
ФИЗИКА И ТЕХНИКА
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

(БИБЛИОТЕКА ИНЖЕНЕРА)

*Серия выпускается
под общим руководством
Комиссии по спектроскопии
АН СССР*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1965

А. Н. ЗАЙДЕЛЬ

ОСНОВЫ
СПЕКТРАЛЬНОГО
АНАЛИЗА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.
МОСКВА 1965

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
Введение	11
§ 1. Предмет изложения	11
§ 2. Краткий исторический очерк	12
§ 3. Сравнение спектрального анализа с другими методами	15

Глава I

ВОЗБУЖДЕНИЕ СПЕКТРОВ

§ 4. Условия возбуждения спектров	18
Возбуждение спектральных линий (19). Возбуждение молекулярных полос и сплошного спектра (25).	
§ 5. Ширина спектральных линий	25
Естественное уширение (25). Доплеровское уширение (26). Штарковское и зеemanовское уширения (26). Реабсорбция (27). Сверхтонкая и изотопическая структуры (28). Инструментальное уширение (28).	
§ 6. Зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации	29
§ 7. Источники света	31
Общие требования к источникам света (31). Стабильность источника (32). Пламя (32). Дуга постоянного тока (34). Стабилизация дуги (36). Температура плазмы дуги (36). Плазмотрон (37). Дуга переменного тока (38). Электроды и атмосфера дуги, влияние давления (39). Искра (41). Управляемая искра (42). Гейслеровский и высокочастотный разряд (43). Разряд в полом катоде (46). Штативы (47).	
§ 8. Физиологическая опасность источников света	48
Воздействие излучения (48). Токсичность (49). Высокочастотное излучение (50). Высокое напряжение (50). Опасности, связанные с применением пламен (50).	

Глава II

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

§ 9. Типы спектральных приборов	52
Основные характеристики спектральных приборов (52). Классификация (53).	
§ 10. Призма	53
Дисперсия (54). Разрешающая способность (55). Кривизна спектральных линий (56). Астигматизм призмы (56). Материал для изготовления призм (57). Типы призм (57).	
§ 11. Дифракционная решетка	58
Наложение спектров разных порядков (59). Дисперсия и разрешающая способность решетки (60). Распределение интенсивности (60). Вогнутая решетка (61). Духи (62). Реплики (63).	
§ 12. Детали спектральных приборов	63
Объективы (63). Щель (63). Гартмановская диафрагма (64).	
§ 13. Характеристики спектральных приборов	65
Наклон фокальной поверхности (65). Увеличение спектрального прибора (65). Дисперсия (66). Разрешающая способность (66). Светосила спектральных приборов (67). Величина светового потока и точность измерений (69). Ширина щели (70).	
§ 14. Освещение щели спектрального прибора	72
Однолинзовый конденсор (73). Трехлинзовый конденсор (74). Растровый конденсор (75). Виньетирование (76).	
§ 15. Призмённые спектральные приборы	77
Спектрограф ИСП 51 (77). Фотоэлектрический стилометр (78). Спектрографы ИСП-22 и ИСП-28 (79). Спектрографы КС-55 и КСА-1 (80). Стилоскопы и стилометры (81). Карманные спектроскопы (82).	

- § 16. Приборы с дифракционными решетками 82
 ДС-1 (82). ДФС-8, ДФС-3, ДФС-13 (83). Приборы с вогнутыми решетками (83).
 ДФС-10 (84). ДФС-31 (85). Геологический спектрограф (87). Приборы со скре-
 щенной дисперсией (87).
- § 17. Интерферометр Фабри—Перо 89
 Принцип действия (90). Угловая дисперсия (90). Постоянная эталона (91).
 Разрешающая способность (91). Контрастность интерферометра (92). Интерферен-
 ционные фильтры (93). Конструкция интерферометра (93). Установка интерферометра
 (94). Измерение относительной интенсивности компонентов (95).
- § 18. Обращение с оптическими деталями спектральных приборов 98

Глава III

РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ

- § 19. Фотографическая пластинка 100
 Почернение (100). Уравнение Шварцшильда. Характеристическая кривая (101).
 Ореолы (102). Чувствительность и контрастность фотоэмульсий (102). Ошибки
 измерения почернений (104). Сорты эмульсий (105).
- § 20. Фотоэлектрические приемники 105
 Типы приемников. Основные свойства (105). Фотоэлементы (107). Газонаполненные
 фотоэлементы. Счетчики фотонов (108). Фотоэлектронные умножители (109). Чувст-
 вительность ФЭУ (110). Шумы (111). Электронно-оптические усилители (112).
- § 21. Измерение длин волн 114
 Спектропроектор (114). Интерполяционные формулы (116). Измерительный микро-
 скоп (117).
- § 22. Измерение интенсивностей 118
 Визуальные измерения (119). Фотографические измерения (120). Микрофотометры
 (120). Измерение почернений (121). Калибровка фотоэмульсий (124). Фотоэлек-
 трические измерения интенсивностей (128). Сканирование спектра (128). Компен-
 сационный метод (130). Метод накопления (131). Измерения при переложении кон-
 туров (132).

Глава IV

ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗОВ

- § 23. Качественный анализ 134
 Задача анализа (134). Последние линии (135). Расшифровка спектра (135). Случайные
 загрязнения (137). Определяемые элементы и получение спектрограмм (138).
- § 24. Чувствительность анализов 141
 Определения (141). Относительная чувствительность (142). Абсолютная чувстви-
 тельность (144). Время регистрации (145).
- § 25. Количественный анализ 146
 Принципы количественного определения (146). Аналитические линии (147).
 Гомологичные линии (148).
- § 26. Полуколичественные методы 150
 Метод появления чувствительных линий (150). Метод спектров сравнения (151).
 Метод однородных дублетов (151).
- § 27. Эталоны 152
 Влияние третьего компонента (152). Приготовление эталонов (153).
- § 28. Построение градуировочных графиков 155
 Выбор эталонов и координат графика (155). Постоянный график (157). Спрямление
 градуировочных графиков (158). Применение внутреннего стандарта (158). Метод
 добавок (159). Метод спектральных энергий (159).
- § 29. Точность анализа 160
 Эталоны (160). Возбуждение спектра (161). Количественная оценка ошибок
 анализа (161). Влияние наклона градуировочного графика (164).

Глава V

АНАЛИЗ РАСТВОРОВ

- § 30. Особенности анализа растворов 166
- § 31. Анализ сухого остатка 167
 Применение искры (167). Угольные электроды для анализа растворов (168). Метод
 вращающегося диска (169).

§ 32. Анализ растворов	169
Фульгураторы (169). Метод вращающегося электрода (169). Метод пористого электрода (170).	
§ 33. Применение пламен для анализа растворов	171
Возбуждение в пламенах (173). Спектры пламен (174). Взаимное влияние элементов (174). Косвенные методы анализа элементов (175). Область применения (175).	

Глава VI

АНАЛИЗ СПЛАВОВ

§ 34. Задачи анализа сплавов	177
§ 35. Подготовка образцов	178
Форма и обработка образцов (178). Электроискровой перенос (180). Обыскривание (181).	
§ 36. Визуальные методы анализа	183
Полуколичественные определения (183). Количественные методы (184).	
§ 37. Фотографические методы анализа	185
Выбор спектрографа (185). Получение спектрограмм (186). Градуировочные графики (187). Точность (187).	
§ 38. Примеры анализа сплавов	187
Анализ феррованадия (187). Анализ расщепляющегося сплава (189). Анализ медных сплавов (190).	
§ 39. Фотоэлектрические методы	191
§ 40. Различные случаи анализа сплавов	193
Анализ по ходу плавки (193). Анализ порошков (193). Локальный анализ (194). Анализ готовых изделий и металлических покрытий (195).	

Глава VII

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРУДНОВОЗБУДИМЫХ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ

§ 41. Газы в металлах и особенности их спектрального определения	197
Газы в металлах (197). Особенности спектрального определения газов в металлах (197). Методы спектрального анализа газов в металлах (198).	
§ 42. Прямые методы определения газов в металлах	198
Определение азота (198). Определение кислорода (199).	
§ 43. Экстракционные методы определения газов в металлах	202
Определение кислорода в стали (202). Определение кислорода в трудновосстанавливаемых металлах (203). Определение азота (204).	
§ 44. Спектрально-изотопный метод определения газов в металлах	205
Основы метода (205). Определение водорода (206). Определение азота и кислорода (208).	
§ 45. Спектральное определение других трудновозбудимых элементов	209
Определение трудновозбудимых элементов в импульсном разряде (209). Применение полого катода (210). Определение неметаллических примесей по вакуумной ультрафиолетовой области спектра (210). Применение скользящей искры (211).	

Глава VIII

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ

§ 46. Задачи и принципы анализа чистых веществ	213
§ 47. Прямые методы	214
Выбор источника света (214). Фракционная дистилляция (214). Выбор спектрального прибора, аналитических линий и метода их регистрации (214).	
§ 48. Методы предварительного обогащения пробы	220
Метод испарения (220). Испарение основы (223). Использование различия в растворимости для обогащения пробы. Приготовление растворов (225). Экстракция (225). Осаждение (227). Хроматография (229). Электролиз и ионная подвижность (231). Другие методы (231).	

Глава IX

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В ГЕОЛОГИИ

§ 49. Особенности спектрального анализа геологических объектов	233
§ 50. Металлометрическая съемка	234
Возбуждение спектров проб (235). Испарение из капала (236). Вдувание пробы (236). Регистрация спектров (237). Подготовка проб и эталонов (238). Фотографирование спектров (239). Методы анализа (239).	
§ 51. Количественный анализ горных пород	241
Фракционная дистилляция (241). Буферные смеси и внутренний стандарт (243). Точность анализа (244). Использование химических реакций (245). Определение индия и таллия (245). Определение фтора и хлора (245).	

Глава X

АНАЛИЗ ГАЗОВ

§ 52. Особенности анализа газовых смесей	246
§ 53. Возбуждение газовых смесей	247
§ 54. Анализ газовых смесей	249
Установка (249). Разрядная трубка (249). Заполнение трубки (250). Стандартные смеси (251). Анализ бинарных смесей (252). Анализ многокомпонентных смесей (253). Чувствительность анализа газов (254). Обогащение (255). Анализ инертных газов (255). Анализ воздуха. Примеси (256). Анализ воздуха. Верхние слои атмосферы (256).	

Глава XI

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

§ 55. Влияние изотопии на оптические спектры	258
Изотопическое смещение в атомных спектрах (258). Изотопическое смещение в молекулярных спектрах (259).	
§ 56. Анализ по атомным спектрам	261
Особенности изотопного анализа по атомным спектрам (261). Возбуждение спектров (262). Связь интенсивностей линий изотопов с их концентрациями (262). Изотопный анализ водорода (264). Анализ гелия (268). Анализ лития (268). Анализ бора (271). Анализ стронция (271). Анализ свинца (273). Анализ урана (276). Анализ ртути и других элементов (277).	
§ 57. Изотопный анализ по молекулярным спектрам	279
Выбор молекул (279). Возбуждение спектров (280). Анализ бора (280). Анализ азота (280). Анализ углерода и кислорода (282).	

Глава XII

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

§ 58. Основы метода	284
Аналитическая установка (285).	
§ 59. Проведение анализов	286
Форма градуировочных графиков (286). Влияние третьих компонентов (287). Выбор параметров установки (289). Поглощающий столб в графитовой печи (290). Другие методы получения поглощающего столба (292). Характеристики абсорбционного метода (292).	
§ 60. Абсорбционный метод анализа изотопного состава	294
Изотопный анализ ртути (294). Анализ изотопного состава лития (294).	

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I. Выдержки из «Правил по устройству и содержанию лабораторий и пунктов спектрального анализа»	297
Приложение II. Анализ с помощью пламени. Чувствительность определений и длины волн аналитических линий и полос	300
Приложение III. Таблица последних линий	301
Приложение IV. О чувствительности спектрального анализа	308
Приложение V. Таблицы Стьюдента $t_{n\alpha}$	313
Приложение VI. Некоторые атомные постоянные, применяемые в спектроскопии	314
Литература	315
Предметный указатель	316

*Посвящается светлой памяти
моего учителя
АЛЕКСАНДРА НИКОЛАЕВИЧА
ФИЛИППОВА*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга предназначена для первоначального знакомства с эмиссионным спектральным анализом, в первую очередь с физическими принципами, на которых он основан. В нее вошел материал лекций по эмиссионному спектральному анализу и технике спектроскопии, которые читались автором в течение ряда лет на физическом и химическом факультетах ЛГУ.

Эти лекции были переработаны и частично дополнены материалом, который должен, на наш взгляд, сделать книгу доступной для лиц, имеющих подготовку в объеме первых курсов высших учебных заведений технического и естественнонаучного профиля, а также физических или химических факультетов университетов.

Такая переработка вызвана тем, что спектральный анализ занимает все более широкое место в различных областях науки и техники и в нем заинтересовано большое число специалистов самого разнообразного профиля.

Хотя в СССР за последние годы вышло большое число книг по отдельным спектрально-аналитическим проблемам, последнее изложение основ спектрального анализа было сделано около 20 лет тому назад С. Л. Мандельштамом [3.4], книга которого в некоторой части уже не соответствует современному состоянию вопроса, да к тому же она стала почти библиографической редкостью. Изданные недавно руководства Л. С. Ломоносовой и О. Б. Фальковой [3.3], а также И. М. Кустановича [3.2] рассчитаны на подготовку техников-спектроскопистов.

Автор надеется, что предлагаемая вниманию читателей книга окажется полезной не только для студентов, изучающих спектральный анализ, но также для инженеров и лиц других специальностей. Следует подчеркнуть, что в задачу этой книги не входит обучение приемам и частным методикам спектрального анализа. Здесь почти не говорится о том, как делать анализ в том или ином конкретном случае, хотя отдельные примеры анализов приводятся.

Автор ставил своей целью в первую очередь показать возможности спектрального анализа при решении того или иного класса аналитических задач, а также наметить пути их решения. Это дает возможность читателю правильно выбрать метод анализа для каждого конкретного случая. Для того же, чтобы научиться проводить анализ, необходимо обратиться к более детальным руководствам, список которых приведен в конце книги.

В этом списке указана основная отечественная литература по отдельным разделам спектрального анализа. Из иностранной литературы

приведены только книги, вышедшие в русском переводе, а также наиболее существенные курсы и справочники. В указанных монографиях содержатся подробные библиографические указатели оригинальных работ. Составление такого указателя в книге, предназначенной для первоначального ознакомления с предметом, представлялось нецелесообразным, и в списке литературы указано лишь небольшое число журнальных статей, главным образом тех, из которых заимствованы приведенные здесь числовые данные.

Общий план этой книги в значительной мере совпадает с планом книги А. Н. Филиппова «Спектральный анализ и его применение». Его монография, изданная в 1937 г., была первым отечественным курсом спектрального анализа и, пожалуй, лучшей книгой из всех когда-либо напечатанных по этому вопросу. Посвящая эту работу светлой памяти своего учителя, автор хочет надеяться, что ему удалось хоть в какой-то мере продолжить дело, начатое Александром Николаевичем Филипповым, — ознакомление читателей с элементами спектрального анализа и с широкими возможностями этого изящного метода.

Неоценимую помощь при редактировании рукописи и подготовке ее к печати оказали Г. В. Островская и Ю. И. Островский, которым автору особенно приятно выразить здесь глубокую благодарность.

Х. И. Зильберштейн и Л. В. Липис внимательно прочли книгу и сделали ряд ценных замечаний, за что автор выражает им искреннюю благодарность. Автор весьма признателен А. Г. Жиглинскому, А. К. Русанову, В. В. Хохлову и Е. Я. Шрейдер за полезную дискуссию по отдельным разделам книги, а также И. И. Комиссаровой, которая помогала при подготовке и оформлении иллюстраций.

За указания недочетов и другие замечания автор заранее приносит свою благодарность читателям.

А. Н. Зайдель

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Предмет изложения

Вокруг названия «спектральный анализ» было много споров.

Вполне установившегося определения нет и сейчас. Вначале под этими словами понимался метод определения элементарного состава пробы на основании наблюдения ее спектра, возбуждаемого в каком-либо горячем источнике — пламени, искре или дуге. Затем стали применяться для аналитических целей и другие методы получения спектров — методы поглощения, комбинационного рассеяния, люминесценции, наконец, стали использоваться для анализа рентгеновские и гамма-спектры.

Представляется разумным, говоря о спектральном анализе, иметь в виду всю совокупность спектральных методов. В этом случае анализ по спектрам, возбужденным в оптической области с помощью горячих источников света, следует называть оптическим эмиссионным спектральным анализом. Однако, когда можно не опасаться каких-либо ошибок и неясностей, то обычно пользуются названием спектральный анализ для того класса методов, о которых мы говорили как об эмиссионных.

Возможна и другая классификация: говорят о молекулярном и элементарном спектральных анализах, понимая под этим определение молекулярного или атомарного состава пробы спектральными методами. В первом случае применяются данные, полученные при исследовании спектров комбинационного рассеяния, поглощения и люминесценции; во втором — данные изучения спектров возбуждения в горячих источниках, когда молекулы в основном разрушаются, а также данные рентгено-спектральных исследований. Однако методы наблюдения молекулярных и атомных спектров иногда совпадают: с помощью спектров люминесценции можно, например, с одинаковым успехом обнаруживать молекулы флуоресцеина и атомы редкоземельных элементов, а с помощью спектров поглощения — молекулы углеводов и атомы натрия, свинца или ртути. Таким образом, и эта классификация не может быть строгой и полной.

Данная книга охватывает основные методы эмиссионного спектрального анализа в оптической области спектра. Кроме того, в рассмотрение включен атомно-абсорбционный анализ, который в методическом отношении близко примыкает к эмиссионному и должен, по-видимому, рассматриваться одновременно.

В соответствии с задачами, для решения которых применяются методы спектрального анализа, говорят о спектральном анализе сплавов, газов, руд и минералов, готовых изделий, чистых металлов и т. д. Каждый из этих объектов обладает своей спецификой, проявляющейся при проведении анализа, и характеризуется различными требованиями в отношении

результатов анализа. Так, например, при определении малых примесей в уране ошибка в их содержании в 2 раза часто несущественна; такая же или бóльшая ошибка допускается при некоторых анализах геологических проб, но ошибка в 5% часто недопустима при определении состава сплава. Соответственно различны требования к чувствительности и скорости проведения анализов.

В связи с этим каждый из упомянутых здесь разделов представляет самостоятельную, иногда довольно большую отрасль прикладной спектроскопии, и ее детальному изложению посвящены специальные руководства. Естественно, что в книге каждый раздел освещен очень кратко и возможности спектрального анализа для решения того или иного круга задач лишь иллюстрируются отдельными примерами. Все же можно надеяться, что знакомство с этим кратким изложением покажет читателю области применения спектрального анализа и укажет пути решения интересующих его задач. Более детальное ознакомление с описанными здесь методами требует изучения специальных руководств, приведенных в списке литературы.

§ 2. Краткий исторический очерк

В 1960 г. отмечалось столетие со дня открытия Кирхгофом и Бунзеном спектрального анализа. Это открытие произвело глубокое впечатление на современников и имело огромное значение для развития всей системы наших знаний об окружающем мире. Достаточно сказать, что без спектрального анализа мы до сих пор ничего не знали бы о составе небесных тел, если не говорить о метеоритах, изредка попадающих в наши руки.

Незадолго до великого открытия Кирхгофа и Бунзена французский философ О. Конт писал, что у человечества нет никакой надежды узнать, из чего состоят Солнце и звезды. Прошло несколько лет, и спектроскоп Кирхгофа опроверг это пессимистическое предсказание, как были опровергнуты многие другие предсказания философов и теологов, пытавшихся ограничить возможности человеческого познания на основании общих положений своих учений и религий.

Первые пятьдесят лет спектрального анализа были годами его наиболее крупных успехов. После того, как было установлено, что каждому химическому элементу принадлежит свой спектр, являющийся столь же характерным признаком элемента, как дактилоскопический отпечаток — признаком человека, началась погоня за спектрами. Оказалось, что слабые лучи света, идущие к нам тысячи лет от отдаленных звезд и туманностей, доносят огромное количество сведений о мирах, которые они покинули. Исследование спектрального состава этих лучей дает сведения не только о составе, но также о температуре и о движении звезды.

С первых дней своего существования спектральный анализ помог сделать ряд важных открытий. Направив спектроскоп на Солнце в 1861 г., Кирхгоф проводит гигантскую работу, едва не приведшую его к полной слепоте: он составляет первый атлас солнечного спектра и сравнивает его со спектрами ряда элементов. С неопровержимой убедительностью доказывает он присутствие в хромосфере железа и высказывает достаточно обоснованное предположение о существовании в хромосфере элементов: Ca, Mg, Na, Ni, Sr. Присутствие в хромосфере Co, Ba, Cu и Zn рассматривается им как вероятное.

Можно только удивляться объему полученных результатов, убедительности доказательств и тщательности измерений, которые были достиг-

нута Кирхгофом при грубой аппаратуре и ограниченных экспериментальных возможностях того времени (рис. 1).

Так впервые были получены сведения о составе Солнца. Впоследствии исследовались также спектры звезд и туманностей. Не менее триумфальными были наблюдения спектров земных объектов.

В 1861 г. Кирхгоф и Бунзен открывают два новых элемента — щелочные металлы цезий и рубидий. В том же году Крукс, исследуя спектр отходов производства серной кислоты, открывает таллий. В 1863 г. Райх

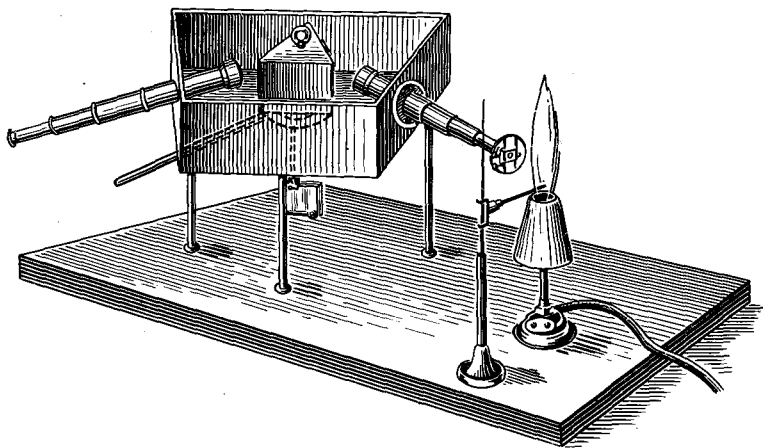


Рис. 1. Спектроскоп Кирхгофа и Бунзена, использованный ими в первых исследованиях по спектральному анализу.

и Рихтер обнаруживают яркие синие линии в спектре одного образца цинковой обманки и открывают индий. В 1875 г. Лекок де Буабодран по спектру цинковой обманки из Пиренеев обнаруживает новый элемент, родственную индию, — галлий. В 1868 г. английский астроном Локьер обнаружил яркую желтую линию в спектре хромосферы. Он приписал ее новому элементу, названному им гелием ($\eta\lambda\iota\omicron\xi$ — солнце). Локьер довольно легко придумывал гипотезы, которые потом не подтверждались, но этой гипотезе повезло: в 1875 г. Рамзай выделил инертный газ из минерала клеевита и точными измерениями доказал тождественность излучаемой им линии с линией, приписанной гелию. Так гелий из гипотетического солнечного вещества превратился в полноправного члена периодической системы элементов. Это был один из величайших триумфов спектрального анализа. В конце XIX в. с помощью спектроскопа Рамзай и Рэлей открывают аргон, и вскоре Рамзай и Траверс находят и остальные инертные газы: неон, ксенон и криптон. В конце XIX и начале XX вв. Демарсэ, Лекок де Буабодран и Урбан исследуют спектры редких земель. Только благодаря спектроскопии удается установить 14 индивидуальных элементов этой группы. Добавим сюда еще открытый в 1923 г. гафний — последний элемент, который был обнаружен по его спектру (правда, уже рентгеновскому). Итого спектроскопии принадлежит заслуга открытия 25 элементов. Это примерно 30% всех элементов, существующих в земной коре. В этой цифре, пожалуй, наиболее убедительно проявляется значение спектрального метода. С самого начала его развития стало ясно, что спектроскопия является очень чувствительным методом — с ее помощью можно открывать такие количества элемента, которые недоступны для обычного химического анализа.

Открытием ряда новых элементов в основном была завершена первая блестящая эпоха развития спектрального анализа. Не все, конечно, протекало гладко. Так, например, спектроскоп открыл в некоторых туманностях новый элемент, названный «небулием», а в спектре солнечной короны были наблюдаемы линии, приписанные элементу «коронию». Впоследствии небулий оказался кислородом, а короний — кальцием.

К началу первой мировой войны спектральный анализ, как очень чувствительный и весьма быстрый способ химического анализа, применялся для решения многих задач, труднодоступных для других методов. С его помощью, например, француз де Грамон доказал, что взрывы на улицах Парижа происходят от снарядов «Большой Берты», из которой немцы обстреливали город с невиданной ранее дистанции (120 км), а будущий кудесник оптического эксперимента Роберт Вуд еще в 1891 г. наглядно продемонстрировал, что в студенческой столовой одного из американских университетов студентов кормят жарким, приготовленным из остатков не доеденных вчера бифштексов. Несмотря на столь широкий диапазон проблем, доступных спектральному анализу, он пока не использовался широко в аналитической практике. Причин этому было две. Во-первых, до 20-х годов спектральный анализ был чисто качественным, в лучшем случае полуколичественным методом. С его помощью можно было узнать, присутствует ли интересующий нас элемент в пробе; можно было ответить на вопрос, много или мало этого элемента, но измерить его содержание со сколько-нибудь хорошей точностью не удавалось. Такой метод анализа не годился для большинства технических задач. Вторая причина лежала в редкости и дороговизне аппаратуры, а также в малом количестве людей, владевших спектрально-аналитической методикой: для химиков она была слишком сложна и необычна, физики стояли далеко от аналитических задач.

В первой четверти двадцатого века было в основном закончено создание качественного спектрального анализа: изучены спектры большинства элементов, и составлены таблицы этих спектров, установлены наиболее пригодные для анализа линии, хорошо разработана техника фотографирования и измерения спектров. К концу этого периода началась разработка методов количественного спектрального анализа и приложение этих методов к решению ряда производственных задач.

В Советском Союзе Г. С. Ландсберг и Д. С. Рождественский в начале 30-х годов организовали лаборатории, задачей которых было развитие и внедрение в промышленность методов спектрального анализа. К тому времени уже стало ясно, что спектроскопия может успешно конкурировать с другими химическими методами анализа, а в ряде случаев обладает серьезными преимуществами перед ними. Разработка методов спектрального анализа пошла по пути повышения его точности, чувствительности и производительности. Кроме того, конструировалась аппаратура и преодолелось недоверие к новому методу со стороны приверженцев классической аналитической школы. Последнее, кажется, было самым трудным этапом, так как еще и сегодня можно услышать мнение, что хотя спектральный анализ и очень чувствителен, но его точность слишком мала.

Все же сейчас уже никто не сомневается в том, что спектральный анализ принадлежит к числу основных методов исследования состава вещества, и примерно с 30-х годов до настоящего времени происходит непрерывное совершенствование методов качественного и количественного спектрального анализа и все более широкое его проникновение в технику для решения чисто практических задач контроля производства металлов и реактивов, геологической разведки и ряда других.

§ 3. Сравнение спектрального анализа с другими методами

Сравнивая два метода анализа между собой, следует договориться о тех признаках, по которым идет сравнение. Прежде всего нужно выделить тот случай, когда один из методов позволяет решить поставленную задачу, а другой вообще не позволяет это сделать. Типичный пример такого положения — изучение состава небесных тел. Эта задача не может быть пока решена никаким методом, кроме спектрального. В других задачах, которые ставятся перед аналитическими методами, такого положения сейчас практически не встречается: любой вопрос, который может быть решен с помощью спектрального анализа, может быть решен и иначе.

Еще лет 20 тому назад спектральный метод был наиболее чувствителен и определение «спектрально чистый» было высшим критерием чистоты реактива. Сейчас с развитием таких методов, как активационный анализ, полярография, масс-спектрометрия и др., монополия спектрального анализа в этой области утеряна и, в принципе, он всегда может быть заменен или проверен другими методами.

Довольно очевидно, что при выборе метода решения любой аналитической задачи определяющим фактором должна быть экономическая эффективность. Предоставление преимуществ тому или иному методу на основании других, хотя бы и очень важных качеств может оказаться совершенно нецелесообразным. Действительно, представим себе, что два метода анализа различаются в 2 раза по производительности, но анализ на более производительной установке оказывается в 4 раза дороже (с учетом стоимости обучения, зарплаты обслуживающего персонала, стоимости помещения, электроэнергии и т. д.). Тогда очевидно, что целесообразнее при необходимости ставить две низкопроизводительные установки, чем одну высокопроизводительную. Экономический эффект от применения последней будет отрицательным.

Положение может измениться, когда речь идет, например, об анализе по ходу плавки. В этом случае задержка результатов анализа будет задерживать плавку, и при сравнении двух методов затраты, связанные с задержкой плавки, должны быть учтены. Чаще всего они будут с избытком покрывать выгоды применения более дешевого аналитического метода. Однако вся совокупность расходов и доходов при применении того или иного метода анализа может подсчитываться только в каждом конкретном случае, причем необходимо учитывать не только непосредственный экономический эффект, но и такие факторы, как увеличение или уменьшение объема производства, связанное с применением той или иной методики анализа.

Мы упомянули об оценке методов анализа с точки зрения их экономической целесообразности только потому, что часто можно быть свидетелем того, как новый метод анализа внедряется только из-за того, что он считается более совершенным, в то время как замена старого метода приводит только к увеличению затрат без реальных преимуществ для производства. Так, например, металлургическое предприятие, которое по объему своего производства должно делать 20—30 анализов цветных сплавов в день, не получит выгоды от замены дешевого спектрографа на многоканальный фотоэлектрический прибор: высокая производительность такого прибора никогда в этих условиях не окупит его стоимости и экспериментальных затрат, разумеется, если оба прибора удовлетворяют потребности производства в отношении точности и чувствительности анализов. Поэтому всегда следует иметь в виду экономические оценки

при выборе метода анализа и не жалеть усилий для правильных и всесторонних экономических расчетов.

Наиболее важными характеристиками аналитического метода являются точность и чувствительность, затем производительность, а также универсальность.

Уточнение первых двух понятий будет сделано в дальнейшем. Сейчас только упомянем, что точность анализа характеризуется относительной ошибкой в содержании определенного элемента, чувствительность — наименьшим определяемым содержанием, производительность — количеством анализов в единицу времени. Иногда более существенна не производительность, а время, затрачиваемое на один анализ (иначе говоря, скорость анализа), т. е. время от начала анализа до получения окончательного результата. Наконец, под универсальностью мы понимаем возможность применения одного и того же приема анализа и аналитической аппаратуры для определения ряда элементов в различных по составу и качеству образцах.

Сравним возможности спектрального анализа с классическим химическим анализом, основанным на осаждении из раствора и взвешивании на аналитических весах нерастворимых соединений определяемого элемента.

Допустим, что все операции по выделению из раствора интересующего нас элемента проведены достаточно тщательно, т. е. он выделен полностью и в достаточно чистом виде. Тогда точность анализа определяется только ошибкой взвешивания, которая составляет примерно 0,1 мг. Допустим, что для анализа используется навеска пробы в 1 г, тогда при содержании определяемого элемента в пробе, равном 1%, т. е. 10 мг, и указанной точности взвешивания мы получим относительную погрешность анализа в 1%. Эта погрешность возрастает до 10% при уменьшении содержания определяемого элемента до 0,1%, а при его содержании 0,01% погрешность определения станет того же порядка, что и определяемая величина.

Относительная погрешность спектральных определений обычно лежит в пределах 10%—1%. Ее возрастание наблюдается только при очень малых содержаниях (обычно 10^{-3} — 10^{-5} %).

Из этого следует, что при больших содержаниях точность весового химического анализа выше, чем точность спектрального. При малых содержаниях она почти всегда ниже.

Чувствительность спектрального анализа практически всегда выше, чем чувствительность весового химического анализа.

Отсюда следует, что в области малых содержаний, как правило, спектральный анализ по основным качествам превосходит химический. В области больших содержаний спектральный метод редко может конкурировать с химическим в точности, и в тех случаях, где последняя важна, не должен применяться.

Производительность спектрального анализа выше химического. Разумеется, существуют задачи, которые химическим путем решаются быстрее, но чаще всего имеет место обратное. Обычно при спектральном анализе не только тратится меньше времени на единичное определение, но и меньше время от момента взятия пробы до получения конечного результата по ряду элементов.

При спектральном анализе, как правило, одновременно и единообразными приемами может определяться до 10—20 и более элементов. Химический анализ требует отдельных специфических реакций для определения каждого элемента. В этом смысле спектральный метод значительно универсальнее химического.

К числу достоинств спектрального метода следует также отнести чрезвычайно малое количество вещества, потребное для проведения анализа, исчисляемое иногда сотыми долями грамма. Это дает возможность вести анализ готовых изделий без их повреждения. Так, автору приходилось исследовать состав старинных монет из коллекции Эрмитажа, причем в соответствии с условием, поставленным Эрмитажем, после анализа нельзя было обнаружить следы повреждений монет или убыли их веса.

Следует отметить также, что спектрально-аналитическим методом можно обнаружить распределение примесей по поверхности образца или в его объеме, так как можно изучать спектры, соответствующие участку поверхности в $0,01 \text{ мм}^2$ и меньше. Правда, это качество иногда является недостатком спектрального метода, ибо для многих свойств материалов важно среднее содержание примесей в нем, а не то, которое определяется при анализе отдельных участков его поверхности. Однако в нужных случаях спектральным методом можно определить и средний состав образца, например, растворив его в подходящем растворителе и анализируя раствор.

Наконец, если попытаться сравнить стоимость спектральных и химических определений, то оказывается, что, не считая первоначальных довольно высоких затрат на оборудование, стоимость спектрального анализа обычно в несколько раз ниже. Так как спектрально-аналитическое оборудование при бережном отношении амортизируется очень медленно, то при сколько-нибудь большом объеме аналитической работы затраты на него быстро окупаются.

Может сложиться впечатление, что автор ставит своей задачей убедить читателя в том, что во всех случаях надлежит заменять химический анализ спектральным. Разумеется, есть целый ряд задач, где обычные методы аналитической химии являются более целесообразными. Наконец, существует большое число новых аналитических методов, в том числе и экспрессных, которые для того или иного случая могут оказаться лучшими. Еще раз подчеркнем, что выбор подходящей аналитической методики нужно делать, исходя в первую очередь из экономических соображений.

ГЛАВА I
ВОЗБУЖДЕНИЕ СПЕКТРОВ

§ 4. Условия возбуждения спектров

Если мы нагреваем газ или пар какого-либо вещества до температуры, превышающей $800-1000^{\circ}\text{C}$, то он начинает светиться. При повышении температуры яркость свечения возрастает и максимум интенсивности сдвигается вдоль спектра в коротковолновую его часть. Для каждого вещества наблюдаются одновременно спектры трех типов: 1. *Линейчатые*. Они появляются в результате электронных переходов внутри атомов

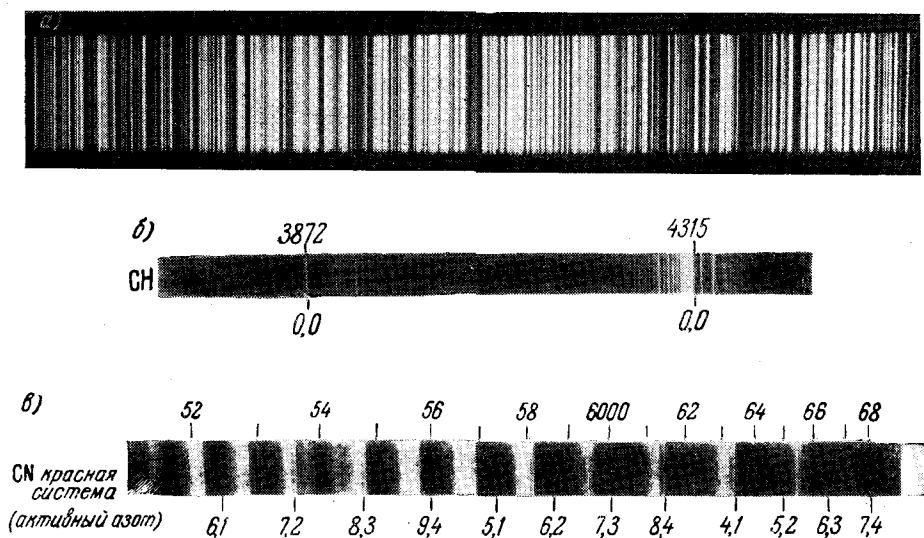


Рис. 2. а) Участок спектра железа, б) полосы CN, в) полосы CN.

и ионов различных элементов (рис. 2, а). 2. *Полосатые*. Эти спектры характерны для молекул и являются результатом изменения электронной, колебательной (вибрационной) и вращательной (ротационной) энергий молекулы. В ряде случаев ротационная структура хорошо разрешена, и тогда полоса представляет собой отчетливую последовательность отдельных линий, как, например, полосы CN (рис. 2, б). Иногда эта структура не разрешается и полоса выглядит в виде участка сплошного спектра (рис. 2, в). 3. *Сплошные* спектры. Помимо неразрешенных полос, сплошной

или непрерывный фон появляется в результате того, что свободные электроны, присутствующие в нагретом газе, пролетая мимо ионов, изменяют скорость своего движения, что приводит к излучению световой энергии. Электроны могут быть также захвачены положительно заряженными ионами. В результате этого процесса также излучается энергия. Энергия, излучаемая свободными электронами, может иметь всевозможные значения, так как в этом случае отсутствуют те дискретные квантовые уровни, которые характерны для атомной системы и определяют линейчатый характер ее спектров. Поэтому, наряду с линейчатыми и полосатыми спектрами, всегда существует непрерывный спектр, обязанный своим происхождением свободным электронам. Возможны и другие механизмы излучения сплошного спектра, например свечение накаливаемых частиц твердых тел, присутствующих в источнике (частицы электродов, пыли и т. п.). При спектральном анализе используются чаще всего атомные, а иногда молекулярные спектры. Сплошной спектр всегда является источником помех и по возможности ослабляется.

Механизм возбуждения спектральных линий можно в общих чертах описать следующим образом. Если температура газа достаточно велика для того, чтобы среди его частиц было много таких, энергия движения которых сравнима с энергией ионизации и химической связи, то в результате столкновений достаточно часто происходят процессы диссоциации и ионизации. Это приводит к появлению в газе, наряду с атомами и молекулами, также свободных электрических зарядов — в равном количестве положительных и отрицательных (ионов и электронов), что обеспечивает его электропроводность. Такой частично ионизованный газ называется плазмой. Джоулево тепло, выделяемое при прохождении электрического тока, поддерживает высокую температуру газа, необходимую для возбуждения свечения плазмы в таких источниках, как дуга и искра. По мере увеличения температуры степень ионизации газа возрастает и, наряду с однократно ионизованными, появляются двух- и трехкратно ионизованные атомы. Зависимость степени ионизации от температуры описывается формулой Саха:

$$\frac{M_0}{N_0} = \frac{A}{N_e} (kT)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (1)$$

Здесь M_0 , N_0 и N_e — соответственно концентрации ионов, атомов и электронов, A — постоянная, зависящая от атомных констант, E_i — энергия ионизации, k — постоянная Больцмана, T — температура газа. Это выражение справедливо при известных ограничениях, которые будут рассмотрены ниже. Важно отметить, что количество ионов, а следовательно, и электронов, приходящееся на единицу объема плазмы, быстро возрастает при росте температуры. Более детальный расчет позволяет определять количества ионов разной кратности в зависимости от температуры газа.

Возбуждение спектральных линий. В результате столкновений частиц нагретого газа друг с другом происходят различные процессы, приводящие к обмену энергией между ними. Так называемые «упругие столкновения» связаны только с обменом кинетической энергией и изменением направления движения сталкивающихся частиц; «неупругие столкновения» приводят к изменению кинетической и потенциальной энергий рассматриваемой системы. Так, например, невозбужденный атом A , сталкиваясь с достаточно быстрым электроном, может перейти в возбужденное состояние A^* , а электрон при этом теряет часть своей кинетической энергии, которая переходит в энергию возбуждения атома. Такой процесс называют ударом

первого рода. Если возбужденный атом, столкнувшись с электроном, перейдет в нормальное состояние, отдав свою энергию возбуждения электрону, который при этом соответственно увеличит свою скорость, то такого рода процесс называют ударом второго рода.

Возбуждение данного энергетического уровня атома может происходить различными путями. Будем, как это принято, изображать устойчивые энергетические состояния атома прямыми, расстояния которых от начальной прямой пропорциональны энергиям возбуждения уровня. Тогда схема уровней энергии какого-либо атома (схема термов), например атома натрия, будет изображаться диаграммой (рис. 3), на которой слева отложены энергии термов, выраженные в электронвольтах ($1 \text{ эв} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$ *).

