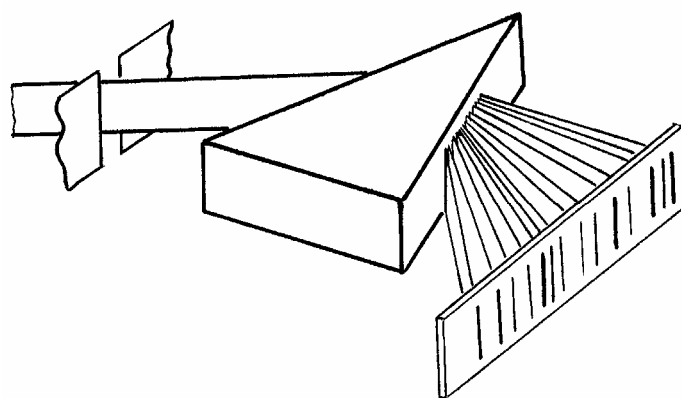


В.И. Барсуков

**АТОМНЫЙ
СПЕКТРАЛЬНЫЙ
АНАЛИЗ**



**МОСКВА
«ИЗДАТЕЛЬСТВО МАШИНОСТРОЕНИЕ-1»
2005**

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

периоды	г р у п п ы					
	а I б	а II б	а III б	а IV б	а V б	
1	H					
2	3 Li 6,941 Литий	4 Be 9,01218 Бериллий	5 B 10,81 Бор	6 C 12,011 Углерод	7 N 14,0067 Азот	
3	11 Na 22,98977 Натрий	12 Mg 24,305 Магний	13 Al 26,98154 Алюминий	14 Si 28,086 Кремний	15 P 30,97376 Фосфор	
4	19 K 39,098 Калий	20 Ca 40,08 Кальций	21 Sc 44,9559 Скандий	22 Ti 47,90 Титан	23 V 50,9414 Ванадий	
	29 Cu 63,546 Медь	30 Zn 65,38 Цинк	31 Ga 69,72 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,9216 Мышьяк	
5	37 Rb 85,4678 Рубидий	38 Sr 87,62 Стронций	39 Y 88,9059 Иттрий	40 Zr 91,22 Цирконий	41 Nb 92,9064 Ниобий	
	47 Ag 107,868 Серебро	48 Cd 112,40 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,69 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма	
6	55 Cs 132,9054 Цезий	56 Ba 137,34 Барий	57 La* 138,9055 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,9479 Тантал	
	79 Au 196,9665 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,37 Таллий	82 Pb 207,2 Свинец	83 Bi 208,9804 Висмут	
7	87 Fr [223] Франций	88 Ra 226,0254 Радий	89 Ac** [227] Актиний	104 Ku [261] Курчатовий	105 (Ns) (Нильсборий)	
* Л А Н Т А Н О И Д ы						
58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,9077 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [145] Прометий	62 Sm 150,4 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний
** А Н Т И Н О И Д ы						
90 Th 232,0381 Торий	91 Pa 231,0359 Протактиний	92 U 238,029 Уран	93 Np 237,0482 Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий

В.И. Барсуков

АТОМНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

МОСКВА
«ИЗДАТЕЛЬСТВО МАШИНОСТРОЕНИЕ-1»
2005

УДК 543.42
ББК 344
Б26

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор химических наук, профессор
В.И. Вигдорович

Доктор химических наук, профессор
А.А. Пупышев

Кандидат физико-математических наук
В.Б. Белянин

Барсуков В.И.

Б26 Атомный спектральный анализ. М.: «Издательство Машиностроение-1», 2005. 132 с.

Рассмотрены теоретические основы оптической спектроскопии, в том числе эмиссионной (с различными источниками возбуждения спектров), пламенной фотометрии и методов атомной абсорбции с пламенными и электротермическими атомизаторами,

а также принципы действия, оптические и электрические схемы основных приборов, используемых в практической спектроскопии, методы определения состава проб различного происхождения; некоторые инструментальные способы повышения чувствительности пламеннофотометрических методов.

Предназначена для специалистов, работающих в промышленных, агрохимических и научно-исследовательских аналитических лабораториях. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов.

УДК 543.42
ББК 344

ISBN 5-94275-179-X

© Барсуков В.И., 2005

© «Издательство Машиностроение-1», 2005

Э Л Е М Е Н Т О В Д . И . М Е Н Д Е Л Е Е В А

г р у п п ы						периоды
а VI б	а VII б	а VIII б			б	
	1 Н 1,0079 Водород	2 He 4,00260 Гелий				1
8 O 15,9994 Кислород	9 F 18,99840 Фтор	10 Ne 20,179 Неон				2
16 S 32,06 Сера	17 Cl 35,453 Хлор	18 Ar 39,948 Аргон				3
24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,9380 Марганец	26 Fe 55,847 Железо	27 Co 58,9332 Кобальт	28 Ni 58,70 Никель		4
34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,904 Бром	36 Kr 83,80 Криптон				
42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc 98,9062 Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,9055 Родий	46 Pd 106,4 Палладий		5
52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,9045 Йод	54 Xe 131,30 Ксенон				
74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,207 Рений	76 Os 190,2 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,09 Платина		6
84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат	86 Rn [222] Радон				
<p>В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов. Названия и символы элементов, приведенные в круглых скобках, не являются общепринятыми. Точность последней значащей цифры ± 1 или ± 3, если она выделена мелким шрифтом.</p>						
65 Tb 158,9254 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,9304 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,9342 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,97 Лютеций
97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [254] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделеев	102 (No) [255] (Нобелий)	103 (Lr) [256] (Лоуренсий)

Научное издание

БАРСУКОВ Владимир Иванович

АТОМНЫЙ
СПЕКТРАЛЬНЫЙ
АНАЛИЗ

Монография

Редактор Т.М. Глинкина

Инженер по компьютерному макетированию Т.А. Сынкova

Подписано к печати 30.03.2005

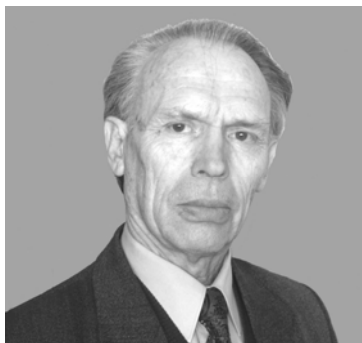
Формат 60 × 84/16. Гарнитура Times. Бумага офсетная. Печать офсетная

Объем: 7,67 усл. печ. л.; 7,5 уч.-изд. л.

Тираж 400 экз. С. 200^М

«Издательство Машиностроение-1»,
107076, Москва, Стромьинский пер., 4

Подготовлено к печати и отпечатано в Издательско-полиграфическом центре
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14



Барсуков Владимир Иванович – кандидат химических наук, доцент кафедры физики Тамбовского государственного технического университета (ТГТУ), научный руководитель лаборатории спектрального анализа при кафедре физики ТГТУ.

В течение многих лет занимается исследованиями в области пламенного эмиссионного и атомно-абсорбционного методов анализа с целью повышения их чувствительности и точности инструментальными способами.

Организатор нескольких школ передового опыта для работников аналитических лабораторий сельскохозяйственных и промышленных предприятий, а также девяти Тамбовских областных научно-технических конференций по спектральному анализу и его применению, в работе которых принимали участие ведущие ученые из различных регионов страны.

Автор более 200 научных и учебно-методических работ.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных аналитических (химических, физико-химических и др.) методов изучения химического состава вещества оптический спектральный анализ (эмиссионный и атомно-абсорбционный) является одним из самых быстро развивающихся и применяющихся на практике методов анализа.

Круг вопросов, которые решаются методами спектрального анализа, весьма обширен: анализ особо чистых веществ, бездефектный контроль готовых изделий, экспресс-анализ металлургического литья, разведка рудных месторождений, анализ лунного грунта и состава звездного вещества, контроль промышленных и бытовых сточных вод, загрязнения воздушного бассейна и воздушной среды производственных помещений и т.д. В соответствии с этим методы спектрального анализа берут себе на вооружение специалисты самых различных областей знаний: металлурги, химики, биологи, астрономы, работники сельского хозяйства и медицины, физики и др.

Одним из главных достоинств спектрального анализа является его непревзойденно высокая экспрессность. В считанные секунды с помощью простейшего переносного стилометра проводится маркировочный анализ для контроля химического состава поступающего сырья и материалов. Применение квантометра для экспресс-анализа плавки металла, например, в крупных конвертерах, где весь процесс заканчивается за 30 мин, позволяет в течение одной минуты произвести определение 10 – 12 элементов, что дает возможность своевременно ввести необходимую корректировку в процесс плавки. Подобные примеры подтверждают необходимость знаний основ и методов спектрального анализа современному инженеру.

1. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ И ЕГО РОЛЬ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Спектральные методы анализа основаны на способностях атомов и молекул поглощать или испускать электромагнитное излучение при изменении внутренней энергии вещества.

Характер этого излучения и определяет методы спектрального анализа, к которым относятся, например, рентгеноспектральные, радиоспектральные и оптические методы анализа.

Рентгеноспектральные методы основаны на изучении спектров поглощения и спектров испускания вещества, лежащих в рентгеновской области электромагнитного излучения.

Радиоспектральные методы анализа изучают спектры молекул радиоволнового диапазона длин волн.

Оптические методы исследуют спектры, лежащие в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях.

Классификация методов спектрального анализа



Настоящая книга посвящена рассмотрению теории и практики только оптических методов спектрального анализа, принципиальная схема которых представлена на рис. 1.

Открытие спектрального анализа было подготовлено классическими исследованиями Ньютона, Волластона, Фраунгофера и других ученых. Были известны факты, указывающие на характерность излучения ряда веществ. Так, Тольбат еще в 1826 г. производил эксперименты с окрашенными пламенами, а Алтер в 1854 г. предложил признаки для определения некоторых металлов по их искровым спектрам. Однако годом рождения эмиссионного спектрального анализа считается 1859 г., когда немецкие физик Кирхгоф и химик Бунзен опубликовали совместную работу по обнаружению щелочных металлов с помощью спектроскопа и установили, что атомы поглощают те же самые длины волн, что и испускают, и что каждому химическому элементу принадлежит свой, характерный для него, и только для него, линейчатый спектр, который является такой же постоянной характеристикой элемента, как, скажем, его атомный вес. Это обстоятельство и положено в основу спектрального анализа.

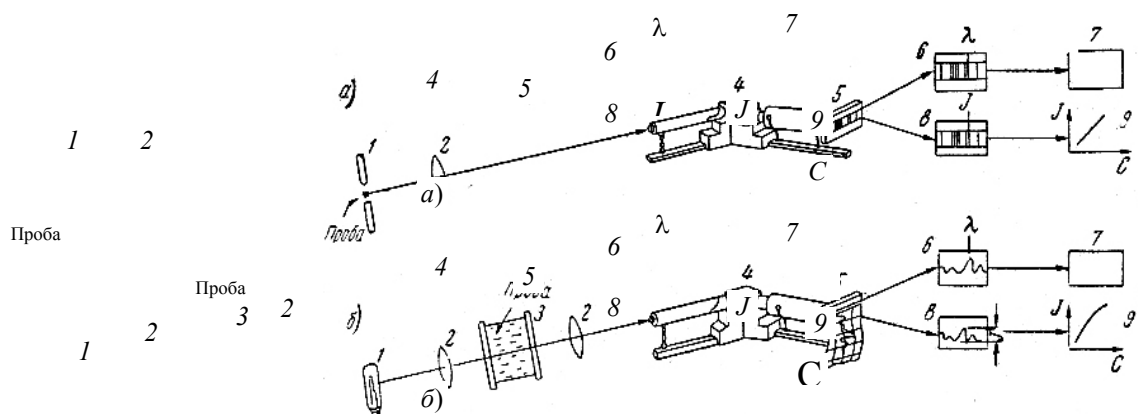


Рис. 1. Принципиальная схема спектрального анализа:
а – эмиссионного; *б* – абсорбционного;

- 1 – источник света; 2 – осветительный конденсор;
3 – поглощающая ячейка; 4 – спектральный аппарат; 5 – регистрация спектра;
6 – определение длины волны спектральных линий;
7 – качественный анализ пробы с помощью таблиц и атласов;
8 – определение интенсивности линий;
9 – количественный анализ пробы по градуировочному графику

До 1923 г. спектральный анализ имел, главным образом, качественный характер и сыграл важную роль в открытии новых элементов. Методами спектрального анализа было открыто 25 элементов периодической системы Д.И. Менделеева, в том числе: цезий и рубидий (Кирхгоф и Бунзен, 1861 г.), таллий (Крукс, 1861 г.), индий (Райх и Рихтер, 1863 г.), галлий (Лекок де Буабордан, 1875 г.), гелий (Локьер, 1868 г.). Рамзаем и Рэлеем были открыты инертные газы аргон, неон, ксенон и криптон; затем были открыты 14 редкоземельных элементов и, наконец, в 1923 г. гафний.

В чисто производственной обстановке спектральный анализ начал использоваться в 1923 г. в Англии для сортировки предназначенного к переплавке металлического лома, при этом применялся спектроскоп с дифракционной решеткой.

В России качественный спектральный анализ впервые широко применил в 1909 г. академик В.И. Вернадский при геохимических исследованиях.

Начиная с 1930-х гг., атомная спектроскопия развивается как способ количественного определения элементов и становится основным методом исследования состава вещества в самых различных областях науки и техники: металлургии, геологии, астрономии, биологии, медицине и др.

Основными преимуществами спектроскопии перед другими методами анализа являются:

высокая чувствительность ($10^{-5} \dots 10^{-7} \%$) – практически чувствительность спектрального анализа всегда выше чувствительности весового химического анализа;

достаточно хорошая точность (3...5 %) – при малых концентрациях точность спектрального анализа превосходит точность химического анализа и может несколько уступать ему при больших концентрациях;

экспрессность – в абсолютном большинстве случаев при спектральном анализе затраты времени от взятия пробы и до получения конечного результата несравнимо меньше, чем при других методах анализа;

многокомпонентность – методами спектрального анализа возможно одновременное определение 20 и более элементов, в то время как при химическом анализе возможно только отдельное определение каждого элемента, для чего требуется проведение отдельных специфических реакций;

контроль изделий без их разрушений – спектроскопия остается единственным доступным методом анализа крупногабаритных изделий и предметов, не допускающих повреждения их поверхностей;

требование малого количества анализируемого образца – во многих случаях для проведения спектрального анализа достаточно сотых долей грамма исследуемого вещества;

универсальность – практически одни и те же методы спектрального анализа пригодны для определения различных элементов и в самых разнообразных объектах – от природного сырья до живой клетки;

документальность – при фотографическом варианте метода (получение фотопластинки) или при фотоэлектрической регистрации (лента самописца или распечатка) результаты анализа могут храниться длительное время и быть документом, по которому можно многократно произвести проверку правильности и точности анализа.

Наконец, имеется область исследований, не доступная до настоящего времени никаким другим методам анализа, кроме спектрального. Речь идет об изучении состава небесных тел и межзвездного вещества. Спектральный метод анализа имеет в этой области полную монополию.

2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

2.1. ПОЛУЧЕНИЕ СПЕКТРА И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

Спектральный прибор служит для получения спектров падающего на его вход излучения. Оптическая схема любого спектрального прибора (рис. 2) состоит из следующих узлов: входной щели 2, которая вырезает из светового потока пучок нужной формы; коллиматорного объектива 3, служащего для получения пучка света и направления его на диспергирующую систему 4, которая разлагает поток света в спектр; камерного объектива 5 с фокусным расстоянием F_2 , фокусирующим изображения входной щели 2 в фокальной плоскости 6. Число этих щелей (линий) будет равно числу различных длин волн, излучаемых источником света 1.

Качество спектрального прибора характеризуется:

1) угловой дисперсией $D_\varphi = \frac{\delta\varphi}{\delta\lambda} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$ – изменением угла отклонения на единицу изменения длины волны;

2) линейной дисперсией $D_\ell = \frac{\partial \ell}{\partial \lambda} = \frac{\ell_2 - \ell_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$ – расстоянием между линиями в спектре, различающимися на единицу длины волны. На практике часто пользуются величиной $L = \frac{1}{D_\ell} = \frac{\partial \lambda}{\partial \ell}$, называемой обратной дисперсией (нм/мм). Линейная дисперсия связана с угловой соотношением $D_\ell = D_\varphi \frac{F_2}{\sin \varphi}$, где F_2 – фокусное расстояние камерного объектива;

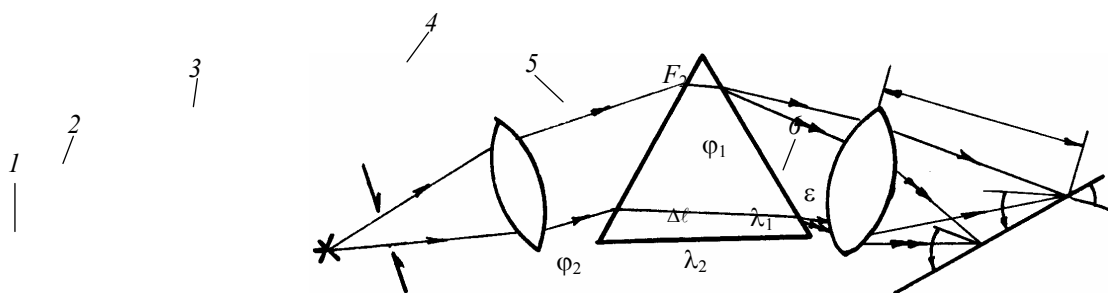


Рис. 2. Оптическая схема спектрального прибора

3) разрешающей способностью $R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$ – отношением длины волны λ , для которой определяют разрешающую способность спектрального прибора, к разности $\delta\lambda$ двух наиболее близких длин волн, которые могут быть разрешены данным прибором;

4) светосилой L_0 – величиной, характеризующей яркость изображения спектра на фотопластинке или лучистый поток, проходящий через выходную щель прибора. Для линейчатого спектра $L_0 = a \frac{D^2}{F^2}$, где a – коэффициент, учитывающий потери света в оптической системе; D – диаметр объектива коллиматора; $\frac{D}{F}$ – относительное отверстие фокусирующей системы со стороны камеры; F – фокусное расстояние камеры объектива.

Разрешение линий, близких по длинам волн, в большей степени определяется шириной изображения, зависящего в свою очередь от ширины щели;

5) инструментальной шириной линии S , т.е. шириной спектральной линии, даваемой спектрографом для бесконечно узкой щели; она зависит от длины волны падающего света, угла ϵ наклона фотопластинки к лучу с данной длиной волны и относительного отверстия камерного объектива:

$$S = \frac{F\lambda}{D \sin \epsilon},$$

Спектральные приборы классифицируются следующим образом.

1. По применяемым диспергирующим системам: призмные и дифракционные.
2. По используемой области спектра: инфракрасные, ультрафиолетовые, вакуумного ультрафиолета и приборы видимой области.
3. По способам регистрации: визуальные, фотографические и фотоэлектрические.

2.2. ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

В качестве диспергирующих систем, как правило, применяются призмы и дифракционные решетки. Диспергирующие системы являются основой любого спектрального прибора. Их назначение – разложение света в спектр. Преломляющее ребро призмы, а в случае дифракционной решетки ее штрихи располагаются параллельно входной щели спектрального прибора.

2.2.1. Призма

Действие призмы основано на том, что показатель преломления всех веществ зависит от длины волны падающего света. Следовательно, угол отклонения луча призмы будет различным для разных длин волн. На рис. 3 преломляющий угол A образован преломляющими гранями призмы I и II. Луч, падающий на переднюю грань призмы, образует угол α с нормалью N_1 . Преломившись, он пойдет внутри призмы под углом γ к нормали и упадет под углом α_1 на заднюю грань призмы. Из призмы луч выходит под углом γ_1 к нормали N_2 , отклонившись на некоторый угол θ от своего первоначального направления. Ход лучей в главном сечении призмы можно рассчитать по формулам:

$$\sin \gamma = \frac{1}{n} \sin \alpha; \quad \alpha_1 = A - \gamma; \quad \sin \gamma_1 = n \sin \alpha_1,$$

где n – показатель преломления материала.

Луч после прохождения через призму отклоняется в сторону ее основания на угол $\theta = \alpha + \gamma - A$. Этот угол принимает минимальное значение при симметричном ходе лучей в призме, когда $\alpha = \gamma_1 = \alpha_0$ и $\gamma = \alpha_1 = \frac{A}{2}$. При этих условиях $\theta = \theta_0 = 2\alpha_1 = A$ и $\sin \alpha = n \sin \frac{A}{2}$. При $\theta = \text{const}$ значение угла A может быть найдено из соотношения:

$$\text{tg} \frac{A}{2} = \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{n - \sin \frac{\theta_0}{2}}.$$

Для призмы, имеющей в сечении, перпендикулярном преломляющему ребру, правильный треугольник (рис. 4), при угле наименьшего отклонения преломленный луч внутри призмы пойдет параллельно ее основанию.

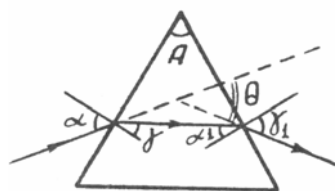
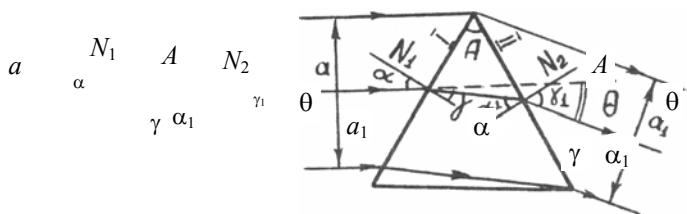


Рис. 3. Ход лучей в главном сечении призмы

Рис. 4. Ход лучей в призме в случае минимума отклонения

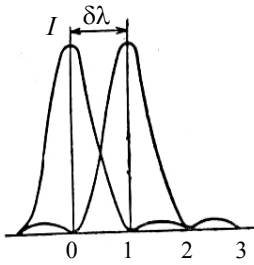


Рис. 5. Иллюстрация условия Рэлея

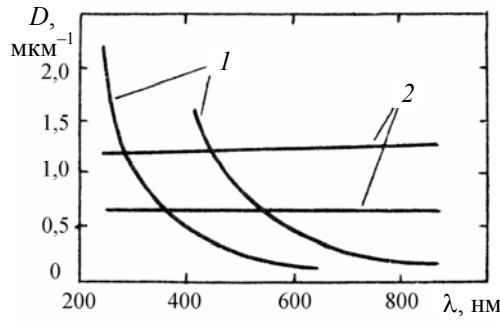


Рис. 6. Угловая дисперсия призмы (1) и дифракционных решеток (2)

Дисперсия призмы вблизи угла наименьшего отклонения выражается формулой:

$$D_{\phi} = \frac{\partial \phi}{\partial \lambda} = \frac{2 \sin \frac{A}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}}} \frac{\partial n}{\partial \lambda}.$$

Для получения большей угловой дисперсии необходимо применять призмы с большим преломляющим углом и из материала с большими значениями показателя преломления. На практике целесообразней использовать призмы с углом $A = 60^\circ$. При этих условиях угловая дисперсия определяется как:

$$D_{\phi} = \frac{2}{\sqrt{4 - n^2}} \frac{dn}{d\lambda}.$$

Разрешающая способность призмы равна $R = C \frac{\partial n}{\partial \lambda}$, где C – ширина основания призмы. Эта формула получается при определенном выборе критерия разрешения, которая носит название критерия Рэлея.

Согласно этому критерию две линии считаются разрешенными, если их максимумы находятся друг от друга на расстоянии не меньше, чем расстояние от максимума до первого минимума (рис. 5).

2.2.2. Дифракционная решетка

Ряд прозрачных щелей, разделенных одинаковыми непрозрачными полосами (штрихами), носит название дифракционной решетки. Расстояние d между штрихами называется постоянной решетки. Обратная ее величина показывает число штрихов на единицу длины $N = \frac{1}{d}$.

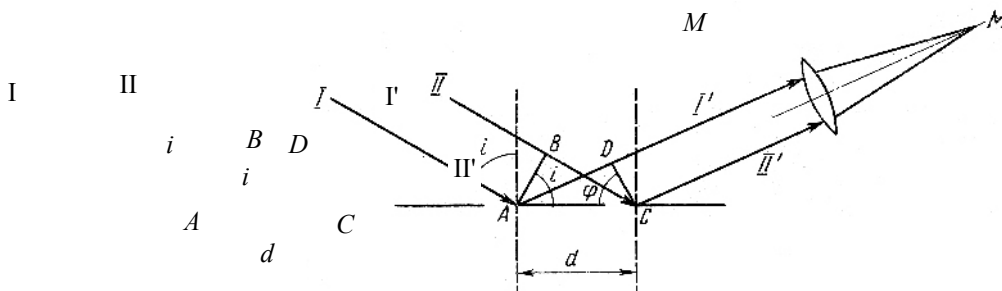


Рис. 7. К выводу формулы отражательной дифракционной решетки:
 AB – фронт волны падающих лучей I и II;
 BC – разность хода лучей I и II;
 DC – фронт волны дифрагированного луча (лучи I' и II');
 AD – разность хода I' и II' лучей; i – угол падения;
 ϕ – угол дифракции лучей, дифрагированных от двух соседних штрихов

Между углом падения луча на решетку i и углом дифракции φ имеет место соотношение $d(\sin \varphi - \sin i) = k\lambda$, где $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – порядок дифракционного максимума; при $k = 0$ – нулевой порядок, $k = 1$ – первый порядок и т.д. (рис. 7).

Угловая дисперсия дифракционной решетки определяется по формуле

$$D_{\varphi} = \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} = \frac{k}{d \cos \varphi},$$

при $\varphi = 0$, т.е. вблизи нулевого порядка $\cos \varphi \approx 1$: $D_{\varphi} \cong k/d$.

Угловая дисперсия решетки меняется с изменением длины волны очень медленно. Можно показать, что разрешающая способность дифракционной решетки определяется выражением $R = kN$, т.е. только числом штрихов и порядком спектра.

Дифракционные решетки обладают рядом преимуществ перед призмами. Область длин волн, в которых могут применяться призмы, ограничивается наличием прозрачных материалов, пригодных для их изготовления. Решетка может работать в более широком диапазоне длин волн. Дисперсия призмы значительно меняется с длиной волны, быстро возрастая по мере приближения к коротковолновой или длинноволновой границе поглощения материала. Угловая дисперсия решетки почти не зависит от длины волны (рис. 6).

2.3. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

В зависимости от способа регистрации спектральные приборы делятся на: 1) стилоскопы и стилометры, предназначенные для визуального наблюдения спектров; 2) спектрографы – для фотографической регистрации спектров; 3) монохроматоры, имеющие выходную щель для выделения монохроматического света строго определенной длины волны с последующей регистрацией его интенсивности при помощи фотоэлектрического преобразователя. Рассмотрим последовательно эти типы спектральных приборов.

2.3.1. Стилоскопы и стилометры

Эти приборы предназначены для визуального анализа, поэтому их рабочая спектральная область охватывает примерно 390...700 нм. Они применяются при качественных и полуколичественных массовых анализах, которые не требуют большой точности (порядка 25...50 %); сортировке стали и сплавов, в геологии, анализе готовых изделий и т.д. Для обеспечения достаточно высокой разрешающей способности они снабжены диспергирующей системой, состоящей из нескольких стеклянных призм, как правило из трех. В качестве источника излучения обычно используют дуговой разряд, реже – искровой.

С т и л о с к о п ы – это спектроскопы, имеющие специальное устройство для перехода от одного участка спектра к другому. Промышленность выпускает два типа стилоскопов – стационарные и переносные. В спектральных лабораториях имеются много приборов разных марок. Рассмотрим некоторые из них. Стилоскоп СЛ-3, его внешний вид показан на рис. 8.

На станине 1, снабженной тремя установочными винтами, размещены: коллиматор, корпус, зрительная труба и окулярное устройство. Коллиматорная труба 2 несет щель и объектив. Щель 3 состоит из двух ножей, расстояние между лезвиями которых равно 0,03 мм, ножи устанавливаются при сборке и закрепляются. Корпус 4 содержит три диспергирующие призмы и прямоугольную призму. Установка призм производится при сборке стилоскопа. Камера зрительной трубы 5 в своей части, обращенной к призмам, имеет объектив; с другого конца к ней прикреплено окулярное устройство 6, позволяющее перемещать окуляр 7 вдоль спектра и получать резкое изображение различных областей спектра. Фокусировка осуществляется вращением накатанного кольца 9 на окуляре 7. В поле зрения окуляра находится указатель в виде острия, устанавливаемого на отдельные спектральные линии.

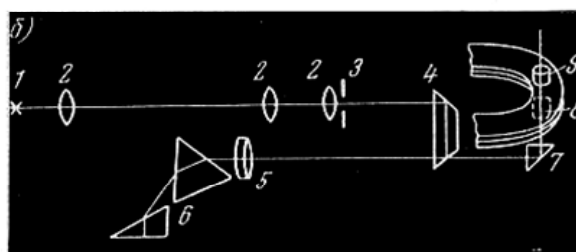
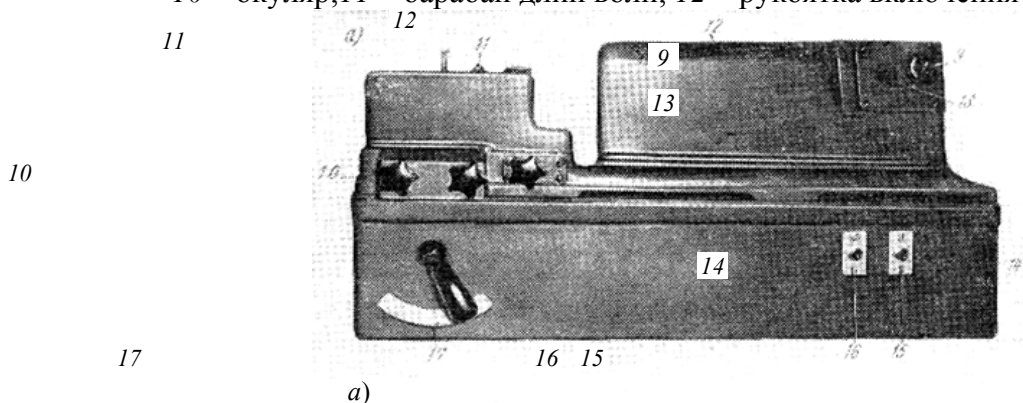
На крышке окулярного устройства сверху укрепляется шкала с выгравированными на ней символами химических элементов. К прибору прилагаются две сменные верхние шкалы 10 и 15 (рис. 9). Шкала 10 применяется при сортировке легированных сталей, шкала 15 служит для сортировки цветных сплавов на медной основе.

б)

Рис. 10. Переносной стилоскоп СЛП-2:

a – внешний вид; *б* – оптическая схема;

1 – подставной электрод; 2 – защитные пластинки; 3 – поворотная призма; 4 – конденсор; 5 – щель; 6 – объектив; 7 и 8 – призмы; 9 – поворотная призма; 10 – окуляр; 11 – барабан длин волн; 12 – рукоятка включения генератора



б)

Рис. 11. Стилоскоп СЛ-11:

a – внешний вид; *б* – оптическая схема;

1 – источник света; 2 – конденсоры; 3 – щель; 4 – поворотная призма; 5 – объектив; 6 – диспергирующая система; 7 – поворотная призма; 8 – плоское зеркало; 9 – окуляр; 10 – рукоятка для перемещения и вращения подставного дискового электрода; 11 – столик для проб; 12 – корпус спектрального аппарата; 13 – шкала фотометрического клина; 14 – генератор; 15 – переключатель рода разряда; 16 – выключатель генератора; 17 – переключатель режима работы генератора дуга-искра

формы помещается на столик в левой части стилометра. В фокальную плоскость можно вводить фотометрический клин переменной плотности, который поглощает часть света. Это дает возможность ослаблять ту линию в спектре, которая проходит через клин, при этом интенсивность остального спектра не меняется.

Таким образом, это устройство позволяет сравнить интенсивности двух линий и превращает стилоскоп в простейший стилометр. Разрешающую способность стилоскопа проверяют по линиям в дуговом спектре железа (табл. 1). Исправный прибор дает хорошее разрешение

1. Спектральные линии для проверки стилоскопов

Проверка разрешения	Проверка освещенности
Fe 5079,24 – Fe 5079,75 A	Cu 4275,13 A
Fe 5191,46 – Fe 5192,35 A	Cu 6147,31 A

Cr 5409,79 – Fe 5410,91 А

Fe 4643,31 А

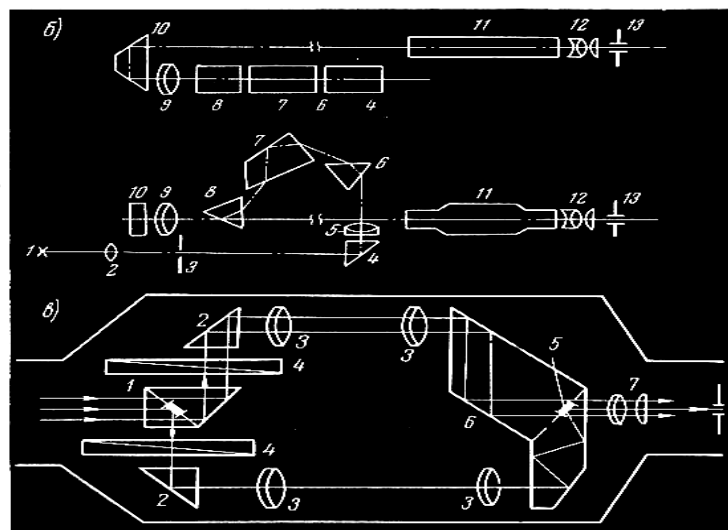
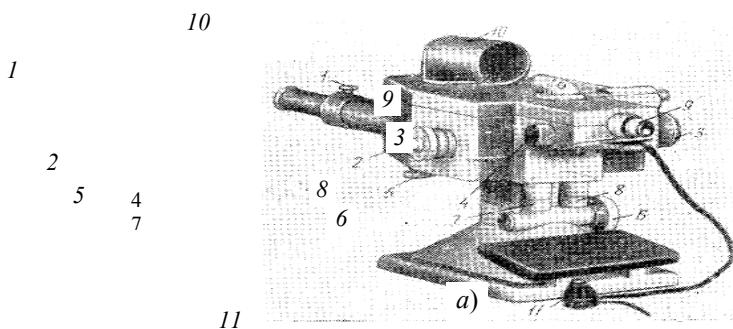
Fe 6136,62 – Fe 6137,70 А

каждой пары линий. Линии в спектре должны иметь равномерную яркость по высоте. В дуговом спектре железа при токе 4 А и медном подставном электроде четко видны над сплошным фоном линии, указанные в таблице.

С т и л о м е т р – это стилоскоп, снабженный фотометром для количественного измерения относительной интенсивности спектральных линий. Например, стилометр СТ-7 (рис. 12), собранный в виде компактного прибора, в котором совмещены спектральный аппарат, фотометр и тубус с однолинзовой осветительной системой. Щель, ширину которой можно регулировать, расположена в фокусе объектива. Световой поток, идущий от щели к объективу, поворачивается на 90° поворотной призмой. Фокусировку коллиматора производят перемещением объектива вдоль его оптической оси. Диспергирующая система состоит из двух 60-градусных призм и одной призмы постоянного отклонения.

Вывод нужной области спектра осуществляется одновременным вращением всей диспергирующей системы. Оптическая ось камерного объектива дважды поворачивается поворотной призмой так, что остальная часть оптической схемы оказывается расположенной выше. Это и обеспечивает большую компактность прибора.

В фокальной поверхности камерного объектива расположен фотометр, оптическая система которого вторично строит изображение спектра перед окуляром. Фотометр позволяет ослаблять в случае необходимости любую из линий аналитической пары. Кроме того, можно сблизить между собой в поле зрения аналитическую пару линий, что позволяет значительно повысить точность измерений. Стилоскоп может работать в комплекте с генераторами дуговыми ДГ-2 или искровыми ИГ-3, а также другими источниками света.



б)

Рис. 12. Стилومتر СТ-7:

a – внешний вид; рукоятки управления:

1 – шириной щели; *2* – перемещением объектива; *3* – вращением призмы;

4 – перемещением одного из лучей в фотометре;

5 и *6* – совмещением оптической оси с источником;

7 и *8* – перемещением клиньев фотометра; *9* – окуляр;

10 – экран для проектирования шкал фотометра;

11 – выключатель лампочек подсветки;

б – оптическая схема (вертикальное и горизонтальное сечения):

1 – источник света; *2* – конденсор; *3* – щель; *4* и *10* – поворотные призмы;

5 и *9* – объективы; *6*, *7* и *8* – призмы; *11* – фотометр; *12* – окуляр; *13* – диафрагма;

в – оптическая схема фотометра:

3 – объективы; *5* – зеркальная поверхность; *7* – окуляр; *8* – диафрагма

2.3.2. Спектрографы, спектрометры и монохроматоры

С п е к т р о г р а ф ы – это спектральные аппараты, в которых спектр регистрируется фотографическим методом. Они служат, главным образом, для работы с эмиссионными спектрами, но могут быть легко использованы и для получения спектров поглощения. Наиболее распространенными являются кварцевые призмные спектрографы типа ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30. Последний (рис. 13 и 14) отличается тем, что имеет автоматическую установку времени обжига, экспозиции и перемещения кассеты. Рабочая область спектра 200...600 нм.

Каждый спектральный прибор (из выше перечисленных) имеет в качестве диспергирующей системы 60-градусную кварцевую призму с основанием 42 мм и высотой 30 мм. Увеличение оптической системы при длине волны 257,3 нм равно $1,2^x$. Разрешающая способность перечисленных приборов в области 300,0 нм – 10 000. В этой области разрешаются спектральные линии, различающиеся не менее чем на

0,03 нм. В коротковолновой части искрового спектра железа разрешается дуплет 234,81 и 234,83 нм и триплет 310,0 нм при ширине щели 0,005 нм.

Оптическая схема спектрографа ИСП-30 представлена на рис. 14, *a*. Свет от источника излучения проходит трехлинзовый осветитель, состоящий из конденсоров *2*, *3* и *4*, щель *б* и попадает на зеркальный коллиматорный объектив *7*, который отклоняет падающие на него лучи на угол $2^\circ 17'$. Параллельный пучок, идущий от зеркального объектива, падает на призму *8*, разлагающую его в спектр. Кварцевый объектив *9* собирает лучи в своей фокальной плоскости. Зеркало *10* поворачивает пучок света на угол $48^\circ 11'$ и направляет его на фотопластинку *11*.

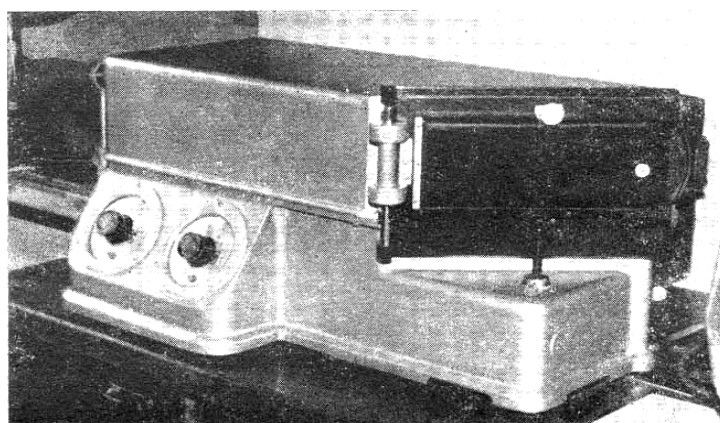


Рис. 13. Внешний вид спектрографа ИСП-30

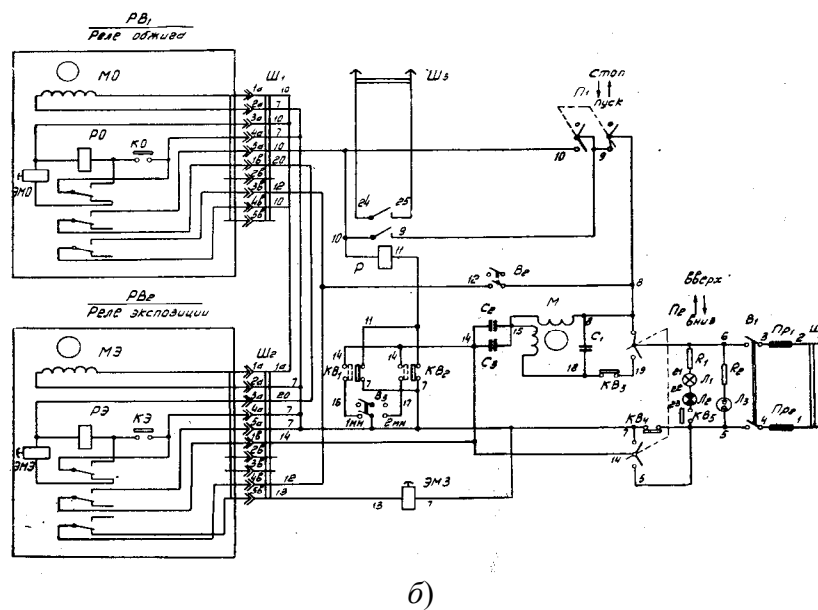
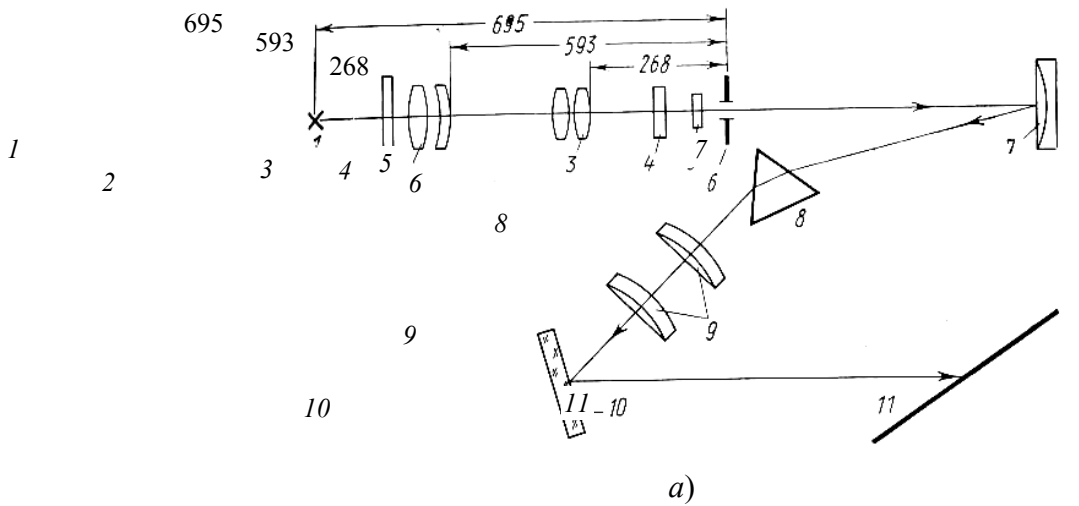


Рис. 14. Оптическая и электрическая схемы спектрографа ИСП-30:

- а* – оптическая схема; *б* – электрическая схема;
 1 – источник света; 2 – 4 – конденсорные линзы;
 5 – ступенчатый ослабитель; 6 – входная щель; 7 – зеркальный объектив;
 8 – кварцевая призма; 9 – кварцевый объектив;
 10 – зеркало; 11 – фотопластинка

Осветительная система прибора, состоящая из трех конденсоров с фокусными расстояниями 75, 150 и 275 мм, обеспечивает ахроматическое освещение щели при установке конденсоров и источника света на расстояния, указанные на рис. 14. Источник света проектируется конденсором 2 на диафрагму револьверного типа, укрепленную на оправе конденсора 3. Последний проектирует уменьшенное изображение конденсора 2 на щель спектрографа. Изображение освещенной диафрагмы конденсором 4 проектируется в плоскость объектива камеры и заполняет его. Трехлинзовую систему конденсоров можно заменить одним кварцевым конденсором с фокусным расстоянием 75 мм, который устанавливается на расстоянии 316 мм от щели; источник света помещается на расстоянии 67 мм от конденсора. При этом изображение электродов получается в плоскости камерного объектива.

Электрическая схема (рис. 14, б) состоит из трех основных частей: электромеханического реле времени обжига, электромеханического реле времени экспозиции и электропривода кассеты.

Работа реле времени основана на равномерности вращения синхронного электродвигателя. Время выдержки задается углом поворота стрелки, связанной с осью электродвигателя, относительно нулевого положения и равно времени, в течение которого стрелка из установленного положения приходит в нулевое.

Питание на схему подается от сети включением тумблера В₁ «сеть». Неоновая лампочка Л₃ сигнализирует о наличии напряжения сети. После нажатия переключателя П₁ в сторону «пуск», реле Р срабатывает и своим контактом блокирует этот переключатель. Другой контакт реле Р включает генератор дуги.

Цепь обмотки реле Р замкнута через один из концевых выключателей КВ₁ или КВ₂, который стоит в положении, обозначенном на схеме пунктиром. Одновременно напряжение поступает на реле времени обжига РВ₁. Электромагнит ЭМО подключает стрелку шкалы обжига к электродвигателю МО и по истечении времени обжига стрелка замыкает контакт КО, который включает реле РО.

Реле РО своими контактами выключает электромагнит ЭМО и стрелка шкалы реле обжига возвращается в исходное положение. Одновременно реле РО подключает электромагнит затвора ЭМЗ и электромагнит ЭМЭ реле экспозиции. Электромагнит ЭМЭ подключает стрелку шкалы реле экспозиции к электромотору МЭ и по истечении времени экспозиции стрелка замыкает контакт КЭ, который включает реле РЭ.

Реле РЭ своими контактами выключает электромагнит ЭМЭ и стрелка шкалы реле экспозиции возвращается в исходное положение. Одновременно реле РЭ разрывает цепь питания электромагнита затвора ЭМЗ и включает двигатель кассеты М. Как только двигатель начнет вращаться, кулачок на валу двигателя нажимает на концевые выключатели КВ₁ и КВ₂ и разрывает цепь реле Р, что снимает напряжение с реле времени и выключает генератор дуги. Двигатель М вращается до тех пор, пока кулачок на его валу не сойдет с концевых выключателей КВ₁ и КВ₂.

Кассетная рамка, поднявшись до упора, нажимает на концевой выключатель КВ₄ и разрывает цепь питания прибора.

Для возврата рамки в исходное положение (нижнее) необходимо нажать переключатель П₂ в положение «вниз». Кассетная рамка опустится и нажмет на концевой выключатель КВ₃, после этого переключатель П₂ необходимо вернуть в среднее положение.

Переключатель П₂ имеет фиксацию только в положении «вниз». Для подъема на один шаг кассетной рамки от руки необходимо кратковременное нажатие переключателя П₂ в положение «вверх».

Переключатель П₁ имеет фиксацию только в положении «стоп». При нажатии переключателя в это положение прекращается работа реле времени.

Для работы без обжига необходимо стрелку шкалы реле обжига поставить в нулевое положение.

Для открытия затвора без реле обжига и экспозиции служит выключатель В₂. При впечатывании в спектрограмму шкалы, концевой выключатель КВ₅ включает лампочку подсветки Л₁ и сигнальную лампочку Л₂. Тумблер В₃ служит для установки шага подвижки кассетной рамки в 1 мм и 2 мм.

Спектрографы применяются для решения самых разнообразных аналитических задач. Они могут работать практически с любым источником света при любом методе введения вещества в разряд. Для установки источника света и системы освещения щели спектрограф снабжен рельсом. Электроды укрепляют в специальном штативе типа ШТ-9 или ШТ-10 (рис. 15) или ШТ-23.

Щель спектрографа – одна из ответственных его деталей. Она образована двумя металлическими ножами (рис. 16), которые перемещаются в направляющих. В спектрографе применяют симметричные щели, ширину которых можно регулировать с помощью микрометрического винта с ценой делений 0,001 мм. Перемещение ножей осуществляется за счет пружин, которые предохраняют края ножей от поломки, если микрометрический винт повернуть за нулевое деление. Рекомендуемая величина щели 10...12 мк.

Перед щелью устанавливают диафрагму Гартмана, которая позволяет ограничить величину спектра, а также фотографировать его через разные по высоте участки щели (рис. 17).

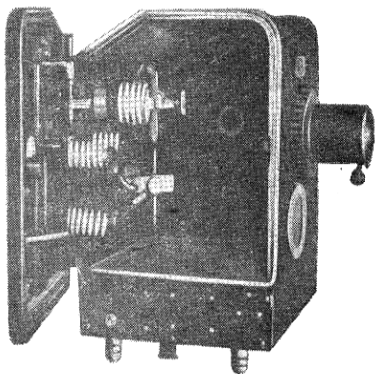


Рис. 15. Штатив спектрографа

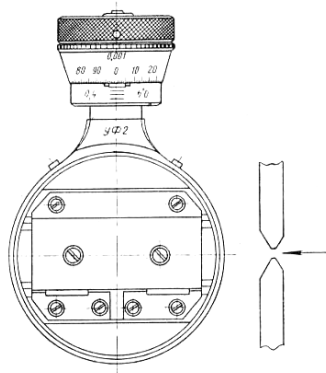


Рис. 16. Щель прибора: стандартный узел и профиль ножей

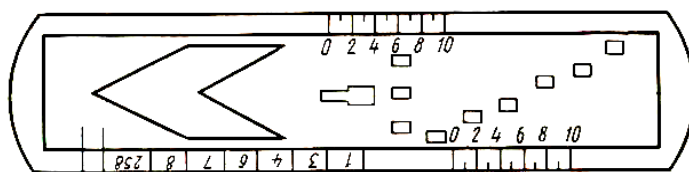


Рис. 17. Диафрагма Гартмана

Левый фигурный вырез диафрагмы служит для ограничения высоты щели. Его левая часть закрывает щель сверху и снизу, оставляя открытой середину. Положение выреза перед щелью контролируется по верхней шкале. Правая часть выреза закрывает среднюю часть щели, оставляя открытыми верхнюю и нижнюю части. Положение этого выреза контролируют по правой нижней шкале. Отсчеты по обеим шкалам читаются против края корпуса щели. Фигурный вырез позволяет фотографировать в средней части щели исследуемый спектр, а сверху и снизу – спектр сравнения. В средней части диафрагмы расположены два выреза, которые служат для ограничения высоты щели в ее центральной части, когда нужно сфотографировать ряд спектров с высотой щели 1 или 2 мм. Установка производится по двум длинным штрихам, расположенным в левой нижней части диафрагмы.

В правой части диафрагмы расположены ступенчатые вырезы. При работе с ними диафрагму следует повернуть на 180°. Устанавливая ступени перед щелью по шкале, расположенной в нижнем левом краю, можно получать на фотопластинке девять соприкасающихся спектров одинаковой высоты. Второй, пятый и восьмой спектры фотографируются одновременно.

3 2 4

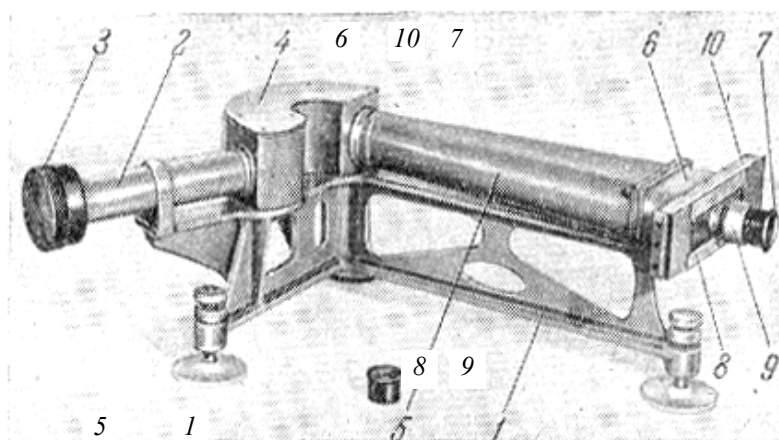


Рис. 8. Внешний вид стилоскопа СЛ-3

Ступенчатый ослабитель – это стеклянная или кварцевая пластинка, закрепленная в металлической оправе (рис. 18). На пластинке нанесены тонкие слои распыленной в вакууме платины в виде платиновой черни. Слои наносят ступеньками в виде узких полос, расположенных рядами на расстоянии 0,3 мм друг от друга. Каждый ряд покрыт платиной различной плотности, и, следовательно, они обладают различной пропускаемостью света.

Пропусканием называют отношение интенсивности света, прошедшего через ступеньку, к интенсивности света, падающего на нее. Величину этого отношения выражают в процентах.

Ступенчатый ослабитель применяется в количественном анализе для визуального метода фотометрического интерполирования, для построения характеристической кривой фотографической пластинки и для ослабления почернений аналитических линий, превышающих нормальные почернения на спектрограмме.

В зависимости от назначения ступенчатые ослабители бывают разных типов: 9-ступенчатые, 3-ступенчатые и др. Девятиступенчатый ослабитель имеет семь ступеней, напыленных платиной, и две ступеньки без платины – сверху и снизу от напыленных. Трехступенчатый ослабитель имеет два напыленных слоя и один прозрачный. Пропускание ступенек 30, 60 и 100 %. Каждый ослабитель снабжен фирменным номером и аттестатом, в котором приводятся результаты градуировки – величины логарифмов пропускания каждой ступеньки.

Для исследования эмиссионных спектров в видимой области обычно используют спектрограф ИСП-51 со стеклянными призмами.

Его рабочий диапазон 360...1000 нм. Прибор имеет две камеры с фокусным расстоянием 120 и 270 мм. Схема прибора (рис. 19) состоит из входной щели 1, объектива коллиматора 2, диспергирующей системы из трех призм 3, 4, 5, объектива камеры 6 ($f = 120$ мм) или 8 ($f = 270$ мм), кассеты 7, призмы сравнения 9.

Для получение большей линейной дисперсии (табл. 2) призмная система ИСП-51 может быть снабжена камерой УФ-84 с фокусным расстоянием $f = 800$ мм и УФ-90 с $f = 1300$ мм. При установке камеры УФ-89 заменяется также коллиматор спектрографа с $f_1 = 304$ мм на

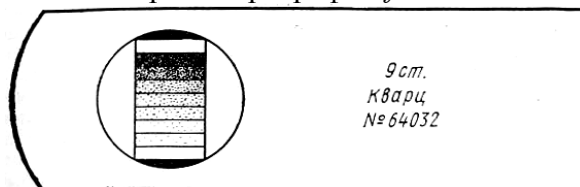


Рис. 18. Ступенчатый ослабитель

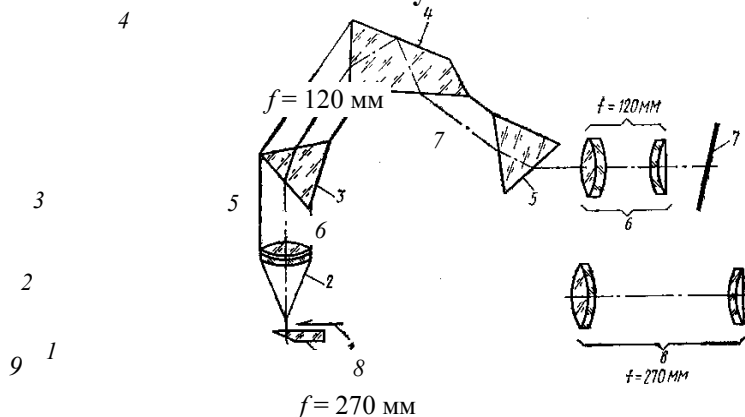


Рис. 19. Оптическая схема спектрографа ИСП-51

2. Линейная дисперсия (нм/мм) спектрографа ИСП-51 с различными камерами

Длина волны, нм	Фокусное расстояние объективов камер f , мм			
	120	270	800	1300
1000	77,0	34,2	11,6	3,7
800	44,1	19,6	6,0	2,1
700	33,6	14,9	5,1	1,6
600	19,6	8,7	3,0	0,9
500	10,5	4,7	1,8	0,5
450	6,3	2,8	0,7	0,2
400	4,2	1,9	0,6	0,15
360	2,5	1,1	0,4	0,1

коллиматор УФ-61 с $f = 800$ мм. Спектрограф ИСП-51 с объективом камеры УФ-90 работает по автоколлимационной схеме. Прибор имеет три кассеты, рассчитанные на пластинки $6,5 \times 9$; 9×12 ; $6,5 \times 18$. Вращением рукоятки осуществляется переход от одной области спектра к другой. Этот переход контролируется по шкале, показывающей число оборотов.

Наиболее распространенными спектрографами с дифракционной решеткой являются спектрографы типа ДФС-8 (рис. 20, 21) и ДФС-13, имеющие практически однотипную оптическую систему.

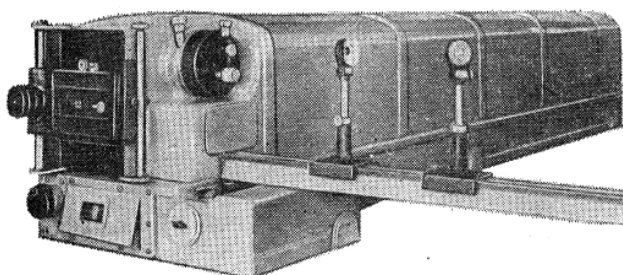


Рис. 20. Дифракционный спектрограф ДФС-8

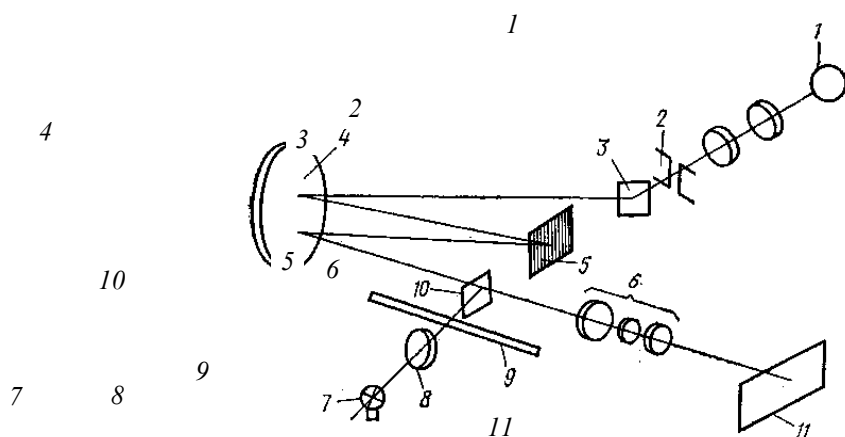


Рис. 21. Оптическая схема спектрографа ДФС-8

Они выпускаются либо с дифракционной решеткой, имеющей 600 штр./мм, либо 1200 штр./мм с обратной дисперсией, равной 0,6 и 0,3 нм/мм, соответственно. Спектральная рабочая область этих приборов 1000...200 нм, т.е. она захватывает вся видимую и ультрафиолетовую части спектра.

Переход от одной области спектра к другой осуществляется поворотом решетки с помощью рукоятки. Одновременно вращается барабан со шкалой длин волн. Общая длина спектра первого порядка с решеткой 1200 штр./мм составляет 2,7 м. На фотографической пластинке одновременно можно сфото-

графировать участок в 54 нм. Он занимает на пластинке 18 см. В приборах с решеткой 600 штр./мм длина спектра в два раза меньше, и на такой же пластинке помещается вдвое больший участок. Прибор рассчитан для работы в первом порядке решетки. Высокая разрешающая способность дифракционных приборов достигается благодаря большому фокусному расстоянию камерного объектива.

Монохроматоры и полихроматоры. Наиболее распространенным прибором этого класса является монохроматор типа УМ-2 (рис. 22), который предназначен для работы в видимой части спектра. В качестве диспергирующей системы применена призма постоянного отклонения. Переход от одной области спектра к другой осуществляют с помощью барабана, вращение которого связано с поворотом призмного столика. По шкале барабана отмечается угол его поворота, проградуированный по известному спектру. Монохроматор обладает небольшой дисперсией, поэтому он может быть использован при изучении только простых эмиссионных и абсорбционных спектров.

В ультрафиолетовой и видимой части спектра используют двойной монохроматор типа ДМР-4. Конструктивно он представляет собой как бы соединение двух монохроматоров. Это сделано с целью устранения рассеянного света. Он имеет три щели: входную, среднюю и выходную. В связи с большим количеством преломляющих и отражающих поверхностей, пропускание двойного монохроматоров очень невелико, а необходимая точность юстировки выше, чем у простого монохроматора.

Монохроматор позволяет выделить только одну спектральную линию. Поэтому различные элементы приходится анализировать один за другим последовательно, выводя аналитические линии на выходную щель аналогично тому, как выводятся разные аналитические линии в обычном визуальном стилометре.

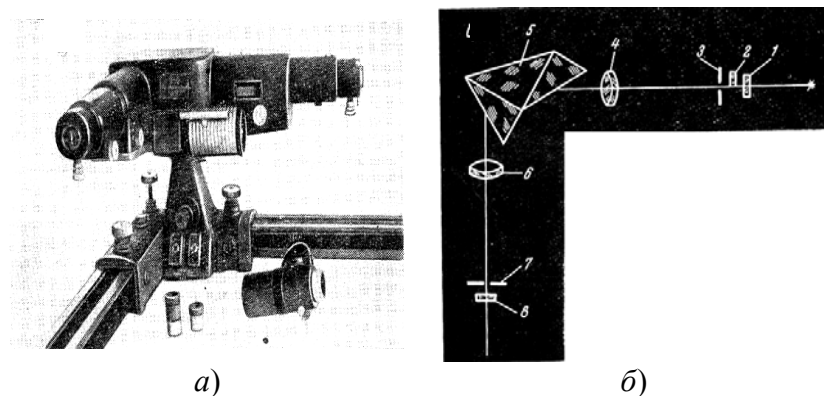


Рис. 22. Универсальный монохроматор УМ-2:

a – внешний вид; *б* – оптическая схема;

1 и *8* – защитные стекла; *2* – поворотная призма для одновременного получения спектров двух источников; *3* – входная щель; *4* и *6* – объективы;

5 – призма; *7* – выходная щель

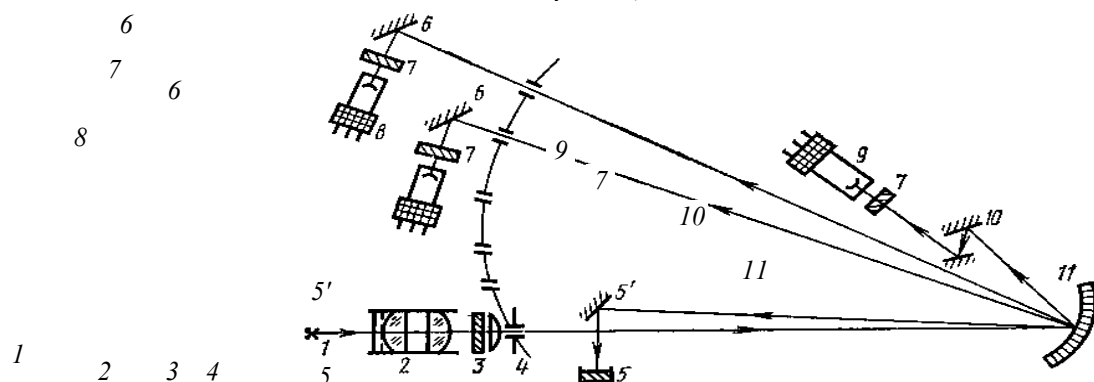


Рис. 23. Оптическая схема квантометра МФС-4:

1 – источник света; *2* – растровый конденсор; *3* – линза; *4* – щель; *5* – окно для проверки правильности заполнения решетки светом;

5' – поворотное зеркало; 6 – сферические зеркала;
7 – нейтральные светофильтры; 8,9 – фотоумножители;
10 – зеркало; 11 – дифракционная решетка

Большое распространение получили многощелевые приборы, носящие название полихроматоров или квантометров, например, МФС-4 (рис. 23). Каждая выходная щель этих приборов выведена на определенную спектральную линию, при этом общее число щелей равно 12. Регистрация – фотоэлектрическая. Одновременно регистрируются интенсивности излучения линий нескольких элементов.

На двадцать четыре канала рассчитаны приборы МФС-8 и ДФС-51, выпускаемые ОКБ «Спектр», а многоканальный эмиссионный спектрометр LS-1000 этой же фирмы имеет 48 аналитических каналов.

Регистрирующая часть спектрометров последнего поколения укомплектована решеткой эшелле, заметно повышающей спектральное разрешение (иногда используется Фурье-спектрометр или интерферометр Фабри-Перо), и ПЗС-детектором (линейкой или матрицей), что существенно расширило возможности приборов.

Применение современных ПЗС-детекторов вместо фотоумножителей в приборах для атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией и широкополосного излучения на основе импульсного разряда в ксеноне автоматически решают проблемы коррекции фона.

Следует заметить, что в настоящее время рынок аналитических приборов имеет универсальные и специализированные приборы, позволяющие решать практически любые задачи спектрального анализа.

3. МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ ПРОБЫ В ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ

3.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБ

Монолитные пробы. Они используются главным образом в анализе металлов и сплавов. Форма образца, когда нет необходимости в большой точности, не играет никакого значения. Одним электродом служит сам образец, а вторым (противоэлектрод) является электрод либо из спектрального угля, либо из чистого материала, входящего в состав пробы. Например, медь при анализе сплавов на основе меди, железо армко – при анализе сталей и т.д. При контроле металлургических процессов пробу расплавленного металла отливают в кокиль, который затем анализируется. Чувствительность определения примесей в этом случае составляет до 10 %. Следует иметь в виду, что в момент затвердевания наблюдается процесс ликвации – частичное разделение компонентов сплава, что может привести к ошибкам определения.

Жидкие пробы. В пламенной фотометрии наиболее распространен метод введения жидких проб. Они могут представлять собой природные воды с различной степенью минерализации, промышленные и бытовые сточные воды, содержащие различного рода загрязнения, а также специально приготовленные пробы, когда анализируемый объект переводится в состояние раствора. В качестве растворителя используется вода, отдельные кислоты или их смеси, органические соединения. Например, при анализе растений применяется метод «мокрого озоления». Проба обрабатывается кислотами-окислителями (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и др.) или их смесью в различных пропорциях и комбинациях, а затем подвергается анализу. При анализе почв на микроэлементы анализируются так называемые почвенные вытяжки на каждый определенный элемент или группу элементов.

Порошкообразные пробы. Введение пробы в виде порошков в разряд находит широкое применение в анализе солей, окислов, биологических объектов и т.д. Кроме того, одним из основных преимуществ этого метода является возможность получения достаточно хорошей гомогенности анализируемых проб путем их истирания. Отсюда получение лучшей точности и чувствительности, чем при использовании для анализа монолитных проб. В случае необходимости последние можно перевести в порошкообразное состояние путем их окисления при определенной температуре в токе кислорода.

Имеется большое число методов введения проб в источники света. Рассмотрим некоторые из них.

3.2. ИСПАРЕНИЕ ПРОБЫ ИЗ КРАТЕРА УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

Пробу в виде порошка помещают в кратер нижнего электрода, форма которого может быть различна (рис. 24 *а, б, в*). Верхний электрод обычно имеет форму усеченного конуса с площадкой 2 мм. Между электродами зажигается дуговой разряд. Наиболее равномерное испарение пробы происходит из кратера с тонкими стенками (рис. 24, *а*). Анализ трудно диссоциируемых соединений требует утолщенных стенок, так как необходимо, чтобы эти соединения испарялись одновременно с пробой (рис. 24, *б*). С целью локализации температуры нагрева электродов используют форму, показанную на рис. 24, *в*. По мере сгорания электродов их сводят так, чтобы расстояние между ними в процессе анализа сохранялось постоянным. В кратер помещают не более 5 мг порошка. Испаряют либо определенное его количество, либо полностью. В последнем случае улучшается точность анализа.

С целью повышения экспрессности анализа довольно длительная операция взятия навески пробы на аналитических весах и размещение ее в кратере нижнего электрода может быть заменена более быстрым приемом изготовления и загрузки таблеток в электрод с помощью мерника, который состоит из двух частей: матрицы и пуансона. Прием изготовления таблеток состоит в том, что проба плотно набивается в полость матрицы, а затем выдавливается в кратер электрода. Если пуансон снабдить ограничителем, то можно будет в определенных пределах изменять рабочий объем матрицы и, следовательно, размер таблеток. Установлено, что коэффициент вариаций для навески 2 мг не превышает 2...3 %, что практически не влияет на результаты определения элементов в пробе при проведении анализа с использованием внутреннего стандарта.

Введение порошкообразных проб возможно также путем их предварительного брикетирования совместно с металлическим (чаще медным) порошком и добавлением вяжущих веществ. В результате порош-

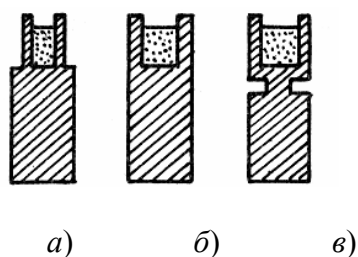


Рис. 24. Наиболее часто употребляемые формы нижних электродов

кообразная проба становится токопроводящей и брикет можно использовать в качестве нижнего электрода, закрепляя его в металлическом держателе. Для получения хорошего качества брикетов необходимо не только тщательное перемешивание смеси, но и высокое давление в процессе их изготовления. Это давление достигает 2 т/см².

3.3. ВДУВАНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОЙ ПРОБЫ

Дуга *1* образуется между электродами *б* (рис. 25), расположенными горизонтально и помещенными в керамическом цилиндре *7*, через который сверху вниз равномерно просасывается воздух. Проба в виде порошка наносится тонким слоем на ленту транспортера *5*. Порошок сыпается и проходит через воронку *3*, в нижней части *2* которой образуется высоковольтный искровой разряд, разбивающий комочки слипшихся частиц порошка. Затем порошок в пылевидном состоянии захватывается спускающимся вниз потоком воздуха, проходит между горизонтально расположенными электродами *б*, затем поступает в дуговой разряд *1* и испаряется в нем.

3.4. ВВЕДЕНИЕ ПРОБЫ В ВИДЕ РАСТВОРОВ

Благодаря своей однородности, простоты изготовления эталонов и проб к анализу, возможности получения высокой точности, растворы являются наиболее предпочтительной формой для введения анализируемых веществ в плазму разряда. С этой целью часто применяют сосуды, снабженные электро-

дами, которые носят название фульгураторов. Одна из конструкций такого сосуда представлена на рис. 26.

Раствор 2, находящейся в корпусе фульгуратора 1, по угольному стержню 3 поднимается в зону разряда под действием капиллярных сил. Как правило, при использовании фульгураторов применяют искровой разряд.

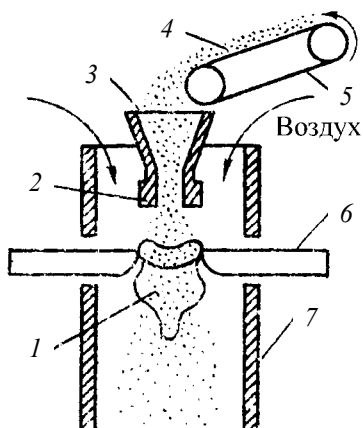


Рис. 25. Схема вдувания порошкообразных проб

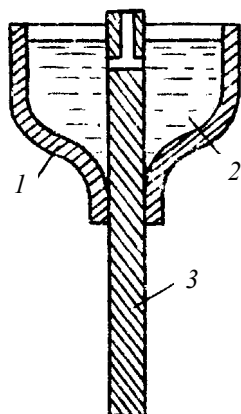


Рис. 26. Фульгуратор

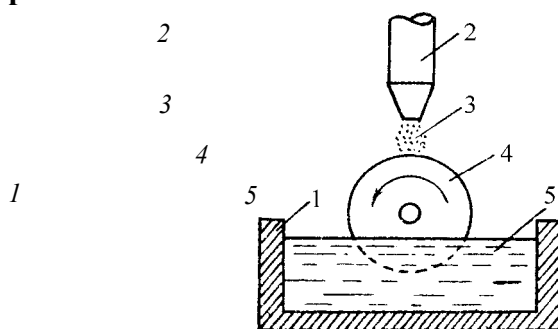


Рис. 27. Введение растворов методом вращающегося электрода

Введение растворов в зону разряда возможно также методом вращающегося электрода (рис. 27). Анализируемый раствор 5 помещается в ванну 1. Нижний электрод 4 изготавливается из меди или графита в форме диска и вращается со скоростью 10 об/мин. Нижняя часть диска погружена на несколько миллиметров в анализируемый раствор. При вращении диска все новые и новые порции раствора поступают в разряд 3. Непрерывное обновление раствора на поверхности электрода способствует повышению точности и чувствительности анализа. Верхний электрод 2 изготавливается из того же материала, что и нижний. Среди других методов можно отметить возможность введения в аналитический промежуток расплавов. Искра в этом случае загорается между поверхностью расплава и подставным электродом.

4. ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В НИХ

4.1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ИСТОЧНИКОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ

Источники возбуждения необходимы для перевода анализируемой пробы вначале в газообразное, а затем в возбужденное состояние. При этом источники возбуждения должны обеспечить получение больших и по возможности постоянных интенсивностей излучения спектральных линий исследуемых элементов. Наибольшее распространение получили следующие источники возбуждения спектров: пламя, дуга постоянного или переменного тока, искра, индуктивно связанная плазма и др.

П л а м я. Использование пламени различного состава в атомной спектроскопии является исторически самым старым способом получения плазмы исследуемого вещества. Однако и в настоящее время он не потерял своего значения. Главным достоинством пламени служит высокая стабильность, позволяющая получить высокую точность измерений – не хуже 3 %.

Если в эмиссионной атомной спектроскопии температуры пламени (табл. 3) не достаточны для возбуждения и исследования большинства элементов, то разработанные в настоящее время атомно-абсорбционные и атомно-флуоресцентные методы позволяют изучать состояния практически всех элементов.

3. Температура пламени некоторых горючих смесей

Горючий газ – окислитель	Температура, °С
Светильный газ – воздух	1840
Пропан – воздух	1925
Водород – воздух	2045
Ацетилен – воздух	2397
Водород – кислород	2660
Водород – закись азота	2690
Светильный газ – кислород	2730
Ацетилен – кислород	3137
Дициан – кислород	5000

На рис. 28 изображена схема установки, которая обычно используется в атомной спектроскопии для получения плазмы смеси газа и окислителя. Камера 2 служит для получения аэрозоля анализируемого раствора. Раствор вводится через капилляр 8 и пневматически распыляется окислителем, который подается через капилляр 1. Избыток раствора выводится из камеры через сток 7. В камере 3 происходит смешивание окислителя и аэрозоля анализируемого раствора с горючим газом, поступающим через капилляр 4. Горелка 5 служит для получения плазмы пламени 6.

Основным недостатком пламенных источников возбуждения спектров, особенно при использовании горючих смесей с высокой скоростью сгорания, является их взрывоопасность.

Д у г а п о с т о я н н о г о т о к а. Электрической дугой называется форма газового разряда, характеризующаяся большой плотностью тока и малым падением потенциала вдоль столба разряда. При дуговом разряде постоянного тока, наряду с положительным столбом разряда, который излучает основное количество световой энергии, несколько отличное по спектральному составу, свет испускается также приэлектродными областями. Дуга постоянного тока (рис. 29) питается постоянным напряжением 170...250 В и мощностью 2...5 кВт. Зажигание дуги осуществляется соприкосновением электродов *r*, концы которых при этом разогреваются. При последующем разведении электродов в промежутке между их концами появляются раскаленные ионизируемые газообразные продукты испарения материала электродов, обеспечивающие прохождение тока через область дуги. Плотность тока регулируется реостатом и контролируется амперметром.

Устойчивое горение дуги возможно при условии включения последовательно с дугой балластного сопротивления, превышающего сопротивление дуги. Температура дуги зависит от материала электродов. Так, при изготовлении их из угля она составляет 7000 К, введение калия снижает температуру дуги до 4100 К, натрия – 4300 К, кальция – 4800 К, цинка – 6200 К, меди и железа – 5300 К. Дуга постоянного тока нашла широкое применение в основном при анализе руд и минералов. Главное ее преимущество – стабильность горения.

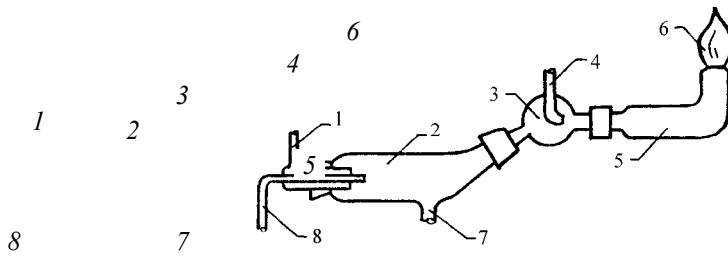


Рис. 28. Схема установки для получения плазмы смеси горючего газа и окислителя

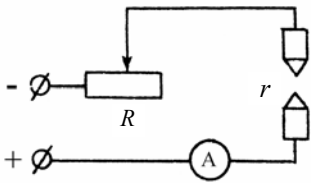


Рис. 29. Схема дуги постоянного тока

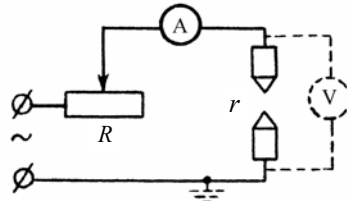


Рис. 30. Схема дуги переменного тока

Дуга переменного тока. Питание дуги переменного тока, представленной на рис. 30, невозможно, так как за время каждого полупериода электроды успевают остывать, т.е. разряд прекращается. Поэтому советским ученым Н.С. Свентицким была разработана схема, представленная на рис. 31.

Схема содержит вспомогательный высокочастотный контур L , который питается от повышающего трансформатора T . В момент пробоя разрядника P в катушке индуктивности L возникает импульс и происходит пробой между электродами r . Реостаты R_1 и R_2 служат для регулировки токов дуги и повышающего трансформатора T соответственно. Конденсатор C_1 препятствует прохождению токов высокой частоты в сеть. С момента включения схемы напряжение на электродах начинает расти (промежуток времени $a - б$, рис. 32).

В момент времени $б$ происходит пробой разрядника. Напряжение на электродах падает от значения U_2 до U_1 . За время $б - в$ дуга горит, как и при питании постоянным током. В момент времени $в$ напряжения сети не хватает для питания дуги и она гаснет, при этом напряжение на электродах несколько повышается и становится равным сетевому. Вновь дуга загорается в момент времени $г$ после ее поджига активизатором (пробой разрядника). Весь процесс повторяется, но катод и анод меняются местами.

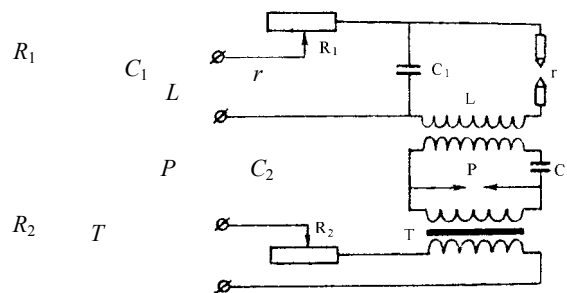


Рис. 31. Схема дуги переменного тока Н.С. Свентицкого

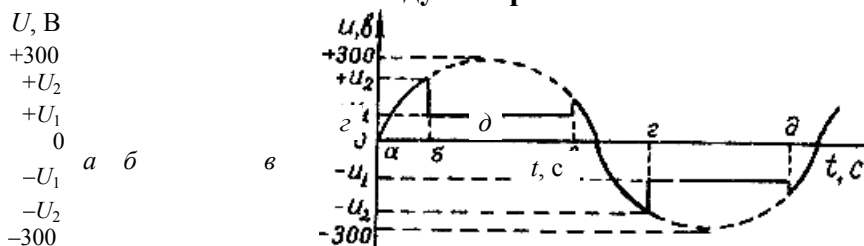


Рис. 32. Изменение напряжения на электродах дуги переменного тока

И с к р а. Разряд между электродами r при замкнутом промежутке P происходит тогда, когда конденсатор C накапливает достаточный заряд для пробоя промежутка (рис. 33).

Трансформатор T является повышающим. Если при дуговом разряде плотность тока практически не зависит от его мощности, то в искровом разряде диаметр токопроводящего канала не успевает следовать за изменением силы тока, т.е. плотность последнего увеличивается.

Период колебаний определяется выражением

$$T = 2\pi\sqrt{LC},$$

где L и C – индуктивность и емкость контура соответственно.

Тогда сила тока в разряде

$$I = \frac{2Q}{T} = \frac{2CU}{T} = \frac{U}{\pi} \sqrt{\frac{C}{L}},$$

где Q и U – заряд и напряжение на обкладках конденсатора.

При условии, что сечение канала $S = \text{const}$ за время разряда, плотность тока будет равна

$$j = \frac{U}{\pi S} \sqrt{\frac{C}{L}}.$$

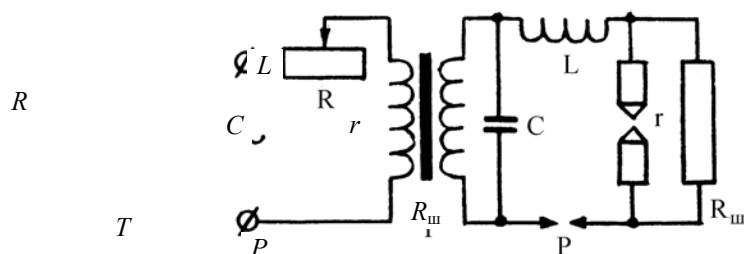


Рис. 33. Схема искрового генератора

Температура плазмы пропорциональна этой величине. Поэтому в схеме, представленной на рис. 33, индуктивность L и емкость C служат для установки той или иной плотности тока, т.е. той или иной температуры плазмы. При малых индуктивностях средняя температура искры составляет 10 000...12 000 К и в ней возбуждаются преимущественно ионы атомов, а при больших – температура разряда падает и приближается к дуговой 5000...7000 К. Увеличение напряжения на обкладках конденсатора C растет до тех пор, пока не наступит пробой разрядника P , пробойное напряжение которого устанавливается меньше, чем на электродах r . Вся разность потенциалов становится приложенной к последним. Таким образом, разряд между ними благодаря разряднику P будет происходить каждый раз при одном и том же напряжении на электродах r . $R_{ш}$ – сопротивление очень большой величины, шунтирующее электроды.

Искровые источники целесообразно применять для анализов трудновозбудимых элементов, при изучении излучения ионов, когда необходимо исследовать образец на малой его площади, т.е. провести локальный анализ, при изучении состава образцов без их разрушения и т.д.

Получить дуговой разряд или низковольтную искру можно с помощью генератора ДГ-2, внешний вид которого представлен на рис. 34, а электрическая схема – на рис. 35.

a)

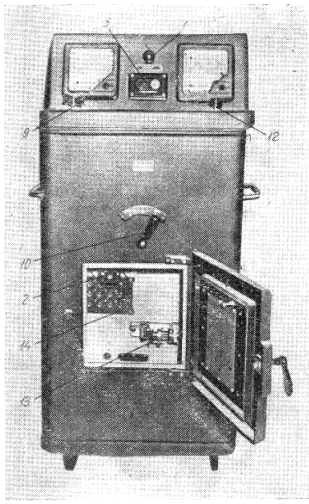


Рис. 34. Генератор ДГ-2

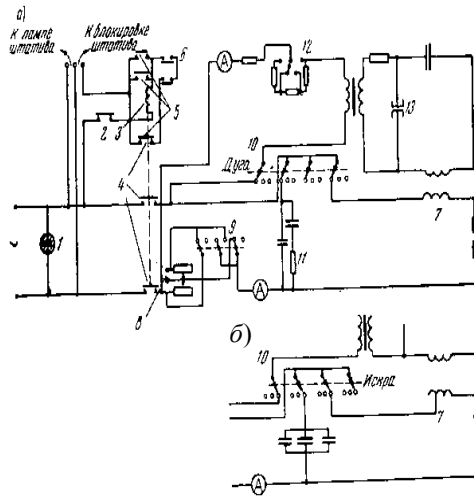


Рис. 35. Схема генератора ДГ-2 (упрощенная)

Разряд в охлаждаемом полым катоде. В полым катоде вначале осуществляется атомизация пробы, а затем с помощью высоковольтного разряда в полым катоде осуществляется возбуждение ее спектра.

В качестве примера на рис. 36 представлена конструкция газоразрядной трубки с охлаждаемым водой полым катодом.

Одним из видоизменений разряда с охлаждаемым полым катодом является лампа Гримма, в которой дном катода служит анализируемый образец. Такой источник возбуждения спектров серийно выпускается рядом зарубежных фирм, например, Hilger Rank. Выпускаются и промышленные установки (для анализа сталей), состоящие из лампы Гримма, монохроматора и полихроматора с компьютером для обработки данных анализа.

При этом отмечается достаточно высокая во времени стабильность интенсивности спектральных линий.

Новейшей разработкой последнего времени можно назвать прибор GDS-500A фирмы LECO с источником тлеющего разряда и фотодиодной матрицей вместо фотоумножителей в качестве регистрирующего устройства. В спектральном диапазоне от 165 нм до 460 нм одновременно можно регистрировать до 10 000 линий за 10 с.

Плазматыроны. Начиная с 1959 г. в практике эмиссионного спектрального анализа находят применение новые источники возбуждения спектра – плазматыроны. Их преимущество состоит в том, что они позволяют сконцентрировать энергию в небольшом объеме и получить за этот счет довольно высокую температуру плазмы до 50 000 К и значительно выше.

Плазматрон состоит из камеры, изготовленной из непроводящего материала, дно и крышка которой полые и охлаждаются проточной водой. В верхней крышке крепится шайба-катод из меди, угля или других материалов. Анод монтируется на донной части охлаждаемой шайбе. Конструкция (рис. 37) плазматрона зависит от агрегатного состояния возбуждаемого материала, способа его подачи в разрядное пространство, а также от способа подачи в камеру охлаждаемого газа

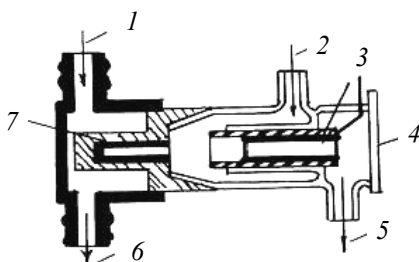


Рис. 36. Конструкция газоразрядной трубки с охлаждаемым водой катодом:

1, 6 – водяные патрубки;
2, 5 – охлаждающий

газ;
 3 – анод; 4 – кварцевое
 стекло;
 7 – катод

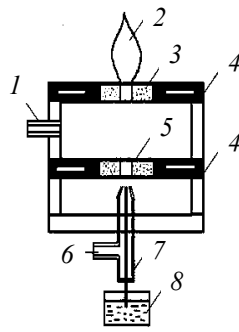


Рис. 37. Схематический вид плазматрона:

1 – подача охлаждающего газа; 2 – плазма дуги постоянного тока;
 3 – шайба-катод;
 4 – водоохлаждаемые полые камеры; 5 – шайба-анод;
 6 – ввод распыляющего (инертного) газа;
 7 – концентрический распылитель;
 8 – анализируемая проба

(аргон, неон или азот), который выдувает плазму дуги постоянного тока в отверстие в катоде и создает факел, использующийся в качестве источника света. Преимуществом плазматронов являются более высокая по сравнению с дугой чувствительность и стабильность, а по сравнению с пламенной фотометрией – более широкий круг определяемых элементов и диапазон концентраций.

Индуктивно связанная плазма (ICP) стала широко применяться в практике атомной эмиссионной спектроскопии (ICP-AES) после ее открытия в 1961 г., первого аналитического применения в 1964 г. и серийного производства аналитического оборудования в 1974 г. Ее отличительные особенности: широкий диапазон видов проб, вводимых в плазму горелки, достаточно широкий диапазон концентраций

определяемых элементов, линейность градуировочных графиков в этих диапазонах, высокая чувствительность определения, значительное снижение помех при проведении анализа, его экспрессность и др.

Индуктивно связанная плазма (рис. 38) представляет собой объем частично ионизированного аргона, удерживаемый в пределах факела, формируемого устройством, состоящим из трех концентрических трубок из плавленного кварца. Факел находится в индукторе с водяным охлаждением, который преобразует энергию высокой частоты от генератора в плазму. Через эти трубки аргон проходит с различными скоростями, поддерживая стабильную высокую температуру плазмы: охлаждающий аргон подается для удержания плазмы и предотвращения расплавления кварцевой трубки, плазменный аргон – для поддержания плазмы и инжекторный аргон – для обеспечения введения пробы в плазму. В изображенном на рисунке факеле охлаждающий и плазменный аргон являются общими и создают «плазму», в которой за счет энергии высокой частоты происходят ионизация аргона и последующее возбуждение атомов пробы. Характерное излучение последних регистрируется тем или иным спектральным прибором.

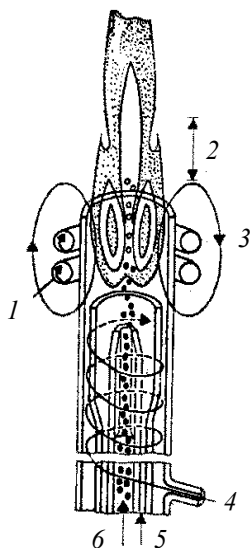


Рис. 38. Схема типичной горелки для ИСП:

- 1 – высокочастотный индуктор; 2 – зона излучения;
- 3 – магнитное поле;
- 4 – аргон для охлаждения;
- 5 – аргон для образования плазмы; 6 – аргон для аэрозоля

Плазма имеет температуру порядка 10 000 К, а в месте наблюдения аналитической зоны – в пределах 6500 К, так что при такой температуре не происходит никаких химических помех и, если наблюдаются, то лишь незначительные матричные эффекты. Кроме того, в плазме наблюдается минимальное самопоглощение, так как плазма оптически тонкая. Также отмечается очень низкий спектральный фон по сравнению с иными формами возбуждения пробы.

Система индуктивно связанной плазмы может быть смонтирована с любым эмиссионным спектрофотометром. Например, управляемый от ЭВМ прибор Polyvac E960 может быть запрограммирован для одновременного определения до 60 элементов. Результаты могут быть получены менее чем через минуту и представлены через телетайп.

К приборам последнего поколения можно отнести прибор из серии атомно-эмиссионных спектрометров IRIS корпорации Thermo Elemental – IRIS Intrepid.

Этот прибор с высокой степенью точности измеряет одновременно концентрации практически любых элементов по любым спектральным линиям благодаря использованию оптической схемы Эшелле высокого разрешения и уникального матричного полупроводникового детектора CID.

Простота дизайна и отсутствие движущихся частей оптической схемы приводят к ее стабильности, долговечности и надежности. Регистрация фонового сигнала производится одновременно с аналитическим, что значительно повышает точность и производительность анализа.

Фирма SPECTRO выпускает эмиссионные ИСП-спектрометры типа SPECTRO CIROS-CCD для спектральной области от 120 нм до 800 нм со скоростью регистрации до 10 000 линий за 10 с.

Развернутая схема ИСП-AES представлена на рис. 39. Из него видно, насколько широк диапазон применения ИСП-AES как по способам подготовки пробы к анализу, так и по возможностям регистрации и обработке аналитического сигнала.

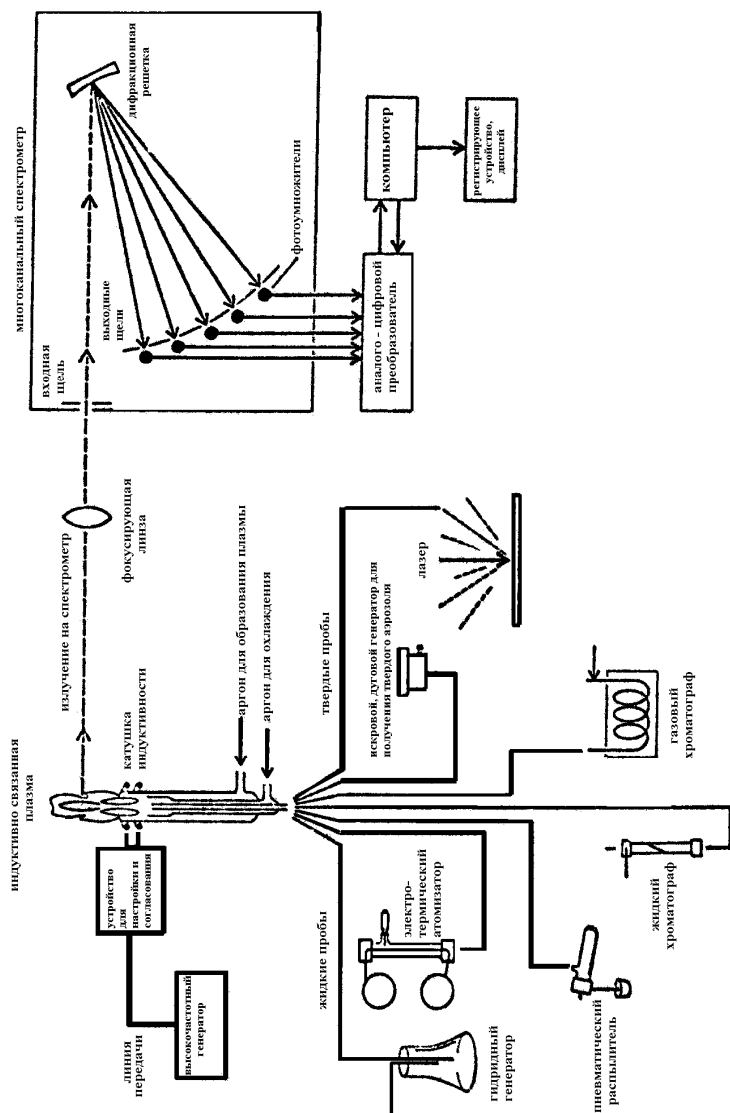


Рис. 39. Развернутая схема ICP – AFS (для атомной эмиссии)

4.2. ПОНЯТИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ И ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Свойства различных состояний атомов описывает квантовая механика, в основу которой положены постулаты, сформулированные одним из ее основоположников, датским физиком Нильсом Бором.

1. *Электрон в атоме может находиться только в стационарных состояниях, при которых атом не излучает энергии.*

2. *Из всех возможных состояний в атоме осуществляются только те, для которых момент количества движения $M = mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$; где m, v, r – масса, скорость и радиус орбиты электрона атома; $n = 1, 2, 3, \dots$ – квантовое число.*

3. *Излучение или поглощение энергии атомов происходит только при переходе из одного стационарного состояния в другое в виде фотона:*

$$h\nu_{ij} = E_i - E_j,$$

где h – постоянная Планка; E_i и E_j – энергия атома в исходном и конечном стационарных состояниях; ν_{ij} – частота излучения при переходе из i -го состояния в j -е состояние.

При этом, если $E_i < E_j$, происходит поглощение атомами энергии, а если $E_i > E_j$ – излучение. В последнем случае говорят, что появилась спектральная линия. Поскольку энергетические состояния электронов в атомах являются строго специфичными и определяются их сортом, то эта появляющаяся линия является их строгой характеристикой. Совокупность спектральных линий, определяющих атом данного сорта, называют его спектром.

Количество энергии, которое излучается в единицу времени возбужденными атомами, носит название интенсивности спектральной линии. Она определяется уравнением:

$$I_{ij} = N_i A_{ij} e^{-\frac{E_j}{kT}} h \nu_{ij}, \quad (4.1)$$

где N_i – число атомов в единице объема в i -м состоянии; A_{ij} – вероятность спонтанного перехода атома из j -го возбужденного состояния в i -е с меньшей энергией; k – постоянная Больцмана; T – температура среды.

Поскольку выражение (4.1) включает трудноконтролируемое значение температуры, справедливость его возможна лишь в условиях термодинамического равновесия и малого числа возбужденных атомов и оно не может быть использовано для целей количественных спектральных исследований. В связи с этим Ломакиным и Шайбе была предложена формула

$$I = a C^b, \quad (4.2)$$

где C – концентрация исследуемых атомов; a и b – некоторые постоянные.

Из соотношения неопределенностей

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}, \quad (4.3)$$

где Δt – среднее время жизни атома в возбужденном состоянии, следует, что $\Delta E \geq \frac{h}{2\pi \Delta t}$.

Это значит, что длина волны реальной спектральной линии не может быть строго определена, т.е. она не может быть строго монохроматичной. Ее энергия, как это видно из уравнения (4.2), при учете, что время жизни атома в возбужденном состоянии примерно 10^{-8} с, распределена в интервале длин волн около 10^{-2} нм. Эта ширина носит название естественной ширины спектральной линии. Однако, ею для большинства аналитических задач можно пренебречь, поскольку другие виды уширения линий значительно больше: доплеровское – вследствие движения излучающих атомов; штарковское – в результате влияния внешнего электрического поля; зеемановское – из-за влияния внешнего магнитного поля и др.

На практике, говоря о длине волны спектральной линии, предполагают, что она относится к максимуму ее интенсивности.

В обычных источниках, кроме спонтанного излучения, существуют другие процессы, приводящие к распаду возбужденного состояния. В частности, селективное поглощение атомами, находящимися в периферийной части плазмы, излучения возбужденных атомов того же сорта из внутренних ее слоев. Поскольку с увеличением энергии возрастает градиент температур от центральных к внешним зонам плазмы, то аналогично изменяется и соотношение атомов в возбужденном состояниях. Другими словами, усиливается эффект селективного поглощения. Этот факт ведет к вырождению спектральной линии. Такие линии носят название самообращенных, а явление – реабсорбции.

4.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ИСТОЧНИКАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ

В первом приближении состояния исследуемой пробы и ее превращения можно показать схемой (рис. 40).

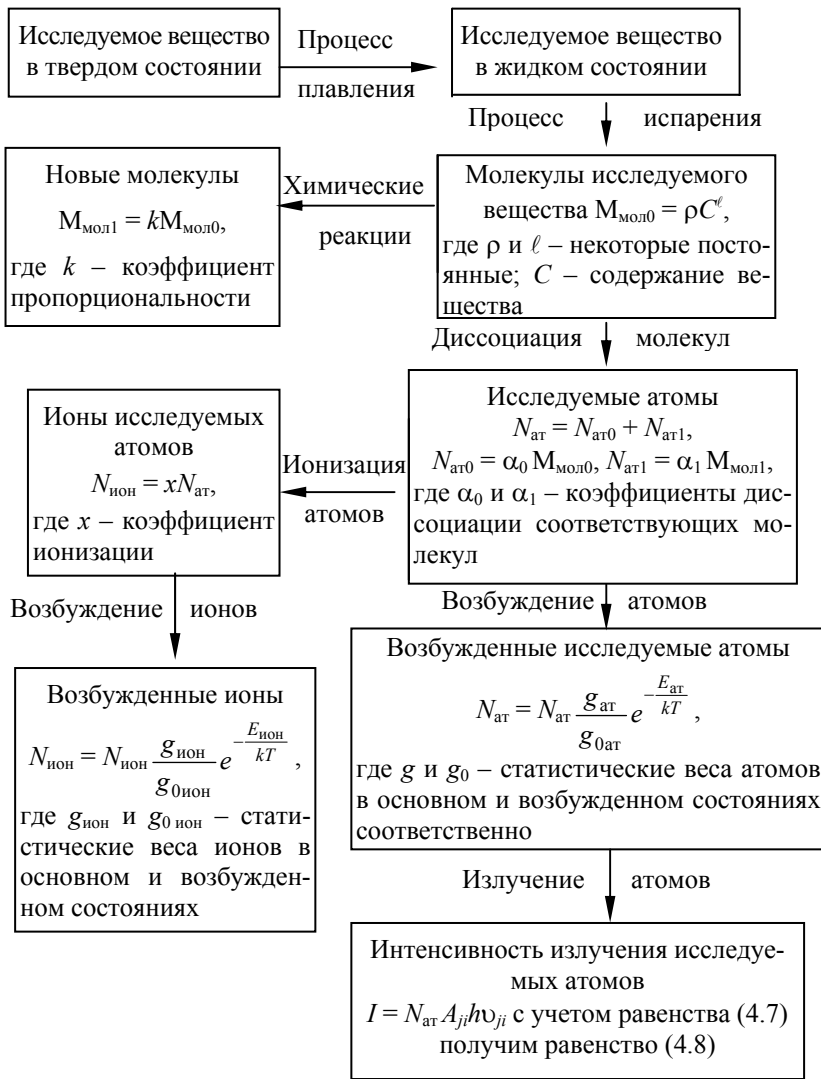


Рис. 40. Физико-химические процессы в источниках возбуждения спектров

Число исследуемых атомов будет равно:

$$N = N_{\text{мол}0} + N_{\text{мол}1} + N_{\text{ат}} + N_{\text{ион}} .$$

Обозначив полное число атомов, связанных в молекулы через

$$N_{\text{мол}} = N_{\text{мол}0} + N_{\text{мол}1} ,$$

получим

$$N = N_{\text{мол}} + N_{\text{ат}} + N_{\text{ион}} . \quad (4.4)$$

Коэффициенты диссоциации и ионизации соответственно определяются как

$$\alpha = \frac{N_{\text{ат}}}{N_{\text{мол}} + N_{\text{ат}}}, \quad (4.5)$$

$$x = \frac{N_{\text{ион}}}{N_{\text{ат}} + N_{\text{ион}}}, \quad (4.6)$$

из соотношений (4.4) – (4.6) получим

$$N = \frac{1 - (1 - \alpha)x}{\alpha(1 - x)} N_{\text{ат}}.$$

Отсюда число атомов в основном состоянии от общего числа атомов в исследуемом веществе определяется выражением

$$N_{\text{ат}} = \frac{(1 - x)\alpha}{1 - x(1 - \alpha)} N, \quad (4.7)$$

а ионизированных:

$$N_{\text{ион}} = \frac{\alpha x}{1 - x(1 - \alpha)} N.$$

Таким образом, интенсивность излучения изучаемых атомов согласно уравнениям (4.1), (4.7) определяется выражением

$$I = \frac{(1 - x)\alpha}{1 - x(1 - \alpha)} N A_{ij} \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_j}{kT}} h \nu_{ij}. \quad (4.8)$$

Советским ученым, физиком С.Л. Мандельштамом впервые было показано, что при возрастании температуры плазмы наблюдается сначала увеличение, а затем снижение интенсивности спектральных линий. Такое поведение последних вытекает из формулы (4.8). С увеличением температуры дуги растет диссоциация молекул, растет число свободных анализируемых атомов, что выражается повышением интенсивности их спектральных линий. Этот рост идет до тех пор, пока молекулы полностью не диссоциируют, т.е. коэффициент диссоциации станет равен единице. Тогда коэффициент из уравнения (4.8) примет вид:

$$\frac{(1 - x)\alpha}{1 - x(1 - \alpha)} = 1 - x.$$

Дальнейшее повышение температуры ведет к увеличению степени ионизации и, следовательно, к уменьшению числа нейтральных атомов, т.е. к уменьшению интенсивности их спектральных линий. Это значит, что интенсивность спектральных линий, излучаемых нейтральными атомами, с повышением температуры плазмы сначала возрастает, а затем падает.

4.4. ПОСТУПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАЗМУ ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ

Анализируемое вещество, поступая в плазму источника, претерпевает ряд сложных превращений, которые схематически можно представить следующим образом (рис. 41). Однако молекулы различного состава, равно как и атомы различного сорта, поступают в плазму источника неодновременно. В первую очередь поступают легко летучие элементы, обладающие наивысшей упругостью пара. В качестве примера на рис. 42 показано поступление элементов в зону плазмы из исследуемой пробы сложного состава. Видно, что первоначально поступают такие элементы, как цинк, свинец, висмут, а последним – уран.

В 1946 г. установлены основные закономерности испарения элементов и составлены ряды их летучестей. Порядок поступления элементов следующий: Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Ti, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, Ju, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, ...

Аналогично ряды летучестей построены для окислов элементов, карбонатов, фосфатов и др. Это явление получило название фракционного поступления элементов (рис. 42). Фракционное состояние элементов вызывает не только непрерывное изменение состава плазмы, но и ее температуры (рис. 43).

Это явление позволяет регулировать температуру изучаемой пробы и скорости поступления тех или иных элементов пробы в зону плазмы, разделять процессы испарения и возбуждения элементов, физическим путем концентрировать необходимые атомы. Последний прием носит название метода фракционной дистилляции.

Он позволяет определять очень малые количества элементов, до 10^{-7} %. Установка для использования указанного метода представлена на рис. 44. Проба 2 помещается в кратер угольного стержня б, зажимаемого между электродами 1, которые служат для регулируемого нагрева при помощи электрического тока, проводимого через клеммы 5. Температура нагрева контролируется пирометром 4. Исследуемый

элемент в течение конкретного промежутка времени, который устанавливается экспериментально, испаряясь при температуре его летучести из пробы 2, возгоняется на торце охлаждаемого водой угольного стержня 3 и подлежит дальнейшему изучению.

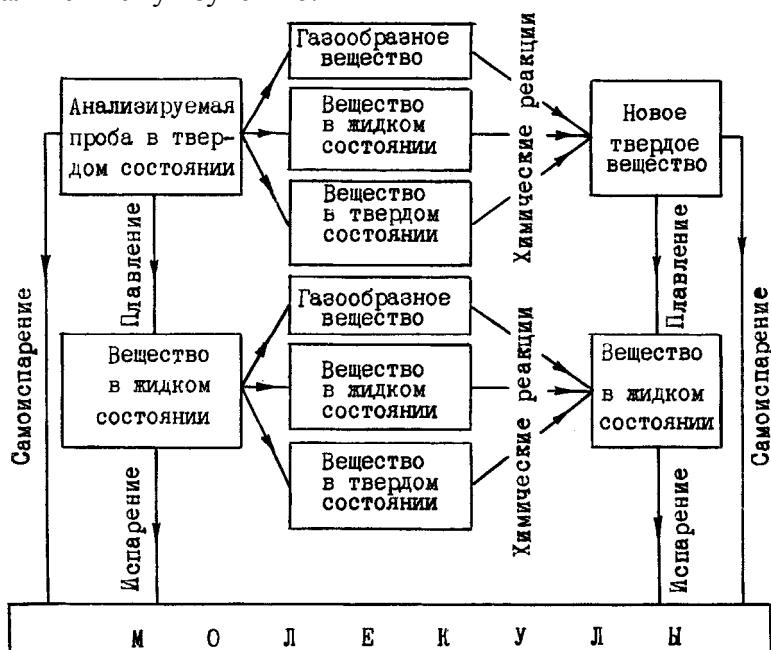


Рис. 41. Схема превращения пробы в процессе анализа

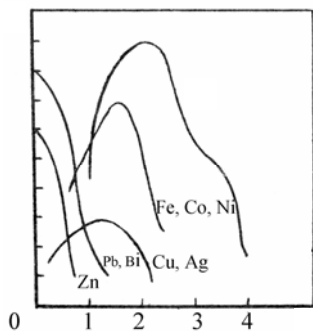


Рис. 42. Фракционное поступление элементов в плазму

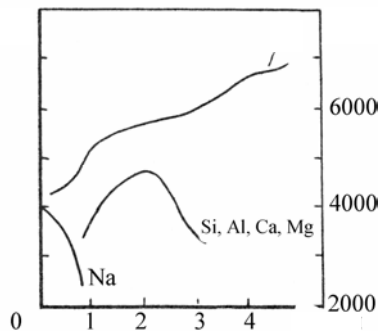


Рис. 43. Изменение температуры дуги (I) и интенсивности линий элементов

**при испарении
полевого шпата**

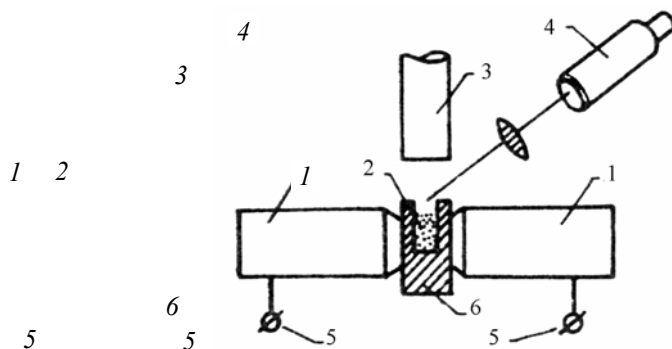


Рис. 44. Схема установки для фракционной дистилляции

Знание законов летучести элементов и их соединений делает возможным изменение скорости поступления тех или иных элементов из исследуемой пробы в зону плазмы путем добавления к пробе соединений, которые получили название «носителей». Последние, как правило, существенно увеличивают среднее время пребывания анализируемых атомов в плазме, изменяя упругость паров, составляющих пробу. Так, если она содержит нелетучую окись алюминия, то добавка углерода восстанавливает ее до летучего металла, легко испаряющегося в зону плазмы.

**5. КАЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ
АНАЛИЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ
СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ**

5.1. ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Задача качественного анализа – определение элементов, входящих в состав проб. В частном случае эта задача сводится к определению одного или нескольких, заранее заданных, элементов. В общем случае – к нахождению всех элементов, содержащихся в анализируемой пробе.

Для идентификации спектральных линий выбираются линии, характерные для данного элемента. Такими линиями обычно служат так называемые «последние линии». Это самые чувствительные спектральные линии. При уменьшении содержания элемента в пробе они исчезают последними.

Устанавливая принадлежность спектральной линии тому или иному элементу, необходимо учитывать возможность наложения близко расположенных линий различных элементов. Идентификация может считаться надежной только в одном случае, если обнаружены несколько характерных для данного элемента линий, находящихся в разных участках спектра. Вероятность наложения спектральных линий уменьшается с увеличением линейной дисперсии прибора.

Установить принадлежность спектральных линий тому или иному элементу, т.е. их идентификацию, можно при помощи спектропроектора, например ПС-18, представленного на рис. 45 и 46, или двойного спектропроектора ДСП-1 (рис. 47), атласа спектральных линий железа, а также измерительного микроскопа или компаратора.

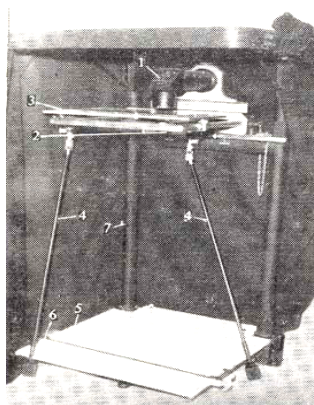


Рис. 45. Спектропроектор ПС-18

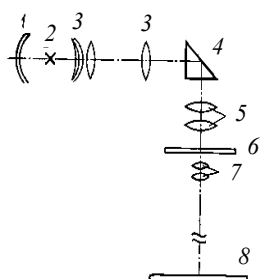
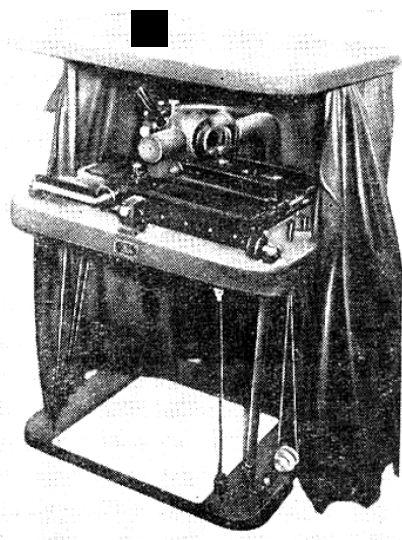
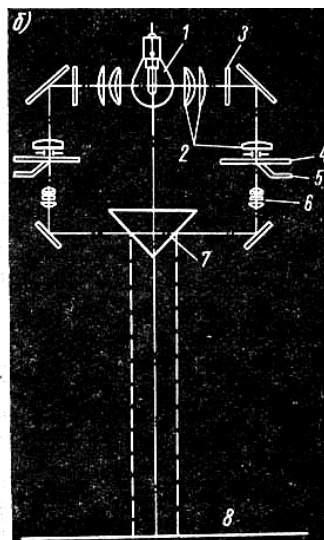


Рис. 46. Оптическая схема прибора ПС-18:

1 – рефлектор; 2 – лампа;
3, 5 – конденсоры; 4 – призмы;
6 – спектрограмма; 7 – объектив;
8 – экран



а)



б)

Рис. 47. Двойной спектропроектор ДСП-1:

а – внешний вид; б – оптическая схема;

1 – лампа; 2 – конденсоры; 3 – тепловой фильтр; 4 – спектрограмма;
5 – шторка; 6 – объектив; 7 – призма с зеркальными гранями; 8 – экран

В первом случае спектр пробы снимается вплотную к спектру железа. Пластика устанавливается на спектропроектор эмульсией вверх (так же, как на измерительном микроскопе или микрофотометре). В качестве отправной точки в атласе спектральных линий железа выбирается участок спектра с характерными линиями (например, линия с длиной волны 322,0 нм), который совмещается с соответствующими линиями спектра железа, проецируемого с фотопластинки. Все линии в пробе, совпадающие с линиями железа в атласе, принадлежат железу.

Принадлежность остальных линий устанавливается по совпадению их с линиями других элементов, указанными в атласе над спектром железа. Идентификация спектральных линий с помощью измерительного микроскопа МИР-12 (рис. 48) производится обычно при качественном анализе.

Определение длин волн неизвестных линий производится следующим образом: на предметный столик кладут спектрограмму (фотопластинку) эмульсией кверху так, чтобы увеличение длин волн спектральных линий соответствовало возрастанию числа делений на миллиметровой шкале микроскопа. Затем зеркалом б регулируют равномерность освещения соответствующего участка спектрограммы, окуляр

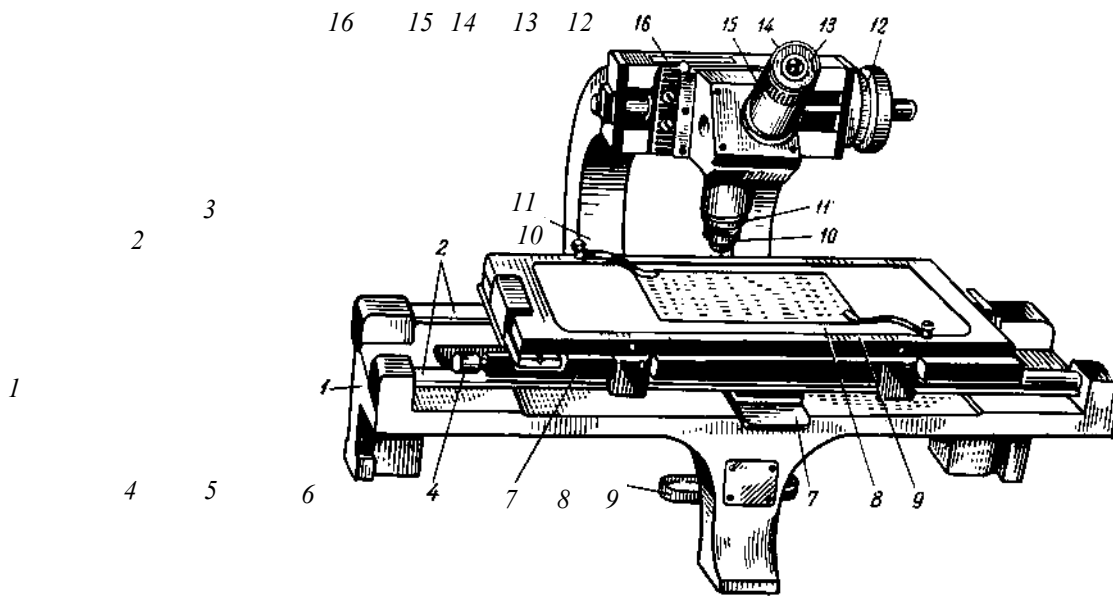


Рис. 48. Измерительный микроскоп МИР-12:

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

устанавливают на резкость изображения крестообразно расположенных нитей вращением оправы 13 главной линзы и производят фокусировку микроскопа вращением объектива до получения резкого изображения линий. Проверяют параллельность штрихов крестообразно расположенных нитей спектральными линиями (рис. 49, а, б), чтобы одна из выбранных линий спектра железа пришлась на пересечение нитей окуляра (спектры железа и анализируемого вещества должны быть сфотографированы непосредственно встык). При этом штрих окуляра следует подводить всегда с одной стороны спектральной линии. Вращением барабана устанавливают линии между штрихами окуляра и записывают соответствующий отсчет по шкалам. Последовательно измеряют положение всех спектральных линий, вращая барабан только в одну сторону. По миллиметровой шкале, укрепленной на верхней части кронштейна, отсчитывают целые миллиметры, а по барабану – сотые доли миллиметра.

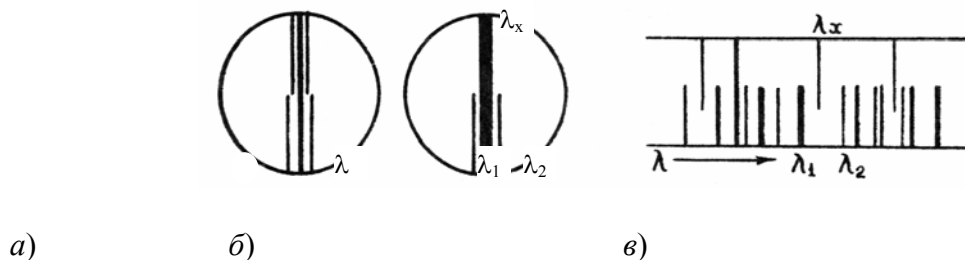


Рис. 49. Установка между окулярными нитями микроскопа узкой (а) и широкой (б) линии и определение длины волны спектральной линии (в)

Пусть α_1 и α_2 – отсчеты по шкале прибора для первой и второй линий (рис. 49, в), выбранных в качестве нормалей и длины волн которых λ_1 и λ_2 известны, а α_x – отсчет для линии с неизвестной длиной волны λ_x , лежащей между линиями α_1 и α_2 . В этом случае длина волны неизвестной линии определяется по формуле

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\alpha_x - \alpha_1) \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\alpha_2 - \alpha_1} = \lambda_1 + \frac{x(\lambda_2 - \lambda_1)}{\alpha},$$

Где $x = \alpha_x - \alpha_1$, $\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$.

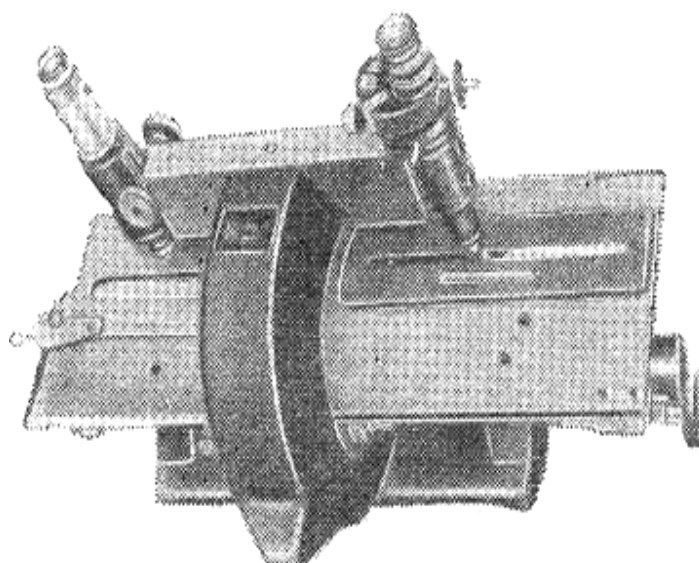


Рис. 50. Компаратор ИЗА-2

4. Результаты качественного спектрального анализа некоторых реальных проб

Но- мер про- бы	Обнаруженные элементы*				
	Марга- нец	Хром	Маг- ний	Крем- ний	Алюми- ний
1	Основа	–	+	+	–
2	–	+	Следы	Основа	+
3	+	Осно- ва	+	+	Следы

* Знаки «–» и «+» означают отсутствие или присутствие данного элемента в пробе.

При работе с микроскопом МИР-12 следует соблюдать два важных условия:

- 1) в качестве нормалей нужно выбирать две линии, расстояние между которыми должно быть возможно меньшим, чтобы дисперсия спектрографа на этом участке спектра оставалась постоянной;
- 2) измерительный барабан нужно вращать только в одну сторону, не возвращаясь назад, чтобы исключить ошибку мертвого хода (люфта) винта.

С целью получения более высокой точности при измерении расстояний между спектральными линиями пользуются прецизионным прибором – компаратором ИЗА-2 (рис. 50).

В табл. 4 показано, каким образом обычно представляют результаты качественного спектрального анализа.

6. ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

6.1. ВИЗУАЛЬНЫЙ И ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ

Полуколичественный анализ является промежуточным между качественным и количественным видами анализа и дает возможность приблизительной оценки процентного содержания определяемых элементов в пробе.

Различают два вида полуколичественного анализа: визуальный и фотографический.

Визуальный спектральный анализ производится либо с помощью стилоскопа, либо с помощью стилометра. Оба эти прибора представляют собой разновидность спектроскопа. Основное их назначение – определение сортов образцов стали и оценка содержания основных компонентов сплавов.

Стилоскопический анализ основан на визуальном сравнении яркости линий анализируемой примеси с линиями основ. Аналитические пары линий выбираются так, чтобы они не слишком сильно различались по цвету и располагались близко друг от друга.

Для оценки содержания различных элементов установлены определенные стилоскопические признаки. В качестве примера в табл. 5 приведены признаки для оценки содержания хрома в легированных сталях. Знаки =, > и < обозначают соотношение яркостей линий хрома и железа.

5. Содержание хрома в легированных сталях

Содержание хрома, %	Длина волны, нм, хрома железа	Содержание хрома, %	Длина волны, нм, хрома железа
0,1	520,844 =	1,5...2,2	465,216 ≥
0,2	520,234	2,5...8,0	465,450
0,1...0,3	520,604 =	2,5...8,0	540,979 =
0,3...0,7	520,234		541,521
	425,435 =	8...13	540,979 =
0,7...1,1	424,743		540,578
	464,617 <	13...20	435,105 <
	464,744		437,593
1,0...1,6	465,216 ≤	>20	431,105 =
	464,348		437,593
	464,617 =		435,105 ≤
	464,744		435,273
	465,216 <		435,150 =
	465,450		435,273
	540,979 <		429,227 <

	541,091		491,900
	465,216 ≤		429,227 ≥
	465,450		492,200
	540,979 =		
	541,091		

Стилоскопическим методом можно с достаточной точностью установить равенство интенсивностей или определить, какая из линий ярче.

Стилоскопический анализ позволяет измерить относительные интенсивности сравниваемых линий. Это достигается ослаблением более интенсивной линии до тех пор, пока интенсивности аналитической пары линий не станут равны. Ослабление интенсивности производится с помощью фотометрического клина. Зная, во сколько раз пришлось ослабить одну из линий, можно определить их относительную интенсивность.

Визуальный спектральный анализ обладает достаточной точностью при большой надежности и простоте. Недостатком является возможность вести анализ лишь в области 400...700 нм, т.е. в пределах чувствительности нашего глаза. Кроме того, спектральная чувствительность глаза не одинакова (рис. 51).

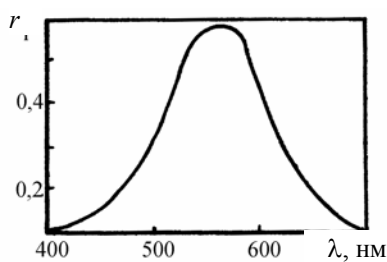
Наибольшая чувствительность приходится на желто-зеленую область света с длиной волны около 550 нм. Для длин волн больше и меньше 550 нм чувствительность быстро падает. Отсюда следует, что при визуальном наблюдении двух спектральных линий с разной длиной волны и одинаковой интенсивностью их яркости могут казаться различными. Это может отрицательно влиять на точность анализа.

Фотографический метод полуколичественного анализа имеет несколько вариантов.

1. **Метод исчезновения линий** заключается в использовании последних линий элементов. С помощью эталонных образцов устанавливаются, при какой концентрации элемента появляется определенная чувствительная линия в его спектре, и составляют таблицу (табл. 6). Затем в таких же условиях фотографируют спектры проб и просматривают в лупу или спектропроектор.

При визуальном просмотре устанавливаются, какие именно линии примеси появились в спектре. Сопоставляя с появлением этих же линий в эталонах, определяется приближенное значение содержания примесей.

Рис. 51. Средняя спектральная чувствительность глаза



6. Появление и усиление линий олова

Содержание олова, %	Длины волн линий в порядке их появления и усиления, А							
	2839,9	3034,1	3262,3	2429,4	2421,6	2546,5	2571,5	3141,8
0,00	сл.							
1	+	сл.						
0,00	+	+	сл.					
3	+	+	+/сл	н.				
0,01	+	+	.	+	н.			

0,05	+	+	+	+	+	+/сл	н.	сл.
0,1	+	+	+	+	+	.	+/сл	
0,5	+	+	+	+	+	+	.	
1			+			+	+	
3								

Условные обозначения: н. (намек) – линия едва заметна;
сл. (слабо) – линия видна, но почернение мало; + (плюс) – линия отчетливо видна и почернение мало.

2. Метод сравнений. Спектры эталонов и спектры проб фотографируются при одних и тех же условиях. Пределы содержания определяемого элемента устанавливают визуально, путем сравнения почернений линий определяемого элемента в пробе и в эталонах. Для большей достоверности результатов сравнение проводят по двум-трем аналитическим линиям. Для сравнения спектров применяют лупу, спектропроектор или столик для рассматривания спектрограмм.

3. Метод однородных дублетов. Подбирают систему пар линий, интенсивности которых при известной концентрации равны (табл. 7).

Затем просматривают спектрограмму и на глаз определяют равенство почернений линий. По таблице устанавливают процентное содержание определяемого элемента. При промежуточном содержании оценки делаются с большой ошибкой.

7. Однородные дублеты для определения свинца в олове

Длина волны линии свинца, нм	Длина волны линии олова, нм	Содержание свинца, %
280,2	276,2	0,1
287,3	276,2	0,6
282,3	276,2	1,3
405,9	380,1	2,0
280,2	285,1	3,0
266,3	266,1	10,0

7. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

7.1. ЗАДАЧИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Задача количественного спектрального анализа – определение количественного содержания исследуемых элементов в пробе по относительной интенсивности аналитической пары линий.

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий I определяемого элемента связана с его концентрацией соотношением (4.2), логарифмируя которое получим

$$\lg I = \lg a + b \lg c.$$

Как видно из формулы, интенсивность спектральных линий зависит не только от концентрации анализируемого элемента, но и от ряда других факторов, определяемых постоянными a и b , учесть которые практически не представляется возможным.

В связи с этим, изменение абсолютных интенсивностей спектральных линий является трудновыполнимой задачей, а результаты количественных определений, основанные на измерении абсолютных интенсивностей спектральных линий, не могут считаться достаточно надежными.

Как указывалось выше, на практике количественный спектральный анализ проводится по измерению относительной интенсивности двух линий: аналитической и линии сравнения.

В качестве линий сравнения выбираются линии такого элемента, содержание которого в пробе постоянно. Такая пара линий должна отвечать условию *гомологичности*, т.е. их относительная интенсивность должна мало зависеть от условий возбуждения. Это возможно в случае, если:

- 1) обе линии имеют одинаковые или близкие потенциалы возбуждения;
- 2) потенциалы ионизации атомов элементов, дающих аналитическую пару линий, также очень близки (см. табл. 7).

При этом интенсивности обеих линий не должны резко отличаться друг от друга.

Из всех возможных методов количественного спектрального анализа здесь будут рассмотрены метод фотографического фотометрирования и метод с регистрацией сигнала по принципу его интегрирования.

7.2. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ И СПОСОБЫ ЕЕ ПОСТРОЕНИЯ. СВОЙСТВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

При фотографическом методе спектрального анализа в качестве приемника излучения используют фотографическую пластинку. Фотометрирование спектра, полученного на пластинке, позволяет произвести количественное определение концентрации пробы. Фотометрирование должно производиться с учетом фотографических свойств пластинки, поэтому необходимо знать основные свойства и характеристики фотоматериалов.

Пусть на фотопластинку за время t падает световой поток, создающий освещенность E . Тогда экспозиция (количество освещения)

$$H = E t,$$

где E – освещенность фотослоя; t – время экспонирования.

Под действием света и последующего проявления галоидное серебро в светочувствительном слое восстанавливается до металла. Количество восстановленного серебра может служить мерой световой энергии, воздействовавшей на фотослой. Практически же удобнее измерять не количество восстановленного серебра, а связанную с ним оптическую плотность почернения S , которая определяется по формуле

$$S = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (7.1)$$

где I_0 – интенсивность света, прошедшего при фотометрировании проявленной пластинки через непочерненное место; I – интенсивность света, прошедшего через почерненное место.

Зависимость плотности почернения от освещенности фотослоя называется *характеристической кривой фотопластинки* (рис. 52).

На характеристической кривой фотопластинки можно выделить четыре участка: AB – область недодержек, BC – область нормальных почернений, CD – область передержек и DE – область соляризации.

Для спектрального анализа обычно используется прямолинейный участок – *область нормальных почернений*. При необходимости возможно использование областей недодержек и передержек, однако, в этом случае увеличивается ошибка определения. Область соляризации обычно не используется, так как на этом участке в центре интенсивных линий почернение уменьшается и они выглядят как ложные дублеты.

Область нормальных почернений может быть выражена уравнением

$$S = \gamma \lg H - \gamma \lg H_i, \quad (7.2)$$

где $\gamma = \operatorname{tg} \alpha$ – контрастность фотопластинки; H_i – инерция фотопластинки.

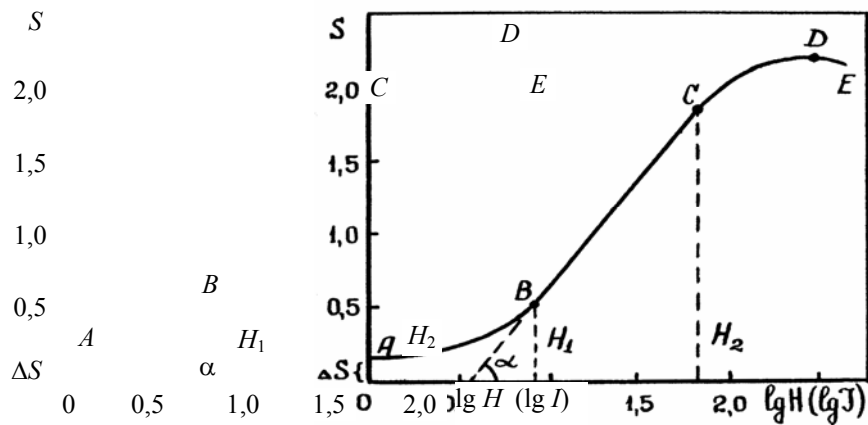


Рис. 52. Характеристическая кривая эмульсии фотопластинки

В законе количества освещения $H = Et$ величины E и t являются равнозначными и поэтому должны подчиняться закону взаимозаменяемости. Но так как помимо непосредственного взаимодействия света и галоидного серебра происходит ряд вторичных процессов, в частности, во время проявления и фиксирования фотоматериалов, то наблюдается отклонение от закона взаимозаменяемости. Это отклонение учитывается уравнением Шварцшильда

$$S = \gamma \lg Et^p - \gamma \lg H_i,$$

где p – постоянная Шварцшильда, характеризующая отклонение от закона взаимозаменяемости и зависящая от величины и характера освещения. Для разных фотоэмульсий величина p лежит в пределах $0,7 \dots 0,9$.

Если при построении характеристической кривой время экспозиции t оставлять постоянным, а менять интенсивность света I , то по оси абсцисс будет откладываться $\lg I$. При этом происходит смещение характеристической кривой вдоль оси абсцисс, форма же ее не меняется, а область нормальных почернений будет выражена формулой

$$S = \gamma \lg I - i,$$

где i – инерция фотопластинки.

По физическому смыслу это та минимальная величина световой энергии, которая может вызвать почернение фотоэмульсии, заметное относительно фона. Как видно из рис. 52 даже при отсутствии освещенности на фотопластинке отмечается небольшое почернение ΔS . Это вуаль, появление которой вызывается причинами, не связанными с действием света. При длительном хранении фотоматериалов вуаль увеличивается, создавая мешающий фон.

При изучении линейчатых спектров основным способом построения характеристической кривой является применение ступенчатого ослабителя. Ступенчатый ослабитель представляет собой кварцевую или стеклянную пластинку с нанесенными на ней тонкими слоями платины различной пропускной способности, разделенными непрозрачными участками. Пропускание света прозрачными (ненапыленными) ступеньками (1-я и 9-я девятиступенчатого ослабителя) принимается за 100 %.

Линейчатый спектр, снятый через ослабитель, разбит горизонтальными линиями на девять ступенек ослабления. Характеристическую кривую можно построить, откладывая по оси абсцисс логарифмы пропускности (по данным из паспорта ослабителя), а по оси ординат – измеренные почернения каждой ступеньки спектра.

Характеристическую кривую можно построить и не прибегая к ступенчатому ослабителю, используя в качестве марок почернения спектральные линии железа, относительные интенсивности которых хорошо изучены (табл. 8).

Для этого на спектропроекторе, пользуясь атласом железа, нужно отождествить линии железа, указанные в таблице. Затем измерить на микрофотометре плотности почернения этих линий и, пользуясь значениями интенсивностей приведенными в табл. 8, построить характеристическую кривую.

8. Некоторые линии железа и соответствующие им логарифмы интенсивностей

Длина волны, нм	Логарифм интенсивности спектральной линии	Длина волны, нм	Логарифм интенсивности спектральной линии
322,57	2,16	316,39	0,28
322,20	2,05	316,06	1,36
320,04	1,68	315,70	1,30
320,53	1,60	315,32	1,10
319,69	1,80	295,02	1,50
318,02	1,56	287,23	1,00
317,54	1,30	286,93	2,13
316,86	0,49	284,04	1,08
316,64	1,00	183,81	1,30
316,59	0,83	282,88	0,76
316,50	0,62	280,45	2,59

Контрастность фотоматериалов – это величина, зависящая от свойства эмульсии, длины волны излучения, состава и температуры проявителя и времени проявления.

Как следует из уравнения (7.2), контрастность фотоматериалов γ определяется тангенсом угла наклона прямолинейного участка характеристической кривой к оси абсцисс.

Для спектрального анализа используются фотоматериалы с возможно большей контрастностью, так как в этом случае линии спектра имеют четко очерченные границы.

Если взять две линии в одном спектре, почернения которых лежат в области нормальных почернений, то для каждой из них соответственно можно записать:

$$S_1 = \gamma(\lg H_1 - \lg H_i); \quad S_2 = \gamma(\lg H_2 - \lg H_i).$$

Тогда
$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma(\lg H_1 - \lg H_2) = \gamma \lg \frac{H_1}{H_2}.$$

Переходя от количества освещения к интенсивности, получим:

$$\Delta S = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2} = \gamma \lg R. \tag{7.3}$$

Отсюда можно получить формулу для определения контрастности:

$$\gamma = \frac{\Delta S}{\lg R}.$$

Для разных длин волн контрастность γ различна. Чтобы построить график зависимости $\gamma = f(\lambda)$, нужно снять спектр железа через девятиступенчатый ослабитель, по всей длине спектра выделить ряд линий небольшой плотности на расстоянии приблизительно 10 нм друг от друга и измерить почернения этих линий для всех ступенек ослабления. Затем, взяв одинаковый масштаб $\lg I$ по ос абсцисс и S по оси ординат, следует построить характеристические кривые. На каждой кривой нужно выделить прямолинейный участок и определить для каждого из них контрастность γ . По найденным значениям γ строится график зависимости γ от длины λ .

Ширина эмульсии. Если количество освещения H_1 соответствует началу, а H_2 – концу области нормальных почернений (рис. 52), то величина отношения $\frac{H_2}{H_1}$, или в логарифмических координатах $\lg H_2 - \lg H_1$, называется шириной фотографической эмульсии.

Ширина эмульсии связана с контрастностью. Чем контрастнее фотоматериалы, тем меньше ширина их эмульсии и тем труднее найти такую экспозицию, при которой как слабые, так и сильные линии попадали бы в область нормальных почернений. Если одна из линий не попадает в область нормальных почернений, можно попытаться подобрать такую экспозицию, при которой обе линии окажутся в области нормальных почернений. Если же ширины эмульсии не хватает для регистрации спектральных линий с резко отличающимися интенсивностями, пользуются трехступенчатым или девятиступенчатым ослабителем.

В этом случае экспозицию выбирают так, чтобы более слабая линия попадала без ослабления в область нормальных почернений. Тогда сильная линия будет приходиться на область передержек, но с помощью ослабителя и эта линия вводится в область нормальных почернений.

При вычислении относительной интенсивности линий необходимо учесть пропускание ступенек. Пусть, например, почернение аналитической линии измерено для первой ступеньки, пропускание которой 100 %, а почернение линии сравнения измерено для второй ступеньки, пропускание которой 50 %. Тогда $\lg \frac{100}{50} = 0,301$. Эту величину нужно вычесть из значения $\lg R = \frac{\Delta S}{\gamma}$, найденного из формулы (7.3).

Чувствительность фотографических материалов. Различают два вида чувствительности: интегральную и дифференциальную. Общая (интегральная) чувствительность $S_{\text{инт}}$ определяется для белого света. За меру чувствительности принимается величина, обратная экспозиции, вызвавшая плотность почернения 0,2 над вуалью:

$$S_{\text{инт}} = \frac{1}{H_{S_{\text{инт}}}} = \frac{1}{H_{0,2} + S_0},$$

где S_0 – плотность вуали.

Спектральная (дифференциальная) чувствительность S_λ определяется для монохроматического излучения и представляет собой величину, обратную экспозиции, вызвавшей плотность почернения $S = 1,0$ над фотографической вуалью S_0 : $S_\lambda = \frac{1}{H_\lambda}$.

Спектральная чувствительность показывает, как изменяется чувствительность фотографических материалов в зависимости от длины волны излучения. На рис. 53 приведены примеры спектральной чувствительности различных типов фотопластинок. Из рисунка видно, что,

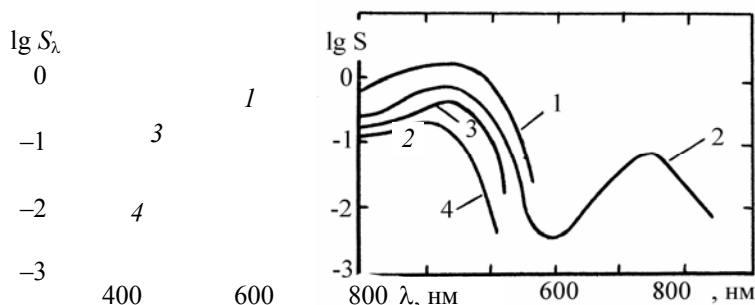


Рис. 53. Кривые спектральной чувствительности фотопластинок:

1 – несенсибилизированные для научных целей; 2 – инфракрасная 760;

3 – спектральные типа II и III; 4 – спектральные типа I

например, для пластинок «спектральный тип II» чувствительность максимальна в фиолетовой области спектра и резко падает в голубой и зеленой областях. В связи с этим, для работы в тех областях спектра, где обычная эмульсия нечувствительна, применяются специальные сенсibilизированные (очувствлен-

ные) эмульсии. Так, например, для работы в ультрафиолетовой области применяются специальные пластинки типа УФШ.

7.3. ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОЧЕРНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Плотность почернения спектральной линии связана с интенсивностью излучения зависимостью (7.1). Она может быть измерена с помощью прибора, который носит название микрофотометра. Принципиальная схема этого прибора представлена на рис. 54. Фотографическая пластинка 4 помещается на горизонтальный столик, который может перемещаться в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Участок спектра, проходящий через оптическую ось прибора, освещается лампой 1 осветительной системы, состоящей из конденсора 2 и микрообъектива 3. Конденсор проецирует изображение нити лампочки на микрообъектив, а микрообъектив строит уменьшенное изображение конденсора на фотопластинке 4. Объектив 5 собирает свет, прошедший через фотопластинку, и строит увеличенное изображение освещенного участка спектра на экране 6.

Измерительная щель 7 выделяет из проектируемого участка часть измеряемой площади, и выделенный измерительной щелью поток проектируется на фотоэлемент 8. Величина потока, пропорциональная количеству света, падающего на фотоэлемент, измеряется гальванометром 9.

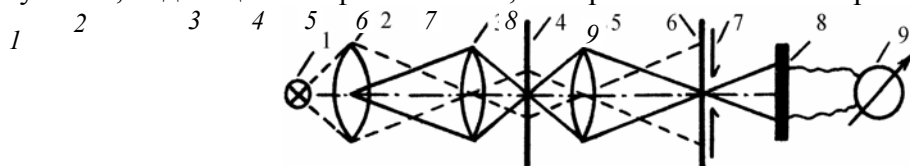


Рис. 54. Принципиальная схема микрофотометра

Из отечественных микрофотометров наибольшее распространение получил микрофотометр МФ-2 (рис. 55, 56). Оптическая система его тождественна схеме регистрирующего микрофотометра МФ-4 (рис. 57, 58).

Он представляет собой однолучевой прибор, предназначенный для измерения почернения спектральных линий и сплошного фона. МФ-4 имеет более сложную конструкцию и позволяет получить регистрируемую спектральную линию на фотографической пластинке или фотобумаге. Оптическая схема приборов изображена на рис. 56.

Пучок света от лампы 1 направляется с помощью конденсора на щель 3, образуемую двумя зелеными перемещающимися пластинками. Пройдя через щель, пучок света падает на призму полного внутреннего отражения 4, которая поворачивает световой пучок вверх и направляет его на микрообъектив 5 и на эмульсионный слой фотопластинки 6, расположенной на горизонтальном столике. Часть спектрограммы и полученное на ней изображение осветительной щели с помощью микрообъектива 7 и призмы полного внутреннего отражения 8 проектируются на экран 11. 9 и 10 – линзы, увеличивающие изображения спектральных линий. В центре экрана 11 имеется прямоугольный вырез; свет, пройдя через этот вырез-линзу 12, круговой нейтральный светофильтр 13 и серый клин 14, падает на фотоэлемент 15.

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

Микрофотометр МФ-2 имеет три шкалы. Линейная шкала с делениями от 0 до 1000 дает отсчет прозрачности изображения. Шкала почернения с делениями от 0 до ∞ дает отсчет оптической плотности, или, согласно (7.1), значения почернения. Третья шкала дает значения преобразованных почернений:

$P = \lg \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right)$. Наибольший отброс по

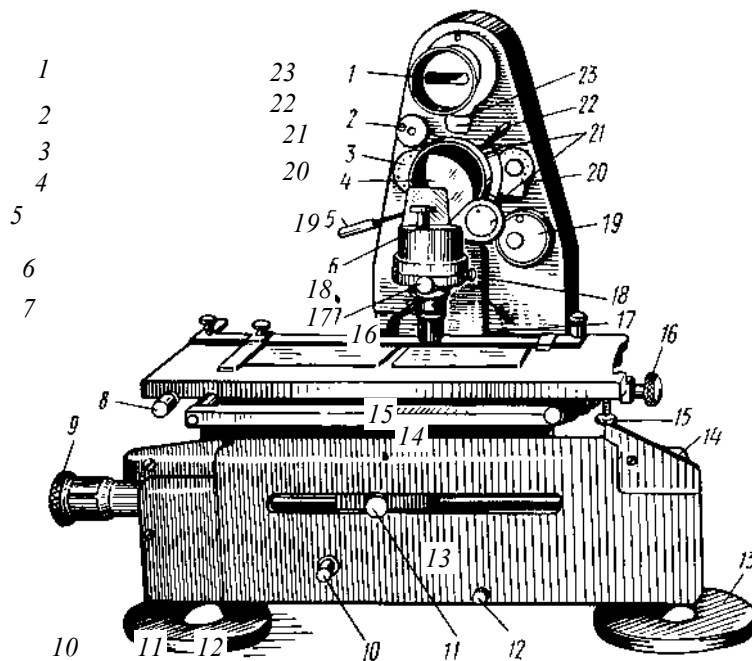


Рис. 55. Микрофотометр МФ-2:

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

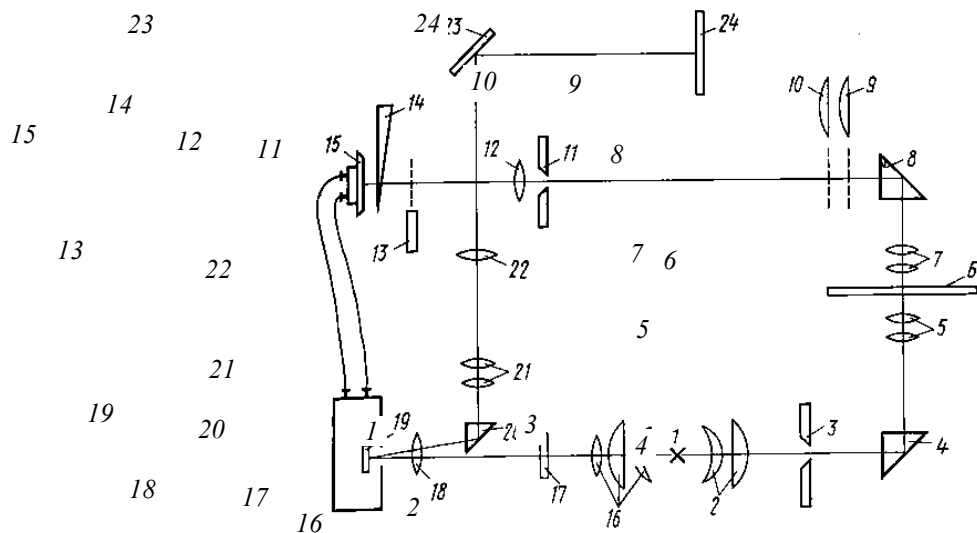


Рис. 56. Оптическая схема микрофотометра МФ-2 (МФ-4)

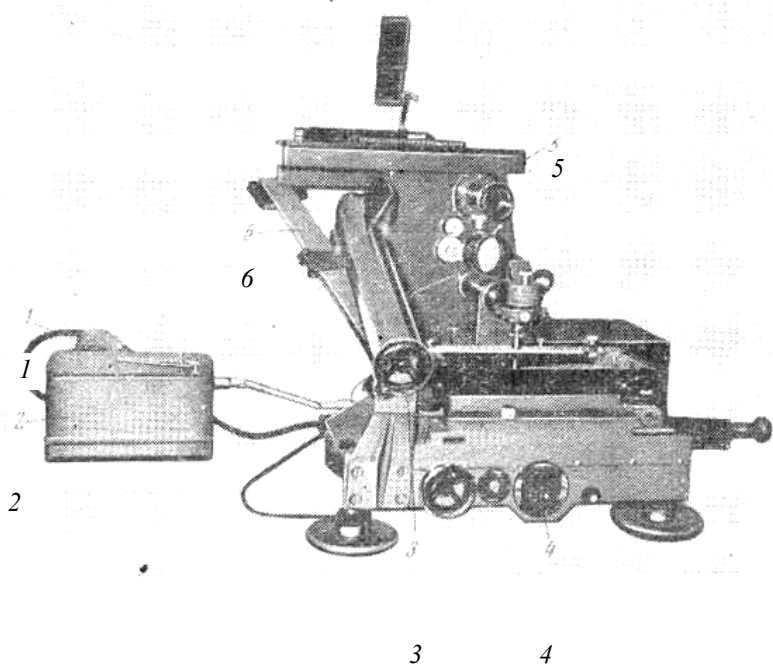


Рис. 57. Регистрирующий микрофотометр МФ-4:

1 – мотор; *2* – редуктор; *3* – рукоятка рычага перемены масштаба записи;
4 – выключатель мотора; *5* – верхняя каретка; *6* – линейка механизма масштаба

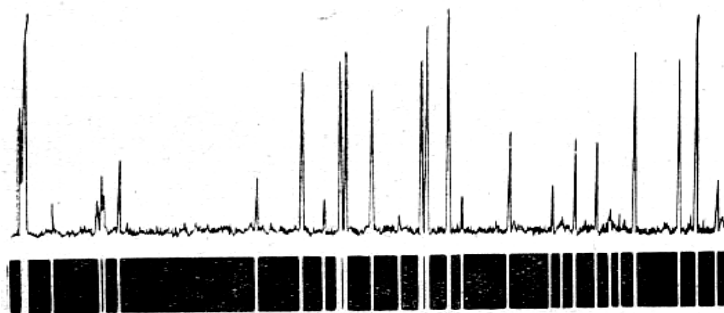


Рис. 58. Регистрация результатов фотометрирования:
внизу – исходная спектрограмма; *вверху* – микрофотограмма спектра

линейной шкале – 1000 (прозрачное место пластинки). На шкале почернений такому отбросу соответствует значение $S = 0$. Пользоваться шкалой почернений можно только в том случае, если прозрачному месту пластинки соответствует показание, равное «нулю». Установка шкалы на «нуль» осуществляется с помощью специального устройства – серого клина.

Истинное значение плотности равно разности почернений прозрачного места пластинки S_0 и почернений фотометрируемой линии S_i : $S = S_i - S_0$.

Микрофотометр МФ-4 отличается от МФ-2 только наличием специального устройства для непрерывной фотографической регистрации пропускания фотоэмульсии.

МФ-4 применяют главным образом с атомными спектрами, когда нужно измерять интенсивности большого числа спектральных линий в каждом спектре (рис. 58).

В настоящее время выпускается двухлучевой микрофотометр ИФО-451, обеспечивающий автоматическую запись фотометрирования спектрограммы.

7.4. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Метод трех эталонов. Для проведения количественного анализа методом трех эталонов необходимо построить аналитическую кривую зависимости логарифма относительной интенсивности от концентрации:

$$\lg R = f(C).$$

Для двух близких спектральных линий связь между разностью почернений этих линий ΔS и их относительной интенсивностью R выражается зависимостью (7.3).

С другой стороны, последнее определяется выражением $\frac{I_0}{I} = aC^b$, прологарифмировав которое получим:

$$\lg R = \lg \frac{I_0}{I} = \lg a + b \lg C. \quad (7.4)$$

Таким образом, согласно (7.3), получим, что

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a. \quad (7.5)$$

Угол наклона полученной прямой определяется выражением:

$$\operatorname{tg} \alpha = \gamma b \quad (7.6)$$

и зависит от коэффициента контрастности γ , т.е. от свойств фотографической пластинки. Следовательно, для каждой пластинки нужно вновь фотографировать спектр эталонов и строить градуировочные графики.

Аналитические кривые строятся в координатах ΔS и $\lg C$. В области нормальных почернений аналитическая кривая должна иметь прямолинейный участок, а в области недодержек – изгиб, как у характеристической кривой.

Для построения градуировочного графика обычно снимают по 3 – 5 параллелей для каждого эталона. График строится по средним значениям.

Метод трех эталонов при определенных условиях превращается в метод одного эталона.

Если интенсивности спектральных линий аналитической пары одинаковы, то почернение $\Delta S = 0$. Значение концентрации, при которой наблюдается это равенство интенсивностей, получается из равенства (7.5) при $\Delta S = 0$:

$$\lg C_0 = -\frac{\lg a}{b}.$$

Это значение концентрации C_0 не зависит от γ , т.е. от свойств фотопластинки, и, следовательно, точка с координатами $\Delta S = 0$ и $\lg C_0$ является постоянной («нулевая точка»). С изменением величины γ для разных пластинок в соответствии с уравнением (7.6) меняется угловой коэффициент, и прямая будет вращаться вокруг точки C_0 .

Используя метод одного эталона, нужно предварительно определить с возможно большей точностью значение C_0 , а затем снять спектр эталона с концентрацией значительно отличающейся от концентрации C_0 . Для этого эталона определяется величина ΔS и через точку с координатами $(\Delta S, \lg C)$ для этого эталона и «нулевую точку» проводится градуировочная прямая.

Этот метод значительно сокращает затраты времени по сравнению с обычным методом трех эталонов.

Метод постоянного графика. Аналитическая кривая, не зависящая от свойств фотографической пластинки, называется постоянным графиком. Постоянный график можно построить, исходя из выражения (7.5). Аналитическая прямая, построенная в координатах $\lg R$ и $\lg C$, в области нормальных почернений не зависит от коэффициента контрастности пластинки.

Чтобы определить величину γ для пластинок, на которых сняты спектры эталонов, и пластинок со спектрами проб, необходимо хотя бы один из спектров на каждой пластинке сфотографировать через трехступенчатый ослабитель. Нормальные почернения двух ступенек одной и той же аналитической линии соответственно запишутся:

$$S_1 = \gamma \lg(\alpha_1 I) - i; \quad S_2 = \gamma \lg(\alpha_2 I) - i,$$

где α_1 и α_2 – пропускать способность двух ступенек ослабителя.

Разность почернений в этом случае будет равна:

$$\Delta S_{1,2} = \gamma \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}, \quad \text{откуда} \quad \gamma = \frac{\Delta S_{1,2}}{\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

Пропускаемость ступенек α_1 и α_2 берется из паспорта ослабителя. Почернения S_1 и S_2 определяются при помощи микрофотометра.

Метод переводного множителя. Пусть аналитические прямые спектров эталонов, снятых на одной пластинке и спектров проб, снятых на другой пластинке, выражено согласно (7.5) формулами:

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a; \quad \Delta S' = \gamma' b \lg C + \gamma' \lg a.$$

Величины ΔS и $\Delta S'$ для той и другой пластинки измерены.

Чтобы воспользоваться для проведения анализа прямой, построенной для первой пластинки, нужно величину $\Delta S'$ умножить на некоторый коэффициент k :

$$\Delta S' k = \frac{\gamma}{\gamma'} (\gamma' b \lg C + \gamma' \lg a) = \gamma b \lg C + \gamma \lg a.$$

Теперь правая часть равенства представляет собой выражение аналитической прямой для первой пластинки. Этого удалось добиться, умножая $\Delta S'$ на коэффициент k , который получил название переводного множителя, что и дало название методу.

Значение коэффициента k можно получить следующим образом. Если $\Delta S_{1,2}$ – разность почернений двух ступенек одной пластинки, а $\Delta S'_{1,2}$ – разность почернений другой пластинки, то

$$\Delta S_{1,2} = \gamma \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}; \quad \Delta S'_{1,2} = \gamma' \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2},$$

тогда

$$\frac{\Delta S_{1,2}}{\Delta S'_{1,2}} = \frac{\gamma}{\gamma'} = k.$$

В этом случае не нужно знать точного значения пропускания ступенек.

Метод добавок. Сущность метода добавок состоит в том, что проба с небольшой концентрацией определяемого элемента делится на 4 – 5 равных частей и в каждую из них, кроме первой, вводятся добавки определяемого элемента C с концентрациями $C, 2C, 3C, 4C$. При этом желательно, чтобы величина добавки C приблизительно соответствовала предполагаемой концентрации x определяемого элемента. Так, например, если ожидаемая концентрация пробы $x = 0,01 \%$, то и добавки $C = 0,01 \%$. В этом случае повышается точность и надежность определения.

В результате введения добавок будут получены новые пробы с концентрациями $x, x + C, x + 2C, x + 3C, x + 4C$, спектры которых фотографируются через девятиступенчатый ослабитель и фотометрируются. По результатам измерений строится аналитическая кривая, математическое выражение которой имеет вид:

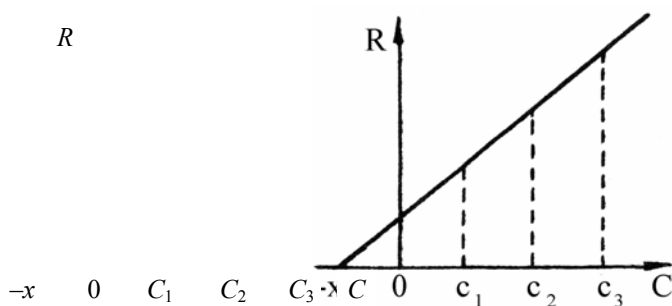


Рис. 59. Аналитическая прямая для метода добавок

$$R = \frac{I}{I_0} = a(C + x)^b.$$

Так как содержание примеси в пробах мало, то можно принять $b = 1$, т.е. считать, что самопоглощение отсутствует. В этом случае точки проб с возрастающими концентрациями должны лежать на прямой. Если же точки будут лежать ниже прямой – этот факт будет свидетельствовать о наличии самопоглощения.

При $b = 1$ аналитическая прямая имеет вид:

$$R = a(C + x).$$

По результатам фотометрирования строится график зависимости интенсивности R от величины добавок C , начиная со значения $C = 0$. В результате получается прямая линия, исходящая из точки с координатами $C = 0, R = R_0$. Продолжение прямой до пересечения с отрицательной частью оси абсцисс дает значение концентрации x (рис. 59).

Выбор того или другого метода определяется характером задачи и условиями ее выполнения.

8. ПЛАМЕННОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Схематически метод пламенной фотометрии представлен на рис. 60. При определении элементов по атомным эмиссионным спектрам излучение их атомов $I_{эм}$ поступает на спектральный прибор 3 и регистрируется системой 4. Однако, из всех даже с невысоким потенциалом возбуждения атомов в возбуж-

денном состоянии находится примерно 1 % от атомов в основном состоянии. Поэтому этот метод наиболее приемлем для определения элементов первой и отчасти второй групп периодической системы Д.И. Менделеева.

В последние годы для анализа веществ, особенно сложного состава, применяют перспективный атомно-абсорбционный метод. Он основан на том, что атомы, находясь в основном состоянии, способны поглощать свет строго определенной длины волны. Пусть монохроматическое излучение от источника I интенсивностью I_0 попадает на поглощающую ячейку (пламенный или непламенный атомизатор). Здесь свободные атомы анализируемого элемента селективно поглощают падающее излучение. Согласно законам Бугера–Ламберта–Бера на выходе этой ячейки будет излучение $I = I_0 e^{-k l C}$, где k – коэффициент поглощения; l – длина поглощающего слоя; C – концентрация атомов. Прологарифмировав это выражение, получим:

$$\lg I = \lg I_0 - k l C \quad \text{или} \quad \lg \frac{I_0}{I} = k l C = D. \quad (8.1)$$

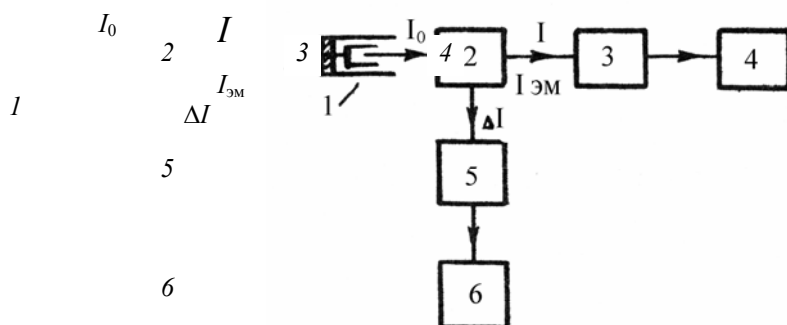


Рис. 60. Схема пламеннофотометрического метода анализа

Эта величина носит название оптической плотности и, как видно из выражения (8.1), пропорциональна концентрации атомов C . Описанный метод обладает рядом преимуществ перед другими способами анализов:

1) высокой селективностью, позволяющей анализировать вещества сложного состава без предварительного разделения элементов;

2) хорошей точностью в сочетании с достаточно высокой чувствительностью и т.д.

Практически в отсутствие анализируемых атомов в атомизаторе измерительный прибор устанавливают на максимально возможное значение I_0 . Вводят определяемые атомы в поглощающую зону и измеряют на шкале регистратора значение I . Затем рассчитывается оптическая плотность по формуле (8.1).

Градуировочный график строится в координатах $D - C$ и по методу трех эталонов ведется определение исследуемых атомов в пробе. Возможно использование и метода добавок.

Величина излучения $\Delta I = I_0 - I$, которая поглощается атомами согласно уравнению (8.1), вновь испускается, причем, максимально в направлении, перпендикулярном $I_0 I$, указанном на рис. 60. Регистрация этого излучения-флуоресценции через усилитель 5 осуществляется прибором 6. При этом необходима модуляция возбуждающего излучения I . Описанный метод носит название атомно-флуоресцентной спектрофотометрии. Он обладает преимуществами атомно-абсорбционного способа определения элементов, но требует некоторого усложнения аппаратуры.

8.1. СХЕМЫ ПРОПОРЦИОНАЛЬНОГО УСИЛЕНИЯ СИГНАЛА

8.1.1. Метод накопления полезного сигнала

При регистрации по методу накопления полезного сигнала используется часть схемы, представленной на рис. 61. С выхода фотоумножителя (ФЭУ), регистрирующего интенсивность аналитической ли-

$$\int_0^{t_1} \lg U_\phi dt - \int_0^{t_1} \lg U_x dt = \int_0^{t_1} (\lg U_\phi - \lg U_x) dt = \int_0^{t_1} \lg \frac{U_\phi}{U_x} dt = \int_0^{t_1} D dt = D t_1 .$$

Как показал эксперимент, накопление полезного сигнала в течение 50 с позволяет увеличить угол наклона градуировочного графика более чем на порядок, однако, при значительном времени накопления наблюдается увеличение среднеквадратичной ошибки определения, что связано с наложением машинной ошибки интегрирования. Оптимальное время накопления составляет 20 с. Применение метода накопления полезного сигнала позволяет значительно снизить предел обнаружения исследуемых элементов по сравнению с обычной регистрацией на электронный потенциометр.

8.1.2. Метод компенсационного интегрирования

При очень малых содержаниях исследуемого элемента увеличить масштаб регистрируемого сигнала позволяет метод компенсационного интегрирования, который основан на компенсации накопленного на интеграторе за время t_1 измеряемого сигнала U_x эталонным стабилизированным сигналом $U_{эТ}$, имеющим знак, обратный U_x . При полной компенсации измеряемого сигнала эталонным имеет место следующее выражение:

$$\int_0^{t_1} U_x dt = \int_0^{t_2} U_{эТ} dt ; \quad U_x t_1 = U_{эТ} t_2 ; \quad U_x = U_{эТ} \frac{t_2}{t_1} . \quad (8.2)$$

Как видно из (8.2), при фиксированных $U_{эТ}$ и t_1 имеем линейную зависимость измеряемого сигнала от времени компенсации.

Работа схемы (рис. 61, в) по методу компенсационного интегрирования заключается в следующем. В течение времени t_1 , задаваемого с помощью задатчика времени 1, на интеграторе 2 накапливается измеряемый сигнал U_x . По окончании времени t_1 задатчик 1 ключом K_1 отключает канал измеряемого сигнала U_x и ключом K_2 включает канал эталонного сигнала $U_{эТ}$, имеющий знак, обратный знаку U_x . Одновременно ключом K_3 включается счетчик импульсов 4, работающий от генератора импульсов 5, с помощью которого регистрируется время компенсации t_2 . Сигнал с интегратора 2 поступает на схему сравнения 3. В момент полной компенсации измеряемого сигнала эталонным схема сравнения 3 ключом K_3 отключает схему регистрации. Регистрируя время компенсации t_2 , получаем величину, пропорциональную измеряемому сигналу.

Данный метод позволяет в широких пределах изменять масштаб регистрируемого сигнала за счет изменения величины $U_{эТ}$ и частоты счета времени t_2 , позволяет улучшить отношение сигнала к шуму за счет интегрирования в первом такте и устранить нестабильности параметров узлов схемы регистрации за счет второго такта.

Исследования по выбору оптимальной частоты счета и времени накопления показали, что минимальная ошибка регистрации наблюдается при времени накопления 20 с, при этом частоту счета можно изменять в пределах 1500...4000 Гц. Из формулы (8.2) видно, что:

$$t_2 = (U_x / U_{эТ}) t_1,$$

т.е. на величину времени компенсации оказывает влияние отношение $U_x / U_{эТ}$.

Использование этого метода для регистрации спектров излучения натрия в пламени позволило уменьшить предел его обнаружения в 2,5 раза по сравнению с регистрацией по методу накопления полезного сигнала и в 6,5 раз по сравнению с пропорциональной регистрацией на потенциометре.

Ошибка регистрации при этом почти не изменилась и составила соответственно 3,2; 3,7; 3,7 %. Сравнительно высокая ошибка регистрации спектров пробы по сравнению с регистрацией стабилизированных сигналов объясняется флуктуациями пламени горелки, нестабильностью поступления пробы в

пламя и т.д. Стабилизация этих процессов позволит повысить точность определения элементов по крайней мере на порядок.

Таким образом, использование накопления полезного сигнала и компенсационного интегрирования для целей пламеннофотометрического анализа позволяет значительно снизить предел обнаружения определяемых элементов и расширить интервал рабочих концентраций проб.

8.2. ЛИНЕЙНАЯ ОПЕРАЦИЯ ИНТЕГРИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ ПЛАМЕННОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ

Широко применяемые в практике современного спектрального анализа пламенные фотометры или спектрофотометры в качестве регистратора излучения используют фотосопротивления, фотоэлементы или фотоумножители, что в совокупности с усилителями тока позволяет изменять в широких пределах шкалу регистрируемого (с помощью штатного стрелочного или пишущего прибора) сигнала. Последнее позволяет значительно увеличить угол наклона градуировочных графиков, повысить чувствительность определения элементов. Однако, с пропорциональным расширением шкалы прибора пропорционально растет и абсолютная ошибка измерения. Этот факт ограничивает использование пропорционального усиления сигнала, особенно на пределах его обнаружения. В то же время известно, что в радиотехнике при регистрации малых сигналов на фоне сильных шумов широко используется линейная операция интегрирования смеси полезного сигнала и шума.

Рассмотрим целесообразность применения этой операции для анализа вещества пламенным эмиссионным спектральным методом.

Пусть линия анализируемого элемента имеет интенсивность, зависящую от времени t :

$$I(t) = AI_0(t) + I_{\Phi}(t), \quad (8.3)$$

где $I_{\Phi}(t)$ – флуктуации фона или просто фон источника атомизации анализируемого вещества и возбуждения определяемых атомов; $I_0(t)$ – форма полезного сигнала, являющаяся в нашем случае постоянной величиной, т.е. $I_0(t) = I_0 = \text{const}$; A – его амплитуда, которая в результате нестабильности источника поступления анализируемых атомов и физико-химических процессов, принимает случайные значения.

Таким образом, получаем:

$$I(t) = AI_0 + I_{\Phi}(t). \quad (8.4)$$

Примем, что эта величина есть сигнал на выходе фотоумножителя, преобразующего световую энергию (интенсивность излучения анализируемых атомов) в электрическую, и что в значение $I_{\Phi}(t)$ входят его собственные флуктуации.

Этот сигнал после прохождения интегратора в течение t примет значение:

$$\int_0^t I(t) dt = \int_0^t AI_0 dt + \int_0^t I_{\Phi}(t) dt = A \int_0^t I_0 dt + \int_0^t I_{\Phi} dt. \quad (8.5)$$

Введем (с учетом преобразования световой энергии в электрическую) обозначения:

$$U(t) = \int_0^t I(t) dt; \quad U_0(t) = \int_0^t I_0 dt; \quad U_{\Phi}(t) = \int_0^t I_{\Phi}(t) dt,$$

тогда формула (8.5) примет вид:

$$U(t) = AU_0(t) + U_{\Phi}(t). \quad (8.6)$$

Покажем, что погрешность измерений, определяемая в конечном счете величиной отношения полезного сигнала к шуму, зависит от времени интегрирования сигнала.

Найдем отношение сигнала к шуму по мощности, которое определяется как:

$$Q = D_0 / D_\Phi, \quad (8.7)$$

где D_0 – дисперсия полезной части сигнала; D_Φ – дисперсия фона.

Полезный сигнал $AU_0(t)$ представляет собой случайную величину A , умноженную на вполне определенную $U_0(t)$, а поэтому, согласно правилу умножения случайной величины на число, дисперсия полезной части сигнала определяется равенством:

$$D_0 = D_A [U_0(t)]^2 = D_A I_0^2 t^2, \quad (8.8)$$

где D_A – дисперсия случайной величины A .

Предположим, что фон $I_\Phi(t)$ представляет собой белый шум с интенсивностью ν , тогда на выходе интегратора фоновая часть сигнала $U_\Phi(t)$ будет выражаться функцией бесконечно большого числа бесконечно малых некоррелированных случайных величин $I_{\Phi i}(t)$ и, значит, дисперсия фона $U_\Phi(t) = \int_0^t I_\Phi(t) dt$ будет равна:

$$D_\Phi = \int_0^t \nu dt = \nu t. \quad (8.9)$$

Учитывая (8.7), (8.8) и (8.9) для определения отношения сигнала к шуму в случае использования операции интегрирования, получим выражение:

$$Q = \frac{D_0}{D_\Phi} = \frac{D_A I_0^2 t^2}{\nu t} = \frac{D_A I_0^2}{\nu} t. \quad (8.10)$$

Таким образом, это отношение является пропорциональным времени интегрирования сигнала. Можно показать, что никаким другим линейным преобразованием невозможно получить большее отношение сигнала к шуму.

Покажем, что интегрирование позволяет одновременно с расширением шкалы увеличить чувствительность определения элементов.

Пусть для простоты сигнал на входе интегратора имеет вид:

$$I(t) = I_0 + I_\Phi(t), \quad (8.11)$$

где $I_\Phi(t)$ с достаточной степенью точности можно представить как:

$$I_\Phi(t) = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin \omega_i t, \quad (8.12)$$

где a_0 – постоянная составляющая помех; a_i – амплитуда колебаний каждой i -й переменной составляющей; ω_i – частота ее колебания.

Интегрируя (8.11) с учетом (8.12) от «0» до « t », получаем:

$$U(t) = It = I_0 t + a_0 t + \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{\omega_i} \cos \omega_i t, \quad (8.13)$$

откуда

$$I_0(t) = It - a_0 t - \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{\omega_i} \cos \omega_i t. \quad (8.14)$$

Это есть формула для определения интенсивности излучения элемента при интегрировании сигнала, состоящего из двух частей: регистрируемого сигнала и ошибки его измерения. Из (8.14) видим, что интегрирование позволяет расширять шкалу измерения полезного сигнала при одновременном уменьшении ошибки переменной составляющей – последнее слагаемое в выражении (8.14).

Согласно критерию 2σ , чувствительность метода эмиссионной спектроскопии определяется величиной:

$$[c] = \frac{2\sigma C}{N}, \quad (8.15)$$

где C – концентрация анализируемого элемента в пробе; N – значение величины регистрируемого сигнала, соответствующего этой пробе; σ – среднеквадратичная ошибка переменной величины.

Значение величины регистрируемого сигнала для нашего случая

$$N = U_0(t) = I_0 t.$$

Среднеквадратичная ошибка переменной величины (шума), выраженная через дисперсию, имеет вид:

$$\sigma = \sqrt{D_\Phi} = \sqrt{vt}.$$

С учетом последних замечаний формула (8.15) примет вид

$$[c] = \frac{2\sigma C}{N} = \frac{2\sqrt{vt}}{I_0 t} C = 2 \frac{C}{I_0} \sqrt{\frac{1}{t}}. \quad (8.16)$$

Анализ формулы показывает, что линейное интегрирование сигнала позволяет увеличить чувствительность определения элементов обратно пропорционально корню квадратному из времени интегрирования, что и было получено экспериментально (рис. 62). Данное положение соответствует выводам математической статистики, так как интегрирование аналогично усреднению результатов нескольких измерений, когда

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_{x_i}}{\sqrt{n}}, \quad (8.17)$$

где $\sigma_{\bar{x}}$ – средняя квадратичная ошибка n независимых измерений; σ_{x_i} – ошибка единичного измерения.

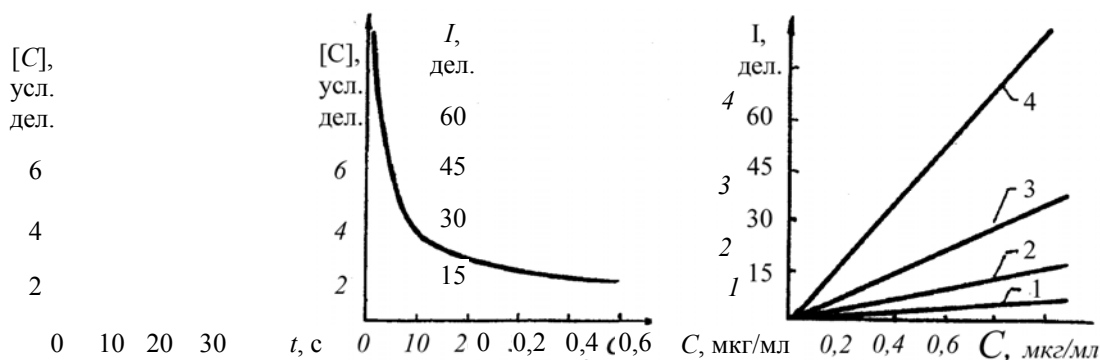


Рис. 62. Зависимость относительной чувствительности от времени

Рис. 63. Зависимость угла наклона градуировочных графиков от

интегрирования сигнала

времени интегрирования сигнала:

1 – 5 с; 2 – 10 с; 3 – 20 с; 4 – 50 с

Таким образом, линейное интегрирование позволяет увеличить отношение сигнал–шум, расширить шкалу измерения сигнала и одновременно уменьшить ошибку, вызванную переменной составляющей, что приводит к резкому увеличению чувствительности и улучшению точности эмиссионного анализа.

Рассмотренный принцип регистрации излучения атомов в виде временной диаграммы представлен на рис. 64. При отсутствии анализируемой пробы в зоне пламени производится интегрирование фонового сигнала (рис. 64, а, б). Затем, при введении анализируемого вещества в зону атомизации, интегрируется полученный сигнал на выходе фотоумножителя (рис. 64, в, г). При этом, если необходимо получить на регистрирующем приборе интегратора величину полезного сигнала, сигнал фона компенсируется сразу после операции б, как показано на рис. 64, д. Полезный сигнал можно получить и в том случае, если после интегрирования фона в течение $(t_2 - t_1)$, с ввести раствор и продолжать интегрирование сигнала в течение $(t_3 - t'_2) = (t_2 - t_1)$, с, предварительно изменив знак (операция инвертирования) входного напряжения на интеграторе.

Блок-схема, позволяющая осуществить принцип накопления полезного сигнала для эмиссионной пламенной фотометрии, показана на рис. 65.

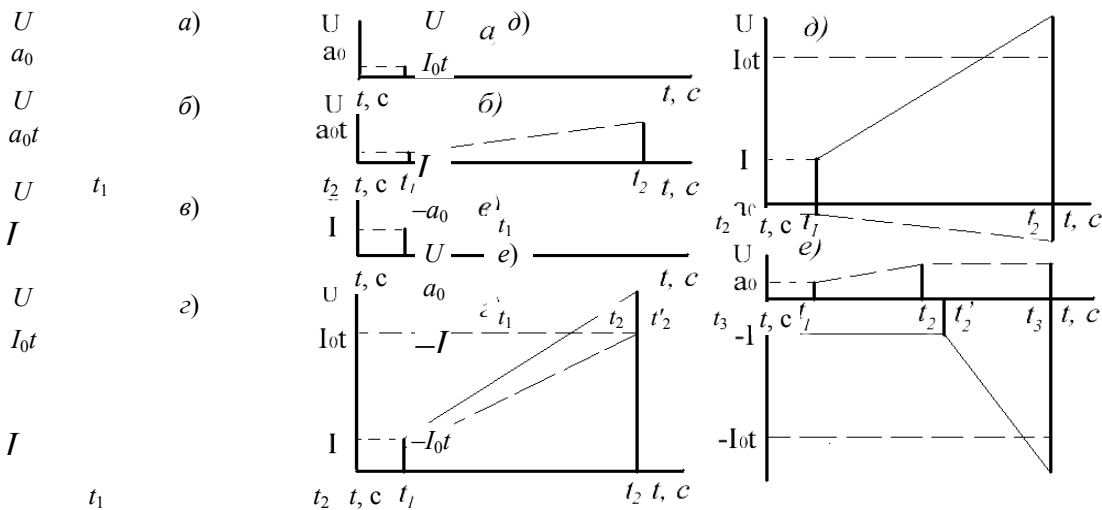


Рис. 64. Выделение полезного сигнала путем интегрирования регистрируемого излучения при эмиссионном методе анализа (временная диаграмма)

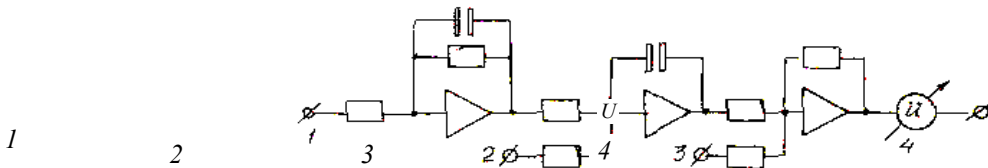


Рис. 65. Блок-схема для интегрирования сигнала при эмиссионном методе анализа:

1 – вход сигнала; 2 – компенсация фона при одновременной регистрации сигнала; 3 – компенсация фона после регистрации сигнала; 4 – выход на регистрирующий прибор ($I = I_0t$)

Схема проста и воспроизведение ее не представляет труда при помощи любой аналоговой вычислительной машины, а исследовав и подобрав оптимальные условия работы, ее возможно собрать в виде приставки к тому или иному серийно выпускаемому пламенному фотометру или спектрофотометру.

Сравнение результатов измерения излучения атомами элементов при использовании штатной для прибора регистрации сигнала (стрелочного прибора – Ст. пр.) и интегратора показало, что при увеличении времени интегрирования до 10, 20 и 50 с тангенс угла наклона графиков увеличивается, например,

для натрия в 3,50; 4,75 и 15,50 раз соответственно (рис. 63). Соответственно изменяется и чувствительность определения элементов (табл. 9).

Из таблицы видно, что средняя квадратичная ошибка регистрируемой величины сигнала с увеличением времени интегрирования возрастает (особенно при больших значениях времени). Этот факт связан с наложением систематической ошибки, обусловленной электронными устройствами.

Однако, что соответствует вышеизложенной теории, чувствительность определения элементов в пламени увеличивалась примерно на один порядок в изученном интервале времени.

Например, при определении меди абсолютная чувствительность составила $1,8 \cdot 10^{-7}$ г с относительным стандартным отклонением 0,036 при регистрации сигнала штатным устройством и $0,07 \cdot 10^{-7}$ г и 0,012 при интегрировании сигнала в течение 50 с. Аналогично имеем при штатной регистрации и определении серебра $2,0 \cdot 10^{-7}$ г и 0,064; цинка $0,6 \cdot 10^{-7}$ г и 0,040; кадмия $0,48 \cdot 10^{-7}$ г и 0,040; цезия $2,0 \cdot 10^{-7}$ г и 0,032, а при использовании метода интегрирования и времени накопления сигнала, равном 50 с, для серебра $0,05 \cdot 10^{-7}$ г и 0,060; цинка $0,03 \cdot 10^{-7}$ г и 0,029; кадмия $0,02 \cdot 10^{-7}$ г и 0,024 и цезия $0,36 \cdot 10^{-7}$ г и 0,034, соответственно.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные подтверждают целесообразность применения предложенного метода в аналитической практике.

9. Чувствительность и точность определения элементов в чистых растворах в зависимости от времени интегрирования сигнала

Элемент	Время t , с	Чувствительность		Среднее квадратичное отклонение		Относительное стандартное отклонение
		абсолютная, $m \cdot 10^{-7}$, г	относительная, [с] $\cdot 10^{-4}$, %	концентрации, $\sigma \cdot 10^{-7}$, %	сигнала, $\sigma \cdot 10^{-3}$, %	

Медь	Ст.	1,80	0,45	16,50	4,00	0,036
	пр.	0,64	0,16	8,90	24,00	0,056
	10	0,21	0,05	1,70	33,00	0,034
	20	0,07	0,02	0,24	32,50	0,012
	50					
Се- ребро	Ст.	2,00	0,50	32,00	1,30	0,064
	пр.	0,42	0,10	7,00	6,80	0,072
	10	0,18	0,047	2,40	11,00	0,051
	20	0,05	0,014	0,80	42,00	0,060
	50					
Цинк	Ст.	0,60	0,150	6,00	3,00	0,040
	пр.	0,13	0,030	1,00	10,00	0,033
	10	0,07	0,017	0,27	9,00	0,016
	20	0,03	0,007	0,21	41,50	0,029
	50					
Кад- мий	Ст.	0,48	0,120	4,80	3,60	0,040
	пр.	0,14	0,035	1,20	11,20	0,034
	10	0,06	0,014	0,30	15,00	0,022
	20	0,02	0,006	0,14	38,50	0,024
	50					
Це- зий	Ст.	2,10	5,18	166,0	3,80	0,032
	пр.	0,56	1,40	0	18,00	0,028
	10	0,42	1,30	39,20	24,00	0,029
	20	0,36	0,95	37,70	47,00	0,034
	50			32,30		

8.3. ИНТЕГРИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ТОЧНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

По аналогии с эмиссионной пламенной фотометрией можно получить значительное увеличение чувствительности и точности метода атомно-абсорбционной фотометрии. Однако непосредственное интегрирование сигнала по формуле, предложенной для регистрации интенсивности излучения, в этом случае увеличения чувствительности не даст, так как величина оптической плотности D определяется логарифмом отношения сигналов, соответствующих интенсивности фона – I_{ϕ} и аналитической линии – $I_{л}$, и время интегрирования исключается, что видно из выражения:

$$D = \lg \frac{I_{\phi}}{I_{л}} = \lg \frac{(I_{0\phi} + a_0)t + \int_0^t \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t dt}{(I_{0л} + b_0)t + \int_0^t \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t dt},$$

где при увеличении времени интегрирования последние слагаемые стремятся к нулю.

Для решения поставленной задачи необходимо интегрировать величину оптической плотности. При этом на вход интегратора должна поступать разность сигналов $\lg I_0 - \lg I = D$.

При наличии флуктуаций в источнике света, пламени и регистрирующих приборах оптическую плотность можно представить в виде:

$$D = D_0 + D_{\text{пер}}, \quad (8.18)$$

где $D_{\text{пер}} = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t$.

С учетом последнего имеем:

$$D = D_0 + A_0 + \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t. \quad (8.19)$$

Проинтегрируем в течение времени t и получим:

$$\int_0^t D dt = \int_0^t D_0 dt + \int_0^t A_0 dt + \int_0^t \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t dt.$$

Откуда

$$Dt = D_0 t + A_0 t + \int_0^t \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t dt. \quad (8.20)$$

Выражение (8.20) показывает, что при увеличении времени интегрирования переменная составляющая стремится к своему минимальному значению $A_0 t$, ибо $\int_0^t \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t dt \rightarrow 0$, одновременно величина оптической плотности растет пропорционально времени интегрирования.

Предел чувствительности атомно-абсорбционного определения можно значительно уменьшить, применяя способ интегрирования оптической плотности. Обычно в качестве предельной оптической плотности принимается величина, равная удвоенной ошибке измерения малых оптических плотностей:

$$D_{\text{min}} = 2\Delta D. \quad (8.21)$$

Определим D_{min} с учетом влияния флуктуаций и времени интегрирования. Для этого продифференцируем выражение $D = \lg \frac{I_{\text{ф}}}{I_{\text{л}}}$, где $I_{\text{ф}} = I_{0\text{ф}} + a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t$ – величина интенсивности излучения падающего на поглощающую ячейку; $I_{\text{л}} = I_{0\text{л}} + b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t$ – величина интенсивности излучения, прошедшего через поглощающую ячейку, учитывающая флуктуации, вызванные неоднородностью состава пробы.

$$\begin{aligned}
D_{\min} &= 2\Delta D = 2D' = 2 \left(\lg \frac{I_{\Phi}}{I_{\Pi}} \right)' = 2 \frac{I_{\Pi}}{I_{\Phi}} \left(\frac{I_{\Phi}}{I_{\Pi}} \right)' = \\
&= 2 \frac{I_{\Pi}}{I_{\Phi}} \left(\frac{I'_{\Phi} I_{\Pi} + I_{\Phi} I'_{\Pi}}{I_{\Pi}^2} \right) = 2 \left(\frac{I'_{\Phi} I_{\Pi} + I_{\Phi} I'_{\Pi}}{I_{\Phi} I_{\Pi}} \right) = 2 \left(\frac{I'_{\Phi}}{I_{\Phi}} + \frac{I'_{\Pi}}{I_{\Pi}} \right) = \\
&= 2 \left[\frac{(I_{0\Phi} + a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t)'}{I_{0\Phi} + a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t} + \frac{(I_{0\Pi} + b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t)'}{I_{0\Pi} + b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t} \right] = \quad (8.22) \\
&= 2 \left[\frac{\sum_{i=1}^n a_i w_i \cos w_i t}{I_{0\Phi} + a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t} + \frac{\sum_{i=1}^n b_i w_i \cos w_i t}{I_{0\Pi} + b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t} \right].
\end{aligned}$$

При увеличении времени интегрирования эта сумма стремится к нулю.

Таким образом, регистрируемая предельная оптическая плотность может быть весьма малой величиной. Ограничение будет накладывать только разумность выбора промежутка времени интегрирования.

При малом содержании пробы в растворе флуктуации фона и анализируемого раствора практически одинаковы, и в формуле (8.22) два слагаемых можно заменить на одно.

$$\text{Тогда} \quad D_{\min} = 2\Delta D = \frac{4 \sum_{i=1}^n a_i w_i \cos w_i t}{I_{0\Phi} + a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t}. \quad (8.23)$$

Регистрация спектров по предлагаемому принципу осуществляется следующим образом. После предварительного усиления входного сигнала $I_{0\Phi}$ производится его логарифмирование, затем полученное значение $\lg I_{0\Phi}$ интегрируется в течение времени $t = t_2 - t_1$ (рис. 66, а). Дальнейшие операции при регистрации излучений, проходящих через поглощающую ячейку (пламя) с анализируемым веществом, можно осуществить двумя способами:

1. Значение $\lg I_{0\Phi} t$ компенсируется подачей потенциала противоположного знака на вход 3 регистрирующей схемы (рис. 64; точка K_1 на рис. 66, б). Изменяется полярность регистрирующего прибора, сбрасывается накопленный сигнал, при этом прибор показывает компенсирующее напряжение (точка K_2). Анализируемое вещество в виде раствора вводится в пламя, излучение $I_{0\Pi}$, пройденное через него, регистрируется фотоумножителем и после предварительного усиления и логарифмирования интегрируется в течение $t_4 - t_3 = t_2 - t_1$, с. Величина $\lg I_{0\Pi} t$ складывается с компенсирующим напряжением $-\lg I_{0\Phi} t$, и регистрирующий прибор сразу показывает оптическую плотность, кратную времени интегрирования (рис. 66, б). Поскольку полярность прибора перед этим была изменена, то

$$D = -(-\lg I_{0\Phi} t + \lg I_{0\Pi} t) = \lg I_{0\Phi} t - \lg I_{0\Pi} t = \lg \frac{I_{0\Phi}}{I_{0\Pi}} t = D_0 t. \quad (8.24)$$

2. Значение $\lg I_{0\Phi}$ компенсируется подачей потенциала противоположного знака на вход 2 схемы (рис. 67; точка M_1 на рис. 66, в). Излучение, прошедшее через анализируемое вещество, после логарифмирования интегрируется одновременно с компенсирующим напряжением. Так как компенсирующее напряжение, равное $-\lg I_{0\Phi}$, по абсолютному значению больше сигнала $\lg I_{0\Pi}$, то перед снятием показания с регистрирующего прибора необходимо поменять его полярность.

Оптическая плотность при этом будет равна

$$D = -(-\lg I_{0\phi} + \lg I_{0n})t = (\lg I_{0\phi} - \lg I_{0n})t = \lg \frac{I_{0\phi}}{I_{0n}} t = D_0 t. \quad (8.25)$$

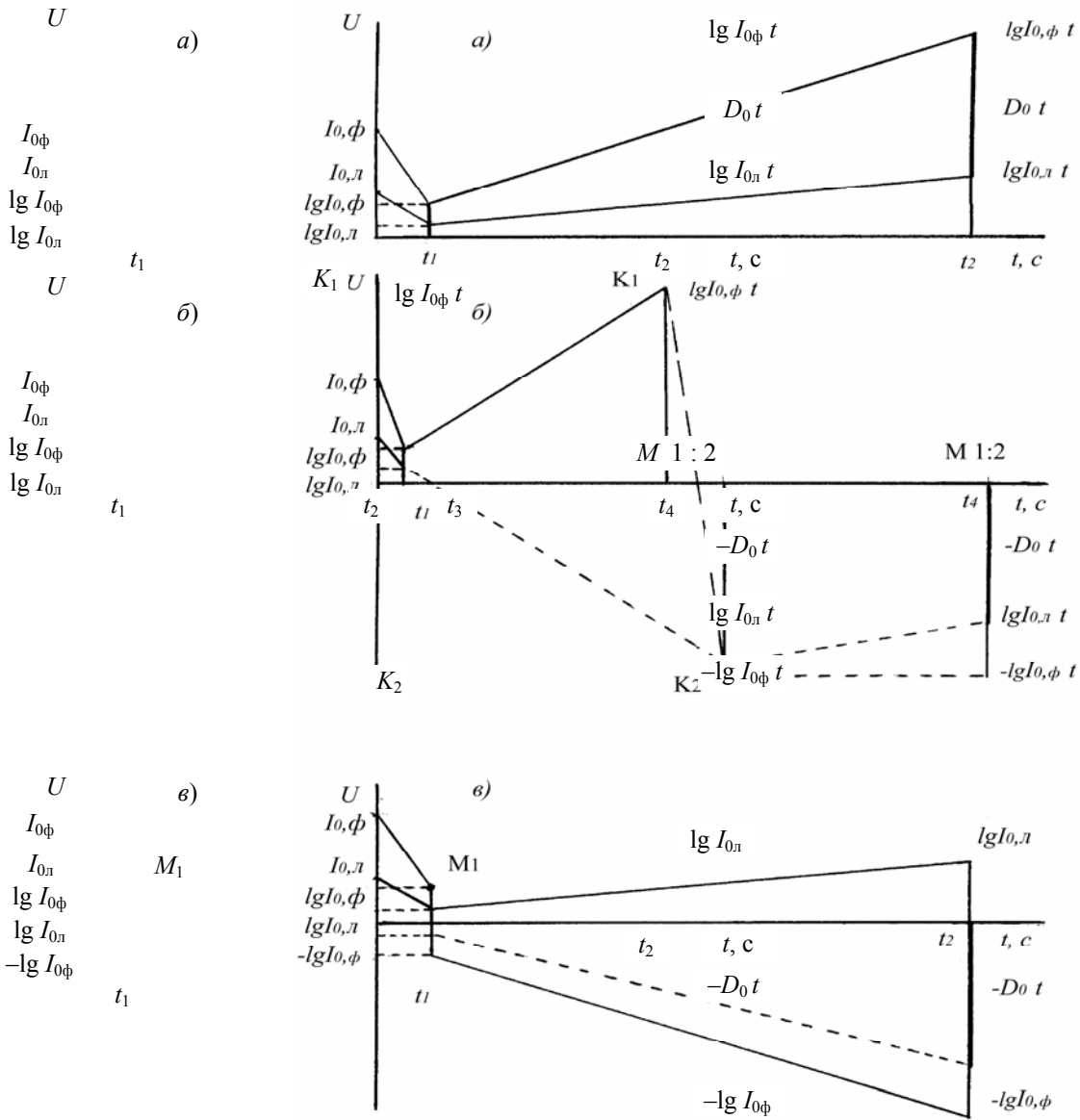


Рис. 66. Выделение полезного сигнала путем интегрирования аналитических сигналов при атомно-абсорбционном методе (временная диаграмма)

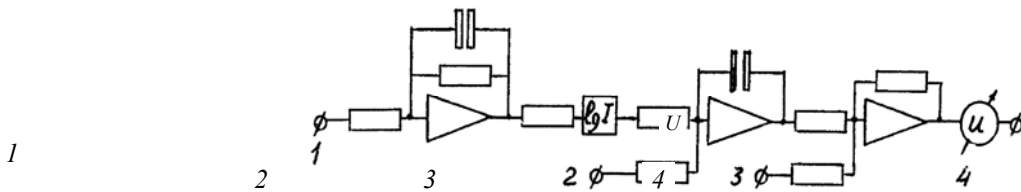


Рис. 67. Блок-схема для интегрирования сигнала при атомно-абсорбционном методе:

- 1 – вход сигнала; 2 – компенсация $\lg I_{0\phi}$ при регистрации сигнала;
- 3 – компенсация $\lg I_{0\phi} t$ перед регистрацией сигнала;
- 4 – регистрирующий прибор ($D = D_0 t$)

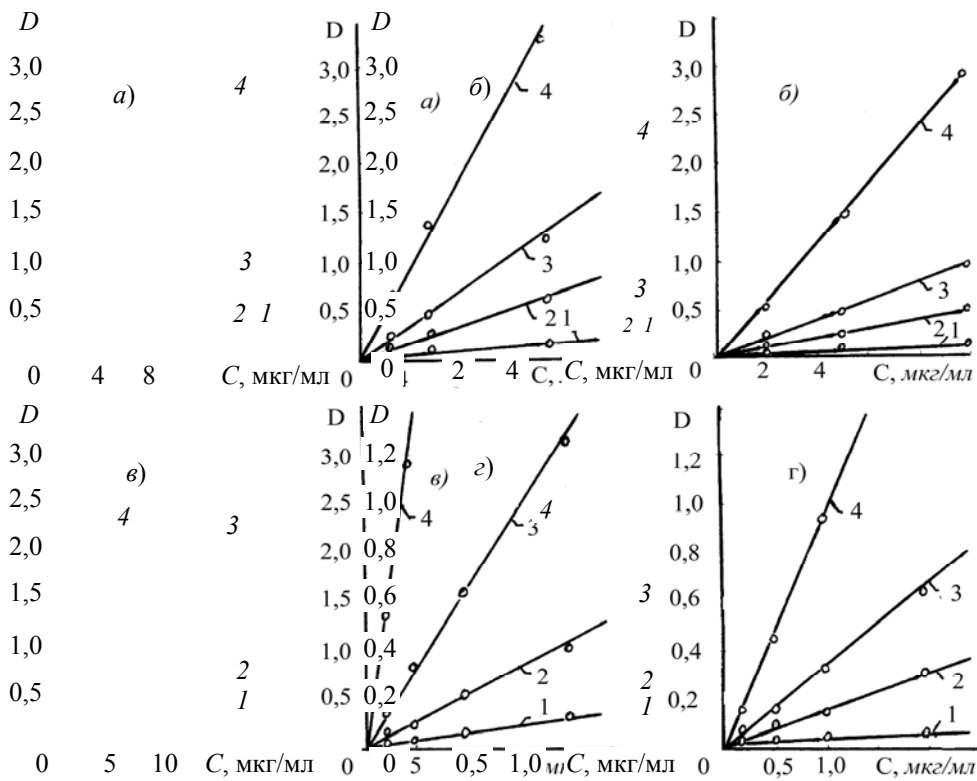


Рис. 68. Зависимость оптической плотности атомов меди, серебра, цинка и кадмия от времени интегрирования аналитического сигнала:

a – растворы, содержащие Cu; *б* – Ag; *в* – Zn; *г* – Cd;

1 – регистрация штатным прибором;

2 – время интегрирования 10 с; *3* – 20 с; *4* – 50 с

Из временной диаграммы видно, что величина *D*, найденная по первому способу, равна величине оптической плотности, определяемой по второму способу (рис. 66, б, в). Кроме того, из рис. 66, а видно, что значение оптической плотности, регистрируемой без применения метода накопления (интегрирования) полезного сигнала, меньше, чем при использовании последнего.

Блок-схема, поясняющая принцип интегрирования сигнала при атомно-абсорбционной пламенной фотометрии и показанная на рис. 67, достаточно проста и ее воспроизведение не представляет труда при помощи аналоговой вычислительной машины любого типа.

На рис. 68 приводятся графики зависимости оптической плотности нескольких элементов от времени интегрирования полезного сигнала.

Применялась схема, представленная на рис. 66, в, с предварительной компенсацией логарифма излучения, прошедшего через пламя до введения в него раствора анализируемого элемента.

Сравнение результатов измерений оптической плотности с помощью стандартного прибора спектрофотометра и предлагаемого метода показало, что при увеличении времени интегрирования до 10, 20 и 50 с тангенс угла наклона графиков увеличивается в 4,25; 8,80 и 24,2 раза для меди; 4,75; 10,5 и 35,2 – для серебра; 4,6; 8,4 и 21,1 – для цинка и 4,0; 7,85; 18,4 раза для кадмия, соответственно.

Увеличение времени интегрирования приводит к некоторому увеличению средней квадратичной ошибки измерений, обусловленной систематической погрешностью, присущей электронной схеме. Однако точность (относительное стандартное отклонение) при интегрировании сигнала остается всегда выше, чем при использовании штатной системы регистрации сигнала. Чувствительность определения названных элементов в чистых растворах при времени интегрирования, равном 50 с, не хуже 10^{-7} %.

9. АППАРАТУРА ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Современный спектрофотометр – это, по существу, целая аналитическая установка, состоящая из отдельных блоков и приборов: монохроматора с конденсорной оптической системой и регистрирующим устройством; потенциометра; электротермического атомизатора (ЭТА); блока питания ЭТА; цифроречитывающего устройства и т.д. Кратко остановимся на аппаратуре, предназначенной непосредственно для атомно-абсорбционного анализа.

Источники света. В качестве источников света в современных приборах применяют почти исключительно лампы с полыми катодами (ЛПК) или же лампы с СВЧ-возбуждением (СВЧ-лампы). Вспомогательным источником служит газоразрядная лампа, наполненная дейтерием. Схема устройства ЛПК показана на рис. 69.

Баллон лампы 1 сделан из молибденового стекла и снабжен (при работе в УФ-области спектра) кварцевым окном 2, пропускающим ультрафиолетовое излучение. Внутри баллона помещен катод 3, имеющий форму полого цилиндра, с отверстием диаметром 2...3 мм, изготовленный из металла (элемента), для определения которого предназначена лампа (или из сплава, содержащего этот элемент), и анод 4. Баллон заполнен аргоном или, чаще, неоном при давлении около 10^2 Па.

К электродам лампы через впаянные в баллон проводники подводят постоянное напряжение порядка 200...300 В от стабилизированного выпрямителя. При этом в лампе возникает тлеющий разряд, локализующийся внутри катода. Силу тока разряда регулируют в нужных пределах (порядка 5...30 мА, в зависимости от материала катода и конструктивных особенностей лампы).

При определении ряда элементов, а именно мышьяка, висмута, сурьмы, селена, теллура и свинца, хорошие результаты получаются при использовании ламп с СВЧ-возбуждением. Баллон такой лампы представляет собой сосуд из плавленого кварца, куда вводят определяемый элемент в виде легколетучей соли. Баллон помещают в высокочас-

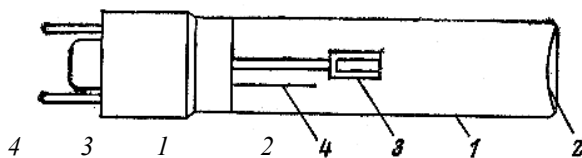


Рис. 69. Схема устройства лампы с полым катодом (ЛПК)

тотное электромагнитное поле, энергия подводится к трубке с помощью волноводов. Для питания ламп с СВЧ-возбуждением применяют генераторы, работающие на частотах порядка 2500 МГц и мощностью около 200 Вт.

Дейтериевый корректор фона представляет собою кварцевую газоразрядную трубку, наполненную дейтерием, свечение которого возбуждают с помощью дугового разряда небольшой мощности. Спектр разряда сплошной.

Горелки и распылители. Конструкции выпускаемых различными фирмами горелок и распылителей, как правило, очень схожи. Рассмотрим в качестве примера конструкцию распылительной системы фирмы Perkin-Elmer, схематически изображенную на рис. 70.

Базовой деталью устройства служит массивная, выполненная из нержавеющей стали конденсационно-смесительная камера 1, внутренняя поверхность которой покрыта коррозионно-стойкой пластмассой. На задней крышке камеры 2, крепящейся с помощью накидной шайбы

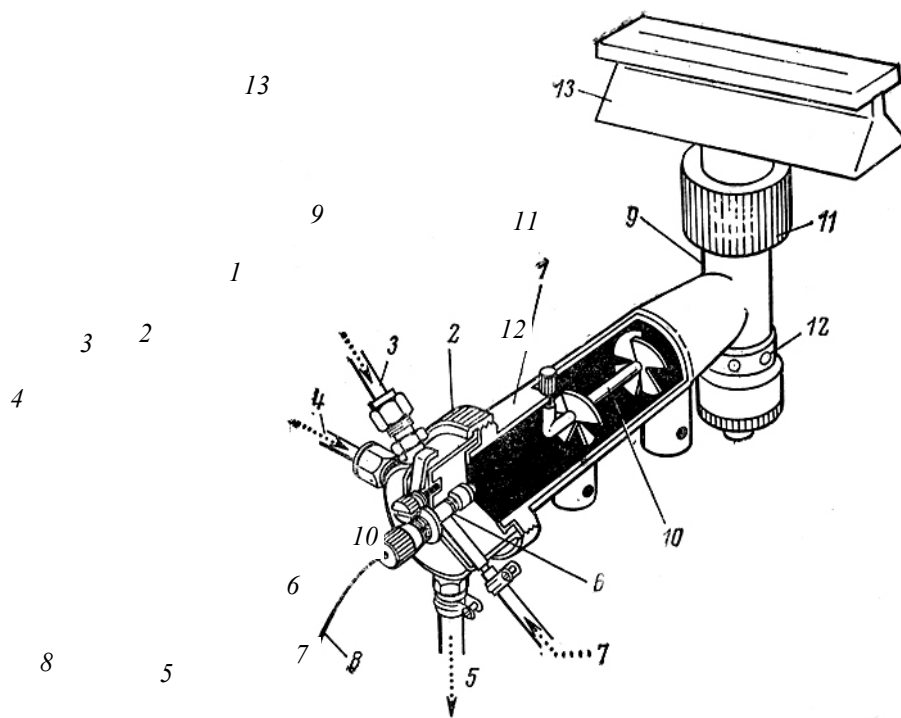


Рис. 70. Распылительная система (конденсационно-смесительная камера, распылитель и горелка) с винтовой нарезкой, имеются штуцеры для ввода горючего газа 3 и окислителя 4 и для слива конденсата 5. Распылитель 6 смонтирован в центральном отверстии задней крышки 2. Воздух подается в распылитель через штуцер 7, а раствор засасывается через пластмассовый гибкий капилляр 8.

Внутри камеры помещена крыльчатка 10, назначение которой – формирование потока газа, поступающего в горелку 13. Последняя крепится на патрубке 9 с помощью замкового затвора и шайбы 11 с уплотнительной прокладкой. На нижнем конце патрубка находится предохранительный клапан 12. Такая конструкция позволяет быстро сменять горелки, предназначенные для различных газовых смесей.

Наиболее употребительны горелки со щелями $50 \times 0,45$ мм и $100 \times 0,45$ мм для пламени ацетилен-воздух и $50 \times 0,55$ мм для пламени динитроксид-ацетилен; последние изготовляют из титана.

Электротермические атомизаторы (ЭТА). Рассмотрим устройство атомизатора на примере модели HGA-76 или HGA-2100, выпускаемой фирмой Perkin-Elmer и широко применяемой на практике. Оно схематически изображено на рис. 71. Основа конструкции – массивные металлические, охлаждаемые проточной водой держатели 1 и 2. Нагревательный элемент – тонкая графитовая трубка 5 (печь) устанавливается в запрессованные в держатели графитовые цилиндры 3 и 4; в их корпусах имеются каналы для поступления охлаждающего газа (аргон или азот). Во внутреннюю полость печи газ поступает с торцов через отверстия в блоке, а выходит через центральное отверстие, служащее одновременно для введения анализируемой пробы (раствора), как это показано на рисунке стрелками. Соосно с нагреваемым элементом в блок вмонтированы патрубки 6 и 7, снабженные кварцевыми окнами для пропускания света.

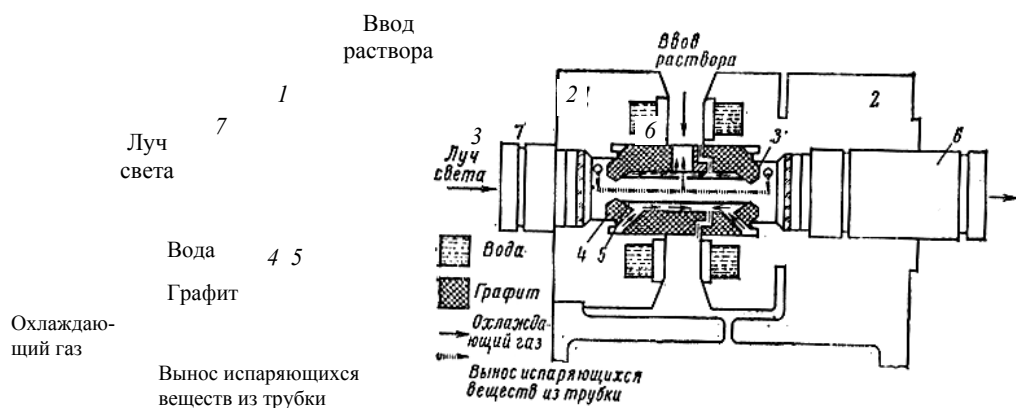


Рис. 71. Электротермический атомизатор фирмы Perkin-Elmer, модель HGA-76 (2100)

В модели НГА-76 на атомизатор подается напряжение 10 В при силе тока до 350 А. Сила тока регулируется в зависимости от заданной программы работы ЭТА.

В комплект ЭТА входят некоторые дополнительные детали и приспособления, например, микропипетки для введения в печь раствора, система автоматического ввода раствора (САВ) и автомат перемещения анализируемых проб и эталонов.

Угольная нить, нагреваемая электрическим током. Хорошие аналитические характеристики можно получить с применением угольного стержня в качестве атомизатора. Блок-схема такой установки представлена на рис. 72.

Принцип работы установки: свет от лампы ЛСП-1 с полым катодом 2, питаемой источником постоянного тока 1, фокусируется линзой 3 над атомизатором 5. Линза 10 фокусирует излучение полого катода на щель 11 монохроматора 12, с выхода которого свет попадает на фотоумножитель ФЭУ-18А, где световой сигнал преобразуется в электрический сигнал, который подается на электронный усилитель 13 и затем на регистрирующий прибор 14. Источником питания фотоумножителя служит блок питания 15.

Атомизатором является угольный стержень 5 с углублением для пробы. Диаметр стержня – 6 мм. В средней части стержень имеет вырез, уменьшающий его сечение, что позволяет локализовать температуру и достичь 2000...2200 °С без дополнительного увеличения подводимой мощности. Напряжение на стержне поддерживается порядка 3...6 В, ток – 80...150 А.

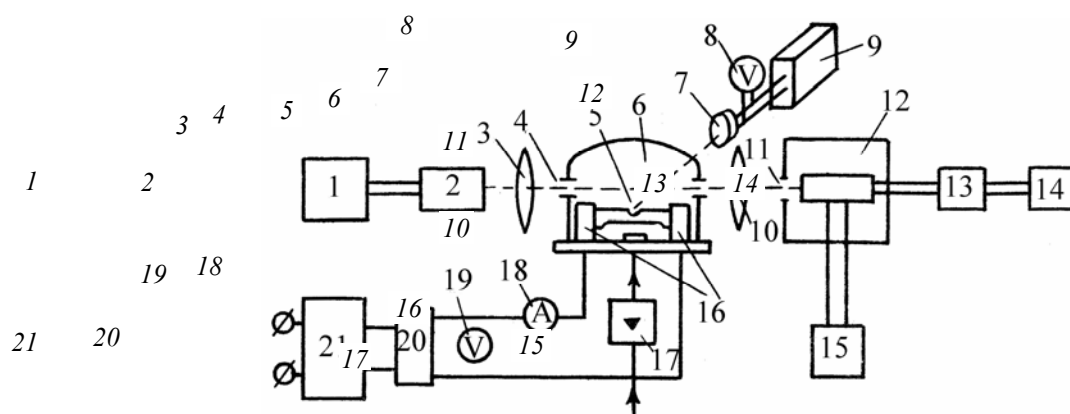


Рис. 72. Принципиальная схема установки с угольным стержнем в качестве атомизатора

Угольный стержень крепится в двух полых электродах 16, охлаждаемых проточной водой, и помещается в камере 6 с кварцевыми окнами 4, которая продувается аргоном, создающим инертную среду. Расход аргона регулируется ротаметром РС-3А 17. Температура стержня измеряется фотосопротивлением 7 типа ФСК-1 и милливольтметром 8, проградуированным в градусах Цельсия, которые питаются от выпрямителя 9.

Для изменения тока, проходящего через стержень, применяются ЛАТР 21 и трансформатор тока 20. Мощность, подводимая к стержню, контролируется вольтметром 19 и амперметром 18.

Анализируемая проба в виде растворов вводится с помощью микропипетки в углубление угольного стержня. Средний объем пробы составляет 0,003...0,005 мл.

Анализ производится в следующей последовательности:

- 1) испарение растворителя;
- 2) атомизация пробы;
- 3) отжиг угля.

После отжига выдерживается некоторое время для остывания угля, после чего установка готова к новому циклу работы.

Оптическая плотность рассчитывается по формуле:

$$D = \lg \frac{I_0}{I},$$

где I_0 – интенсивность света до поглощения атомным паром; I – интенсивность света после поглощения.

Для количественного определения анализируемого элемента вначале по эталонным растворам строится градуировочный график зависимости оптической плотности D от концентрации определяемого элемента. Затем по полученным значениям оптической плотности анализируемой пробы по графику находится содержание определяемого элемента.

Установка с угольным стержнем в качестве атомизатора имеет хорошие эксплуатационные показатели. Время анализа одной пробы не превышает 1,5...2 мин. Предел обнаружения, рассчитанный по критерию 2σ , составляет 3 мкг/мл. Относительное стандартное отклонение – 0,050.

Монохроматоры и конденсорные системы. Выбор характеристик монохроматоров, применяемых в атомно-абсорбционных спектрофотометрах, определяется спецификой метода и принципами измерения полезного сигнала. Поэтому в качестве универсального прибора желательно иметь монохроматор с разрешающей силой, достаточной для разделения близлежащих линий источника излучения. Этим требованиям удовлетворяют приборы средней дисперсии. Приборы с большей дисперсией и имеющие малогабаритные размеры комплектуются дифракционными отражательными решетками с числом штрихов более 2500 штр./мм.

В современных монохроматорах широко используют оптические схемы Черни–Турнера и Эберта (рис. 73). Эти схемы выгодно отличаются относительно малыми габаритами благодаря удачному расположению диспергирующего элемента и зеркальных объективов.

Как правило, в современных спектрофотометрах оптические детали монохроматора и конденсорной (осветительной) системы монтируются на одном плато и, по существу, составляют единую оптическую систему. В качестве иллюстрации рассмотрим схему (рис. 74), используемую фирмой Perkin-Elmer с некоторыми вариациями до настоящего времени.

Луч света от лампы 1 с помощью плоского зеркала 2 и зеркального объектива 3 направляется на модулятор 4 (секторное зеркало), который попеременно пропускает световой поток на зеркальный объектив 5 или же направляет его на зеркальный объектив 6, фокусирующий изображение источника в центре пламени горелки 7. Далее свет через светоделитель 8 и светофильтр 10 направляется на объектив 9. На этот же объектив с помощью плоских зеркал 11 и 12 попадает и луч сравнения. Зеркальный объектив 9 направляет оба пучка параллельно на плоское зеркало 13 и затем через антивильетирующую линзу 14 на входную щель монохроматора 15. Монохроматор построен по схеме Черни–Турнера.

Входная (15) и выходная (16) щели прибора установлены в фокусах зеркальных объективов 17 и 18. Диспергирующий элемент – сменная дифракционная решетка 19. За выходной щелью установлен ФЭУ (20). Вывод линии на щель – ручной, но имеется механизм для развертки спектра, часто необходимой при работе по методу пламенной эмиссионной спектроскопии.

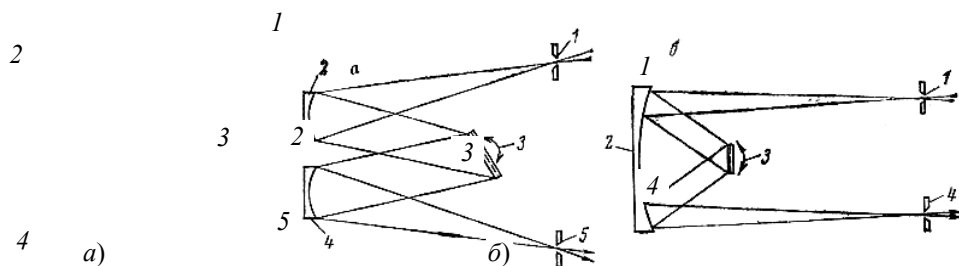


Рис. 73. Оптические схемы монохроматоров:

- a* – Черни–Турнера: 1 – входная щель; 2 – зеркальный объектив коллиматора;
- 3 – отражательная решетка; 4 – зеркальный выходной объектив;
- 5 – выходная щель;
- б* – Эберта: 1 – 3 – то же; 4 – выходная щель

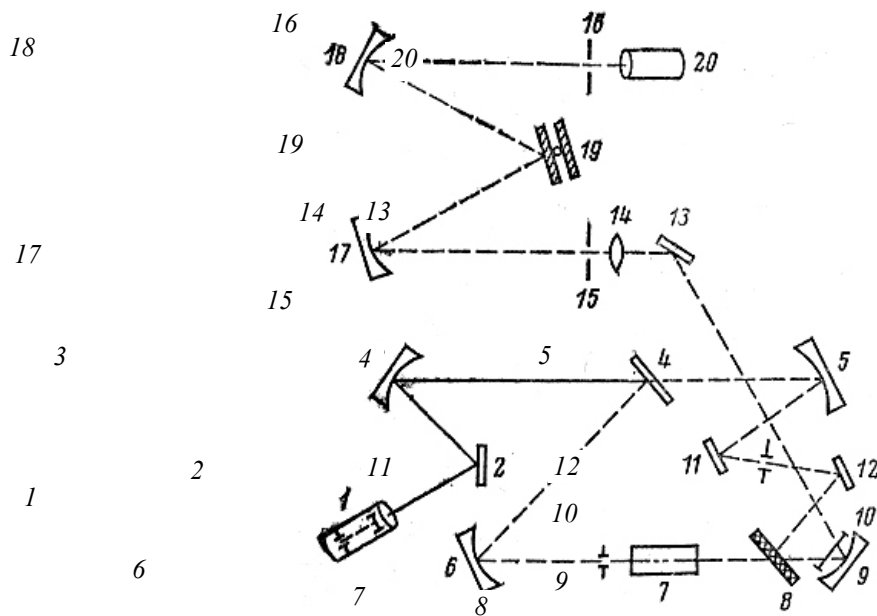


Рис. 74. Оптическая схема спектрофотометров фирмы Perkin-Elmer

Усилительно-регистрирующие системы выполняют три основные функции:

- 1) превращение оптического сигнала в электрический;
- 2) усиление электрического сигнала до величины, которую способны воспринять стандартные измерительные приборы;
- 3) измерение и регистрация сигнала.

Фотоприемниками обычно служат фотоэлектронные умножители (ФЭУ), устройство и принцип действия которых поясняет рис. 75.

В стеклянном баллоне 1 помещен фотокатод 2, диафрагма 3, диноды 4–4 и анод 5, к которым с помощью делителя напряжения $R_1 - R_{12}$ подводится напряжение порядка нескольких десятков вольт на каждый каскад. Электроны, выбитые светом с катода, ускоряются полем и попадают на первый динод. Диноды эмитируют вторичные электроны, поток которых увеличивается от каскада к каскаду. Коэффициент усиления η для ФЭУ зависит от числа каскадов и приложенного напряжения и может достигать значений до 10^6 . Ток между последним динодом и анодом подают на входное сопротивление усилителя $R_{вх}$ порядка десятков мегаом.

Таким образом, ФЭУ одновременно выполняет функции фотоприемника и усилителя. Для питания ФЭУ используют маломощные стабилизированные выпрямители, поддерживающие напряжение в пределах примерно 0,1 %.

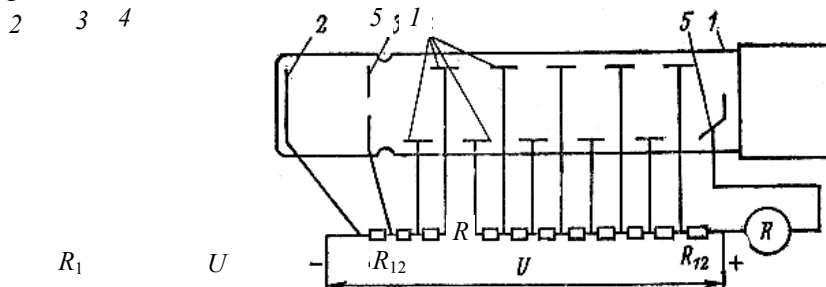


Рис. 75. Схема устройства фотоэлектронного умножителя (ФЭУ)

Выходные приборы. При работе с ЭТА обычно используют регистрирующие потенциометры со временем полного пробега кареткой шкалы не более 0,1 с, так как в противном случае прибор не успеет зарегистрировать максимум пика аналитического сигнала. При использовании самописца получают наиболее полную информацию о процессах, протекающих в атомизаторе при испарении пробы. Используются также устройства, с помощью которых возможно фиксировать интегральную величину сигнала или пиковое его значение с выдачей результатов на цифropечатающее устройство, цифровые вольтметры, ЭВМ и др.

Аналогичные устройства используются и при пламенном варианте атомно-абсорбционной и эмиссионной спектрофотометрии.

9.1. НЕКОТОРЫЕ МОДЕЛИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОФОТОМЕТРОВ

Одним из наиболее совершенных спектрофотометров отечественного производства, хорошо зарекомендовавшим себя в эксплуатации является прибор «Сатурн», особенности устройства и принципов конструкции которого дает функциональная схема, приведенная на рис. 76. Распылительная система прибора и горелка, помещаемые в отдельном блоке I, мало чем отличаются от описанных ранее. Система рассчитана на питание горючими газами (ацетиленом или пропаном) и динитроксидом из баллонов, а воздухом – от компрессора 3. На схеме условно показаны горелка 1, распылитель 2, ротаметры 5 и 8, регулирующие вентили 6 и 7 и стабилизатор давления газов 4. Для предотвращения аварийных ситуаций служит огнепреградитель 10 и пневмотумблер 9.

Оптическая и усилительно-регистрающая система прибора расположены в одном блоке II. Прибор может работать как по двух-, так и по однолучевой схемам и по схеме с компенсацией неселективного поглощения. Осветительная система устроена следующим образом: свет

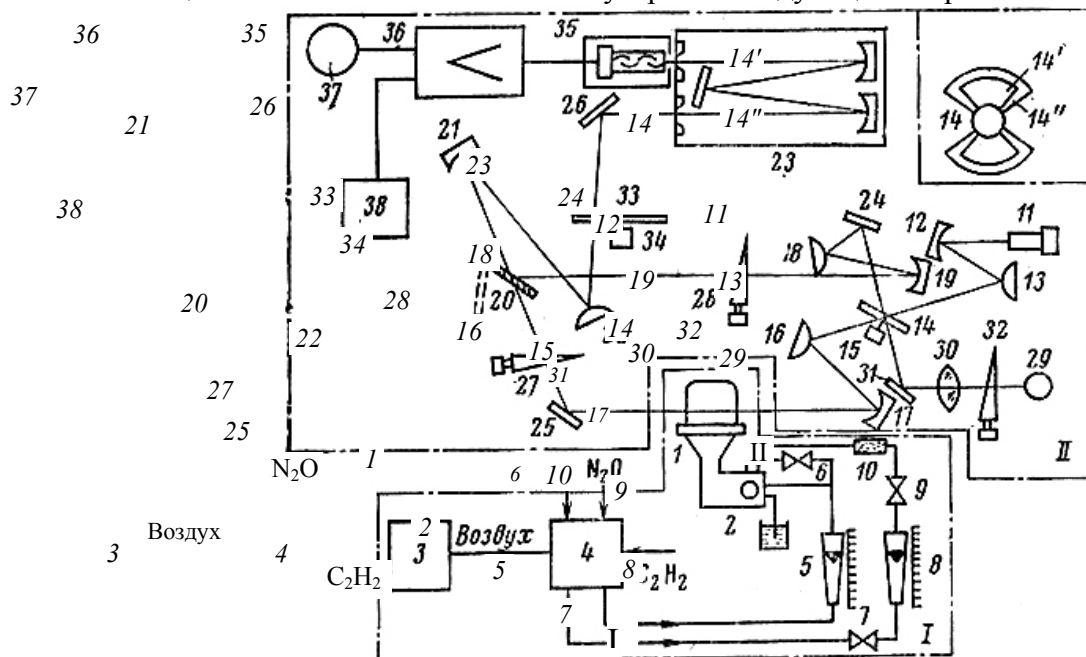


Рис. 76. Функциональная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра «Сатурн»

от ЛПК 11 с помощью двухзеркального объектива 12 – 13 направляется на зеркальный секторный модулятор 14 (изображен отдельно в правом верхнем углу), вращаемый двигателем 15. Основной луч, пройдя между лопастями модулятора, посредством двухзеркального объектива 16 – 17 фокусируется в центре пламени и далее плоским зеркалом 25 направляется на светоделитель 20. На этот же элемент с помощью идентичной системы, состоящей из плоского зеркала 24 и двухзеркального объектива 18 – 19, направляется луч сравнения. Далее оба луча посредством двухзеркального объектива 21 – 22 и плоского зеркала 26 попадают на входную щель монохроматора 23. Кинетически связанные между собой жалюзные заслонки 27 – 28 служат для выравнивания интенсивности обоих лучей. При работе по однолучевой схеме светоделитель 20 выводится в положение, указанное пунктиром. В этом случае может быть использована система коррекции, для чего свет от дейтериевой лампы 29 с помощью линзы 30 и плоского

зеркала 31 выводится на оптическую ось системы вместо луча сравнения. Жалюзная заслонка 32 в этом случае позволяет уравнивать интенсивность обоих лучей.

При работе в эмиссионном варианте модуляция светового потока производится обтюратором 33, вращаемым двигателем 34. Приемником излучения служит ФЭУ (35), сигнал с которого поступает на усилитель 36. Выходными приборами служат стрелочный гальванометр 37 и самопишущий потенциометр 38.

В спектрофотометре «Сатурн» используют монохроматор Черни–Турнера с решеткой 1200 штр./мм и фокусными расстояниями объективов 400 мм, снабженный набором щелей фиксированной ширины (от 0,05 до 2 мм). В комплект прибора входит и ЭТА.

Кроме описанного прибора, хорошо зарекомендовали себя однолучевые (С-302) и двухлучевые (С-112) спектрофотометры. Схема прибора С-112 приведена на рис. 77. В конструкции прибора использован блочный принцип. Монохроматор и осветительная система собраны в одном блоке. Отдельно выполнен газораспределительный блок и блок, в котором смонтировано усилительно-регистрирующее устройство и встроен стрелочный выходной прибор. Кроме того, можно подключать к блоку регистрации цифровой миллиамперметр или потенциометр типа КСП-4, помещаемые отдельно. Отдельно расположены также блоки питания ЛПК и ФЭУ.

Конструкция прибора позволяет работать как по методу атомно-абсорбционного анализа, так и пламенной эмиссионной спектроскопии.

Возможно использовать и метод атомной флуоресценции. Прибор рассчитан на использование пламен смесей ацетилена и пропана с воздухом, а также пламени динитроксид–ацетилен.

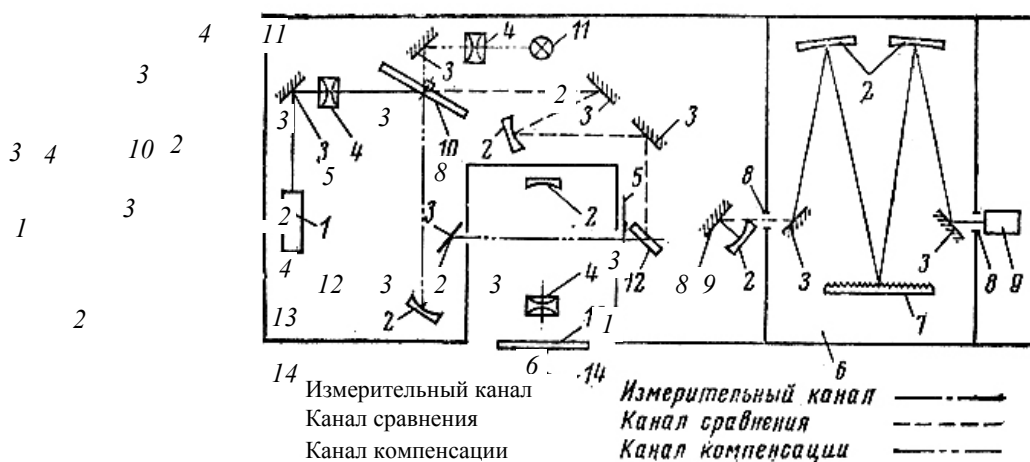


Рис. 77. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра С-112

Осветительная система построена по стандартной принципиальной схеме. Свет от ЛПК 1 с помощью плоского зеркала 3 и конденсорной линзы 4 направляется на секторный зеркальный модулятор 10, разделяющий его на основной луч и луч сравнения. В основном (измерительном) канале плоское зеркало 3 горелки и зеркальный объектив 2 направляют луч по продольной оси симметрии, фокусирует изображение источника в центре пламени (на рисунке не показано). Далее свет проходит через светоделитель 12 и посредством плоского зеркала 3 и зеркального объектива 2 направляется на входную щель монохроматора 8. В канале сравнения свет направляется на светоделитель 12 системой, состоящей из двух плоских зеркал 3 и зеркального объектива 2, как это показано на схеме. Далее оба луча идут по одному каналу.

В спектрофотометре использован монохроматор, построенный по схеме Эберта–Фасти. Он имеет решетку 1200 штр./мм; фокусное расстояние его объективов 300 мм. Щели монохроматора с плавной регулировкой до 0,4 мм. При ширине щелей 0,1 мм достигается разрешение не хуже 0,5 нм. ФЭУ 9 помещен за выходной щелью монохроматора 8. Система коррекции неселективного поглощения состоит из дейтериевой лампы 11, конденсорной линзы 4 и плоского зеркала 3. Кроме того, для работы по методу атомной флуоресценции прибор снабжен специальным осветителем: источником первичного излу-

чения 14, модулятором 13 и линзой 4. Модулятор 5 используют при работе в эмиссионном варианте для модуляции излучения пламени. В комплект прибора входят также ЭТА и атомизатор типа капсула-пламя.

В последнее время на рынке появились приборы отечественного производства ОАО «Союзцветматоматика» – «Спектр-5-3» с атомизацией в пламени для атомной абсорбции и эмиссии.

Зарубежные фирмы наладили производство относительно недорогих приборов, оснащенных полностью автоматизированным управлением и поэтому предельно простых и вместе с тем весьма надежных в эксплуатации. Типичным примером является прибор Perkin-Elmer-373, отдельные системы которого были ранее описаны. Прибор обеспечивает не менее высокие метрологические показатели, чем более сложные и дорогие приборы прежних выпусков.

В значительно меньших количествах выпускаются универсальные спектрофотометры, в которых использованы новейшие конструкторские разработки. Примером может служить прибор Perkin-Elmer-5000. Этот прибор может без вмешательства оператора провести определение шести элементов в 50 растворах. При этом автоматика прибора обеспечивает необходимую для этого смену ламп, установку щелей, вывод аналитических линий, смену пламен и т.д. Оператору необходимо только установить в диск системы автоматического ввода (САВ) стаканчики с пробами и образцами сравнения и ввести в память ЭВМ нужную программу, вставив соответствующую магнитную карточку. Все остальное, вплоть до выдачи на ленте цифропечатника готовых результатов, выполняется автоматически. Программа полностью контролируется микроЭВМ.

К наиболее компактным из всех существующих атомно-абсорбционных спектрометров можно отнести спектрометры SOLAAR S и SOLAAR M – двухлучевые автоматические спектрометры, не требующие замены атомизаторов при переходе от пламенного режима к электротермическому и обратно.

Оптическая схема Эшелле – с полной термокомпенсацией. Тип коррекции фона – Quadline, Зеемана и комбинированный.

Следует отметить, что по прогнозам специалистов абсорбционные методы в ближайшие годы на равных будут продолжать конкурировать с эмиссионными и с масс-спектрометрией.

10. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

Метрологическими характеристиками в атомной спектроскопии являются:

чувствительность – наименьшее количество определяемого элемента, которое возможно обнаружить;

качество определения анализируемого элемента – воспроизводимость, точность и правильность получаемых результатов.

В общем случае под качеством понимают количество полезной информации о содержании атомов определяемого элемента в анализируемом объекте. Рассмотрим эту характеристику с позиции современной математической статистики.

Из определения качества видно, что оно зависит от величины и характера ошибок, которые будут допущены при проведении измерений. Все виды ошибок делят на три группы:

1. *Систематические*, величина которых одинакова при всех измерениях, проводящихся одним и тем же способом с помощью одних и тех же измерительных приборов. Систематические ошибки приводят к смещению среднего значения измеряемой величины от истинного ее значения всегда в одну сторону, так как систематические ошибки связаны с действием постоянных факторов.

2. *Промахи*, т.е. грубые ошибки, которые связаны с неправильным отсчетом результата, резким изменением условий опытов, недостаточным вниманием экспериментатора и т.д. В отличие от систематических ошибок, присутствующих постоянно в целой серии опытов, промахи встречаются редко. Иногда можно выявить промах, повторив измерение в нескольких отличительных опытах. Промахи должны быть исключены, и основной способ их устранения – особая тщательность и внимание во время работы.

3. *Случайные*, которые связаны с рядом причин, действие которых неодинаково в каждом опыте и не может быть учтено. Эти ошибки различны даже для измерений, выполненных одинаковым образом. Случайные ошибки характеризуют воспроизводимость определений атомов анализируемых элементов.

Поскольку ошибки первых двух типов возможно учесть, то следует более подробно остановиться на закономерностях последнего, третьего типа ошибок – закономерностях случайных ошибок. Их теория основана на теории вероятности и математической статистики.

Считается, что распределение случайных ошибок в атомной спектроскопии подчиняется нормальному распределению Гаусса. Описывающая это распределение формула может быть получена из следующих предположений.

1. Ошибки измерений могут принимать непрерывный ряд значений.
2. При большом числе наблюдений ошибки одинаковой величины, но разного знака встречаются одинаково часто.
3. Частота появления ошибок уменьшается с увеличением величины ошибки, т.е. большие ошибки наблюдаются реже, чем малые.

Эта формула записывается в следующем виде:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(x_i - x_{\text{ист}})^2}{2\sigma^2}}, \quad (10.1)$$

где x_i и $x_{\text{ист}} \approx x_{\text{ср}}$ – текущее и истинное (среднее) значение измеряемой величины; e – основание натуральных логарифмов; σ – дисперсия измерений, о которой подробнее будет сказано ниже.

Графически нормальный закон распределения или закон Гаусса представлен на рис. 78, из которого видно, что:

- 1) вероятность получения результата $x_i = x_{\text{ист}}$ – максимальна;
- 2) кривая нормального распределения симметрична, поэтому результаты измерений, отклоняющиеся на одну и ту же величину $\pm \Delta x = x_i - x_{\text{ист}}$ – равновероятны;
- 3) очень большие отклонения результатов от значения $x_{\text{ист}}$ маловероятны.

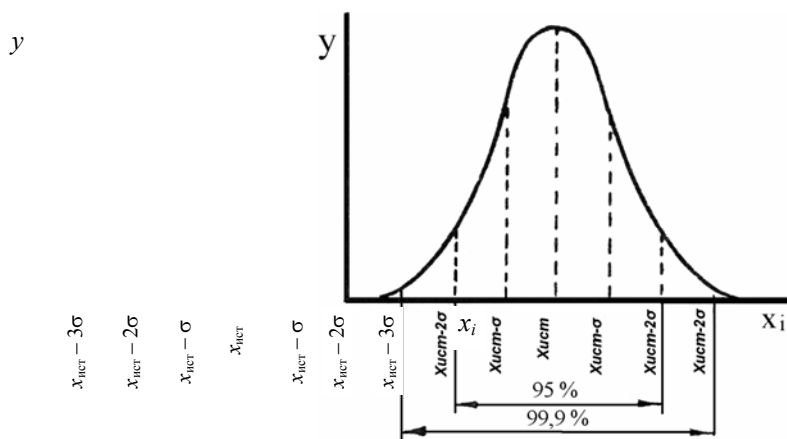


Рис. 78. Кривая функции нормального распределения ошибок

Величина случайной ошибки измерения может быть оценена несколькими способами. Наиболее распространена оценка с помощью стандартной или средней квадратичной ошибки (стандартное отклонение)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{ист}})^2}{n-1}}, \quad (10.2)$$

где n – число проведенных измерений.

Она справедлива при $n < 30$. При больших n и $n \rightarrow \infty$ значение этой ошибки стремится к постоянной величине:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S = \text{const} = \sigma, \quad (10.3)$$

квадрат которой носит название дисперсии. Последняя является мерой отклонения случайной величины от средней.

Значение S может быть выражено в тех же единицах, что и результат наблюдений. В этом случае ошибку называют абсолютной. Обозначим ее через $S_{\text{абс}} = \Delta S$. Величина (10.3), выраженная в процентах, носит название коэффициента вариации $W = \sigma / x_{\text{ср}} \cdot 100 \%$ (вместо нее рекомендовано относительное стандартное отклонение $S_r = S / x_{\text{ср}}$), а $\varepsilon = \Delta x / x_{\text{ср}} \cdot 100 \%$ – относительной ошибки определения. Рассеяние величин ошибок вполне закономерно и неразрывно связано с вероятностью их появления (рис. 78). Величина y в равенстве (10.1) – есть функция плотности вероятности $p(x)$. Поэтому, задаваясь определенной вероятностью – доверительной вероятностью α появления ошибки, можно рассчитать величину ожидаемой ошибки. Пусть α означает вероятность того, что результат измерений отличается от истинного значения на величину не больше, чем $S_{\text{абс}} = \Delta x$. Это принято записывать в виде

$$p(-\Delta x < x_i - x_{\text{ср}} < +\Delta x) = \alpha \text{ или } p(x_{\text{ср}} - \Delta x < x_i < x_{\text{ср}} + \Delta x) = \alpha. \quad (10.4)$$

Интервал значений от $x_{\text{ср}} - \Delta x$ до $x_{\text{ср}} + \Delta x$ носит название доверительного интервала. Таким образом, для нахождения случайной ошибки нужно определить два числа: доверительный интервал и доверительную вероятность. Установлено, что средней квадратичной ошибке, равной $\pm\sigma$, соответствует доверительная вероятность, т.е. вероятность появления этой ошибки 0,68; ошибке $\pm 2\sigma$ соответствует 0,95, а ошибке $\pm 3\sigma$, соответственно, 0,007. Отсюда видно, что если отклонение $\pm\sigma$ появляется в 68 случаях из 100, то ошибка больше $\pm 3\sigma$ – лишь в трех случаях из 1000. Можно поэтому в качестве меры промаха брать ошибку $\geq 3\sigma$. Этот критерий носит название критерия трех сигм. Значения измеряемой величины, которые отклоняются на величину, равную или большую 3σ , отбрасываются.

При малом числе измерений средняя квадратичная ошибка (стандартное отклонение) определяется по формуле (10.2), т.е. практически всегда используют значение S вместо σ . Поэтому такому доверительному интервалу будет соответствовать меньшая доверительная вероятность. Для того, чтобы учесть этот факт можно записать абсолютную ошибку в виде

$$\Delta x = \frac{t_{\alpha_n} S}{\sqrt{n}}.$$

Откуда

$$t_{\alpha_n} = \frac{\Delta x \sqrt{n}}{S}.$$

Эта величина носит название коэффициента Стьюдента, или t -критерия, и ее значения, в зависимости от числа измерений и рассчитанные по теории вероятности, сведены в специальные таблицы (см. табл. 10). С учетом коэффициента Стьюдента равенство (10.4) перепишется в виде

$$p\left(x_{\text{ср}} - t_{\alpha_n} \frac{S}{\sqrt{n}} < x_i < x_{\text{ср}} + t_{\alpha_n} \frac{S}{\sqrt{n}}\right) = \alpha. \quad (10.5)$$

Последнее равенство необходимо использовать для расчета доверительного интервала при числе параллельных измерений, меньших 30. В этом случае относительная ошибка измерений будет рассчитываться по формуле

$$\varepsilon = \frac{t_{\alpha_n} S}{x_{\text{ср}} \sqrt{n}} 100 \%. \quad (10.6)$$

Теперь необходимо установить понятие чувствительности атомного спектрального определения элементов. В этом смысле признаком присутствия элемента в пробе принято считать обнаружение в спектре пробы аналитической линии определяемого элемента. Математически указанный признак можно выразить уравнением

$$I_{\text{ср}} = I_{(\text{л} + \text{ф})} - I_{\text{ф.ср}} > 0,$$

где $I_{(\text{л} + \text{ф})}$ и $I_{\text{ф.ср}}$ – средние интенсивности излучения смеси аналитической линии и фона и излучения фона соответственно.

10. Коэффициенты Стьюдента

Число параллельных измерений	Доверительная вероятность		
	0,7	0,95	0,98
2	2,0	12,7	31,8
3	1,3	4,3	7,0
4	1,3	3,2	4,5
5	1,2	2,8	3,7
6	1,2	2,6	3,4
7	1,1	2,4	3,1
8	1,1	2,4	3,0
9	1,1	2,3	2,9
10	1,1	2,3	2,8

Однако с учетом Гауссовского распределения ошибок последнее равенство может быть справедливо для доверительной вероятности 0,68 в виде

$$\sigma_I \leq |I_{\text{л.ср}} - I_{\text{л}i}|; \quad 0,95 - 2\sigma_I \leq |I_{\text{л.ср}} - I_{\text{л}i}| \quad \text{и} \quad 0,097 - 3\sigma_I \leq |I_{\text{л.ср}} - I_{\text{л}i}|,$$

где σ_I – средняя квадратичная ошибка измерения интенсивности излучения атомов; $I_{\text{л}i}$ – i -я интенсивность излучения атомов.

Соответственно этому определение концентрации анализируемого элемента при условии $C \leq 2\sigma_C$ (σ_C – средняя квадратичная ошибка измерения содержания определяемых атомов) составляет 2,5 % случаев, а при $C \leq \sigma_C$ – 16 % случаев. Согласно последнему условию, т.е. при содержании элемента в пробе, близком к средней квадратичной ошибке, его можно не обнаружить, хотя атомы определяемого элемента фактически там имеются.

Поэтому на практике используют критерий 2σ . Это означает, что предел обнаружения элемента в пробе можно определить как

$$[C] = 2\sigma_i \frac{C}{I_{\text{ср}}}. \quad (10.7)$$

В равенстве (10.7) отношение $\frac{C}{I_{\text{ср}}}$ является тангенсом угла наклона градуировочного графика в координатах: интенсивность излучения – концентрация определяемого элемента. Оно показывает ту минимальную концентрацию, которую можно определить без учета ошибок эксперимента. Под чувствительностью атомного спектрального анализа принято понимать предел обнаружения элементов, рассчитанный по формуле (10.7). При этом имеется в виду такая минимальная концентрация элементов в пробе, при которой измерение соотношения между уровнями сигнала и шума может быть выполнено еще с

достаточной точностью. Нужно различать абсолютную чувствительность, когда минимальная определяемая концентрация элемента выражена в весовых единицах, и относительную или концентрационную, когда это содержание элемента выражено в процентах.

Таким образом, с метрологических позиций результаты атомных спектрографических измерений должны быть охарактеризованы:

- 1) пределом обнаружения, рассматриваемым по формуле (10.7);
- 2) относительной ошибкой, рассчитанной по (10.6);
- 3) доверительным интервалом, с заданной доверительной вероятностью, рассчитанным по (10.5);
- 4) стандартным отклонением, необходимым для расчета предыдущих параметров и рассчитанным по (10.2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При подготовке настоящей книги автор руководствовался следующими мотивами: во-первых – сделать небольшое по объему, но имеющее достаточно полное описание необходимого оборудования и применяемых спектральных методов анализа, пособие, необходимое для работников аналитических лабораторий промышленных предприятий и научно-исследовательских учреждений; во-вторых – устранить пробел, образовавшийся в комплектовании технических библиотек предприятий и учебных заведений из-за физического износа ранее изданной литературы и резкого сокращения ее издания в последние годы. При этом было учтено наличие оборудования в большинстве действующих аналитических лабораторий.

Следует также отметить, что предлагаемый в книге материал использовался в течение ряда лет при подготовке лаборантов-спектрокопистов для названных выше организаций.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность и признательность за сделанные ценные замечания и рекомендации по оформлению рукописи рецензентам: заслуженному дея-

телю науки и техники, д-ру хим. наук, профессору, заведующему кафедрой аналитической химии и экологии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина *В.И. Вигдоровичу*, д-ру хим. наук, профессору кафедры физико-химических методов анализа Уральского государственного технического университета – УПИ *А.А. Пупышеву*; канд. физ.-мат. наук, заместителю начальника отдела Отделения физических наук РАН *В.Б. Белянину*.

Автор также заверяет, что все критические замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.

В.И. Барсуков

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ЛИТЕРАТУРА ПО ОБЩИМ ВОПРОСАМ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

1. **Беляев Ю.И., Иванцов Л.М., Карякин А.В.** Атомный спектральный анализ // Журнал аналитической химии. 1967. Т. XXII, Вып. 11. С. 1702 – 1710.
2. **Брицке М.Э., Буянов Н.В., Недлер В.В.** Развитие спектрального анализа в СССР // Заводская лаборатория. 1967. Т. 33, № 10. С. 1225 – 1231.
3. **Гусарский В.В., Фридман Г.И.** Эмиссионная спектроскопия аэрозолей в металлургии. М.: Металлургия, 1974. 284 с.
4. **Дробышев А.И.** Основы атомного спектрального анализа. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2000. 314 с.
5. **Зайдель А.Н.** Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 380 с.
6. **Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И.** Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972. 302 с.
7. **Зайдель А.Н., Калитиевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П.** Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.: Физматгиз, 1960. 298 с.
8. **Королев Н.В., Рюхин В.В., Горбунов С.А.** Эмиссионный спектральный микроанализ. Л.: Машиностроение, 1971. 196 с.
9. **Кустанович И.М.** Спектральный анализ. М.: Высшая школа, 1972. 391 с.
10. **Лебедева В.В.** Экспериментальная оптика. М.: Изд-во МГУ, 1994. 310 с.
11. **Малышев В.И.** Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 270 с.
12. **Мандельштам С.Л.** Введение в спектральный анализ. М.: Гостехиздат, 1947. 260 с.
13. **Пупышев А.А., Данилова Д.А.** Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гриму. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 202 с.
14. **Пупышев А.А.** Практический курс атомно-абсорбционного анализа. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 442 с.
15. **Русанов А.К.** Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.
16. **Степанов Б.И.** Спектроскопия в Беларуси // Журнал прикладной спектроскопии. 1967. Т. VII, Вып. 4. С. 486 – 491.
17. **Зильберштейн Х.И.** Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе. Л.: Наука, 1987. 223 с.

ЛИТЕРАТУРА К ОТДЕЛЬНЫМ РАЗДЕЛАМ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Спектральные приборы

1. **Нагибина И.М., Прокофьев В.К.** Спектральные приборы и техника спектроскопии. М.–Л.: Машгиз, 1963. 361 с.

2. **Пейсахсон И.В.** Оптика спектральных приборов. Л.: Машиностроение, 1975. 294 с.
3. **Тарасов К.И.** Спектральные приборы. Л.: Машиностроение, 1977. 368 с.
4. **Файн Э.Е., Вятченков Н.В.** Дифракционный спектрограф ДФС-13 с решеткой 400 штр/мм // Журнал прикладной спектроскопии. 1971. Т. XV, Вып. 1. С. 148 – 153.

Качественный, полуколичественный и количественный спектральные анализы

1. **Айдаров Т.К., Рязяпов А.З.** Спектральные методы определения вредных веществ в воздухе и биологических материалах. Казань: Казан. ун-т, 1973. 54 с.
2. **Боровик-Романова Т.Ф., Фарафонов М.М., Грибовская И.Ф.** Спектральное определение микроэлементов в растениях и почвах. М.: Наука, 1973. 210 с.
3. **Иванов Д.Н.** Спектральный анализ почв. М.: Колос, 1974. 368 с.
4. **Кульская О.А., Козак С.А.** Спектральное и спектрохимическое определение редких, малых и порообразующих элементов. Киев: Наукова думка, 1972. 274 с.
5. **Орлов А.Г.** Спектральный анализ полупроводников. Л.: Наука, 1971. 173 с.
6. **Таганов К.И.** Спектральный анализ металлов и сплавов с предварительным отбором пробы. М.: Металлургия, 1968. 204 с.

Пламеннофотометрические методы

1. **Брицке М.Э.** Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени. М.: Металлургия, 1969. 224 с.
2. **Львов Б.В.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 322 с.
3. **Полуэктов Н.С.** Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 308 с.

Метрологические характеристики спектральных методов

1. **Зайдель А.Н.** Ошибки измерений физических величин. М.: Наука, 1974. 121 с.
2. **Кассандрова О.Н., Лебедев В.В.** Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970. 104 с.
3. **Петров А.А., Пушкарева Е.А.** Корреляционный спектральный анализ веществ. Кн. 2. СПб.: Химия, 1993. 284 с.
4. **Пустыльник Е.И.** Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1971. 134 с.
5. **Румшинский Л.З.** Математическая обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1971. 152 с.
6. **Шаевич А.Б.** Методы оценки точности спектрального анализа. М.: Металлургиздат, 1964. 72 с.

Таблицы и атласы спектральных линий

1. **Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я.** Таблицы спектральных линий. М.: Физматгиз, 1962.
2. **Калинин С.К., Наймарк Л.З., Марзуванов В.Л., Исмазулова К.И.** Атлас спектральных линий для стеклянного спектрографа. М.: Госгеолтехиздат, 1966.
3. **Русанов А.К., Ильясова Н.В.** Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М.: Госгеолтехиздат, 1958.
4. **Стриганов А.Р., Светницкий Н.С.** Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат, 1966.

Литература, используемая при подготовке настоящего издания

1. **Алексеев А.Ф., Коламбет Е.А., Стародуб Г.И.** Применение прецизионных аналоговых микросхем. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Радио и связь, 1985. 256 с.

2. **Алесковский В.Б., Яцимирский К.Б.** Физико-химические методы анализа. Л.: Химия, 1971. 424 с.
3. **Арнаутов Н.В., Киреев А.Д.** Квантометрический анализ металлов и сплавов. Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1986. 124 с.
4. **Барсуков В.И.** Инструментальные способы повышения чувствительности пламенно-фотометрических методов анализа // Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. 1997. Т. 3, № 4. С. 467 – 473.
5. **Барсуков В.И.** Интегрирование аналитического сигнала как способ повышения чувствительности и точности атомно-абсорбционной пламенной фотометрии // Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. 1998. Т. 4, № 4. С. 564 – 569.
6. **Барсуков В.И.** Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности. М.: «Изд-во Машиностроение-1», 2004. 172 с.
7. **Брицке М.Э.** Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 223 с.
8. **Букреев Ю.Ф., Федулов А.К.** Прикладная атомная спектроскопия. Тамбов: ТИХМ, 1976. 72 с.
9. **Валитов Р.А., Сретинский В.Н.** Радиотехнические измерения. М.: Советское радио, 1970. 173 с.
10. **Зырин Н.Г., Обухов А.И.** Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов. М.: Изд-во МГУ, 1977. 334 с.
11. **Кустанович И.М.** Спектральный анализ. М.: Высшая школа, 1972. 391 с.
12. **Кюрегян С.К.** Эмиссионный спектральный анализ нефтепродуктов. М.: Химия, 1969. 296 с.
13. **Ломоносова Л.С., Фалькова Ю.Б.** Спектральный анализ. М.: Металлургия, 1958. 420 с.
14. **Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В.** Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л.: Недра, 1969. 294 с.
15. **Орешенкова Е.Г.** Спектральный анализ. М.: Высшая школа, 1982. 375 с.
16. **Пугачев Б.С.** Статистические методы в технической кибернетике. М.: Советское радио, 1971. 93 с.
17. **Свентицкий Н.С.** Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М.: Физматлит, 1961. 334 с.
18. **Тарасевич Н.И., Семененко К.А., Хлыстова А.Д.** Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М.: Изд-во МГУ, 1972. 275 с.
19. **Тарасевич Н.И.** Руководство к практикуму по спектральному анализу. М.: Изд-во МГУ, 1977. 136 с.
20. **Тарасов К.И.** Спектральные приборы. Л.: Машиностроение, 1977. 368 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Во избежание тяжелых неприятных последствий, которые могут иметь место вследствие неумелого или небрежного обращения с электрическими установками, баллонами, наполненными газами, и т.д., работающим в лаборатории спектрального анализа следует ознакомиться с элементарными требованиями техники безопасности и мерами предупреждения несчастных случаев.

Приборы и электрические устройства высокого напряжения. Большую опасность представляют генераторы дуги переменного тока и генераторы высоковольтной конденсированной искры. В искровом генераторе к электродам подается энергия большой мощности, а на выходе высокое напряжение достигает 15 кВ и выше.

Соприкосновение с находящейся под током высоковольтной частью схемы генератора может привести к тяжелым увечьям и даже смертельному исходу.

Пол около дуговых и искровых генераторов и спектрографов должен быть покрыт диэлектрическими резиновыми ковриками. Все генераторы и спектрографы (стилоскопы) следует надежно заземлить.

Переключение электрической схемы внутри генератора можно осуществлять только при отключении прибора от сети. Менять электроды можно лишь при выключенном кнопочном выключателе. Во время горения электрической дуги регулировать положение электродов разрешается только одной рукой.

Если при включении дугового или искрового генератора в сеть сигнальная лампа прибора не загорается, то необходимо генератор отключить от сети и заявить об этом руководителю. Работать с генератором дуги и искры без исправной сигнальной лампочки воспрещается.

Меры безопасности работы. При работе дугового или искрового генератора образуются вредные для здоровья газы – озон или окислы азота, а при горении угольной дуги – окись углерода и др. Кроме того, при испарении образцов в источниках возбуждения спектра происходит распыление вещества электродов и образование аэрозолей, оказывающих вредное воздействие на оператора.

К веществам, образующим особо опасные аэрозоли (дымы), относятся ртуть, бериллий, мышьяк, ванадий, свинец, селен, теллур и их соединения и др. Возбуждение спектров этих веществ должно проводиться в специальных защитных камерах. При подготовке проб вредных веществ (измельчение) следует пользоваться респираторами и предохранительными очками.

Лаборатория спектрального анализа должна иметь общую хорошую приточно-вытяжную вентиляцию. Над каждым источником света должен быть вытяжной короб с подсосом для удаления вредных газов и паров.

Периодически или два раза в год следует очищать токонесущие и изолирующие детали генератора (дуги или искры) спиртом или бензином от загрязнений и пыли.

Свет горячей дуги и искры очень вреден для глаз, поэтому работающим с этими источниками возбуждения спектра следует надевать защитные очки. Для этой цели пригодны обычные прозрачные очки, так как они задерживают УФ-излучение, но лучше пользоваться синими или дымчатыми очками.

Во время очистки и заточки металлических электродов соблюдать установленные правила и пользоваться защитными очками.

Во время работы на приборе для спектрального анализа (стилоскоп, спектрограф и др.) в помещении одновременно должно находиться не менее двух человек, включая в это число работающего, причем желательно, чтобы один из них был сотрудником лаборатории спектрального анализа.

Горючие газы. Горючие и поддерживающие горение сжатые и сжиженные газы (ацетилен, водород, кислород, бутан и др.) получают и хранят в баллонах. Работа с газами, находящимися в баллонах, требует большой осторожности, внимания и строгого соблюдения установленных правил обращения с ними. При нарушении этих правил и инструкций может произойти взрыв баллона с тяжелыми для работающего последствиями. Неопытным работникам, приступающим к работе с горючими газами, находящимися в баллонах под большим давлением, необходимо тщательно ознакомиться с правилами о порядке работы с данным газом.

Для внешнего отличия, а также для предохранения поверхности газовых баллонов от коррозии баллоны снаружи окрашены масляной краской в следующие отличительные цвета: азот – черный, аммиак – желтый, аргон (технический) – черный, аргон (чистый) – серый, ацетилен – белый, бутилен – красный, кислород – голубой, закись азота – серый, углекислый газ – черный.

В лабораторию можно принимать только исправные баллоны с горючим газом. Необходима исправность вентиля и резьбы бокового штуцера.

В лаборатории баллон с газом устанавливается в специальной стойке или прикрепляется к рабочему столу или к стене железным хомутом.

Баллон устанавливается возможно дальше от источников тепла (электропечей, батарей отопления и т.д.). Баллон с газом должен находиться на расстоянии не менее 1 – 1,5 м от газовых горелок и других источников тепла с открытым пламенем.

Утечку горючего газа в вентиле баллона и редукторе можно обнаружить только смачиванием мыльной водой (по образованию пузырей в мыльной пленке), но нельзя применять для этого открытое

пламя. Если вентиль неисправен, то пользоваться баллоном не разрешается. Неисправный баллон подлежит возврату на завод-наполнитель.

При работе с ацетиленом необходимо помнить, что особенно опасным химическим свойством его является способность образовывать при контакте с некоторыми цветными металлами (медь, серебро, золото) или сплавами (бронза, латунь и др.) взрывчатые соединения – ацетилениды. Ацетилен, получаемый в баллонах, обычно содержит примесь серы, водорода, арсина, фосфина. Присутствие их, особенно фосфина, более 0,1 % усиливает опасность работы с ацетиленом.

При работе с ацетиленовыми баллонами должны выполняться следующие правила.

1. Для измерения давления ацетилена следует применять только ацетиленовые манометры (белая окраска корпуса и надпись на циферблате «Ацетилен»). На шкале манометра должна быть красная черта, соответствующая предельному давлению.

2. При эксплуатации ацетиленовых баллонов повороты вентиля надо производить плавно, без резких рывков. В нерабочем состоянии вентиль должен быть закрыт предохранительным колпаком. Вентиль ацетиленового баллона открывается специальным торцовым ключом; пользоваться гаечным ключом не разрешается.

3. При хранении следует предохранять ацетиленовый баллон от нагрева отопительными приборами и солнечными лучами. Температура хранения не должна быть выше 15...20 °С.

4. Если замечено на ощупь, что баллон с ацетиленом имеет температуру более высокую, чем температура помещения, то его срочно необходимо вынести из помещения при участии специалиста по установке баллонов.

5. В отправляемом для наполнения ацетиленом баллоне должно оставаться остаточное давление около 1,5 атм.

2. ТАБЛИЦЫ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ (ПО ЭЛЕМЕНТАМ)*

λ	B		1)	λ	B		1)
	A	S(E)			A	S(E)	
89Ac				79Au			
4183,1	500	20	–	2802,1	–	200	–
4180,0	1000	50	–	2676,0	250R	100	U2
4088,4	2000	3000	–	2428,0	400R	100	U1
2626,4	20	5000	–	5B			
47Ag				3451,4		100	Y2
5465,5	1000R	500R	U4	2497,7	500	400	U1
5209,1	1500R	1000R	U3	2496,8	300	300	U2
3382,9	1000R	700R	U2	56Ba			
3280,7	2000R	1000R	U1	5777,6	500R	100R	U2
2437,8	60	500	V2	5535,5	1000R	200	U1
2246,4	25	300	V3	5519,0	200	60	U3
13Al				55424,6	100R	30	U4
6243,4	–	800	V3	4934,1	400	400	V2
6231,8	–	35	–	4554,0	1000R	200	V1
3961,5	3000	2000	U1	4130,7	50R	60	V3
3944,0	2000	1000	U2	3891,8	18	25	V4
3092,7	1000	1000	U3	3071,6	100R	50	U5
3082,2	800R	800R	U4	2335,3	60R	100	–
2816,2	10	100	V2	2304,2	60R	80	–
2669,2	3	100	V1	4Be			
2631,6	–	60	–	3321,3	1000R	30	U2

	95Am			3321,1	100	15	U3
2969,3	–	100	–	3321,0	50	–	U4
2832,3	–	5000	–	3131,1	200	150	V2
	18Ar			3130,4	200	200	V1
8115,3	–	(5000)	U2	2650,7	25	–	U5
7503,9	–	(700)	U4	2348,6	2000R	50	U1
7067,2	–	(400)	V3		83Bi		
6965,4	–	(400)	V3	4722,6	1000	100	–
	33As			3067,7	3000	2000	1
2898,7	25R	40	–	2989,0	250	100	–
2860,4	50R	50	–	2938,3	300	300	–
2780,2	75R	75	U5	2898,0	500	500	2
2456,5	100R	8	U4	2809,6	200	100	–
2370,8	50R	3	–	2780,5	200	100	–
2369,7	40R	20	–	2276,6	100	40	–
2349,8	250R	18	U3	2061,7	300	100	–
2288,1	250R	5	U3		97Bk		
	85At						
2244,0	–	–	–	3711,2	–	1000	–
2162,2	–	–	–	3681,2	–	3000	–

* Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. 3-е изд. М.: Наука, 1969.

Продолжение табл.

λ	<i>B</i>		1)	λ	<i>B</i>		1)
	<i>A</i>	<i>S</i> (<i>E</i>)			<i>A</i>	<i>S</i> (<i>E</i>)	
	35Br				98Cf		
4816,7	–	(300)	V3	3893,1	–	700	–
4785,5	–	(400)	V2	3789,1	–	1000	–
4704,9	–	(250)	V1	3785,6	–	700	–
	6C				17Cl		
4267,3	–	500	V2	4819,5	–	(200)	V4
4267,0	–	350	V3	4810,1	–	(200)	V3
2837,6	–	40	V5	4794,5	–	(250)	V2
2836,7	–	200	V4		96Cm		
2478,6	400	(400)	U2	4207,7	1000	–	–
2296,9	–	200	–	3019,6	500	–	–
	20Ca				27Co		
4454,8	800	5	U2	4121,3	1000R	25	–
4435,	150	25	U3	4118,	1000	–	–

0				8	<i>R</i>		
4425, 4	100	20	<i>U4</i>	3995, 3	1000 <i>R</i>	20	–
4226, 7	500 <i>R</i>	50	<i>U1</i>	3529, 8	1000 <i>R</i>	30	<i>U3</i>
3968, 5	500 <i>R</i>	500 <i>R</i>	<i>V2</i>	3502, 3	2000 <i>R</i>	20	–
3933, 7	600 <i>R</i>	600 <i>R</i>	<i>V1</i>	3465, 8	2000 <i>R</i>	25	<i>U2</i>
3179, 3	100	400	<i>V3</i>	3453, 5	3000 <i>R</i>	200	<i>U1</i>
3158, 9	100	300	<i>V4</i>	3412, 3	1000 <i>R</i>	100	–
	48Cd			3405, 1	2000 <i>R</i>	150	–
6438, 5	2000	1000	–	2519, 8	40	200	–
4799, 9	300	300	–	2388, 9	10	35	–
3610, 5	1000	500	–	2378, 6	25	50	–
3466, 2	1000	500	–	2363, 8	25	50	–
3403, 6	800	500	–	2307, 9	25	50	–
3261, 1	300	300	–	2286, 2	40	300	<i>V1</i>
2748, 6	5	200	–		24Cr		
2572, 9	3	150	–	5208, 4	500 <i>R</i>	100	<i>U4</i>
2312, 8	1	200	–	5206, 0	500 <i>R</i>	200	<i>U5</i>
2288, 0	1500 <i>R</i>	300 <i>R</i>	<i>U1</i>	5204, 5	400 <i>R</i>	100	<i>U6</i>
2265, 0	25	300	<i>V2</i>	4289, 7	3000 <i>R</i>	800 <i>R</i>	<i>U3</i>
2144, 4	50	200 <i>R</i>	<i>V1</i>	4274, 8	4000 <i>R</i>	800 <i>R</i>	<i>U2</i>
	58Ce			4254, 3	5000 <i>R</i>	1000 <i>R</i>	1
4186, 6	80	25	–	3605, 3	500 <i>R</i>	400 <i>R</i>	–
4165, 6	40	6	–	3593, 5	500 <i>R</i>	400 <i>R</i>	–
4137, 6	25	12	–	3578, 7	500 <i>R</i>	400 <i>R</i>	–
4133, 8	35	8	–	2860, 9	60	100	<i>V5</i>
4040, 8	70	5	–	2855, 7	60	200	<i>V4</i>

4012, 4	60	20	–	2849, 8	80	150R	V3
3801, 5	25	3	–	2843, 2	125	400R	V2
3560, 8	300	2	–	2835, 6	100	400R	V1

Продолжение табл.

λ	<i>B</i>		1)	λ	<i>B</i>		1)
	<i>A</i>	<i>S(E)</i>			<i>A</i>	<i>S(E)</i>	
55Cs				4271, 8	1000	700	–
				4063, 6	400	300	–
8943, 5	2000 R	–	U2	4045, 8	400	300	–
8521, 1	5000R	–	U1	3748, 3	500	200	U4
4593, 2	1000R	50R	U4	3745, 9	150	100	U5
4555, 3	2000R	100	U3	3745, 6	500	500	U3
29Cu				3737, 1	1000R	600	U2
				3734, 9	1000R	600	–
5218, 2	700	–	U3	3719, 9	1000R	700	U1
5153, 2	600	–	U4	3581, 2	1000R	600R	–
5105, 5	500	–	U5	3020, 6	1000R	600R	–
3274, 0	3000R	1500R	U2	2755, 7	300	100	–
3247, 5	5000R	2000R	U1	2749, 3	30	30	–
2247, 0	30	500	V3	2599, 4	1000	1000	–
2192, 3	25	500	V2	2483, 3	500	50	–
2136, 0	25	500	V1	2413, 3	60	100	V5
66Dy				2410, 5	50	70	V4
				2404, 9	50	100	V3
4211, 8	200	–	–	2395, 6	50	100	V2
4168, 0	50	–	–	2382, 1	40	100R	V1
4078,	150R	100	–	31Ga			

0							
4046, 0	150	12	–	4172, 1	2000R	1000R	U1
4000, 5	400	300	–	4033, 0	1000R	500R	U2
	68Er			2943, 6	10	20R	U3
3906, 3	25	12	–	2874, 2	10	15R	U4
3692, 6	20	12	–	64Gd			
3499, 1	18	15	–	3768, 4	20	20	–
	99Es			3646, 2	200	150	–
3602, 4	–	1000	–	32Ge			
3547, 7	–	300	–	4226, 6	200	50	–
	63Eu			3269, 5	300	300	U3
4205, 1	200	50	–	3039, 1	1000	1000	U2
4129, 7	100	50R	–	2754, 6	30	20	–
	9F			2709, 6	30	20	–
				2651, 6	30	20	–
6902, 5	–	(500)	U3	2651, 2	40	20	–
6856, 0	–	(1000)	U2	2592, 5	20	15	–
5291, 0	200 к CaF		–	1H			
	26Fe			6562, 8	–	(3000)	U2
				4861, 3	–	(500)	U3
4404, 8	1000	700	–	2He			
4383, 5	1000	800	–	5875, 6	–	(1000)	U3
4325, 8	1000	700	–	4685, 8	–	(300)	–
4307, 9	1000R	800R	–	3888, 6	–	(1000)	U2

Продолжение табл.

λ	B		1)	λ	B		1)
	A	$S(E)$			A	$S(E)$	

	72Hf						
4093, 2	25	20	–	53I			
3134, 7	80	125	–	5464, 6	–	(900)	–
3072, 9	80	18	–	5161, 2	–	(300)	–
2940, 8	60	12	–	2062, 4	–	(900)	–
2916, 5	50	15	–	19K			
2904, 4	30	6	–	7699, 0	5000R	200	U2
2898, 3	50	12	–	7664, 9	9000R	400	U1
2820, 2	40	100	–	4047, 2	400	200	U4
2773, 4	25	60	–	4044, 1	800	400	U3
2641, 4	40	125	–	36Kr			
2516, 9	35	100	–	5870, 9	–	(3000)	U2
2513, 0	25	70	–	5570, 3	–	(2000)	U3
	80Hg			57La			
5460, 7	–	(2000)	–	6249, 9	300	–	U1
4358, 3	3000	500	–	5930, 7	100	–	U2
4046, 6	200	300	–	5455, 1	200	1	U3
3663, 3	500	400	U5	4123, 2	500	500	V4
3654, 8	–	(200)	U4	4077, 4	600	400	V3
3650, 1	200	500	U3	3949, 1	1000	800	V2
2536, 5	2000	1000	U2	3Li			
	67Ho			6707, 8	3000R	200	U1
3891, 0	200	40	–	6103, 6	200R	300	U3
3748, 2	60	40	–	4602, 9	800	–	U4
	49In			3232, 7	1000R	500	U2
4511, 3	5000R	4000R	U1	71Lu			

4101, 8	2000R	1000R	U2	4518, 6	300	40	–
3258, 6	500R	300R	U5	3554, 4	50	100	–
3256, 1	1500R	600R	U3	3472, 5	50	150	–
3039, 4	1000R	500R	U4	3397, 0	50	20R	–
77Ir				2911, 4	100	300	–
3513, 6	100	100	U2	2894, 8	60	200	–
3437, 0	20	15	–	12Mg			
3220, 8	100	30	U1	5183, 6	500	300	–
3133, 3	40	2	–	5172, 7	200	100	–
2924, 8	25	15	–	5167, 3	100	50	–
2849, 7	40	20	–	3838, 3	300	200	U2
2824, 4	20	15	–	3832, 3	250	200	U3
2694, 2	150	50	–	3829, 3	100	150	U4
2664, 8	200	50	–	2852, 1	300R	100	U1
2639, 7	100	15	–	2802, 7	150	300	V2
2544, 0	200	100	–	2795, 5	150	300	V1

Продолжение табл.

λ	<i>B</i>		1)	λ	<i>B</i>		1)
	<i>A</i>	<i>S(E)</i>			<i>A</i>	<i>S(E)</i>	
25Mn				60Nd			
4034, 5	250R	20	U3				
4033, 1	400R	20	U2	4303, 6	100	40	–
4030, 8	500R	20	U1	4177, 3	15	25	–
2801, 1	600R	60	–	3951, 2	40	30	–
2798, 3	800R	80	–	10Ne			
2794, 8	1000 R	5	–				
2605, 7	100R	500R	V3	6402, 2	–	(2000)	–

2593, 7	200R	1000R	V2	5852, 5	–	(2000)	–
2576, 1	300R	2000R	V1	5400, 6	–	(2000)	–
42Mo				28Ni			
3903, 0	1000 R	500R	U3				
3864, 1	1000 R	500R	U2	3619, 4	2000R	150	–
3798, 2	1000 R	1000R	U1	3524, 5	1000R	100	–
2909, 1	25	40	V5	3515, 0	1000R	50	–
2891, 0	30	50	V4	3493, 0	1000R	100	U2
2871, 5	100	100	V3	3461, 6	800R	50	–
2848, 2	125	200	V2	3414, 8	1000R	50	U1
2816, 2	200	300	V1	3050, 8	1000R	–	–
7N				3002, 5	1000R	100	–
5679, 6	–	(500)	V2	2287, 1	100	500	V1
5676, 0	–	(100)	V4	2270, 2	100	400	V2
5666, 6	–	(300)	V3	2264, 5	150	400	V3
4110, 0	–	(1000)	U2	2253, 9	100	300	V4
4103, 4	–	(70)	–	93Np			
4099, 9	–	(150)	U3				
4097, 3	–	100	–	4290, 9	–	50	–
11Na				3829, 2	–	10	–
5895, 9	5000 R	500R	U2	8O			
5890, 0	9000 R	1000R	U1				
5688, 2	300	–	–	7775, 4	–	(100)	U4
5682, 6	80	–	–	7774, 2	–	(300)	U3
3303, 0	300R	150R	U4	7771, 9	–	(1000)	U2
3302, 4	600R	300R	U3	76Os			

41Nb				4420, 5	400R	100	–
4137, 1	100	60	U5	4260, 8	200	200	–
4123, 8	200	125	U4	3301, 6	500R	50	–
4109, 7	300	200	U3	3267, 9	400R	30	–
4079, 7	500	200	U2	3262, 3	500R	50	–
4058, 9	1000	400	U1	3058, 7	500R	500	–
3580, 3	100	300	–	2909, 1	500R	400	U1
3225, 5	150	800	–	15P			
3195, 0	30	300	–	2554, 9	–	500	–
3163, 4	15	8	–	2553, 3	80	(600)	U3
3130, 8	100	100	–	2535, 6	–	(700)	U2
3094, 2	100	1000	V1	2534, 0	–	(500)	–

Продолжение табл.

λ	B		1)	λ	B		1)
	A	S(E)			A	S(E)	
91Pa				78Pt			
3957, 8	–	100	–				
3054, 6	–	100	–	3064, 7	2000R	300R	U1
3053, 5	–	100	–	2998, 0	1000R	200R	–
82Pb				2929, 8	800R	200	–
5608, 8	–	(40)	V2	2830, 3	1000R	600R	–
4057, 8	2000R	300R	U1	2734, 0	1000	200	–
3683, 5	300	50	U2	2702, 4	1000	300	–
3639, 6	300	50	–	2659, 4	2000R	500R	U2
2833, 1	500R	80R	–	94Pu			
2802, 0	250R	100	–				
2614, 2	200R	80	–	3989, 7	–	100	–

2203, 5	50	5000R	V1	3907, 2	–	100	–
2170, 0	1000R	1000R		88Ra			
	46Pd			4825, 9	–	(800)	U1
3634, 7	2000R	1000R	U3	4682, 3	–	(800)	V2
3609, 5	1000R	700R	–	3814, 4	–	(2000)	V1
3516, 9	1000R	500R	–	37Rb			
3421, 2	2000R	1000R	U2	7947, 6	5000R	–	U2
3404, 6	2000R	1000R	U1	7800, 2	9000R	–	U1
3242, 7	2000	600R	–	4215, 6	1000R	300	U4
2854, 6	4	500	–	4201, 8	2000R	500	U3
2658, 7	20	300	–	75Re			
2505, 7	3	30	–				
2498, 8	4	150	–	4889, 1	2000	–	U2
2488, 9	10	30	–	3464, 7	7000R	5000	–
	61Pm			3460, 5	1000	–	U1
3999, 0	–	1000	–	3451, 9	4000R	3000	–
3957, 7	–	1000	–	3424, 6	300	–	–
3919, 1	–	1000	–	45Rh			
3910, 3	–	1000	–				
3892, 2	–	1000	–	4374, 8	1000	500	–
	84Po			3692, 4	500	150	–
3861, 9	500	–	–	3658, 0	500	200	–
3003, 2	2500	–	–	3528, 0	1000	150	–
2663, 3	700	–	–	3502, 5	1000	150	–
2558, 0	1500	–	–	3434, 9	1000	200R	U1

2450, 1	1500	–	–	3396, 8	1000	500	–
	59Pr			3323, 1	1000	200	–
4225, 3	50	40	–	86Rn			
4189, 5	100	50	–				
4179, 4	200	40	–	7450, 0	–	(600)	U2
4062, 8	150	50	–	7055, 4	–	(400)	U3

Продолжение табл.

λ	<i>B</i>		1)	λ	<i>B</i>		1)
	<i>A</i>	<i>S(E)</i>			<i>A</i>	<i>S(E)</i>	
44Ru				34Se			
3799, 4	3000R	150	–				
3798, 9	3000R	150	–	4742, 2	–	(500)	U6
3728, 0	9000R	300	–	4739, 0	–	(800)	U5
3596, 2	2000R	200	U3	4730, 8	–	(1000)	U4
3498, 9	6000R	600	U1	2062, 8	–	(800)	U3
3436, 7	3000R	150	U2	2039, 8	–	(1000)	U2
2976, 6	50	200	–	14Si			
2965, 6	75	200	–	3905, 5	20	15	–
2945, 7	100	500	–	2881, 6	500	400	U1
2712, 4	100	300	–	2528, 5	400	500	U2
2692, 1	250	400	–	2524, 1	400	400	–
2678, 8	300	800	–	2516, 1	500	500	U3
	16S			2514, 3	300	200	–
9237, 5	–	(200)	U6	2506, 9	300	200	U4
9228, 1	–	(200)	U5	62Sm			
8212, 9	–	(200)	U4	4434, 3	200	200	V2
4815, 8	–	(800)	–	4424, 4	300	300	V1

5 4696, 2	–	(15)	U9	4 4390, 9	150	150	–
4695, 4	–	(30)	U8	50Sn			
4694, 1	–	(50)	U7	4524, 7	500	50	–
4162, 7	–	(600)	–	3262, 3	400	300	U3
51Sb				3175, 0	500	400R	–
3267, 5	150	150	–	3034, 1	200	150	–
3232, 5	150	250	–	3009, 1	300	200	–
2877, 9	250	150	–	2863, 3	300R	300R	U2
2598, 1	200	100	–	2840, 0	300R	300R	U1
2528, 5	300R	200	–	38Sr			
2311, 5	150R	50	–	4962, 3	40	–	U4
2175, 8	300	40	U2	4872, 5	25	–	U3
2068, 3	300R	3	U1	4832, 1	200	8	U2
21Sc				4607, 3	1000R	50R	U1
4314, 1	50	150	–	4305, 4	40	–	–
4246, 8	80	500	–	4215, 5	300R	400	V2
4023, 7	100	25	U3	4077, 7	400R	500	V1
4020, 4	50	20	U4	3474, 9	80	50	–
3911, 8	150	30	U1	3464, 5	200	200	–
3907, 5	125	25	U2	3380, 7	150	200	–
3642, 8	60	50	V3	73Ta			
3630, 7	50	70	V2	3406, 7	70	18	–
3613, 8	40	70	V1	3318, 8	125	35	–
3572, 5	30	50	–	3311, 2	300	70	U1

Продолжение табл.

λ	B		1)	λ	B		1)
	A	$S(E)$			A	$S(E)$	
2714, 7	200	8	–	4536, 0	40	20	–
2685, 1	15	25	–	4535, 9	40	20	–
2675, 9	150	200	–	4535, 6	80	50	–
2653, 3	200	15	–	4534, 8	100	40	–
2647, 5	200	10	–	4533, 2	150	40	–
2635, 9	50	–	–	4305, 9	300	150	–
	65Tb			3998, 6	150	100	–
				3653, 5	500	200	$U2$
3874, 2	200	200	–	3642, 7	300	125	–
3848, 8	100	200	–	3635, 5	200	100	–
3561, 7	200	200	–	3383, 8	70	300R	–
3509, 2	200	200	–	3372, 8	80	400R	$V3$
	43Tc			3361, 2	100	600R	$V2$
				3349, 0	125	800R	$V1$
4297, 1	500	300	–	3234, 5	100	500R	–
4262, 3	400	200	–		81Tl		
4238, 2	300	150	–	5350, 5	5000R	2000R	$U1$
3636, 1	400	200	–	3775, 7	3000	1000R	$U2$
3237, 0	200	400	–	3519, 2	2000R	1000R	$U3$
3212, 0	80	300	–	3229, 8	2000	800	–
2647, 0	300	600	–	2918, 3	400R	200R	–
2610, 0	400	800	–	2767, 9	400R	300R	–
2543, 2	500	1000	–		69Tu		
	52Te			3761, 9	200	120	–
				3761, 3	250	150	–

2769, 7	–	30	–	3462, 2	250	200	–
2530, 7	–	(30)	–	92U			
2385, 8	120	(60)	U2	4241, 7	40	50	–
2383, 2	100	(60)	U3	4090, 1	25	40	–
2142, 8	120	–	–	3859, 6	20	30	–
90Th				3672, 6	8	15	–
				3670, 1	15	18	–
				3552, 2	8	12	–
4391, 1	50	40	–	23V			
4381, 8	30	30	–	23V			
4019, 1	8	8	–	4408, 5	30R	20R	–
3741, 2	80	80	–	4390, 0	80R	60R	–
3601, 0	8	10	–	4384, 7	125R	125R	–
3538, 8	–	50	–	4379, 2	200R	200R	U1
3290, 6	–	40	–	4111, 8	100R	100R	–
2837, 3	15	10	–	3185, 4	500R	400R	U2
22Ti				3184, 0	500R	400R	–
				3183, 4	200R	100R	–
				3125, 3	80	200R	–
5007, 2	200	40	–	3118, 4	70	200R	V4
4999, 5	200	80	–	3110, 7	70	300R	V3
4991, 1	200	100	–	3102, 3	70	300R	V2
4981, 7	300	125	U1	3093, 1	100R	400R	V1

Продолжение табл.

λ	B		1)	λ	B		1)
	A	$S(E)$			A	$S(E)$	
74W				70Yb			
				3988, 0	1000R	500R	–

4302, 1	60	60	U1	3694, 2	500R	1000R	–
4294, 6	50	50	U2	3289, 4	500R	1000R	–
4074, 4	50	45	–	30Zn			
4008, 8	45	45	U3	6362, 3	1000	500	–
3613, 8	10	30	–	4810, 5	400	300	–
3215, 6	10	9	–	4722, 2	400	300	–
2947, 0	20	18	–	4680, 1	300	200	–
2944, 4	30	20	–	3345, 0	800	300	U2
2589, 2	15	25	–	3302, 6	800	300	U3
2397, 1	18	30	–	3282, 3	500R	300	U4
54Xe				2558, 0	10	300	V3
				2502, 0	20	400	V4
4671, 2	–	(2000)	U2	2138, 6	800R	500	U1
4224, 3	–	(1000)	U3	2061, 9	100	100	V2
4501, 0	–	(500)	U4	2025, 5	200	200	V1
39Y				40Zr			
				4772, 3	100	–	–
4674, 9	80	100	U1	4739, 5	100	–	–
4643, 7	50	100	U2	4710, 1	60	–	–
4374, 9	150	150	–	4687, 8	125	–	U4
4177, 5	50	50	–	3601, 2	400	15	U1
3788, 7	30	30	–	3572, 5	60	80	V4
3774, 3	12	100	–	3547, 7	200	12	U2
3710, 3	80	150	V1	3519, 6	100	10	U3
3633, 1	50	100	–	3496, 2	100	100	V3

3600, 7	100	300	–	3438, 2	250	200	<i>V</i> 2
3242, 3	60	100	–	3392, 0	300	400	<i>V</i> 1

Обозначения: λ – длина волны, Å; *B* – яркость линии; *A* – дуга; *S* – искра; (*E*) – разрядная трубка; *R* – самообращенная линия; *k* – кант полосы; 1): *U*1 – наиболее чувствительная линия нейтральных атомов данного элемента; *U*2 – следующая за ней чувствительная линия и т.д.; *V*1 – наиболее чувствительная линия ионизированных атомов данного элемента; *V*2 – следующая за ней по чувствительности линия и т.д.

Если *U*1 или *V*1 не приводятся, это означает, что наиболее чувствительная линия данного элемента лежит за пределами области 10 000...2000 Å.

Для оценки яркости выбрана пропорциональная шкала, в которой наиболее интенсивная линия данного элемента имеет 1000 условных единиц яркости. Отдельные особенно яркие линии – до 9000 единиц. Эти оценки яркости могут служить только для сравнения линий одного и того же элемента.

3. ТАБЛИЦЫ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА И ОСНОВНЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаружения	
					Двухлучевой	Однолучевой

ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ

Щелочные металлы

Литий	670,78	Ацетилен – воздух	0,04	0,5...5, 0	0,000 6	0,005
	323,26		9,4			
Натрий	589,00	То же	0,015	0,3...3, 0	0,002	0,002
	589,59					
Калий	330,23	То же	2,8	2,0...2 0	0,005	0,05
	330,30					
	769,90	Пропан – воздух	0,12	1,0...1 0	0,005	0,05
	766,49		0,05			
404,72	Водород – воздух	25	1,0...1 0	0,005	0,05	
404,41						

Рубидий	794,76	То же	0,4	4,0...4	0,005	0,1
	780,02		0,05	0		
	421,56		47	2...20		
	420,18		24			
Цезий	852,11	То же	0,5	8...80	0,05	0,1
	455,54		42			

Подгруппа меди

Медь	327,4	Ацетилен – воздух	0,20	2...20	0,00 2	0,01
	0		0,10			
	324,7		7,2			
	5		1,5			
	249,2		0,6			
	2					
	222,5					
	7					
216,5						
1						

Продолжение табл.

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пла- мени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаруже- ния	
					Двухлуче- вой прибор	Однолуче- вой прибор
Серебро	338,29	Ацетилен – воздух	0,11	2...20	0,002	0,01
	328,07		0,06			
Золото	267,60		0,36	2...20	0,02	0,05
	242,80		0,20			

ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

Бериллий, магний и щелочно-земельные металлы

Берил- лий	234,86	Ацетилен – воздух	0,03	0,5...5	0,001	0,01
Магний	285,21	То же	0,007	0,1...2	0,000	0,001
	202,58		0,17		1	
Кальций	422,67	То же (Ацетилен – динитрок- сид)	0,07	1...10	0,001	0,01
Строн- ций	460,73	Ацетилен – воздух (Ацетилен – динитрок-	0,15	2...20	0,01	0,03

Барий	553,55 350,11	сид) То же	0,3 5,0	5...100	0,02	0,08
-------	------------------	---------------	------------	---------	------	------

Подгруппа цинка

Цинк	213,86	Ацетилен – воздух	0,015	0,2...3	0,002	0,02
Кадмий	228,80	То же	0,25	0,5...5	0,001	0,01
Ртуть	253,65	Беспламен- ная атомизация	–			

Продолжение табл.

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пла- мени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаруже- ния	
					Двухлуче- вой прибор	Однолуче- вой прибор

ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

Подгруппа скандия и лантаноиды

Скандий	402,37	Ацетилен – динитрок- сид	0,9	10...10 0	0,1	0,5
	402,04		1,2			
	391,18		0,65			
Иттрий	390,75	То же	0,65	50...20 0	0,3	0,7
	414,29		2,8			
	412,83		2,4			
	410,24		2,0			
Европий	407,74		2,2			
Диспро- зий	459,40	То же	0,6	5...100 10...20 0 0	0,04	0,1
	421,17		0,8			
	419,49		0,9			
	418,68		1,0			
Голь- мий	404,60	То же	1,3	20...20 0	0,1	0,5
	416,30		2,6			
	410,38		1,5			
Эрбий	405,39	То же	2,0	10...20 0	0,1	0,5
	415,11		2,4			
	400,80		0,9			
	389,27		4,5			
Тулий	386,28	То же	2,4	20...20 0		
	410,58		1,0			
	409,42		1,3			
	374,41		1,2			
Иттер-	371,79	Ацетилен –	0,7	20...20 0	0,2	0,6
	398,80		0,2			

бий	346,44 246,45	воздух	0,7 0,9	1...20	0,04	0,1
-----	------------------	--------	------------	--------	------	-----

Продолжение табл.

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаружения	
					Двухлучевой прибор	Однолучевой прибор

Алюминий и элементы подгруппы галлия

Алюминий	396,15	Ацетилен – динитроксид	1,6	10...15	0,03	0,2
	309,27		1,0	0		
	309,28					
Галлий	294,42	Ацетилен – воздух	2,5	20...20	0,1	0,5
	294,36			0		
	287,42					
Индий	451,13	То же	2,7	10...50	0,05	0,3
	410,48		2,6			
	325,61		0,9			
	303,94		0,9			
Таллий	377,57	То же	1,4	5...100	0,03	0,2
	276,79		0,5			

ЭЛЕМЕНТЫ IV, V и VI ГРУПП

Кремний	251,61	Ацетилен – динитроксид	2,0	20...20	0,08	0,3	
				0			
Титан	365,35 364,27	То же	2,0	20...20	0,09	0,4	
			2,2				0
Олово	224,60	Водород – воздух	3,0	20...20	0,02	0,3	
		Ацетилен – воздух					0
Свинец	283,31 216,99	То же	0,5	4...40	0,02	0,07	
			0,2				
Ванадий	318,31 318,40 318,54	Ацетилен – динитроксид	1,7	10...10	0,06	0,2	
				0			
Сурьма	217,58 231,15	Ацетилен – воздух	0,5	10...10	0,61	0,5	
			0,9				0
Висмут	222,82 223,06	То же	0,9	10...10	0,04	0,1	
			0,4				0
							10...10
Хром	357,87 359,35	Ацетилен – воздух	0,1	1...20	0,003	0,03	
			0,2				
Молибден	313,26	Ацетилен – динитроксид	0,5	10...10	0,03	0,12	
				0			

Продолжение табл.

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаружения	
					Двухлучевой прибор	Однолучевой прибор

ЭЛЕМЕНТЫ VII и VIII ГРУПП

Марганец и элементы семейства железа

Марганец	279,48	Ацетилен – воздух	0,05	1...10	0,002	0,01
	279,83		0,07			
	280,11		0,10			
Железо	248,32	То же	0,10	2...20	0,01	0,03
	248,82		0,17			
	252,74		0,46			
	302,06					
	302,11		0,37			
Кобальт	240,72	То же	0,15	4...40	0,01	0,03
	241,16		0,27			
	242,49		0,18			
	243,58		0,44			
	252,14		0,30			
Никель	232,00	То же	0,10	2...20	0,01	0,03
	341,48		0,35			
	352,45		0,33			

Платиновые металлы

Рутений	349,89	Ацетилен – воздух	0,5	5...50	0,3	–
Родий	434,49	То же	0,5	4...40	0,03	0,3
Палладий	244,79	То же	0,2	2...20	0,02	0,2
Платина	265,94	То же	2,5	20...200	0,1	–