

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский государственный университет им.
А.М. Горького»

ИОНЦ «Экология и природопользование»

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ
ДИСЦИПЛИНЫ
**«ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

ЕКАТЕРИНБУРГ 2008

Руководство подготовлено кафедрой аналитической химии

Составитель:

Буянова Е.С.

Емельянова Ю.В.

Уральский государственный университет

2008

ОТ СОСТАВИТЕЛЯ

При изучении специального курса «Оптические методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов» студенты осваивают наиболее распространенные методы качественного и количественного эмиссионного спектрального анализа, спектрофотометрического анализа. В настоящем руководстве 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.

Выполняя практические работы, студент должен выполнять 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.

Подготовка к исследованию методами молекулярной и атомной спектроскопии

Методы спектроскопии, как молекулярной (спектрофотометрия), так и атомной служат для анализа многокомпонентных смесей и основаны на изучении взаимодействия излучения с веществом. Результатом такого взаимодействия является спектр поглощения или испускания веществом этого излучения, посредством которого является возможным качественное определение компонентов смеси. Разные методы отличаются по сути своей лишь способом получения спектра и энергией излучения.

Количественный анализ смесей осуществляют методом градуировочного графика, когда устанавливают зависимость степени взаимодействия вещества от его концентрации в смеси при одинаковой силе воздействия на него (излучении, падающем на вещество). По известной зависимости (градуировочному графику) можно аналитически или графически определить неизвестную концентрацию вещества в смеси.

Оптические методы в зависимости от используемого метода и аппаратуры имеют разную чувствительность, особо низкие пределы обнаружения элементов имеют методы атомной спектроскопии (до тысячных мкг/л). Поэтому очевидным становится важность не только методов проведения анализа (которое в современных приборах совершенно автоматизировано), но и подготовки к анализу, а именно, пробоподготовки, пробоотбора, чистоты используемой посуды и реактивов, точности приготовления градуировочных растворов.

К любому работнику химической лаборатории предъявляется категорическое требование – не использовать для работы грязную посуду. Особенно это касается работы на высокоточном аналитическом оборудовании. Даже ничтожные количества загрязнителей могут резко и зачастую непредсказуемо повлиять на ход химических процессов и погубить результаты длительного труда.

Обычно стеклянная посуда считается вполне чистой, если при внимательном рассмотрении ее не обнаружено никаких загрязнений и после ополаскивания вода стекает со стенок, не образуя отдельных капель. К чистоте посуды, используемой в атомной спектроскопии, предъявляются повышенные требования, т.к. этот метод анализа является чрезвычайно чувствительным, и наличие загрязнителей даже в количестве мкг/л может привести к ошибкам количественного определения.

Существует множество способов очистки химической посуды, ниже приведены наиболее распространенные из них.

Мытье водой. Холодная вода отмывает только хорошо растворимые в ней загрязнения. Поскольку при нагревании растворимость большинства веществ в воде резко увеличивается, горячей водой можно вымыть посуду значительно быстрее и лучше. Для механического удаления приставших к стенкам сосуда загрязнений применяют различного рода ерши и щетки с мягкой щетиной.

Мытье с применением моющих средств. Для удаления не растворяющихся в воде загрязнений органического происхождения, особенно жировых и смолистых веществ, можно применять различные моющие растворы. В лабораториях чаще всего используют растворы хозяйственного мыла, чистящих порошков, соды (карбоната натрия), фосфата натрия. Не рекомендуется использовать промышленно выпускаемые моющие средства (например, для мытья посуды), т.к. их достаточно трудно полностью отмыть от стенок посуды.

Если загрязнения нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах или щелочах, их смывают небольшими количествами концентрированных или разбавленных растворов минеральных кислот, например, серной (осторожно!), соляной или азотной, либо водным раствором гидроксида натрия. Иногда для окончательного удаления загрязнений приходится оставлять посуду на некоторое время в эксикаторе или другом

сосуде «замоченной» в растворе кислоты. Для ускорения раствор кислоты или щелочи слегка подогревают.

После мытья посуды щелочными моющими средствами, особенно, концентрированными щелочами, следует очень тщательно (не менее 6 раз) промыть ее горячей водой, а еще лучше – ополоснуть разбавленной соляной кислотой, т.к. щелочи хорошо адсорбируются поверхностью стекла и при ополаскивании холодной водой полностью с нее не удаляются.

Пропаривание. Обработка посуды водяным паром позволяет добиться очень высокой степени чистоты, однако требует большой осторожности от оператора во избежание получения термических ожогов. Поскольку эта операция довольно длительная – пропаривание обычно продолжается около часа – ее используют при проведении особо тонких работ, когда вредны даже ничтожные количества загрязнений.

Мытье органическими растворителями. Нередко для очистки посуды от нерастворимых в воде органических веществ целесообразно использовать растворители. Наиболее пригодными для этих целей являются ацетон, изопропиловый и этиловый спирт, хлороформ, петролейный эфир и некоторые другие. Посуду ополаскивают несколько раз минимальными порциями подходящего растворителя, сливая их каждый раз в специально отведенную для органических сливов банку (в которую нельзя сливать минеральные кислоты!).

Мытье хромовой смесью. Хромовая смесь относится к одному из самых эффективных моющих средств. Ее действие основано на окислении загрязнений с образованием растворимых соединений. Приготавливают ее, исходя из следующего расчета: к 100.0 мл концентрированной серной кислоты добавляют примерно 9.0000 г. сухого дихромата калия. Приготовление и применение этой смеси требует большого внимания и осторожности, т.к. она очень сильно действует на кожу и одежду. В открытых сосудах хромовая смесь быстро портится, поэтому хранят ее в фарфоровых стаканах, снабженных крышками, или стеклянных эксикаторах, установленных на эмалированных или керамических поддонах.

Колбы и стаканы больших размеров осторожно ополаскивают изнутри небольшим количеством хромовой смеси, которую потом полностью сливают обратно в сосуд для хранения. Мелкую посуду целиком окунают в хромовую смесь. Далее тигельными щипцами посуду вынимают и промывают большим количеством воды.

Наиболее эффективна нагретая хромовая смесь. Небольшие количества хромовой смеси можно нагревать в прочных термостойких стаканах. При мытье пипеток хромовую смесь набирают в них с помощью резиновой груши.

Свежая хромовая смесь имеет темно-оранжевый цвет. Ее можно использовать повторно достаточно много раз. Однако после долгой работы она теряет свои окислительные свойства и приобретает темно-зеленую окраску за счет восстановления ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} , что указывает на необходимость ее замены. Использованную хромовую смесь ни в коем случае не следует выливать в раковину. Ее необходимо осторожно перелить в банку для кислых сливов и отнести в специально отведенное для сливов место.

При подготовке посуды **для проведения анализов методом атомной спектроскопии** можно использовать либо приведенную выше методику (с использованием хромовой смеси), либо следующую: всю используемую для хранения растворов и анализа проб посуду промывают горячей азотной кислотой 1:1, а затем большим количеством водопроводной воды и ополаскивают 3-4 раза дистиллированной водой. Для проведения анализа методом спектрофотометрии, как правило, достаточно тщательно промыть посуду водой (если при этом на стенках не остается загрязнений).

При мытье химической посуды необходимо соблюдать следующие основные правила:

1. Мыть посуду следует сразу же после ее использования, в крайнем случае – в конце рабочего дня. Засохшие загрязнения труднее отмываются, а если раствор остается в посуде, со временем компоненты его адсорбируются на стенках сосуда и также труднее отмываются.

2. При выборе способа очистки необходимо исходить из природы загрязнений – их растворимости в воде или водных растворах, в органических растворителях, способности окисляться.

3. Если заранее неизвестно, какой метод очистки следует предпочесть, начинать следует с наиболее простого и доступного способа – мытья горячей или мыльной водой. Прибегать к использованию более мощных средств – горячих кислот и щелочей, хромовой смеси – следует только в случаях, когда загрязнения не отмываются водой или когда требуется особая тщательность в отмывании загрязнений (для атомной спектроскопии).

4. При мытье посуды необходимо обязательно надевать резиновые перчатки, а в случаях использования агрессивных жидкостей и т.п. – защитные очки или маску.

5. Весьма желательно, чтобы очистка посуды осуществлялась непосредственно работающим с ней химиком. Поручать эту операцию другим лицам допускается лишь в том случае, когда в лаборатории работают с однотипными веществами, загрязнения неагрессивны, нетоксичны и легко смываются каким-либо одним способом. Если свойства загрязнений лаборанту неизвестны, перед мытьем он должен получить подробный инструктаж.

6. Посуду, предназначенную для проведения особо точных операций и для аналитических целей, после мытья водопроводной водой, следует несколько раз ополоснуть дистиллированной водой.

Как упоминалось выше, количественное определение осуществляют методом градуировочного графика, который строят по смесям с известной концентрацией определяемого элемента, называемым стандартами. Для ответственных анализов стандарты готовятся из государственных стандартных образцов (ГСО) или из сухих веществ по утвержденным методикам.

ЧАСТЬ I. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ.

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Методы анализа, основанные на измерении поглощения излучения молекулярной средой в видимой и УФ-областях, называют спектрофотометрическими. Единой теоретической базой всех разновидностей спектрофотометрии является закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = k \cdot l \cdot c$$

Коэффициент поглощения k в данном выражении равен оптической плотности при единичной концентрации и толщине слоя и в зависимости от способа выражения последних, может иметь разные единицы измерения. В количественном анализе обычно выражают концентрацию в молях на литр, а толщину слоя – в сантиметрах, тогда k называют *молярным коэффициентом поглощения* и обозначают буквой ε . Молярный коэффициент поглощения – важнейшая молекулярная характеристика, не зависящая от концентрации и толщины поглощающего слоя. Она может служить объективным критерием чувствительности фотометрического определения. Светопоглощение подчиняется также закону аддитивности: оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них (при условии подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера). Для одной и той же длины волны и толщины слоя для смеси веществ

$$A = \varepsilon_1 \cdot l_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot l_2 \cdot c_2 + \dots \varepsilon_n \cdot l_n \cdot c_n$$

Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера. Поведение поглощающих свет систем подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера при определенных условиях. При нарушении этих условий молярный коэффициент поглощения изменяется. Если он уменьшается, наблюдаются отрицательные отклонения от закона, если возрастает – положительные отклонения. Причины отклонений от основного закона светопоглощения могут быть *кажущимися* и *истинными*. Кажущиеся причины, обусловленные немонохроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют *инструментальными*, а вызванные химическими взаимодействиями –

химическими. Истинные причины связаны с изменениями в окружении поглощающих частиц при повышении концентрации и с допущениями, сделанными при выводе основного закона светопоглощения.

Представление спектров поглощения. Спектр поглощения вещества – графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн. Способы представления спектров различаются величинами, откладываемыми по осям абсцисс и ординат. По оси ординат откладывают оптическую плотность, логарифм оптической плотности, пропускание (в долях пропускания или в процентах). По оси абсцисс откладывают длину волны, частоту, волновое число. Выбор той или иной величины определяется стоящими перед исследователем задачами, областью спектра; величиной поглощения и т. п.

Для целей качественного анализа удобно представить спектр в координатах длина волны – молярный коэффициент поглощения. В случае подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера независимо от концентрации спектр сохраняет свой вид. При отклонениях от закона наблюдается смещение максимума поглощения или другие изменения.

Для выявления всех характерных особенностей спектральных кривых их можно продифференцировать (*производная спектрофотометрия*). Тогда спектр будет представлять собой зависимость первой, второй и т.д. производных оптической плотности от ν (λ): $\frac{dA}{d\nu} = f'(\nu)$; $\frac{d^2 A}{d\nu^2} = f''(\nu)$ Для первой и вообще нечетных производных вместо обычной полосы поглощения получают кривые вида дисперсионной функции. Эти производные позволяют легче выявить и определить положение точек перегиба и замаскированных пиков, поскольку в максимумах поглощения $\frac{dA}{d\nu} = 0$. Вторая и последующие четные производные дают пики, совпадающие по положению с максимумом полосы поглощения по первой производной. Эти пики резче, чем исходная полоса, за счет чего может быть получено более высокое разрешение. Дифференциальный спектр можно получить также с помощью двухволнового

спектрофотометра, в котором через одну и ту же кювету одновременно проходят два потока излучения с разными длинами волн.

Измерение поглощения. Прибор для измерения светопоглощения состоит из ряда узлов, соединенных в определенной последовательности. Прибор должен выполнять две основные задачи: 1) разложить полихроматический свет по длинам волн и выделить нужный интервал длин волн; 2) оценить поглощение света веществом при выбранной длине волны.

Каждый прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монокроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала (шкалу или цифровой счетчик). Порядок расположения узлов может быть разным (например, монокроматор может стоять до кюветы или после нее).

Типичные источники излучения в спектрофотометрии – лампа накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая (водородная) лампа или галогенокварцевая лампа. Эти источники излучают в широкой области спектра, поэтому излучение нужно монохроматизировать. Приборы, в которых для монохроматизации используют монокроматоры, называют спектрофотометрами (отсюда – спектрофотометрический метод анализа), а те, в которых необходимый интервал длин волн выделяют светофильтром, называют фотоэлектроколориметрами (ФЭК).

В абсорбционной спектроскопии измеряется не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора, оптическая плотность которого принята за нуль (раствор сравнения). Кювета, в которую помещают исследуемый раствор, называется рабочей, а кювета для раствора сравнения – кюветой сравнения. Обе кюветы должны быть по возможности идентичны. Основное требование к кюветам – прозрачность в области спектра, в которой ведется измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла. В ультрафиолетовой области стекло непригодно: кюветы делают из кварца. По форме кюветы бывают прямоугольными и цилиндрическими.

Для некоторых работ требуются кюветы специальной конструкции. Для исследования кинетики реакций применяют термостатированные кюветы (с "рубашкой" из стекла, через которую циркулирует вода с определенной температурой). В автоматических установках используют проточные кюветы.

Для приема сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют фотоэлементы и фотоумножители. Наиболее употребительны сурьяно – цезиевые (в диапазоне 180 – 650 нм) и кислородно – цезиевые (в диапазоне 600 – 1100 нм) фотоэлементы.

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа монохроматизации – фотоэлектроколориметры и спектрофотометры, от способа регистрации – визуальные, регистрирующие и нерегистрирующие приборы.

Фотоэлектроколориметры имеют простую конструкцию и пригодны для измерений в видимой и ближней (до 300 нм) УФ-областях. Оптические детали этих приборов изготовлены из стекла или просветленного стекла. Фотоэлектроколориметры используют чаще всего для проведения серийных определений концентраций веществ.

Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию и часто снабжены электронными устройствами (усилителями фототока, дисплеями). Оптические детали изготовлены из кварца. Спектрофотометры применяют для получения спектров поглощения, а также для измерений концентраций веществ с узкой полосой поглощения или веществ с близкими длинами волн поглощения.

АППАРАТУРА И ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

КОЛОРИМЕТР ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ КФК-2

1. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно различные световые потоки: полный и прошедший через исследуемую среду, и определяется отношение этих потоков.

Принципиальная оптическая схема фотометра приведена на рис. 1.1.

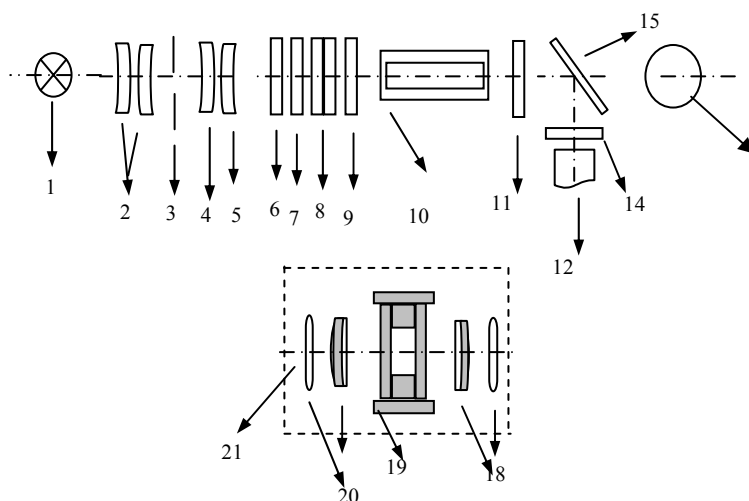


Рис. 1.1. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2

2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

2. 1. Колориметр включить в сеть за 15 минут до начала измерений. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок).

2. 2. Ввести необходимый по роду измерения цветной светофильтр.

2. 3. Установить минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку, «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» (рис. 1.2) необходимо установить в положение 1, ручку «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» – в крайнее левое положение.

2. 4. Перед измерениями и при переключении фотоприемников проверить установку стрелки колориметра на «0» по шкале коэффициентов пропускания Т при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения, ее подводят к нулю с помощью потенциометра «НУЛЬ», выведенного под шлиц.

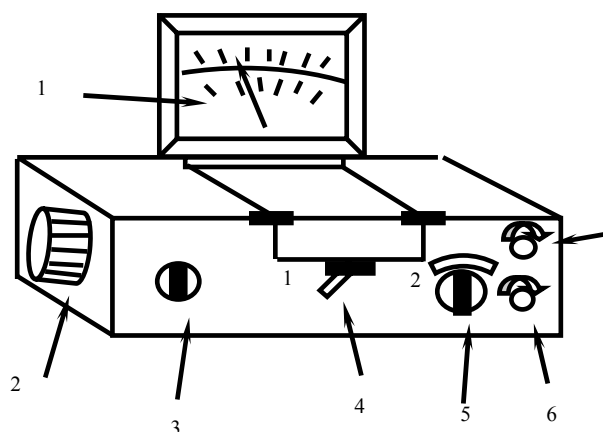


Рис. 1.2. Внешний вид колориметра КФК-2

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3. 1. Измерение коэффициента пропускания

3. 1. 1. В световой пучок поместить кювету с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производятся измерения.

3. 1. 2. Закрыть крышку кюветного отделения.

3. 1. 3. Ручками «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» и «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» и «ТОЧНО» установить отсчет «100» по шкале колориметра.

3. 1. 4. Затем, поворотом ручки кювету с растворителем или контрольным раствором заменить кюветой с исследуемым раствором.

3. 1. 5. Снять отсчет по шкале колориметра, соответствующей коэффициенту пропускания исследуемого раствора в процентах. Для регистрирующего прибора типа М 907-10 отсчет снимают по шкале коэффициентов пропускания Т в процентах, или по шкале Д – в единицах

оптической плотности. Абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания не превышает 1%.

3. 1. 6. Измерение провести 3 – 5 раз и окончательное значение измеренной величины определить как среднее арифметическое из полученных значений.

3. 2. Определение концентрации вещества в растворе

При определении концентрации вещества в растворе следует соблюдать следующую последовательность в работе:

- выбор светофильтра;
- выбор кюветы;
- построение градуировочной зависимости для данного вещества;
- измерение оптической плотности исследуемого раствора и определение концентрации вещества в растворе.

3. 2. 1. Выбор светофильтра.

Наличие в колориметре узла светофильтров и набора кювет позволяет подобрать такое их сочетание, при котором погрешность в определении концентрации будет наименьшей.

Выбор светофильтра проводят следующим образом. Наливают раствор в кювету (о выборе размера кювет см. ниже) и определяют оптическую плотность для всех светофильтров.

По полученным данным строят зависимость, откладывая по горизонтальной оси длины волн, соответствующие максимуму коэффициента пропускания светофильтров, указанные в описании колориметра, а по вертикальной оси – соответствующие значения оптической плотности раствора. Отмечают тот участок кривой, для которого выполняются следующие условия:

- оптическая плотность имеет максимальную величину;
- ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси,

т. е. оптическая плотность мало зависит от длины волн. Светофильтр для работы выбирают так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму

коэффициента пропускания светофильтра, приходилась на отмеченный выше участок спектральной кривой испытуемого раствора.

Если эти условия выполняются для нескольких светофильтров, то выбирают тот из них, для которого чувствительность колориметра выше.

3. 2. 2. Выбор кюветы.

Относительная ошибка определения концентрации раствора будет различной при работе на разных участках шкалы колориметра и достигает минимума при значении оптической плотности 0.4. Поэтому при работе на колориметре рекомендуется, путем соответствующего выбора кювет, работать вблизи указанного значения оптической плотности.

Предварительный выбор кювет проводится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной. В случае слабо окрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большой рабочей длиной.

В предварительно подобранную кювету наливают раствор и измеряют его оптическую плотность, вводя в ход лучей соответствующий для данного раствора светофильтр.

Второе условие может для некоторых растворов не иметь места, тогда при выборе светофильтра ограничиваются выполнением первого условия.

При измерении ряда растворов кювету заполняют раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0.3 – 0.5 – выбирают данную кювету для работы с этим раствором. В том случае, когда это условие не выполняется, следует испробовать другую кювету. Если величина измеренной оптической плотности больше 0.5 – 0.6, берут кювету меньшей рабочей длины, если величина оптической плотности меньше 0.3 – 0.2, следует выбрать кювету с большей рабочей длиной.

3. 2. 3. Построение градуировочного графика для данного вещества.

Построение градуировочного графика проводят следующим образом. Готовят ряд растворов данного вещества с известными концентрациями,

охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе.

Измеряют оптические плотности всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной соответствующие им значения оптической плотности.

3. 2. 4. Определение концентрации вещества в растворе.

По градуировочному графику в дальнейшем определяют неизвестную концентрацию вещества в исследуемых растворах. Для этого раствор наливают в ту же кювету, для которой построена градуировочная зависимость, и, выбрав тот же светофильтр, определяют оптическую плотность раствора. Затем по градуировочному графику находят концентрацию, соответствующую измеренному значению оптической плотности.

Примечания: 1. Часто в работе бывает удобнее пользоваться градуировочными таблицами, которые составляются по данным градуировочной зависимости.

2. Градуировочный график следует время от времени проверять.

ФОТОМЕТР ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КФК-3

1. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Фотометр выполнен в виде одного блока (рис. 1.3). На металлическом основании 3 закреплены узлы фотометра, которые закрываются кожухом 1. Кюветное отделение закрывается съемной крышкой 5.

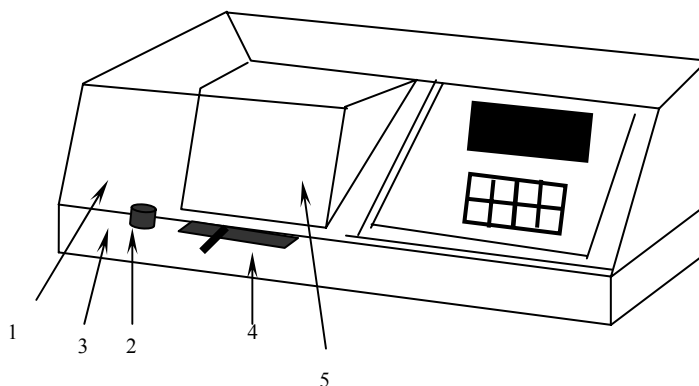


Рис. 1.3. Общий вид фотометра КФК-3

В фотометр входят следующие узлы: фотометрический блок 2 (рис. 4), блок питания 3, микропроцессорная система 4.

На боковой стенке фотометра расположена ось резистора 1 (УСТ.0) и тумблер 2 (СЕТЬ).

На задней стенке основания фотометра расположена розетка 5 для подключения к фотометру термопечатающего устройства типа УТП-2.

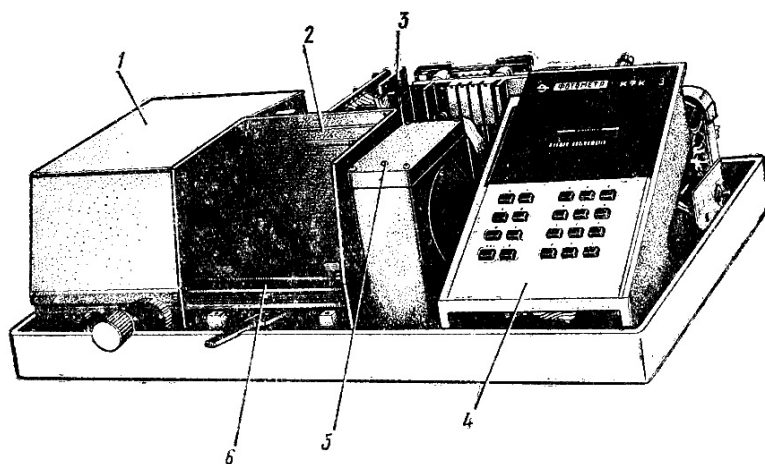


Рис. 1.4. Вид фотометра КФК-3 без кожуха

Блок фотометрический

В фотометрический блок входят: осветитель, монохроматор, кюветное отделение, кюветодержатель, фотометрическое устройство. Конструкция механизма осветителя обеспечивает перемещение лампы в трех взаимноперпендикулярных направлениях.

Монохроматор 1 (см. рис. 1.4) служит для получения излучения заданного спектрального состава и состоит из корпуса, узла входной щели, сферического зеркала, дифракционной решетки, узла выходной щели и синусного механизма.

Ручка 2 (см. рис. 1.3) служит для поворота дифракционной решетки через синусный механизм и установки требуемой длины волны в нанометрах.

Кюветное отделение 6 (см. рис. 1.4) представляет собой корпус, который с помощью болтов крепится к корпусу монохроматора. В правой части этого корпуса расположен карман 5 с крышкой, в котором размещено фотометрическое устройство. В фотометрическое устройство входят фотодиод

и усилитель постоянного тока. Усилитель постоянного тока устанавливается в фотометр через разъем.

В кюветодержатель устанавливают кюветы с растворителем (контрольным раствором) и исследуемым раствором и помещают их в кюветное отделение 6 (см. рис. 1.4).

Кюветодержатель устанавливают в кюветное отделение на столик так, чтобы две маленькие пружины находились с передней стороны.

Ввод в световой пучок одной или другой кюветы осуществляется поворотом рукоятки 4 (см. рис. 1.3) до упора влево или вправо.

При установке рукоятки до упора влево в световой пучок вводится кювета с растворителем, при установке рукоятки до упора вправо в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором.

2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

Подсоединить фотометр к сети 220 В, 50/60Гц и включить тумблер СЕТЬ.

Нажать клавишу ПУСК – на цифровом табло появляется символ «Г», соответствующее ему значение и значение длины волны.

Выдержать фотометр во включенном состоянии 30 минут при открытой крышке и произвести измерение и учет нулевого отсчета (смещение нуля усилителя). Измерение и учет нулевого отсчета произвести нажатием клавиши НУЛЬ. При измерении нулевого отсчета крышка кюветного отделения должна быть открыта. На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение n_0 , слева – символ «0». Значение n_0 должно быть не менее 0.005 и не более 0.200.

Если отсчет n_0 не укладывается в указанные пределы, следует добиться нужного значения с помощью резистора УСТ.0. Установку нуля производить при нажатии клавиши НУЛЬ.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3. 1. Измерение коэффициента пропускания или оптической плотности

3. 1. 1. Установить в кюветное отделение кюветы с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производится измерение, и исследуемым раствором. Кювету с растворителем или контрольным раствором установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо кюветодержателя. О выборе рабочей длины кюветы см. п. 3. 2. 2.

В световой пучок установить кювету с растворителем (рукоятка 4 (см. рис. 1.1) – влево до упора). Если измерение проводится относительно воздуха, например, для образца из стекла или другого прозрачного материала, то в этом случае дальнее гнездо кюветодержателя должно быть свободным.

3. 1. 2. Установить ручкой 2 (см. рис. 1.3) длину волны, при которой проводятся измерения раствора. Длина волны высветится на верхнем цифровом табло.

3. 1. 3. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г». На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «Г». Нажать клавишу «П» или «Е». Слева от мигающей запятой высветится соответственно символ «П» или «Е», а справа от мигающей запятой – соответственно значения « 100.0 ± 0.2 » или « 0.000 ± 0.002 », означающие, что начальный отсчет пропускания (100.0%) или оптической плотности (0.000) установился на фотометре правильно. Если отсчеты « 100.0 ± 0.2 » или « 0.000 ± 0.002 » установились с большим отклонением, нажать на клавиши «Г», «П» или «Е» повторно, соблюдая небольшую паузу (3 – 5 с). Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу НУЛЬ, закрыть крышку, нажать клавишу «П» или «Е».

3. 1. 4. Затем рукоятку 4 (см. рис. 1.3) установить вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует коэффициенту пропускания или оптической плотности исследуемого раствора.

3. 1. 5. Повторить операции по п. п. 3. 1. 1. – 3. 1. 4 три раза, вычислить среднее арифметическое значение измеряемой величины.

3. 1. 6. Для построения спектральной кривой коэффициента пропускания или оптической плотности образца измерения провести по методике п. п. 3. 1. 1 – 3. 1. 4.

3. 1. 7. Построить спектральную кривую светопропускания или оптической плотности исследуемого раствора, откладывая по горизонтальной оси длины волн в нанометрах, а по вертикальной – светопропускание или оптическую плотность.

3. 2. Измерение концентрации вещества в растворе

Для измерения концентрации вещества в растворе необходимо предварительно выполнить ряд подготовительных операций в следующей последовательности:

- выбор длины волны;
- выбор кюветы;
- построение градуировочного графика для данного вещества и определение коэффициента факторизации F ;
- введение коэффициента F в память вычислительного блока;
- измерение концентрации вещества в растворе

3. 2. 1. Выбор длины волны.

Для достижения наименьшей погрешности в определении концентрации следует правильно выбрать длину волны, на которой будет выполняться измерение. Для этого по спектральной кривой раствора, снятой по методике п. п. 3. 1. 1 – 3. 1. 7, выбрать такой участок, на котором выполняются следующие условия: оптическая плотность имеет максимальную величину; ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси, т. е. оптическая плотность мало зависит от длины волны. Длина волны, соответствующая этому участку, выбирается для измерения. Если для некоторых растворов второе условие не выполняется, то рабочая длина волны выбирается по первому условию.

3. 2. 2. Выбор кюветы.

Как указывалось выше, абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания не превышает 0.5%. Относительная погрешность

измерения оптической плотности раствора будет различной и достигает минимума при значении оптической плотности 0.4. Поэтому при работе на фотометре рекомендуется путем соответствующего выбора длины кювет работать вблизи указанного значения оптической плотности, например, в пределах от 0.3 до 0.6.

3. 2. 3. Построение градуировочного графика и определение коэффициента факторизации.

Построение градуировочного графика проводят следующим образом. Готовят ряд растворов данного вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе. Измеряют оптические плотности всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной – соответствующие им значения оптической плотности. Следует убедиться в том, что зависимость концентрации от оптической плотности – линейная, т. е. выражается на графике прямой линией.

Рассчитывают по графику коэффициент факторизации F . Для этого снимают значение концентрации C для средней части графика и соответствующую этой концентрации оптическую плотность A . Тогда $F = \frac{C}{A}$

Если при построении градуировочного графика будет установлено, что зависимость между оптической плотностью и концентрацией не линейная, коэффициент факторизации F определять не требуется. Определение концентрации в этом случае проводить по градуировочному графику.

3. 2. 4. Введение коэффициента факторизации F в память вычислительного блока.

Ввести в память вычислительного блока коэффициент F . Для этого нажать клавишу «F», на цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «F». Набрать с помощью клавиатуры значения коэффициента F . На цифровом табло справа от мигающей запятой высветится

набранное значение коэффициента. Фотометр для измерения концентрации подготовлен.

Примечание. При повторном выведении коэффициента факторизации на цифровом табло возможно уменьшение последней значащей цифры на единицу.

3. 2. 5. Измерение концентрации вещества в растворе.

Провести операции по п. п. 3. 1. 1 – 3. 1. 4. При этом исследуемый раствор налить в кюветы той же рабочей длины, с которой производилась градуировка, и установить длину волны, выбранную по п. 3. 2. 1.

Нажать клавишу «С». На табло слева от мигающей запятой появится символ «С». Отсчет на цифровом табло справа от мигающей запятой соответствует значению концентрации исследуемого раствора.

СПЕКТРОФОТОМЕТР СФ-46

1. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

В основу работы спектрофотометра СФ-46 положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедшего через контрольный образец).

Структурная схема спектрофотометра представлена на рис. 1.7. Световой пучок из осветителя попадает в монохроматор через входную щель и разлагается дифракционной решеткой в спектр. В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, поочередно вводятся контрольный и исследуемый образцы. Излучение, прошедшее через образец, попадает на катод фотоэлемента в приемно-усилительном блоке. Электрические сигналы на резисторе K , включенном в анодную цепь фотоэлемента, пропорциональны потокам излучения, падающим на фотокатод.

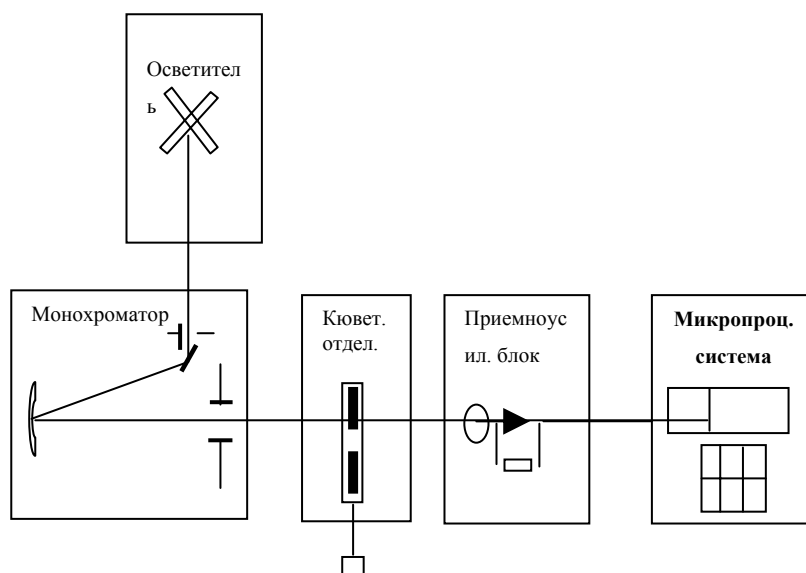


Рис. 1.7. Структурная схема спектрофотометра СФ-46

Усилитель постоянного тока с коэффициентом усиления, близким к единице, обеспечивает передачу сигналов на вход микропроцессорной системы (в дальнейшем – МПС). МПС по команде оператора поочередно измеряет и запоминает напряжения U_T , U_0 , U , пропорциональные темновому току фотозлемента, потоку, прошедшему через контрольный образец, и потоку, прошедшему через исследуемый образец. После измерения МПС рассчитывает коэффициент пропускания исследуемого образца по формуле

$$T = \frac{U - U_T}{U_0 - U_T} \cdot 100$$

Значение измеренной величины высвечивается на цифровом фотометрическом (в дальнейшем – фотометрическом) табло.

Монохроматор построен по вертикальной автоколлимационной оптической схеме.

Излучение от источника 1 (рис. 1.8.) или 1' падает на зеркальный конденсор 2, который направляет его на плоское поворотное зеркало 3 и дает изображение источника излучения в плоскости линзы 4, расположенной вблизи входной щели 5 монохроматора.

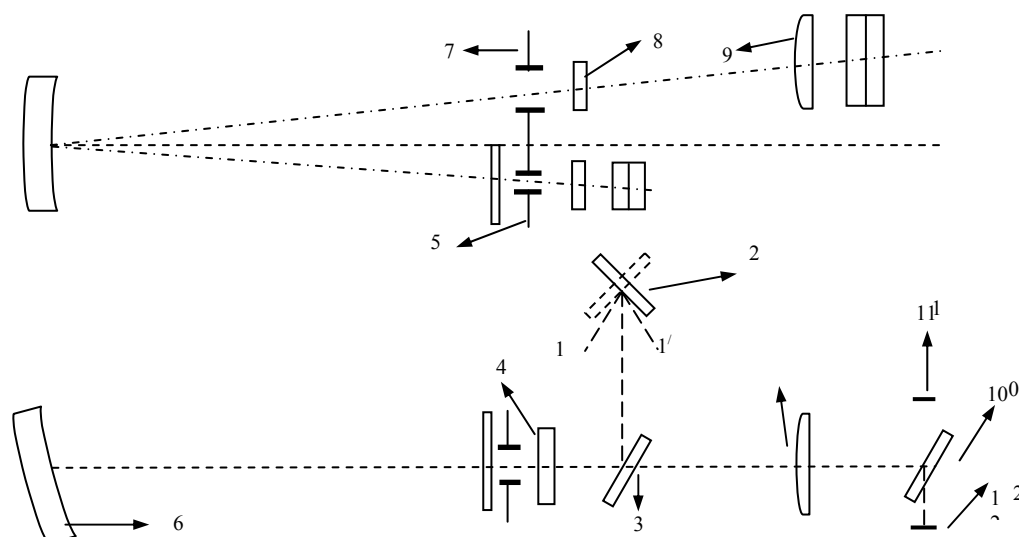


Рис. 1.8. Оптическая схема спектрофотометра СФ-46

Прошедшее через входную щель излучение падает на вогнутую дифракционную решетку 6 с переменным шагом и криволинейным штрихом. Решетка изготавливается на сферической поверхности, поэтому, помимо диспергирующих свойств, она обладает свойством фокусировать спектр. Применение переменного шага и криволинейного штриха значительно уменьшает абберационные искажения вогнутой дифракционной решетки и позволяет получить высокое качество спектра во всем рабочем спектральном диапазоне.

Дифрагированный пучок фокусируется в плоскости выходной щели 7 монохроматора, расположенной над входной щелью 5. Сканирование осуществляется поворотом дифракционной решетки, при этом монохроматическое излучение различных длин волн проходит через выходную щель 7, линзу 8, контрольный или измеряемый образец, линзу 9 и с помощью поворотного зеркала 10 попадает на светочувствительный слой одного из фотоэлементов 11 или 12.

Для уменьшения рассеянного света и срезания высших порядков дифракции в спектрофотометре используются два светофильтра: из стекла

ПС11 для работы в области 230 – 450 нм и из стекла ОС14 для работы в области 600 – 1100 нм. Смена светофильтров производится автоматически.

Линзы изготовлены из кварцевого стекла с высоким коэффициентом пропускания в ультрафиолетовой области спектра.

Для обеспечения работы спектрофотометра в широком диапазоне спектра используются два фотоэлемента и два источника излучения сплошного спектра. Сурьмяно-цезиевый фотоэлемент с окном из кварцевого стекла применяется для измерений в области спектра от 186 до 700 нм, кислородно-цезиевый фотоэлемент – для измерений в области спектра от 600 до 1100 нм. Длина волны, при которой следует переходить от измерений с одним фотоэлементом к измерениям с другим фотоэлементом, указывается в паспорте спектрофотометра.

Дейтериевая лампа предназначена для работы в области спектра от 190 до 350 нм, лампа накаливания – для работы в области спектра от 340 до 1100 нм.

Внешний вид спектрофотометр приведен на рис. 1.9. Он состоит из монохроматора 13, МПС 14, кюветного отделения 15, камеры 16 с фотоприемниками и усилителем и осветителя 17 с источниками излучения и стабилизатором.



Рис. 1.9. Внешний вид спектрофотометра СФ-46

Оптические и механические детали, входящие в монохроматор и закрытые защитным кожухом блок питания МПС, а также отсчетное устройство 20 установки длин волн и переключатель 21 щели расположены на

основании 22 (рис. 1.9). К этому основанию жестко крепится дополнительное основание 23, несущее на себе съемные части спектрофотометра – кюветное отделение и камеру с фотоприемниками и усилителем.

Дифракционная решетка установлена на столике, который может поворачиваться вокруг вертикальной оси при вращении рукоятки 25 (рис. 1.9). Движение от рукоятки передается шкиву, сидящему на одной оси с отсчетным устройством 20 установки длин волн. На той же оси находится цилиндрическая шестерня, передающая движение отсчетного устройства установки длин волн винту с гайкой; в плоскость гайки упирается регулировочный винт рычага, жестко соединенного со столиком решетки; движение гайки передается рычагу, который поворачивает столик с решеткой, осуществляя, таким образом, сканирование спектра.

2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

2. 1. Включение спектрофотометра

2. 2. 1. Закройте фотоэлемент, поставив рукоятку 49 (см. рис. 1.9) шторки в положение ЗАКР, и рукояткой 21 установите ширину щели 0.15 нм.

2. 2. 2. Нажмите кнопку СЕТЬ, после чего должна загореться сигнальная лампа СЕТЬ, и нажмите клавишу ПУСК на клавиатуре МПС, после чего должна высветиться запятая на табло МПС.

2. 2. 3. При установке рычага 84 в положение «Н» лампа накаливания загорается сразу после нажатия кнопки СЕТЬ, при установке рычага 34 в положение «D» дейтериевая лампа загорается автоматически после минутного прогрева.

2. 2. 4. Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через полчаса после его включения.

2. 2. 5. Выключение спектрофотометра производите нажатием кнопки СЕТЬ.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3. 1. Подготовка к измерению

3. 1. 1. Включите спектрофотометр.

3. 1. 2. Установите в держатель от одного до трех исследуемых образцов, в четвертую позицию держателя может быть установлен контрольный образец. Установите держатель на каретку в кюветное отделение.

3. 1. 3. Установите требуемую длину волны, вращая рукоятку длин волн в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то возвратите ее назад на 5 – 10 нм, и снова подведите к требуемому делению.

3. 1. 4. Установите рукояткой 41 и рычагом 34 в рабочее положение фотоэлемент и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному диапазону измерения.

3. 1. 5. Перед каждым новым измерением, когда неизвестна величина выходного напряжения, устанавливайте ширину щели 0.15 нм во избежание засвечивания фотоэлементов.

3. 1. 6. Снимите показания при плотно закрытой крышке кюветного отделения. Открывайте крышку кюветного отделения только при установленной рукоятке переключения шторки в положение ЗАКР.

3. 2. Измерение коэффициента пропускания

3. 2. 1. Установите рукоятку 49 положение ЗАКР.

3. 2. 2. Нажмите клавишу «Ш(0)», при этом на фотометрическом табло высветится значение сигнала в вольтах, пропорциональное значению темнового тока фотоэлемента.

3. 2. 3. Установите рукояткой 50 НУЛЬ на фотометрическом табло числовое значение в диапазоне от 0.05 до 0.1. Показания с табло снимайте, нажимая клавишу «Ш(0)» до появления показания, отличающегося от предыдущего не более чем на 0.001. Последнее показание заносится в память МПС и остается там до следующего нажатия клавиши «Ш(0)».

3. 2. 4. Установите на пути потока излучения контрольный образец, перемещая каретку рукояткой 40. При отсутствии контрольного образца измерение будет проводиться относительно воздуха.

3. 2. 5. Установите рукоятку 49 переключения шторки в положение ОТКР.

3. 2. 6. Нажмите клавишу «K(1)» и снимите показание с фотометрического табло. Слева на табло высвечивается индекс «1». Оно должно быть в пределах 0.5 – 5.0. При показании меньше 0.5 следует увеличить ширину щели.

3. 2. 7. Нажмите клавишу «τ(2)», при этом на фотометрическом табло должно появиться показание 100.0 ± 0.1 , и слева индекс «2». Если показание имеет другое значение, необходимо еще раз ввести значение сигнала сравнения, нажав клавишу «K(1)».

3. 2. 8. Нажмите клавишу «Ц/Р», при этом должно наблюдаться свечение индикатора режима «Ц». Нажмите клавишу «τ(2)». Спектрофотометр переходит в циклический режим измерения, производит измерение образца каждые 5 секунд и высвечивает результат измерения.

3. 2. 9. Установите поочередно на пути потока излучения измеряемые образцы, перемещая каретку рукояткой 40, и при появлении показания, отличающегося от предыдущего не более чем на 0.1, снимите показание с фотометрического табло.

3. 2. 10. При проведении непродолжительных измерений, в течение которых величина темнового тока не меняется, можно не вводить эту величину в память МПС при каждом измерении.

В этом случае все последующие измерения, начиная со второго, следует проводить, начиная с операций п. 3.2.4.

3. 3. *Определение оптической плотности*

3. 3. 1. Выполните операции, указанные в п. п. 3. 2. 1 – 3. 2. 6.

3. 3. 2. Нажмите клавишу «D(5)», при этом на фотометрическом табло должно появиться показание $0.000 + 0.001$, а слева индекс «5». В режиме определения оптической плотности образца МПС вычисляет оптическую плотность по формуле $D = -\lg \tau$.

3. 3. 3. Выполните операции, указанные в п. п. 3. 2. 8, 3. 2. 9. и снимите показания с фотометрического табло.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОЛОРИМЕТР – НЕФЕЛОМЕТР ФЭК-60

1. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Фотоэлектрический колориметр ФЭК-60 предназначен для определения концентраций окрашенных растворов, взвесей, эмульсий и коллоидных растворов путем сравнения световых потоков, проходящих через образцовую и испытываемую жидкости, или путем предварительной градуировки прибора по набору стандартных растворов различных концентраций. Измерения производятся в интервале длин волн спектра от 360 нм до 1000 нм. Цена деления шкалы светопропускания измерительной диафрагмы 0.5%. Прибор обеспечивает измерение светопропускания с абсолютной погрешностью $\pm 1\%$.

Большая чувствительность прибора дает возможность измерять в области спектра от 400 нм до 950 нм пропускания оптически плотных растворов относительным методом, т.е. по отношению к менее плотному контрольному раствору.

Внешний вид прибора показан на рис. 1.10.



Рис. 1.10. Внешний вид фотоэлектроколориметра ФЭК-60

Прибор снабжен набором кювет с различным объемом в пределах от 0.5 мл до 50 мл. В качестве источника света применяется лампа накаливания СЦ-61 (8В, 20Вт). Приемником света служит один из двух фотоэлементов: сурьмяноцезиевый фотоэлемент типа СВЦ-4 для области от 360 нм до 620 нм или кислородноцезиевый фотоэлемент типа ЦВ-4 для области спектра для 620 нм до 1000 нм. В приборе имеется 9 пар светофильтров. Из них одна пара – для

измерений в ближней УФ области, пять – для видимой и три для ближней ИК области спектра.

Оптическая схема прибора приведена на 1.11.

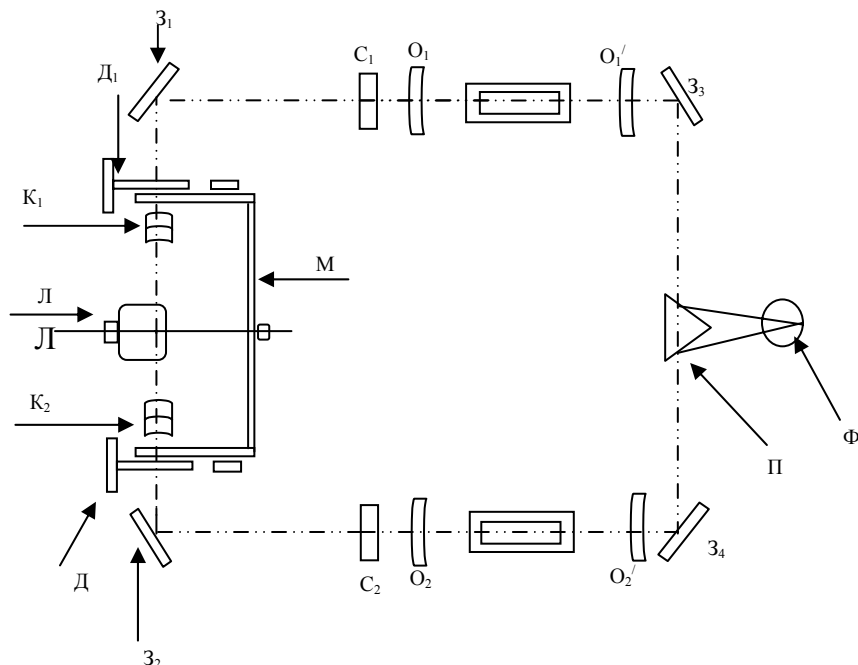


Рис. 1.11. Оптическая схема прибора ФЭК-60

Нить лампы Л (рис. 1.11) с помощью двух конденсаторов K_1 и K_2 и двух зеркал Z_1 и Z_2 изображается на линзах O_1 и O_2 . Эти изображения нити лампы проектируются линзами O_1 и O_2 , сводятся зеркалами Z_3 , Z_4 и призмой П в плоскости фотокатода фотоэлемента Ф.

Модулятор М, помещенный за конденсаторами, моделирует световые потоки, правый и левый, в противофазе. Световые потоки, пройдя светофильтры и кюветы, попадают на фотокатод фотоэлемента и возбуждают переменный электрический ток, пропорциональный разности световых потоков левой и правой ветви прибора. В правый световой пучок включаются последовательно одна или другая кюветы (с раствором и растворителем). Для уменьшения чувствительности прибора в оба плеча включаются нейтральные светофильтры из прилагаемого комплекта. В этом случае светофильтр в оправе надевается на оправу линз O_1 и O_2 . Щелевая диафрагма D_1 , расположенная в правом пучке (в измерительном), при вращении связанного с ней барабана

изменяет свою площадь и тем самым изменяет интенсивность правого светового потока, падающего на фотоэлемент. Щелевая диафрагма D_2 , расположенная в левом пучке, служит для ослабления интенсивности левого светового потока, падающего на тот же фотоэлемент.

Все основные узлы прибора (рис. 1.12) смонтированы на основании нижнего корпуса: осветитель, мотор с модулятором, опорный фотоэлемент, светофильтры, кюветодержатели, диафрагмы, усилитель, фотоэлементы. К нижнему корпусу винтами крепится верхний корпус.

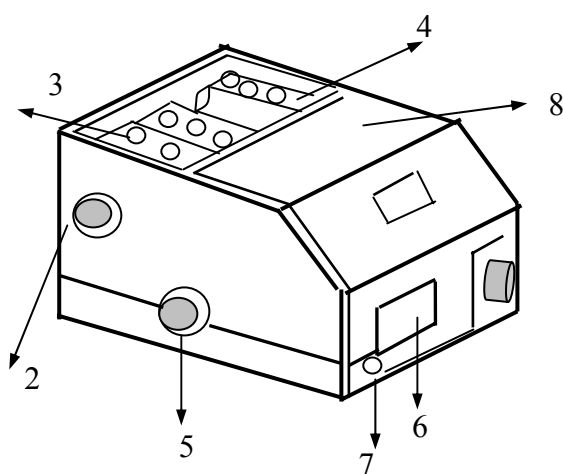


Рис. 1.12. Устройство фотоэлектроколориметра ФЭК-60

Светофильтры располагаются в двух барабанах 3, 4, связанных между собой цилиндрической зубчатой передачей. Вращение барабанов проводится от рукоятки 2. В барабаны установлены по 9 светофильтров, которые могут быть поочередно включены в ход световых пучков прибора. Положение каждого светофильтра фиксируется.

Кюветодержатели – правый и левый – расположены в кюветной камере. В правом кюветодержателе устанавливаются две кюветы, в левом – одна. Переключение кювет в правом световом пучке производят поворотом рукоятки до упора.

Диафрагмы – измерительная (правая) и компенсационная (левая) представляют собой прямоугольник, две боковые грани которого при вращении рукоятки могут перемещаться навстречу друг другу, при этом ширина щели изменяется от максимального значения до нуля. С измерительной диафрагмой

связан отсчетный барабан, на котором нанесены две шкалы: шкала коэффициентов светопропускания (черная) и шкала оптической плотности (красная). Связь между делениями обеих шкал определяется формулой

$$D = - \lg 100 / \tau,$$

где D – оптическая плотность, τ – коэффициент светопропускания.

Шкала нанесена таким образом, что максимальное раскрытие щелевой диафрагмы соответствует 100% светопропускания, а полное ее закрытие – 0%.

2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

Подсоединить ФЭК-60 к сети 220 В и включить тумблер СЕТЬ. Перед измерениями необходимо проверить «электрический нуль». Эта проверка осуществляется следующим образом: закрыть измерительную и компенсационную диафрагмы. Стрелка микроамперметра должна установиться на нуль. Если этого нет, то вращением в ту или другую сторону рукоятки потенциометра 7 (рис. 1.12) добиться нулевого положения стрелки.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3.1. В основу прибора положен принцип уравнивания интенсивности двух световых модулированных потоков при помощи переменной щелевой диафрагмы. Правый световой пучок является измерительным, левый – компенсационным.

В случае работы с растворами на всех фильтровых колориметрах измеряется светопропускание исследуемого раствора по отношению к растворителю или контрольному раствору; при этом измерение светопропускания исследуемого раствора по отношению к растворителю называется абсолютным измерением, а измерение величины светопропускания исследуемого раствора по отношению к контрольному – относительным измерением.

3.2. Для измерения оптической плотности в правый и левый пучки света прибора поместите одинаковые кюветы с растворителем. Барабан измерительной диафрагмы установите на отсчет 100, левым барабаном произведите уравнивание обоих световых потоков. Затем в правое плечо

прибора вместо кюветы с растворителем поместите кювету с раствором; при этом стрелка микроамперметра отклонится от нулевого положения. Снимите показания с микроамперметра.

СПЕКТРОФОТОМЕТР HELIOS ALPHA

1. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Спектрофотометр рассчитан для регистрации оптической плотности ABS , процента пропускания $\% T$, интенсивности I исследуемого раствора, при этом будет измеряться интенсивность сигнала в луче, проходящем через образец. Возможна регистрация первой, второй, третьей и четвертой производной ($1D$, $2D$, $3D$, $4D$).

Система состоит из спектрофотометра с клавиатурной панелью, жидкокристаллического дисплея, дисковод под дискеты емкостью 1,44 мегабайт, программного обеспечения и устройства выхода (рис. 1.13).

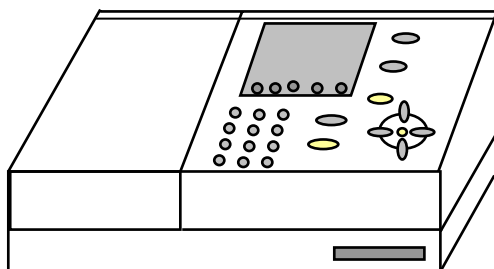


Рис. 1.13. Внешний вид спектрофотометра Helios Alpha.

Особенности конструкции Helios Alpha:

- Двухлучевая оптическая схема
- Кварцевое покрытие оптических элементов, установленных на литом алюминиевом основании, и оригинал голографической дифракционной решетки
- детектор фотодиод
- 7-позиционный программируемый держатель кювет
- встроенная микропроцессорная система управления и графический VGA дисплей
- дисковод 1.44Мб

- порт RS232 для подключения к компьютеру и управления прибором с помощью программного обеспечения Vision 32

- встроенный принтер (опция)

- блок CVC (опция) с набором сертифицированных фильтров для автоматической поверки прибора.

Прибор обеспечивает регистрацию спектров поглощения в диапазоне 190 – 1100 нм с возможностью проведения температурных исследований. Точность установки длины волны – 0.05 – 0.1 нм. Кюветы кварцевые – 1 см. Спектрометр имеет встроенные графический LCD дисплей, дисковод, клавиатуру и программное обеспечение, а также управляется от персонального компьютера. Программное обеспечение включает разделы:

Scan – для управления регистрацией спектров,

Quant – для обеспечения количественного анализа,

MCA – для многокомпонентного анализа,

Rate – для кинетических измерений,

Mathem – для математической обработки спектров.

2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

2. 1. Включить тумблер СЕТЬ.

2. 2. Выждать несколько минут, чтобы прибор провел автоматическое тестирование оптической системы. После проведения тестирования на дисплее прибора появится страница HOME.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

Чтобы войти в режим сканирования, выберите опцию SCAN из меню страницы HOME и нажмите ENTER. На экране появится меню, содержащее опции программного обеспечения. Для снятия спектра в определенном диапазоне длин волн выберите опцию SCAN. Для снятия величины пропускания при фиксированной длине волны выберите опцию FIXED. На данных страницах можно ввести параметры анализа. Для этого переместите курсор к требуемому параметру, используя клавиши курсора ВВЕРХ/ВНИЗ. Нажмите ENTER, чтобы зафиксировать изменение параметра. После установки

параметров метода нажмите ZERO/BASE, чтобы выполнить сканирование базовой линии, а затем нажмите RUN. Спектрофотометр проведет сканирование и высветит его результаты на странице SCAN GRAPH. На этой странице спектр можно сохранить на дискету, используя опцию SAVE DATA.

ОПИСАНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА

Цель работы

Нахождение оптимальных условий фотоколориметрического определения, определение концентрации вещества в растворе методом градуировочного графика.

Сущность работы

В основе метода определения нитрита лежит реакция образования яркоокрашенных азокрасителей. При этом азотистая кислота сначала реагирует с ароматическими аминами с образованием диазосоединений, которые с солями ароматических аминов, кислот, сульфокислот, фенолов и т.п. образуют азокрасители. Примером такого определения служит реакция образования диазотированной сульфаниловой кислоты, которая вступает в реакцию с фенолом, в результате чего образуется 4-сульфо-4-оксiazобензол $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$, окрашенный в желтый цвет. Интенсивность этой окраски пропорциональна содержанию нитрита.

Работа выполняется на фотоколориметре КФК-2.

Реактивы и оборудование

1. Стандартный раствор нитрита. Навеску нитрита натрия квалификации «х.ч.» массой 0.1500 г растворяют в 1 л дистиллированной воды и прибавляют 1 мл хлороформа. Перед дальнейшим использованием студенты 5.0 мл этого раствора должны разбавить водой до 50.0 мл в мерных колбах. Разбавленный раствор содержит 0.0100 мг NO_2^- в 1 мл.

2. Смесь сульфаниловой кислоты и фенола. Навеску сульфаниловой кислоты в 1 г растворяют при нагревании в 100.0 мл насыщенного раствора хлорида аммония, к полученной жидкости прибавляют 1.5 г фенола и 100.0 мл 2 н раствора соляной кислоты.

3. Серная кислота ($\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$)

4. Раствор аммиака 1:1
5. Мерные колбы вместимостью 50.0 мл.
6. Мерные пипетки вместимостью 1 и 5 мл.
7. Фотоколориметр КФК-2.

Ход работы

Для построения градуировочного графика готовят серию окрашенных растворов из разбавленного стандартного раствора нитрита с содержанием нитрита от 0.01 до 0.07 мг в 50.0 мл (0.01, 0.02, 0.03, и т.д.). Для этого "n" мл раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до 25.0 мл водой, прибавляют 0.25 мл серной кислоты, 1 мл смеси сульфаниловой кислоты и фенола и оставляют стоять на 15 минут. После этого прибавляют 6 мл раствора аммиака, доводят водой до метки и перемешивают. Используя полученные растворы, проводят определение оптимальной длины волны для измерений (светофильтра) и выбор кюветы. При выбранных условиях измеряют интенсивность окраски полученных растворов. По полученным значениям оптической плотности для всей этой серии строят градуировочный график.

Полученную у преподавателя контрольную задачу анализируют, как указано выше, и по графику рассчитывают количество NO_2^- в мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Цель работы

Качественный и количественный анализ индивидуальных растворов редкоземельных элементов.

Сущность работы

Растворы различных соединений характеризуются различной зависимостью светопоглощения от длины волны падающего света (спектр поглощения). Наличие характерных максимумов или минимумов в спектре позволяет сделать заключение о качественном составе раствора. Заключение о концентрации вещества в растворе можно сделать на основании измерения

оптической плотности в максимуме светопоглощения (λ_{\max}). Если известно значение молярного коэффициента поглощения, то расчет молярной концентрации производят с использованием закона Бугера – Ламберта – Бера, из которого следует: $C_x = \frac{A}{\varepsilon \cdot b}$, где A – измеренная оптическая плотность, ε – значение молярного коэффициента поглощения, b – толщина поглощающего слоя, см.

Растворы солей большинства редкоземельных элементов при визуальном рассмотрении бесцветны. Однако при изучении поглощения таких растворов в монохроматическом свете обнаруживаются четкие максимумы, положение которых точно соответствует природе элемента.

Ход работы

Контрольный раствор соли редкоземельного элемента помещают в прямоугольную кювету $b = 1$ см, снимают спектр поглощения этого раствора по отношению к дистиллированной воде на спектрофотометрах СФ-26, СФ-46, HELIOS ALPHA в интервале длин волн от 220 до 1100 нм. Включение спектрофотометра производится только по разрешению преподавателя или лаборанта. Первоначально измерение производят через каждые 5 – 10 нм, затем в области намечающихся максимумов повторяют исследование спектра через 0.5 – 1 нм (на СФ-46). Пользуясь кривыми поглощения растворов солей редкоземельных элементов и табличными значениями, определяют, какой из редкоземельных элементов присутствует в растворе, и вычисляют его концентрацию.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

Цель работы

Фотоколориметрическое определение кремния в растворе в виде гетерополикислоты.

Сущность работы

В основе фотометрических методов определения кремния лежит реакция образования молибденовой гетерополикислоты состава $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Гетерополикислоты образуются в кислой среде при избытке молибдата в растворе. Молибденокремниевая кислота образуется в слабокислом растворе ($\text{pH} = 1.5 - 2.0$). При определении кремния следует иметь в виду, что реакционноспособной является лишь мономерная форма, образующая молибденокремниевую кислоту за 15 мин., в течение которых происходит деполимеризация димерной формы в мономерную. При действии восстановителей образуются вещества синего цвета - продукты восстановления молибденокремниевой кислоты, имеющие максимум светопоглощения в области 660 – 800 нм.

В настоящей работе в качестве восстановителя используют смесь растворов соли Мора и аскорбиновой кислоты.

Работа выполняется на фотоколориметре ФЭК-60.

Реактивы и оборудование

1. Стандартный раствор, содержащий 0.1000 мг/мл кремния. В платиновом тигле сплавляют 0.2140 г прокаленного оксида кремния с 2.0000 г карбоната натрия. Плав растворяют в воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1.0 л, добавляют до 900 мл воду, подкисляют 2 н серной кислотой до $\text{pH} = 1.5$, доводят раствор до метки водой. Стандартный раствор кремния перед началом работы разбавляют водой в 50 раз до концентрации 0.0020 мг/мл

2. Молибдат аммония, 5% раствор.

3. Соляная кислота, 1:1 и 0.5% раствор.

4 Соль Мора, 5% раствор (свежеприготовленный).

5. Аскорбиновая кислота, 5% раствор (свежеприготовленный).

6. Смесь восстановителей. Перед употреблением смешивают равные объемы растворов аскорбиновой кислоты и соли Мора.

7. Фотоколориметр ФЭК-60

Ход работы

В пять мерных колб вместимостью 50.0 мл вносят по 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 мкг кремния. В каждую колбу добавляют по 5 мл 0.5% раствора соляной кислоты; 2 мл раствора молибдата аммония. Растворы перемешивают и через 15 мин приливают по 10 мл соляной кислоты 1:1; по 2 мл раствора восстановителя; разбавляют раствор до метки водой, и перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность на ФЭК-60 при $\lambda = 670 - 750$ нм (светофильтр номер 6). Рабочая длина кюветы $b = 5$ см. В качестве раствора сравнения используют раствор, приготовленный в мерной колбе вместимостью 100 мл и содержащий все компоненты, кроме кремния.

По полученным данным строят градуировочный график. Получают контрольный раствор и определяют в нем содержание кремния.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ МЕТОДОМ С ПОМОЩЬЮ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМА И ОКИСЛИТЕЛЯ

Цель работы

Фотоколориметрическое определение вещества в растворе методом полной дифференциальной фотометрии.

Сущность работы

Дифференциальный способ измерений оптических плотностей нашел значительное применение для определения высоких концентраций элементов. Все больше для дифференциальных измерений используются фотоэлектроколориметры с оптической компенсацией. Однако, точные результаты получают лишь в тех случаях, когда определяемые концентрации близки к концентрациям этого вещества в растворе сравнения. Естественно, что это требует построения градуировочных графиков для серии растворов сравнения о концентрациями $C_0, C_1, C_2, \dots, C_n$, что связано со снижением экспрессности анализа и значительным увеличением расхода реактивов. Было показано, что возможности дифференциальной спектрофотометрии могут быть значительно расширены путем использования метода двусторонней

дифференциальной спектрофотометрии. В основе метода дифференциальной фотометрии лежит пропорциональная зависимость разности оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения ΔA ($A_{отн}$) от разности концентраций соответствующих растворов, вытекающая из следующих представлений:

$$\Delta C = C_x - C_0$$

$$A_x = a \cdot C_x \cdot b \quad (1)$$

$$A_0 = a \cdot C_0 \cdot b \quad (2)$$

При вычитании второго уравнения из первого получается уравнение метода дифференциальной спектрофотометрии

$$A_{отн} = A_x - A_0 = a \cdot b \cdot (C_x - C_0) \quad (3)$$

где C_0 , C_x – концентрации определяемого соединения соответственно в растворе сравнения и в фотометрируемом растворе;

A_0 , A_x – оптические плотности раствора сравнения и фотометрируемого раствора относительно растворителя; $A_{отн}$ – относительная оптическая плотность.

Уравнение (3) является общим уравнением фотометрии. Из него вытекают три возможных случая при измерениях.

1. $C_x > C_0$, тогда $A_x > A_0$ и $A_{отн} = A_x - A_0 > 0$, т.е. относительная оптическая плотность имеет положительное значение. В этом случае калибровочная прямая выходит не из начала координат, а из точки на оси абсцисс, соответствующей концентрации определяемого соединения в растворе сравнения.

2. $C_x < C_0$, тогда $A_x < A_0$ и $A_{отн} = A_x - A_0 < 0$, т.е. относительная оптическая плотность имеет отрицательное значение. Так как шкала оптических плотностей (и пропускания) не имеет отрицательных значений, то измерения в этом случае проходят в ином порядке: нуль прибора устанавливают при помещении на пути светового потока растворов с концентрацией C_x , а компенсацию производят, когда на пути светового потока помещены растворы сравнения (C_0). В этом случае отсчет по шкале производят как обычно, но относительную оптическую плотность условно считают

отрицательной. Возможность фотометрических определений при таком порядке измерений показана ранее.

$$3. C_x = C_0, \text{ тогда } A_x = A_0 \text{ и } A_{отн} = A_x - A_0 = 0,$$

т.е. получаем обычное уравнение фотометрии, являющееся частным случаем более общей закономерности. Графически при этом получаем прямую линию, выходящую из начала координат.

Если объединить два первых случая, то есть с одним и тем же раствором сравнения производить измерения относительных оптических плотностей, когда $C_x < C_0$, и $C_x > C_0$, то получим общее уравнение дифференциальной фотометрии (3). Графически эта зависимость будет выражаться прямой линией, пересекающей ось абсцисс в точке, соответствующей $C_x = C_0$. Такой способ измерений, когда относительно одного и того же раствора сравнения измеряется поглощение и растворов с $C_x < C_0$, и растворов с $C_x > C_0$, называется методом полной дифференциальной фотометрии.

Расчетная формула для метода полной дифференциальной фотометрии может быть записана в виде $C_x = C_0 \pm F \cdot A_{отн}$, где F - фактор пересчета, представляющий собой обратный угловой коэффициент калибровочного графика. Фактор пересчета вычисляется по результатам измерений $A_{отн}$, серии стандартных растворов с концентрацией $C_0, C_1, C_2, \dots, C_n$, относительно одного и того же раствора с концентрацией определяемого элемента C_0 :

$$F = \frac{C_{cm} - C_0}{\pm A_{отн}}$$

И случае различия в качестве кювет (длина оптического пути, состояние рабочих поверхностей) на калибровочном графике в точке $C = C_0$ будет наблюдаться изменение угла наклона калибровочного графика к оси абсцисс при переходе от измерений концентраций $C_x > C_0$ к концентрациям $C_x < C_0$. В этом случае для расчета концентрации определяемого компонента необходимо вычислить два фактора пересчета: F_1 для положительных значений относительных оптических плотностей, F_2 для отрицательных значений, а расчет концентраций производить по формулам:

$$C_x = C_0 + F \cdot A_{отн}, \text{ и } C_x = C_0 - F \cdot A_{отн},$$

Определение никеля основано на реакции образования в щелочной среде окрашенного в малиново-красный цвет внутрикомплексного соединения никеля с диметилглиоксимом и окислителем. Существует предположение, что в результате реакции происходит окисление никеля, вероятно до Ni(III). Соотношение никель: диметилглиоксим в комплексе равно 1:3. Для подщелачивания раствора можно применить NH_3 , NaOH или KOH. В качестве окислителя пригодны персульфат аммония или бром. Раствор окрашенного комплекса имеет максимум поглощения в области 450 – 500 нм.

Реактивы и оборудование

1. Фотоколориметр КФК-3 или ФЭК-60
2. Мерные колбы вместимостью 50.0 мл. Пипетки градуированные на 10 мл и 5 мл.
3. Эталонный раствор соли никеля. Навеску 1.1965 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, подкисляют раствор 3 – 5 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавляют водой до 1.0 л. Эталонный раствор содержит 0.250 мг никеля в 1.0 мл.
4. Гидроксид натрия, 5%-ный раствор.
5. Персульфат аммония, 5%-ный раствор, свежеприготовленный.
6. Диметилглиоксим, 2%-ный щелочной раствор.
7. Раствор аммиака.

Ход работы

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл последовательно вливают 0.25; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5 мл стандартного раствора никеля, 5.0 мл NaOH; 3.0 мл раствора персульфата аммония и 3.0 мл раствора диметилглиоксима. Тщательно перемешивают, доводят до метки водой и снова перемешивают. Через 8 – 10 мин. измеряют оптическую плотность с зеленым ($\lambda = 460$ нм) светофильтром. В качестве нулевого раствора используют раствор, содержащий 1.0 мл никеля в мерной колбе вместимостью 50 мл. При работе на ФЭК-60

измерение оптической плотности раствора с концентрацией, большей, чем в нулевом растворе, проводят как обычно, а при концентрациях, меньших, чем в нулевом – помещая в оба световых потока вначале нулевые растворы. По полученным данным строят градуировочный график и рассчитывают факторы пересчета, затем получают две контрольные задачи на определение никеля.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5
ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА
С НИТРОЗО-Р-СОЛЮ

Цель работы

Нахождение оптимальных условий фотоколориметрического определения железа с нитрозо-р-солью: оптимальный интервал значений pH, рабочая длина волны, время, необходимое для развития окраски; определение концентрации вещества.

Сущность работы

Железо (II) с нитрозо-р-солью (динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) в водных растворах образует растворимое комплексное соединение зеленого цвета. Соотношение железо : нитрозо-р-соль в комплексе составляет 1:1 и 1:2.

Реактивы и оборудование

1. Фотоколориметр КФК-2 (СФ-26, 46), ФЭК-60
2. Стандартный раствор железа, содержащий 10 мкг Fe в 1 мл, готовят растворением навески соли Мора с добавлением серной кислоты.
2. Нитрозо-р-соль, 1% - ый водный раствор.
3. Буферные аммонийно-ацетатные растворы со значениями pH = 3.0; 4.0; 5.0; 6.0; 7.0; 8.0; 9.0.
4. Мерные колбы вместимостью 50.0 мл.

Ход работы

Влияние pH. Стандартный раствор Fe предварительно в стаканчике нейтрализуют по каплям NH_4OH до pH = 4.5 – 5.0. 5 мл стандартного раствора

железа помещают в мерную колбу вместимостью 50.0 мл, приливают 20.0 мл буферного раствора с известным значением pH и 1 мл 1%-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют раствор до метки. Через 10 минут записывают спектры поглощения растворов на спектрофотометре относительно воды. Одновременно снимают спектры контрольных растворов, содержащих все реактивы, кроме железа. На основании сравнения спектров выбирают для дальнейшей работы длину волны и значение pH.

Влияние времени. В мерную колбу вместимостью 50.0 мл вносят 5.0 мл стандартного раствора железа, 20.0 мл буферного раствора с выбранным значением pH, приливают 1 мл 1%-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность на ФЭК-60, КФК-2 с использованием светофильтра, пропускание которого соответствует минимуму светопоглощения раствором комплекса. Измерение оптической плотности производят через 3, 5, 10, 15 и 20 минут после сливания всех растворов реактивов. Строят график зависимости оптической плотности от времени. Выбирают время, необходимое для полного развития окраски.

Построение градуировочного графика.

В мерные колбы вместимостью 50.0 мл вносят 1.0; 3.0; 5.0; 7.0; 9.0; 10.0 мл стандартного раствора железа, приливают по 20.0 мл буферного раствора, по 1.0 мл 1%-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют раствор до метки. Измеряют оптическую плотность через выбранный интервал времени и при выбранном светофильтре. Строят градуировочный график. Получают контрольную задачу и находят содержание железа.

ЧАСТЬ II. АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Атомная спектроскопия – аналитический метод определения содержания элементов, основанный на поглощении или излучении света свободными атомами.

Эмиссионным 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, плазма 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 по энергии возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия ΔE излучается в виде светового кванта $\Delta E = h \cdot \nu$ (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).

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами, находящимися в газовой фазе.

В процессе абсорбции атом переходит с основного энергетического уровня на более высокий в результате фотонного возбуждения, т.е. в результате облучения атома светом с определенной частотой, удовлетворяющей условию: $E^* - E_0 = h\nu$. При этом интенсивность возбуждающего света данной частоты уменьшается. Так же как во всех спектроскопических и фотометрических методах анализа, в атомно-абсорбционной спектроскопии действует закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg(I_0 / I) = klC, \text{ где}$$

A – величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, абсорбция);

I_0 – интенсивность падающего света;

I – интенсивность проходящего света;

k – коэффициент поглощения;

l – толщина поглощающего слоя;

C – концентрация определяемого элемента.

Согласно приведенному закону мерой концентрации элемента служит оптическая плотность. Из формулы видно, что зависимость между светопоглощением и концентрацией линейна. Коэффициент поглощения k

пропорционален вероятности конкретного перехода. Обычно наиболее высокие значения k соответствуют переходу электрона с основного на наиболее близкий к нему уровень (так называемая «резонансная линия»).

Для измерения величины атомного поглощения A необходимо соблюдение двух условий, сформулированных Уолшем:

1) $\lambda_{\text{max. исп.}} = \lambda_{\text{max. погл.}}$, т.е. длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров, должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника,

2) полуширина линии поглощения атомных паров должна быть больше полуширины линии испускания источника, т.е. для этих величин должно выполняться соотношение $\alpha = \frac{\Delta \nu_{1/2 \text{ исп.}}}{\Delta \nu_{1/2 \text{ погл.}}} \leq 1$

Основные узлы спектральных приборов.

Принципиально любой спектральный прибор имеет следующие основные узлы: источник возбуждения, диспергирующий элемент, регистрирующее устройство (рис 2.1). Кроме этого, в любом спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей и т. д.

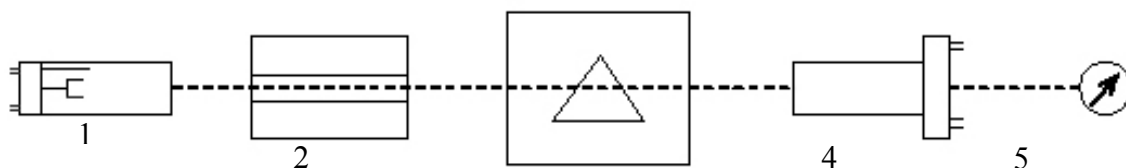


Рис. 2.1. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра: 1 – источник излучения; 2 – атомизатор; 3 – монохроматор; 4 – фотоумножитель; 5 – детектор.

Источники возбуждения (атомизаторы). 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, а в современных приборах - также индуктивно-связанная плазма.

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, Ti, 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.

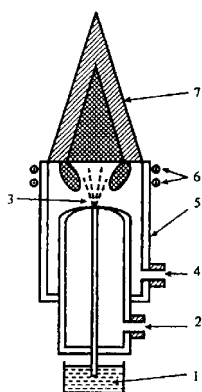
В плазме искрового разряда развивается температура 7000 – 10000 К и происходит возбуждение практически всех элементов. В случае необходимости температура искры может быть повышена до 12000 К и выше. Основное достоинство искры составляют высокая стабильность условий разряда и,

следовательно, стабильность условий возбуждения, столь необходимая в количественном анализе. Работа с искрой практически не вызывает разрушения образца, что выгодно отличает искру от дуги.

Плазма, используемая в спектрометрах с ИСП, как физико-химическое явление представляет собой поток нагретого до высокой температуры инертного газа (гелия, аргона) в сжатой электрической дуге высокой мощности или в высокочастотной катушке, в обмотке которой течет переменный ток с частотой от 10 до 50 МГц. Вышедший из плазмотрона нагретый поток плазмы образует факел, по внешнему виду напоминающий пламя (рис. 2.2). Этот факел является источником излучения спектра, его излучение и используется в аналитических целях. Для получения плазмы аргон (поток 4) с небольшой скоростью поступает в кварцевую трубку, помещенную внутри высокочастотной индукционной катушки, где он нагревается до высокой температуры в высокочастотном переменном индукционном поле. Витки индукционной катушки выполнены из медных трубок, охлаждаемых внутри водой, поскольку используется переменный ток высокой мощности (4-10 кВт). Переменный ток, пропускаемый через спираль, создает магнитное поле вокруг катушки и в потоке газа, проходящем по кварцевым трубкам. Для возбуждения разряда в горелке, находящейся в ВЧ магнитном поле, необходима предварительная ионизация газа. При начальных условиях инертный газ не является проводником, т.к. мощности индуктивного поля недостаточно для его ионизации. Другими словами, напряжение на индукторе значительно меньше напряжения пробоя рабочего газа, следовательно, аргон находится в непроводящем состоянии. Для возбуждения индуктивно-связанной плазмы используют кратковременный разряд высокочастотной искры, который вызывает ионизацию инертного газа. Можно сказать, что с помощью искры в область магнитного поля инжектируются «затравочные» электроны, которые и осуществляют «поджиг» плазмы. После этого автоматически включается ВЧ-генератор, и в результате внутри индукционной катушки образуется яркосветящаяся плазма, а на конце кварцевой трубки вследствие рекомбинации

электронов с ионами инертного газа за счет взаимодействия (индуктивной связи) пульсирующего магнитного поля с текущим газом, электропроводность которого обеспечивается за счет высокой степени ионизации, появляется факел. Индукционная катушка выполняет роль первичной обмотки трансформатора, роль вторичной обмотки выполняют свободные электроны плазмы.

Рис. 2.2. Схема получения высокочастотной индуктивно-связанной плазмы: 1 – анализируемый раствор; 2 – аргон для распыления раствора; 3 – аэрозоль; 4 – Арон для образования плазмы; 5 – кварцевая трубка; 6 – индукционная катушка; 7 – факел плазмы.



При надлежащем газовом потоке и уровне мощности мгновенно формируется самоподдерживающаяся аргоновая плазма с температурой 6000-10000 К, что значительно выше температуры плавления кварцевого стекла. Защита источника от саморазрушения достигается при помощи дополнительного (внешнего) тока аргона, выполняющего роль охладителя. Для этих целей используют трехтрубчатый плазмотрон-горелку (или двухтрубчатый), изготовленную из кварца, с внутренним диаметром внешней трубки 15-20 мм (рис. 2.3).

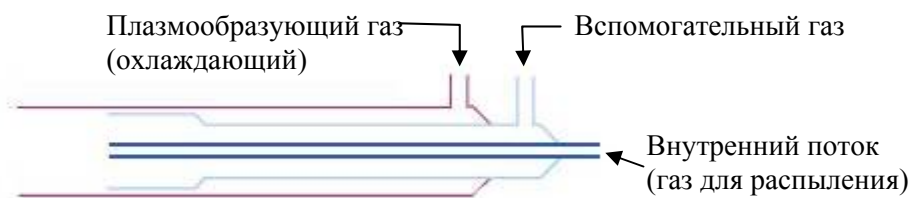


Рис. 2.3. Принципиальная конструкция горелки ИСП спектрометра.

Источник свободных атомов в ААС

Роль *атомизатора* заключается в том, чтобы перевести пробу в свободные атомы, главным образом в основном состоянии. Обычно используют атомизаторы двух типов — *пламя* и *электротермический атомизатор* (печь).

Пламя

Простейшим способом перевода растворенной пробы в атомарное состояние является использование пламени.

При пламенном способе атомизации раствор пробы распыляют в пламя в виде мелких капель. Продольная длина пламени составляет 5-10 см.

Подача пробы в пламя и предварительное ее смешение с горючим газом и газом-окислителем происходит в распылительной камере. В задачу системы распылитель-горелка входит собственно распыление, т.е. превращение раствора пробы в аэрозоль, отбор фракции аэрозоля с нужным размером капелек, смешение отобранной фракции с компонентами горючей газовой смеси и введение полученной смеси в горелку. Наиболее широко используемый тип пламени – воздушно-ацетиленовое.

Альтернативой пламени служит **электротермический атомизатор (ЭТА)**.

Он представляет собой графитовую трубку, нагреваемую электрическим током. Длина трубки составляет обычно от 30 до 50 мм, внутренний диаметр - *около* 10 мм. Раствор пробы (порядка 10 мкл) вводят в кювету и нагревают ее специальной температурной программой, подводя напряжение через металлические контакты.

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 изготовляют из стекла или кварца, так как эти материалы достаточно прозрачны в широкой области длин волн. Стекланные призмы дешевле кварцевых и имеют более высокую угловую дисперсию, поэтому для работы в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра обычно применяют стекланные 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 способность 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, фотоэлементы, детекторы на основе полупроводников (CCD, CID-детекторы).

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 приближенно. 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 приближенно определяется формулой $H = E \cdot t^p$ (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: $S = \lg \frac{I_0}{I}$ (5). Зависимость почернения от количества освещения изображается характеристической кривой фотопластинки (рис. 2.4).

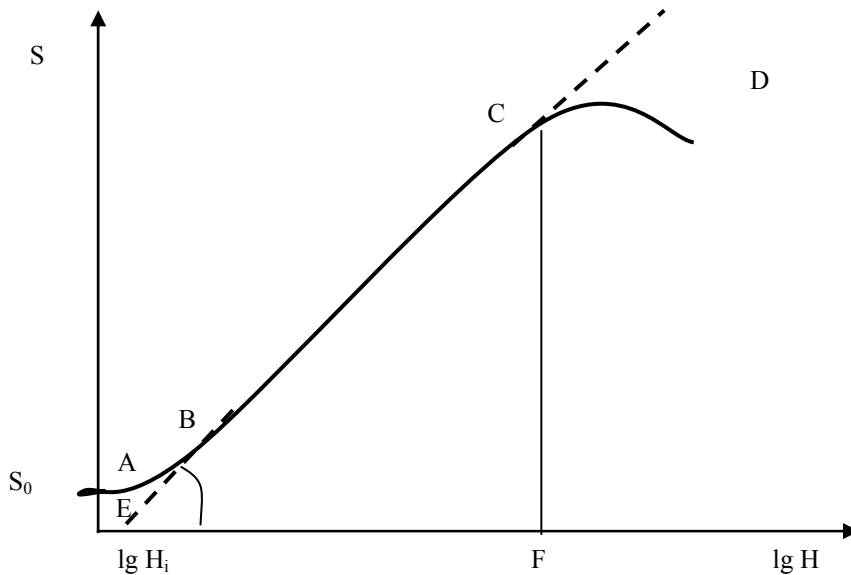


Рис.2.4. Характеристическая кривая фотоэмульсии

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

Из геометрических соображений можно записать

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{CF}{EF} = \frac{S}{\lg H - \lg H_i} = \gamma \quad (6), \text{ где } \gamma - \text{коэффициент контрастности, } H_i -$$

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:

$$S = \gamma \cdot \lg H - i, \text{ где } i = \gamma \cdot \lg H_i \quad (8)$$

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 областях применяются так называемые сенсibilизированные 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.

В наиболее современных спектрометрах регистрация и сохранение спектра автоматизировано и производится непосредственно на компьютер. В современных приборах наряду с фотоумножителями применяются 2 типа детекторов. В зависимости от способа обработки сигнала существует два типа детекторов, имеющих в основе группы таких устройств: прибор с инжекцией заряда (ПЭЗ, CID) и прибор с зарядовой связью (ПЗС, CCD). Оба детектора в основе своей имеют кремниевую подложку, на которой размещены ряды 2D светочувствительных элементов, называемых «пикселями». Свет (в виде фотонов), излучаемый плазмой, проходит через оптическую систему спектрометра и фокусируется на детекторе. Фотоны выбивают электроны из кремниевой подложки, которые затем улавливаются «пикселями». Каждый пиксель может хранить некоторое число электронов, сигнал оцифровывается и на выходе отображается число счетов. Два типа детекторов отличается только способом работы с пикселями. CID-детектор считывает информацию с каждого конкретного пикселя посредством электродов, своих для каждого пикселя, и затем интегрируется. Процесс может протекать в режиме неразрушающего

считывания данных, давая возможность получать оптимальное соотношение сигнал-шум для каждого случая интегрирования. В CCD-детекторе происходит преобразование зарядов последовательно с каждого пикселя в буфер, суммарный сигнал потом передается на считывающее устройство. При этом пиксели обрабатываются либо рядами, либо сегментами.

CID-детектор был изобретен фирмой General Electric в 1872 г. для использования в камерах с переносом заряда для астрономов. Их использование позволило получить снимки отдаленных небесных тел без шумов, связанных с пересыщением от ближних звезд. Эта способность одновременно получать изображения темных и ярких объектов с великолепным разрешением позволила расширить область применения детекторов на технологии фотоники, стекловолоконной оптики и спектроскопии.

Thermo Fisher Scientific продолжил разработки в этой области и в настоящее время является одним из немногих производителей этого типа детекторов. Усовершенствования были сделаны в скорости, чувствительности и фоновом шуме детекторов, что значительно улучшило качество детектора, например, точность обращения к определенному пикселю, неразрушающее считывание данных, улучшение четкости изображения. Теперь детектор имеет следующие преимущества:

- Устойчивость к размыванию изображения позволяет измерять слабые аналитические сигналы рядом с сильными линиями матрицы.
- Непрерывный интервал длин волн делает метод более гибким, позволяя выбирать идеальную линию в каждом конкретном методе.
- Визуализация полного спектра (Fullframe) – возможность увидеть полный спектр пробы.
- Разумный спектр (Intelliframe) – позволяет преодолеть ограничения, связанные с пересыщением, и расширить диапазон измеряемых концентраций разных элементов пробы от долей ppb (мкг/л) до десятков % в одном анализе.

- Неразрушающее считывание данных – улучшает соотношение сигнал-шум для слабых аналитических линий, обеспечивая точность анализа.
- Одновременная коррекция фона – компенсирует любые моментальные шумы от плазмы, обеспечивая точность анализа.
- Одновременная внутренняя стандартизация – повышает точность и правильность анализа с помощью методов коррекции дрейфа.
- Одновременная коррекция влияний мешающих элементов – обеспечивает надежность измерений.
- Ключ к высокой производительности CID-детектора кроется в уникальной системе хранения и сбора информации (см. далее).

Основа детектора – светочувствительная поверхность, разделенная на несколько тысяч пикселей, к каждому из которых имеется прямой доступ через электроды рядов и колонок, посредством которых и происходит считывание информации (рис. 2.5). Измерения происходят в следующей последовательности (рис. 2.6): после того, как оператор устанавливает время интеграции, излучение от плазмы проходит через оптическую систему спектрометра, попадает на детектор, и начинается интеграция сигнала. В самом чипе на ряды подается небольшое отрицательное напряжение, на колонки – небольшое положительное напряжение. Фотоны, сталкиваясь с поверхностью, передают электронам часть своей энергии, и они попадают в зону проводимости, оставляя «дырки» в материале полупроводника. Эти дырки, будучи положительно заряженными, перемещаются к отрицательно заряженному ряду.

В конце цикла считывания ряды работают в «буферном» режиме (т.е. его отключают от источника напряжения смещения). Теперь происходит измерение потенциала ряда. Далее отрицательное напряжение смещения подается на электрод колонки. Это вызывает миграцию дырок к этому электроду. Потенциал рядов измеряется снова. По разнице находят количество «дырок», равное числу фотонов, которые попали на поверхность пикселя. Если

обнаруживается, что заряд очень небольшой, интеграция может быть продолжена, это и называется неразрушающим считыванием данных. В таком случае на ряды снова подается небольшое отрицательное напряжение смещения, небольшое положительное – на колонки. Это приводит к обратной миграции заряда к ряду, и интеграция продолжается, в результате чего увеличивается число дырок в долю ряда в пикселе. С другой стороны, если сигнал постоянно нарастает, значение потенциала ряда оцифровывается и сохраняется в памяти. Этот процесс может продолжаться несколько раз в процессе интеграции, пока сигнал не будет находиться в нужных пределах.



Рис. 2.5. CID-детектор и его матрица.

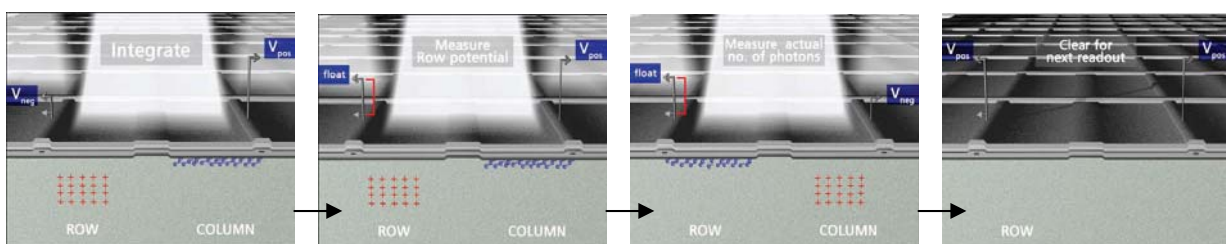


Рис. 2.6. Последовательность считывания данных в CID-детекторе

Неразрушающее считывание данных.

После окончания экспозиции пиксель разряжается, заряд возвращается в полупроводниковый слой. Для этого на ряды и колонки одновременно подается большое положительное напряжение смещения. Т.к. свободный заряд скапливается на нижележащем эпитаксиальном слое, CID-детектор по своей сути является устройством, не допускающим появления размытого изображения. После этого пиксель готов к новому измерению.

Четкость изображения

Размывание изображение возникает вследствие попадания света с одного пикселя на окружающие при переполнении его емкости, и перетекании заряда. Эта проблема часто возникает при использовании CCD блоков формирования изображения. Такое наблюдается, например, на снимках цифровыми камерами, сделанных на фоне солнца, когда предметы на переднем плане затемняются. Это возникает из-за того, что CCD-матрице необходимо определенное время экспозиции перед тем, как заряд будет считан, сохранен и оцифрован (в противоположность CID-матрицам, в которых заряд каждого индивидуального пикселя может быть считан в любое время независимо от остальных). Если условия интеграции установлены так, чтобы получить изображение светлых линий, слабоосвещенные линии теряются. И наоборот, если условия выбраны так, чтобы измерить интенсивность слабых линий, возникнет пересвет в области расположения ярких линий, что повлияет на сигнал с близлежащих пикселей. Этот эффект уменьшается при использовании сегментированных CCD-детекторов (SCD) или созданием стоковых каналов вокруг пикселей. Обе технологии основаны на разделении активных пикселей. В сегментированных SCD-детекторах используется технология маскирования активных позиций на чипе, при этом остаются только те пиксели, в районе которых ожидаются аналитические спектральные линии (доступной остается около 6% спектральной емкости чипа). Такой подход оказывается бессильным при анализах, когда необходимо использовать линии второго и третьего порядка, чтобы избежать спектральных наложений. Действительно, анализ некоторых

редких элементов становится невозможным при использовании SCD-детекторов.

Кроме того, стоковые каналы или селекторы занимают значительную полезную площадь пикселя в CCD-детекторе, что уменьшает емкость пикселя и, в конечном счете, чувствительность и разрешение получаемого изображения. Стоковые селекторы окружают активный пиксель со всех сторон, не допуская скопления излишнего заряда на нем. Таким образом, принцип действия тут такой же, как в сегментированных SCD-детекторах, а именно, изолирование активных пикселей. Однако при использовании любой из указанных технологий в CCD-детекторе необходимо осуществить интеграцию сигнала по определенной области целиком. Следовательно, если две линии, сильно отличающиеся по интенсивности, попадают в один такой сегмент измерения, влияние яркой линии на слабую исключить оказывается невозможно. Хотя размытие линий не происходит на большие расстояния, область независимости достаточно сильно ограничена, и оптические помехи внутри таких сегментов приводят к ошибкам измерений.

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 определение 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 последние линии всех «подозреваемых» элементов. Если, например, линия может принадлежать Си или Сг, а последней линии Сг в пробе нет, то ясно, что анализируемая линия принадлежит не Сг. 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 \AA , Mo 4171.90 \AA , Fe I 4172.13 \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 \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, т.к. 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 \AA , например, Fe 4175.0 ; 4175.6 ; 4176.6 ; 4177.6 ; Cu II 4506.0 или 4556.0 и Ti 4163.7 \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 и разных приборов 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) $I = a \cdot C^b$ (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, влияющем 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

$I_a = a' \cdot C^b$, $I_c = a'' \cdot C_{ин}^b$ и возьмем их отношение (с учетом того, что $C_{осн} = \text{const}$)

$$I_a / I_c = \frac{a' \cdot C^b}{a'' \cdot C_{ин}^b} = a \cdot C^b \quad (12)$$

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

$$S = \gamma \cdot \lg I + \gamma \cdot Const \quad (14)$$

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

$$S_a = \gamma \cdot \lg I_a + \gamma \cdot Const, \quad S_c = \gamma \cdot \lg I_c + \gamma \cdot Const \quad (15) \text{ и вычтем одно из другого:}$$

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

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 $\operatorname{tg} \alpha = \gamma \cdot b$.

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:

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, интенсивность 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.

Атомно-абсорбционный количественный анализ. При стабильной работе источника излучения и распылителя, постоянной температуре пламени (или графитовой кюветы) и постоянном давлении сигнал абсорбции прямо пропорционален концентрации определяемого элемента. Поэтому для количественного анализа используют метод градуировочного графика и метод добавок. На результаты определения влияют те же помехи, что и в эмиссионных методах.

АППАРАТУРА ДЛЯ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

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 – 10000. В этой области разрешаются спектральные линии, различающиеся не менее чем на 0.03 нм. Оптическая схема спектрографа приведена на рис. 2.7.

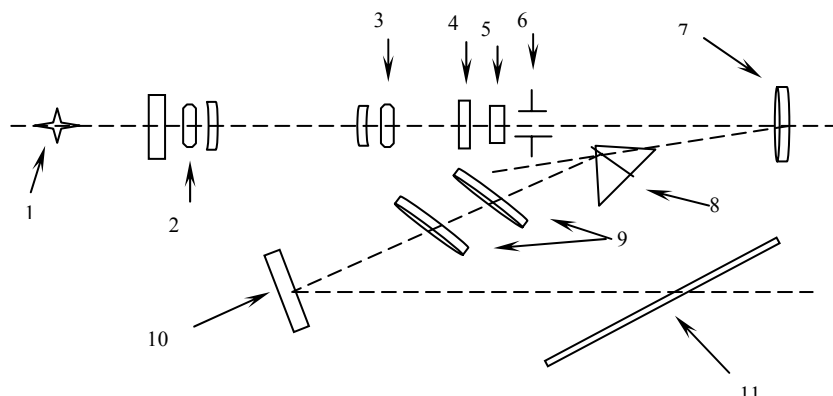


Рис. 2.7. Оптическая схема спектрографа ИСП-30

Излучение от источника возбуждения 1 проходит трехлинзовый осветитель, состоящий из конденсоров 2, 3, 4, щель 5 и попадает на зеркальный коллиматорный объектив 6, который отклоняет падающие на него лучи и посылает параллельный пучок света на призму 7, разлагающую его на монохроматические составляющие. Камерный объектив 8 с фокусным расстоянием 830 мм собирает лучи света так, что на плоскости 10 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 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. 2.8), которая помещается в насадке перед щелью спектрографа.

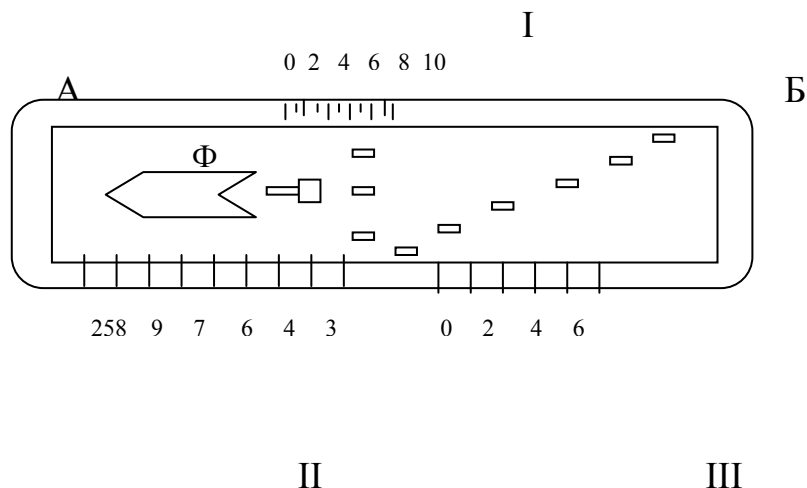


Рис. 2.8. Диафрагма Гартмана

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 (С), 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 противозлектрода 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 дверце штатива.

Спектропроектор ДСП-1.

Спектропроектор ДСП-1 позволяет рассматривать 20-кратно увеличенное изображение спектра на экране прибора. Оптическая схема спектропроектора представлена на рис. 2.9.

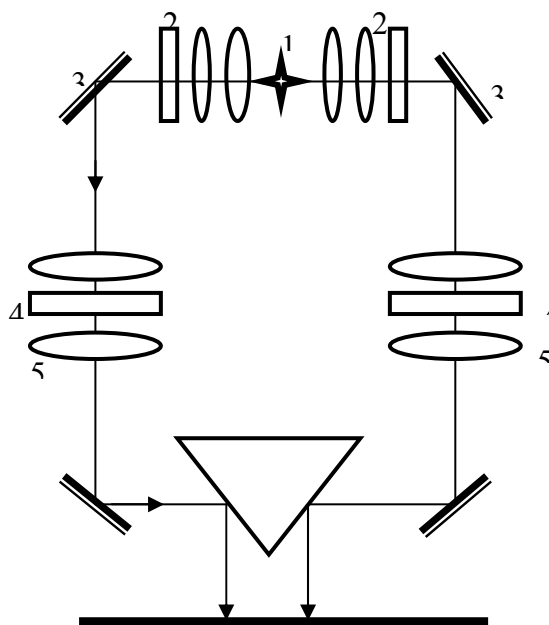


Рис.2.9. Оптическая схема спектропроектора ДСП-1.

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 фокусировочные винты, добиваются резкого изображения линий на экране.

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. 2.11.

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

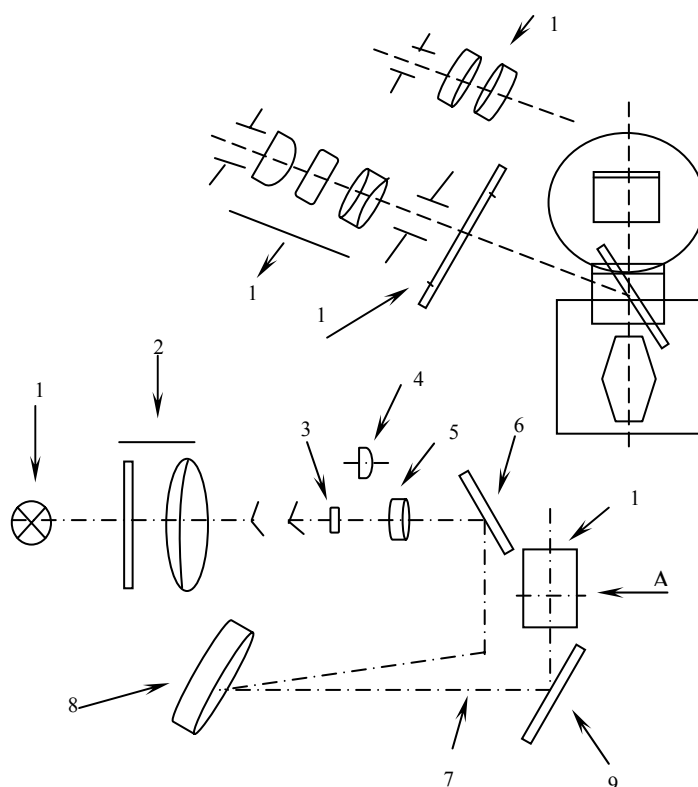


Рис.2.11. Оптическая схема стилоскопа СЛ-13

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 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.

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) iCAP 6500

Отличительные черты атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6500:

- Широкий диапазон длин волн позволяет анализировать любые элементы, принципиально определяемые в спектрометрах с ИСП, в том числе алюминий по наиболее чувствительной линии 167.120 нм с одной стороны и натрий по линии 766.490 и калий по линии 818.326 нм, с другой.
- Усовершенствованная оптическая система: имеет высокую оптическую эффективность, высокое разрешение во всем диапазоне длин волн спектрометра, низкие спектральные помехи и низкие пределы обнаружения элементов благодаря использованию сферических зеркал. Система позволяет проводить анализ следовых количеств элементов в сложных матрицах.
- Твердотельный ВЧ генератор позволяет анализировать все элементы ПС
- CID-детектор (от charge-injection device – прибор с инъекцией заряда) 4го поколения – дает возможность работать в широком диапазоне, устойчив к пересыщению, низкие пределы обнаружения.
- Впервые использован цельнолитой корпус спектрометра, что обеспечивает точное расположение всех деталей при значительном температурном градиенте, механическую прочность и стабильность, необходимые для обеспечения высокой оптической стабильности.
- Активный контроль длин волн – полностью автоматическая калибровка и подстройка положения линий, коррекция смещения линий, в дополнение к прецизионной термически регулируемой оптической системе, делает возможной длительную стабильность.
- Возможность выбора просмотра плазмы (аксиальный или радиальный) – дает возможность анализа различных элементов в разных матрицах. Радиальный просмотр – для получения оптимальных характеристик и минимального спектрального наложения при анализе проб сложного состава, например, металлы или отработанные масла в таких областях как нефтехимия,

геохимия и металлургия. Использование горелки с двойным просмотром (Duo) дает возможность более гибко подходить к созданию методов анализа и получать чрезвычайно низкие пределы определения при аксиальном и уменьшение эффектов наложений при радиальном просмотре.

- Распределенная система продувки – дает возможность использования пониженного расхода газа и лучшую чувствительность при анализе таких элементов, как As, Sb, Se, Te.

- Эргономический дизайн – большая полностью (270°) открывающаяся дверца – легкий доступ к деталям спектрометра: распылительной камере, перистальтическому насосу, трубкам подвода пробы и т.д. На внутренней камере имеется большое окно, через которое хорошо видно плазму, что определенным образом упрощает оптимизацию работы.

- Перистальтический насос – 12-роликовый, обеспечивает мягкое движение, контроль микронапряжений. Расположен на передней панели, что обеспечивает прямой и легкий к нему доступ.

- Сенсор слива – возможность легко контролировать сток, обнаруживать утечки или засоры линий.

- Мощное программное обеспечение – позволяет полностью контролировать характеристики работы спектрометра, осуществлять автоматическую оптимизацию.

- Горелка – легкосменная

- Автоматическое подсоединение газов – упрощенная процедура смены и установки горелки

- Разный возможный диаметр внутренних трубок – идеальная оптимизация прибора для каждого конкретного образца

Основные характеристики оптической системы спектрометра iCAP 6500 следующие:

- Возможность радиального и аксиального просмотра плазмы

- Телефотосистема (использование выпукло-вогнутого зеркала) – уменьшение аббераций, эффективная фокусировка

- Выпуклое зеркало (перед щелью), управляемое в двух направлениях – выбор типа просмотра (радиальный или аксиальный);
- Высокое разрешение – $7 \text{ пм} * 200 \text{ нм}$
- Высокое качество изображения и низкий процент побочного излучения
- Высокая пропускная способность по отношению к энергии (двухходовая призма)
- Возможность видеть все линии – анаморфотное увеличение (основанное на анаморфизме или анаморфозе, т.е. измененном изображении объекта, полученного с использованием оптических систем).
- Стабильность – термическая изоляция и контроль температуры с точностью до 0.1°C

Атомно-эмиссионный спектрометр iCAP 6500 оснащен оптической системой Эшелле с перекрестной дисперсией с возможностью комплектации одновременно призмой и дифракционной решеткой. Оптическая схема состоит из двух отделов. В спектрометре используется новая разработка оптической системы с глухим соединением, с ортогональной предоптикой, что уменьшает оптические потери и увеличивает количество излучения, попадающего на детектор. Предоптика служит для передачи излучения от плазмы и предварительной его фокусировки (рис. 2.12). При использовании горелки с возможностью двойного наблюдения (Duo) для получения изображения в радиальном наблюдении используется дополнительный оптический путь, который собирает излучение из отверстия в торце горелки и фокусирует изображение на входную оптику. Аксиальный или радиальный луч с помощью управляемого зеркала (коллиматора) направляются системой предоптики через одну из щелей на двухходовую призму и далее на решетку Эшелле (рис. 2.13). После монохроматора излучение через ту же призму попадает с помощью зеркала на детектор.

Таким образом, основной принцип действия этого ИСП спектрометра заключается в использовании двух пересекающихся диспергирующих

элементов, называемых решетками Эшелле. Таким образом, получается двухмерная дисперсионная картинка, где одна ось отображает порядок рассеяния, а вторая – длину волны.

Весь оптический блок является термостатируемым, что предотвращает возникновение ошибок, связанных с градиентом температуры (см. далее). Выбор типа наблюдения (аксиальный или радиальный) осуществляется в программном обеспечении при создании метода и является полностью автоматизированным. При этом кроме полностью радиального или аксиального наблюдения, существует возможность установки автоматического выбора или выбора разного типа наблюдения для разных линий в одном методе анализа.

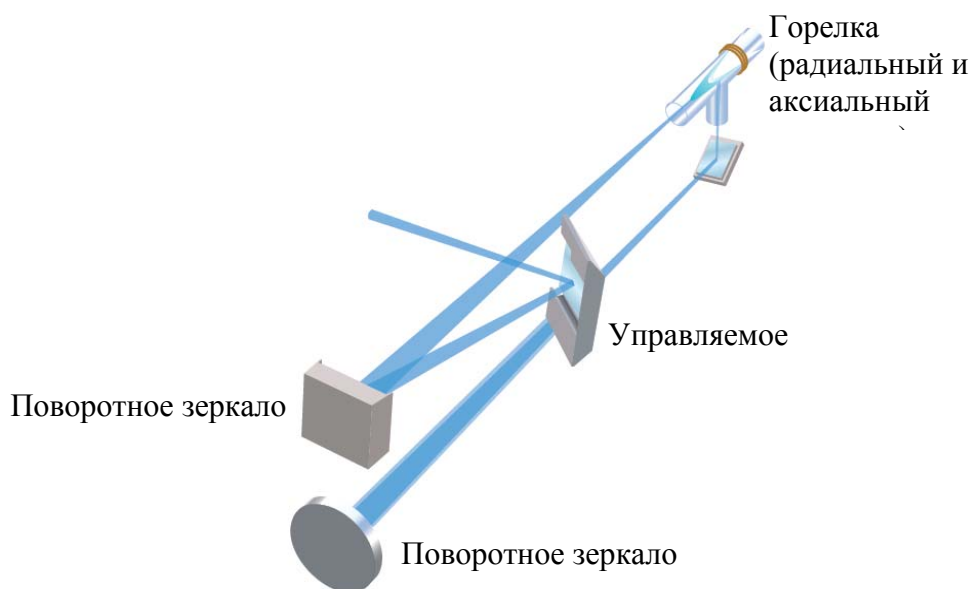


Рис. 2.12. Система предоптики спектрометра iCAP 6500.

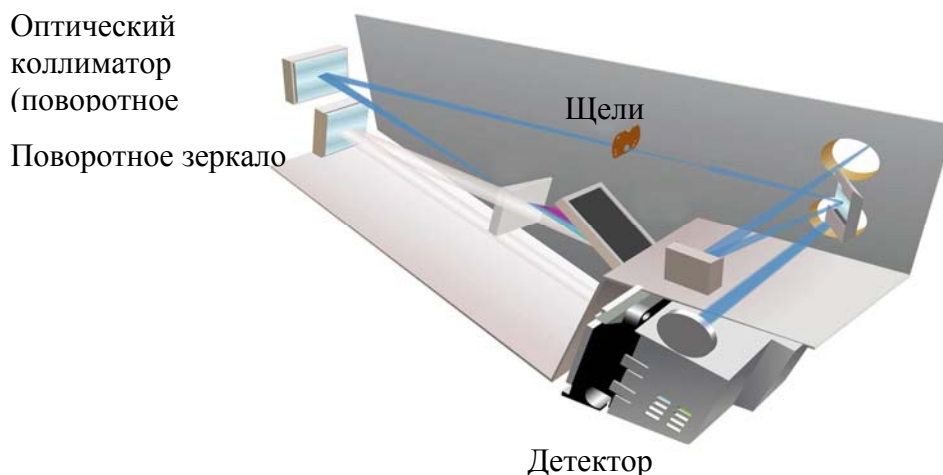


Рис. 2.13. Оптическая система спектрометра iCAP 6500.

Одной из отличительных черт спектрометра является цельнолитой металлический корпус. На таком корпусе все съемные детали располагаются более точно, юстировка деталей более стабильна. При значительной температурной градиенте (около 1000°C в плазме и -45°C на детекторе) это необходимо для обеспечения высокой оптической стабильности.

На рис. 2.14 показан спектрометр с открытой дверцей. Хорошо видна система введения пробы в плазму (распылительная камера с трубками подвода пробы и стока) и камера, в которой располагается горелка

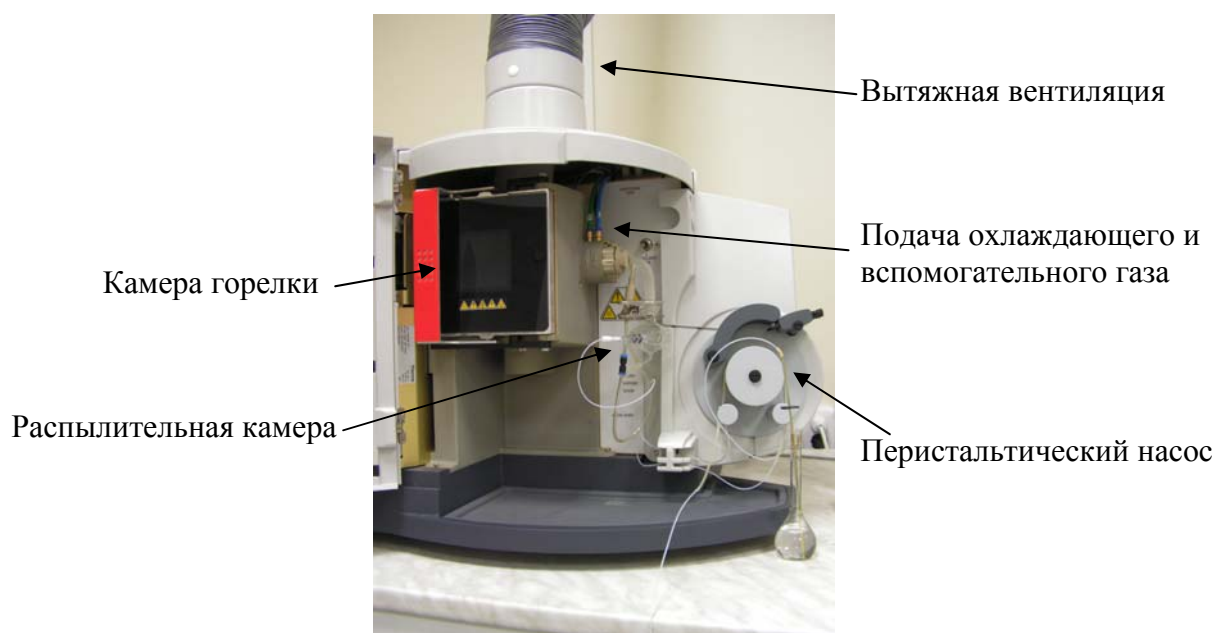


Рис. 2.14. Спектрометр iCAP 6500 с открытой дверцей.

В спектрометре iCAP 6500 введение пробы осуществляется в виде аэрозоля, который получается распылением раствора сжатым газом в распылительной камере. Однако производительность таких распылительных камер невысока: в плазму попадает только 3-6% мелких капелек радиусом не более 5-10 мкм. Добавление в водные растворы некоторого количества органических растворителей (обычно до 20%), играющих роль поверхностно-активных веществ (этиловый, пропиловый спирты и т.д.), снижает их вязкость и поверхностное натяжение, что приводит к уменьшению капелек аэрозоля, а следовательно, и к увеличению интенсивности спектральных линий.

Горелка

Горелка для двойного наблюдения (Duo) отличается от горелки с одним типом наблюдения (Radial) лишь наличием отвода в виде дополнительного небольшого патрубка перпендикулярно основной концентрической трубке. Соединение распылительной камеры с горелкой осуществляется посредством специального зажима.

Горелка конструктивно состоит из трех концентрических кварцевых трубок. Для создания плазмы используется внешний поток аргона, скорость потока составляет около 12 л/мин. Он же является охлаждающим газом. Его назначение – образование и стабилизация плазмы, а главное – предотвращение контакта между плазмой и стенкой горелки. Вспомогательный газ, поток которого обычно составляет 0.5 л/мин, пропускается через среднюю трубку и служит для локализации плазмы. Во внутреннюю трубку со скоростью около 0.6 л/мин. подается газ, в среде которого осуществляется распыление пробы и введение ее в плазму. В горелку проба поступает из распылительной камеры, в которой она посредством вспомогательного газа распыляется и переводится в мелкодисперсный аэрозоль с диаметром капель порядка 10 мкм.

Горелка томно-эмиссионного спектрометра iCAP6500 является легкоосменной, построена на принципе «plug'n'play» ("включай и работай" – принцип автоматического распознавания и конфигурирования подключённых устройств, реализуемый в компьютерах и отдельных их компонентах и широко

поддерживаемый ОС Windows). При помещении горелки в спектрометр происходит автоматическое подключение газов и подстройки положения горелки к оптической системе.

Генератор.

Стабилизация факела плазмы осуществляется с помощью ВЧ генератора. В спектрометре использован новый 1600 Вт генератор, работающий на частоте 27.12 МГц. В генераторе применена система контроля частотной девиации (колебаний) импеданса и является отличительной чертой сбалансированной схемы возбуждения. Благодаря этой системе плазма легче зажигается, появляется возможность анализировать широкий круг различных образцов, в том числе традиционно трудные пробы, содержащие органические растворители. Стабильность плазмы сохраняется даже при изменении условий окружающей среды.

Один край горелки помещен внутрь катушки индуктивности высокочастотного генератора. Высокочастотная аргоновая плазма иницируется с помощью искрового разряда. При этом аргон частично ионизируется, и в нем возникают свободные носители заряда. Затем в электропроводящем газе индуцируется высокочастотный ток, вызывающий дальнейшую лавинообразную ионизацию газа. В центральный канал горелки в виде аэрозоля поступает раствор пробы. При этом стабильность плазмы не нарушается. В плазме происходит высушивание пробы, диссоциация на атомы, ионизация и термическое возбуждение образующихся атомов и ионов.

Система контроля потока газа

На форму факела плазмы оказывает влияние поток газа-охлаждителя: при большей скорости потока факел имеет более вытянутую форму. Управление газовыми потоками осуществляется с помощью модульной системы трубопроводов с контролем потока массы плазменных газов. Схема основных узлов в контроллере потока массы представлена на рис. 2.15. Контроллер состоит из 3 основных частей: контрольного клапана, сенсора потока и электронной платы.

Сенсор представляет собой длинную тонкую капиллярную трубку с расположенными с внешней стороны терморезисторами. Когда поток газа отсутствует, температурный баланс сохраняется, когда газ подается в капилляр, профиль температуры становится асимметричным, и это изменение в сопротивлении пропорционально скорости потока газа. Изменение сопротивления преобразуется в напряжение и усиливается электронной схемой управления. Этот сигнал используется для управления контрольным клапаном, устанавливающим необходимую скорость потока с типичной точностью $<1\%$.

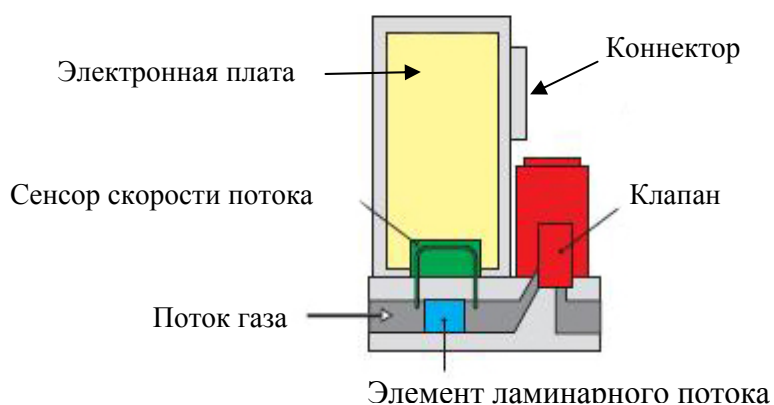


Рис. 2.15. Устройство контроллера потока массы

Температурный контроль:

С помощью направленных потоков газа и активного проточного водяного охлаждения внутри спектрометра достигается точный температурный контроль, благодаря которому предотвращается распространение тепла от высокотемпературного источника плазмы к деталям оптической системы (рис. 2.16). Это обеспечивает стабильность работы спектрометра.

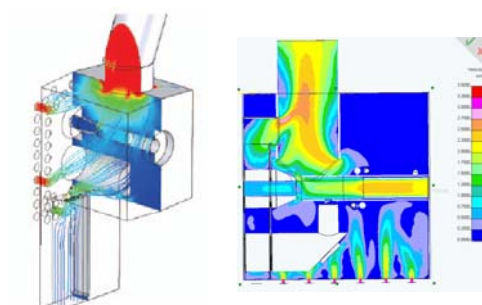


Рис. 2.16. Распределение температуры внутри камеры горелки.

Детектор

Одной из наиболее важных составляющих спектрометров является детектор. Аналитический сигнал в спектрометре iCAP 6500 измеряется CID-детектором 4-го поколения RACID86. Является эксклюзивным прибором фирмы Thermo Fisher Scientific. Обеспечивает повышенную чувствительность, уменьшенное количество шумов и динамический диапазон до 10^8 . Одним из основных преимуществ CID-детектора перед другими типами твердотельных детекторов – возможность осуществления неразрушающего считывания информации. Это позволяет измерять высокие интенсивности излучения более часто, а сигналы с низкой интенсивностью могут накапливаться в течение определенного времени, что позволяет получать хорошее соотношение сигнал-фон и защищать детектор от (засвечивания). Детектор позволяет выбирать ограниченную область и дает прямой доступ к любому произвольно выбранному пикселю, что сокращает время анализа и увеличивает производительность.

Визуализация полного спектра (Fullframe Imaging)

Непрерывная область измеряемых длин волн на детекторе дает возможность получать полный спектр образца во всем диапазоне длин волн, когда информация считывается полностью со всего детектора, независимо от выбранного метода анализа. Полный спектр сохраняется, что дает возможность впоследствии проводить ретроспективный анализ, анализировать и корректировать метод, идентифицировать примеси в образце. Дополнительными факторами повышения точности анализа являются одновременная регистрация линии аналита и внутреннего стандарта, также одновременная регистрация интенсивности спектрального пика и фона. С помощью программного обеспечения возможно вычитать полные спектры один из другого, что особенно полезно для разделения сигналов анализируемого вещества и матрицы и для идентификации примесей (рис. 2.17).

Полный спектр образца может сниматься либо в ручном режиме, когда оператор сам задает время интеграции, либо в режиме «Разумного спектра»,

когда время, необходимое для записи определенного сигнала определяется детектором. В настоящее время электронная библиотека программы Iteva содержит около 55000 линий, и существует возможность добавлять в нее дополнительные линии вручную.

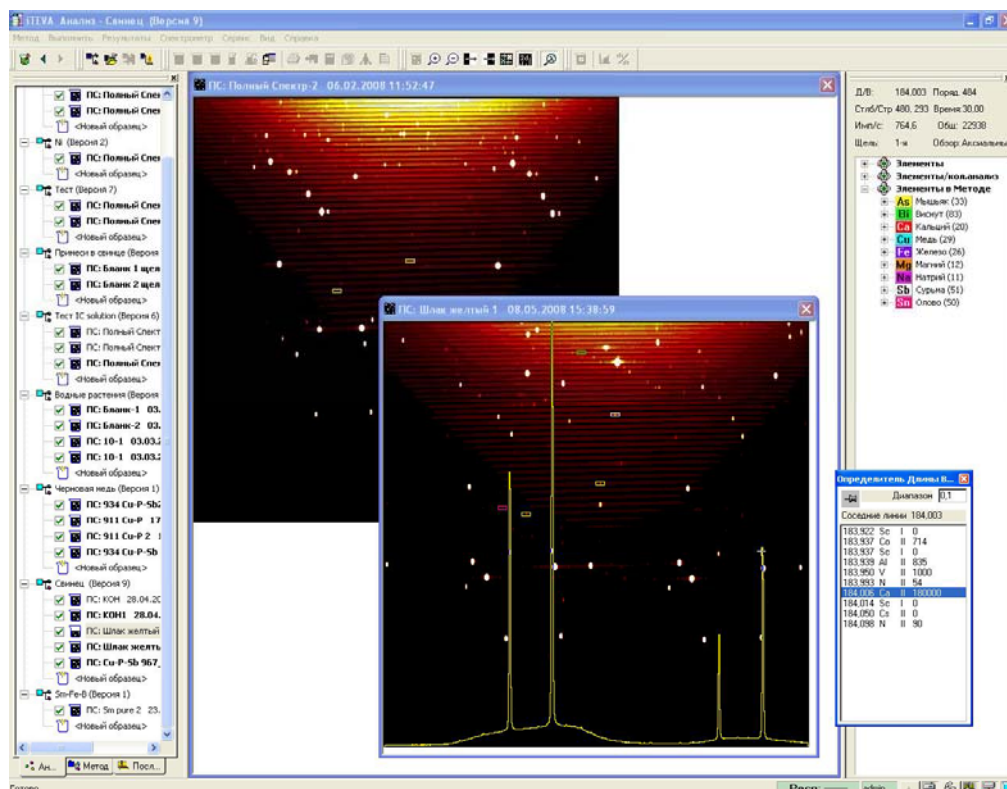


Рис. 2.17. Полный спектр образца в программе Iteva

Запись в режиме «Разумный спектр» (Intelliframe Imaging).

При работе в режиме записи «Разумного спектра», спектрометр выполняет пять измерений со временем экспозиции от 30 миллисекунд до 30 секунд. Это позволяет в одном анализе увидеть линии элементов как основы пробы, так и содержащихся в средних и следовых концентрациях. Использование режима позволяет значительно расширить динамический диапазон измеряемых концентраций разных элементов в одной пробе, от долей ppb до процентов. Функция распознавания длины волны позволяет идентифицировать элемент, а также выявить возможные спектральные наложения на определенную линию одним щелчком клавиши.

Количественный анализ.

Диапазон концентраций, которые можно определять на спектрометре, очень широк и составляет от долей ppb до 100%. Количественный анализ проводится методом построения градуировочного графика по набору стандартов. Причем градуировка может строиться одновременно по большому количеству элементов (рис. 2.18)

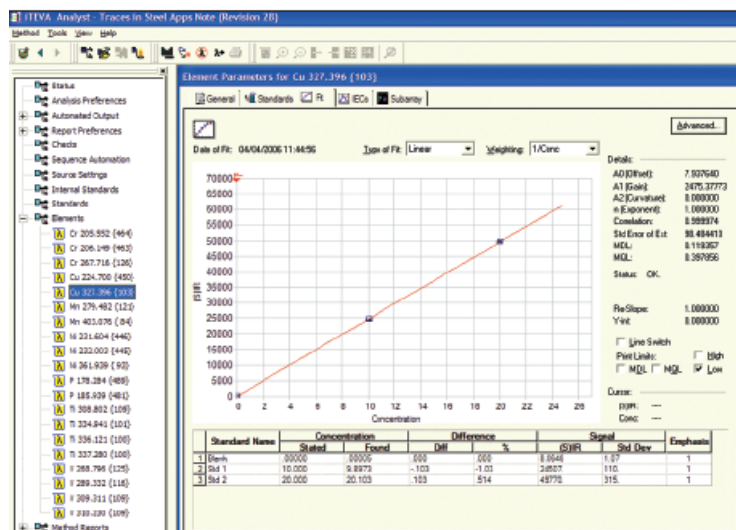


Рис. 2.18. Вид градуировочного графика при работе на спектрометре iCAP 6500.

Программное обеспечение позволяет проанализировать выбранные для анализа линии с учетом фона, возможных спектральных наложений и других помех (рис. 2.19).

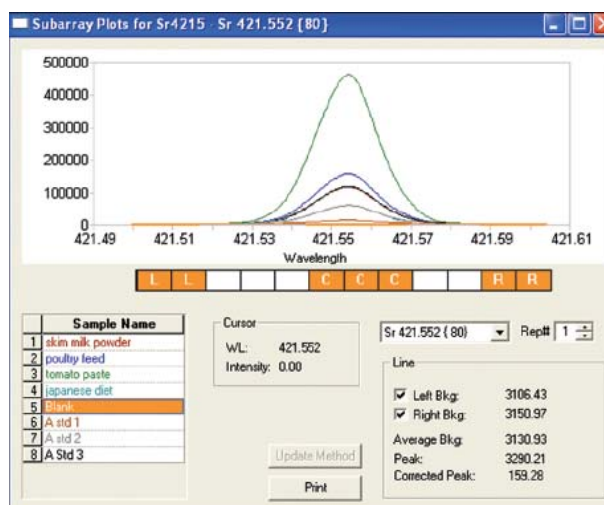


Рис. 2.19. Зависимость аналитического сигнала от концентрации.

АППАРАТУРА ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Спектрометр SOLAAR M6

Спектрометр является двойным симметричным (слева от вертикальной турели отсек пламенного, справа – отсек электротермического атомизатора) (рис. 2.20). Атомизаторы закреплены неподвижно и не требуют юстировки при переходе от анализа в разных атомизаторах, переключение осуществляется автоматически поворотом зеркала (оптического коммутатора).

Турель для ламп с полым катодом находится в средней части прибора. Над ней в центральной же части располагается дейтериевый корректор фона. Детектор также располагается на центральной линии спектрометра, в задней части прибора. Спектрометр укомплектован автосамплером (автоматическим пробоотборником) графитовой печи, который позволяет вести не только последовательный анализ до 60 образцов, но также при помощи программного обеспечения и встроенного микрошприца выполнять автоматическое разбавление проб.

Нагрев графитовой кюветы производится при помощи трубчатой печи, а охлаждение – с помощью высокоэффективного водяного охладителя. Операции нагрева и охлаждения занимают всего несколько секунд.

Спектрометр полностью управляется персональным компьютером с помощью оригинального программного обеспечения Solaar M6. Программа позволяет создавать методы анализа с определенной последовательностью действий, а также настройку и юстировку деталей спектрометра, а именно оптики, положения горелки, условий цикла электротермической атомизации и др.

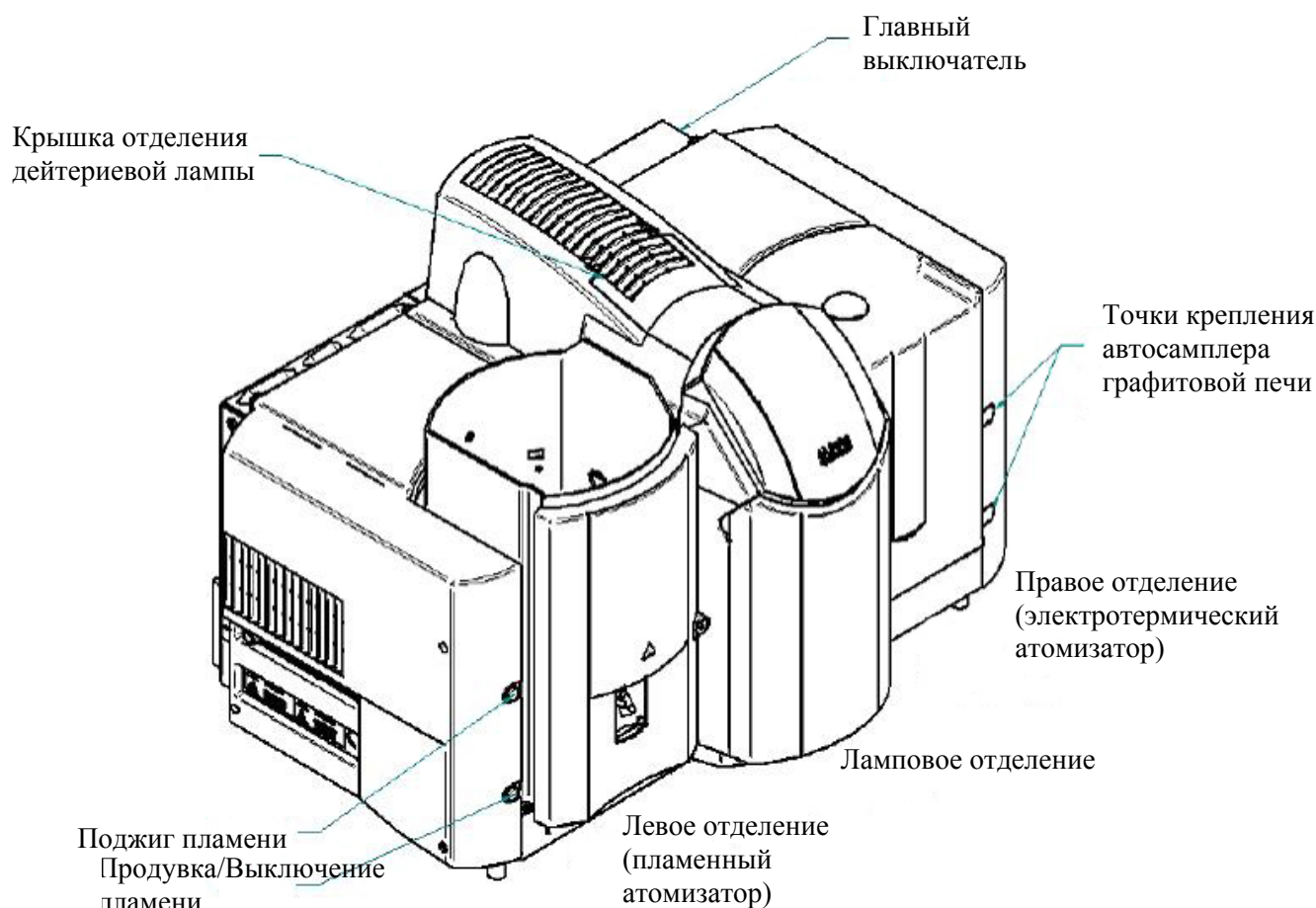


Рис. 2.20. Схема расположения основных узлов в спектрометре SOLAAR M6.

В спектрометре реализована дуолучевая оптическая схема Стокдейла с оптическим коммутатором, которая позволяет достичь оптимального сочетания истинной коррекции фона, присущей двухлучевой схеме, и оптической эффективности однолучевой. Реализована оптическая схема следующим образом (рис. 2.21). Одновременно можно работать только на одном атомизаторе. Луч от источника с помощью зеркала направляется на один из атомизаторов. В одном случае луч проходит через образец и с помощью поворотных зеркал попадает на детектор. Во втором луч проходит через неработающий атомизатор (через пустую графитовую кювету либо горелку) и служит лучом сравнения. При помощи таких же поворотных зеркал луч сравнения попадает на тот же детектор.

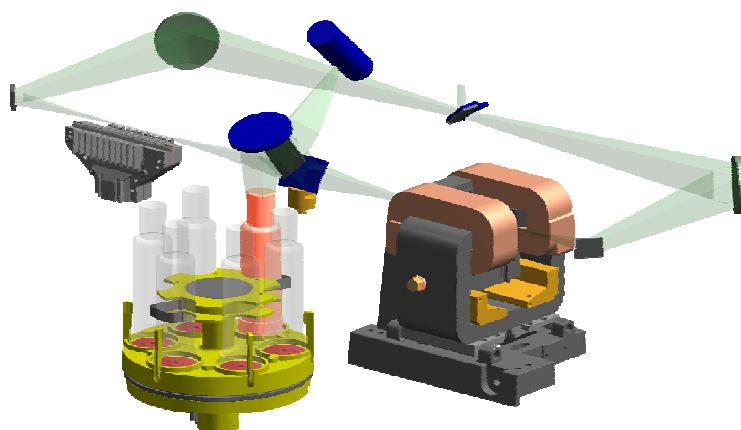


Рис. 2.21. Ход оптического луча в спектрометре Solaar M6

В качестве монохроматора в спектрометре используется решетка Эшелле (с перекрестной дисперсией). В качестве первичного источника узкополосного излучения применяются лампы с полым катодом

Пламенный атомизатор

Пламенный атомизатор состоит из горелки, распылительной камеры с небулайзером (распылителем), системы подачи газов, системы поджига пламени, системы слива (рис. 2.22)

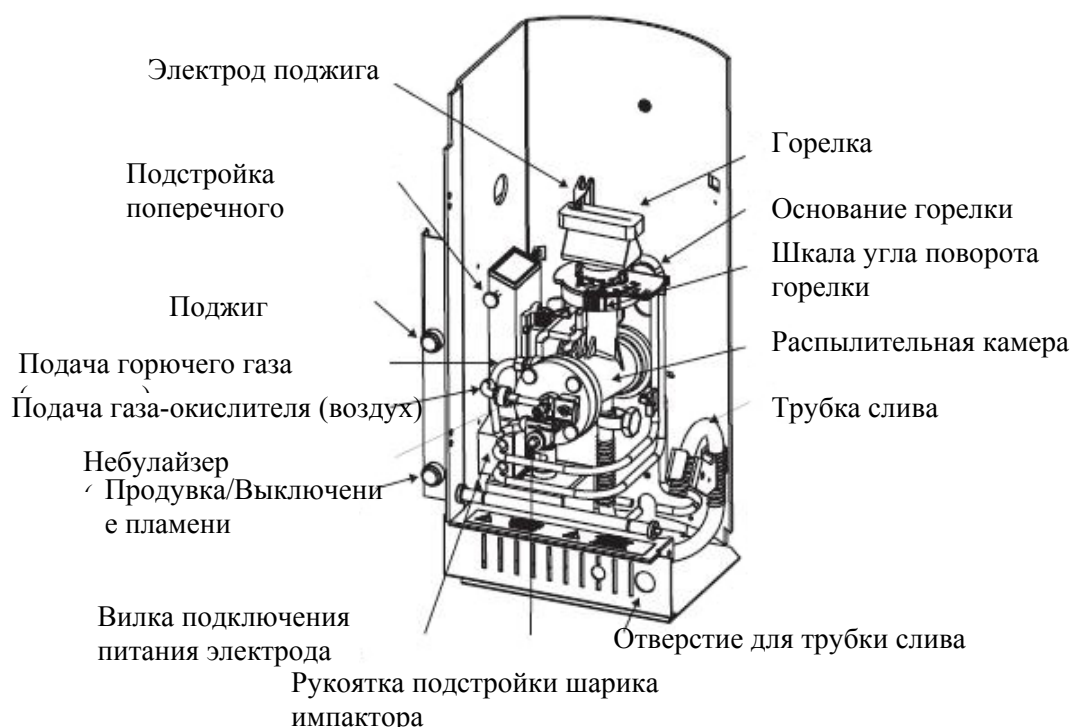


Рис. 2.22. Узлы отделения пламенной атомизации спектрометра SOLAAR

M6.

Для анализа в пламенном атомизаторе проба должна иметь жидкое агрегатное состояние. Подача пробы в пламя и предварительное ее смешение с горючим газом и газом-окислителем происходит в распылительной камере. Основное назначение системы распылитель-горелка состоит в превращении раствора анализируемого вещества в атомный пар для выполнения абсорбционных измерений. Поэтому данный узел является центральной частью прибора, и от его правильного функционирования и эффективности непосредственно зависит чувствительность измерений.

В задачу системы распылитель-горелка входит собственно распыление, т.е. превращение раствора пробы в аэрозоль, отбор фракции аэрозоля с нужным размером капелек, смешение отобранной фракции с компонентами горючей газовой смеси и введение полученной смеси в горелку.

Проба отбирается пластиковым капилляром и поступает в пневматический распылитель, который представлен на рис. 2.23. Поток, срываясь, образует тонкий аэрозоль.

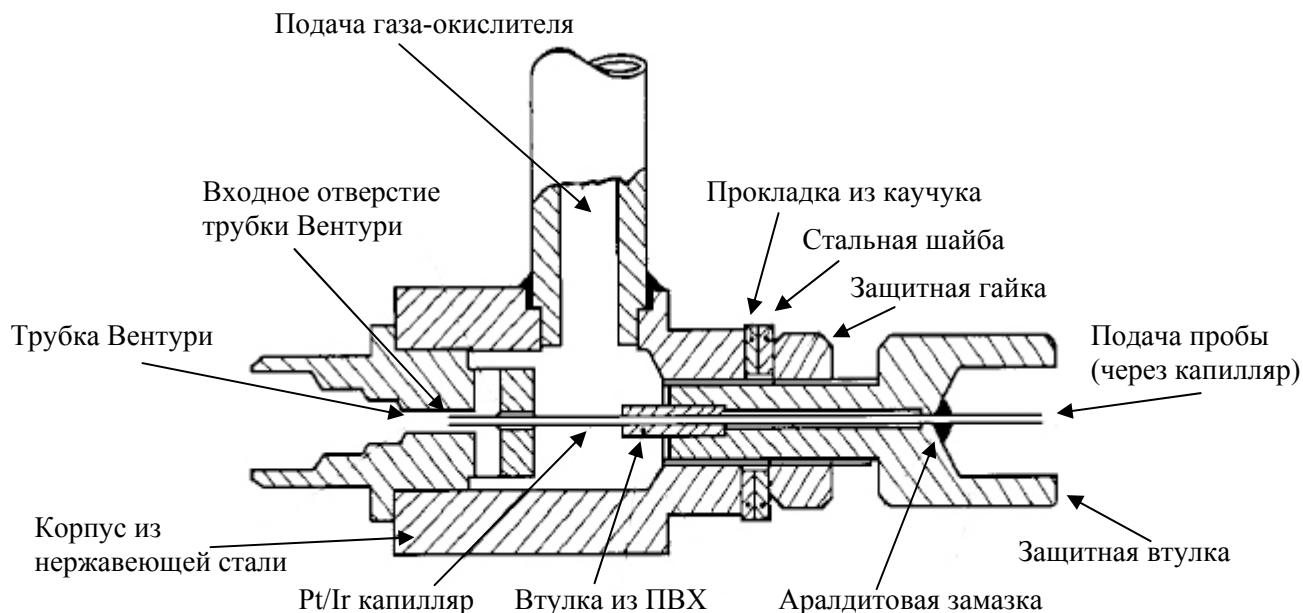


Рис. 2.23. Устройство распылителя спектрометра SOLAAR M6

Центральный капилляр распылителя в спектрометре SOLAAR M6 изготовлен из платино-иридиевого сплава, а сопло и кольцевой зазор – из платины или тантала как более инертных материалов.

Аэрозоль после прохождения распылителя имеет достаточно большое распределение капелек по размерам. Дальнейшее разбиение больших капелек происходит в распылительной камере (рис. 2.24). Распылительная камера спектрометра SOLAAR M6 выполнена из тетрафторэтилена (тефлона)

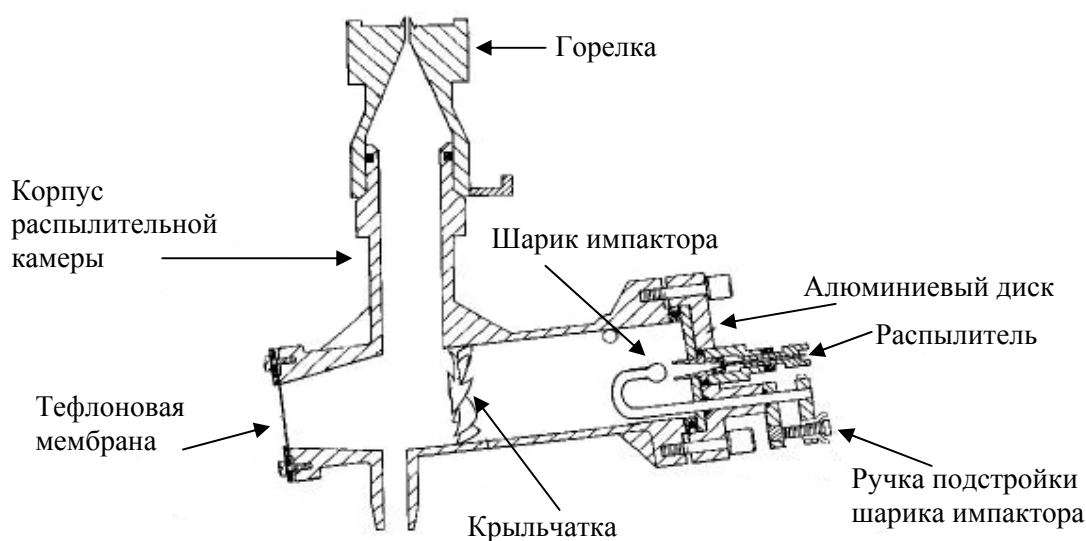


Рис. 2.24. Распылительная камера спектрометра SOLAAR M6

Действительные размеры капелек, производимые распылителем, варьируются в довольно широких пределах, от диаметра частиц менее 5 мкм до 25 мкм и более. Чтобы улучшить эффективность распыления, применяют шариковый импактор (рис. 2.24), который использует собственный момент движения капелек для более эффективного их распыления. При такой конструкции шарик помещается непосредственно вблизи отверстия распылителя. Капельки, скорость которых в этой точке близка к звуковой, сталкиваясь с препятствием, подвергаются дополнительному дроблению. С помощью специальной рукоятки осуществляется тонкая подстройка положения шарика импактора, что позволяет контролировать характеристики аэрозоля.

В процессе смешивания газов крупные капельки аэрозоля непрерывно удаляются сообщением им движения по спирали. Конструкция распылительной

камеры спектрометра SOLAAR M6 дополнена отражательной крыльчаткой (рис. 2.24).

Распылительная камера выполняет также функцию смешивания полученного аэрозоля с окислителем и горючим перед их поступлением в горелку. Горючий газ поступает в спектрометр из баллона, подача газа-окислителя (в случае использования воздуха) осуществляется при помощи компрессора.

Распылительная камера имеет два выходных трубопровода: один для вывода смеси газов в горелку, второй для удаления сконденсировавшейся жидкости на стенках ввода и в самой горелке. Трубка для отвода избытка жидкости снабжена сифоном, напор которого предотвращает проскок газов, а также обеспечивает небольшой постоянный избыток давления в распылительной камере.

Газы, проходящие через распылительную камеру, представляют взрывоопасные смеси, поэтому камера оснащена специальной разрывной тефлоновой мембраной на задней ее стенке. В случае обратного удара пламени, то есть проскока пламени из горелки в камеру и взрыва, мембрана разрушается, сбрасывая давление, что предотвращает взрыв самой камеры и повреждение других деталей спектрометра, а также причинение вреда здоровью оператора.

Из распылительной камеры смесь газов поступает в горелку, в пламени которой происходит испарение растворителя, переводение солей в газообразное состояние и атомизация. В спектрометре SOLAAR M6 для атомизации используется однощелевая титановая горелка (рис. 2.25) с размерами щели 0.8*50 мм, что обеспечивает ламинарный поток газов и большую длину пламени..

Поджиг пламени осуществляется посредством искры. Перед поджигом при продувке смесь горючего газа и окислителя натекает в специальную ванночку (углубление), находящуюся на корпусе горелки, искра проскакивает между электродом поджига и корпусом горелки, и фронт распространяется на всю длину горелки.

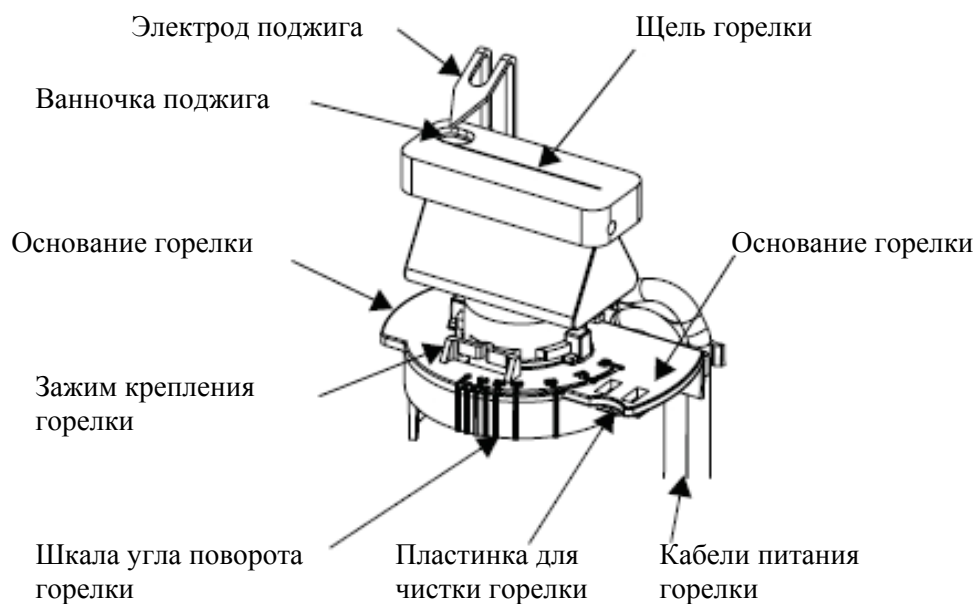


Рис. 2.25 Универсальная титановая горелка спектрометра SOLAAR M6

Электротермический атомизатор GF95

Процесс электротермической атомизации основан на преобразовании пробы в атомное облако внутри графитовой трубки (кюветы) небольшого размера при нагревании до температуры, как правило, превышающей 2000°C. Схема расположения основных узлов электротермического атомизатора представлена на рис. 2.26.

Графитовая печь GF95 имеет две отдельных газовых системы. Внешний система – это постоянный поток аргона, который омывает поверхность кюветы и контакты, защищая их от кислорода атмосферы, и предотвращая их окисление при высоких температурах. Газ также подается на линзы системы контроля температуры оптики, сохраняя ее от сажи и конденсированных паров матрицы.

Внутренний поток газа продувает кювету с обеих ее сторон и выходит через центральное отверстие для инъекции. Он способствует более быстрому выпариванию растворителя, вынося его пары за пределы кюветы, а также предотвращает конденсации этих паров на любых холодных деталях печи. Во время фазы атомизации подача внутреннего газа прекращается, чтобы

предотвратить унос пробы до того, как она будет измерена, после чего включается снова, очищая кювету.

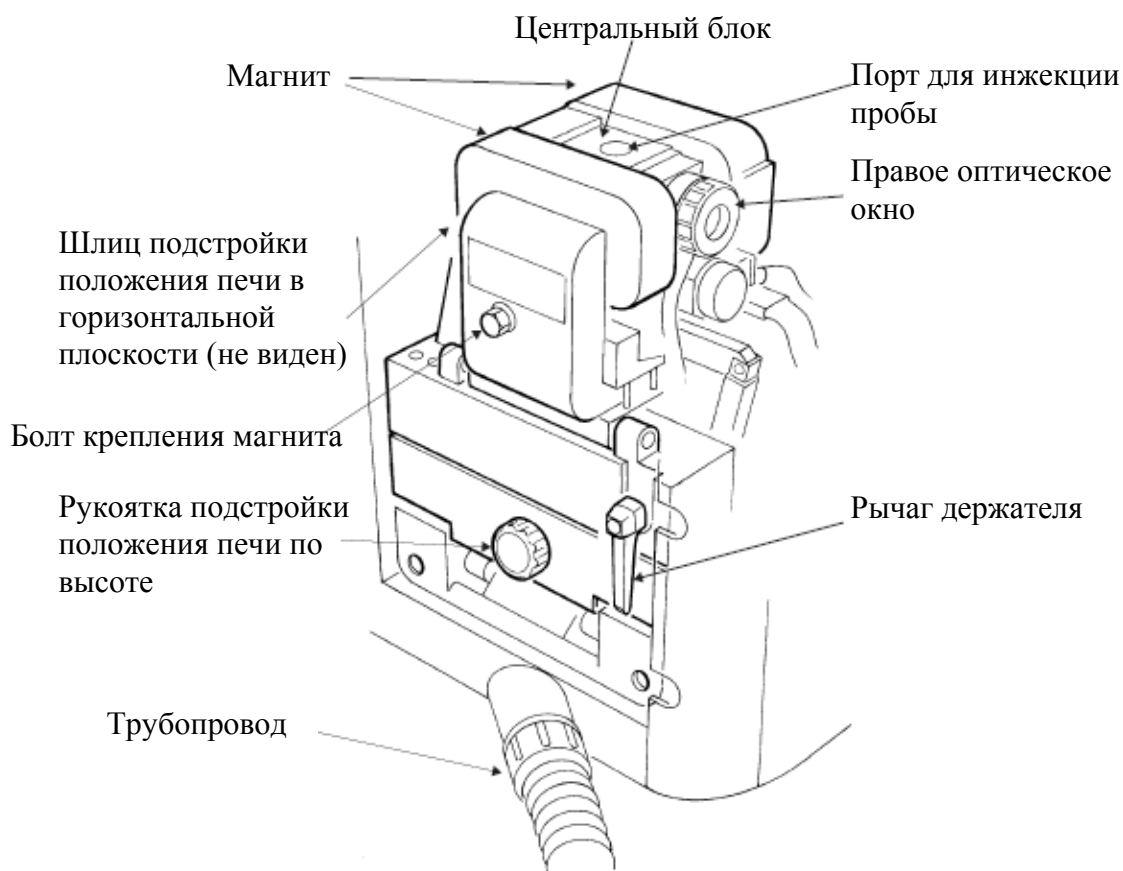


Рис. 2.26. Схема расположения основных узлов электротермического атомизатора GF95

Система водяного охлаждения.

При максимальной температуре мощность печи GF95 может превышать 5 кВт. С помощью системы охлаждения вода циркулирует вокруг наиболее важных участков головки графитовой печи, отводя излишки тепла. При этом охлаждение кюветы и контактов от 2700°C до комнатной температуры происходит всего за 20-30 секунд. Система водяного охлаждения с помощью точного контроля температуры воды позволяет улучшать точность поддержания температуры, особенно во время низкотемпературных фаз, например, фазы выпаривания. Система водяного охлаждения имеет также датчик скорости потока. При падении давления воды ниже допустимого печь

автоматически выключается, предотвращая возможное повреждение головки печи.

Система контроля температуры.

Температура графитовой кюветы контролируется с помощью датчика температуры и системы обратной связи. В качестве датчика используется кремниевый фотодиод, который имеет чрезвычайно малое время отклика, позволяющее осуществлять нагревание со скоростью вплоть до 3000°С/сек, и пригоден для измерения температуры в диапазоне 600-3000°С. Фотодиод вмонтирован в систему подачи электричества и соединен с головкой печи с помощью оптоволоконного кабеля. Излучение от горячей кюветы фокусируется линзой, расположенной на задней стенке головки печи, на кабель и передается на фотодиод.

Автоматический пробоотборник FS95

Спектрометр оснащен автоматическим пробоотборником графитовой печи (рис. 2.27), который позволяет вести анализ в полностью автоматическом режиме. Использование автосамплера позволяет осуществлять разбавление, предконцентрирование, модифицирование матрицы и некоторые другие операции автоматически.

В карусели автосамплера в два ряда располагаются 60 пластиковых кювет по 2 мл, из которых возможно осуществление до 100 инъекций объемом 20 пл. Во внутренней окружности располагаются 6 больших кювет для реагентов, стандартов, модификаторов матрицы и др. Активная кювета выбирается автоматически поворотом карусели и движением руки пробоотборника.

Устройство и работа автосамплера.

Автосамплер крепится к корпусу электротермического атолизатора с лицевой его стороны. Капилляр выполнен из фторированного этиленопропилена, обладающего химической инертностью.

Отбор пробы объемом 10-70 мкл осуществляется микрошприцем. При этом жидкость попадает из пластиковой кюветы в капилляр пробоотборника. Этот объем изолируется от промывной жидкости, оставшейся в капилляре,

посредством предварительного забора пузырька воздуха. Инжекция пробы в графитовую кювету осуществляется обратным движением поршня микрошприца. Количественное попадание пробы из капилляра обеспечивается выдуванием небольшого пузырька воздуха после пробы.

Промывка капилляра в автосамплере FS95 осуществляется автоматически после инъекции каждого раствора и может повторяться до 10 раз в случае сильного загрязнения. В качестве промывной жидкости может использоваться чистая вода, фоновый раствор кислоты, раствор поверхностно-активного вещества или органический растворитель в зависимости от типа анализируемого раствора.

Управление автосамплером осуществляется посредством программного обеспечения SOLAAR M6.

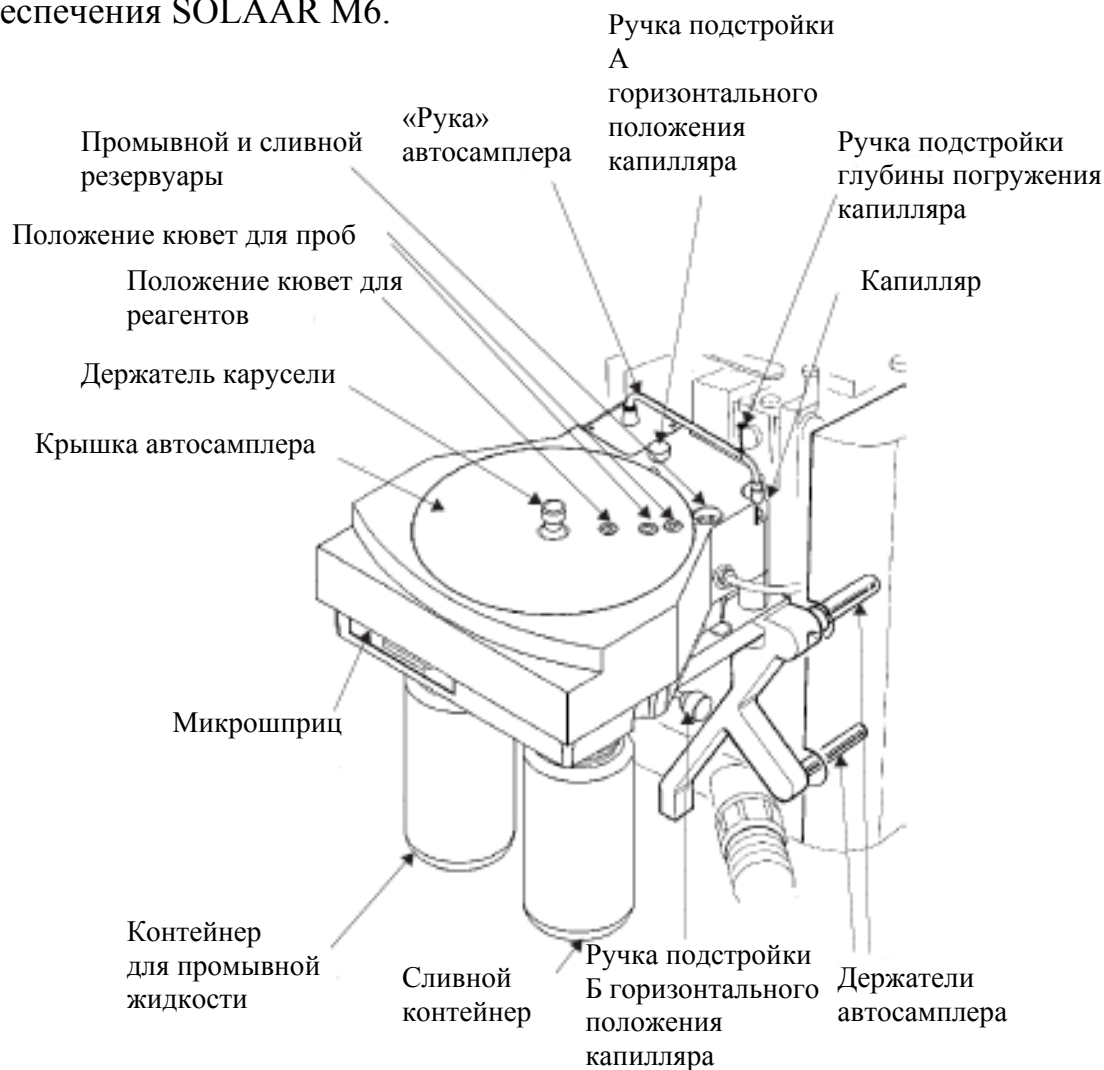


Рис. 2.27. Схема расположения основных узлов автосамплера графитовой печи.

ТВ камера графитовой печи

Спектрометр укомплектован небольшой CCD камерой для просмотра процессов внутри кюветы, которая позволяет получать снимки высокого разрешения, передавать их на компьютер и контролировать процесс введения, высушивания и атомизации пробы. При этом существует возможность изменять размер изображения и сохранять его для дальнейшего анализа или обучения. Расположение CCD камеры в спектрометре SOLAAR M6 таково, что для получения изображения в дополнение к уже имеющимся оптическим узлам используются 2 поворотных зеркала и одна фокусирующая линза. Такое расположение узлов позволяет получать изображение внутренней части кюветы вдоль главной оси.

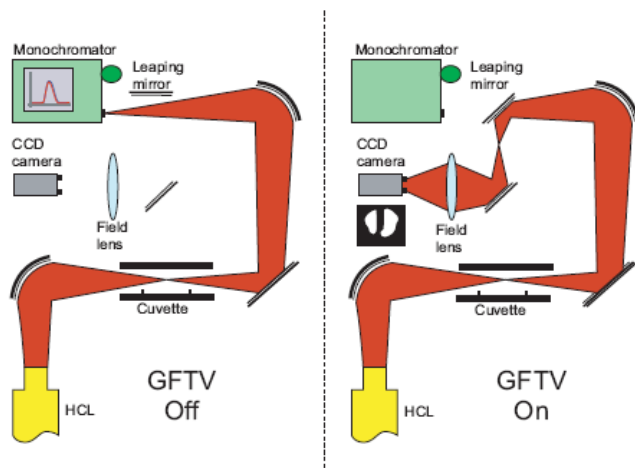


Рис. 2.28. Принцип работы ТВ камеры графитовой печи

Принцип работы ТВ камеры показан на рис. 2.28. Большую часть проведения анализа оптический коммутатор (поворотное зеркало) перед монохроматором направляет луч на CCD камеру, позволяя контролировать процессы инъекции и выпаривания. Только перед самой стадией атомизации поворотом коммутатора луч направляется на монохроматор и далее на фотоумножитель, позволяя фиксировать аналитический сигнал.

Примеры изображений, получаемых с помощью ТВ камеры, показаны на рис. 2.29. В случае 2.29 (a) капилляр располагается слишком высоко. В результате проба не попадает в кювету, а вместо этого образует каплю на конце капилляра. При удалении капилляра из кюветы часть капли может

разбрызгаться с внешней стороны кюветы вокруг отверстия для инъекции, поэтому будет зафиксирован аналитический сигнал меньшего объема жидкости. При падении капли она разбрызгивается, не попадая в полном объеме в зону атомизации. В обоих случаях результаты анализа будут неточными.

В случае 2.29 (б) капилляр располагается слишком низко и практически касается дна кюветы. При этом раствор смачивает наружную часть капилляра, и часть жидкости выносится капилляром, что также ведет к получению неточных результатов. В случае слишком низкого расположения капилляра существует тенденция к «размазыванию» капли по стенкам кюветы и попаданию части пробы за ограничительные бортики кюветы.

На рис. 2.29 (в) показано правильное расположение капилляра, при котором проба помещается в кювету плавно, образуя правильной формы каплю с мениском. Если жидкость плохо смачивает стенки кюветы, и образуется капля сферической формы (рис. 2.29 (г)), то площадь соприкосновения жидкости и кюветы сокращается, уменьшая термический контакт. Образование мениска при введении образца более предпочтительно, т.к. при этом выпаривание происходит более равномерно. Кроме того, при образовании круглой капли после выпаривания сухой остаток часто остается в виде комка, который при атомизации разлагается слишком быстро, с резким выбросом газа, что приводит к повышенной погрешности анализа.

Камера позволяет настраивать положение капилляра не только по высоте, но и в горизонтальной плоскости. С помощью ТВ камеры можно следить, не образуются ли пузырьки при выпаривании пробы.

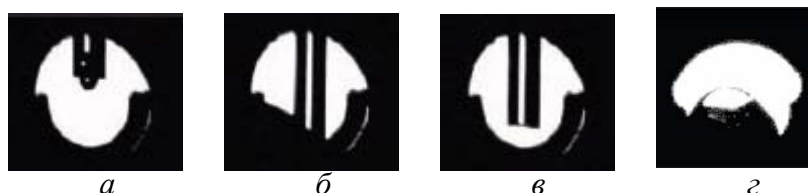


Рис. 2.29. Использование ТВ камеры для настройки положения капилляра

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.

1. 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. Электрод с пробой используют в качестве нижнего. Вторым, верхним электродом служит графитовый стержень, заточенный на конус. Металлические образцы обрабатывают на наждачном круге до полного удаления всех поверхностных дефектов. Порошкообразные образцы доизмельчают в ступке

2. Спектрограф ИСП-30;
3. Источник возбуждения спектра ИВС-28
- 4 Секундомер;
5. Фотопластинки спектральные;
6. Проявитель контрастный метол-гидрохиноновый;
7. Фиксаж быстродействующий.

Порядок выполнения работы и условия эксперимента

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 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 секунд 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 минут. 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.2.1).

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.

Таблица 2.1.

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 так далее					

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

КАЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

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

Аппаратура и принадлежности.

1. Спектропроектор ДСП-1; 2. Спектрограммы, полученные в работе №1;
3. Атлас дуговых и искровых спектральных линий.

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 Å, 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.

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

Изучение дугового спектра железа.

1. Проектируют 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.
3. Зарисовать и запомнить следующие характерные группы линий в дуговом спектре железа (табл. 2.2).

Таблица 2.2.

Некоторые характерные линии в дуговом спектре железа.

№ планшета атласа	Длина волн 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

Качественный анализ пробы.

1. Проектируют 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 большей чувствительности с соответствующим соотношением интенсивностей.

4. Результаты расшифровки спектрограмм записывают по форме, указанной в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты расшифровки спектрограмм

№ спектра	Наименование образца	Длина волны обнаруженных линий	Примечание
3	Металлический стержень проба	Pb 280.20	Интенсивная линия
		Pb 266.32	То же
		Sb 252.85	Слабая
		Fe 259.80	Очень слабая

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТАЛЕЙ.

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

Аппаратура и принадлежности.

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

Порядок выполнения работы и условия эксперимента

Проверка правильности шкалы длин волн стилоскопа

1. Проверяют заземление стилоскопа.
2. Дисковые медные электроды очищают от окалины 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 8, добиваются максимальной интенсивности спектра. Наводя барабаном 4 треугольник в окуляре на интенсивные линии спектра меди, записывают показания шкалы длин волн, соответствующие наблюдаемым линиям. Сравнивая показания с табличными данными (табл.2.6.), оценивают поправку, которую следует вводить в показания стилоскопа. Строят график в координатах «длина волны спектральной линии – показание по шкале длин волн стилоскопа».

Таблица 2.6

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 окалины.
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.
4. 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 качестве примера в табл.2.7 и на рис. 2.12 приведены характерные линии и спектроскопические признаки для оценки содержания хрома в стали с медным противоэлектродом.

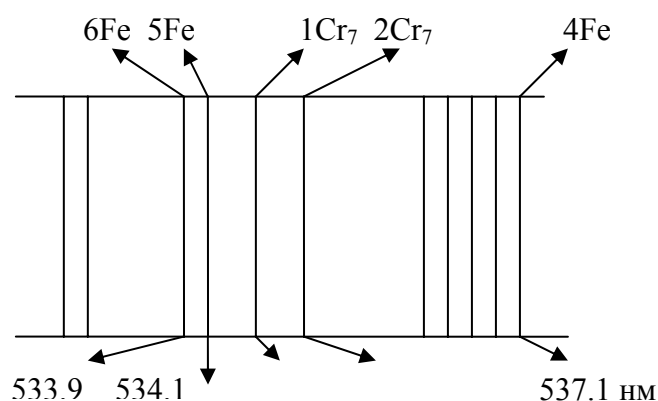


Рис 2.12. Характерные линии железа и хрома

Таблица 2.7**Спектроскопические признаки для оценки содержаний 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	$1Cr_7 > 4Fe$	$2Cr_7 \leq 4Fe$
30.0	$1Cr_7 \geq 4Fe$	$2Cr_7 \geq 4Fe$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
МЕТОДОМ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО
СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Цель работы: ознакомление с аппаратурой для эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой.

Аппаратура и принадлежности.

1. Спектрометр iCAP 6500
2. Стандартные растворы солей щелочных металлов
3. Мерные колбы вместимостью 50.0, 250.0 и 1000.0 мл.
4. Мерные пипетки вместимостью 1, 5, 10 мл.

Порядок выполнения работы и условия эксперимента**Порядок работы на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6500.**

1. Перед включением спектрометра необходимо продуть все его узлы и детали. Для этого за 1 час до начала работы открывают баллон с газом и выставляют на вторичной стороне давление аргона 5-6 атм.

2. Через час включают спектрометр с помощью главного переключателя, расположенного с левой стороны прибора. Включают

компьютер и запускают программу Iteva, заходят во вкладку «Анализ» и выбирают необходимый метод анализа. После этого происходит инициализация спектрометра, и он автоматически осуществляет ряд внутренних проверок.

3. После окончания инициализации в программе Iteva выбирают вкладку «Спектрометр» и далее «Статус спектрометра». Поджиг плазмы возможен только в том случае, если все индикаторы становятся зеленого цвета. В противном случае автоматические блокировки не позволяют этого сделать.

4. Включить вытяжную вентиляцию.

5. Включить охладитель. Дождаться, пока температура детектора установится равной -45°C и подождать 2-3 мин. для стабилизации температуры.

6. Убедиться, что все индикаторы зеленого цвета, т.е.:

- Горелка установлена
- Давление газа равно 6 атм.
- Охладитель включен, и температура детектора составляет -45°C
- Вытяжная вентиляция работает

7. Для поджига плазмы необходимо нажать кнопку «Плазма включена» в программе Iteva во вкладке «Спектрометр».

8. Для того, чтобы погасить плазму, необходимо нажать ту же кнопку «Плазма включена» в программе Iteva во вкладке «Спектрометр».

Ход работы

1. Готовят стандартные растворы солей с концентрацией 1 мг металла на 1 мл раствора.

а. Хлорид натрия. Растворяют 2.5421 г высушенного при 105°C хлорида натрия марки «хч» в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1000.0 мл.

б. Хлорид калия. Растворяют 1.9068 г высушенного при 105°C хлорида калия марки «хч» в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1000.0 мл.

2. Приготовление анализируемого раствора. При определении калия в калийном удобрении навеску пробы 0.5000 г помещают в стакан вместимостью

150-200 мл, растворяют при перемешивании в 50.0 мл дистиллированной воды и количественно переносят пробу в мерную колбу вместимостью 250 мл. Доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой, перемешивают. Берут пипеткой 2.5 мл приготовленного раствора, переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

3. Из спектра эмиссии выделяются характерные линии для каждого определяемого элемента: для натрия $\lambda=589$ нм, калия $\lambda=768$ нм.

Для построения градуировочного графика рабочие стандартные растворы готовят разбавлением из основных стандартных растворов с концентрациями 10.0; 20.0; 30.0; 40.0; 50.0 мг/л (мкг/мл). Рабочие стандартные растворы помещают в чистые стаканчики, ополоснутые этими же растворами.

Промыв дистиллированной водой прибор, поочередно измеряют интенсивность излучения стандартных растворов, начиная с самого разбавленного. По полученным данным строится градуировочный график.

Приготовленный анализируемый раствор вводят в пламя после предварительного промывания прибора и измеряют концентрацию раствора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Цель работы: ознакомление с аппаратурой для атомно-абсорбционной спектроскопии количественное определение компонентов в жидких пробах.

Аппаратура и принадлежности.

1. Спектрометр SOLAAR M6
2. Основной стандартный раствор нитрата меди, содержащий 100 мг/л элемента.
3. Мерные колбы вместимостью 50 мл.
4. Мерные пипетки вместимостью 1, 5, 10 мл.

Порядок выполнения работы и условия эксперимента

Работа с пламенным атомизатором спектрометра SOLAAR M6

Установка горелки:

1. Открыть дверцу левое отделение (пламенный атомизатор)
2. Повернуть горелку так, чтобы электрод поджига находился в положении «от себя».
3. Нажатием надеть горелку на ось распылительной камеры, соблюдая осторожность, чтобы не повредить кольцевые прокладки.
4. Повернуть горелку на 90° против часовой стрелки.
5. Подключить кабели питания к разъему генератора искры поджига, расположенного в нижней левой части отделения.

Чтобы снять горелку необходимо:

1. Убедиться, что пламя не горит и что горелка остужена.
2. Отсоединить кабели питания от разъема генератора искры поджига, расположенного в нижней левой части отделения.
3. Поворотом на 90° по часовой стрелке отсоединить горелку от распылительной камеры и снять горелку движением «вверх»
4. Органические растворители.
5. Перед проведением анализа с использованием органических растворителей после прочтения необходимых пунктов инструкций по безопасности (см. выше) необходимо:
6. Слить водный раствор из сливного контейнера.
7. Заполнить сливной контейнер соответствующим чистым растворителем (см. ниже).

Поджиг пламени.

Перед поджигом пламени необходимо убедиться в следующем:

- Газовые подводы правильно установлены и подсоединены, утечки отсутствуют, давление в газовой линии выставлено правильное.
- Распылительная камера частая, сливная трубка заполнена чистой водой (или растворителем).
- Жидкость из распылительной камеры свободно стекает в сливной контейнер.

- Горелка чистая и установлена правильно.
- Дверца отделения пламенного атоизатора плотно закрыта.
- Вытяжная вентиляция включена и работает корректно.
- Когда давление газа правильное и расположение горелки верное, кнопка «Продувка/ поджиг пламени», расположенная в левой части спектрометра, мигает.

Чтобы зажечь пламя, необходимо:

1. Открыть баллон с ацетиленом и выставить давление на внутренней стороне 5 атм.
2. Убедиться с помощью манометра расположенного в лаборатории, что давление в газовой линии выставлено правильное (1 атм.).
3. Убедиться, что кнопка «Поджиг пламени» мигает.
4. Нажать и удерживать кнопку «Поджиг пламени» до тех пор, пока не установится первичное пламя.

- первичное пламя горит на стехиометричной смеси воздух/газ-окислитель
- если пламя не устанавливается в течение 30 секунд, автоматическая система поджига прерывает работу. Чтобы провести вторую попытку, необходимо подождать около 30 секунд.

Внимание! Если не удастся поджечь пламя со второй попытки, вероятно возникла проблема с горелкой, системой поджига или подачей газа. Перед очередным поджигом необходимо определить и решить проблему.

Внимание! Пламя поджигается высоковольтной искрой между электродом поджига и корпусом горелки, в которую во время продувки натекает определенное количество газа-окислителя. Прикосновение к этим деталям во время поджига опасно для жизни.

5. С помощью программного обеспечения установить нужную скорость подачи газа-окислителя

Чтобы погасить пламя, необходимо:

1. Распылять чистую воду (или растворитель) с целью удаления следов проанализированной пробы из распылительной камеры и сливной системы.

2. Нажать кнопку «Продувка/Выключение пламени»

- Газ-окислитель автоматически будет заменен на воздух, если это необходимо

- Поток газа увеличится для создания богатого пламени

- После этого пламя потухнет.

Прогрев горелки

Перед проведением измерений для обеспечения стабильности и воспроизводимости результатов, а также для того, чтобы минимизировать образование углеродного налета при использовании смеси ацетилен-закись азота, необходимо прогреть горелку.

Для прогрева горелки при работе с пламенем ацетилен-воздух, необходимо:

1. С помощью программного обеспечения выбрать нужный метод анализа, выбрать тип пламени ацетилен-воздух и установить поток газа в диапазоне 0.8-1.1 л/мин.

2. Произвести поджиг пламени и убедиться в правильном и устойчивом горении.

3. Распылять деионизованную воду.

4. С помощью программного обеспечения осуществить процесс Установки Пламени.

5. Дать пламени гореть в течение 10 минут перед началом проведения анализа.

6. Установить начальное значение потока газа, необходимое для анализа.

Настройка положения горелки

Настройка положения горелки заключается в фиксировании ее положения для получения максимального сигнала абсорбции при распылении деионизованной воды.

При работе с органическими растворителями настройку положения горелки необходимо осуществлять при распылении воды, чтобы уменьшить риски, связанные с работой с растворителями.

Для настройки положения горелки необходимо:

1. С помощью программного обеспечения выбрать нужный метод анализа, выбрать нужную лампу с полым катодом, выполнить команду «Установка Оптики». Убедиться в поступлении и отображении он-лайн сигнала абсорбции

2. Произвести поджиг пламени, дать пламени стабилизироваться в течение нескольких минут.

3. Распылять деионизованную воду, при необходимости установить «Авто Нуль» сигнала абсорбции.

4. Открыть дверцу отделения пламенного атоизатора и распылять подходящий тестовый раствор, абсорбция которого находится в пределах 0,1-0,8 единиц абсорбции.

5. Выполняя поперечные перемещения (опцию Настройки Поперечного Положения) установить горелку в положение с максимальным сигналом абсорбции тестового раствора.

6. Поворотом горелки вокруг собственной оси установить горелку в положение с максимальным сигналом абсорбции тестового раствора.

Внимание! Не пытайтесь производить настройку положения горелки при горящем пламени ацетилен-закись азота голыми руками, при повороте горелки необходимо использовать теплоизолирующий материал.

7. С помощью программного обеспечения произвести оптимизацию положения горелки по высоте до положения с максимального сигнала абсорбции тестового раствора.

Внимание! Нельзя прикасаться к деталям горелки при автоматической оптимизации положения горелки по высоте.

Ход работы.

Определение концентрации анализируемого элемента осуществляется методом градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы, содержащие 2.0; 4.0; 6.0; 8.0; 10.0 мг/л меди.

Подготавливают атомно-абсорбционный прибор к работе в соответствии с инструкцией, устанавливают нужную лампу. Основные рабочие параметры прибора при определении меди: $\lambda (Cu) = 324,75 \text{ нм}$.

Зажигают горелку прибора. Нулевой раствор, дистиллированную воду, вводят в пламя горелки. Измеряют атомную абсорбцию стандартных растворов и строят градуировочный график в координатах " $C_{\text{мг/л}}$ - A ".

Полученную у руководителя контрольную задачу анализируют, как указано выше, и по графику рассчитывают количество Cu^{2+} в мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. М., 1951.
2. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976.
3. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико – химические методы анализа. М. 1972.
4. Алесковский В.Р., Бардин В.В. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Л., Химия. 1988.
5. Петрухин О. М. Практикум по физико – химическим методам анализа. М., Химия. 1987.
6. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова / М., Высшая школа. 2001.
7. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир. 1976.
8. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-обсорбционный анализ. Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1983.
9. Гармаш А.В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа. М.: Российская Академия Наук-Высший химический колледж. 1995.
10. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М., 1979.
11. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. М., 1982.
12. Тарасевич Н.И. Руководство к практикуму по спектральному анализу. М., 1977.
13. Тарасевич Н.И., Семененко К.А., Хлыстова А.Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М., 1973.
14. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. Т.1, 2. М., 1982.

15. Свентицкий Н.С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., 1961.
16. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов М.И. и др. Л., 1988.
17. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова / М. Высшая школа. 2001.