Рассмотрим, как могут появляться атомы в каком-либо возбужденном состоянии, например $2^2P_{3/2}$. Это состояние может появиться, во-первых, в результате столкновения нормального атома ($1^2S_{1/2}$) с электроном либо с другой, обладающей достаточной энергией частицей. Кроме того, атом может перейти из состояния $1^2S_{1/2}$ в состояние $2^2P_{3/2}$ при поглощении кванта, частота которого соответствует энергии этого перехода. Наконец, атомы могут попадать в состояние $2^2P_{3/2}$ при излучении света: на уровень $2^2P_{3/2}$, как видно из рис. 3, возможны сопровождаемые излучением переходы с уровней $2^2S_{1/2}$, $3^2S_{1/2}$, $3^2D_{3/2, 5/2}$, $4^2D_{3/2, 5/2}$ и т. д. Следует учесть также, что состояние $2^2P_{3/2}$ может образовываться в результате ударов второго рода, приводящих к распаду более высоких энергетических уровней, а также в результате диссоциации молекул, содержащих атомы натрия.

Переход атомов, находящихся в энергетическом состоянии $2^2P_{3/2}$, в какое-либо другое состояние возможен также в результате целого ряда процессов: спонтанного излучения, при котором будет испускаться резонансная линия $\lambda = 5889,96 \text{ \AA}$ и атом будет возвращаться в нормальное состояние; индуцированного (вынужденного) излучения этой же линии, происходящего под воздействием светового излучения на возбужденный атом; ударов второго рода, также возвращающих атом в нормальное состояние; ударов первого рода, приводящих к переходу атома в более высокое энергетическое состояние, и т. д. Если установились какие-то постоянные условия возбуждения, то количество атомов в данном энергетическом состоянии будет определяться тем, что в каждый промежуток времени число актов, приводящих к заселению рассматриваемого энергетического уровня, должно равняться числу всех актов, приводящих к его распаду. Мощность, излучаемая единицей объема источника для частоты ν_{kr} , или интенсивность спектральной линии, соответствующей рассматриваемому переходу, будет определяться следующим выражением:

$$I_{kr} = N_k A_{kr} h \nu_{kr}. \quad (2)$$

Здесь A_{kr} — вероятность спонтанного перехода из состояния k в состояние r , N_k — число атомов (на 1 см^3) в k -м состоянии возбуждения, h — постоянная Планка, $h \nu_{kr}$ — энергия излучаемого кванта. При этом предполагается, что интенсивностью индуцированного излучения можно пренебречь; последнее условие практически всегда имеет место в распространенных источниках света, применяемых в спектральном анализе. Кроме того, считается, что излучаемый свет не поглощается при прохождении через плазму. О влиянии такого самопоглощения будет сказано ниже.

*) Вверху у изображения отдельных термов стоят значения их квантовых чисел и обычные спектроскопические обозначения. Читатель, незнакомый с этой символикой, может обратиться к курсу спектроскопии или атомной физики [1.2, 1.3, 1.4].

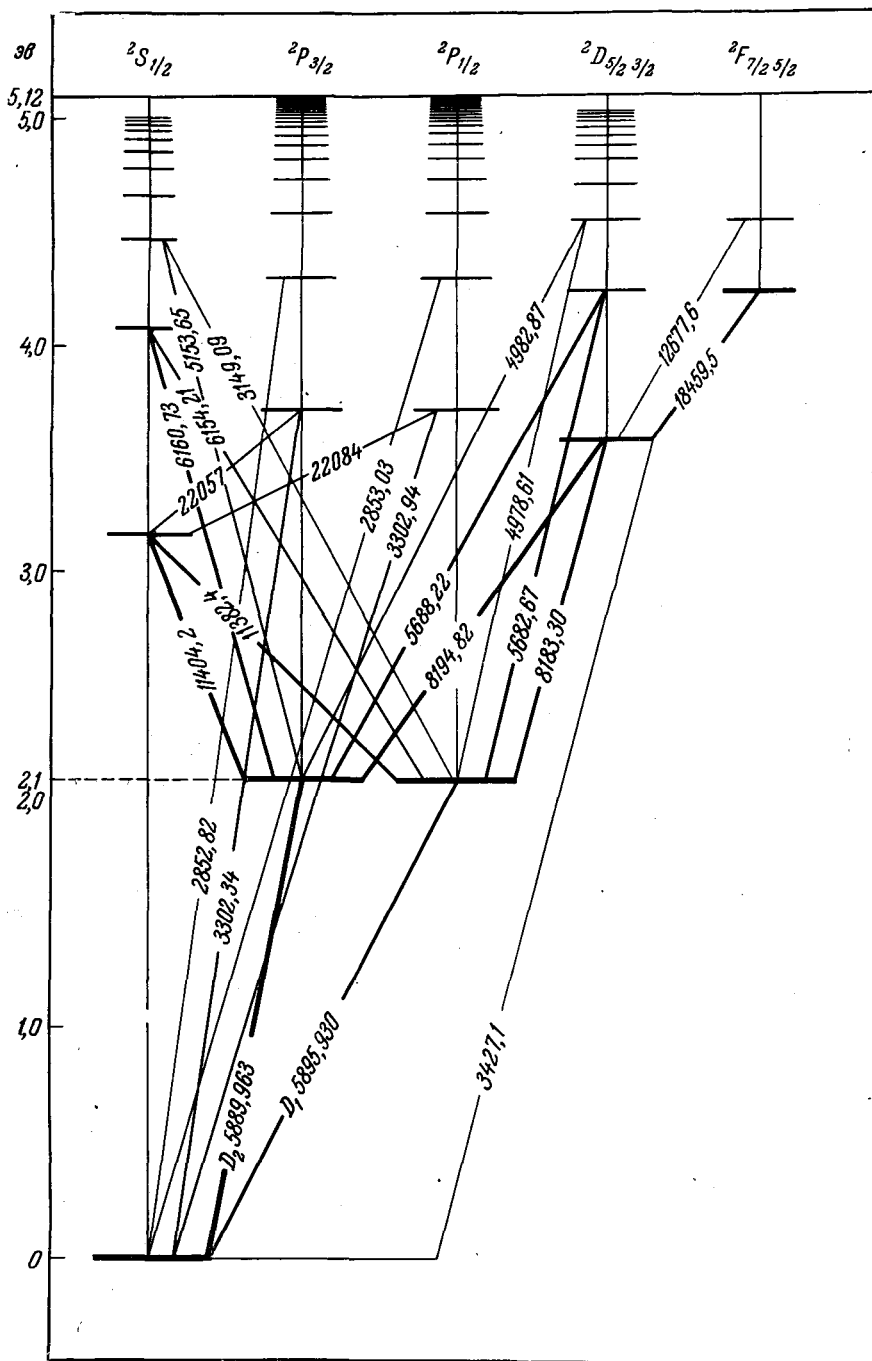


Рис. 3. Схема энергетических уровней атома натрия.

Таким образом, интенсивность спектральной линии определяется вероятностью соответствующего перехода, которая является атомной константой, и концентрацией возбужденных атомов N_k . Последняя в первом приближении пропорциональна концентрации невозбужденных атомов данного элемента, содержащихся в плазме, и определяется совокупностью всех процессов, приводящих к заселению и распаду данного уровня.

В общем виде учет всех этих процессов практически невозможен, так как обычно отсутствуют сведения для вероятностей каждого из них. Если бы мы захотели вычислить только число возбужденных атомов, образующихся в результате столкновения нормальных атомов с электронами, то нам нужно было бы знать, кроме вероятности возбуждения и ее зависимости от скорости электронов, также и концентрацию электронов и их распределение по скоростям. Эти сведения получить весьма трудно, и потому расчеты такого рода могут быть сделаны лишь в очень грубом приближении, с возможной ошибкой в десятки и сотни раз.

Существует, однако, один практически важный случай, когда вычисление интенсивностей спектральных линий существенно упрощается и делается более надежным, — это случай термически равновесной плазмы. Представим себе плазму, заключенную в сосуд с абсолютно отражающими свет и непроводящими тепло стенками. Это означает, что плазма не обменивается энергией с внешним пространством и обмен энергией возможен только между частицами самой плазмы. В результате такого обмена в плазме по истечении некоторого промежутка времени, величина которого зависит от концентрации частиц и их скоростей, установится равновесие, при котором средняя кинетическая энергия поступательного движения атомов, ионов и электронов будет одинакова и равна $\frac{3}{2}kT$, а скорости всех частиц будут распределены по закону Максвелла:

$$\frac{dN}{dv} = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} v^2 \exp(-v^2). \quad (3)$$

Здесь dN — концентрация частиц, имеющих относительную скорость *) в интервале от v до $v + dv$. При этом будет иметь место распределение атомов по степеням возбуждения, определяемое законом Больцмана:

$$N_k = N_0 \frac{g_k}{g_0} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right). \quad (4)$$

Здесь N_0 и N_k — концентрации нормальных и возбужденных (до уровня k) атомов, E_k — энергия возбуждения k -го уровня, g_k и g_0 — статистические веса возбужденного и нормального состояний [1.4]. Подстановка численных значений констант приводит к следующему, более удобному для расчетов выражению:

$$N_k = N_0 \frac{g_k}{g_0} 10^{-\frac{5040}{T} E_k}. \quad (5)$$

Здесь E_k выражено в электроновольтах, а T — в градусах. Концентрация ионов в этих условиях вычисляется по формуле Саха (1). Если температура не слишком высока, так что можно не рассматривать уменьшения концентрации невозбужденных атомов вследствие ионизации и заселения воз-

*) Относительная скорость — безразмерное число, которое показывает, во сколько раз скорость частицы превышает наивероятнейшую.

бужденных энергетических состояний, то можно положить $N_0 = N$, т. е. общей концентрации атомов данного элемента в плазме. При этом предполагается, что ближайшее возбужденное состояние достаточно далеко отстоит от нормального. Тогда из (2) и (4) получаем для интенсивности I_{kr} спектральной линии, соответствующей переходу между уровнями k и r ,

$$I_{kr} = NA_{kr} \frac{g_k}{g_0} h\nu_{kr} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right). \quad (6)$$

Анализ этого выражения показывает, что если E_k сравнимо с kT , то интенсивность спектральной линии сильно зависит от температуры. При $E_k \gg kT$ интенсивность соответствующих линий стремится к нулю; если же $E_k \ll kT$, то экспоненциальный член обращается в единицу и интенсивности делаются независимыми от температуры. Однако в последнем случае уже нельзя пользоваться приближением $N = N_0$ и следует учитывать убывание N_0 с ростом температуры. С ростом температуры растет также число ионов. Это приводит к тому, что при высоких температурах интенсивности линий атомов начинают убывать, а интенсивности линий, принадлежащих ионам, возрастают.

В реальной плазме полное термодинамическое равновесие невозможно. В ней имеют место процессы потери энергии, происходящие вследствие излучения, теплопроводности, ухода быстрых частиц и т. п. С другой стороны, энергия плазмы непрерывно пополняется благодаря прохождению электрического тока или химическим реакциям (пламя). В стационарном состоянии мощность, поступающая в плазму, равна потерям. Насколько далеко плазма при этом отстает от термодинамического равновесия, зависит в первую очередь от соотношения между числом столкновений в единицу времени и величиной энергетических потерь. При больших давлениях, когда число столкновений велико, энергетическое равновесие между частицами устанавливается быстро, и если при этом отдаваемая (а следовательно, и подводимая) мощность невелика, то плазма практически равновесна. Это обычно имеет место в дугах и искрах, горящих при атмосферном давлении, хотя и в этих случаях можно наблюдать отклонения от термического равновесного состояния. В газовом разряде при низком давлении (когда длина свободного пробега частиц велика) отступления от равновесия выражены очень отчетливо. В первую очередь это сказывается в том, что электроны, ускоряемые электрическим полем, имеют в среднем гораздо большую кинетическую энергию, чем атомы, иначе говоря, электронная температура гораздо выше температуры атомов, а температура ионов в свою очередь обычно выше температуры атомов и ниже температуры электронов. Таким образом, в термически неравновесной плазме как бы сосуществуют несколько газов, каждый из которых имеет свою температуру, причем эти температуры могут очень сильно отличаться друг от друга. Так, в гейслеровском разряде при давлении около 1 мм рт. ст. температура электронов может достигать 10000—15000° К, в то время как температура газа не превышает нескольких сот градусов.

Более того, скорости одного и того же вида частиц, например электронов, могут быть распределены не по максвелловскому закону; могут одновременно присутствовать две или более группы электронов, каждая из которых характеризуется своей температурой. В этом случае, строго говоря, нельзя уже рассуждать о температуре электронного газа, так как это понятие лишается однозначного смысла и можно описывать

энергетическое состояние электронов, только задав их функцию распределения по скоростям.

Как уже говорилось, вычисление интенсивностей спектральных линий в термически неравновесной плазме практически невозможно. Однако если учесть, что возбуждение происходит преимущественно при столкновениях атома с электронами, а не с тяжелыми частицами, то в тех случаях, когда всеми остальными процессами возбуждения можно пренебречь и электронному газу можно приписать определенную температуру, можно вычислять интенсивности спектральных линий, пользуясь выражением (5), понимая здесь под T не температуру плазмы, а температуру электронного газа T_e .

Во всех случаях, когда распределение атомов по возбужденным состояниям соответствует закону Больцмана, температуру, соответствующую данному распределению, называют температурой возбуждения (T_B). Последняя обычно близка к температуре электронного газа T_e .

В том случае, когда для какой-то температуры можно написать больцмановское распределение, для отношения интенсивностей двух линий, одна из которых соответствует переходу между уровнями i и k , другая — между уровнями l и m , из (6) легко получить

$$\frac{I_{ik}}{I_{lm}} = \frac{A_{ik}}{A_{lm}} \frac{g_i}{g_l} \frac{\nu_{ik}}{\nu_{lm}} \exp\left(-\frac{E_i - E_l}{kT_B}\right). \quad (7)$$

Отсюда видно, что отношение I_{ik}/I_{lm} зависит только от атомных констант и температуры возбуждения. Соотношение (7) обычно и служит для определения последней. В том случае, когда величина T_B , определенная таким образом по различным парам линий, получается одинаковой, можно утверждать, что имеет место больцмановское или близкое к нему распределение атомов по состояниям возбуждения. Для большого числа источников это имеет место. Однако в ряде случаев неравновесность плазмы так велика, что температуры, определенные по разным парам линий, получаются сильно различающимися между собой.

Необходимо подчеркнуть, что и в том случае, когда каждый элемент объема плазмы находится в условиях термического равновесия и ему соответствует некоторая вполне определенная температура. Как правило, центральные части плазмы горячее, чем ее поверхностные слои. При наблюдении свечения, исходящего от всей плазмы, мы по интенсивностям линий будем получать какую-то среднюю температуру, зависящую, оказывается, не только от линий, по которым ведется ее определение, но и от геометрических условий наблюдения.

Еще более осложняется вопрос определения температуры плазмы и соответствующих ей интенсивностей спектральных линий, когда речь идет об источниках, питаемых переменным током, как, например, искра, когда интенсивности спектральных линий быстро меняются во времени в соответствии с характером прохождения разряда.

Второе обстоятельство, искажающее интенсивности спектральных линий, связано с тем, что излучение, исходящее из глубоких частей плазмы, частично поглощается передними ее частями. Такое самопоглощение (на этом явлении дальше мы остановимся подробнее) ослабляет наблюдаемую интенсивность спектральных линий, причем это ослабление происходит различным образом для разных линий и может существенно исказить соотношения интенсивностей, следующие из больцмановского распределения.

Возбуждение молекулярных полос и сплошного спектра. Так как энергия связи большинства молекул не превышает нескольких электронвольт, то при температурах, господствующих в горячих источниках света, обычно применяемых для спектрального анализа, основная часть молекул диссоциирована. Молекулярные спектры наиболее прочных молекул и радикалов, например CaO, OH, AlO, SiO, наблюдаются в периферических, более холодных частях плазмы электрической дуги, а также в пламенах.

В газоразрядных трубках, работающих при низком давлении, легко наблюдаются молекулярные спектры простых молекул, которые часто используются для анализа. Энергиям возбуждения электронных уровней молекул соответствуют видимая и ультрафиолетовая области спектра. На каждый из электронных переходов накладываются колебательные и вращательные переходы. Расстояние между двумя соседними вращательными уровнями обычно так мало, что линии ротационной структуры составляют тесную последовательность, которая, особенно вблизи канта полосы, плохо разрешается спектральным прибором и выглядит как участок сплошного спектра (рис. 2, б, в). Распределение интенсивности внутри полосы связано с распределением молекул по вращательным состояниям. Концентрация возбужденных молекул N_J , которым соответствует вращательное квантовое число J , задается выражением, аналогичным (4):

$$N_J = (2J + 1) N_0 \exp \left(-\frac{BJ(J+1)}{kT} \right), \quad (8)$$

где N_0 — заселенность основного вращательного уровня, а B — вращательная постоянная.

Это выражение, так же как и (4), справедливо только для случая термического равновесия и может служить для определения температуры плазмы. Иногда измеренная по распределению интенсивностей вращательной структуры температура не совпадает с той, которая определена по интенсивностям спектральных линий. Это, разумеется, указывает на неравновесность плазмы.

§ 5. Ширина спектральных линий

Естественное уширение. Говоря о длине волны или частоте спектральной линии, мы предполагаем, что эта длина волны относится к максимуму ее интенсивности, так как реальная линия не может быть строго монохроматичной и соответствующая ей энергия распределена в некотором интервале длин волн. Даже если говорить об излучении изолированного, покоящегося атома, то испускаемые им линии будут немонохроматичны вследствие известного соотношения неопределенностей, лежащего в основе квантовомеханического рассмотрения. Это соотношение может быть записано в виде

$$\Delta E \Delta t \approx \frac{h}{2\pi}, \quad (9)$$

где E — энергия терма, Δt — среднее время жизни возбужденного состояния, h — постоянная Планка. Следовательно, положение спектрального терма может быть определено с точностью до $\Delta E \approx \frac{h}{2\pi \Delta t}$ и лишь с соответствующей точностью может быть определена длина волны спектральной линии, излучаемой при переходе с этого терма. Для излучающих уровней

время жизни возбужденного состояния составляет величину $\approx 10^{-8}$ сек. Отсюда для $\Delta\lambda$ в средней части спектра получается величина $\approx 10^{-3}$ Å.

Определенная из соотношения (9) ширина спектральной линии носит название естественной ширины, и в отдельных случаях, когда Δt мало (автоионизация), она может оказаться вполне ощутимой, хотя при решении подавляющего большинства аналитических задач естественной шириной можно пренебречь, так как она значительно меньше уширений, обусловленных другими причинами.

Доплеровское уширение. Это уширение является следствием движения излучающих атомов. Известно, что если источник света движется вдоль линии наблюдения со скоростью v , то излучаемая им длина волны λ испытывает смещение, определяемое соотношением

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c} \quad (10)$$

(это соотношение верно, когда $v \ll c$, где c — скорость света).

В равновесном источнике скорости атомов распределены по закону Максвелла, и учет этого распределения приводит к следующей зависимости интенсивности излучения от длины волны:

$$I_\lambda = I_{\lambda_0} \exp \left[-\frac{mc^2}{kT} \left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^2 \right]. \quad (11)$$

Здесь I_{λ_0} — интенсивность в максимуме, длина волны которого λ_0 ; m — масса излучающего атома. Назовем величину $\Delta\lambda_D$, равную расстоянию между ординатами кривой (11), для которых $I_\lambda = I_{\lambda_0}/2$, доплеровской шириной спектральной линии. Из (11) тогда легко получить

$$\Delta\lambda_D = 7,25 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{A}}, \quad (12)$$

где A — атомный вес. Из этого выражения видно, что доплеровское уширение больше для легких атомов и растет с увеличением температуры. Для атомов, находящихся в средней части периодической системы, и обычной дуги ($T \approx 5000^\circ$) доплеровская ширина составляет в видимой области спектра 0,01—0,02 Å, что легко может быть замечено на приборах с большой дисперсией.

Штарковское и зеемановское уширения. Если излучающий атом находится в электрическом или магнитном поле, то его энергетические уровни расщепляются на ряд подуровней. Получающееся вследствие этого расщепление и смещение спектральных линий определяется значением электрического (эффект Штарка) или магнитного (эффект Зеемана) поля, а также электронной конфигурацией излучающего атома (исходного и конечного состояний).

В обычных условиях значения внешних электрического и магнитного полей слишком малы, чтобы вызвать заметное расщепление линий. Однако межмолекулярные поля, обусловленные присутствием заряженных частиц в плазме, могут оказаться достаточными, чтобы вызывать уширение и смещение спектральных линий, доступные наблюдению на относительно небольших приборах. Это уширение может быть существенным при решении некоторых аналитических задач.

Следует заметить, что эффект Штарка, вызванный внутренними электрическими полями плазмы, приводит именно к расширению, а не расщеплению спектральных линий, что связано со статистическим распределением возмущающего электрического поля в пространстве и

быстрым изменением его во времени для отдельных точек пространства. Расщепление линий, обусловленное внутренним электрическим полем, можно наблюдать только в некоторых кристаллах при низких температурах, когда распределение возмущающего поля в пространстве носит регулярный характер и остается постоянным во времени.

Реабсорбция. Обычно наибольшее значение для аналитических задач имеет уширение спектральных линий, связанное с тем, что кванты, излученные внутренними частями плазмы, могут быть поглощены внешними ее частями. Рассмотрим этот процесс более детально. Допустим, что мы имеем однородную сферическую плазму, состоящую из атомов одного сорта, и наблюдаем ее свечение вдоль линии AB

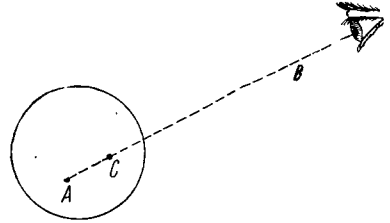


Рис. 4. К объяснению свечения плазмы.

(рис. 4). Квант, излученный в точке A в направлении B , может дойти до наблюдателя, но может оказаться поглощенным в какой-либо точке (например, C). Однако результатом поглощения кванта может быть только переход атома в верхнее возбужденное состояние, следствием чего будет новый акт излучения теперь уже из точки C (считаем атомы покоящимися) и не обязательно в направлении B . Судьба вторично излученного кванта может быть различной: он может быть снова поглощен плазмой, либо

может выйти за ее пределы. Если мы будем рассматривать только этот процесс — повторного поглощения и эмиссии кванта, то легко показать, что для сферически симметричной плазмы яркость свечения останется неизменной, хотя форма контура линий может измениться. Такой процесс носит название диффузии излучения и наблюдается при низком давлении излучающих паров. Однако в обычных источниках кроме спонтанного излучения существуют другие процессы, приводящие к распаду возбужденного состояния. Из них основную роль играют удары второго рода с электронами, при которых энергия воз-

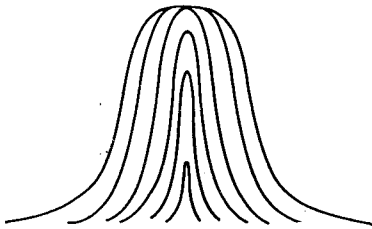


Рис. 5. Изменение контура спектральной линии с ростом коэффициента поглощения или толщины плазмы.

Переход от внутренних кривых к внешним соответствует увеличению оптической толщины плазмы.

буждения переходит в тепловую. Чем большее число раз квант будет поглощен, прежде чем он покинет плазму, тем больше вероятность того, что он вообще не будет выпущен наружу. Следовательно, плазма фактически поглощает, а не только переносит в виде фотонов от одного атома к другому энергию излучения, и мы можем приписать ей некоторый коэффициент поглощения, зависящий от числа поглощающих атомов и условий, господствующих в разряде.

Все причины, приводящие к уширению спектральных термов, вызывают одновременное уширение как линий испускания, так и линий поглощения. Для центра линий коэффициент поглощения больше, чем для ее периферических частей. Следствием этого будет большее относительное поглощение в максимуме линии, чем на ее краях, — форма линии будет изменяться так, как показано на рис. 5, и ширина ее с ростом коэффициента поглощения или толщины плазмы будет возрастать. Величина коэффициента поглощения определяется свойствами поглощающих

атомов, а общее поглощение плазмы — ее оптической толщиной κNd , где κ — коэффициент поглощения, N — концентрация поглощающих атомов, d — толщина плазмы. Таким образом, увеличение концентрации атомов и толщины слоя приводит к относительному уменьшению интенсивности центра линии — увеличению ее ширины.

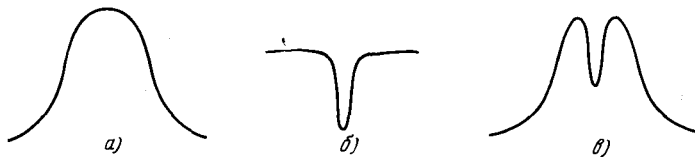


Рис. 6. Контур самообращенной линии.
а) Контур линии испускания (центр плазмы), б) контур линии поглощения (края плазмы), в) результирующий контур.

Если плазма неоднородна (ее края холоднее середины), то контур линии поглощения для периферических частей плазмы будет уже, чем контур линии испускания. В результате этого поглощение в центре линии испускания часто оказывается столь сильным, что контур линии будет иметь вид, изображенный на рис. 6, в. Такое явление называется самообращением спектральных линий.

Сверхтонкая и изотопическая структуры. Для атомов, у которых магнитные моменты ядер отличны от нуля, имеет место взаимодействие магнитного момента оптического электрона и магнитного момента ядра. В результате этого взаимодействия происходит расщепление термов на ряд подуровней. Величина расщепления термов не превосходит 1 см^{-1} , а иногда составляет менее 0,01 этой величины; поэтому соответствующее расщепление спектральных линий называется сверхтонкой структурой в отличие от тонкой структуры, обусловленной взаимодействием собственного магнитного момента электрона с моментом электронной оболочки.

Существование изотопов у атомов большинства элементов приводит также к расщеплению спектральных линий, так как энергетические уровни атома одного изотопа несколько отличны от уровней другого. Изотопическое смещение имеет тот же порядок величины, что и расщепление, вызванное сверхтонкой структурой.

Приборы, применяемые в большинстве спектрально-аналитических задач, не разрешают сверхтонкую и изотопическую структуры, за исключением линий водорода и гелия. На линиях остальных элементов эти расщепления могут вызвать лишь едва заметное уширение. Для полного разрешения сверхтонкой и изотопической структур нужна техника спектроскопии высокой разрешающей силы, на которой мы остановимся дальше.

Инструментальное уширение. Те причины уширения спектральных линий, о которых мы говорили, связаны со свойствами излучающих атомов (например, естественная ширина) и источников света (например, доплеровское уширение).

Однако любой спектральный прибор неточно передает контур спектральной линии, внося в него искажения, связанные с устройством прибора и способом регистрации. Вызванные прибором искажения, как правило, приводят к кажущемуся уширению спектральных линий, которое называется инструментальным.

Величина этого уширения и его учет будут рассмотрены во второй главе.

§ 6. Зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации

Всякая задача спектрального анализа в конечном итоге сводится к определению концентрации элемента в пробе по результатам измерения интенсивностей его спектральных линий в плазме источника. Связь между этими двумя величинами может быть достаточно точно предсказана лишь в простейших случаях. Допустим, что анализируемое вещество равномерно поступает в плазму разряда и в результате каких-то процессов, например диффузии или конвекции, уходит из плазмы в окружающую атмосферу. Если режим горения источника и скорость подачи вещества сохраняются неизменными, то наступает стационарное равновесие между поступлением и уходом вещества из плазмы разряда, причем концентрация атомов определяемого элемента в плазме оказывается пропорциональной их концентрации в пробе:

$$N = aC. \quad (13)$$

Это равенство будет выполняться в том случае, если изменение концентрации атомов примеси не сказывается на скорости подачи вещества в плазму и скорости его ухода из зоны разряда. В некоторых случаях эти условия не выполняются, что делает наше предположение о пропорциональности концентраций в исходном веществе и плазме недостаточно общим. Предположим, что концентрация в плазме настолько мала, что самопоглощением можно пренебречь. Тогда для интенсивности спектральной линии при данной температуре разряда имеем на основании (6)

$$I = DN, \quad (14)$$

где

$$D = A \frac{g_k}{g_0} h\nu \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right).$$

Подставив значение N из (13) и положив $aD = B$, получаем

$$I = BC. \quad (15)$$

Следует отметить, что для этого результата несущественна термическая равновесность плазмы. Отступления от равновесия скажутся на значении коэффициента B , однако если условия разряда не меняются при изменении концентрации, то этот коэффициент сохраняется постоянным и соотношение (15) останется справедливым.

Действительно, в стационарно работающих источниках — пламенах, искрах и т. п. — при малых концентрациях определяемых элементов оно выполняется достаточно хорошо. Величина коэффициента B зависит от параметров разряда, условий поступления вещества и констант, определяющих возбуждение и испускание исследуемой линии.

Рассмотрим другой крайний случай: поглощение в источнике столь велико, что свет, идущий от удаленной поверхности плазмы, полностью поглощается в ней, не доходя до наблюдателя. Это соответствует значению $\kappa Nd \rightarrow \infty$. В действительности, если $\kappa Nd \geq 5$, то сквозь плазму проходит меньше 1% энергии, излучаемой соответствующим слоем, и плазму при этих условиях уже можно считать полностью непрозрачной. Если при этом плазма термически равновесна и характеризуется температурой T , то нетрудно определить в этом случае интенсивность испускаемой ею линии частоты ν . Для этой частоты ее излучение должно рассматриваться как излучение абсолютно черного тела и может быть вычислено по

формуле Планка:

$$I_\nu = \frac{A\nu^3}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}, \quad (16)$$

где A — постоянная.

Таким образом, по мере роста концентрации интенсивность в центре спектральной линии перестает зависеть от свойств излучающих атомов, энергии возбуждения их верхнего уровня и даже от концентрации атомов в плазме разряда. Интенсивность линии подходит к своему пределу — интенсивности излучения абсолютно черного тела (для этой же частоты), температура которого равна температуре плазмы. Если при некоторой концентрации интенсивность в максимуме уже достигла насыщения, то при дальнейшем росте концентрации будет увеличиваться ширина спектральной области, для которой это насыщение достигнуто. Поэтому, хотя интенсивность в максимуме остается неизменной, полная интенсив-

ность линии, под которой следует понимать величину $I = \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_\nu d\nu$ *, будет продолжать расти. Этот рост будет происходить медленно и может быть описан зависимостью

$$I = K \sqrt{N}; \quad (17)$$

так как $N = aC$, то $I = \alpha \sqrt{C}$, где α — некоторая постоянная. Это соотношение будет иметь место, когда интенсивность в максимуме уже достигла насыщения.

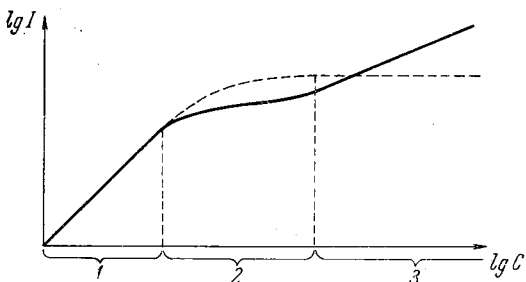


Рис. 7. Кривая роста.

Таким образом, зависимость полной интенсивности линии от концентрации для малых оптических толщин (низкие концентрации) имеет вид $I = aC$ (область 1 рис. 7); для больших оптических толщин (высокие концентрации) $I = \alpha \sqrt{C}$ (область 3 рис. 7). В области 2 аналитическая зависимость интенсивности от концентрации может быть получена только в том случае, если

задать определенное распределение температур и концентраций в плазме, что требует в каждом отдельном случае специального исследования. Однако можно попытаться подобрать такую функцию, которая будет хорошо описывать наблюдающуюся на опыте зависимость. Ломакиным и независимо от него Шайбе было для этой цели предложено уравнение, которое называется формулой Ломакина — Шайбе:

$$I = aC^b, \quad (18)$$

где a и b — два параметра, значения которых для данного источника и выбранной спектральной линии остаются постоянными в довольно большом интервале концентраций (иногда при изменении C в 100 раз). Формально формула (18) может описывать всю кривую рис. 7 (кривая

*) ν_1 и ν_2 соответствуют частотам, для которых интенсивность практически равна нулю, тогда можно заменить пределы интегрирования на 0 и ∞ .

роста). Для этого нужно положить в области I значение b равным 1. В области 3 оно обращается в $1/2$.

Если концентрация так высока, что линия оказывается сильно уширенной, то в результате измерений мы часто получаем не интегральное значение интенсивности I , а величину I_v , которая достигает насыщения. Ход величины I_v представлен на рис. 7 пунктиром.

Аппроксимирующая функция (18) не единственно возможная. По-видимому, нетрудно подобрать ряд функций, имеющих два независимых параметра, которые будут столь же хорошо описывать экспериментально наблюдаемые зависимости. Однако выбор именно такой функции целесообразен, поскольку непосредственно измеряемой величиной часто является не сама интенсивность, а ее логарифм. Уравнение (18) дает линейную связь между логарифмами интенсивности и концентрации:

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (19)$$

Линейная зависимость удобнее всего для графического построения по экспериментально полученным точкам, и отклонения от нее также легче всего заметить. Этим обстоятельством, вероятно, определяется то, что уравнение Ломакина — Шайбе чаще всего выбирается для аналитического и графического представлений зависимости интенсивности линий от концентрации.

§ 7. Источники света

Общие требования к источникам света. Источники света, применяемые в спектральном анализе, выполняют обычно две функции: перевод пробы из конденсированной фазы в газообразную и возбуждение спектра газообразной фазы. В некоторых случаях, например при спектральном анализе газов, необходимость в первой операции отпадает, а иногда она осуществляется независимо от работы источника.

Основные два требования, предъявляемые к источнику света, следующие:

1. Излучение линейчатого спектра должно быть возможно более интенсивным, в то время как интенсивность сплошного спектра желательно свести до минимума.

2. Интенсивности спектральных линий должны сохраняться постоянными *). Точнее, для любого момента времени горения источника в течение всего периода измерений должно выполняться для каждой линии соотношение

$$\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} I dt = \text{const.} \quad (20)$$

Интервал $t_2 - t_1$ — время производства одного измерения (время экспозиции при фотографировании спектра или время, необходимое для получения одного отсчета при фотоэлектрических измерениях).

Условия постоянства интенсивностей, записанные в такой форме, являются следствием того, что в ряде источников, как, например в искре или дуге переменного тока, яркость не остается неизменной во времени, а пульсирует с периодом, определяемым частотой тока, питающего источник. Поэтому мгновенные значения интенсивностей спектральных линий

*) Здесь мы имеем в виду линии элементов, концентрация которых в пробе остается постоянной за все время экспозиции. Интенсивности линий примесей могут уменьшаться по мере выгорания элементов, которым они принадлежат.

непрерывно меняются от 0 до своего максимального значения. Все приемники излучения построены так, что они регистрируют не эти мгновенные значения, а величину интенсивности, усредненную за некоторый промежуток времени. Эта усредненная интенсивность и характеризует стабильность работы источника, что выражается условием (20).

Разумеется, как любой параметр реальной системы, средняя интенсивность спектральной линии не может сохраняться строго постоянной. Она варьирует в некоторых пределах, которые часто являются определяющим фактором точности спектрального анализа. Успехи количественного спектрального анализа в значительной мере обеспечены созданием таких источников света, в которых колебания средней интенсивности достаточно малы.

Стабильность источника. Всякое изменение температуры плазмы скажется на интенсивностях спектральных линий. Зависимость интенсивностей от температуры различна для атомных и ионных линий, а также для линий с разными энергиями возбуждения. Поэтому с изменением температуры меняются не только абсолютные значения интенсивностей, но и относительные (см. стр. 149). Если одна из выбранных линий принадлежит иону, а другая атому данного элемента, то отношение интенсивностей оказывается еще чувствительнее к изменению температуры. Поэтому отношение интенсивностей ионной и атомной линий выбирают за меру стабильности источника.

В тех случаях, когда ионные линии не возбуждаются вообще, стабильность может характеризоваться изменением отношения интенсивностей двух атомных линий с далеко отстоящими друг от друга верхними уровнями. Наконец, качество источника можно оценить по колебаниям интенсивности одной аналитической линии. Выбор того или иного способа оценки источника определяется характером задачи, и пока не установлено единого критерия для сравнения стабильности разных источников. Для искровых источников часто пользуются отношением интенсивностей двух линий: $\text{Cu I } \lambda = 2492,2 \text{ \AA}$ и $\text{Cu II } \lambda = 2489,7 \text{ \AA}$ *).

Относительная интенсивность сплошного и линейчатого спектров источника определяется всей совокупностью процессов, приводящих к возбуждению этих спектров. Как правило, источники, работающие при малом давлении, обладают относительно меньшей интенсивностью сплошного спектра. Последняя, вообще говоря, увеличивается с ростом плотности тока и зависит от характера пробы, газа, заполняющего разрядный промежуток, и целого ряда других факторов.

Пламя. Первым источником света, примененным в спектральном анализе, было пламя газовой горелки. В этом пламени легко возбуждаются линии щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые линии меди, железа и других элементов. В конце XIX и начале XX вв. пламя довольно широко использовалось для спектрального определения присутствия щелочных металлов. В 20-х годах Лундегорд развил методику количественного спектрального анализа, используя пламя в качестве источника и фотоэлемент для регистрации и измерения интенсивностей аналитических линий. Однако впоследствии интерес к пламени упал, так как электрические дуги и искры, обладая более высокой температурой, оказались значительно более удобными источниками возбуждения. Однако большая стабильность пламени скоро снова привлекла внимание исследователей и за последние 10—15 лет количество аналитических работ, в которых для

*) Cu I — линия атома меди, Cu II — линия иона Cu^+ , Cu III — линия Cu^{++} и т. д.

возбуждения спектра применяется пламя, сильно возросло. Спектральный анализ с применением пламени получил название «пламенной фотометрии» или «фотометрии пламен» — термины исключительно неудачные, ибо, следуя им, нужно при возбуждении спектра дугой, говорить о дуговой, а при возбуждении искрой — об искровой фотометрии.

В настоящее время используется ряд горючих смесей для получения пламени. В зависимости от состава смеси и соотношения компонентов получают пламена с различной температурой, значения которой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура пламени*)

Горючая смесь	T, °C	Горючая смесь	T, °C
Водород—воздух	2100	Водород—кислород	2780
Ацетилен—воздух	2250	Ацетилен—кислород	3050
Водород—закись азота	2690	Дициан—кислород	5000
Окись углерода—кислород	2700		

*) Температуры вычислены для стехиометрического соотношения компонентов смеси.

В пламенах наряду с линиями обычно присутствуют и интенсивные молекулярные спектры, принадлежащие молекулам и радикалам OH, CN, C₂ и т. д., а также часто и молекулам окислов металлов, вводимых в пламя. Эти молекулярные спектры чаще всего являются мешающими.

Благодаря тому, что температуру пламени можно менять в широких пределах, часто удается подобрать условия возбуждения так, что в спектре наблюдаются только интересующие нас линии примесей, на которые не накладывается спектр основного компонента, не возбуждающегося в пламени. Это возможно тогда, когда энергия возбуждения линий примесей существенно меньше энергии, необходимой для возбуждения спектра основы. Кроме различия в энергии возбуждения, интенсивность спектральных линий в пламенах определяется также происходящими в них химическими реакциями. В зависимости от прочности тех или иных соединений и условий равновесия, концентрация свободных атомов в разных частях пламени для различных элементов различна. Это также дает возможность, используя для анализа разные зоны свечения, избавляться от помех со стороны спектра основы.

Спектр пламени сравнительно беден линиями, так как в нем обычно отсутствуют линии с большой энергией возбуждения. Это дает возможность применять спектральные приборы небольшой разрешающей способности и работать при широких щелях. Иногда можно вообще отказаться от применения диспергирующей системы и выделять аналитическую линию интерференционным или даже обычным стеклянным фильтром.

Все эти обстоятельства делают применение пламен удобным при решении многих задач.

Анализируемое вещество вводится в пламя в виде растворов, хотя были попытки вводить и мелкодисперсный порошок. Для введения растворов служат специальные распылители, действие которых основано на всасывании жидкости и распылении струи газовым потоком в месте его сужения. Одна из схем горелок с распылителем дана на рис. 8.

Распылитель должен давать мелкие и однородные по величине капли раствора, быстро испаряющиеся при поступлении в пламя. Сделать стек-

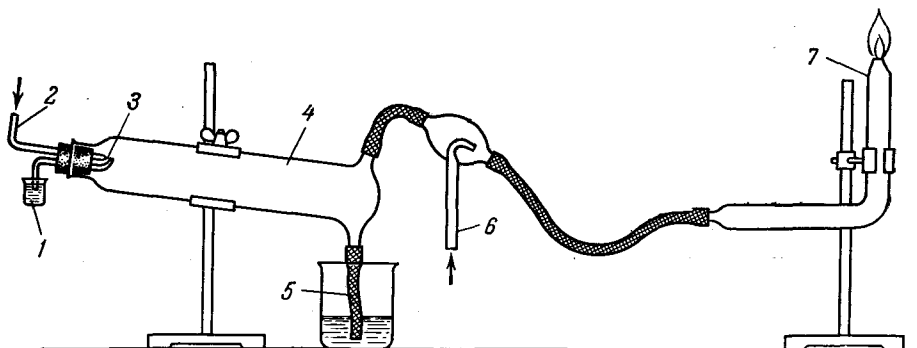


Рис. 8. Стеклоянная горелка с распылителем.

1 — анализируемый раствор, 2 — трубка для подачи сжатого воздуха, 3 — распылитель, 4 — камера, 5 — сток избыточного раствора, 6 — трубка для подачи горючего газа, 7 — горелка.

лянный распылитель нужных размеров трудно, и обычно хороший инжектор отбирается из нескольких экземпляров, изготовленных стеклотрувом.

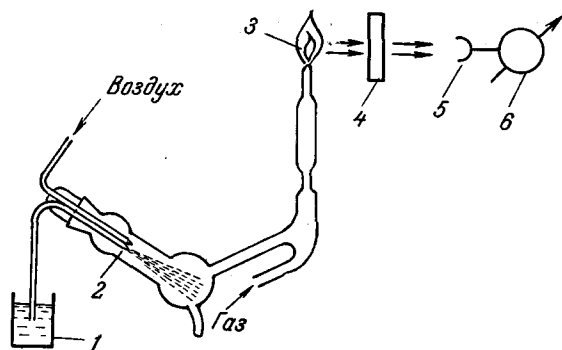


Рис. 9. Схема установки с газовой горелкой. 1 — анализируемый раствор, 2 — распылитель, 3 — пламя, 4 — светофильтр или монохроматор, 5 — приемник излучения, 6 — регистрирующий прибор.

Качество работы горелки определяется в первую очередь равномерностью поступления газов. Для количественных анализов лучше всего пользоваться газами из стальных баллонов, из которых он подается через хорошие редукторы и вентили. Значительно хуже пользоваться газом от домашней сети, в которой давление газа всегда испытывает колебания. Для подачи воздуха в горелку можно применять небольшой компрессор*), обязательно поставив большую балластную емкость,

чтобы уменьшить колебания давления, получающиеся при каждом ходе поршня.

Схема аналитической установки с газовой горелкой дана на рис. 9.

Дуга постоянного тока. Дуга постоянного тока широко используется при спектральном анализе, в особенности в практике анализа руд и минералов. Схема питания дуги дана на рис. 10.

Плазма дуги неоднородна на протяжении от катода к аноду. Вблизи катода существует тонкий (≈ 1 мм) катодный слой с довольно значительным падением потенциала. Условия возбуждения в нем отличаются от условий в остальной части плазмы, и ранее этот слой часто использовался для повышения чувствительности спектрального анализа. На поверхности катода

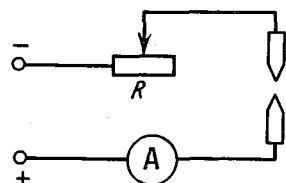


Рис. 10. Электрическая схема дуги постоянного тока.

*) Удобен медицинский зубо-врачебный компрессор.

хорошо видно яркое «катодное пятно». Температура его значительно выше температуры остальной поверхности электродов. Катодное пятно обеспечивает термоэлектронную эмиссию, поддерживающую разряд.

С аналитической точки зрения представляет интерес распределение элементов в плазме дугового разряда, а также механизм их поступления и уноса. Поступление материала электродов в дугу определяется процессами испарения и, следовательно, зависит от температуры электрода. Уход материала электродов из зоны разряда связан главным образом со сложными диффузионными процессами, которые приводят к довольно неожиданным картинам распределения элементов в зоне разряда, как это видно из рис. 11, на котором изображены радиографии плазмы дугового разряда с введенными в него радиоактивными элементами.

Напряжение на электродах дуги во время ее горения зависит от материала электродов, силы тока через дугу, величины дугового промежутка, состава и давления атмосферы, в которой горит дуга. Обычно оно равняется 50—90 в. Сила тока, питающего дугу, в зависимости от характера задачи меняется от одного до нескольких десятков ампер.

Разряд поддерживается за счет термоэлектронной эмиссии с раскаленной поверхности катода. Следовательно, необходимо, чтобы температура катода была достаточно высокой. Достаточная для поддержания разряда минимальная сила тока зависит от расстояния между электродами, от их размеров и материала, из которого они изготовлены.

Высокая температура электродов дуги обеспечивает их интенсивное испарение, что приводит к заполнению дугового промежутка парами вещества электродов. Чем ниже потенциал ионизации атомов элементов, находящихся в плазме дуги, тем легче протекает разряд, т. е. необходимые для поддержания разряда сила тока и напряжение меньше; например, дуга между железными электродами диаметром 6 мм хорошо горит при силе тока 2—3 а, в то время как для горения дуги между угольными электродами того же диаметра необходим ток 8—10 а.

Кроме самих электродов в дуге постоянного тока испаряются вещества, введенные каким-либо способом в электроды.

Анализируемое вещество часто вводится в отверстие, высверленное по оси угольного или графитового электрода. Электрод разогревается разрядом, причем разные части его нагреваются до разных температур.

При одинаковом диаметре электродов температура анода выше — она может дойти до 4000° (температура кипения графита). Обычно

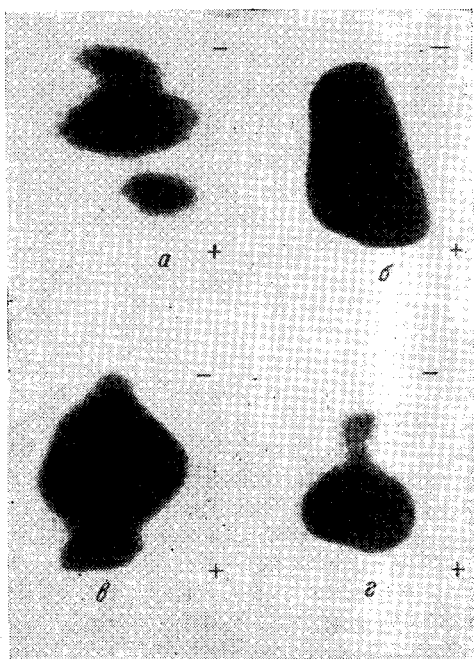


Рис. 11. Радиографии плазмы дуги.
а) Для натрия, б) для кобальта, в) для галлия,
г) для цинка.

температура, до которой нагревается анод, ниже этой; она определяется условиями равновесия между притоком тепла за счет мощности, выделяемой разрядом, и потерями тепла из-за теплопроводности, излучения и конвекции.

Стабилизация дуги. Случайные отклонения величины внутреннего сопротивления разрядного промежутка ведут к нестабильности дугового разряда, тем большей, чем меньше балластное сопротивление, включенное последовательно с дугой. Действительно,

$$i = \frac{u}{R_б + R_д}, \quad (21)$$

где i — сила тока, протекающего через дугу, u — напряжение источника питания, $R_б$ — балластное сопротивление, $R_д$ — сопротивление дуги. Отсюда легко найти относительное изменение силы тока при изменении сопротивления дугового промежутка:

$$\frac{di}{i} = \frac{dR_д}{R_б + R_д}. \quad (22)$$

Относительные изменения силы тока уменьшаются при увеличении балластного сопротивления, следовательно, стабильность дуги увеличивается. Но с увеличением $R_б$ для поддержания необходимой силы тока должно быть увеличено напряжение питания u .

Увеличение напряжения питания, таким образом, приводит к улучшению стабильности дуги, а следовательно — точности анализа. Это обстоятельство заметно сказывается уже при переходе от $u = 110$ в к $u = 220$ в. Еще лучше пользоваться выпрямителем с повышающим трансформатором, доведя напряжение до 300—400 в. Правда, при этом значительная доля потребляемой энергии будет бесполезно рассеиваться на балластном сопротивлении, и при массовых анализах с этим следует считаться.

В ряде методов спектрального анализа, главным образом при анализе растворов, применяется высоковольтная дуга, питающаяся переменным напряжением в несколько тысяч вольт. Стабильность электрического режима в таких дугах выше, чем в обычных низковольтных.

Температура плазмы дуги. Температура плазмы дуги зависит от мощности, выделяемой в единице ее объема. Так как плотность тока дуги обычно почти не зависит от его силы, то изменение силы тока в широких пределах должно мало сказываться на температуре плазмы. Однако при этом предполагается, что состав плазмы остается неизменным. В действительности изменение силы тока влечет за собой изменение мощности, выделяемой на электродах, а следовательно, и их температуры. Это в свою очередь приводит к изменению условий испарения примесей, а следовательно, и состава плазмы, что может вызвать изменение ее температуры.

Температура плазмы дуги между угольными электродами наиболее высока — порядка 7000°C , между медными или железными электродами — около 5500°C . При введении в электроды примесей, обладающих более низким потенциалом ионизации, температура дуги определяется ими. Так, например, при введении в угольные электроды солей калия температура плазмы падает с 7000 до 4000°C . Но для того, чтобы примесь полностью определяла температуру разряда, она должна присутствовать в больших количествах, таких, чтобы прохождение тока через дуговой промежуток обеспечивалось в основном ионами этой примеси. Малые количества примесей соответственно мало влияют на температуру плазмы.

Ранее уже упоминалось, что температура плазмы реальных дуговых источников не постоянна по всему объему. Обычно она монотонно спадает от центра плазмы к ее периферии. В соответствии с этим в центральных зонах наблюдается свечение линий с более высокими энергиями возбуждения, чем во внешних. Это приводит к тому, что определенные спектроскопическими методами (по отношению интенсивностей линий) температуры дуги оказываются различными в зависимости от того, какие линии выбраны для измерений.

Плазмотрон. В последнее время в практику спектрального анализа начал входить особый тип дугового разряда, получивший название плазменной горелки или плазмотрона.

Принцип действия плазмотрона основан на следующем: в камере 1 (рис. 12) зажигается дуга между графитовыми электродами 2, 3 при силе тока около 20—30 а. Анод дуги 3 имеет отверстие диаметром 1—2 мм, через которое выходит инертный газ, подаваемый под давлением 1,5—2 атм по трубке 4, расположенной в направлении, касательном к стенкам камеры. Образующиеся в камере вихревые потоки газа охлаждают плазму снаружи, благодаря чему разрядный шнур сжимается и плотность тока в нем увеличивается. Дополнительное сжатие при больших токах происходит в результате сил магнитного давления (пинч-эффект). Сжатая таким образом плазма вместе с газом выбрасывается через отверстие анода и в виде устойчивой струи длиной 10—15 мм светится над поверхностью анода.

Конструкция горелки видна из рисунка. Анализируемый раствор подается в плазму с помощью специального распылителя. Плазмотрон может применяться также при анализе твердых проб, помещаемых в катод. Температура плазмы в значительной степени зависит от применяемого газа и скорости его подачи. С возрастанием последней температура растет. Она растет также при переходе от тяжелого аргона к более легкому гелию. Было показано, что свечение плазмы не стационарно, а испытывает колебания с частотами в несколько килогерц.

Температура плазмы меняется от 5000 до 12 000°, так что по характеру возбуждения плазмотрон может быть по желанию приближен либо к дуге, либо к искре. Отмечается несколько бо́льшая по сравнению с дугой интенсивность сплошного спектра.

По-видимому, интенсивность свечения плазмотрона довольно стабильна — значительно стабильнее, чем дуги постоянного тока. Это заставляет думать, что он будет широко применяться в спектральном анализе, но пока опыт его применения очень мал.

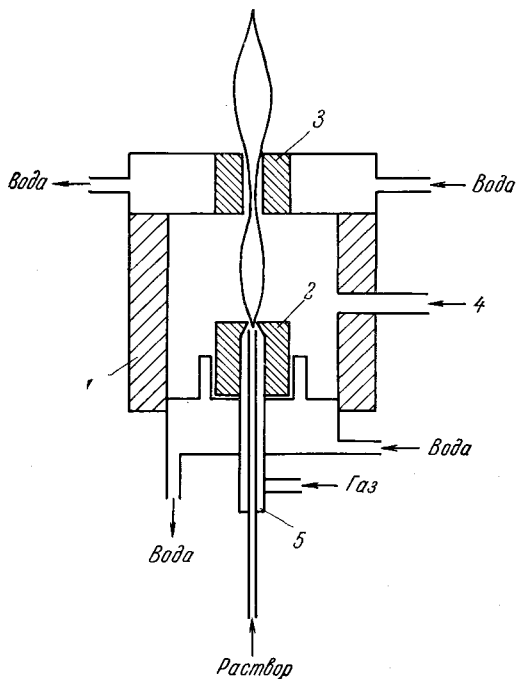


Рис. 12. Схема плазмотрона.

Дуга переменного тока. В заводских лабораториях постоянный ток не всегда доступен. Это вызвало желание пользоваться для спектрального анализа дугами переменного тока. Однако обычные дуги, в особенности с металлическими электродами, не могут устойчиво гореть на переменном токе. Это связано с тем, что за период паузы тока, который при частоте 50 герц длится несколько миллисекунд, поверхность электрода успевает остыть настолько, что термоэлектронная эмиссия практически прекращается и дуга не может загореться при повышении напряжения в следующий полупериод. Для того чтобы поддерживать горение разряда, нужно в каждый полупериод «поджигать» дугу. Соответствующие приспособления были сначала разработаны для электросварочных дуг, потом

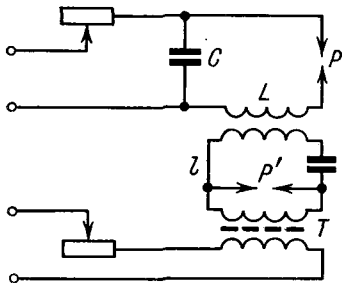


Рис. 13. Схема дугового генератора с высокочастотным поджигом.

Н. С. Свентицким было сконструировано основанное на таком же принципе устройство для спектрально-аналитической дуги. Действие всех устройств такого рода основано на том, что в каждый полупериод, когда напряжение на зажимах электродов дуги (борнах) больше потенциала зажигания*), дуговой промежуток пробивается высокочастотным импульсом высокого напряжения, но малой мощности. Этот импульс создает токопроводящий канал ионизованного газа, вдоль которого развивается дуговой разряд. Последний длится до тех пор, пока потенциал на борнах не упадет ниже потенциала гашения, после чего дуга гаснет до следующего полупериода, когда весь процесс повторяется снова. Разумеется, можно построить схему так, что поджигающий импульс будет поступать не каждый полупериод, а через один, в этом случае мы получим униполярную импульсную дугу. Можно сделать еще более редкое следование импульсов, что, например, может быть важно при анализе легкоплавких изделий, когда нельзя допустить излишнего нагрева электрода.

Схемных решений, обеспечивающих поджиг дуги, можно предложить довольно много. Мы опишем схему Свентицкого, применяемую в генераторах ДГ-1 и ДГ-2, и схему промышленного генератора ГЭУ. Первая из них изображена на рис. 13.

Последовательно с разрядным промежутком P включается катушка самоиндукции L , индуктивно связанная со вспомогательным колебательным контуром l , питаемым через небольшой повышающий трансформатор T . В тот момент, когда происходит пробой разрядного промежутка P' во вспомогательном контуре, в катушке самоиндукции разрядной цепи возникает импульс напряжения и происходит пробой рабочего разрядного промежутка P . Параллельно последнему включается конденсатор небольшой емкости C для защиты цепи питания от высокой частоты. О влиянии этого конденсатора на характер излучения мы скажем дальше.

Стабильность электрических и оптических параметров дуги переменного тока зависит от стабильности напряжения, при котором происходит пробой. В дуге Свентицкого оно задается моментом пробоя вспомогательного разрядного промежутка или, точнее, фазой тока, при которой происходит этот пробой. Благодаря окислению и другим изменениям

*) Потенциалом зажигания называется то минимальное напряжение, при котором разряд может начаться; потенциалом гашения — напряжение, при котором разряд гаснет. Разница между этими потенциалами составляет обычно несколько вольт.

структуры поверхности управляющего разрядника P' эта фаза не всегда выдерживается достаточно стабильно. Для того чтобы улучшить стабильность работы дуги, нужно задавать фазу поджига не потенциалом пробоя вспомогательного промежутка, относительно легко меняющимся, а более точно контролируруемыми параметрами. Этой цели служат так называемые генераторы с электронным управлением, пример схемы одного из которых дан на рис. 14.

Электроды и атмосфера дуги, влияние давления. Электроды дуги делаются из вещества, подлежащего анализу, либо из постороннего вещества. В последнем случае анализируемая проба тем или иным способом вводится в плазму разряда, чаще всего путем испарения из канала, сделанного в одном из электродов.

Первый способ применяется тогда, когда анализируются относительно тугоплавкие, не горящие на воздухе металлы: железо и стали, медь и ее сплавы и т. п.

Во всех остальных случаях—при анализе легкоплавких и легко окисляющихся металлов, руд и минералов, солей и окислов, стекол и шлаков и других непроводящих веществ — электродами дуги служат стержни из какого-либо тугоплавкого материала с относительно бедным спектром.

Чаще всего материалом для электродов служат угольные или графитовые стержни диаметром от 6 до 10 мм, редко — стержни из чистой меди или других металлов.

Графит или уголь, применяемые для изготовления электродов, должны быть тщательно очищены от примесей, в особенности от тех, которые подлежат определению. Очистка производится на заводах, изготавлиющих так называемые «спектральные угли». Даже в лучших их сортах обычно можно обнаружить наиболее яркие линии ряда элементов, в первую очередь Ca, Mg, B, Fe, Si, Al. Иногда угли можно подвергнуть дополнительной очистке путем прокаливания стержня до 3000° и выше, что нетрудно сделать, пропуская через уголь достаточно сильный ток. Разогрев до нужной температуры получается при плотности тока около 3000 а/см^2 , так что для работы нужно иметь сильноточный трансформатор и возможность отбирать от сети достаточно большую мощность ($\approx 50 \text{ ква}$). Угли, прокаленные в течение 30—40 сек при 3000° , обычно значительно чище, чем выпускаемые заводом. Спектрально чистые угли марки В-3 практически не содержат бора и настолько чисты, что их качество не улучшается при дополнительном прокаливании. Некоторые сорта графита, например графит АРВ, достаточно чисты для изготовления электродов, пригодных во многих случаях.

Форма графитовых и угольных электродов зависит от характера задачи. Для определения труднолетучих элементов употребляются электроды

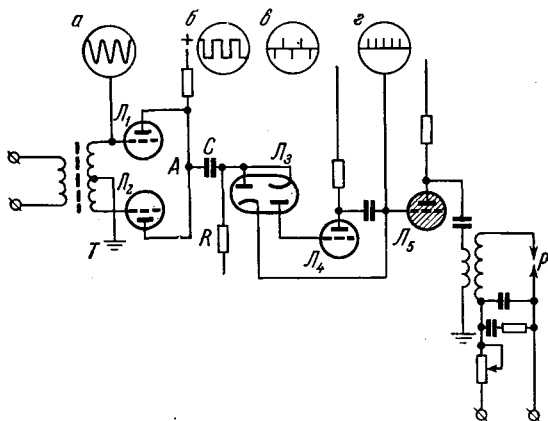


Рис. 14. Схема генератора с электронным управлением.

В кружках показаны формы напряжения в различных точках схемы.

с отверстиями глубиной 1—2 мм (рис. 15, а). Для определения легколетучих примесей отверстие углубляется до 5—10 мм и проба помещается на дно (рис. 15, б). Для уменьшения градиента температуры пробы делают электроды с перетяжками различных размеров (рис. 15, в, г). Верхний электрод обычно оканчивается небольшим конусом (рис. 15, д).

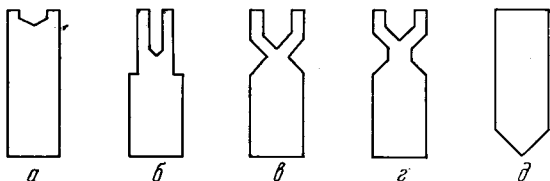


Рис. 15. Форма угольных электродов.

электродами, кроме линий углерода и примесей, а также сплошного спектра, наблюдаются линии элементов, содержащихся в атмосфере лаборатории (чаще всего Al, Ca, Si, Fe и В), а также ряд молекулярных полос. Наиболее сильные полосы принадлежат молекуле CN, их канты расположены у 4216, 3883,4 и 3590,5 Å, а структура довольно широка и захватывает значительную часть спектра: 4200—3500 Å. В этой области расположено значительное число чувствительных линий ряда элементов. Поэтому избавление от полос CN существенно улучшает условия проведения анализов. В ряде случаев и на условиях возбуждения благоприятно сказывается замена воздуха другим газом: аргоном, гелием, аргон-кислородной смесью, углекислым газом и др. Было проведено довольно много исследований, задачей которых было выяснить механизм действия того или иного газа на возбуждение спектров, а также влияние той или иной атмосферы на чувствительность и точность анализов. Единой точки зрения на эти вопросы пока нет, и главная цель замены воздуха на атмосферу другого газа — избавление от полос CN и линий, принадлежащих частицам пыли.

Для работы в атмосфере постороннего газа можно применять заполняемые последним колбы или камеры. Удобнее работать в потоке газа, при этом отпадает необходимость в герметизации камеры. В ряде случаев можно обходиться вообще без камеры, обдувая дугу струей газа, идущей от нижнего электрода. Применяемое для этого приспособление изображено на рис. 16. При работе в небольшом потоке CO₂, идущем от баллона с жидкой углекислотой, можно почти полностью подавить циановые полосы (рис. 17).

Можно с большой долей уверенности предположить, что давление в 760 мм не является оптимальным для работы дуги, так как оно не выбрано на основании каких-либо экспериментальных или теоретических соображений и является в этом смысле случайным. Поэтому представляет интерес исследовать работу дуг и при других давлениях. Такого рода исследования находятся только в самом начале, но уже показано, что повышение давления до 5—7 атм в некоторых случаях приводит к повышению чувствительности определений (например, чувствительность определения лития возрастает на порядок). В какой мере этот выигрыш оправдывает трудности работы

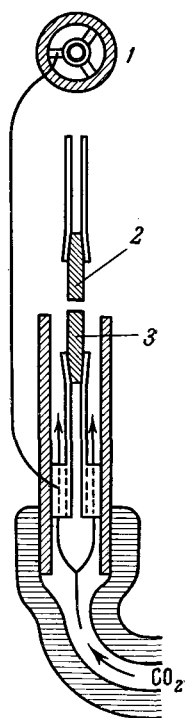


Рис. 16. Приспособление для обдува дуги углекислым газом.

1 — вид сверху.
2 — верхний электрод.
3 — нижний электрод.

при высоком давлении, пока не выяснено. Работа дуг при пониженном давлении с аналитической точки зрения вообще не исследовалась. Отметим, что дуги при низком давлении обычно горят неустойчиво и работа с ними неудобна.

Искра. Конденсированная искра, наряду с дугой постоянного тока, — это один из первых источников света, примененных для спектрального анализа еще Кирхгофом. Значение этих двух источников не уменьшилось до настоящего времени.

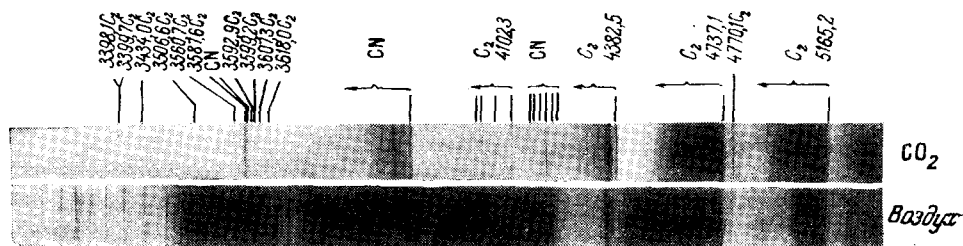


Рис. 17. Подавление полос циана при обдуве дуги углекислым газом.

В основу многочисленных электрических схем, применяемых для искрового возбуждения спектра, положен колебательный контур, состоящий из емкости C , индуктивности L и разрядного промежутка P (рис. 18).

Промежуток длиной 1—3 мм образован электродами, спектр которых мы хотим изучить. Конденсатор C периодически заряжается до напряжения u , достаточного для пробоя искрового промежутка. После пробоя сопротивление промежутка падает до нескольких ом и конденсатор разряжается. При небольшом сопротивлении контура разряд носит характер затухающих колебаний. С увеличением омического сопротивления контура разряд из колебательного превращается в апериодический. В практике спектрального анализа применяются как тот, так и другой режимы разряда, но в обычных схемах высоковольтной конденсированной искры почти всегда имеет место колебательный режим разряда с относительно слабым затуханием.

В свечении искры можно различить две стадии: стадию пробоя, во время которой наблюдается свечение канала, образованного ионизированной атмосферой и в спектре которого видны линии воздуха, и стадию колебательного разряда, во время которой с поверхности электрода выбрасываются факелы паров вещества электрода и наблюдается интенсивное свечение этого вещества. Период колебания искрового разряда можно приблизительно оценить по формуле Томсона:

$$T = 2\pi \sqrt{LC}. \quad (23)$$

Для обычных в практике L и C ($L \approx 0,0001$ гн и $C \approx 0,01$ мкф) T получается порядка 10^{-5} — 10^{-6} сек, а продолжительность всего разряда доходит до 100 мксек. Среднее значение силы тока в разряде \bar{I} можно

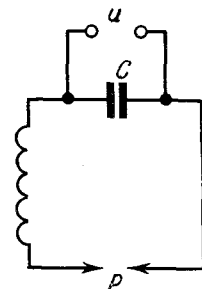


Рис. 18. Схема конденсированной искры.

получить, зная период разряда и заряд, накопленный на конденсаторе:

$$Q = u_{\text{проб}} C, \quad (24)$$

$$\bar{I} = \frac{2Q}{T} = \frac{u_{\text{проб}} C}{\pi \sqrt{LC}} = \frac{u_{\text{проб}}}{\pi} \sqrt{\frac{C}{L}}. \quad (25)$$

Таким образом, с увеличением самоиндукции средняя сила тока падает. Вместе с этим падает и плотность тока в искровом канале, так как его диаметр относительно мало меняется с изменением силы тока. Поэтому уменьшение самоиндукции приводит к увеличению плотности тока в разряде и дает увеличение температуры разряда. Аналогично действует увеличение пробивного напряжения или емкости конденсатора. Однако увеличение емкости действует значительно слабее, чем эквивалентное уменьшение самоиндукции. Это связано с тем, что с увеличением емкости увеличивается также период колебаний, а с уменьшением самоиндукции он уменьшается при одинаковой средней силе тока. Плотность тока в разряде будет тем больше, чем меньше период (с уменьшением периода сужается токопроводящий канал). При малых самоиндукциях средняя температура искры достигает 10 000—12 000° и в ней возбуждаются преимущественно ионные линии. При большой самоиндукции температура падает и спектр приближается к дуговому.

Интересно отметить, что, в то время как спектр дуги практически не зависит от силы тока (если не говорить о том, что при изменении силы тока могут меняться характер и скорость испарения), так как с увеличением силы тока соответственно увеличивается и диаметр дугового канала, спектр искры, наоборот, существенно меняется с изменением периода разряда и силы тока. Однако можно создать такие условия, когда спектр дуги переменного тока будет приближаться по своему характеру к спектру искры. На стр. 38 мы упоминали, что емкость конденсатора C (рис. 13) мала. Этот конденсатор к моменту начала дугового разряда заряжен до напряжения сети и разряжается через дуговой промежуток. Если увеличить его емкость до нескольких сот микрофард, то запасенная в нем энергия будет играть заметную роль в общем балансе разряда и быстрый разряд этого конденсатора через аналитический промежуток приведет к появлению искрового спектра. Соответствующие небольшие изменения в схеме генератора дуги переменного тока приводят к тому, что последняя может применяться для возбуждения искровых спектров. Принято говорить о «жестком» и «мягком» режимах дуговой или искровой схемы. Чем больше температура плазмы, тем более высоких степеней достигает ионизация, тем более «жестким» называется режим.

Управляемая искра. Заряд конденсатора искрового контура обычно осуществляется от повышающего трансформатора с напряжением во вторичной обмотке 12—15 кВ. Пробивное напряжение аналитического промежутка должно быть меньше этого значения. Обычно оно составляет 5—10 кВ и сильно зависит от материала, формы и состояния поверхности электродов, длины искрового промежутка, состояния ионизации атмосферы в искровом промежутке и т. д. Поэтому простая схема конденсированной искры (рис. 18) будет работать недостаточно устойчиво: отдельные разряды будут происходить при разных значениях напряжения на конденсаторе, и число разрядов за один полупериод питающего напряжения может меняться от 1 до 3—4 в зависимости от величины пробивного напряжения. Было предложено несколько схем для стабилизации искры. Мы опишем здесь схему Райского (рис. 19), по которой собираются гене-

раторы искры серии ИГ (ИГ-1, ИГ-2 и ИГ-3). В этой схеме рабочий разрядный промежуток P замкнут большим омическим или индуктивным сопротивлением R . По мере зарядки конденсатора C от источника питания T повышается напряжение на электродах вспомогательного разрядника G ; в момент пробоя вся разность потенциалов оказывается сосредоточенной на электродах рабочего разрядного промежутка. Последний характеризуется более низким напряжением пробоя, чем вспомогательный, так что сразу за пробоем первого промежутка происходит пробой второго. Electroды вспомогательного промежутка изготавливаются в виде массивных, хорошо обработанных шаров. Такая форма электродов позволяет достаточно надежно «задать» пробивное напряжение и поддерживать его на заданном уровне.

Точность анализа при применении искры описанного типа существенно выше, чем при употреблении обычной схемы (рис. 18).

Регулировка фазы (но не напряжения) пробоя может осуществляться также с помощью синхронного высоковольтного прерывателя. Это устройство осуществлено в генераторах, собранных по схеме Фейсснера, которые сейчас в СССР почти не применяются.

Наряду с высоковольтной искрой иногда применяется низковольтный импульсный разряд, при котором конденсаторные батареи большой емкости (до нескольких тысяч микрофард) заряжаются до 250—300 в от небольшого выпрямителя и разряжаются через аналитический промежуток. Разряд инициируется высоковольтным поджигающим импульсом. В отличие от высоковольтной искры низковольтный импульсный разряд является обычно аperiodическим и характеризуется высокой температурой возбуждения и большой эрозией поверхности электродов.

Характер свечения всех источников, питающихся переменным током или отдельными импульсными разрядами, меняется за время протекания разряда: в одной стадии разряда более интенсивен сплошной спектр, в другой — искровые, в третьей — дуговые линии. Очевидно, что для каждой аналитической задачи выгодно использовать ту или иную фазу разряда, например ту, когда аналитические линии наиболее интенсивны, а интенсивность сплошного спектра мала. В настоящее время разработаны методы, позволяющие выделять и регистрировать спектр в течение промежутка времени Δt , отстоящего на время τ от начала разряда. Такую временную развертку свечения искры можно осуществлять механическим способом с помощью вращающегося зеркала либо фотоэлектрическим, применяя регистрацию со специальными схемами задержки, которые включают и выключают фотоумножитель в нужные моменты времени. Несмотря на очевидные достоинства регистрации спектров с временным разрешением, такие схемы применяются в аналитической практике пока очень редко, по-видимому, из-за относительной сложности и труднодоступности развертывающих устройств.

Гейслеровский и высокочастотный разряд. При пропускании постоянного тока через газ при давлении 0,1—10 мм рт. ст. наблюдается так называемый тлеющий или гейслеровский разряд (рис. 20). Он характеризуется отсутствием термодинамического равновесия между компонентами плазмы. Это выражается в первую очередь в том, что температура газа

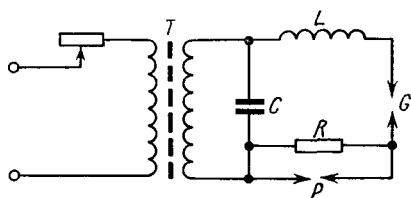


Рис. 19. Схема искрового генератора.

значительно ниже электронной температуры. Первая близка к температуре стенок разрядной трубки, т. е. не превышает нескольких сот градусов, в то время как электронная температура достигает десятков тысяч градусов. Свечение тлеющего разряда распадается на ряд зон, из которых для нас важны две — катодное свечение и положительный столб. Катодное свечение расположено вблизи поверхности катода. В этой области возбуждаются линии газа с относительно высокими потенциалами возбуждения, часто светятся также линии материала катода. После тонкого катодного слоя обычно наблюдается свечение положительного столба, длина которого определяется размерами трубки (в разрядной трубке с близко расположенными электродами положительный столб может отсутствовать). Напряженность поля и энергия электронов в положительном столбе

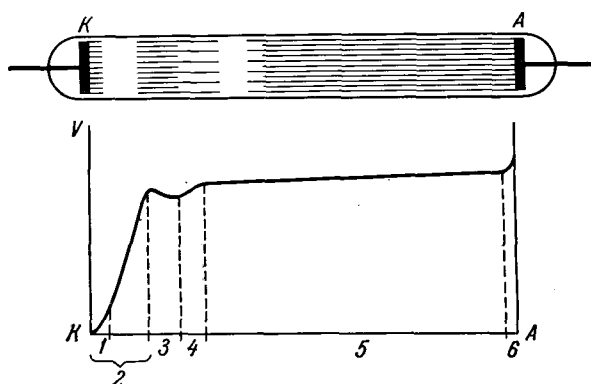


Рис. 20. Схема тлеющего разряда и распределение потенциала в нем.

1 — катодное свечение, 2 — область катодного падения, 3 — тлеющее свечение, 4 — темное фарадеево пространство, 5 — положительный столб, 6 — область анодного падения.

высокочастотного разряда по свойствам свечения очень близок к положительному столбу разряда на постоянном токе. Для возбуждения свечения применяются радиочастотные генераторы, работающие на частотах в несколько мегагерц, мощностью от 3—5 до 500 *вт*.

На рис. 21 дана схема генератора ВГ-3. Этот генератор с выходной мощностью около 300 *вт* снабжен оптической обратной связью, обеспечивающей высокую стабильность его работы. Принцип работы оптической обратной связи основан на том, что свет разрядной трубки, возбуждаемой высокочастотным разрядом, освещает фотоумножитель ФЭУ-1, усиливается усилителем в цепи обратной связи и вводится в виде модулирующего сигнала в схему высокочастотного генератора. Поэтому изменение величины светового потока вызывает изменение мощности, отдаваемой генератором на нагрузку. Выбором величины коэффициента передачи и полярности сигнала на выходе цепи обратной связи можно обеспечить стабильность свечения разрядной трубки. При этом компенсируется изменение яркости свечения, вызванное нестабильностью напряжения сети и вариациями условий разряда в трубке.

Генератор выполнен по многокаскадной схеме. Управление мощностью генератора осуществляется в маломощном каскаде L_2 , работающем без сеточных токов. Это позволяет выполнить усилитель цепи обратной связи на постоянном токе с довольно низким коэффициентом

значительно меньше, чем в зоне отрицательного свечения, в соответствии с этим в нем светятся линии с более низкими потенциалами возбуждения. Свечение положительного столба часто используется при спектральном анализе газов. Однако наличие металлических электродов вызывает существенные осложнения (см. гл. X). Поэтому гейслеровская трубка оказалась вытесненной безэлектродной разрядной трубкой, в которой свечение возбуждается высокочастотным разрядом. Положительный столб вы-

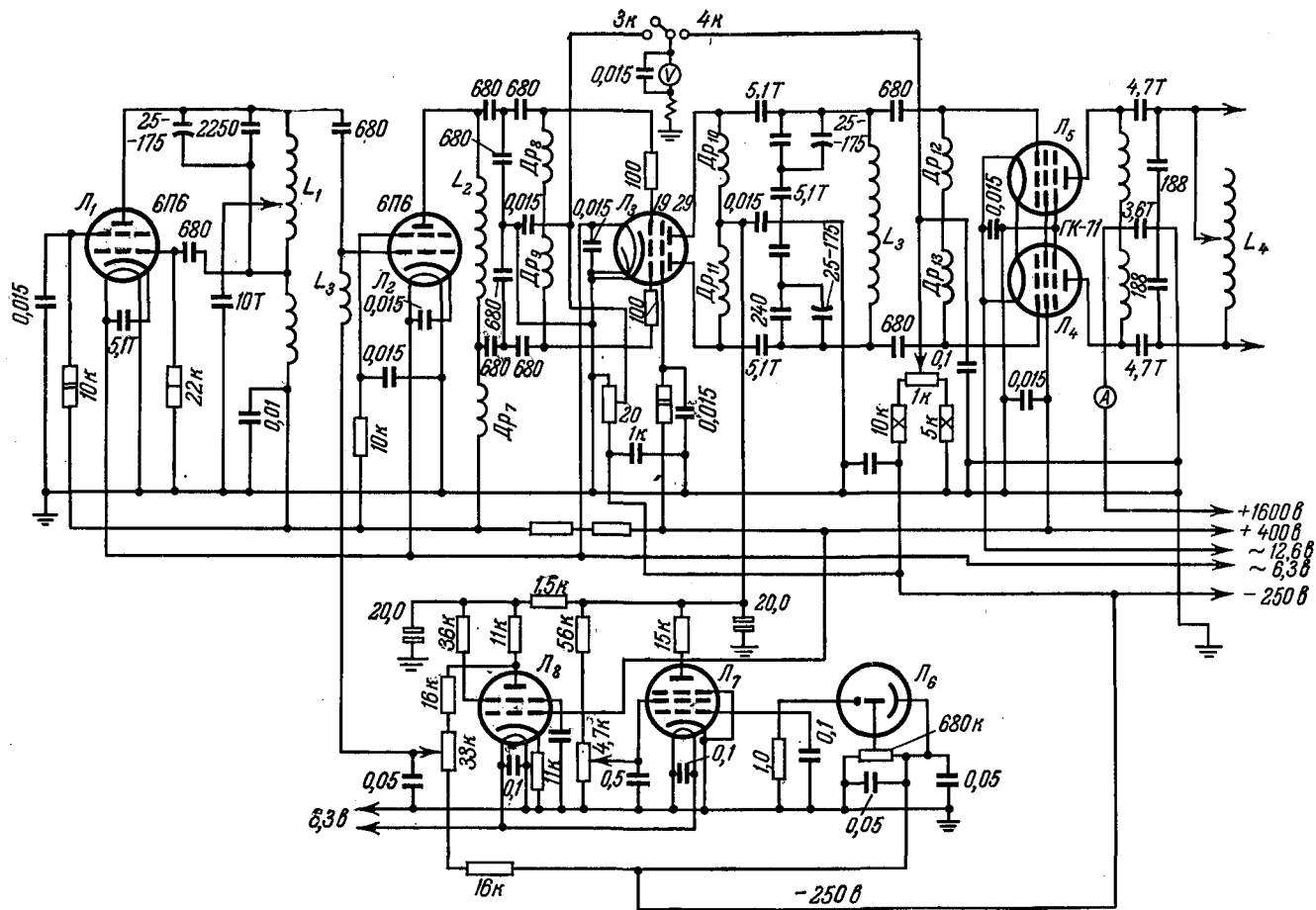


Рис. 21. Схема высокочастотного генератора ВГ-3.

усиления. Задающий генератор L_1 выполнен по индуктивной схеме на лампе типа 6П6.

Модуляция мощности генератора достигается изменением напряжения на управляющей сетке лампы L_2 . Последующие каскады высокочастотного генератора служат усилителями мощности, они собраны по обычной двухтактной схеме на лампах L_3 , L_4 и L_5 .

Цепь обратной связи состоит из ФЭУ-1 и усилителя постоянного тока на лампах L_6 , L_7 , L_8 . Для питания ФЭУ-1 используются стабилизированные выпрямители, питающие задающий каскад и цепи смещения высокочастотного генератора.

Усилитель выполнен по схеме с непосредственной связью на лампах L_7 и L_8 .

Усилитель постоянного тока питается от общего стабилизированного выпрямителя высокочастотного генератора.

На рис. 22 приведена запись фототока, полученного от линии H_β при возбуждении свечения водородной трубки генератором ВГ-3 с включенной обратной связью и без нее. Обработка этих результатов показывает, что стабильность свечения возрастает благодаря применению обратной связи примерно в 2,5 раза.

Рис. 22. Запись фототока, полученного от линии H_β при возбуждении свечения генератором ВГ-3 с обратной связью (1) и без обратной связи (2).

Разряд в полом катоде. Для ряда аналитических задач используется отрицательное свечение, наблюдаемое в трубках с полым катодом. Форма и расположение электродов такой трубки изображены на рис. 23.

При замене плоского катода на полый цилиндрический катод определенного радиуса все отрицательное свечение сосредоточивается внутри цилиндра. Яркость свечения при этом значительно возрастает.

В разрядных трубках с полым катодом для поддержания разряда необходимо присутствие газа при небольшом давлении. В качестве такого газа, который называется носителем разряда, используются почти всегда инертные газы, наиболее удобные для возбуждения и наблюдения спектров различных веществ.

Свечение в полом катоде устанавливается только при определенном соотношении между размерами катода и давлением газа в трубке. При внутреннем диаметре катода около 6—8 мм наиболее благоприятное давление гелия порядка 1 мм рт. ст., а аргона — около 0,1 мм рт. ст. Во время разряда разность потенциалов между катодом и анодом составляет обычно несколько сот вольт, сила тока ограничивается последовательно включенным сопротивлением и в различных конструкциях трубки меняется от нескольких миллиампер до нескольких сот миллиампер.

Пары металлов и других веществ, помещенных в катод, попадают в плазму в процессе самого разряда, причем механизм этого процесса до

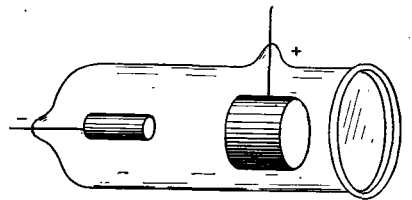


Рис. 23. Разрядная трубка с полым катодом.

конца не выяснен. Считают, что вещество поступает в плазму разряда за счет катодного распыления. По-видимому, эта гипотеза справедлива для случая поступления со стенок катода при его глубоком охлаждении. В неохлаждаемых, горячих катодах вещество поступает в зону разряда и за счет испарения при нагревании.

Излучение спектра металлов в полном катоде обладает рядом особенностей по сравнению с излучением в обычных источниках — дугах и искрах. Благодаря относительно низкой температуре газа и излучающих паров доплеровская ширина линий невелика, а низкое давление и малая плотность тока не вызывают заметного штарковского и ударного уширений. Поэтому линии, испускаемые разрядом в полном катоде, отличаются малой шириной.

Для полного катода характерна также небольшая реабсорбция. Трубки с полным катодом нашли широкое применение в

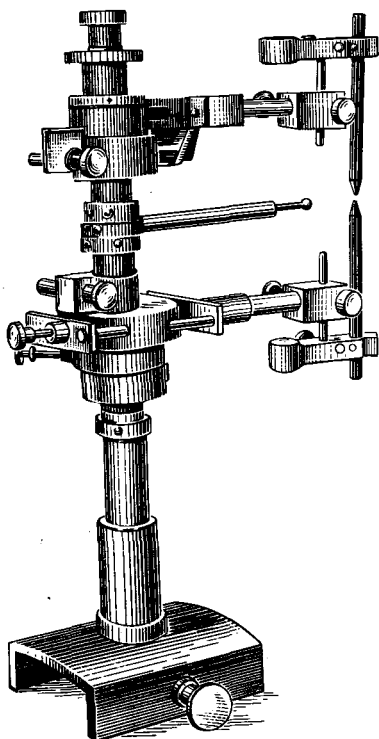


Рис. 24. Штатив ПС-162.

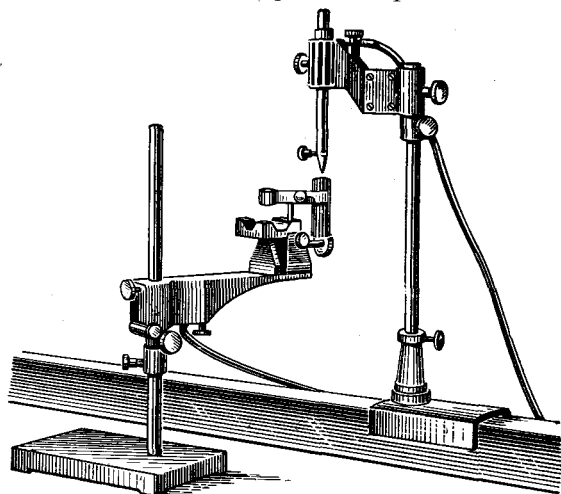


Рис. 25. Штатив для анализа готовых изделий.

атомно-абсорбционном анализе, спектральном анализе изотопного состава, а также в некоторых методах определения труднозбудимых элементов.

Штативы. Электроды, между которыми горит дуга или искра, укрепляются в держателях на штативах. Конструкция штатива предусматривает возможность независимого перемещения каждого из электродов вверх — вниз и вправо — влево. Кроме того, оба электрода могут перемещаться одновременно без изменения взаимного расположения (рис. 24). Обычно штативы предусматривают вертикальное расположение электродов, но в некоторых конструкциях предусмотрена также возможность их горизонтальной установки.

Держатели электродов снабжаются термоустойчивой электроизоляцией, рассчитанной на пробивное напряжение 15—20 кв. Зажимы для образцов должны быть устроены так, чтобы можно было легко производить замену электродов, не дожидаясь их полного охлаждения. Для этого чаще всего служат пружинные захваты, легко оттягиваемые плоскогубцами. Очень малые по размеру электроды укрепляются в специальные

дополнительные держатели. Штативы иногда снабжены шаблонами, чтобы легче устанавливать положение разрядного промежутка и расстояние между электродами. При анализе готовых изделий, размеры которых больше размеров обычных электродов, их зажимают иногда в специальные держатели, с помощью которых анализируемый образец подводится к противоэлектроду, укрепленному в обычном штативе (рис. 25).

Современные штативы помещаются в металлическом кожухе, который уменьшает радиопомехи, создаваемые разрядом, а также снижает шум

от искры и предохраняет работающих от облучения светом источника (рис. 26). Для наблюдения за разрядом и положением электродов в боковой стенке кожуха расположено окно, закрытое темным фильтром. Свет источника проходит через отверстие в передней стенке. Дверцы кожуха снабжены блокировкой, отключающей электропитание при их открывании.

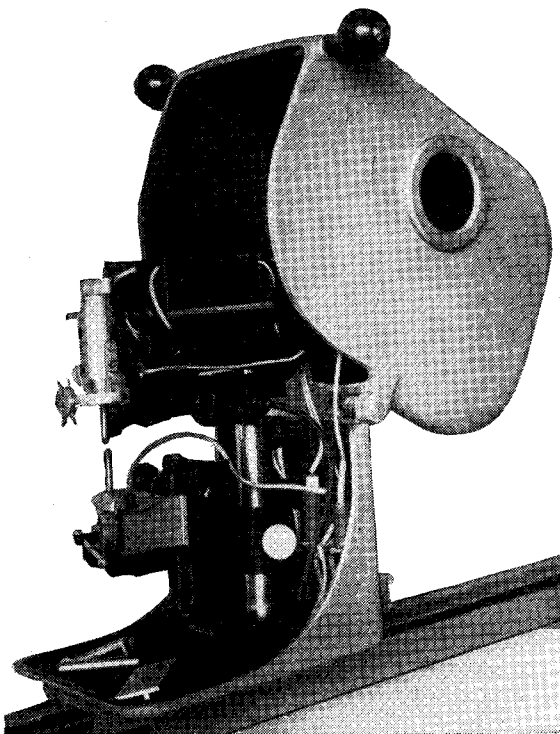


Рис. 26. Закрытый штатив.

§ 8. Физиологическая опасность источников света

Почти все источники света, применяемые при спектральном анализе, могут быть также источниками вредных воздействий на организм человека.

Эти воздействия подразделяются на воздействие собственно излучения и воздействие продуктов химических реакций, идущих в

разряде. Высокое напряжение, применяемое для питания искр, может при неосторожной работе приводить к тяжелым, а иногда и смертельным поражениям электрическим током. В некоторых случаях может наблюдаться специфическое воздействие на организм высокочастотного излучения. Для того чтобы избежать неприятных последствий, которые могут быть в результате неумелого или неосторожного пользования источниками, следует хотя бы вкратце ознакомиться с характером физиологических воздействий, мерах защиты и предупреждения поражений.

Воздействие излучения. Излучение большинства источников содержит значительное количество ультрафиолетовой радиации. Относительная доля ультрафиолетового излучения по сравнению с излучением в видимой части спектра особенно велика в искре. Ультрафиолетовое излучение, как известно, приводит в небольших дозах к кожному загару, а при более интенсивном и длительном облучении — к ожогам. Особенно подвержена ожогам от ультрафиолетового излучения сетчатка глаз. Нужно отме-

тять, что даже рассеянный (отраженный) свет искр вызывает иногда ожоги глаз. Дуга в этом отношении гораздо безопаснее, так как она обладает очень большой видимой яркостью и человек всегда отворачивается и закрывается от ее неприятного света. Другое дело — искра, видимое излучение которой невелико. Даже прямой свет искры не вызывает в первое время неприятных ощущений, заставляющих инстинктивно закрывать глаза. Последствия ожога проявляются только через 5—6 часов в виде острой рези и жжения в глазах. При легких ожогах и правильном амбулаторном лечении эти ощущения проходят через 2—3 дня. Сейчас все источники, применяемые в промышленных лабораториях, снабжены светонепроницаемыми чехлами, в которых сделаны окна с темным стеклом и отверстие для выпуска светового пучка в направлении спектрального прибора. Это должно обеспечить защиту глаз от ожогов. Однако даже при употреблении закрытых штативов никогда не следует работать без защитных очков. Те, кто пренебрегает этим правилом, рано или поздно подвергаются ожогам. Очки не должны быть снабжены темными стеклами: даже белые или слегка дымчатые стекла достаточно хорошо предохраняют глаза от ожогов. Нужно только, чтобы очки имели козырьки, предохраняющие глаза от освещения сбоку. Кроме того, очки предохраняют глаза от мелких раскаленных частиц электродов или пробы, которые иногда отлетают от дуги на значительное расстояние (до 1 м). Не следует долго освещать лицо прямым светом близко расположенной искры или дуги. Отстающая ключьями кожа лица может быть расплатой за такую неосторожность.

Токсичность. Во время работы искр или дуг в воздухе образуются вредные для организма газы, в первую очередь озон и окислы азота. Кроме того, вещество электродов распыляется и создает мелкодисперсные аэрозоли. Очень многие металлы в таком распыленном состоянии оказывают весьма вредные воздействия на организм, вызывая тяжелые общие отравления с длительными, иногда неизлечимыми последствиями. К числу таких токсичных металлов относятся, например, ртуть, таллий, бериллий, цинк, свинец и др.

Все это требует организации хорошей вытяжной вентиляции, желательно от каждого штатива отдельно, а также предоставления для спектральной лаборатории помещения достаточной кубатуры. К сожалению, разработанные ранее по этому вопросу нормы (см. приложение 1) не всегда выполняются.

Степень вредности источника в очень сильной мере зависит от характера задач, решаемых в данной лаборатории; при анализе радиоактивных образцов необходимо обеспечить полную изоляцию источника от остального помещения. В этом случае применяются специальные, тщательно герметизированные штативы и камеры, устроенные так, что даже смена образцов производится без нарушения герметичности. Если же лаборатория занимается, например, анализом алюминиевых сплавов, то токсичность распыляемого металла невелика и можно обойтись совсем скромными мерами предосторожности — вытяжным зонтом над столом, на котором установлена искра или дуга. По-видимому, для разработки надежно обоснованных правил вентиляции и общей организации работ спектральных лабораторий того или иного типа требуется более подробная исследовательская работа. До тех пор, пока она не проведена, можно только рекомендовать всегда работать так, чтобы наилучшим образом защитить персонал от вдыхания вредных продуктов горения дуг и искр, в особенности тогда, когда речь идет об анализах проб, содержащих заведомо

токсичные элементы. Разумеется, такие рекомендации очень неопределенны.

Разработанные в 1952 г. «Правила по устройству и содержанию лабораторий и пунктов спектрального анализа», основные положения которых приведены в приложении, к сожалению, также не предусматривают необходимой техники безопасности для всего разнообразия встречающихся задач и не могут рассматриваться как универсальные.

Высокочастотное излучение. Вредное воздействие на организм характерно для волн сантиметрового и дециметрового диапазонов. В спектральном анализе генераторы этого диапазона применялись (см. гл. X) в некоторых работах по анализу газовых смесей. Защита от этого вида излучений осуществляется с помощью экранировки излучающих частей установки. Экраны из металлических листов и сеток могут обеспечить достаточно полное предохранение работающих.

Высокое напряжение. Наибольшую опасность представляют искровые генераторы, дающие на выходе напряжение до 20 кВ при довольно большой мощности. Разряд конденсаторов колебательного контура, заряженных до этого напряжения, через человека может привести к смертельному исходу. Генераторы, выпускаемые промышленностью (например, вся серия генераторов ИГ), снабжены целым рядом защитных устройств: дверцы шкафа, в котором расположены все приборы, имеют блокировку, отключающую питание при открывании шкафа; вывод сделан специальным высоковольтным кабелем, корпус снабжен клеммой для заземления. При работе следует строго соблюдать правила обращения, предусмотренные инструкцией, в частности не включать генератор, не присоединенный к хорошему заземлению. Ни в коем случае нельзя для заземления пользоваться трубами водопроводной и отопительной систем. Если лаборатория не оборудована специальными заземленными шинами, то заземление нужно сделать, руководствуясь разработанными для этого правилами техники безопасности при работе с высоким напряжением. Этими же правилами следует руководствоваться при проектировании и эксплуатации нестандартных высоковольтных генераторов, монтируемых для тех или иных задач силами лаборатории. Применение ограждений из заземленных металлических сеток, специального высоковольтного кабеля, устройство блокировок, отключающих питающее напряжение и разряжающих конденсаторы, — все эти меры должны неукоснительно соблюдаться. Меньшую опасность представляют источники высокочастотного напряжения для питания газоразрядных трубок, несмотря на то что напряжение соответствующих генераторов достигает 3—5 кВ. Замыкание такого генератора через тело обычно никаких вредных последствий, кроме легкого кожного ожога, не дает. Это объясняется скин-эффектом — распространением высокочастотного тока только в тонком поверхностном слое проводника. Наоборот, источники постоянного тока напряжением около 1000 в, применяемые, например, для питания трубок с полым катодом, представляют довольно значительную опасность. Правда, мощность этих источников обычно невелика, что снижает их опасность, если в высоковольтную цепь не включены конденсаторы большой емкости.

Опасности, связанные с применением пламен. В заключение следует указать на специфическую опасность, которую представляют собой пламена, применяемые в спектральном анализе. Горючая смесь иногда взрывается внутри горелки. Особенно легко это происходит, когда применяют кислородо-ацетиленовое или кислородо-водородное пламя. Поэтому при работе с этими пламенами пользуются металлическими, а не

стеклянными горелками. Последние следует всегда защищать мелкой металлической сеткой, чтобы избежать поражений кусочками стекла, разлетающимися при взрыве горелки. Разумеется, обязательно работать в защитных очках. Газопроводы должны быть снабжены медными сетками, препятствующими распространению пламени по системе.

Сами металлические баллоны с газом также взрывоопасны, причем очевидно, что последствия взрыва баллона несравненно более тяжелые, чем взрыва горелки. Полагается баллоны с горючими газами хранить в отдельном, нерабочем помещении. Практически это правило часто невозможно выполнить и баллоны с ацетиленом, кислородом и другими газами находятся в помещении лаборатории. При этом необходимо следить за тем, чтобы они не стояли вблизи источников тепла — печей, нагрузочных реостатов и т. п. Кроме того, нужно обеспечить хорошую вентиляцию помещения и следить за исправностью самих баллонов и в первую очередь вентилялей и редукторов, чтобы в самой лаборатории не создалась опасная концентрация горючего газа, что легко может привести к взрыву с тяжелыми последствиями.

ГЛАВА II

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

§ 9. Типы спектральных приборов

Задача спектрального прибора — разложение падающего на него излучения на монохроматические составляющие. В большинстве приборов такое разложение осуществляется с помощью диспергирующего элемента — призмы или дифракционной решетки, которые различным образом отклоняют пучки света различных длин волн.

Простейшая схема спектрального прибора с призмой изображена на рис. 27. Свет от щели S , освещенной изучаемым источником, образует параллельный пучок, для чего служит коллиматорный объектив L_1 . После

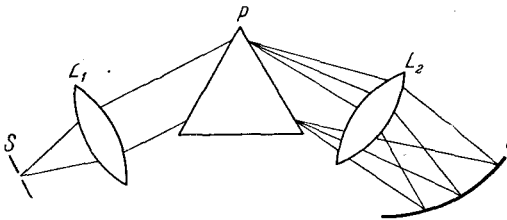


Рис. 27. Схема призмного спектрального прибора.

преломления в призме P пучки света разных длин волн фокусируются камерным объективом L_2 на поверхности Q , где получается ряд монохроматических изображений щели S .

Возможны спектральные приборы, построенные и на иных принципах, например на селективном пропускании света определенных длин волн. На этом принципе основаны интер-

ферометр Фабри и Перо, монохроматор Христиансена и интерференционный фильтр.

Основные характеристики спектральных приборов. Основными характеристиками спектральных приборов являются разрешающая способность (или разрешающая сила) и светосила.

Разрешающая способность характеризует свойство прибора разделять излучения, отличающиеся по длине волны на малый интервал $\delta\lambda$. Чем меньше этот интервал, т. е. чем более детальное исследование спектра допускает данный прибор, тем больше его разрешающая способность. Последнюю принято выражать не интервалом $\delta\lambda$, а безразмерной величиной $R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$.

Это оправдано тем, что для некоторых спектральных приборов определенная таким образом разрешающая способность остается постоянной по всему спектру, а также, по-видимому, удобством математических операций с безразмерной величиной. В приборах, применяемых для большинства спектрально-аналитических задач, разрешающая способность лежит в пределах 5000—50 000. Для ряда задач, например связанных с анали-

зом изотопного состава, приходится применять приборы высокой разрешающей силы, у которых R доходит до 500 000—600 000.

Светосила спектрального прибора определяет ту эффективность, с которой данный прибор использует падающую на него энергию излучения.

В соответствии с этим светосила определяется геометрическими характеристиками прибора, а также коэффициентами поглощения и отражения света, присущими его оптическим деталям.

Наряду с этими основными величинами для характеристики спектральных приборов обычно пользуются угловой дисперсией D и линейной дисперсией T .

Угловая дисперсия D определяется как $\frac{d\varphi}{d\lambda}$, т. е. является мерой углового расхождения лучей соседних длин волн. Соответственно линейная дисперсия $T = \frac{dl}{d\lambda}$ определяет линейное расстояние (измеренное в фокальной плоскости прибора) между лучами близких длин волн.

Очень часто пользуются для характеристики приборов величиной $\frac{1}{T} = \frac{d\lambda}{dl}$, называемой обратной дисперсией, которую, однако, иногда неправильно называют просто дисперсией. Величину $\frac{d\lambda}{dl}$ чаще всего выражают в $\text{Å}/\text{мм}$. Применяемые в спектральном анализе приборы обычно обладают обратной дисперсией от 1 до 100 $\text{Å}/\text{мм}$.

Классификация. Спектральные приборы принято различать по области спектра, для которой они предназначены, например: инфракрасные, ультрафиолетовые, а также по типу диспергирующего элемента: призмные приборы, приборы с дифракционной решеткой. В зависимости от способа регистрации спектра они разделяются на спектрографы (поверхность Q монохроматических изображений щели совмещается с фотоэмульсией), спектроскопы (спектр рассматривается глазом с помощью окуляра), монохроматоры (из спектра второй щелью выделяется интересующий нас участок) и фотоэлектрические приборы (фотоэлектрическая регистрация спектра). Сейчас существует ряд систем различных фотоэлектрических приборов, известных под наименованиями квантометры, фотоэлектрические стилометры, квантоваки и т. д. Здесь будут рассмотрены основные типы приборов для видимой и ультрафиолетовой областей спектра с фотографической и фотоэлектрической регистрацией. Приборы с визуальной регистрацией будут описаны более кратко, так как их устройство изложено в книге Н. С. Свентицкого [3.5].

Не вдаваясь в детали конструкций отдельных приборов, перейдем к рассмотрению устройства их главных элементов.

§ 10. Призма

Действие призмы основано на том, что показатель преломления всех веществ зависит от длины волны (дисперсия света), а следовательно, угол отклонения луча призмой будет различным для разных длин волн. Зависимость показателя преломления n от λ приближенно описывается формулой Коши:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \quad (26)$$

где a , b , c — постоянные для данного вещества. Из этого выражения видно, что n падает с ростом λ . Кривые дисперсии некоторых веществ, из которых изготавливаются призмы, даны на рис. 28.

При прохождении пучка лучей через призму последняя вносит ряд искажений (аббераций), приводящих к тому, что лучи от точечного источника, прошедшие через призму, не могут быть собраны в точку, а займут в фокальной плоскости некоторую область, которая будет тем больше, чем больше абберации. Помимо этого дифракция на отверстии призмы также уширяет изображение точки.

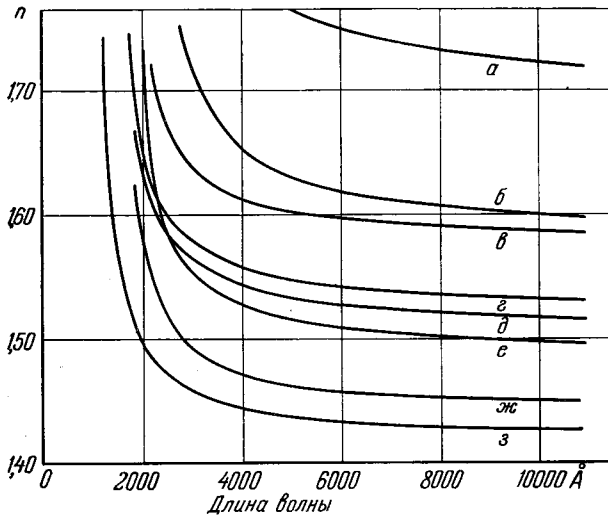


Рис. 28. Кривые дисперсии.

а — тяжелый флинт, *б* — легкий флинт, *в* — баритовый флинт, *г* — кристаллический кварц, *д* — крон I, *е* — крон II, *ж* — плавленный кварц, *з* — флюорит.

из призмы и D — угол между падающим и преломленным лучами.

Плоскость чертежа (рис. 29) — плоскость, перпендикулярная преломляющему ребру призмы, — называется плоскостью главного сечения. Можно показать, что минимум аббераций будет, если: 1) все лучи пучка падают на грань призмы под одним и тем же углом, т. е. призма освещена параллельным пучком; для этой цели и служит коллиматорный объектив L_1 , в фокусе которого находится щель; 2) ось пучка лежит в плоскости главного сечения; 3) угол падения равен углу выхода лучей из призмы ($\alpha = \beta$); в этих условиях угол D имеет наименьшее значение и называется углом наименьшего отклонения.

Очевидно, что все эти условия могут быть строго выполнены только для лучей одной длины волны и для той части пучка, которая соответствует середине щели (мы считаем, что центр щели находится на главной оптической оси коллиматорной линзы L_1).

Дисперсия. При установке призмы в условиях наименьшего отклонения имеют место следующие соотношения:

$$\sin \frac{A+D}{2} = n \sin \frac{A}{2} \quad (27)$$

и

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{A}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}}} \frac{dn}{d\lambda} \quad (28)$$

Подробные расчеты геометрии прохождения лучей через призму достаточно громоздки, и мы ограничимся изложением их результатов.

Пусть A — угол между преломляющими гранями призмы, α — угол падения луча, β — угол выхода луча

из призмы и D — угол между падающим и преломленным лучами.

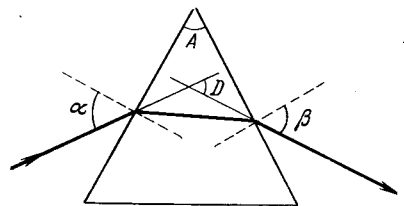


Рис. 29. Прохождение луча через призму.

Для $A = 60^\circ$ (призмы с таким углом A часто употребляются в спектрографах) соотношение (28) переходит в

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{2}{\sqrt{4-n^2}} \frac{dn}{d\lambda}. \quad (29)$$

Если применяется ряд призм, установленных друг за другом в условиях минимального отклонения, то угловые дисперсии их суммируются. Если эти условия не соблюдены, то расчет дисперсии системы призм оказывается более сложным.

Разрешающая способность. Если даже aberrации, даваемые призмой и оптической системой спектрального прибора, пренебрежимо малы, а входная щель бесконечно узка, то все же изображение строго монохроматической спектральной линии в фокальной плоскости будет иметь конечную ширину. Это объясняется тем, что размеры призм ограничивают ширину пропускаемого ею пучка и мы наблюдаем в фокальной плоскости дифракционную картину, распределение интенсивности в которой определяется размерами призм.

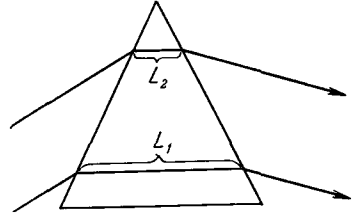


Рис. 30. Крайние лучи пучка в призме.

Исходя из этих соображений, можно подсчитать разрешающую силу призм, которая оказывается равной

$$R = C \frac{dn}{d\lambda}, \quad (30)$$

где $C = L_1 - L_2$ — разность длин, проходимых крайними лучами пучка в призме (рис. 30). Обычно эта разность совпадает с длиной основания призмы. Следует отметить, что такая формула получается при определенном выборе критерия разрешения, а именно при применении критерия Рэля. Согласно этому критерию две линии считаются разрешенными, если главные дифракционные максимумы этих линий находятся друг от друга на расстоянии не меньшем, чем расстояние от максимума до первого минимума (рис. 31).

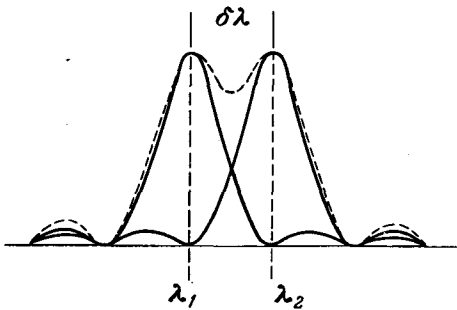


Рис. 31. Пояснение к критерию Рэля. Пунктиром изображен суммарный контур двух линий λ_1 и λ_2 , удовлетворяющих условию Рэля.

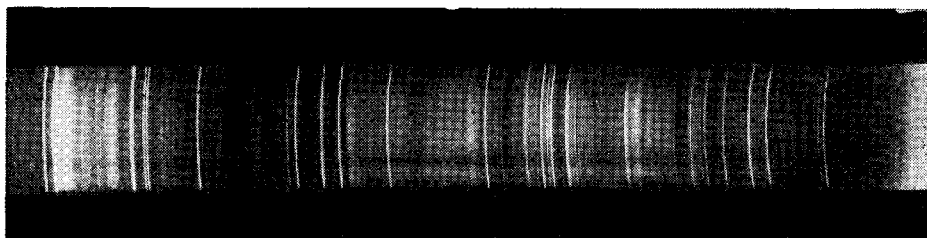
ниями, которые удовлетворяют условию Рэля, составляет 20%.

Если в спектральном приборе применена система из k одинаковых призм, стоящих в условиях минимального отклонения, то общая разрешающая способность этой системы будет в k раз больше, чем у одной призмы.

Следует иметь в виду, что критерий Рэля не всегда определяет фактическую возможность разрешить две линии. При равной интенсивности линий удастся увидеть провал, глубина которого значительно меньше 20%, а при сильно различающейся интенсивности две линии, удовлетворяющие критерию Рэля, воспринимаются слитно.

Кроме того, нужно помнить, что формулу (30) следует применять лишь в тех случаях, когда разрешающая способность определяется в первую очередь явлениями дифракции. Следует иметь в виду, что одним из основных дефектов призмённых приборов чаще всего являются недостаточно высококачественные призмы (обычно вследствие неоднородностей стекла), ухудшающие разрешающую способность прибора. Чем больше размеры прибора, тем серьезнее требования к качеству призм и тем труднее их удовлетворить. Отчасти поэтому призмённые приборы с большими призмами (с базой больше 10 см) почти не изготавливаются.

Наряду с дефектами призм, конечная ширина щели прибора или зерно фотопластины также ограничивают возможности разрешения прибора, иногда еще до того, как они ограничиваются дифракцией. Поэтому



←λ

Рис. 32. Спектр железа, полученный на призмённом спектрографе (видна кривизна спектральных линий).

наряду с теоретической разрешающей способностью, о которой шла речь выше, пользуются практической разрешающей способностью, которая не превосходит теоретическую, но часто бывает существенно ниже ее. При всех приложениях именно практическая разрешающая способность представляет интерес.

Кривизна спектральных линий. Призма обычно устанавливается так, что луч, лежащий в плоскости главного сечения, проходит через призму в условиях наименьшего отклонения. Очевидно, что для наклонных лучей, идущих от краев щели, эти условия не соблюдаются и они будут отклоняться призмой на больший угол, как если бы показатель преломления или преломляющий угол призмы для наклонных лучей были больше. В результате спектральная линия искривляется так, что ее выпуклость обращена в сторону длинных волн (рис. 32). Форма линии у ее середины описывается уравнением параболы, кривизна $1/R$ которой у вершины

$$\frac{1}{R} = \frac{2}{f_2} \operatorname{tg} \alpha \left(1 - \frac{1}{n^2} \right). \quad (31)$$

Здесь f_2 — фокусное расстояние линзы L_2 , α — угол падения. Из этого выражения видно, что, чем короткофокуснее камерный объектив L_2 , тем больше кривизна спектральных линий. Кривизна возрастает также с ростом показателя преломления, в частности при переходе в более коротковолновую область спектра (см. рис. 32).

Астигматизм призмы. Важный тип искажения, присущий призме, — астигматизм. Он появляется тогда, когда призма установлена не в минимуме отклонения. Следствием астигматизма является то, что каждая точка щели в фокальной плоскости изображается отрезком прямой, параллельной щели. Это, вообще говоря, приводит к ухудшению разрешающей

способности прибора, так как размывает изображение щели, что ясно из рис. 33. Так как призма всегда устанавливается вблизи угла наименьшего отклонения, то астигматизм невелик и длина отрезка, отображающего точку щели в фокальной плоскости прибора, обычно не превышает 0,1—0,2 мм, что не уменьшает практической разрешающей силы прибора и не мешает использованию прибора для любых аналитических задач. Лишь в особых случаях, например при употреблении ступенчатых ослабителей с шириной ступени $\approx 0,1$ мм, астигматизм призмных приборов может играть заметную роль.

Материал для изготовления призм. Для разных областей спектра применяются призмы из различных материалов. Для видимой области служат специальные стекла с большой дисперсией (так называемые флинты — тяжелые стекла, содержащие значительное количество окиси свинца). Для ультрафиолетовой области основным материалом пока остается кристаллический кварц. Иногда применяется сильвин (KCl), плавненный кварц, который в последние годы научились готовить достаточно высокого качества, флюорит (CaF_2) и другие материалы, в частности увиолетовые стекла, прозрачные в ультрафиолетовой области. В более далекой, шумановской области спектра (от 1200 до 2000 Å) материалом для призм и других оптических деталей может служить флюорит и фтористый литий, а в инфракрасной части спектра — кварц, флюорит, фтористый литий, хлористый натрий и некоторые другие кристаллы.

Типы призм. Вырезанная произвольным образом из кристалла кварца призма будет давать двойные линии вследствие двойного лучепреломления и вращения плоскости поляризации, присущих этим кристаллам.

Призма, рисующая хорошие одиночные линии, была предложена Корню. Она изготавливается из двух симметричных половин, одна из которых вырезана из правовращающего, а другая — из левовращающего кварца. Оптическая ось кристаллов расположена параллельно прохождению лучей через призму (рис. 34). Для лучей, идущих под углом к оси (на краях спектра), заметно некоторое ухудшение рисунка, обусловленное двойным лучепреломлением и неполной компенсацией вращения плоскости поляризации.

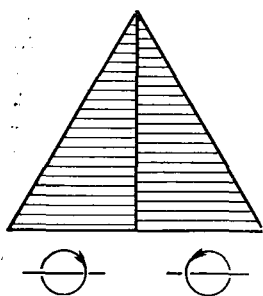


Рис. 34. Призма Корню.

Наиболее обычная форма призм — трехгранная, с преломляющим углом около 60° . Наряду с такими простыми призмами в ряде приборов применяются призмы более сложного типа, которые всегда сводятся к комбинации нескольких обычных призм.

Призма постоянного отклонения (призма Аббе) устроена так, что луч, идущий в условиях наименьшего отклонения, выходит из призм всегда перпендикулярно входящему лучу. Устройство этой призм легко понять из рис. 35, на котором призма Аббе условно разделена на три призм, из которых средняя A является призмой полного внутреннего отражения, поворачивающей луч на 90° , B и C — тридцатиградусные преломляющие призм. Применение призм Аббе по конструктивным соображениям особенно удобно в монохроматорах.



Рис. 33. Астигматизм призм.

В небольших спектроскопах применяется призма прямого зрения, состоящая из набора 3—5 призм из стекол с различными дисперсиями (рис. 36). Легко подобрать стекла I и II так, что луч, соответствующий средней части видимого спектра, проходит через призмы без изменения своего направления.

Призма с преломляющим углом около 30° с одной отражающей гранью (рис. 37) называется автоколлимационной. Легко понять, что ее действие эквивалентно 60° -й призме в обычной установке. При изготовлении из

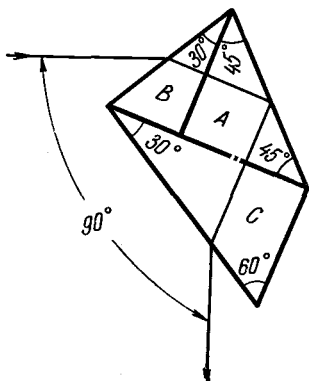


Рис. 35. Призма постоянного отклонения Аббе.

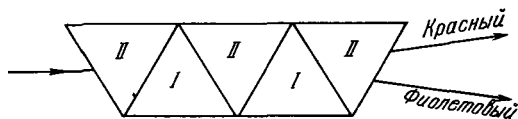


Рис. 36. Призма прямого зрения.

кристалла кварца такая призма равноценна призме Корню. (Прохождение луча в прямом и обратном направлениях вдоль оптической оси дает тот же результат, что и прохождение через право- и левовращающие половинки призмы Корню.) Следует отметить, что автоколлимационная призма дешевле призмы Корню, так как требует меньше материала, что особенно существенно для больших кварцевых спектрографов.

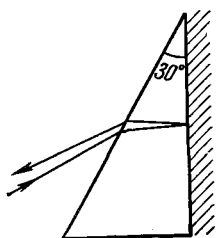


Рис. 37. Автоколлимационная призма.

§ 11. Дифракционная решетка

Пусть пучок параллельных лучей проходит через ряд прозрачных, равноотстоящих друг от друга щелей. На каждой из щелей происходит дифракция, и лучи, дифрагировавшие на соседних щелях, когерентны и будут интерферировать. В результате интерференции будет наблюдаться ряд максимумов в тех направлениях, для которых разность хода между двумя соседними лучами составляет целое число волн. Из этого следует, что угол, для которого будет наблюдаться максимум, зависит от длины волны, иначе говоря, дифракционная решетка дает разложение в спектр. Первые решетки, сделанные Фраунгофером, представляли собой рамки с натянутыми на них тонкими проволочками. Сейчас решетки обычно изготавливаются путем нанесения алмазным резцом большого числа равноотстоящих штрихов на алюминиевом зеркале, полученном испарением алюминия на тщательно подготовленную стеклянную поверхность. Такая решетка называется отражательной.

Технология нарезки дифракционных решеток с помощью делительной машины была решена Роуландом около 70 лет тому назад. Однако и сейчас эта операция представляет очень трудную задачу и промышленное изготовление решеток налажено в немногих странах. В СССР Ф. М. Герасимовым разработаны методы получения весьма совершенных решеток разных типов, что дало возможность строить отечественные дифракционные приборы в количестве, достаточном для решения тех аналити-

ческих задач, которые недоступны для решения с помощью призмных приборов.

В зависимости от области спектра и условий применения изготавливаются решетки, имеющие от нескольких штрихов на один миллиметр заштрихованной поверхности до 1200 штрихов на миллиметр. Более тесно располагать штрихи трудно, и для видимой области спектра этого нет смысла делать, так как минимальное расстояние между штрихами, при котором наблюдается спектр, равно $\lambda/2$. Общее число штрихов решетки доходит до 100 000 и выше. Разность хода Δ , получающуюся для двух лучей, дифрагировавших от соседних штрихов, можно определить, воспользовавшись рис. 38:

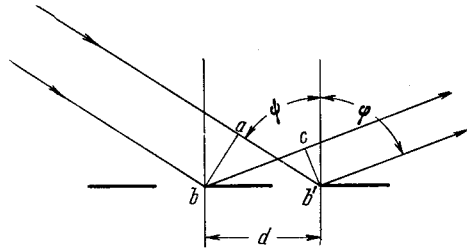


Рис. 38. К выводу формулы решетки.

$$\Delta = bc - ab' = d(\sin \varphi - \sin \psi), \quad (32)$$

где d — расстояние между штрихами (постоянная решетки), ψ — угол падения и φ — угол дифракции, отсчитанные от нормали к решетке. Интенсивность света будет максимальной в том направлении, для которого разность хода

$$\Delta = k\lambda, \quad (33)$$

где k — целое число, называемое порядком спектра.

Условие максимума запишется в виде

$$k\lambda = d(\sin \varphi - \sin \psi). \quad (34)$$

Максимумы, удовлетворяющие условию (34), называются главными максимумами.

Наложение спектров разных порядков. Из выражения (34) видно, что различные длины волн будут давать максимумы под одними и теми же углами, если выполняется условие

$$k_1\lambda_1 = k_2\lambda_2. \quad (35)$$

Из формулы (35) ясно, что если λ_1 равна, например, 9000 \AA и мы ведем наблюдение в первом порядке, то под этим же углом будут наблюдаться максимумы для 4500 \AA во втором порядке и для 3000 \AA в третьем порядке.

Для того чтобы наложения не мешали изучению спектра, необходимо отделять накладывающиеся порядки. Работая в первом или втором порядке, это легко сделать, применяя поглощающие фильтры или выбирая приемник, нечувствительный к одной из областей спектра. Изучая, например, область 4000 \AA во втором порядке, мы легко избавимся от наложений ультрафиолетовой части спектра (третьего, четвертого и более высоких порядков), употребляя стеклянный конденсор, непрозрачный для длин волн, короче 3000 \AA . Регистрируя спектр на обычных фотопластинках, нечувствительных к инфракрасным лучам, мы избавимся от наложения спектра первого порядка. Если регистрируется спектр более высокого порядка, то различие нужной и мешающей длин волн уменьшается. Действительно, из (35) следует, что разность длин волн соседних налагающихся порядков

$$\Delta\lambda \approx \frac{\lambda}{k}. \quad (36)$$

Если $k = 50$, то для $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ получаем $\Delta\lambda = 100 \text{ \AA}$. Это означает, что линия с длиной волны 5000 \AA в 51-м порядке будет накладываться на линию 5100 \AA в 50-м порядке. Для избавления от таких наложений необходимо каким-то образом выделять спектральную область шириной меньше 100 \AA . Для выделения такой узкой спектральной области требуется либо хороший интерференционный фильтр, либо дополнительный диспергирующий элемент.

Дисперсия и разрешающая способность решетки. Дифференцируя (34), легко найти угловую дисперсию решетки:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{k}{d \cos \varphi}, \quad (37)$$

или

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{\sin \varphi - \sin \psi}{\lambda \cos \varphi}. \quad (38)$$

Наблюдая спектр в направлении нормали к решетке, т. е. вблизи $\varphi = 0$, мы можем положить $\cos \varphi \approx 1$. Тогда (37) переписется так:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} \approx \frac{k}{d}. \quad (39)$$

В этих условиях дисперсия решетки меняется с изменением длины волны очень медленно (нормальная дисперсия), что представляет определенные удобства при расшифровке спектров и измерении длин волн. Детальное исследование распределения интенсивности, даваемого решеткой, показывает, что между двумя главными максимумами находятся еще $N - 2$ равноотстоящих побочных максимума (N — полное число штрихов решетки), интенсивность которых очень мала. Угловая ширина инструментального контура, даваемого решеткой, определяется расстоянием между главным максимумом и ближайшим к нему минимумом, которое равно $\frac{\lambda}{Nd \cos \varphi}$. Отсюда можно вычислить разрешающую способность решетки по Рэлею, которая определяется выражением

$$R = kN. \quad (40)$$

Таким образом, разрешающая способность решетки определяется только общим числом штрихов N и порядком спектра k . Современные решетки, употребляемые в приборах для спектрального анализа, имеют число штрихов $50\,000 - 120\,000$, а постоянную $d = \frac{1}{6000}$ или $\frac{1}{12\,000}$ см (600 или 1200 штрихов на миллиметр). Практическая разрешающая способность, даваемая хорошими решетками, близка к вычисленной по формуле (40).

Из выражения (40) видно, что для увеличения разрешающей способности решетки следует пользоваться спектрами высоких порядков (большое k). Однако это связано с сокращением области, свободной от наложений. Поэтому обычные решетки редко применяются для работы со спектрами выше четвертого порядка. Чаще пользуются спектрами первого или второго порядка.

Распределение интенсивности. Можно показать, что в обычной решетке интенсивность спектров убывает примерно обратно пропорционально квадрату порядка спектра. Значительная часть света попадает в так называемый спектр нулевого порядка, где фактически спектра нет, так

как для $k = 0$ $\frac{d\varphi}{d\lambda}$ также равно нулю. Это приводит к тому, что в такой решетке полезно используется лишь небольшая доля световой энергии. Однако если отражающая грань штриха не лежит в плоскости решетки, а наклонна к ней (рис. 39), то распределение интенсивности меняется и можно значительную долю световой энергии сосредоточить в одном спектре интересующего нас порядка. Такие решетки носят название решеток с профилированным штрихом, а если они предназначены для работы в высоких порядках, то их называют эшелле.

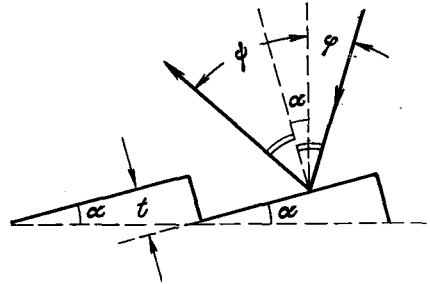


Рис. 39. Решетка с профилированным штрихом.

Угол, под которым решетка дает наиболее интенсивный спектр, соответствует зеркальному отражению от грани штриха (угол блеска). Очевидно, что для этого угла (рис. 39)

$$\psi = \varphi + 2\alpha. \quad (41)$$

Если штрихи решетки не профилированы, т. е. $\alpha = 0$, то $\psi = \varphi$, а этому условию соответствует спектр нулевого порядка (см. формулу (34)). Для $\alpha \neq 0$ из условия (41) и формулы (34) можно получить

$$k = \frac{2d \cos(\varphi + \alpha) \sin \alpha}{\lambda}. \quad (42)$$

Таков порядок наиболее интенсивного спектра.

В частном случае $\varphi = -\psi$ (автоколлимационная установка решетки) имеем

$$k = \frac{2d \sin \alpha}{\lambda} = \frac{2t}{\lambda}, \quad (43)$$

где t — высота профилированного штриха (рис. 39).

Вогнутая решетка. Роуланд в 1882 г. показал, что если штрихи решетки наносить на поверхности вогнутого сферического зеркала, то сама решетка будет обладать фокусирующим действием, так что необходимость в применении какой-либо дополнительной оптики для получения спектра отпадает.

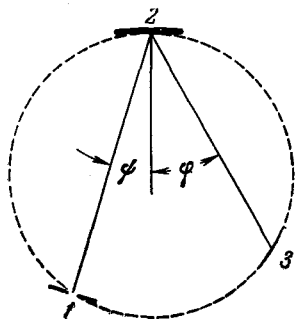


Рис. 40. Круг Роуланда.
1 — щель, 2 — вогнутая решетка, 3 — камера.

Теория вогнутой решетки показывает, что если касательно к поверхности решетки (в ее центре) в плоскости, перпендикулярной штрихам, провести окружность, диаметр которой равен радиусу кривизны решетки, и если на этой же окружности поместить щель, параллельную штрихам решетки, то спектр сфокусируется на той же окружности (рис. 40). Эта окружность называется кругом Роуланда. Помещая на нем пленку или серию пластинок, можно одновременно фотографировать весь спектр, в то время как на спектрографе с плоской решеткой, как правило, можно фотографировать лишь небольшую часть спектра.

Наряду с преимуществами вогнутая решетка обладает по сравнению с плоской существенным недостатком — астигматизмом: каждая точка щели изображается на круге Роуланда линией, параллельной штрихам

решетки. Длина отрезка, которым изображается точка, дается выражением

$$z = l (\sin^2 \varphi + \sin \psi \operatorname{tg} \psi \cos \varphi), \quad (44)$$

где l — длина освещенной части штриха.

Из-за астигматизма прибор с вогнутой дифракционной решеткой требует очень тщательной установки щели параллельно штрихам решетки, в противном случае изображение щели «размазывается» и заметно ухудшается разрешающая способность (рис. 41). Следует отметить, что астигматизм вогнутой решетки может уменьшить количество света, падающее на приемник. Для того чтобы избежать этого, нужно: в случае спектрографа освещать по возможности всю высоту щели, а в случае монохроматора, кроме того, увеличивать высоту выходной щели. Относящиеся к этому вопросу расчеты мы здесь приводить не будем, отсылая читателя, например, к книге Сойера [2.7].

Разрешающая способность вогнутой решетки определяется по той же формуле, что и плоской ($R = kN$).

Линейная дисперсия вогнутой решетки рассчитывается по формуле

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{kr}{d \cos \varphi}. \quad (45)$$

Здесь по-прежнему k — порядок спектра, d — постоянная решетки, φ — угол дифракции, r — диаметр роуландовского круга (радиус кривизны решетки). Эта формула совершенно аналогична формуле для линейной дисперсии плоской решетки, работающей с камерной линзой, у которой фокусное расстояние равно r .

Рис. 41. Астигматизм вогнутой решетки.

Если угол дифракции равен нулю, то, как и для плоской решетки, дисперсия практически не меняется при изменении длины волны (нормальная дисперсия). Мы видим, что линейная дисперсия, даваемая решеткой, тем больше, чем больше радиус кривизны. Поэтому, чтобы получить прибор с большой линейной дисперсией, радиус кривизны решетки иногда делают до 10 м. В практике спектрального анализа редко используются решетки с радиусом больше трех метров.

Духи. Роуланд открыл, что наряду с истинными линиями в спектре решетки всегда наблюдаются ложные линии, получившие название «духов Роуланда». Их появление связано с периодической ошибкой делительной машины, нарезавшей решетку. Духи симметрично располагаются по обе стороны от всех сильных спектральных линий. Расстояние духа от основной линии вычисляется по формуле

$$\Delta\lambda = \pm \frac{\lambda k'}{kn \cos \varphi}. \quad (46)$$

Здесь n — число линий, приходящееся на один оборот винта машины, нарезавшей решетку, k' — порядок духа, k — порядок спектра. Иногда можно наблюдать духи второго, третьего и даже более высоких порядков. Относительная интенсивность духов Роуланда (по отношению к линии, которой они сопутствуют) примерно пропорциональна квадрату порядка спектра. Это также дает способ их выделения путем изучения спектра в разных порядках. У хороших решеток относительная интенсивность духов Роуланда в первом порядке не превышает 0,1%. В отечественных решетках это требование практически всегда удовлетворяется.

Более трудно отличать от истинных линий ложные линии, носящие название «духов Лаймана». Они расположены далеко от основной линии и отличаются нерезким контуром. В известных нам отечественных решетках духи Лаймана никогда не были обнаружены, но их отсутствие все же следует проверять для каждой новой решетки. Сейчас разработаны методы нарезки решеток, полностью свободных от духов.

Реплики. Относительно высокая стоимость дифракционных решеток и трудность их массового изготовления вызвали стремление заменить их более дешевыми приборами, обладающими аналогичными свойствами. Поэтому была разработана технология получения пластмассовых копий с дифракционных решеток, получивших название реплик. Реплики покрывают алюминиевым отражающим слоем. Разрешающая способность реплик обычно ниже, чем разрешающая способность той решетки, с которой они получены. По-видимому, их наиболее целесообразно применять вместо призм для приборов со средней разрешающей способностью (около 20 000), хотя сейчас реплики часто ставят и в больших приборах.

Сейчас дифракционная решетка, как правило, обходится дешевле, чем эквивалентная ей по размеру и разрешающей способности призма. В этом отношении преимущества решетки особенно сильно сказываются в ультрафиолетовой области из-за высокой стоимости и редкости больших кусков оптического кварца. Применение реплик еще больше снижает стоимость диспергирующего элемента. Однако нужно заметить, что его стоимость составляет относительно небольшой процент стоимости всего прибора и замена решетки на реплику не приводит к значительному удешевлению прибора, сказываясь все же на качестве спектра. Поэтому увлечение репликами, на наш взгляд, нецелесообразно, в особенности когда речь идет о приборах с фокусом 2 м и больше.

§ 12. Детали спектральных приборов

Объективы. Наряду с диспергирующим элементом практическую разрешающую способность прибора определяет конструкция и качество объективов. Требования к объективам спектральных приборов отличаются от требований к большинству объективов других оптических приборов. Так, например, устранение хроматической аберрации в спектральных приборах не обязательно, как не обязательно добиваться абсолютно плоского поля зрения: небольшие искривления фокальной поверхности допустимы, а в спектрографах, рассчитанных для работы с пленкой, кривая фокальная поверхность представляет существенные преимущества при конструировании прибора, так как позволяет удобнее совмещать пленку с фокальной поверхностью. Только в приборах с большим относительным отверстием (1 : 5 и больше) приходится употреблять сложные многолинзовые объективы. В большинстве приборов для спектрального анализа удастся обходиться объективами из одной-двух линз, иногда употребляется зеркальная оптика.

Щель. Щель является одной из наиболее ответственных деталей спектрального прибора. Следует помнить, что спектральная линия — это оптическое изображение щели и, чем точнее выполнена сама щель, тем лучше ее изображение. Конструкции ножей и механизма щелей достаточно разнообразны и не могут быть здесь описаны. Хорошие щели допускают установку ширины от 1—2 мк с отступлением от параллельности ножей не более 0,1—0,2°.

Такие щели бывают только в приборах очень высокого класса. Рядовые аналитические приборы снабжены щелями, позволяющими установку от 5—10 мк при параллельности ножей около 1—2". Отступления от параллельности сильно сказываются при узких щелях. Проверка параллельности легко осуществляется путем наблюдения глазом через узкую щель удаленного источника света.

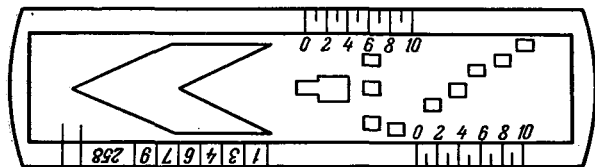


Рис. 42. Гартмановская диафрагма.

Отступления от параллельности ножей сказываются в том, что дифракционные полосы видны сходящимися к одному (более широкому) концу щели. При получении спектрограмм с узкими щелями небольшие дефекты ножей и пылинки на них видны в виде более темных или более светлых полос, тянущихся через весь спектр. Если они обусловлены пылью, то чистка щечек щели сухой деревянной палочкой обычно бывает достаточна для удаления приставших пылинок. Можно очищать щель палочкой, смоченной чистым спиртом. Разборку и регулировку щели следует поручать только опытному механику, знакомому с ее конструкцией. Ремонт щелей неквалифицированными работниками легко приводит к их окончательной порче.

Гартмановская диафрагма. Перед щелью помещается металлическая пластинка с фигурными вырезами, называемая гартмановской диафрагмой. Она может передвигаться по направляющим и в зависимости от ее положения открывает доступ света к различным участкам щели (рис. 42). Это дает возможность фотографировать несколько спектров без изменения положения кассеты, при котором легко могут произойти небольшие смещения спектров друг относительно друга.

Применение гартмановской диафрагмы поэтому особенно важно при качественном анализе и работах по измерению длин волн. Если спектральный прибор обладает значительным астигматизмом, то изображения краев диафрагмы, расположенной вблизи щели, будут размыты. Однако всегда можно найти такую точку на оптической оси прибора, которая будет отображаться в фокальной плоскости отрезком прямой, параллельным направлению дисперсии. Если вблизи этой точки поместить гартмановскую диафрагму (или ступенчатый ослабитель), то ее отверстия будут резко ограничивать отрезки спектральных линий, точно так же, как это происходит в приборе, лишенном астигматизма.

Такой прием часто применяется в приборах с вогнутыми решетками. Можно показать, что для нормального спектра диафрагма должна находиться в точке O — точке пересечения касательной AO к роуландовскому кругу (рис. 43) с направлением OG падающего на решетку пучка лучей. Для других углов дифракции положение диафрагмы удобнее определять экспериментальным путем.

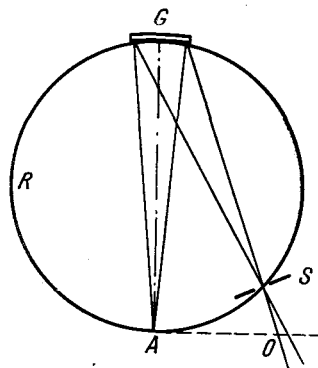


Рис. 43. Положение гартмановской диафрагмы для прибора с вогнутой решеткой.

§ 13. Характеристики спектральных приборов

Рассмотрим сперва ряд свойств, общих для всех спектральных приборов.

Наклон фокальной поверхности. Простая линза обладает, как известно, хроматической аберрацией. Кроме того, призма (для лучей, идущих вне минимума) вносит угловое увеличение и связанный с ним астигматизм пучка. В результате совместного действия обоих этих факторов расстояние от камерной линзы до фокальной поверхности спектрального прибора будет зависеть от длины волны. Фокальная поверхность будет расположена так, что ее коротковолновый край будет ближе к призме, чем длинноволновый, и станет, вообще говоря, не плоской.

Применение сложных объективов позволяет уничтожить наклон и в какой-то мере кривизну фокальной поверхности. Впрочем, наклон фокальной поверхности в ряде случаев дает известные преимущества, так как увеличивает линейную дисперсию.

Увеличение спектрального прибора. Пусть расстояние от щели до объектива коллиматора равно f_1 (f_1 — фокусное расстояние коллиматора для средней части спектра), f_2 — фокусное расстояние камерного объектива. Пусть угловое увеличение призмы или решетки есть w , а наклон фокальной поверхности к лучу — ε (рис. 44). Если щель имеет высоту h и ширину s , то легко показать, что высота h' и ширина s' ее изображения будут определяться следующими соотношениями:

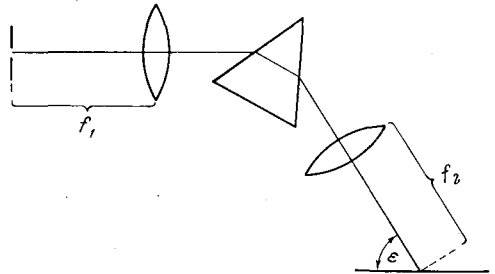


Рис. 44. К формуле увеличения спектрального прибора.

$$h' = h \frac{f_2}{f_1}, \quad (47)$$

$$s' = s \frac{f_2 w}{f_1 \sin \varepsilon}. \quad (48)$$

Таким образом, масштабы ширины и высоты изображения щели, вообще говоря, различны. Поэтому говорят о вертикальном (в направлении h) и горизонтальном (в направлении s) увеличении прибора.

Как правило, вертикальное увеличение кварцевых спектрографов растет с длиной волны. Это связано с ходом показателя преломления неахроматизированных объективов.

Для стеклянных приборов, в которых обычно применяются ахроматизированные объективы, зависимость увеличения от длины волны может быть обратной.

Соотношение между фокусными расстояниями f_1 и f_2 может выбираться произвольным, однако, как правило, они близки друг к другу. Иногда целесообразно, чтобы f_1 было больше f_2 : это ставит менее жесткие требования к качеству щели. Однако если $f_1 \gg f_2$, то возникают серьезные трудности с освещением щели, которая при этом возрастает до значительных размеров. Спектрографы, в которых f_1 в десятки раз превосходит f_2 , применяются только в некоторых астрофизических задачах.

Для аналитических целей обычно применяются приборы, в которых фокусные расстояния объективов лежат в пределах от 50 см до 3 м.

Дисперсия. Линейная дисперсия прибора $T = \frac{dl}{d\lambda}$ связана с угловой дисперсией призмы $\frac{d\varphi}{d\lambda}$ очевидным соотношением

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{f_2}{\sin \varepsilon} \frac{d\varphi}{d\lambda}. \quad (49)$$

Для призмённых приборов, в соответствии с ходом $\frac{d\varphi}{d\lambda}$, $\frac{dl}{d\lambda}$ быстро увеличивается по мере продвижения в коротковолновую часть спектра. Это увеличение лишь незначительно компенсируется уменьшением f_2 с уменьшением длины волны (для неахроматизированных объективов).

В большинстве задач обычно выгодно иметь большую линейную дисперсию. Этого можно достичь либо увеличением угловой дисперсии системы, либо увеличением f_2 . Конструктивные соображения не позволяют сильно увеличивать фокусные расстояния, кроме того, увеличение фокусного расстояния, как правило, связано с уменьшением светосилы (см. стр. 68). Поэтому стремятся увеличить угловую дисперсию. В призмённых приборах это достигается иногда применением нескольких призм, а в приборах с решетками — применением решеток с большим числом штрихов на миллиметр или переходом к более высокому порядку спектра.

Разрешающая способность. Разрешающая способность спектрального прибора не может превосходить теоретическую разрешающую способность диспергирующего элемента или разрешающую способность, которая определяется дифракцией на отверстии объектива, если сечение призмы больше его диаметра. (Последнее редко имеет место, так как такие приборы конструировать нецелесообразно. Все же иногда приходится диафрагмировать объектив, и тогда его диаметр может оказаться меньше, чем размер призмы.)

Однако теоретическая разрешающая способность достигается не во всех случаях. Практическую разрешающую способность можно оценить из следующих соображений: лучшие отечественные фотоэмульсии, применяемые в спектральном анализе, обладают разрешающей способностью 80 штрихов на миллиметр. Если мы даже зависим это число на 25%, то и в этом случае можно разрешить лишь линии, находящиеся друг от друга на расстоянии не менее 10^{-3} см.

Даже хорошие щели трудно применять при ширине, меньшей 10^{-3} см. Таким образом, линейная разрешающая способность, определяемая фотоэмульсией и качеством щелей, примерно одинакова, и приборы с фотографической, равно как и с фотоэлектрической, регистрацией не могут разрешить две линии, отстоящие друг от друга на расстоянии, меньшем 0,01 мм по спектру. Отсюда легко получить выражение для минимального разрешаемого интервала длин волн $\Delta\lambda_{\text{пр}}$:

$$\Delta\lambda_{\text{пр}} \approx 10^{-3} \frac{d\lambda}{dl}, \quad (50)$$

а практическая разрешающая сила $R_{\text{пр}}$ определяется как

$$R_{\text{пр}} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_{\text{пр}}} \approx 10^3 \lambda \frac{dl}{d\lambda} \quad (51)$$

(здесь l выражено в см).

Сравнение величины $R_{\text{пр}}$ с $R_{\text{теор}}$ позволяет установить, какая из величин является определяющей.

Для короткофокусных призмных приборов, как правило, практическая разрешающая сила много меньше теоретической. Это, в частности, имеет место для широко распространенного спектрографа ИСП-51. У длиннофокусных приборов, например типа КСА, используется почти вся теоретическая разрешающая способность призмы. Уже упоминалось, что практическая разрешающая способность часто ограничивается дефектами призмы, которые, естественно, особенно сильно проявляются в длиннофокусных приборах.

Светосила спектральных приборов. Прежде чем определять понятие светосилы спектральных приборов, напомним некоторые фотометрические понятия, которыми нам придется оперировать.

1. Световой поток Φ измеряется количеством световой энергии, переносимой через некоторую поверхность в единицу времени. Единица измерения — *ватт* (для видимой области — *люмен*).

2. Так как энергия светового излучения всегда распределена в некотором интервале длин волн, то полный световой поток Φ , излучаемый источником, состоит из ряда элементарных световых потоков $f_\lambda d\lambda$, где f_λ — функция распределения, т. е. величина мощности, приходящейся на единичный спектральный интервал. Единица измерения f_λ — *вт/см*.

Таким образом,

$$\Phi = \int_0^{\infty} f_\lambda d\lambda. \quad (52')$$

3. Световой поток $\Delta\Phi$, испускаемый внутри телесного угла ω с площадки ΔS источника в направлении нормали к площадке, определяется соотношением

$$\Delta\Phi = B\omega \Delta S. \quad (52'')$$

Коэффициент B , являющийся одной из основных характеристик источника, носит название его яркости. Яркость измеряется в *вт/стер·см²*, а для видимой области — в *стильбах*.

4. Наряду с яркостью B вводится ее функция распределения b_λ . Как и в предыдущем случае,

$$B = \int_0^{\infty} b_\lambda d\lambda. \quad (52''')$$

5. Освещенностью E называется световой поток, приходящийся на единицу площади. Единица измерения *вт/см²*, в видимой области — *люкс*.

Для того чтобы характеризовать эффективность использования световой энергии спектральным прибором, нужно ввести некоторую величину, зависящую от геометрических параметров прибора и его физических свойств. В зависимости от устройства и назначения прибора эта величина оказывается различной. Так, например, легко показать, что светосила фотоаппарата определяется квадратом относительного отверстия его объектива $(d/F)^2$ и коэффициентом пропускания объектива η , так как только этими величинами, наряду с яркостью объекта, определяется освещенность, создаваемая в фокальной плоскости.

Определение светосилы спектральных приборов произведем раздельно для спектрографов, в которых приемником излучения служит фотопластинка, и монохроматоров, используемых обычно для фотоэлект-

рической регистрации. Фотометрической величиной, непосредственно регистрируемой фотопластинкой, является освещенность, в то время как фотоэлемент регистрирует световой поток.

Вычисления проведены без учета дифракционных явлений, играющих существенную роль при узких щелях.

Световой поток Φ_{oc} от источника сплошного спектра, соответствующий интервалу $\lambda, \lambda + \Delta\lambda$, падающий на коллиматорный объектив спектрального прибора, есть

$$\Phi_{oc} = \left[\int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} b_{\lambda} d\lambda \right] \frac{\pi}{4} h s \left(\frac{d}{f_1} \right)^2 \Delta\lambda. \quad (53)$$

Здесь b_{λ} — спектральное распределение яркости в изображении источника на щели, h — высота, s — ширина щели, d/f_1 — относительное отверстие коллиматора.

Полагая на участке $\Delta\lambda$ постоянство b_{λ} и учитывая, что при прохождении через прибор поток ослабится в η раз, можно написать

$$\Phi_c = \eta \Phi_{oc} = \eta b_{\lambda} \frac{\pi}{4} h s \left(\frac{d}{f_1} \right)^2 \Delta\lambda^2. \quad (54)$$

При этом считается, что спектральная ширина a_{λ} (под спектральной шириной понимается интервал длин волн, укладываемый на ширине щели) входной и выходной щелей одинакова.

Введя спектральную ширину щели, для проходящего светового потока Φ_c можно получить

$$\Phi_c = \eta b_{\lambda} \frac{h}{f_1} s \frac{d\Phi}{d\lambda} a_{\lambda}^2 = b_{\lambda} L_{\pi} a_{\lambda}^2. \quad (55)$$

А для светового потока от спектральной линии Φ_{π}

$$\Phi_{\pi} = B_{\pi} \eta \frac{h}{f_1} s \frac{d\Phi}{d\lambda} a_{\lambda} = B_{\pi} L_{\pi} a_{\lambda}. \quad (56)$$

Здесь B_{π} — яркость изображения источника на щели в свете данной линии.

Величину L_{π} разумно назвать светосилой по потоку. Нетрудно также получить выражение для светосилы по освещенности L_0 :

$$L_0 = \frac{\eta s \sin \varepsilon}{f_1^2}. \quad (57)$$

Соответственно для освещенности в случае сплошного спектра:

$$E_c = b_{\lambda} L_0 a_{\lambda} \quad (58)$$

и для линейчатого:

$$E_{\pi} = B_{\pi} L_0. \quad (59)$$

Мы видим существенное различие для зависимости освещенности и потока от параметров прибора. В формулы (55) и (56) входит угловая высота щели h/f_1 , не входящая в формулы (58), (59). Различна зависимость и от спектральной ширины щели.

Однако эти различия относятся в большей мере к различной технике измерений, осуществляемой в спектрографах и фотоэлектрических приборах, чем к существу вопроса.

Постараемся качественно рассмотреть, в чем здесь дело.

Величина светового потока и точность измерений. Светосила прибора отражает его свойство использовать то или иное количество света, излучаемого источником, для воздействия на приемник. Целью этого воздействия является измерение распределения энергии в спектре. Очевидно, что, чем большее количество энергии используется, тем быстрее (или, что при постоянстве яркости источника эквивалентно, точнее) могут быть проведены измерения. Таким образом, определяющей величиной является световой поток, проходящий через прибор, а не освещенность и не яркость изображения в его фокальной плоскости.

Различие в формулах связано с тем, что обычно с помощью фотопластинки измеряется не та величина, которая может дать наибольшую информацию об энергетическом распределении в спектре — световой поток, а величина, лишь косвенно связанная с пропускаемой прибором энергией — освещенность, измеряя которую мы, в общем, можем потерять часть информации, даваемой прибором.

В выражение для светосилы по потоку, как мы уже упоминали, входит угловая высота щели, не входящая в выражение для светосилы по освещенности. Действительно, величина освещенности не зависит от угловой высоты щели, но точность измерения почернения фотопластинки непосредственно связана с высотой спектральной линии (а следовательно, с угловой высотой щели). При очень малой высоте спектральной линии точность измерений падает, так как в погрешности начинают играть определяющую роль статистика зерен фотоэмульсии и недостаток света при производстве фотометрических измерений. Наоборот, высокие спектральные линии позволяют сделать несколько измерений почернения на разных высотах и тем самым снизить ошибку измерения их интенсивностей.

Мы видим, что увеличение угловой высоты щели спектрографа в общем эквивалентно тому, что увеличивается относительное отверстие его камерного объектива.

Действительно, увеличение относительного отверстия камерного объектива позволяет уменьшить экспозицию или же получить большее число спектрограмм в единицу времени, что, вообще говоря, дает возможность повысить точность измерений интенсивностей за счет многократных измерений, как и при увеличении высоты щели.

Разумеется, в этом рассуждении принимается, что источник стабилен, т. е. ошибка в определении интенсивностей обусловлена процессом измерения, а не колебаниями режима горения источника. В противном случае усреднение по времени не эквивалентно усреднению измерений, выполненных на разных высотах щели. Аналогичное рассуждение может быть проведено и для анализа различной зависимости от ширины щели в случае фотографической и фотоэлектрической регистрации.

Действительно, увеличение ширины щели при фотографической регистрации приводит к сокращению экспозиций в случае сплошного спектра и к увеличению площади спектральных линий в случае линейчатого спектра, что, вообще говоря, позволяет в обоих случаях делать более точные измерения интенсивностей (разумеется, с учетом замечания, сделанного выше).

Представляется достаточно очевидным, что в предельном случае измерения малых количеств световой энергии светосила спектральных приборов определяется эффективностью использования фотонов, которая зависит, кроме геометрических характеристик прибора, также от квантового выхода приемника излучения. Под последним понимается число

фотоэлектронов (для фотокатода) или проявленных зерен фотоэмульсии, приходящихся на один фотон, попавший на приемник. Если общее число фотонов, излученных источником за время наблюдения, N , светосила прибора по потоку L_{Π} и квантовый выход γ , то число фотоэлектронов (зерен), которые будут регистрироваться, равно

$$n = NL_{\Pi}\gamma. \quad (60)$$

Средняя квадратичная погрешность определения величины n есть

$$\sigma_n = \sqrt{NL_{\Pi}\gamma}. \quad (61)$$

С лучшей точностью энергия, излученная источником, не может быть измерена, каким бы способом она ни измерялась. И, вне зависимости от способа регистрации, эта точность определяется только квантовым выходом приемника: параметр L при таком способе рассмотрения одинаков как для фотоэлектрической, так и для фотографической регистрации.

Следует, разумеется, иметь в виду, что последнее справедливо для предельного случая — без учета помех (например, темновой ток ФЭУ, вуаль фотопластинки), а также, когда измерения проводятся наиболее рациональным (с точки зрения получения наибольшей информации) способом, например методом прямого счета фотоэлектронов или зерен фотоэмульсии. В аналитической практике такого рода методы измерений практически не применяются и разделение светосилы спектрографов и фотоэлектрических приборов сохраняет свой смысл.

Следует заметить, что раньше было распространено мнение о меньшей светосиле приборов с дифракционными решетками по сравнению с призмными приборами. Это объяснялось тем, что в решетке световая энергия распределяется по многим спектрам разных порядков, а призма сосредоточивает ее в одном спектре. Иначе говоря, коэффициент η в случае призмы больше, чем в случае решетки. Однако после того, как научились изготавливать решетки, концентрирующие значительную часть энергии в заданном порядке спектра, этот недостаток решетки был устранен. Более детальный расчет с учетом различия угловых дисперсий призм и решеток показывает, что светосила прибора с плоской решеткой не меньше, а в ряде случаев существенно больше, чем светосила прибора с призмой того же размера, что и решетка.

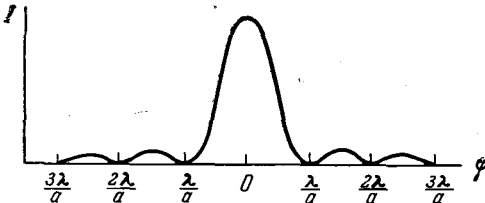


Рис. 45. Распределение интенсивности света при дифракции от одной щели.

Ширина щели. Формулы (56)—(59) написаны в предположении геометрической оптики. В действительности изображение щели искажается дифракцией, аберрациями прибора и дефектами оптики. Допустим, что последние два типа искажений пренебрежимо малы. Для простоты щель будем считать бесконечно узкой, а освещающий ее источник монохроматическим и расположенным так, что вся щель равномерно освещена. В этом случае изображение щели будет уширено только в результате дифракции света на отверстии, ограниченном наименьшей диафрагмой прибора. Чаще всего наименьшее сечение пучка определяется размерами диспергирующего элемента. В результате дифракции распределение интенсивности в изображении щели будет представляться сложной функ-

цией, график которой представлен на рис. 45. Угловое расстояние между двумя центральными минимумами $2\lambda/a$, где a — размер диафрагмы, ограничивающей ширину пучка. Распределение интенсивности, изображенное на рис. 45, определяет теоретический инструментальный контур спектрального прибора, и именно это распределение приводит к ограничению разрешающей способности спектрального прибора. Очевидно, что щель конечной угловой ширины ψ может быть разбита на ряд достаточно узких щелей с угловой шириной $\delta\psi$, причем от каждой из этих щелей мы получим дифракционную картину, смещенную относительно соседней на угол $\delta\psi$. Если различные участки щели освещены некогерентным светом, то освещенности, создаваемые в

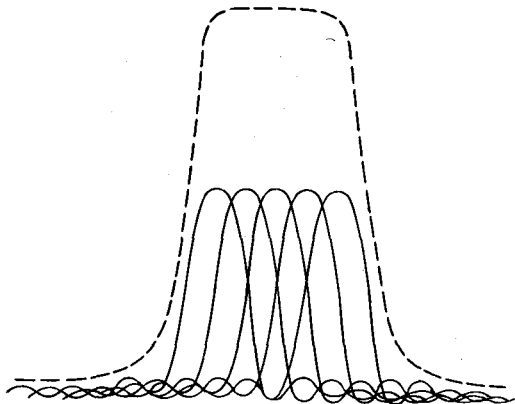


Рис. 46. Формирование изображения щели.

фокальной плоскости прибора отдельными элементарными щелями, просто суммируются, в результате чего мы получим при достаточно широкой щели картину, близкую к геометрическому изображению щели (рис. 46). При очень узких щелях картина будет близка к изображенной на рис. 45.

Она начнет существенно отличаться от нее, когда угловая ширина щели делается сравнимой с угловой шириной первого дифракционного максимума. Практически это будет иметь место при щелях, угловая ширина которых больше λ/a . При щелях, много больших λ/a , можно считать, что мы имеем дело с геометрическим изображением, мало искаженным дифракцией; при щелях, меньших λ/a ширина изображения щели практически совпадает с шириной изображения бесконечно узкой щели и целиком определяется дифракцией. Щель, угловая ширина которой — λ/a , называется нормальной. При нормальной щели можно реализовать почти всю теоретическую разрешающую силу прибора, если качество оптики и щели допускает такую возможность.

Распределение освещенности для щелей разной ширины представлено на рис. 47, а освещенность в центре

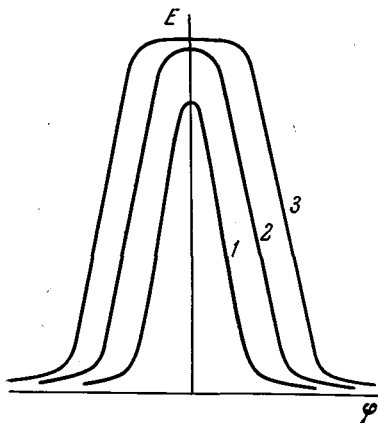


Рис. 47. Распределение освещенности в изображении монохроматической линии при различной ширине щелей.

1. $S = b$, 2. $S = 2b$, 3. $S = 3b$
(b — нормальная ширина щели).

линии и полуширина изображения в зависимости от ширины щели — на рис. 48.

Если аппаратный (инструментальный) контур, т. е. распределение интенсивности, даваемое прибором, для монохроматической линии есть $E(x)$, а линия не монохроматична и ее контур описывается функцией $I_0 = I_0(\lambda)$, то результирующее распределение интенсивности

будет

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\lambda) E(\lambda - x) dx. \quad (62)$$

Практически в большинстве аналитических задач (кроме задач, связанных с анализом изотопного состава) линии можно считать монохроматическими, а наблюдаемый контур — инструментальным. Инструментальный контур может определяться не только дифракцией и шириной щели, но также разрешающей способностью пластинки, дефектами оптики и т. п.

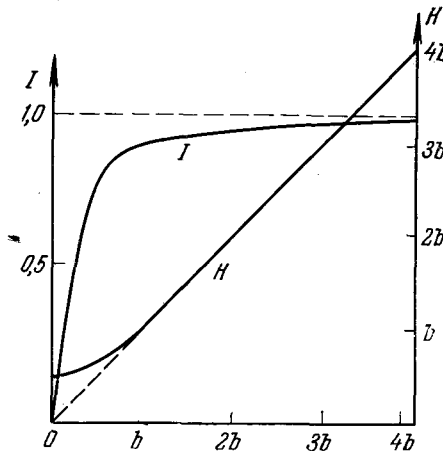


Рис. 48. Зависимость освещенности в центре линии (I) и полуширины изображения (H) от ширины щели (b — нормальная ширина щели).

Из сказанного легко понять, как следует устанавливать ширину щели при исследовании линейчатых спектров: ее выгодно выбирать так, чтобы геометрическая ширина изображения щели была близка к ширине инструментального контура, даваемого прибором при бесконечно узкой щели.

Если света достаточно и нам важно получить наибольшую разрешающую способность, то выгодно брать щель уже инструментального контура. Если можно пожертвовать разрешающей способностью, то в условиях, когда яркость источника невелика, следует брать щель несколько шире той, которая соответствует инструментальному контуру. Расчеты и опыт показывают, что обычно нет смысла брать щель, более чем в два раза превышающую ширину инструментального контура (см. рис. 48). При этом достигается близкое к оптимальному соотношение освещенностей, создаваемых линией и сплошным спектром, и относительно мало проигрывается в разрешающей способности. С другой стороны, если ширина щели в два раза уже инструментального контура, то дальнейшее ее сужение, приводя к потере света, не дает сколько-нибудь заметного увеличения разрешающей способности.

§ 14. Освещение щели спектрального прибора

Формулы для освещенности в фокальной плоскости и потока, проходящего через спектральный прибор, написаны нами для случая, когда сама щель является равномерно светящимся источником определенной яркости.

В действительности щель освещается источником света и световой поток, проходящий через прибор, зависит от характера освещения щели. Если источник света однороден, достаточно велик и расположен настолько близко к щели, что заполняет весь телесный угол коллиматора (рис. 49), то при этом используется весь световой поток, который может быть послан от источника в спектральный прибор. Можно показать, что при этом никакая осветительная система

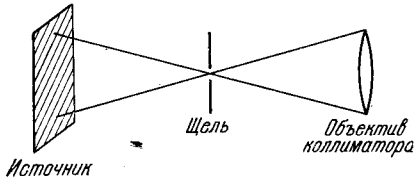


Рис. 49. Заполнение коллиматора светом от протяженного источника.

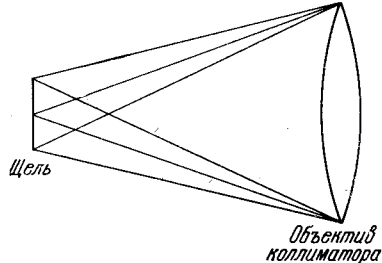


Рис. 50. К условию полного использования светосилы прибора.

не может привести к более выгодному использованию света источника *). Однако размеры большинства источников, применяемых в спектральном анализе, малы и их по техническим причинам нельзя располагать очень близко к щели. Поэтому для освещения щели служат различного рода конденсорные системы, задача которых состоит в том, чтобы направить свет источника в нужном телесном угле сквозь щель спектрального прибора. Помимо этого конденсорная система в ряде случаев должна обеспечить либо равномерную освещенность щели по высоте, либо освещение разных участков щели различными областями источника.

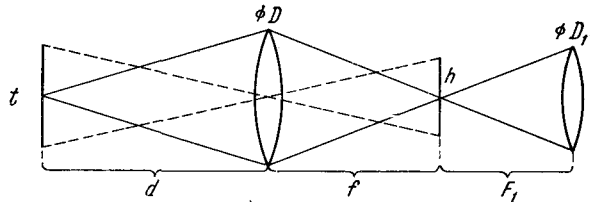


Рис. 51. Освещение щели с помощью однолинзового конденсора.

Однолинзовый конденсор. Условие полного использования светосилы спектрального прибора и его разрешающей способности состоит в том, что свет от всех точек щели должен полностью заполнять коллиматор прибора (рис. 50). Для спектрографов часто достаточно, чтобы использовался свет от небольшого участка щели.

Для того чтобы выполнялось это требование, можно применить однолинзовый конденсор, удовлетворяющий определенным геометрическим условиям, которые можно легко понять из рассмотрения рис. 51, на котором h — высота щели прибора, t — высота источника света, F_1 — фокусное расстояние коллиматора, d и f — расстояния от конденсора до источника света и до щели, D_1 и D — диаметры коллиматора и конденсора. Спроектировав изображение источника в плоскость щели, мы должны выполнить два требования:

1. Осветить всю щель прибора; для этого необходимо, чтобы

$$\frac{t}{d} \geq \frac{h}{f} \tag{63}$$

*) Кроме зеркала, поставленного за источником, которое фактически приводит к повышению яркости источника.

2. Заполнить светом весь коллиматор; для этого необходимо, чтобы

$$\frac{D}{f} \geq \frac{D_1}{F_1} \quad (64)$$

Эти два условия вместе с известным соотношением

$$\frac{1}{d} + \frac{1}{f} = \frac{1}{F} \quad (65)$$

дают возможность выбрать такие диаметр и фокусное расстояние конденсора F , а также расстояние от источника до щели, чтобы выполнялось требование оптимального использования прибора.

Если, как это часто делается, выбрать увеличение, равное единице, то в этом случае $d = f = 2F$ и $\frac{D}{F} \geq 2 \frac{D_1}{F_1}$, т. е. относительное отверстие конденсора должно в два раза превосходить относительное отверстие коллиматора.

Формулы (63), (64) допускают выбор любого увеличения, однако если оно чересчур велико, то aberrации конденсорной системы начинают сказываться на заполнении коллиматора.

В обычных условиях все aberrации конденсора, кроме хроматической, не играют никакой роли и для конденсоров можно применять оптику

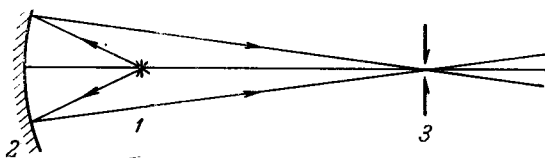


Рис. 52. Освещение щели с помощью вогнутого зеркала.
1 — источник света, 2 — зеркало, 3 — щель спектрографа.

относительно низкого качества по сравнению с используемой в системе спектрального прибора.

Для аналитической работы обычно применяют простую кварцевую линзу в ультрафиолетовой области или простой ахромат в видимой. Иногда и для ультрафиолетовой области применяют

ахроматы, но последние обычно менее доступны, а их преимущества в большинстве случаев не так уж велики. В качестве ахроматического конденсора с успехом можно применять сферическое зеркало, расположенное, как показано на рис. 52. Однолинзовый конденсор обладает тем недостатком, что с его помощью разные участки щели освещаются светом от различных частей источника. Последний никогда не бывает равномерно светящимся, и распределение освещенности по высоте спектральной линии будет отражать распределение яркости источника света вдоль направления, вырезаемого щелью. Для ряда методов фотометрирования это совершенно неприемлемо (см. стр. 124).

Для получения равномерного освещения щели всеми элементами источника применяют более сложные конденсорные системы.

Трехлинзовый конденсор. До последнего времени наиболее совершенной системой освещения, обеспечивающей достаточно однородное освещение щели по высоте, считалась трехлинзовая конденсорная система, схема которой изображена на рис. 53.

Линза 2 фокусирует источник 1 на плоскость главного сечения линзы 3. Последняя фокусирует линзу 2 на плоскость щели 5, и, наконец, линза 4 фокусирует линзу 3 на главную плоскость коллиматорного объектива 6. Таким образом, первое изображение источника получается в плоскости линзы 3, и здесь может быть при необходимости поставлена диафрагма,

вырезающая ту или иную часть изображения источника. Второе изображение источника образуется в плоскости коллиматорного объектива 6. Очевидно, для того чтобы коллиматорный объектив был заполнен светом, изображение источника или выделенной его части должно быть не меньше размеров объектива. Из этого условия рассчитывается увеличение всей осветительной системы. Приближенный расчет трехлинзовой системы довольно прост, на нем мы не останавливаемся, так как к спектрографам обычно прилагаются рассчитанные и изготовленные заводом осветительные системы.

Такого рода системы обеспечивают освещение каждой точки щели всеми точками источника света, точнее, того его участка, который выделен

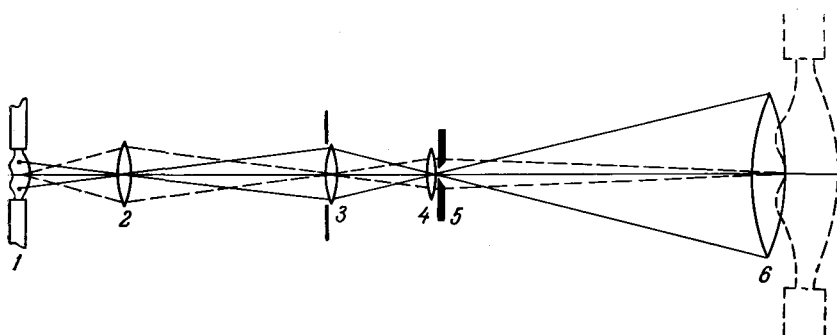


Рис. 53. Освещение щели трехлинзовым конденсором.

промежуточной диафрагмой. Поэтому щель освещена равномерно независимо от распределения яркости в источнике. Поток света от каждого элемента щели, достигающий приемника света, пропорционален освещенности щели, и освещенность изображения щели в фокальной плоскости прибора также равномерна. Промежуточная диафрагма позволяет выделить свет только от части источника или устранить свет, мешающий анализу (например, свет от раскаленных электродов, увеличивающий яркость сплошного фона).

Потери света в трехлинзовой системе несколько больше, чем в однолинзовой, главным образом за счет увеличения числа отражений от оптических поверхностей.

Растровый конденсор. Трехлинзовая система освещения щели обладает все же тем недостатком, что через различные участки коллиматора проходит свет от разных частей источника. В призмных приборах это приводит к тому, что поглощение света призмой будет различаться для лучей от разных областей источника, так как эти лучи проходят различную толщину стекла или кварца. При количественном анализе это может вносить дополнительную ошибку. Многие источники света (дуга, искра) во время горения непрерывно перемещаются в пределах нескольких миллиметров. Эти перемещения вызывают соответствующие перемещения изображения, полученного на щели (однолинзовый конденсор) или в плоскости коллиматорного объектива (трехлинзовый конденсор). Этим могут вноситься дополнительные ошибки в анализ. Для устранения ошибок такого рода служит растровый конденсор.

Простейший растровый конденсор состоит из плоско-выпуклой линзы 2 (рис. 54), на плоской стороне которой нанесен растр 3, состоящий из

ряда небольших линз 4 с одинаковыми фокусными расстояниями. Если бы линз 4 не было, то линза 2 отображала бы источник 1 в плоскость линзы 6, помещенной перед щелью спектрографа 7. Совокупность линз 4 и 2 дает ряд уменьшенных изображений источника в плоскости 5. Линза 6 отображает плоскость 5 в плоскости коллиматорного объектива 8 прибора.

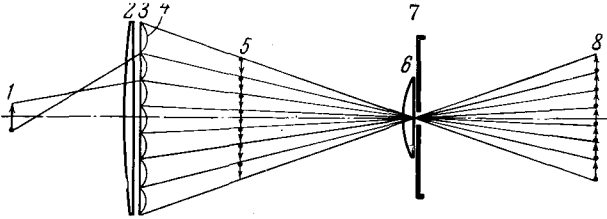


Рис. 54. Освещение щели с помощью растрового конденсора.

Коллиматорный объектив оказывается заполненным светом, причем на все его участки падает свет от всех частей источника. Если величина смещений источника при блуждании сравнима с размерами самого источника, то эти смещения практи-

чески не будут сказываться на условиях освещения прибора.

Виньетирование. При рассмотрении условий освещения щели мы не учитывали того, что действующее отверстие прибора может оказаться различным для разных точек щели. В действительности наклонные пучки, идущие от краев щели S , могут частично ограничиваться оправами объективов прибора L или краями диспергирующего элемента AA , как это ясно

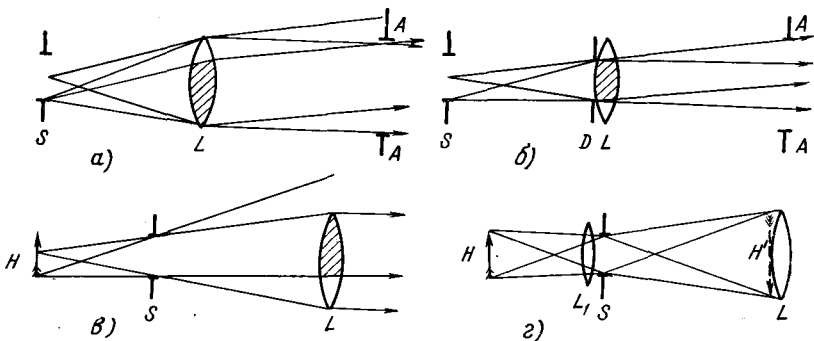


Рис. 55. а) Виньетирование щели. Действующий участок объектива для наклонных лучей заштрихован. б) Устранение виньетирования щели с помощью диафрагмы. Действующий участок объектива одинаков для лучей, идущих от всех точек щели. в) Виньетирование источника. г) Действие антивиньетирующей линзы.

из рис. 55, а. Кроме того, в тех случаях, когда изображение источника H не совпадает с плоскостью щели, а его размеры малы, освещенность изображения в фокальной плоскости будет неравномерной даже при равномерной освещенности всей щели по высоте. Это легко понять из рассмотрения рис. 55, в. Случай, изображенный на рис. 55, а, называется виньетированием щели, а на рис. 55, в — виньетированием источника.

Для устранения виньетирования щели можно применять диафрагму D , уменьшающую действующее отверстие прибора (она показана на рис. 55, б). Для устранения виньетирования источника применяют антивиньетирующую линзу L_1 , отображающую увеличенное изображение источника в плоскость объектива коллиматора (рис. 55, г).

§ 15. Призмённые спектральные приборы

Ниже дается описание некоторых основных типов отечественной спектральной аппаратуры, применяемой в аналитической практике. Это описание не может служить руководством при работе с прибором, так как в нем приводятся только основные характеристики и область применения данного прибора. Для более детального ознакомления можно рекомендовать заводские инструкции и описания, прилагаемые к прибору.

Спектрограф ИСП-51. Прибор ИСП-51, а также приборы ИСП-51А и ИСП-53 представляют собой трехпризмённые спектрографы со стеклянной оптикой. Все три прибора используют одну и ту же призмённую систему, состоящую из двух одинаковых 60° -х призм и одной призмённой постоянного отклонения (рис. 56). Как легко понять, при таком расположении призм луч, идущий в условиях минимального отклонения, будет повернут на 90° по отношению к падающему лучу, что делает применение этой призмённой системы очень удобным при конструктивном оформлении прибора. Для изменения длины волны центрального луча призмы поворачиваются. Вращение всех трех призм согласовано и осуществляется от одного привода. Призмы сделаны из просветленного флинта и позволяют использовать область спектра от 4000 до 10 000 Å. С целью уменьшения количества рассеянного света и увеличения светосилы оптика спектрографа просветлена. Просветляющее покрытие, по-видимому, наиболее эффективно в области 4500 Å. Спектрограф ИСП-51 первоначально предназначался для исследований спектров комбинационного рассеяния, но в его комплекте имеются необходимые детали для применения прибора в эмиссионном спектральном анализе. В комплект каждого из приборов входят две камеры с фокусными расстояниями 120 и 270 мм и соответственно относительными отверстиями 1/2,3 и 1/5,5. Коллиматор прибора имеет фокусное расстояние 304 мм. Кроме того, эта же призмённая система может быть снабжена камерой УФ-84 с фокусным расстоянием 800 мм. С этой камерой применяется коллиматор УФ-61 с фокусом тоже 800 мм. Длиннофокусная камера применяется для получения большей линейной дисперсии, так как с короткофокусными камерами разрешающая способность призм используется лишь частично.

Для еще большего увеличения дисперсии предназначена автоколлимационная камера с фокусом 1300 мм, которая применяется в спектрографе ИСП-51А. После того как сделались доступными приборы с дифракционными решетками, многопризмённый автоколлимационный спектрограф ИСП-51А утратил свое значение, так как его светосила (с учетом потерь) меньше, качество спектра хуже, а стоимость, пожалуй, выше, чем у дифракционного прибора с аналогичной дисперсией и разрешающей способностью. Поэтому спектрограф ИСП-51А больше не выпускается. К спектрографу ИСП-51 выпускается фотоэлектрическая приставка ФЭП-1.

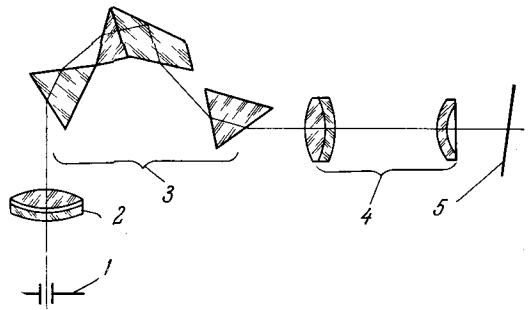


Рис. 56. Оптическая схема спектрографа ИСП-51.

1 — щель, 2 — объектив коллиматора, 3 — трехпризмённая диспергирующая система постоянного отклонения, 4 — камерный объектив, 5 — фокальная плоскость.

Назначение приставки — запись спектров комбинационного рассеяния. Она состоит из камерного объектива с выходной щелью, за которой помещается фотоумножитель с усилителем постоянного тока, сигнал с которого подается на самописец, а также блока питания всего устройства. Непосредственно для задач спектрального анализа эта приставка может быть использована только в отдельных случаях.

Фотоэлектрический стилометр. На базе оптики спектрографа ИСП-51 выпущен фотоэлектрический прибор ФЭС-1, предназначенный для количественного спектрального анализа сплавов.

В комплект прибора входят: 1) спектральный прибор с фотоэлементами, 2) генератор с электронным управлением для возбуждения спектра ГЭУ-1, 3) приемно-усилительное устройство ЭПС-148, 4) штатив СП-42.

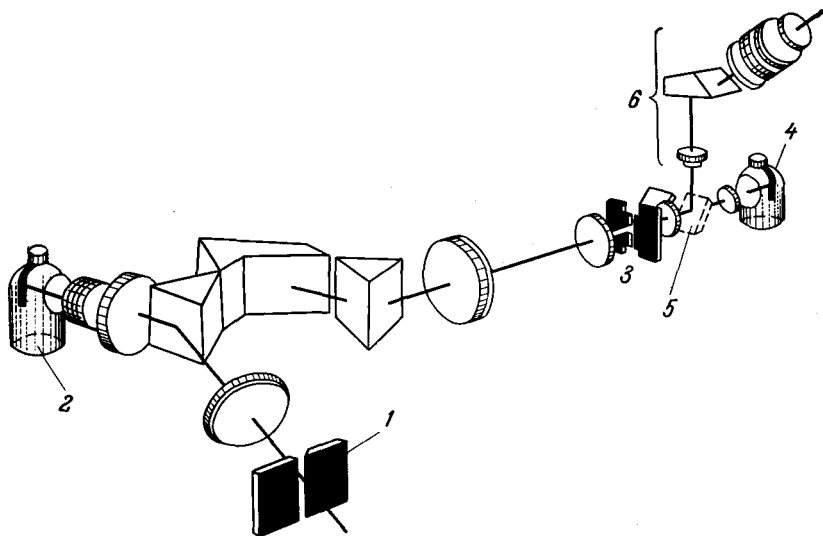


Рис. 57. Оптическая схема ФЭС-1.

Принцип действия прибора состоит в том, что свет, прошедший через входную щель 1 (рис. 57) и отраженный от передней грани первой призмы, падает на фотоэлемент 2 (сурьмяноцезиевый СЦВ-6), ток которого заряжает накопительный конденсатор. Одновременно свет от аналитической линии, выведенной через искривленную выходную щель 3, падает на фотоэлемент 4, в цепь которого включен второй накопительный конденсатор. С помощью динамического конденсатора накопленные заряды генерируют переменные напряжения, которые усиливаются усилителем переменного тока и детектируются. Выходной прибор показывает отношение напряжения на обоих конденсаторах. Экспозиция производится до тех пор, пока напряжение на первом конденсаторе не достигнет заданного значения. В этот момент и измеряется отношение напряжений, которое принимается за меру интенсивности аналитической линии. Аналитическая линия выводится визуально с помощью зеркала 5 и микроскопа 6.

Существенным недостатком ФЭС-1 является то, что без перестройки прибора можно измерять интенсивность только одной линии, т. е. производить количественное определение одного элемента в сплаве. Однако этот недостаток часто окупается простотой и низкой стоимостью прибора по сравнению с многоканальными квантометрами (см. дальше), и в тех

случаях, когда речь идет о большом количестве анализов на один-два элемента, ФЭС-1 будет обладать преимуществом перед ними. Применение стеклянной оптики ограничивает применение прибора видимой частью спектра. Это очень сильно сужает его аналитические возможности.

Спектрографы ИСП-22 и ИСП-28. Эти два типа приборов тождественны по оптической схеме (рис. 58). Спектрографы предназначены для фотографирования спектра в области 2000—7000 Å. Диспергирующий элемент — призма Корню с преломляющим углом 60° , базой 47 мм и высотой 30 мм. Коллиматором служит сферическое зеркало с фокусом 600 мм для ИСП-22 и 703 мм для ИСП-28, а объективом камеры — двойной кварцевый неахроматизированный объектив. Фокальная поверхность с достаточной точностью аппроксимируется плоскостью. Это делает прибор простым и удобным при работе на любых фотопластинках. Угол наклона фокальной плоскости к оптической оси камерного объектива равен 42° . ИСП-28 отличается от ИСП-22 только устройством некоторых механических частей, например механизма перемещения кассеты.

В последнее время выпуск спектрографов ИСП-22 и ИСП-28 прекращен и они заменены спектрографом ИСП-30. Оптическая схема этого прибора приведена на рис. 59. Таким образом, оптическая схема этого прибора отличается от схемы ИСП-28 только зеркалом R , поворачивающим пучок на 48° . Линейная дисперсия и разрешающая способность ИСП-30 те же, что и у ИСП-28. Цель установки плоского зеркала R — небольшое уменьшение габаритов прибора. На наш взгляд, этот результат не окупается неизбежным ухудшением оптических качеств прибора, в частности увеличением количества рассеянного света.

Последнее неизбежно возрастает по мере увеличения срока эксплуатации прибора из-за того, что мелкая пыль, оседая на зеркале, увеличивает количество диффузно отраженного от него света. Кроме того, неточности полировки и установки дополнительного зеркала увеличивают абберрационные ошибки системы, не говоря уже о том, что коэффициент отражения алюминиевого зеркала не превосходит 80%, а следовательно, на 20% снижается светосила прибора. По этим соображениям только в условиях чрезвычайной тесноты, кстати запрещенной правилами эксплуатации спектральных приборов (см. приложение I), можно рекомендовать применение ИСП-30 вместо ИСП-22 или ИСП-28.

Кривая обратной дисперсии спектрографов типа ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30 приведена на рис. 60. Из нее видно, что, как и у всех кварцевых

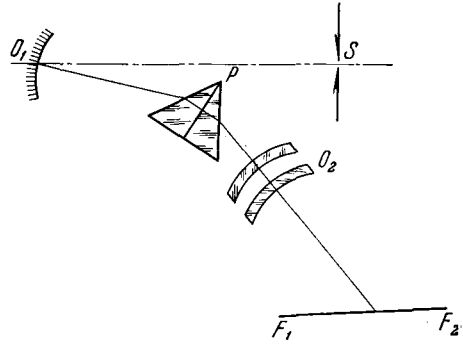


Рис. 58. Оптическая схема спектрографов ИСП-22 и ИСП-28.

S — входная щель, O_1 — объектив коллиматора, O_2 — объектив камеры, P — призма, F_1, F_2 — фокальная плоскость.

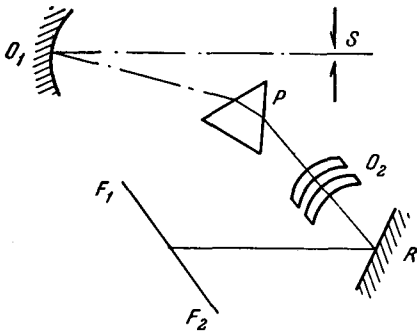


Рис. 59. Оптическая схема спектрографа ИСП-30.

спектрографов, дисперсия в видимой части спектра очень мала. Поэтому приборы такого типа чаще всего применяются в области 2000—4000 Å. Дисперсия в этом интервале длин волн достаточна для решения большей части спектрально-аналитических задач, поэтому эти спектрографы

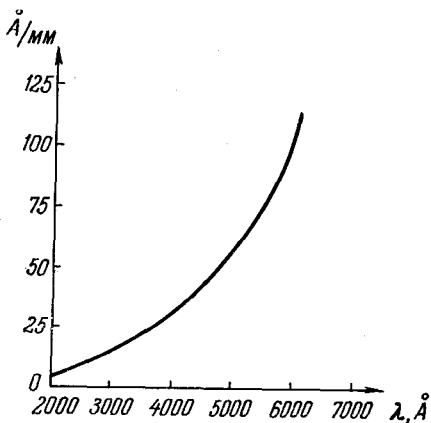


Рис. 60. Кривая обратной дисперсии спектрографов типа ИСП-22, ИСП-28 и ИСП-30.

являются необходимой принадлежностью большинства спектрально-аналитических лабораторий.

Спектрографы КС-55 и КСА-1.

Спектрографы КС-55 и более поздняя модель КСА-1 принадлежат к классу автоколлимационных призмённых приборов с большой дисперсией. Оптическая схема (рис. 61) обоих приборов одинакова, фокусное расстояние объектива 1500—2000 мм для разных областей спектра. Оптика сменная — кварцевая для длин волн 2000—4000 Å и стеклянная для области 3600—8000 Å. Отражательная диспергирующая призма, имеющая преломляющий угол 30°, эквивалентна обычной 60°-й призме. Из-за трудности изготовления больших кварцевых призм действующие относительные отверстия для кварцевой и стеклянной

оптики различны: для кварцевой оптики $\frac{d}{f} \approx \frac{1}{37}$, для стеклянной $\frac{d}{f} \approx \frac{1}{25}$.

Общая длина спектра: 550 мм для области, охватываемой кварцевой оптикой, и 330 мм для стеклянной оптики. Таким образом, на пластинке длиной 24 см (длина кассеты) укладывается лишь часть спектра. Для охвата всей области, даваемой кварцевой или стеклянной оптикой, нужно фотографировать при нескольких установках прибора. При этом приходится

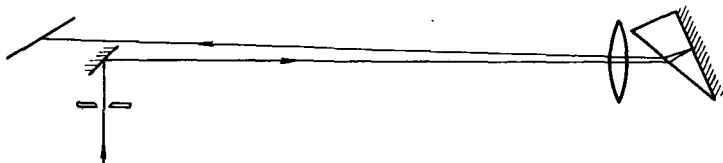


Рис. 61. Оптическая схема спектрографов КС-55 и КСА-1.

менять угол поворота диспергирующей призмы, угол наклона кассеты и расстояние от объектива до фокальной поверхности. Все эти три перемещения производят одновременно с помощью одной рукоятки барабана длин волн, перемещающей движущиеся части по направляющим с соответствующим профилем. При этом на хорошо отрегулированном спектрографе спектр оказывается сфокусированным при любой установке барабана. Если этого нет, то можно воспользоваться приспособлением для дополнительной фокусировки. Обратная дисперсия спектрографа меняется от 1 Å/мм для 2000 Å до 20 Å/мм у 6000 Å. Она также зависит от того, в какое место пластинки выведена область длин волн, в которой мы ведем измерения: при установке измеряемой области вблизи длинноволнового края кассеты дисперсия будет несколько больше, у коротковолнового края — несколько меньше. Эти изменения доходят до 10%, и их следует иметь в виду, сравни-

вая два спектра, полученные при разных установках барабана длин волн. Основным недостатком приборов этого типа, как и всех приборов, построенных по автоколлимационной схеме, является повышенное количество рассеянного света. Если его интенсивность настолько велика, что мешает работе, то следует позаботиться об ее уменьшении, устраняя по возможности рефлексы от оптики и оправ, а также тщательно очищая от пыли оптические поверхности.

Спектрографы КС-55 чрезвычайно близки по своему устройству к цейсовскому прибору QG-55, который был взят за образец при конструировании КС-55. КСА-1, не отличаясь по оптической схеме и основным параметрам, усовершенствован в конструктивном отношении.

До того, как приборы с дифракционными решетками стали доступными для аналитических применений, приборы описываемого типа, по образцу которых послужил английский спектрограф E-1, выпущенный

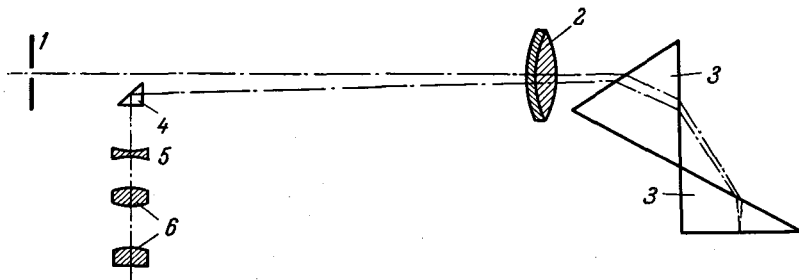


Рис. 62. Оптическая схема автоколлимационного стилоскопа.

1 — щель, 2 — объектив, 3 — 3 — призмы, 4 — поворотная призма, 5 — отрицательная линза, 6 — окуляр.

в начале 30-х годов фирмой «Хильгер», были единственными приборами, на которых можно было производить анализы образцов с наиболее сложными спектрами. И сейчас эти приборы широко применяются для анализа руд и минералов, легированных сталей, вольфрама, редких земель и других объектов с аналогичными спектрами.

Стилоскопы и стилометры. Стилоскопами называются спектроскопы, специально приспособленные для целей спектрального анализа. Отечественная промышленность выпускала и выпускает ряд приборов этого типа. Диспергирующая система стилоскопов обычно состоит из трех стеклянных призм, фокусное расстояние коллиматора 150—200 мм. Фокусное расстояние объектива зрительной трубы иногда выбирается больше фокусного расстояния коллиматора.

Спектр рассматривается с помощью окуляра десяти — двадцатикратного увеличения. Примеры оптических схем стилоскопов даны на рис. 62 и 63. Перемещение вдоль направления дисперсии осуществляется либо передвижением окуляра, либо вращением призмной системы. Дисперсия достаточна, чтобы можно было ориентироваться в довольно сложных спектрах железа и сталей. В средней части спектра разрешаются линии, отстоящие на 0,3—0,5 Å друг от друга. Если стилоскоп снабжен фотометрическим приспособлением для сравнения интенсивностей двух спектральных линий, то он называется стилометром. Фотометрия осуществляется либо с помощью поляризационного устройства, либо с помощью клинообразного фильтра, ослабляющего одну из сравниваемых линий. Более подробное описание приборов этого типа можно найти в книге Н. С. Свентицкого [3.5].

Карманные спектрокопы. Карманным спектрокопом (рис. 64) называется небольшой спектроскоп, диспергирующей системой в котором служит обычно призма прямого зрения. Спектроскоп снабжен одной линзой, дающей мнимое изображение щели на расстоянии наилучшего видения. Таким образом, призма работает в расходящемся пучке, что, вообще говоря, ухудшает качество спектра, но для прибора такого класса это незаметно. Щель иногда делается переменной ширины, чаще, для удешевления прибора, она постоянна. Иногда карманный спектроскоп снабжается

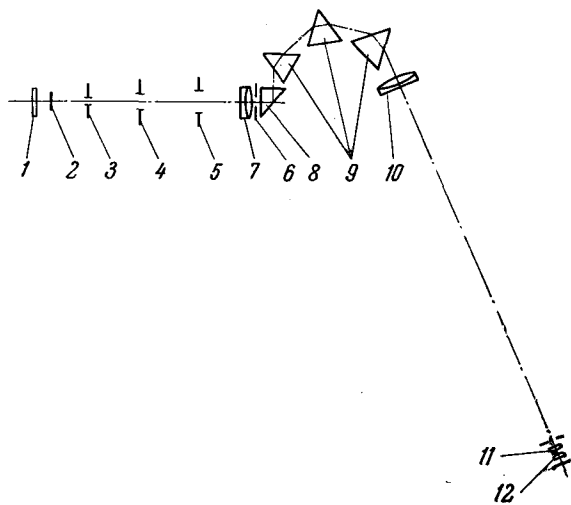


Рис. 63. Оптическая схема стилоскопа СЛ-3.

1 — защитная стеклянная пластинка перед щелью, 2 — щель, 3, 4, 5 и 6 — диафрагмы, задерживающие рассеянный свет, 7 — объектив коллиматора, 8 — призма полного внутреннего отражения, 9 — диспергирующая система, состоящая из трех призм, 10 — объектив зрительной трубы, 11 — внутренняя линза окуляра, 12 — наружная глазная линза.

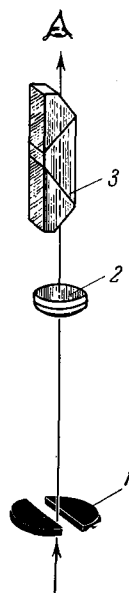


Рис. 64. Оптическая схема карманного спектрокопа.

1 — щель, 2 — объектив, 3 — призма прямого зрения.

шкалой длин волн или приспособлением для одновременного рассматривания спектра сравнения. К сожалению, за последние годы карманные спектрокопы «вышли из моды». Любопытно отметить, что с помощью этого простого приборчика размером с авторучку и стоимостью в 1—2 рубля можно при навыке очень быстро и надежно решать ряд спектрально-аналитических задач, разумеется, качественного характера. Существующие сейчас в продаже карманные спектрокопы предназначены для школьных опытов по физике. Они вполне удовлетворительного качества, если не считать щели, которую необходимо заменить, чтобы получить достаточно хорошее качество спектра.

§ 16. Приборы с дифракционными решетками

ДС-1. Выпускается небольшими сериями экспериментальными мастерскими НИФИ ЛГУ. Прибор автоколлимационного типа со стеклянным простым менисковым объективом, фокусное расстояние которого 2000 мм (для $\lambda = 5900 \text{ \AA}$). Может использоваться в качестве спектрографа или монохроматора (рис. 65). Этот прибор был рассчитан специально для

изотопного спектрального анализа, т. е. для работы в очень узкой области спектра. Объектив спектрографа не ахроматизирован, а кассета перпендикулярна оптической оси. Поэтому резко фокусируется лишь небольшой участок спектра (50—100 Å), что, однако, достаточно для изотопного анализа.

При использовании в качестве монохроматора в фокальной плоскости устанавливается каретка с выходной щелью, которая может совершать возвратно-поступательное движение, осуществляя

таким образом сканирование спектра. Прибор обычно снабжается решеткой или репликой, имеющей 600 или 1200 *штрих/мм*, с заштрихованной площадью 60×80 мм (общее число штрихов 50 000 или 100 000). Для решетки в 600 *штрих/мм* обратная дисперсия в первом порядке составляет около 8 Å/мм. Могут быть использованы и более высокие порядки спектра.

ДФС-8, ДФС-3, ДФС-13. Все три спектрографа построены по одной оптической схеме (рис. 66). ДФС-8 имеет фокусное расстояние зеркала 2648,5 мм, ДФС-3 и ДФС-13 — 4000 мм. Относительные отверстия, определяемые размерами решеток: у ДФС-8 1 : 35, у ДФС-3 и ДФС-13 1 : 40. Приборы снабжаются решетками в 600 или 1200 *штрих/мм*, причем преду-

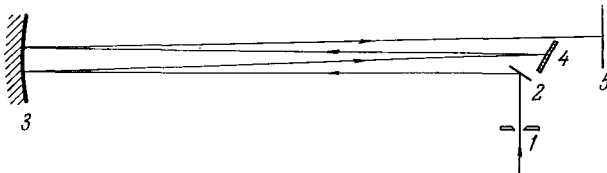


Рис. 66. Оптическая схема спектрографов ДФС-8, ДФС-3, ДФС-13.

1 — щель, 2 — поворотное зеркало, 3 — вогнутое зеркало, 4 — решетка, 5 — фотопластинка.

считывается обычно только работа в первом порядке (ограничен угол поворота решетки). Кассеты спектрографов рассчитаны на пластинку 13×18 см. Этим определяется область спектра, которая может быть получена при одной установке. Приборы

ДФС-3 и ДФС-13 имеют обратную дисперсию в первом порядке при решетке в 600 *штрих/мм* 4—4,5 Å/мм; ДФС-8 — 6—6,5 Å/мм. Спектрограф ДФС-13 является несколько усовершенствованной в конструктивном отношении моделью ДФС-3. Следует иметь в виду, что эти спектрографы весят около 1000 кг, и поэтому их лучше устанавливать в первых или подвальных этажах здания.

При таком большом фокусе заметное влияние на качество спектра могут оказать колебания температуры, вызывающие изменение постоянной решетки, фокусного расстояния зеркала и длины рамы спектрографа. Поэтому желательно в рабочем помещении свести эти колебания к минимуму. Впрочем, при коротких экспозициях, которые обычно имеют место при спектральном анализе, заметных изменений спектра за счет колебаний температуры, как правило, не происходит. При необходимости длительных выдержек к этому вопросу нужно относиться со вниманием.

Приборы с вогнутыми решетками. В спектральных приборах чаще всего применяются два типа установок с вогнутой решеткой: по Пашену — Рунге и по Иглю.

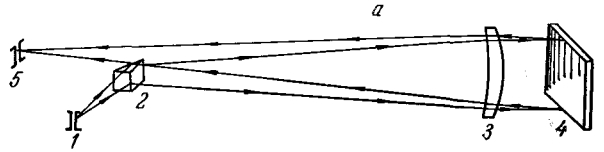


Рис. 65. Оптическая схема ДС-1.

1 — входная щель, 2 — поворотная призма, 3 — объектив, 4 — дифракционная решетка, 5 — выходная щель.

Преимущество установки Пашена — Рунге (рис. 67) в том, что она дает возможность одновременно получать очень большую область спектра; в этом случае удобно пользоваться киноплёнкой, натягиваемой по окружности роуландового круга. Астигматизм в такой установке невелик.

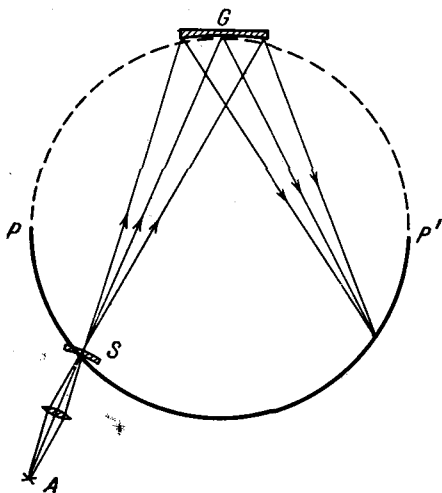


Рис. 67. Схема установки вогнутой решетки по Пашену — Рунге.
A — источник света, S — щель, G — решетка, PP' — круг Роуланда.

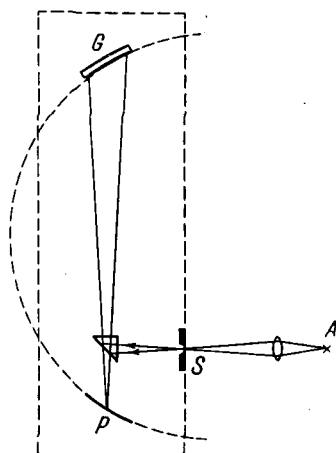


Рис. 68. Схема установки вогнутой решетки по Иглю.
A — источник света, S — щель, G — решетка, P — кассета.

Однако приборы, выполненные по этой схеме, получаются довольно громоздкими, и она применяется, как правило, для решеток, радиус кривизны которых не более двух метров. Решетки с большими радиусами кривизны, устанавливаемые по этой схеме, требуют стационарных помещений, в которых располагаются на фундаментах отдельные детали схемы: решетка, щель, кассеты.

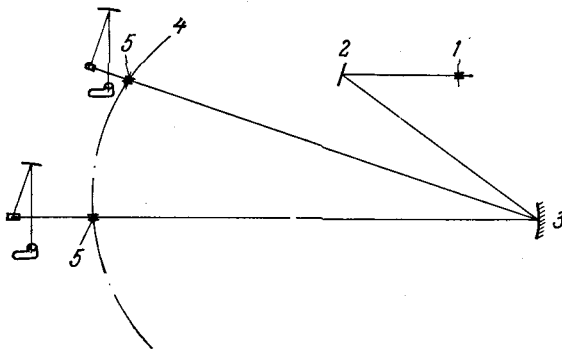


Рис. 69. Оптическая схема прибора ДФС-10.

В настоящее время отечественная промышленность выпускает для спектрального анализа несколько типов приборов, собранных по схеме Пашена — Рунге. В основном это приборы с фотоэлектрической регистрацией, предназначенные для анализа металлов и сплавов.

ДФС-10 принадлежит к классу многоканальных фотоэлектрических приборов. Его оптическая схема дана на рис. 69. Роуландовый круг в этом приборе лежит в вертикальной плоскости, а щель и штрихи решетки

Установка Иглы (рис. 68) обладает большим астигматизмом и позволяет одновременно фотографировать меньший участок спектра, зато приборы получаются гораздо более компактными.

горизонтальны. За щелью 1 помещено плоское зеркало 2, от которого свет отражается и падает на решетку 3, имеющую 1200 штрих/мм , радиус кривизны 2 м. Плоское зеркало введено по конструктивным соображениям. На роуландовском круге 4 установлено 36 выходных щелей 5 (из них показаны только две). После прохождения выходных щелей пучки попадают на проектирующие зеркала, которые направляют их на катоды фотоэлементов. Прибор имеет 12 электрических измерительных каналов,

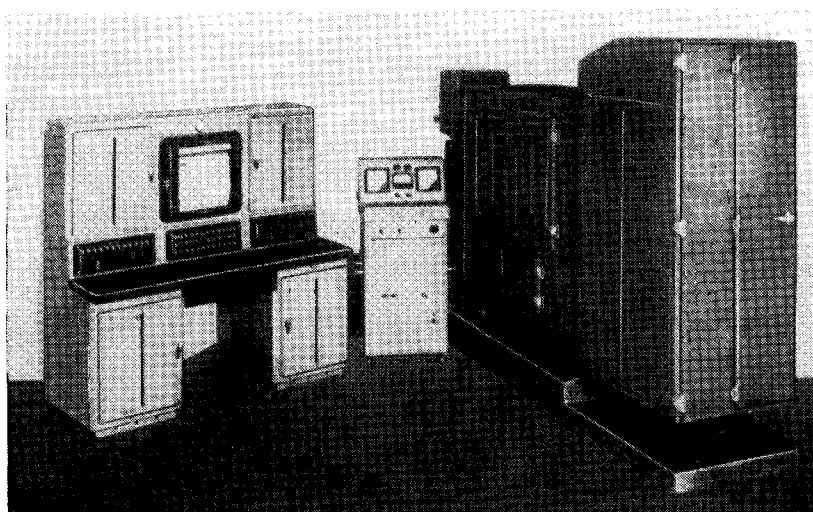


Рис. 70. Общий вид установки ДФС-10.

так что только часть фотоэлементов может работать одновременно. Запас оптических каналов позволяет настроить прибор на ряд программ для анализов разного типа.

Измерение относительных интенсивностей производится по тому же принципу, который применен в ФЭС-1. Каждый канал имеет накопительный конденсатор; сравниваются заряды, накопленные этими конденсаторами за время экспозиции.

На рис. 70 изображен общий вид установки. Справа — спектральный прибор с блоком фотоэлементов. Слева — измерительный шкаф. В центре — генератор ГЭУ-1. Весь процесс измерения интенсивностей полностью автоматизирован.

ДФС-31. Вогнутая дифракционная решетка впервые открыла возможности для проникновения в область вакуумного ультрафиолета. Сейчас эта область начинает использоваться для решения практических задач спектрального анализа. Сконструированный для этой цели прибор ДФС-31 рассчитан на сравнительно близкую вакуумную область — до 1600 \AA , важную для определения ряда элементов, в частности серы, углерода, фосфора, мышьяка. Рабочая область спектра прибора простирается от 1600 до 3300 \AA . В этой области тонкие пластинки хорошего кварца еще достаточно прозрачны.

Оптическая схема прибора дана на рис. 71, а его общий вид — на рис. 72. Свет от источника света 1 проектируется конденсором 2 на входную щель 3. Дифрагировавший на решетке 4 свет проходит через выходные щели 5, расположенные на круге Роуланда, и, отразившись от проектирующих

зеркало 6, проходит через окна 7, за которыми расположены фотоумножители с кварцевыми окнами.

В приборе применена вогнутая решетка с радиусом кривизны 1 м, имеющая 1200 *штрих/мм*. Контроль заполнения решетки светом осуществляется визуально по зеленой части спектра, для чего служат зеркало 9

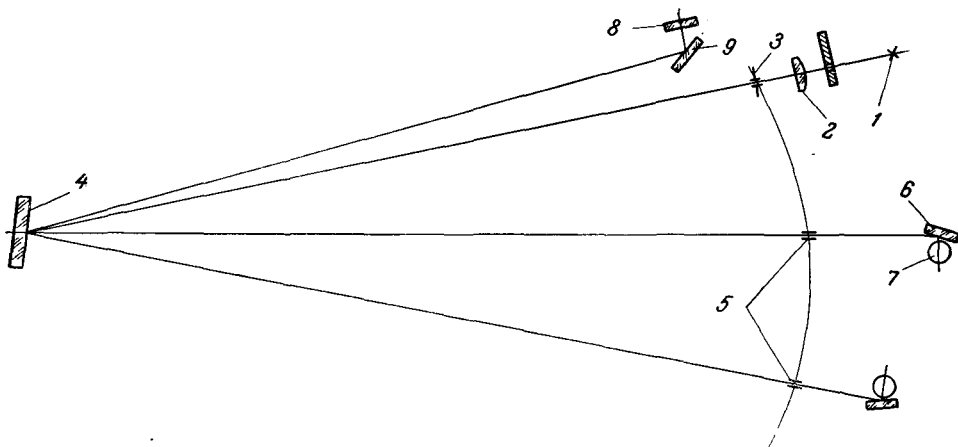


Рис. 71. Оптическая схема ДФС-31.

и окно 8. Всего в приборе десять фотоумножителей. Восемь из них предназначены для регистрации линий с длинами волн больше 2000 Å; они располагаются за кварцевыми окнами, вставленными в отверстия 7. Два

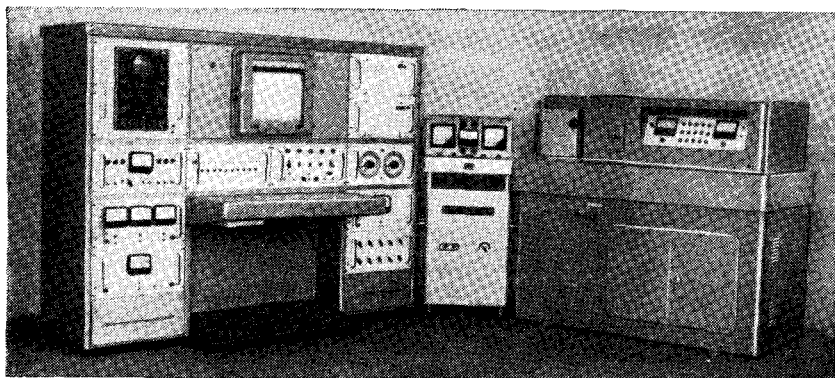


Рис. 72. Общий вид ДФС-31.

фотоумножителя, регистрирующие линии в области 2000—1600 Å, прижимаются с помощью резиновых вакуумных уплотнений к отверстиям в вакуумном корпусе спектрального прибора.

Корпус откачивается форвакуумным ротационным насосом РВН-20, обеспечивающим разрежение около 0,01 мм рт. ст., что вполне достаточно для работы в этой области.

Источником света для работы с этим прибором служит искра или дуга, горящая в небольшой камере, через которую во время работы про-

дувается аргон со скоростью нескольких литров в минуту. Продувка камеры аргоном устраняет необходимость ее откачки и тщательного вакуумного уплотнения. Объем камеры отделен от вакуумной части прибора тонким кварцевым окном. Аргон вполне прозрачен для излучения во всей исследуемой области спектра.

Измерительное устройство ДФС-31 действует по тому же принципу, что и в приборе ДФС-10. Весь процесс анализа также автоматизирован.

Выпускавшиеся до последнего времени вакуумные спектрографы ДФС-6 и ДФС-5 не предназначены и практически не могут быть использованы для спектрального анализа.

Геологический спектрограф. Неоднократно делались попытки построить легкий и простой спектрограф, предназначенный для геологической разведки. Однако распространения такие спектрографы не получили, так как уменьшение веса достигалось ценой уменьшения дисперсии

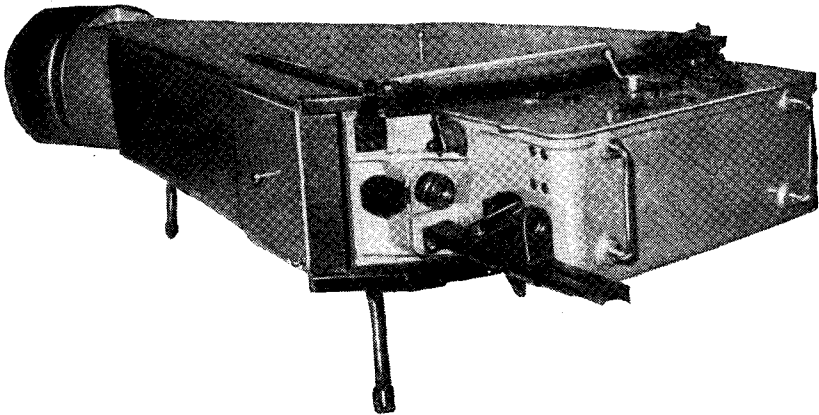


Рис. 73. Геологический спектрограф.

и ухудшения рисунка спектра. Лишь применение вогнутой решетки позволило, на наш взгляд, удовлетворительно решить эту задачу. Прибор построен по схеме Пашена — Рунге (рис. 67). Его внешний вид представлен на рис. 73. В приборе применена решетка, имеющая 1200 *штрих/мм*, с радиусом кривизны 1 м. Два положения щели позволяют получать область 2200—4300 Å и область 4300—6500 Å в первом порядке, а также область 2500—3500 Å во втором порядке. Обратная дисперсия в первом порядке $\sim 8 \text{ Å/мм}$, во втором $\sim 4 \text{ Å/мм}$, т. е. в среднем значительно выше, чем у прибора ИСП-28, и близка к дисперсии КСА-1. Прибор снабжен кассетами с обычной (24-мм) киноплёнкой, позволяющими без перезарядки сфотографировать более 200 спектров. Разумеется, после съемки любого меньшего числа спектров отснятая часть пленки может быть отрезана и проявлена. Прибор имеет общий вес 36 кг и при транспортировке разбирается на три части, каждая из которых весит не более 15 кг.

Приборы со скрещенной дисперсией. Как мы уже говорили, использование высоких порядков дифракционных спектров дает большую дисперсию и разрешающую способность, но приводит к переложению спектров соседних порядков. Этого неудобства можно избежать, дополнив решетку диспергирующим элементом, направление дисперсии которого перпендикулярно направлению дисперсии решетки. Дисперсия этого добавочного

элемента должна быть небольшой, так как его назначение — только отделить друг от друга спектры соседних порядков. Чаще всего в качестве этого элемента используется кварцевая призма с небольшим преломляющим углом. Спектр такого прибора будет состоять из ряда «строк», каждая

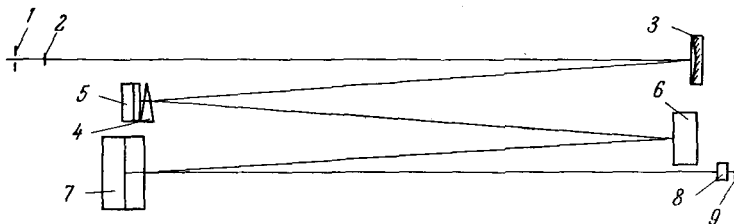


Рис. 74. Оптическая схема СТЭ-1.

строка соответствует одному порядку спектра решетки, а переход от «строки» к «строке» соответствует переходу к соседнему порядку спектра. Строки, вообще говоря, не параллельны друг другу, а расстояние между ними задается дисперсией призмы.

Этот принцип реализован в приборе СТЭ-1, оптическая схема которого дана на рис. 74, а фотография — на рис. 75. Свет от щели 1 проходит через

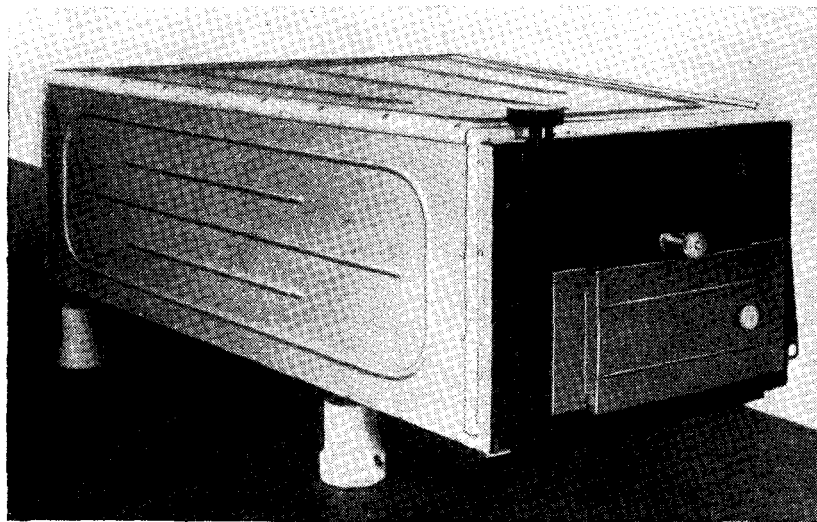


Рис. 75. Общий вид СТЭ-1.

цилиндрическую линзу 2, назначение которой — компенсировать астигматизм прибора. Отраженный от зеркального коллиматора 3 пучок проходит через призму 4, направление дисперсии которой параллельно направлению щели. После прохождения призмы свет диспергируется плоской решеткой 5 в направлении, перпендикулярном щели. Дифрагировавшие лучи вторично проходят призму 4 и, отразившись от плоского зеркала 6, падают на сферическое камерное зеркало 7, которое дает спектр на фокальной поверхности 9. Перед фокальной поверхностью может быть установлена

плоско-выпуклая линза δ ; ее назначение — превращать вогнутую фокальную поверхность прибора в плоскую. Эта линза применяется при фотографировании на фотопластинку. При фотографировании на пленку последняя присасывается к шаблону, обеспечивающему совпадение эмульсионного слоя с фокальной поверхностью. Прибор снабжен двумя дифракционными решетками с углом блеска 20° и сменной кварцевой и стеклянной оптикой (см. также табл. 2).

Таблица 2

Оптические характеристики спектрографа СТЭ-1

№ строки	Порядок спектра	Область длин волн	Обратная дисперсия, $\text{Å}/\text{мм}$	Расчетная разрешающая способность	№ строки	Порядок спектра	Область длин волн	Обратная дисперсия, $\text{Å}/\text{мм}$	Расчетная разрешающая способность
Кварцевая оптика Решетка 600 <i>штрих/мм</i>					Стеклянная оптика Решетка 300 <i>штрих/мм</i>				
1	5	2200—2700	3,8	165 000	1	5	4500—5400	7,6	82 500
2	4	2520—3375	4,7	132 000	2	4	5040—6750	9,4	67 000
3	3	3360—4500	6,4	99 000	3	3	6720—9000	12,8	49 500

Преломляющий угол призмы: кварц— $16^\circ 35'$, стекло— $15^\circ 15'$; размер решеток 56×44 мм; фокусное расстояние коллиматора 901,5 мм, камеры—807,2 мм.

На рис. 76 помещена фотография трехстрочного спектра железа полученная на СТЭ-1.

Довольно сложная оптическая схема с большим числом отражающих поверхностей должна давать значительные потери света, в частности связанные с рассеянием. Это обстоятельство заставляет предпочесть более

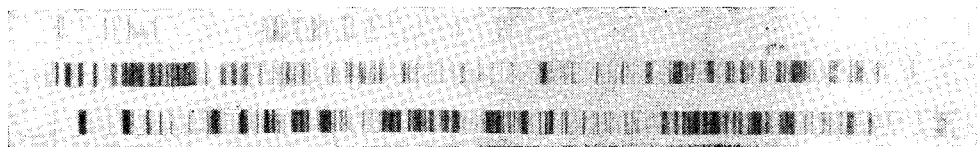


Рис. 76. Спектр железа, полученный на спектрографе СТЭ-1.

простые схемы с одним диспергирующим элементом. Приборы со скрещенной дисперсией более рационально применять, используя высокие порядки решетки, что дает возможность иметь разрешающую силу до 500 000 при большой области, свободной от наложений.

§ 17. Интерферометр Фабри — Перо

Разрешающая способность призмных приборов обычно не превышает 50 000. Приборы с дифракционными решетками характеризуются разрешением до 100 000—150 000. Дальнейшее повышение разрешающей способности, необходимое для некоторых аналитических задач — в первую очередь для спектрального анализа изотопного состава, — требует применения других спектральных приборов высокой разрешающей

способности. Уже более 50 лет известны три таких прибора: эшелон Майкельсона, пластинка Луммера — Герке и интерферометр Фабри — Перо. В настоящее время широко применяется только интерферометр Фабри — Перо, называемый также эталоном Фабри — Перо. Он состоит из двух полупрозрачных зеркал a и b , расположенных параллельно друг другу на расстоянии t (рис. 77).

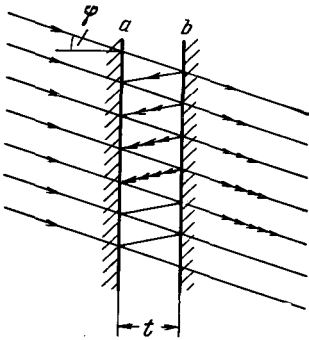


Рис. 77. Ход лучей в эталоне Фабри — Перо.

Принцип действия. Если на такую систему зеркал падает свет от большого по размеру источника, то лучи будут частично отражаться от каждого из зеркал, испытывая после каждого прохождения через систему ослабление, определяемое коэффициентами отражения и пропускания зеркал. Если рассмотреть ход одного из параллельных пучков, образуемого линзой 2 (рис. 78) и претерпевшего многократные отражения (рис. 77), то мы увидим, что после каждого из них пучок получает дополнительную разность хода Δ , которая зависит от угла падения φ и расстояния между зеркалами t . Нетрудно показать, что

$$\Delta = 2tn \cos \varphi, \quad (66)$$

где n — показатель преломления среды между зеркалами. Отдельные пучки, образовавшиеся в результате многократного прохождения через систему, когерентны и потому будут интерферировать. В результате этого интенсивность прошедшего света будет иметь максимальное значение для таких углов φ , для которых выполняется условие

$$2tn \cos \varphi = k\lambda. \quad (67)$$

Этому условию удовлетворяют лучи, лежащие на образующей конуса с углом при вершине 2φ . При пересечении этого конуса с фокальной поверхностью линзы 3 (рис. 78), параллельной зеркалам интерферометра 5, образуется светлое кольцо.

В промежутках между светлыми кольцами лежат темные кольца, соответствующие условию минимума

$$2tn \cos \varphi = \frac{2k+1}{2} \lambda; \quad (68)$$

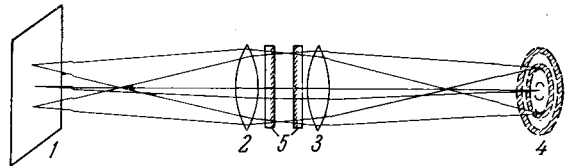


Рис. 78. Образование интерференционных колец в эталоне Фабри — Перо.

поэтому изображение протяженного источника света 1 на экране 4 оказывается изрезанным темными концентрическими кольцами.

Аналогичная картина (с дополнительным распределением интенсивности) получится и в отраженном от интерферометра свете.

Угловая дисперсия. Угловую дисперсию эталона легко найти дифференцированием выражения (67) по λ . Получаем

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda \operatorname{tg} \varphi}. \quad (69)$$

При малом φ выражение (69) переходит в

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda \varphi}. \quad (70)$$

Эта формула выражает тот замечательный факт, что угловая дисперсия эталона Фабри — Перо не зависит от расстояния между отражающими слоями и, таким образом, одинакова для всех эталонов.

Постоянная эталона. Характеристикой эталона, существенно зависящей от его «толщины», т. е. от расстояния t , является так называемая постоянная эталона $\Delta\lambda$ — разность длин волн налагающихся колец соседних порядков. Так же как и для дифракционной решетки (стр. 59),

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{k}, \quad (71)$$

поэтому (для эталона с воздушным промежутком, т. е. $n = 1$)

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2t \cos \varphi}. \quad (72)$$

Для малых углов φ мы можем положить $\cos \varphi \approx 1$ и

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2t} \quad (73)$$

или, перейдя к волновым числам,

$$\Delta\nu = \frac{1}{2t}. \quad (74)$$

Таким образом, постоянная эталона зависит только от расстояния между отражающими поверхностями эталона и, выраженная в волновых числах (или частотах), не зависит от частоты падающего света.

Если излучение состоит из ряда частот, то каждая из них даст свою систему колец. По расстояниям между кольцами, принадлежащими разным частотам, можно определить соответствующие разности частот [2.8].

Разрешающая способность. Разрешающая способность интерферометра Фабри — Перо зависит от качества поверхностей, коэффициента отражения зеркал и расстояния между ними. Если не учитывать дефектов поверхностей, то зависимость интенсивности прошедшего света от разности хода в эталоне (т. е. от порядка интерференции) дается формулой Эри:

$$I_{\text{пр}} = \frac{T^2}{(1-r)^2} \frac{I_{\text{пад}}}{1 + \frac{4r}{(1-r)^2} \sin^2 \pi k}, \quad (75)$$

где T — коэффициент пропускания и r — коэффициент отражения зеркальных слоев.

Как видно из формулы (75), форма кривой распределения интенсивности существенным образом зависит от коэффициента отражения. На рис. 79 представлены кривые распределения интенсивности для ряда значений коэффициента отражения r . Из него видно, что с увеличением коэффициента отражения увеличивается резкость колец, а следовательно и разрешающая способность. Последняя может быть вычислена, если воспользовавшись критерием Рэлея, найти на кривых рис. 79 такие точки, в которых интенсивность равна 0,4 от максимальной. Несложные вычисления приводят к простой приближенной формуле, точность которой вполне достаточна для всех оценок:

$$R = \frac{5t}{\lambda(1-r)}. \quad (76)$$

Отсюда видно, что разрешающая способность пропорциональна толщине эталона. Однако увеличение толщины уменьшает постоянную эталона,

угловые диаметры колец и делает работу по установке и использованию эталона более трудной. Поэтому выгодно увеличивать разрешающую способность увеличением коэффициента отражения.

До тех пор, пока отражающими слоями интерферометра служили металлические покрытия, коэффициент отражения которых редко мог превышать 80—90%, именно величина коэффициента отражения определяла разрешающую способность. Сейчас применяются почти исключительно диэлектрические многослойные зеркала, коэффициент отражения которых легко может быть доведен до 99% и выше. Разумеется, при этом разрешающую способность будет лимитировать качество поверхностей, которые трудно изготовлять точнее, чем $\lambda/10$, и, вероятно, невозможно с точностью большей, чем $\lambda/100$.

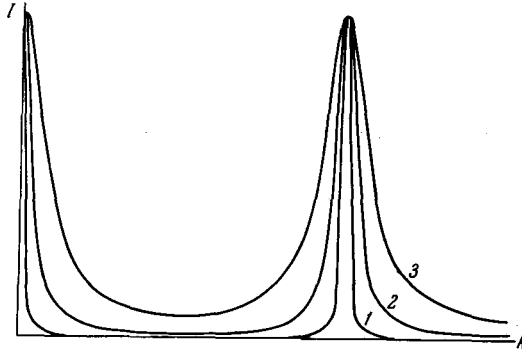


Рис. 79. Распределение интенсивности в интерференционной картине эталона при различных коэффициентах отражения.

1 — $r = 95\%$, 2 — $r = 80\%$, 3 — $r = 60\%$.

Можно установить приближенную связь между ошибкой изготовления поверхностей зеркал δh (сюда же входит и ошибка в их установке на параллельность) и оптимальным коэффициентом отражения зеркал, которые следует наносить на эти поверхности:

$$r_{\text{опт}} = 1 - \frac{2\pi\delta h}{\lambda}. \quad (77)$$

Отсюда следует, что при $\delta h = \lambda/40$ $r_{\text{опт}} = 84\%$. Нанесение зеркал с большим коэффициентом отражения незначительно увеличит разрешающую способность, но снизит интенсивность света в максимуме.

Контрастность интерферометра. Коэффициент отражения определяет не только разрешающую способность, но и «контрастность» эталона, под которой понимается отношение интенсивности в максимуме к интенсивности в минимуме ($k = I_{\text{max}}/I_{\text{min}}$). Из формулы Эри легко получается

$$k = \left(\frac{1+r}{1-r} \right)^2. \quad (78)$$

Таким образом, контрастность обычных эталонов составляет 100—200. То обстоятельство, что интенсивность в минимуме не равна нулю, ограничивает возможность выявления очень слабых спутников спектральных линий. Контрастность может быть повышена, если два одинаковых эталона расположить друг за другом. Такая система называется мультиплексом. В идеальном случае контрастность при этом будет

$$k' = k^2 = \left(\frac{1+r}{1-r} \right)^4. \quad (79)$$

Практически она несколько меньше.

Если два последовательно расположенных эталона имеют кратные постоянные, то при этом, кроме того, увеличивается область, свободная от наложений, как это видно из рис. 80. Применение мультиплекса

приводит также к увеличению разрешающей способности. С целью повышения контрастности можно также применить установку, в которой свет дважды проходит через один и тот же эталон. Оптическая схема такой установки будет описана далее.

Интерференционные фильтры.

Постоянная интерферометра определяется только расстоянием между зеркалами. Для очень тонких интерферометров, расстояние между зеркалами которых сравнимо с длиной волны, область, свободная от переложений, настолько велика, что таким интерферометром можно пользоваться для непосредственного выделения узкого спектрального интервала из сплошного спектра. Предназначенные для этой цели интерферометры носят название интерференционных фильтров. Наилучшие интерференционные фильтры имеют полуширину полосы пропускания в несколько ангстрем и прозрачность в максимуме выше 50%. Для изготовления простейших интерференционных фильтров на прозрачную подложку наносится зеркальный слой, на него — пленка прозрачного материала с

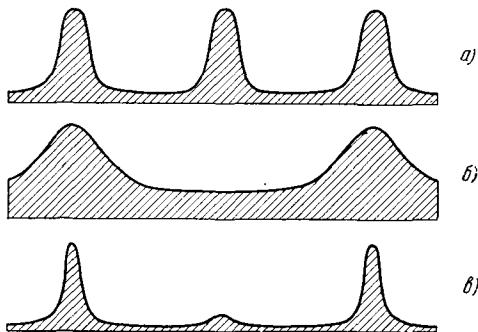


Рис. 80. Распределение интенсивности в интерференционной картине.

а) Эталон с постоянной t , б) эталон с постоянной $t/2$, в) мультиплекс, состоящий из этих эталонов.

оптической толщиной $\lambda/2$ или λ и снова — зеркальный слой. При работе с интерференционным фильтром нужно помнить, что ширина полосы пропускания увеличивается, если фильтр стоит не в параллельном пучке, поскольку максимум пропускания зависит от угла падения и смещается в коротковолновую сторону при увеличении угла падения.

Конструкция интерферометра. Интерферометры с большим расстоянием между зеркалами делаются двух типов: 1) плоскопараллельная стеклянная или кварцевая пластинка покрывается с обеих сторон зеркальными слоями, 2) два плоских зеркала a отделяются друг от друга с помощью распорного кольца b (рис. 81).

Рис. 81. Эталон с распорным кольцом.

Интерферометры первого типа более удобны в работе и не требуют юстировки, однако они очень трудны в изготовлении. Особенно трудно избежать неоднородностей стекла в случае толстого интерферометра и деформаций пластинки — для тонкого интерферометра. Кроме того, для разных задач требуются интерферометры различных толщин, а набор интерферометров первого типа стоил бы непомерно дорого. Поэтому основным типом является второй.

Пластины интерферометра диаметром 30—70 мм, толщиной около 10—15 мм изготавливаются из стекла или кварца. Последнее необходимо при работе в ультрафиолетовой области, но и для видимой области кварц удобнее, так как его легче полировать с высокой точностью.

Пластины интерферометра не плоскопараллельны, в противном случае появились бы наложения на интерференционную картину рефлексов

от внешней поверхности пластины. Поэтому две плоскости каждой пластины образуют угол $\approx 1^\circ$ (рис. 81). Только одна из этих плоскостей обрабатывается с высокой точностью: на нее наносят зеркальный слой. Требования к точности изготовления второй поверхности значительно ниже.

Зеркальные металлические слои получают обычно испарением в вакууме серебра или алюминия. Сейчас металлические зеркала вытесняются многослойными диэлектрическими, состоящими из ряда чередующихся прозрачных слоев из двух материалов с разными показателями преломления. К сожалению, диэлектрические зеркала обладают селективностью. Поэтому для каждой задачи, строго говоря, приходится подбирать свою пару зеркал, имеющих нужный коэффициент отражения в исследуемой области спектра.

Алюминиевые зеркальные слои по-прежнему применяются для работы в ультрафиолетовой области, где пока не разработаны хорошие диэлектрические покрытия.

Зеркала собираются в оправе, снабженной установочными винтами для их юстировки. Для установки расстояния между зеркалами служат инварные или кварцевые кольца. Набор колец интерферометра ИТ-51-30 позволяет устанавливать расстояние между зеркалами от 0,3 до 30 мм, а ИТ-51-150 — от 40 до 150 мм.

Сборка интерферометра требует большой тщательности, а установка зеркал на параллельность — известных навыков. Чем толще интерферометр, тем труднее установить его зеркала. Для контроля правильности установки наблюдают интерференционные кольца от монохроматического источника (обычно ртутная дуга с зеленым или желтым фильтром, помещенная в фокусе линзы). Положение колец не должно меняться при рассматривании картины через разные участки зеркал эталона. Для контроля нужно медленно передвигать голову вправо — влево и вверх — вниз. Если установка плохая, то кольца «дышат». Существует ряд приемов установки зеркал и проверки качества их юстировки. Эти вопросы подробно изложены в книге С. Толанского [2.8], с которой рекомендуется ознакомиться, начиная работать с интерферометром.

Установка интерферометра. С помощью эталона Фабри — Перо можно исследовать спектральную область, размеры которой не превышают его постоянной. Последняя обычно составляет доли ангстрема. Подлежащая исследованию спектральная область должна быть выделена каким-либо спектральным прибором. Чаще всего речь идет об исследовании с помощью интерферометра структуры отдельных спектральных линий, отделить которые друг от друга должен прибор предварительной дисперсии *).

Если исследуемый спектр небогат линиями, то таким прибором может служить обычный или интерференционный фильтр, с помощью которого можно, например, выделить отдельные линии из спектра ртути, гелия, водорода и т. п. Для исследования более богатых спектров приходится прибегать к призмным или дифракционным приборам предварительной дисперсии.

Интерферометр используется и для фотографической и для фотоэлектрической регистрации структуры линий.

*) Название «прибор предварительной дисперсии» условно. Очень часто интерферометр ставится «вперед» (по ходу луча) этого прибора. Следовало бы скорее говорить о дополнительном приборе с малой разрешающей силой. Однако употребляемый здесь термин привычен, и мы не сочли нужным его менять.

Интерферометр может быть расположен в параллельном пучке вне спектрального прибора или внутри его. Примером внутренней установки является установка в спектрографе ИСП-51 специально предназначенного интерферометра ИТ-51-30. Для этого коллиматор спектрографа снимается и устанавливается на специальной подставке, которая крепится к стенке. Между коллиматором и призмной системой устанавливается интерферометр (рис. 82). Предварительно необходимо возможно тщательнее установить коллиматор на бесконечность. Работа ведется при возможно более широкой щели спектрографа, изображение которой оказывается перерезанным интерференционными кольцами. Нужно возможно тщательнее сфокусировать не края щели, как обычно, а сами интерференционные кольца: фокусы для колец и щели могут немного не совпадать, в особенности если прибор обладает заметным астигматизмом.

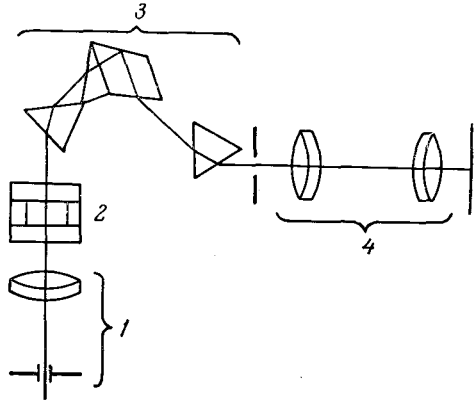


Рис. 82. Оптическая схема установки ИТ-51-30.

1 — коллиматор ИСП-51, 2 — эталон Фабри — Перо, 3 — призмная система ИСП-51, 4 — камера ИСП-51.

Примером внешней установки является установка интерферометра ИТ-28-50, предназначенного для работы с прибором ИСП-28. Оптическая схема ее дана на рис. 83. Применение для проектирования колец на щель спектрографа зеркальной оптики, которая в данном случае не очень удобна, вызвано необходимостью

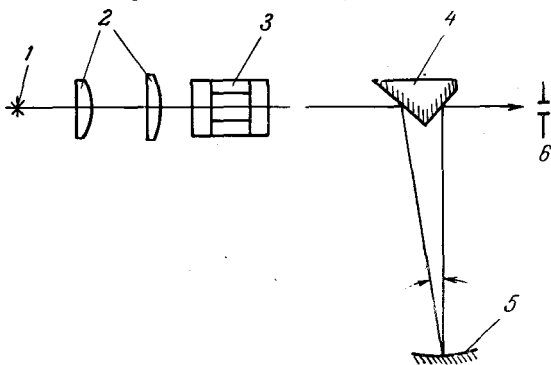


Рис. 83. Оптическая схема ИТ-28-50.

1 — источник света, 2 — объектив, 3 — эталон Фабри — Перо, 4 — призма с наружным зеркальным слоем, 5 — вогнутое зеркало, 6 — щель спектрографа.

устранения хроматической aberrации для одновременного получения резких колец во всех областях ультрафиолетовой части спектра. Получить достаточно хорошие ультрафиолетовые ахроматы практически невозможно.

Внутренняя установка интерферометра несколько проще и не требует дополнительной оптики. Зато она приводит к большому количеству рассеянного света и не позволяет менять масштаб интерференционной картины, что легко делать при внешней

установке, меняя фокус объектива, который проектирует интерференционные кольца на щель спектрального прибора. В настоящее время внутренняя установка эталона применяется редко.

Измерение относительной интенсивности компонентов. При работе с интерферометром Фабри — Перо, скрещенным со спектрографом, мы получаем на спектрограмме ряд участков интерференционных колец в нескольких соседних порядках (рис. 84). Количество порядков, которые выходят на спектрограмме, зависит от масштаба увеличения, высоты

щели и установки эталона. Обычно выгодно устанавливать его так, чтобы на пластинке выходили 3—4 кольца, ближайšie к центральному. Отдельно на той же пластинке фотографируются марки интенсивностей, и измерение относительной интенсивности максимумов ведется обычными методами фотографической фотометрии (см. гл. III).

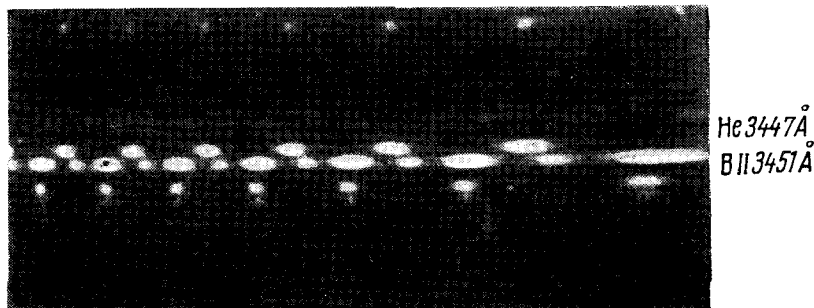


Рис. 84 Участок спектра, полученный с помощью эталона Фабри — Перо, скрещенного со спектрографом. Видна изотопическая структура на линии В II $\lambda = 3451 \text{ \AA}$.

В ряде случаев точнее и удобнее измерять интенсивности компонентов фотоэлектрическим методом. Существует ряд способов фотоэлектрической регистрации структуры спектральных линий. Здесь будет описан метод, нашедший наибольшее применение в аналитических задачах. Оптическая схема установки изображена на рис. 85. После выделения аналитической линии монохроматором 1 пучок света проходит через линзу 2,

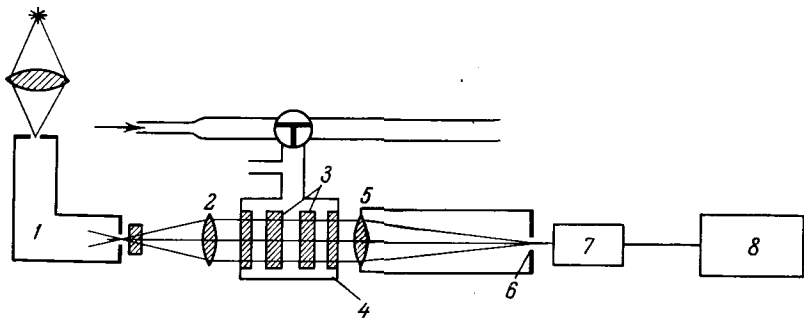


Рис. 85. Схема установки для фотоэлектрической регистрации компонентов сверхтонкой структуры.

в фокусе которой расположена выходная щель монохроматора. Далее помещаются интерферометр Фабри — Перо 3 и длиннофокусный объектив 5, образующий систему интерференционных колец в своей фокальной плоскости. В этой плоскости расположена круглая диафрагма 6, выделяющая такую часть центрального интерференционного кольца, которая соответствует спектральному интервалу $\delta\lambda$, который мы хотим разрешить (очевидно, что $\delta\lambda$ не должно быть меньше предела разрешения интерферометра).

Интерферометр заключен в герметическую камеру 4, снабженную оптическими окнами. Камера соединена с вакуумным насосом и краном для медленного впуска атмосферного воздуха.

За диафрагмой расположен фотоумножитель 7, ток которого записывается самописцем 8. Действие установки основано на том, что при изменении давления воздуха в камере меняется оптическая длина пути между зеркалами интерферометра, а следовательно, и длина волны излучения, пропускаемого в направлении нормали к зеркалам.

Если изменение давления синхронизировано с перемещением ленты самописца, то мы получим запись структуры спектральной линии с постоянным масштабом по оси длин волн. Изменение давления на одну атмосферу

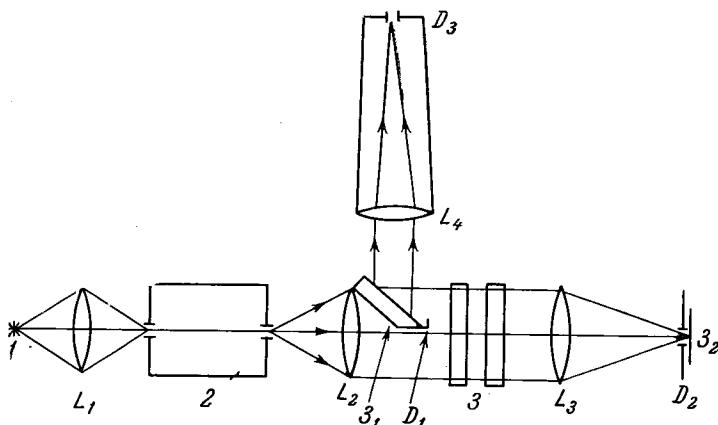


Рис. 86. Оптическая схема автоколлимационной установки для регистрации компонентов сверхтонкой структуры.

при толщине эталона 1 см вызовет прохождение 18 порядков интерференционной картины. При меньшей толщине эталона будет записано соответственно меньшее число порядков.

На рис. 86 представлена схема фотоэлектрического измерения интенсивностей компонентов сверхтонкой структуры, в которой свет дважды проходит через эталон Фабри — Перо. В этом случае, как указывалось выше, повышается контрастность интерференционной картины. В этой схеме свет от источника света *I* линзой L_1 направляется на входную щель монохроматора предварительного разложения *2* (ИСП-51). Линза L_2 формирует выходящий из монохроматора свет в параллельный пучок. Половина этого пучка, не диафрагмируемая зеркалом 3_1 , проходит через соответствующую половину интерферометра Фабри — Перо *3*. Интерференционная картина изображается линзой L_3 в плоскости зеркала 3_2 . Диафрагма D_2 выделяет центральную часть интерференционной картины. После отражения от зеркала 3_2 и прохождения через линзу L_3 параллельный световой пучок проходит через вторую половину интерферометра *3*. Зеркало 3_1 направляет свет в выходной коллиматор, а линза L_4 изображает интерференционную картину в плоскости выходной диафрагмы D_3 , которая выделяет центральное пятно интерференционной картины.

Диафрагма D_1 предохраняет от попадания в выходной коллиматор части отраженного от интерферометра света. Сканирование интерференционной картины осуществляется путем изменения давления воздуха в барокамере, в которую помещен интерферометр.

Так как оба световых пучка проходят через две половины одного и того же интерферометра, то устраняется трудность юстировки и согласования толщин интерферометров мультиплекса.

Аналогичные устройства применялись и при фотографической регистрации.

Измерение интенсивностей компонентов спектральных линий, записанных с помощью установок такого типа, проводится обычно путем измерения высот максимумов на регистрограммах. При точных измерениях приходится также учитывать наложение сплошного спектра и рассеянного света, искажения формы контура в результате конечной скорости записи и переложения компонентов и т. п. Отдельные примеры измерений будут приведены в гл. XI.

§ 18. Обращение с оптическими деталями спектральных приборов

К сожалению, многие, работающие со спектральными приборами, недостаточно хорошо знают правила обращения с оптикой. Нарушение этих правил может повести не только к сильному ухудшению качества прибора, но и к полной его порче.

Трудно дать универсальные правила, пригодные для обращения с любыми оптическими деталями. Все же необходимо придерживаться одного общего правила: никогда не делать с оптическими деталями операций, о которых твердо не известно, что они безвредны. Иногда самое, казалось бы, невинное действие наносит непоправимый вред. Например, чистка поверхности призмы Корню спиртом может привести к тому, что ее половинки разойдутся; чистка спиртом поверхностей ахроматических конденсоров, прилагаемых к кварцевым спектрографам, портит поверхность одной из линз, сделанной из LiF. С таких линз нужно удалять жирные и другие пятна с помощью ксилола или петролейного эфира.

Промывание алюминированных зеркал водой обычно безвредно, а спирт часто вызывает порчу зеркального слоя; удаление пыли с поверхностей стеклянных деталей сухой ваткой или даже мягкой материей приводит обычно к появлению царапин, усиливающих рассеянный свет. Поэтому пыль лучше удалять с помощью обдувания несильной струей воздуха либо очень мягкой чистой кисточкой, едва касаясь ею полированных поверхностей. Вообще, чистку оптики следует делать как можно реже, только тогда, когда это вызвано необходимостью — появлением заметного количества рассеянного света, ухудшением пропускания прибора. Никогда не следует прикасаться пальцами к рабочим поверхностям оптики. Остающиеся на них дактилоскопические отпечатки очень трудно удаляются, хотя и позволяют легко обнаружить виновника порчи прибора. Иногда отпечатки пальцев могут быть удалены, если слегка протереть захваченное пальцами место кусочком батиста, смоченного спиртом или бензином. Это следует делать сразу после прикосновения к поверхности, старые следы пальцев удалить почти невозможно.

При чистке жидкостями склеенных оптических деталей — сложных объективов и призм — необходимо остерегаться проникновения жидкости к местам соединения деталей: это может привести к нарушению склеивающего слоя. Слой защитного лака, которым обычно покрываются места склеек, не всегда служит надежной гарантией, так как лак может растворяться спиртом или другими жидкостями, употребляемыми при чистке оптики.

Особенной осторожности требуют детали с наружными зеркальными слоями. Более стойкими оказываются алюминиевые слои, так как они в результате окисления воздухом покрыты защитной пленкой Al_2O_3 . Кроме того, они часто подвергаются специальной обработке, увеличи-

вающей прочность слоя. Тонкие серебряные слои, например зеркала интерферометра Фабри — Перо, особенно легко изменяют свои свойства, иногда даже под действием химических веществ, содержащихся в атмосфере лаборатории. Поэтому необходимо, работая с приборами, снабженными посеребренными зеркалами, особенно тщательно заботиться о чистоте воздуха лаборатории — об отсутствии в нем паров кислот и других химически активных веществ. Зеркала страдают от них в первую очередь. Особенного внимания и осторожности требуют дифракционные решетки. Их следует тщательно оберегать от пыли, попадания частиц влаги, от резких колебаний температуры. Решетка должна быть всегда по возможности закрыта, открываясь только на время, необходимое для работы. Устанавливая решетку, не следует ее подносить близко к лицу, чтобы не увлажнить ее поверхности дыханием, лучше вообще, когда приходится брать решетку в руки, прикрывать рот и нос легкой матерчатой повязкой. Перенося решетку с морозного воздуха в теплое помещение, нужно тщательно утеплить ее ватой или войлоком, что предотвращает конденсацию атмосферной влаги. Открывать решетку в помещении и снимать утепление следует не раньше, чем через 3—4 часа после того, как она внесена.

Решетку, нарезанную на алюминиевом слое или алюминированную, можно все же мыть в петролейном эфире. Однако для этого нужен известный опыт, не имея которого от такой процедуры следует воздержаться.

ГЛАВА III РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ

§ 19. Фотографическая пластинка

Фотопластинка является одним из наиболее старых и во многих отношениях до сих пор не превзойденным индикатором оптического излучения. Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению ее свойств, они известны далеко не полностью. Здесь речь будет идти только о тех из них, которые играют существенную роль при применении фотопластинки для спектрального анализа. Известно, что под воздействием света зерна бромистого серебра приобретают способность восстанавливаться до металлического серебра при действии ряда химических агентов — проявителей. Количество проявившихся зерен, приходящихся на единицу площади пластинки, вообще говоря, возрастает с увеличением световой энергии, падающей на эту площадь. Зависимость числа проявленных зерен от освещенности фотопластинки и времени воздействия света нелинейна.

Почернение. Мерой фотографического воздействия света на фотоэмульсию обычно служит величина почернения S , которая определяется как логарифм отношения интенсивности светового пучка, пропущенного через место фотопластинки, не подвергнутое действию освещения, к интенсивности того же пучка, прошедшего через измеряемый участок фотопластинки *). Таким образом, по определению

$$S = \lg \frac{I_0}{I} . \quad (80)$$

I_0 и I измеряются на приборе, носящем название микрофотометра (см. § 22).

Сразу же следует отметить, что вследствие зернистости фотоэмульсии ослабление ею прошедшего света определяется двумя процессами — поглощением и рассеянием. Поэтому количество энергии, прошедшей через зачерненное место пластинки и попавшей на приемник микрофотометра, будет зависеть от угловой апертуры приемного устройства. Это ясно из рассмотрения рис. 87, где для простоты предположено, что пластинка освещается параллельным пучком.

Очевидно, что при уменьшении угловой апертуры измеренное почернение будет увеличиваться благодаря уменьшению количества рассеянного света, попадающего на приемник. Различия в величинах почернения при изменениях в оптике регистрирующего прибора невелики, но во всяком случае их следует иметь в виду и все измерения проводить в одних

*) Речь идет об измерениях экспонированной, проявленной и отфиксированной пластинки.

условиях: на разных приборах и при разных увеличениях почернения одного и того же места эмульсии могут оказаться различными.

Уравнение Шварцшильда. Характеристическая кривая. Величина почернения зависит от освещенности фотоэлемента E и от времени воздействия света t . Световая энергия, проходящая на единицу поверхности эмульсии, или экспозиция, $H = Et$, и можно было бы предполагать, что величина H полностью определяет получаемое почернение. В действительности дело обстоит сложнее и почернение определяется выражением

$$S = \gamma \lg' Et^p - \gamma j. \quad (81)$$

Это соотношение носит название уравнения Шварцшильда. Величина γ называется фактором контрастности эмульсии, j — инерцией пластинки, p — постоянной Шварцшильда. Следует отметить, что уравнение (81) правильно только для не слишком малых и не слишком больших почернений. Пока не предложено удобной аналитической функции, которая передавала бы зависимость S от E и t для всех почернений. Экспериментально эта зависимость может быть установлена для каждого конкретного случая. Типичные кривые, выражающие зависимость $S = f(E)$ и $S = f(t)$, представлены на рис. 88, а и б. Они называются характеристическими кривыми. Область 2—3, соответствующая линейной зависимости S от $\lg E$ и $\lg t$, носит название области нормальных почернений; это и есть та

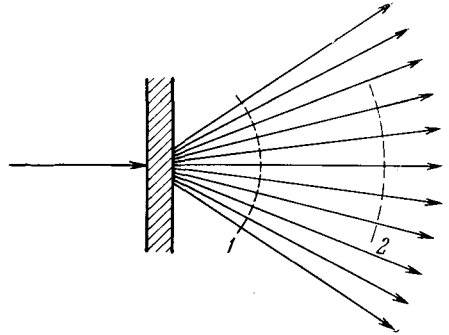


Рис. 87. Уменьшение количества рассеянного света, попадающего на фотоэлемент, при удалении фотоэлемента от измеряемой фотоэлемента. 1 и 2 — два положения фотоэлемента.

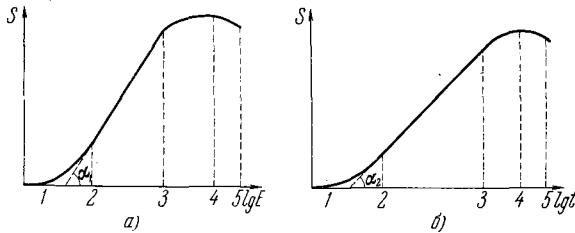


Рис. 88. Характеристические кривые.

область, в которой уравнение Шварцшильда справедливо. Наклон характеристической кривой к оси абсцисс в области нормальных почернений определяется соотношениями

$$\text{tg } \alpha_1 = \gamma \quad (a)$$

и

$$\text{tg } \alpha_2 = \gamma p. \quad (б)$$

Из рис. 88 видно, что $\alpha_1 > \alpha_2$. Это соответствует тому, что постоянная p в формуле (81) меньше 1. Обычно она удовлетворяет условию $0,7 < p < 1$. Хотя сейчас существуют эмульсии, для которых $p > 1$, к задачам спектрального анализа они не применяются. Таким образом, увеличение интенсивности обычно приводит к более быстрому росту почернений, чем соответствующее увеличение времени экспозиции. Величина p различна при

прерывистом и постоянном освещении. Это следует иметь в виду при фотометрических измерениях.

Области недодержек и передержек (1—2 и 3—4, рис. 88) формально также могут быть представлены уравнением (81), если только положить, что γ в этих областях меняется с изменением почернения, оставаясь всегда меньше, чем в области нормальных почернений. При большом увеличении экспозиции наступает насыщение, соответствующее разложению всех зерен галоидного серебра эмульсии. Однако при еще больших экспозициях может произойти так называемая соляризация, заключающаяся в том, что почернение фотопластинки падает с ростом экспозиции (область 4—5 кривых рис. 88). При фотографировании спектров соляризация часто искажает вид наиболее интенсивных спектральных линий: в их центре, где

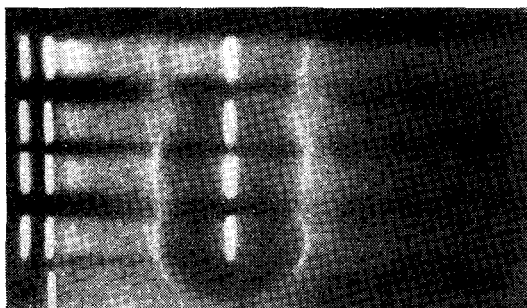


Рис. 89. Спектры с ореолами.

освещенность максимальна, почернение оказывается меньше, чем на краях. Такой вид линии дает также самообращение, так что эти два явления легко спутать. При малых экспозициях соляризация пропадает, в то время как уменьшение интенсивности в центре линии, обусловленное самообращением, сохраняется, остается.

Ореолы. В большинстве случаев, в особенности при работе в видимой области спектра, значительная доля света проходит сквозь фотоэмульсию. Этот свет, пройдя через стекло и отразившись от задней стороны пластинки, вновь попадает на эмульсию и вызывает ее дополнительное почернение, образуя ореолы. Интенсивность отраженного света усиливается при приближении к углу полного внутреннего отражения. Это создает характерное распределение почернения вблизи интенсивных спектральных линий (рис. 89). Расстояние от линии до ореола возрастает с увеличением толщины подложки. Поэтому на пленках ореолы практически не наблюдаются: их положение совпадает со спектральной линией. Ореолы мешают измерениям почернений тех линий, на которые они накладываются. Поэтому следует уменьшать интенсивность света, отраженного от обратной поверхности стекла. К сожалению, не все сорта пластинок, с которыми приходится работать, снабжены специальным противоореольным слоем. Его очень легко создать, если перед зарядкой пластинки в кассету прижать к ее обратной стороне кусок хорошо размоченной в воде черной бумаги (упаковочная бумага от фотопластинок), нужно только следить, чтобы между бумагой и стеклом не было пузырей воздуха. Такой противоореольный слой действует безотказно. Перед проявлением бумага легко снимается.

Чувствительность и контрастность фотоэмульсий. Для измерения интенсивностей спектральных линий наиболее существенны две характеристики фотоэмульсии — чувствительность и контрастность, а также изменение этих величин с изменением длины волны. Чувствительность фотографических слоев определяется по различным сенситометрическим шкалам. По ГОСТу чувствительность определяется как величина, обратная экспозиции $H = Et$, которая необходима для получения почернения $S = 0,2$. Экспозиция при этом выражается в $\mu\text{к} \cdot \text{сек}$. Это определение неточно

в силу того, что, как уже говорилось, $p \neq 1$. Следовательно, чувствительность будет получаться несколько различной в зависимости от интенсивности источника, с помощью которого ведется измерение.

Измерение почернений фотоэмульсии не единственный способ измерения световой энергии с помощью этого приемника. В сущности, правильнее было бы измерять количество зерен серебра, сосредоточенных на исследуемом элементе поверхности эмульсии. Такой метод измерения обычно не применяется из-за его трудоемкости. Однако в принципе он наиболее прост.

Рассмотрим, как при этом следует характеризовать чувствительность эмульсии. Допустим, что на каждые N фотонов, попавших на единицу площади эмульсии, образуется n восстановленных зерен серебра. Отношение n/N называется квантовым выходом. Идеальный приемник, регистрирующий все падающие на него фотоны, по определению обладает квантовым выходом, равным единице. Ошибка, с которой идеальный приемник регистрирует энергию падающего на него излучения, определяется только общим числом фотонов N и равна флуктуации этой величины:

$$\sigma_N = \sqrt{N}. \quad (82)$$

Введем понятие эквивалентного квантового выхода ϵ фотоэмульсии следующим образом: ϵ — число, которое показывает, какая часть квантов, падающих на фотоэмульсию, нужна идеальному приемнику, чтобы получить ту же точность регистрации энергии.

На рис. 90 показан ход кривой эквивалентного квантового выхода и характеристической кривой. Из рассмотрения кривых видно, что наиболее целесообразно с точки зрения получения наибольшей точности измерений работать в области малых почернений, где эквивалентный квантовый выход наибольший. Наибольшая величина эквивалентного квантового выхода (в той спектральной области, где он максимален, — вблизи 4000 \AA для разных сортов эмульсий составляет около 1%. Этим понятием особенно удобно пользоваться при сравнении чувствительностей различных приемников.

Каким бы способом ни определялась чувствительность, спектроскописту важно знать ее зависимость от длины волны. Между тем фабричные данные относятся обычно к измерениям, сделанным в белом свете.

Оказывается, что чувствительность в наиболее интересной для нас ультрафиолетовой области мало связана с чувствительностью, полученной таким способом. Довольно подробно спектральные характеристики некоторых сортов отечественных пластинок и пленок приведены в справочнике Ю. Н. Гороховского [12.10], которым можно руководствоваться в большинстве случаев. Однако часто приходится сравнивать спектральные чувствительности нескольких сортов фотоматериалов, выбирая из них наиболее подходящий для решения данной задачи. Такое сравнение, не претендующее на большую точность, легко провести, снимая какой-

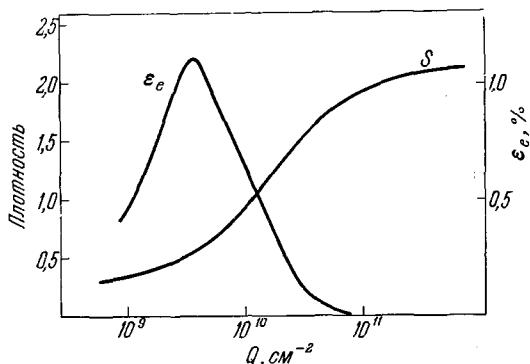


Рис. 90. Эквивалентный квантовый выход ϵ_e в % и характеристическая кривая S для сенсibilизированной эмульсии.

По оси абсцисс отложено число квантов на 1 см^2 .

либо спектр с разными экспозициями на различных фотоматериалах, которые затем проявляются в стандартных условиях.

Обычные, несенсибилизированные пластинки имеют заметную чувствительность лишь до 5000 Å. Для более длинноволновой области применяются сенсибилизированные различными красителями эмульсии, чувствительность которых может простираться до 10 000 Å и даже несколько дальше. Со стороны коротких длин волн чувствительность ограничивается поглощением коротковолнового ультрафиолета желатиновой основой эмульсии. Чувствительность начинает резко падать уже для волн короче 2300 Å. Для того чтобы использовать более коротковолновую область, эмульсии

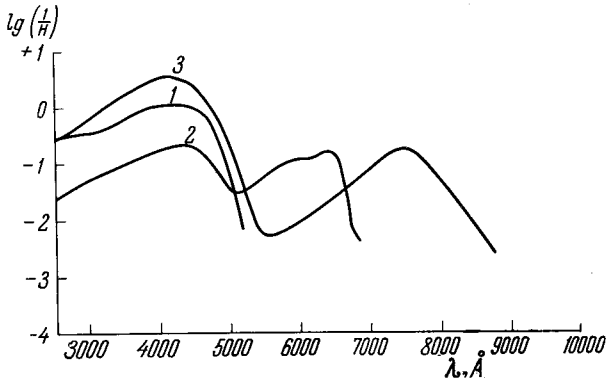


Рис. 91. Кривые спектральной чувствительности некоторых фотоэмульсий.

1 — спектральные-П, 2 — панхром, 3 — инфрахром-760.

сенсибилизируются слоем флуоресцирующего вещества, которое наносится непосредственно перед съемкой на поверхность фотослоя. В качестве сенсибилизирующего вещества чаще всего употребляется спиртовой раствор салициловокислого натра, иногда раствор трансформаторного масла в бензоле или легком бензине. Существуют и специальные эмульсии, очувствленные в процессе изготовления к коротковолновой области спектра. Отечественные пластинки

этого типа изготавливаются под названием «спектральные, тип III».

Иногда также используют пластинки с уменьшенным содержанием желатина — так называемые шумановские пластинки.

Мы не будем здесь останавливаться на приемах химической обработки фотопластинок, подробно описанных в специальных руководствах. Отметим только, что для пластинок, подлежащих фотометрической обработке, необходимо тщательное перемешивание проявителя в процессе проявления, например, путем непрерывного покачивания кюветы, а также сушка в условиях, при которых на слой осаждается минимальное количество пыли, существенно ухудшающей результаты фотометрирования.

Чувствительность фотоэмульсий зависит от длины волны. Кривые, иллюстрирующие эту зависимость для некоторых сортов эмульсий, даны на рис. 91. Контрастность также является функцией длины волны. Значение фактора контрастности γ лежит для спектральных пластинок в пределах 0,5—2, чаще всего γ близка к единице. Для более точных измерений обычно рекомендуются пластинки с большим значением γ . Однако увеличение контрастности эмульсии не всегда сопровождается повышением точности измерений, в частности, если ошибка измерений определяется неоднородностями фотопластинки.

Ошибки измерения почернений. Измерение интенсивностей в спектре связано с измерением почернений. Ошибки в измерениях обусловлены, с одной стороны, измерительным прибором (микрофотометром), с другой — свойствами фотопластинки. Мы остановимся только на последних.

Следует различать два типа неоднородностей фотографической эмульсии: неоднородности, связанные с зернистой структурой эмульсии, и неод-

нородности, связанные с недостатками ее изготовления и хранения. Зернистая структура эмульсии проявляется в том, что если мы равномерно осветим фотопластинку и будем затем измерять ее почернение, то оно не будет строго одинаковым в различных участках поверхности. Почернение будет колебаться в некоторых пределах вокруг среднего значения, причем эти колебания будут тем больше, чем меньше площади тех участков, по которым производятся измерения. Это связано с тем, что на двух участках эмульсии одинаковой площади число зерен, вообще говоря, различно. Это вносит ошибку в измерение почернений, которая тем больше, чем меньше измеряемая площадь эмульсии. Относительная величина этой ошибки примерно обратно пропорциональна \sqrt{S} , где S — площадь участка эмульсии, на котором производится измерение почернений. Это обстоятельство заставляет по возможности увеличивать при измерениях фотометрируемую площадь, иначе говоря, работать при относительно широких щелях спектрографа и микрофотометра, захватывая возможно больший по высоте участок спектральной линии. Практически можно рекомендовать фотометрируемую площадку брать не менее $0,05 \text{ мм}^2$.

Наряду со статистическими неоднородностями, свойства эмульсии часто оказываются различными в разных участках пластинки. Эти различия могут быть вызваны, например, неравномерным поливом или неравномерным разложением эмульсии при хранении, которое проявляется чаще всего в появлении дополнительного почернения (вуали) вблизи краев фотопластинки. Эти обстоятельства требуют известной осторожности при измерениях. Желательно, чтобы сравниваемые участки спектра находились близко друг от друга и никогда не располагались ближе 1 см от края фотопластинки.

Сорта эмульсий. Большинство спектрально-аналитических работ выполняется на эмульсиях, политых на стекло (пластинки). Для работы в ультрафиолетовой области применяются чаще всего пластинки «спектральные, тип II», обладающие довольно высокой чувствительностью. Несколько менее чувствительны, но более контрастны пластинки «спектральные, тип I». Для области длин волн короче 2300 \AA рекомендуются уже упоминавшиеся пластинки «спектральные, тип III». Все эти эмульсии не сенсibilизированы для длинноволновой части спектра. Для работы в желто-зеленой области применяются пластинки «ортохром», для красной — «панхром», для инфракрасной — серия пластинок «инфра»: «инфра-хром-760», «инфра-хром-840» и т. д. (числа 760, 840 указывают положение максимума на кривой спектральной чувствительности пластинки в миллимикронах).

Для получения спектров в ультрафиолетовой области могут применяться также диапозитивные пластинки. Пленки, политые эмульсиями, специально предназначенными для спектральных работ, у нас не выпускаются. В спектрографах, предназначенных для работы с пленкой, с успехом используются различные сорта киноплёнок, обладающих обычно достаточно высокой чувствительностью, мелким зерном и хорошей однородностью полива.

§ 20. Фотоэлектрические приемники

Типы приемников. Основные свойства. Действие целого ряда приемников излучения основано на фотоэффекте. В видимой и ультрафиолетовой областях спектра применяют почти исключительно приемники с внешним фотоэффектом. Их можно разделить на следующие классы: фотоэлементы,

фотоумножители, счетчики фотонов и электронно-оптические преобразователи.

В основе действия всех этих типов приемников лежит то, что электроны, выбиваемые падающим светом из катода, ускоряются электрическим полем и создают ток, текущий в цепи прибора. Этот ток обычно усиливается и регистрируется тем или иным измерительным устройством.

Уравнение фотоэффекта устанавливает связь между частотой света ν , воздействующего на катод, работой выхода φ_0 (энергией, необходимой для вырывания электрона из катода) и кинетической энергией $\frac{m_0 v^2}{2}$ вырванных фотоэлектронов:

$$h\nu = \varphi_0 + \frac{m_0 v^2}{2}. \quad (83)$$

Очевидно, что если $h\nu < \varphi_0$, то электроны вырваться из катода не будут.

Величина работы выхода, таким образом, определяет «красную границу» фотоэффекта, которая определяется из соотношения

$$\varphi_0 = \frac{12400}{\lambda_0}.$$

Здесь φ_0 выражена в электроновольтах, λ_0 — в ангстремах.

Для чистых металлов φ_0 лежит в пределах 1,9 эв (Cs) — 5,3 эв (Pt). Отсюда для красной границы получаем значения: 6550 Å (Cs) — 2360 Å (Pt). Таким образом, выбирая металл с подходящим значением работы выхода, можно иметь фотокатоды, нечувствительные к длинноволновому излучению, например в видимой области спектра. С другой стороны, часто бывает важно продвинуться

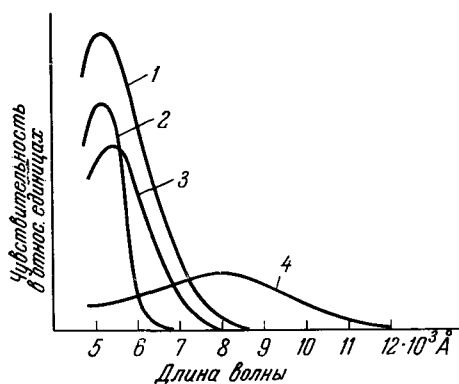


Рис. 92. Спектральные характеристики некоторых фотокатодов.

1 — мультищелочной, 2 — сурьмяноцезиевый, 3 — висмутцоцезиевый, 4 — кислородноцезиевый.

в длинноволновую часть спектра дальше 6550 Å. С этой целью были разработаны сложные фотокатоды, у которых работа выхода меньше. У кислородноцезиевых фотокатодов красная граница может быть доведена до 14 000 Å. Примеры кривых спектральной чувствительности фотокатодов сложного типа даны на рис. 92.

Чувствительность фотокатодов можно характеризовать некоторой интегральной величиной, определенной как ток с фотокатода, получаемый при определенной мощности воздействующего на него излучения заданного спектрального состава. Обычно эту величину выражают в *мкА/лм* при цветовой температуре источника 2850° К (лампа накаливания). Удобнее пользоваться для характеристики фотокатода его квантовым выходом, определяемым как число фотоэлектронов, приходящихся на один квант падающего на фотокатод света.

На рис. 93 приведена спектральная кривая квантового выхода сурьмяноцезиевого фотокатода. Как видим, он превышает 20%. Для чистых металлов квантовый выход составляет 0,1—0,03%. Для кислородноцезиевого катода он равен примерно 1%.

Квантовый выход фотокатода практически не зависит от его освещенности. При этом условии понятия квантового выхода и эквивалентного

квантового выхода совпадают. В идеальном случае все фотоэлектроны, вылетающие с фотокатода, могут быть зарегистрированы. Поэтому, сопоставляя значение эквивалентного квантового выхода фотопластинки и квантового выхода фотокатода, мы приходим к заключению, что фотокатод примерно на порядок чувствительнее фотопластинки. Однако, в то время как на пластинке одновременно регистрируется большое число отдельно разрешаемых участков (элементов) изображения (до 100 на 1 мм длины пластинки), с помощью обычного фотокатода регистрируется только 1 элемент. Таким образом, общий объем информации о распределении энергии в спектре, даваемый пластинкой, больше того, который за то же самое время регистрации может дать фотокатод.

Отсюда следует, что при одновременном измерении большого числа линий или полос в спектре следует отдавать преимущество фотопластинке. При измерении интенсивностей отдельных линий преимущество будет у фотокатода. Учитывая также, что измерения слабых токов могут вестись с большей точностью, чем измерения интенсивностей с помощью фотопластинки, следует отдать предпочтение фотокатоду при решении задач точного количественного анализа.

Серьезным преимуществом фотоэлектрических измерений при спектральном анализе является также то, что они могут непосредственно давать интересующую нас величину, так как величина фототока с большой степенью точности пропорциональна интенсивности измеряемой линии.

При фотографических измерениях интенсивность может измеряться только после проявления и фотометрической обработки спектрограммы.

Это делает фотоэлектрический метод удобным для организации автоматического проведения анализов и, по крайней мере в принципе, дает возможность применять его для автоматической регулировки технологических процессов, что практически исключено при применении фотографических методов измерения интенсивностей.

Фотоэлементы. Различают два основных класса фотоэлементов — с внутренним и внешним фотоэффектом. Действие первых основано на свойстве некоторых полупроводниковых веществ менять свое сопротивление или генерировать в определенных условиях ток под действием падающего на них света. В известных пределах величина фотоэффекта в обоих случаях пропорциональна освещенности светочувствительного слоя. Наиболее широко из приборов этого типа известны селеновые фотоэлементы, которые применяются для измерений световой энергии во многих микрофотометрах. Для спектральных измерений в инфракрасной области применяются фотоэлементы и фотосопротивления с внутренним фотоэффектом, светочувствительным веществом в которых служит сернистый свинец, сернистый таллий и др.

Однако в тех спектральных областях, где фотоэлементы с внешним фотоэффектом обладают достаточной чувствительностью, они обладают рядом преимуществ (лучшими частотными характеристиками, большей стабильностью и большим внутренним сопротивлением), и поэтому

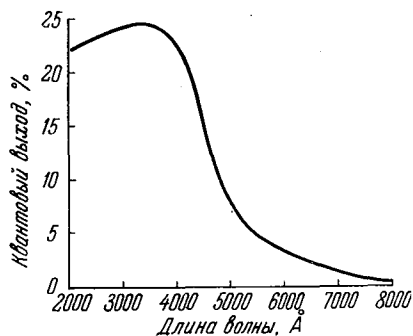


Рис. 93. Зависимость квантового выхода сурьмяноцезиевых фотокатодов от длины волны.

практически только этот класс фотоэлементов применяется для непосредственных фотоэлектрических измерений в аналитических задачах. Устройство фотоэлемента с внешним фотоэффектом изображено на рис. 94.

На внутреннюю поверхность стеклянной или кварцевой колбы наносится слой серебра, соединенный с катодной клеммой колбы 1.

В центр колбы впаивают электрод 2, служащий анодом. Фоточувствительный слой осаждается на серебряную подложку. Тип чувствительного слоя, так же как и выбор прозрачного материала для баллона, определяется областью спектра, для которой предназначен фотоэлемент.

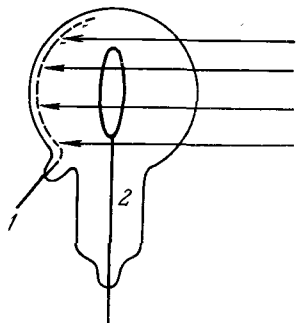


Рис. 94. Фотоэлемент с внешним фотоэффектом.

Существуют вакуумные и газонаполненные фотоэлементы. Для вакуумного фотоэлемента характерно быстрое достижение тока насыщения при росте напряжения, подаваемого на электроды, и линейная зависимость фототока от интенсивности падающего света вплоть до довольно больших интенсивностей.

У обычных фотоэлементов отклонения от линейности наблюдаются только при потоке в сотни люменов, что соответствует таким большим фототокам, при которых фотоэлементы практически никогда не используются.

Газонаполненные фотоэлементы. Счетчики фотонов. Токи, даваемые вакуумными фотоэлементами при малых интенсивностях освещения, требуют очень большого усиления для того, чтобы они могли измеряться с помощью простых измерительных приборов — стрелочных или самописцев. Чем больше необходимый коэффициент усиления, тем сложнее усилительная схема, меньше ее устойчивость и больше величина ошибок, которые могут быть внесены ею в измеряемый ток. Поэтому были предложены приборы, в которых усилительное устройство находится в самом фотоэлементе. Для этого применяется газовое усиление. Если колбу фотоэлемента заполнить инертным газом (обычно аргон) при давлении 10^{-3} — 10^{-4} мм рт.

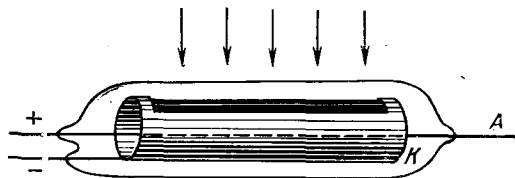


Рис. 95. Схема счетчика фотонов.

ст., то при достаточном напряжении каждый фотоэлектрон производит некоторое число ионизаций на своем пути, в результате чего общая величина переносимого заряда во много раз возрастает. Коэффициент усиления газонаполненного фотоэлемента может достигать до 100. Однако стабильность его работы, область линейности, а также частотные характеристики гораздо хуже, чем у вакуумного фотоэлемента.

Принцип газового усиления применен и в счетчике фотонов, устройство которого показано на рис. 95. По принципу действия эти счетчики ничем не отличаются от счетчиков Гейгера, широко применяемых при измерении радиоактивных излучений. Счетчик заполняется инертным газом, иногда с добавкой паров спирта, ксилола или других органических веществ.

Давление газа составляет 0,1—0,2 атм. Между анодом А и фотокатодом К прикладывается разность потенциалов около 1000 в. Легко подобрать это напряжение таким, чтобы каждый фотоэлектрон давал

разрядный импульс внутри счетчика достаточно большой, чтобы его регистрировало счетное устройство.

Помехи при измерении со счетчиком фотонов создаются разрядами, происходящими под действием космических лучей и других ионизирующих излучений, а также саморазрядами, которые происходят в результате термической электронной эмиссии катода. В видимой области спектра, когда приходится применять фотокатоды с малой работой выхода, количество саморазрядов так велико, что работа практически невозможна. Поэтому счетчики фотонов применяются только для измерений в ультрафиолетовой области. Однако и здесь сколько-нибудь широкого распространения они не получили, вероятно, потому, что за последние 20 лет достигли высокого совершенства приборы, использующие другой принцип внутреннего усиления фототока — вторичную электронную эмиссию. Эти приборы называются фотоэлектронными умножителями и будут рассмотрены более подробно.

Фотоэлектронные умножители. Действие фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) основано на том, что быстрый электрон, ударяясь о поверхность металла или диэлектрика, может выбивать из нее несколько электронов, называемых вторичными. Коэффициентом вторичной эмиссии σ называется

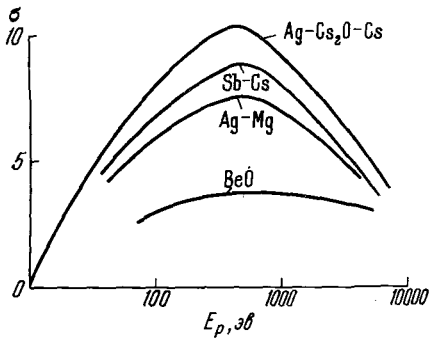


Рис. 96. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичных электронов у некоторых эмиттеров.

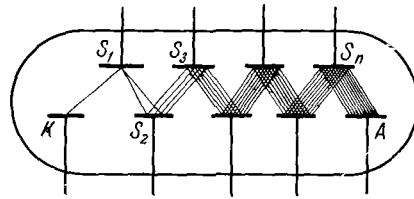


Рис. 97. Схема электронного умножителя.

отношение числа электронов, испускаемых поверхностью, к числу падающих на нее электронов. Величина σ зависит от природы поверхности и энергии первичных электронов. В производстве ФЭУ используются сложные слои, обладающие повышенным значением σ . На рис. 96 показана зависимость σ от энергии падающих электронов для ряда распространенных эмиттеров. Мы видим, что максимальное значение σ для этих слоев доходит до 10 и лежит в области энергий электронов около 500 эВ.

Если N фотоэлектронов, испущенных в секунду фотокатодом K , ускоряются и падают на такой эмиттер S_1 (рис. 97), то в результате вторичной эмиссии фототок будет усилен в σ раз. Полученные σN вторичных электронов могут быть снова ускорены и направлены на второй эмиттер S_2 , в результате чего мы получим $\sigma^2 N$ электронов, и если этот процесс повторить n раз, то ток, измеряемый в цепи анода A , будет иметь величину $i = 1,6 \cdot 10^{-19} N \sigma^n$ а.

Для того чтобы все или почти все электроны, выходящие из катода, попали на первый эмиттер, а электроны с него попали на второй эмиттер и т. д., нужно обеспечить фокусировку и отклонение электронов в нужном направлении.

Последнее может осуществляться действием электрических и магнитных полей. Сейчас фотоумножители выпускаются только с электростатической фокусировкой, которая достигается соответствующей формой и расположением электродов. Пример конструкции фотоумножителя дан на рис. 98. Число вторичных эмиттеров в разных типах фотоумножителей различно. Применяют однокаскадные умножители с одним эмиттером. В многокаскадных их число доходит до 20. Наиболее распространенные типы ФЭУ имеют 8—13 каскадов.

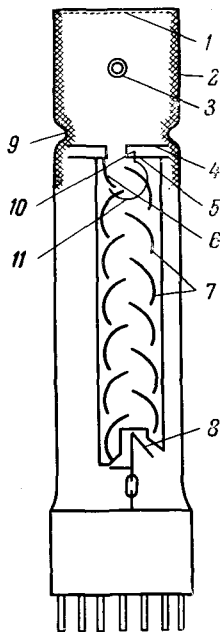


Рис. 98. Фотоумножитель ФЭУ-19.

1 — фотокатод, 2 — проводящее покрытие, 3 — вывод фото катода, 4, 5 — диафрагмы, 6, 7 — эмиттеры, 8 — анод, 9 — сужение колбы для уменьшения обратной связи, 10 — распылитель сурьмы, 11 — контур распылителя сурьмы.

Колба ФЭУ снабжена цоколем, на который выведены контакты от эмиттеров. Клеммы катода и анода чаще всего выводятся прямо на поверхность колбы.

Обычная схема включения ФЭУ дана на рис. 99. Общее напряжение питания, получаемое от хорошо стабилизированного выпрямителя, составляет 500—2000 в в зависимости от типа ФЭУ и необходимого коэффициента усиления, который растет с ростом питающего напряжения.

Напряжение, приходящееся на один каскад, лежит в пределах 40—200 в. При работе с фотоумножителями нужно иметь в виду, что они очень чувствительны к внешним электрическим и магнитным полям, которые вызывают нежелательные наводки, искажают траектории электронов и тем самым сильно мешают измерениям. Поэтому фотоумножители экранируются железным кожухом, который одновременно выполняет и функцию защиты ФЭУ от посторонней засветки.

Чувствительность ФЭУ. Спектральные свойства ФЭУ определяются, как и для фотоэлементов, чувствительностью фотокатода и прозрачностью окна колбы. Сейчас изготавливаются умножители для всех спектральных областей — начиная от вакуумного ультрафиолета и до ближней инфракрасной.

В области малых мощностей зависимость тока от величины светового потока линейна; при увеличении потока выше некоторого значения ток становится непропорционален мощности излучения. Пример световой характеристики ФЭУ дан на рис. 100.

Чувствительность фотоумножителя выражается обычно в амперах на люмен, составляя для обычных ФЭУ при средних рабочих напряжениях величину 1—10 а/лм. По-видимому, удобнее характеризовать чувствительность квантовым выходом фотокатода, который составляет, как и для фотоэлементов, величину 1—10%, и коэффициентом усиления M , который можно менять в широких пределах, меняя напряжение на эмиттерах. Обычное значение $M \approx 10^5$ — 10^7 . От большинства заводских фотоумножителей можно отбирать токи до нескольких сот

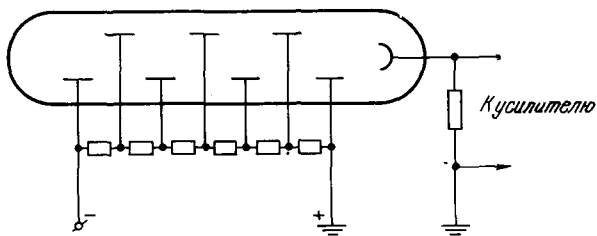


Рис. 99. Схема включения ФЭУ.

микроампер, следовательно, доступны для непосредственного измерения потоки не более $10^{-3} - 10^{-4}$ лм.

Шумы. Нижний предел измеряемых энергий определяется «шумами» фотоумножителя. Шумами называются беспорядочные колебания фототока которые в тех случаях, когда измеряемый ток мал по сравнению с величиной колебаний тока в цепи, могут мешать измерениям*). В фотоумножителе главным источником шумов является дробовой эффект. Дробовой эффект связан с дискретным характером электрических зарядов и приводит к флуктуации тока

$$\delta i_d = \sqrt{2ie(f_2 - f_1)}; \quad (84)$$

здесь e — заряд электрона, f_2 — f_1 — полоса частот, пропускаемая регистрирующим устройством, i — ток, эмитируемый фотокатодом.

Величина δi_d усиливается в M раз вторичными эмиттерами, которые вносят, кроме того, и свои дополнительные флуктуации из-за непостоянства коэффициента вторичной электронной эмиссии. В результате этого величина флуктуаций увеличивается еще примерно в $\sqrt{2,5}$ раз.

Проходя через нагрузочное сопротивление R , фототок создает на нем падение напряжения, средняя квадратичная флуктуация которого равна

$$\delta \bar{u}_d = \sqrt{5ie(f_2 - f_1)MR}. \quad (85)$$

Другим источником флуктуационных помех является тепловое движение электронов в сопротивлении R . В результате на его концах образуется напряжение, средняя квадратичная флуктуация которого определяется формулой Найквиста:

$$\delta \bar{u}_T = \sqrt{4kTR(f_2 - f_1)}. \quad (86)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, T — температура сопротивления R .

Существует еще ряд источников шумов, но они играют второстепенную роль. Суммарное флуктуационное напряжение $\delta \bar{u}$ вычисляется по известным правилам сложения независимых случайных ошибок:

$$\delta \bar{u} = \sqrt{\delta^2 \bar{u}_d + \delta^2 \bar{u}_T}. \quad (87)$$

Тогда для фотоумножителя можно написать:

$$\delta \bar{u} = \sqrt{5eIMR^2(f_2 - f_1) + 4kTR(f_2 - f_1)}. \quad (88)$$

Здесь $I = Mi$ — полный ток на выходе фотоумножителя. Он состоит из собственно фототока I_Φ и темнового тока $I_{\text{темн}}$. Темновой ток — это ток, протекающий во внешней цепи неосвещенного фотоумножителя. Источником темнового тока является термоэлектронная эмиссия фотокатода, а также утечки через изоляцию. В тех случаях, когда $I_{\text{темн}} \gg I_\Phi$,

*) Название «шум» происходит от того, что телефон, включенный в цепь, где происходят такие беспорядочные колебания тока, будет издавать шумящий звук, напоминающий шорохи или потрескивания.

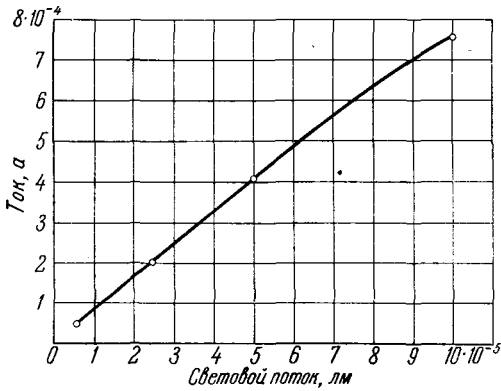


Рис. 100. Световая характеристика фотоумножителя ФЭУ-20.

величину флуктуационного напряжения обычно можно существенно уменьшить, охлаждая умножитель.

Практически всегда можно выбрать такие условия работы, при которых шумами нагрузочного сопротивления можно пренебречь и основную роль в (88) будет играть первый член под корнем.

Наименьшие измеримые значения фототока определяются из тех соображений, что величина флуктуационных помех не должна существенно превосходить величины измеряемого сигнала u_{ϕ} т. е.

$$\frac{u_{\phi}}{\delta u} \approx 1. \quad (89)$$

Считая, что сопротивление внешней цепи R , а чувствительность фотокатода γ , можно отсюда получить выражение для наименьшей обнаружимой световой энергии:

$$E = \frac{\delta \bar{u}}{R\gamma}. \quad (90)$$

Очевидно, что величина R не может превосходить сопротивление утечки фотоумножителя, которое определяется качеством изоляции анода. Это вынуждает брать R , не превышающее 10^8 — 10^{10} ом. Формулы (89) и (90) дают возможность вычислить пороговые значения световых потоков, доступные для измерения с помощью ФЭУ. Они составляют 10^4 — 10^5 фотонов. Мы видим, что для увеличения порогового значения энергии существенно, кроме уменьшения термоэмиссии путем охлаждения ФЭУ, увеличение квантового выхода фотокатода и уменьшение его площади. (Последнее приводит к уменьшению числа темновых электронов, число которых пропорционально площади фотокатода.) Важно также улучшение изоляции прибора и сужение полосы частот.

Фотоумножители и фотоэлементы имеют почти одинаковую пороговую чувствительность, поэтому в принципе могут заменять друг друга для измерения малых световых потоков. Однако фотоумножители проще и устойчивее, чем ламповые усилители с большим коэффициентом усиления, необходимые при применении фотоэлементов. Практически оказывается чрезвычайно трудно реализовать пороговую чувствительность фотоэлемента, так как при этом необходимо измерять токи 10^{-16} — 10^{-17} а, что находится на пределе возможностей современной радиотехники. Шумы нагрузочного сопротивления, которые играют пренебрежимо малую роль в случае фотоумножителя, в случае фотоэлемента, как правило, ограничивают пороговое значение измеряемого светового потока. Фотоумножители также легче защитить от посторонних наводок, чем схемы с фотоэлементами. Наконец, с помощью фотоумножителей легче, чем с помощью фотоэлементов, измерять быстропеременные процессы, так как частотные характеристики фотоумножителей в области больших частот равномернее, чем характеристики усилительных схем, применяемых для усиления токов фотоэлемента.

Все же фотоэлементы иногда оказываются удобнее фотоумножителей, и они продолжают применяться в некоторых аналитических установках, хотя в большинстве случаев их уже вытеснили фотоумножители.

Электронно-оптические усилители. Электронно-оптические усилители света (ЭОУ) только недавно начали применяться для спектроскопических исследований и пока не использовались при решении аналитических задач. Однако интересные свойства этого прибора дают основания думать, что его применение в этих целях будет плодотворным. Поэтому мы кратко опишем устройство и возможности этого прибора.

Изображение спектра проектируется объективом L_1 на фотокатод Φ (рис. 101). Фотоэлектроны, вылетающие из катода, ускоряются электрическим полем E и фокусируются магнитным полем H (последнее создается катушкой N) на поверхности тонкого экрана \mathcal{E}_1 , прозрачного для эмитируемых вторичных электронов. На поверхности этого экрана образуется усиленное электронное изображение, которое такой же системой переносится на следующий экран \mathcal{E}_2 . Таких усилений электронного изображения может быть несколько. Последний экран катодоллюминесцентный, и образуемое на нем яркое изображение с помощью объектива L_2 проектируется на фотопластинку ФП. Как и в случае фотоэлемента или ФЭУ,

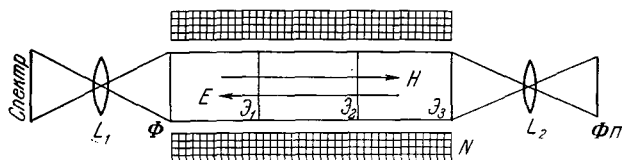


Рис. 101. Схема электронно-оптического усилителя.

предельный выигрыш в чувствительности ЭОУ по сравнению с фотопластинкой равен отношению квантовых выходов фотокатода и фотопластинки, т. е. составляет около одного порядка *).

Существенным преимуществом ЭОУ по сравнению с ФЭУ является то, что на экран ЭОУ проектируется участок спектра, а не одна линия. Поэтому общий объем передаваемой информации о распределении энергии в спектре значительно (для современных ЭОУ примерно в 100 раз) больше, чем тот, который передается ФЭУ. Это означает, что для исследования распределения энергии в некотором участке спектра можно применить один ЭОУ вместо 100 ФЭУ, на каждый из которых спроектирован соседний элемент спектра. С точки зрения чувствительности обе установки будут одинаковы, но практическое выполнение второй почти невозможно.

При измерении отдельной спектральной линии ЭОУ также обладает преимуществом перед ФЭУ. Оно состоит в том, что действие всех темновых электронов, вылетающих из фотокатода, в цепи ФЭУ суммируется, в то время как темновой электрон, вылетающий из какой-то точки экрана ЭОУ, попадает в соответствующую ему точку фотопластинки и мешает измерениям только в том случае, если выходит из того участка фотокатода, на который спроектирована измеряемая линия.

Для того чтобы дробовой эффект ФЭУ играл такую же роль, как в случае ЭОУ (предполагается, что фотокатоды у обоих приборов одинаковы), площадь фотокатода ФЭУ не должна превышать площади изображения спектральной линии. В действительности катоды ФЭУ имеют значительно большую площадь и поэтому относительно большую величину шумов.

Однако относительная сложность обращения и малая пока распространенность, по-видимому, не позволяют надеяться на широкое применение ЭОУ в спектральном анализе, по крайней мере в ближайшее время. Для решения отдельных задач уже сейчас применение этого прибора полезно и, вероятно, окажется очень эффективным.

*) В ряде случаев выигрыш, даваемый ЭОУ, может оказаться больше, так как не всегда удается использовать фотопластинку в условиях, когда эквивалентный квантовый выход максимален.

§ 21. Измерение длин волн

Определение длин волн в практике спектрального анализа необходимо только для идентификации спектральных линий при расшифровке спектрограмм. Как правило, требуемая при этом точность невелика, и большинство необходимых измерений может быть сделано с помощью простейших измерительных приборов.

Длина волны неизвестной спектральной линии обычно определяется путем измерения расстояний от этой линии до ближайших к ней линий спектра железа. Последний спектр содержит большое число линий, достаточно равномерно заполняющих всю видимую и ближнюю ультрафиолетовую области спектра. Длины волн линий железа тщательно измерялись рядом авторов, и сейчас существует несколько хороших атласов дуговых и искровых спектров железа с указанием длин волн и разметкой последних линий (см. стр. 135) всех элементов (см. список литературы).

Применение атласа железного спектра очень облегчает идентификацию линий. Участок спектра железа из атласа А. К. Русанова [10.3] дан на рис. 102. