поворот столика относительно вертикальной оси производится рукояткой. Спектрограмма устанавливается на направляющую линейку с подвижным упором.

В фонаре установлены лампа, конденсоры и отсчетная шкала. Осветительная щель смонтирована на фонаре и выполнена из пластинок зеленого стекла с тем, чтобы создаваемый ими фон на экране позволял отчетливо видеть изображение спектрограммы. Фокусировка изображения осветительной щели на фотоэмульсию производится маховиком. С помощью рукоятки можно менять ширину щели и поворачивать ее вокруг оптической оси.

Резкость изображения спектрограммы на экране устанавливается вращением головки. Установка изображения осветительной щели симметрично измерительной производится с помощью винтов. Высота измерительной щели регулируется планками, ширина – барабаном с нониусом, имеющим цену деления 0,01 мм. Для поворота щели относительно оптической оси служит рукоятка.

Прибор имеет три отсчетных шкалы, которые появляются в поле зрения на экране с помощью маховика. Линейная шкала имеет деления от 1000 до 0 и предназначена для измерения пропускания эмульсии. Логарифмическая шкала отградуирована так, что отсчет на ней дает плотность почернения S , умноженную на 100. На шкале

нанесены деления от 0 до ∞ . Третья шкала, предназначенная для работы методом преобразованных почернений, имеет деления от $-\infty$ до $+\infty$ (эта шкала применяется очень редко). Практическое значение имеет логарифмическая шкала почернений S . Почернения от $S = 0$ до $S = 1,2$ по этой шкале измеряют с точностью до 0,001, а почернения до $S = 1,9$ – с точностью до 0,01.

Гальванометр и селеновый фотоэлемент закрыты кожухом. Подключение гальванометра к фотоэлементу производится тумблером.

Техника фотометрирования

1. Включают лампу прибора за 10 мин до начала измерений.

2. Спектрограмму с отмеченными аналитическими линиями укрепляют на столике эмульсией вверх и длинноволновой частью влево. Перемещая столик в продольном направлении, наблюдают за изменением расположения линий на экране относительно измерительной щели. При значительном смещении линий его корректируют сначала разворотом направляющей линейки, а затем поворотом столика рукояткой.

3. Производят юстировку спектрограммы. Предварительно маховиком фокусируют на экран изображение осветительной щели. Затем сдвигают столик так, чтобы на экране получить изображение правого дальнего угла фотопластинки. Вращением головки фокусируют изображение спектрограммы на экране. Сдвигают столик так, чтобы получить на экране изображение правого ближнего угла фотопластинки и вращением винта добиваются резкого изображения. Возвращают столик в исходное положение и повторяют описанные действия, если фокусировка нарушена. После этого столик перемещают так, чтобы получить на экране изображение левого дальнего угла пластинки. Добиваются резкого изображения вращением винта. Возвращают столик в исходное положение. Если фокусировка нарушена, ее восстанавливают вращением головки и повторяют последние операции. Правильно отъюстированная спектрограмма дает резкое изображение на экране при любом положении столика. Рукояткой устанавливают измерительную щель параллельно фотометрируемым линиям. Поворотом рукоятки располагают изображение осветительной щели параллельно

линиям. Центрируют изображение осветительной щели относительно измерительной винтами.

4. Устанавливают ширину измерительной щели примерно равной половине ширины изображения спектральной линии (0,4–0,5 мм), а ширину изображения осветительной щели – 1–2 мм. Ограничивают высоту щели так, чтобы она полностью перекрывалась линией. Рукояткой устанавливают на экране шкалы положение ее логарифмической шкалы. Выводят на измерительную щель неэкспонированный участок фотоэмульсии, тумблером подключают фотоэлемент и с помощью рукоятки привода серого клина совмещают нулевое деление шкалы с указателем на экране, после чего отключают гальванометр.

5. Для проведения измерений фотометрируемую линию устанавливают рядом со щелью, подключают фотоэлемент и с помощью микрометрического винта перемещают столик так, чтобы изображение линии проходило через измерительную щель. Отсчет по шкале делают с точностью до единиц при максимальном отклонении шкалы. Эту операцию повторяют не менее трех раз, среднее значение отсчета записывают, после чего отключают гальванометр.

Порядок выполнения работы и условия эксперимента

Необходимые приборы и материалы

1. Спектрограф ИСП-30. 2. Источник возбуждения спектра – генератор ИВС-28. 3. Комплект стандартных образцов (СО) по указанию руководителя. 4. Спектропроектор ДСП-1. 5. Микрофотометр МФ-2. 6. Угольные электроды, заточенные на конус. 7. Фотопластинки спектральные тип 1 или 2.

Условия фотографирования спектров

Ширина щели спектрографа 0,01–0,015 мм. Установка источника света с трехлинзовой системой. Источник возбуждения – генератор ИВС-28 в дуговом или искровом режиме, ток 5–6 А, рабочий дуговой промежуток 2–3 мм. Время предварительного обыскривания (при закрытой щели спектрографа) зависит от характера возбуждения и приведено в описании комплекта СО. Время

экспозиции 10–40 с в зависимости от чувствительности пластинки и типа источника возбуждения. Фотографирование спектров производят, используя центральный вырез диафрагмы Гартмана. После каждой съемки кассету передвигают на 3 мм. В ходе выполнения задачи от каждого из СО получают по три спектра, каждый раз выбирая на образце неповрежденное место и используя новый угольный противозлектрод. На эту же фотопластинку фотографируют спектр железа и миллиметровую шкалу для облегчения нахождения аналитических линий.

Фотографирование спектров СО для количественного анализа

1. Готовят образцы для анализа. Поверхность СО зачищают.
2. Перед фотографированием спектров составляют план съемки (табл. 4).

Таблица 4

План съемки спектров СО для количественного анализа

№ спектра	№ СО	Положение кассеты	Время обыскривания, с	Время экспозиции, с
1	Fe	10	–	15
2	361	13	15	25
3	361	16	15	25
4	361	19	15	25
5	362	22	15	25
и т. д.				

3. В соответствии с планом съемки производят фотографирование спектров.

4. Отснятую фотопластинку проявляют, фиксируют, промывают и сушат.

Определение содержания легирующих элементов в стали

1. Полученную спектрограмму рассматривают на спектропроекторе, находят и отмечают нужные аналитические пары линий.

2. Спектрограмму с отмеченными линиями помещают на столик микрофотометра МФ-2. В спектрах СО стали измеряют по-

чернения линий определяемого элемента и элемента сравнения. Рассчитывают значения разности почернений ($\Delta S = S_{\text{опр}} - S_{\text{ср}}$) для каждого спектра, а также средние значения для каждого из образцов. Результаты измерений и вычислений приводят в табл. 5.

Таблица 5

Результаты фотометрирования спектров СО

№ спектра	№ СО	S_{Mn}	S_{Fe}	$\Delta S = S_{\text{Mn}} - S_{\text{Fe}}$	ΔS	$\lg C_{\text{Mn}}$	$C_{\text{Mn}}, \%$
1	361	1,36	1,02	0,34			
2	361	1,33	1,04	0,29	0,31	-0,228	0,59
3	361	1,31	1,02	0,29		-0,228	
4	362	и т. д.					

3. Используя данные о содержании элемента в СО № 1, 2 и 4, строят градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg C$.

4. Для СО № 3 по графику находят содержание элемента, оценивают случайную погрешность при доверительной вероятности 0,95 (для $n = 3$). Сопоставляя результат анализа с аттестованным значением содержания элемента в СО № 3, оценивают правильность результата.

Лабораторная работа 4

Полуколичественный спектральный анализ сталей

Цель работы: ознакомление с аппаратурой для визуального эмиссионного спектрального анализа и полуколичественное определение легирующих добавок в сталях.

Аппаратура и принадлежности

Стилоскоп СЛ-13

Стилоскоп СЛ-13 предназначен для эмиссионного визуального качественного и полуколичественного спектрального анализа сталей, цветных металлов и сплавов в видимой области спектра.

Диапазон шкалы длин волн стилоскопа 383–700 нм. Генератор стилоскопа обеспечивает работу в режиме дуги переменного тока и в режиме низковольтной искры. Один из электродов, между которыми осуществляется разряд, является исследуемым образцом.

Оптическая схема стилоскопа приведена на рис. 6.

Излучение от дугового или искрового разряда 1 с помощью трехлинзовой системы 2, 3, 4, 5 и зеркал 6, 7 проецируется на дифракционную решетку 8. Линза 3 осветительной системы – сменная. При замене на линзу 4 источник проецируется вблизи щели, давая ее интенсивное освещение, обеспечивающее оптимальные условия анализа трудновозбудимых элементов.

Дифракционная решетка выполняет роль фокусирующего и диспергирующего элемента. Сканирование спектра осуществляется вращением дифракционной решетки вокруг оси. Разложенное решеткой в спектр излучение зеркалами 9, 10 направляется

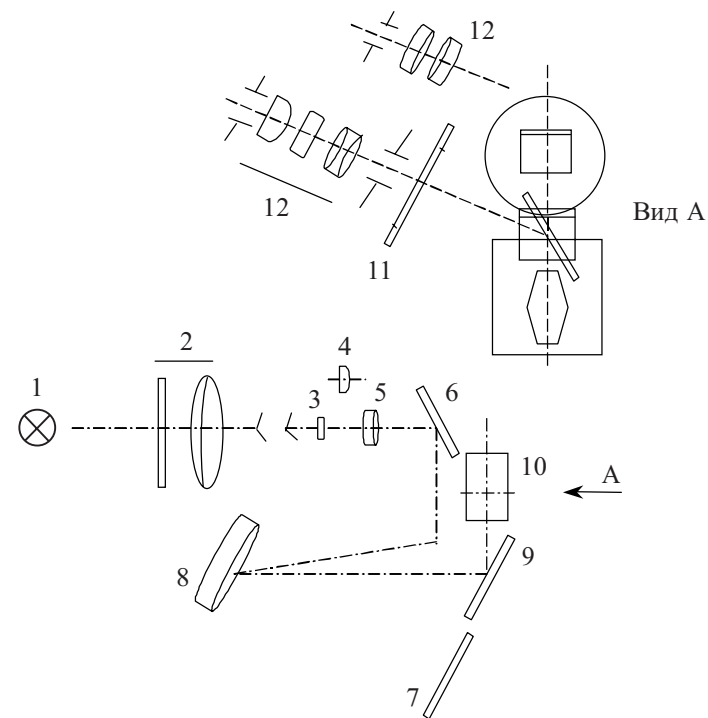


Рис. 6. Оптическая схема стилоскопа СЛ-13

в плоскость фотометрического клина 11, расположенного в фокальной плоскости окуляра 12.

Конструктивно стилоскоп СЛ-13 состоит из оптического блока со штативом, закрытым крышкой.

Поворот диспергирующей призмы и перемещение спектра в поле зрения окуляра производится барабаном. На барабане нанесена равномерная шкала длин волн с ценой деления 5 нм. При сканировании спектра его фокусировка сохраняется. Подстройка резкости изображения осуществляется поворотом кольца окуляра.

Штатив имеет столик для установки образцов любой формы. Сверху столик закрывается крышкой. Под столиком расположен кронштейн с держателем, на котором устанавливается дисковый противоэлектрод. Держатель может перемещаться в различных направлениях с помощью соответствующих рукояток.

В этой части прибора помещается вспомогательный разрядник. Вращением маховика, расположенного с левой стороны штатива, можно плавно менять величину вспомогательного промежутка, добиваясь стабильного горения разряда.

Расстояние между образцом и электродом устанавливается с помощью сменных шаблонов. При этом шаблоном перекрывают прорезь столика, а электрод поднимают до упора с шаблоном, после чего последний убирают.

Включение генератора осуществляется нажатием кнопки «Пуск». Переключение режимов работы генератора осуществляют только при выключенном кнопкой «Стоп» электропитании. Сила тока регулируется с помощью рукояток, расположенных на корпусе генератора, и контролируется по амперметру.

Порядок выполнения работы и условия эксперимента

Необходимые приборы и материалы

1. Стилоскоп СЛ-13. 2. Дисковые медные и железные электроды. 3. Стандартные образцы сталей.

Проверка правильности шкалы длин волн стилоскопа

1. Проверяют заземление стилоскопа.
2. Дисковые медные электроды очищают от окислов и устанавливают в штативе, выдержав расстояние 2 мм по шаблону.

3. В присутствии преподавателя включают дуговой разряд и устанавливают силу тока 4–5 А. Время непрерывной работы генератора не должно превышать 1–2 мин, после чего его следует отключить на 2–3 мин. Перемещая подставной электрод рукояткой, добиваются максимальной интенсивности спектра. Наводя барабаном треугольник в окуляре на интенсивные линии спектра меди, записывают показания шкалы длин волн, соответствующие наблюдаемым линиям. Сравнивая показания с табличными данными (табл. 6), оценивают поправку, которую следует вводить в показания стилоскопа. Строят график в координатах «длина волны спектральной линии – показание по шкале длин волн стилоскопа».

Таблица 6

Характерные линии в спектре меди

Область спектра	Длина волны линии, нм
Зеленая	522,2; 515,3; 510,6
Зеленовато-голубая	486,7; 479,4
Голубая	470,4; 465,1
Синяя	458,7; 450,4; 448,0
Фиолетовая	406,3; 402,3

Полуколичественное определение содержания легирующих элементов в сталях

1. Анализируемый образец, дисковые медные и железные электроды зачищают от окислов.

2. Дисковый медный (железный) электрод устанавливают в штативе, на столик штатива помещают исследуемый образец, расстояние между электродами 2 мм по шаблону.

3. Включают дугу и изучают аналитические группы линий (по указанию преподавателя), используемые для определения легирующих элементов. Нужную область спектра выводят в поле зрения окуляра с учетом оцененной ранее поправки.

Визуально определяют соотношение интенсивностей аналитических пар в спектре, после чего, пользуясь стилоскопическими таблицами (Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа), дают оценку содержания элемента. В ка-

честве примера в табл. 7 и на рис. 7 приведены характерные линии и спектроскопические признаки для оценки содержания хрома в стали с медным противоэлектродом.

Таблица 7

Спектроскопические признаки
для оценки содержания хрома в стали

Содержание хрома в стали, %	Соотношение интенсивностей линий хрома и железа	
1,5	$1Cr_7 < 5Fe$	$1Cr_7 > 6Fe$
2,5	$2Cr_7 = 6Fe$	–
5,0	$2Cr_7 = 5Fe$	–
10,0	$1Cr_7 = 4Fe$	–
20,0	$1Cr_7 > 4Fe$	$2Cr_7 = 4Fe$
30,0	$1Cr_7 = 4Fe$	$2Cr_7 = 4Fe$

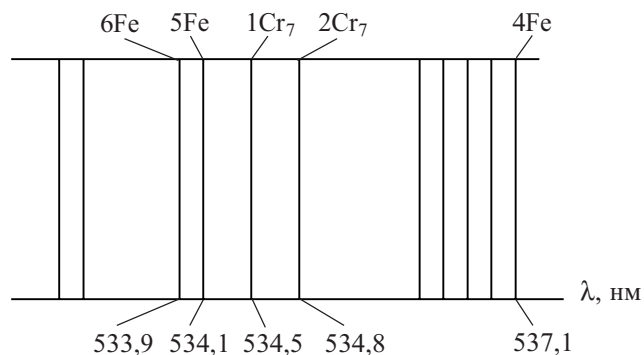


Рис. 7. Характерные линии железа и хрома

ЛИТЕРАТУРА

Васильев В. П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М., 1979.

Орешенкова Е. Г. Спектральный анализ. М., 1982.

Тарасевич Н. И. Руководство к практикуму по спектральному анализу. М., 1977.

Тарасевич Н. И., Семенов К. А., Хлыстова А. Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М., 1973.

Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ: В 2 т. М., 1982.

Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., 1961.

Физико-химические методы анализа: Практ. руководство / В. Б. Алесковский, В. В. Бардин, М. И. Булатов и др. Л., 1988.

Основы аналитической химии: Практ. руководство / Под ред. Ю. А. Золотова. М., 2001.

Учебное издание

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания к лабораторным работам
по спецкурсу «Оптические методы анализа»
для студентов 4 курса дневной формы обучения

Составитель
Буянова Елена Станиславовна

Редактор и корректор С. Г. Галинова
Компьютерная верстка Н. В. Комардина

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе УрГУ

Лицензия ИД № 05974 от 03.10.2001. Темплан 2005 г., поз. 30.
Подписано в печать 27.07.2005. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Уч.-изд. л. 2,2. Усл. печ. л. 2,32. Тираж 50 экз. Заказ .

Издательство Уральского университета. 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ». 620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.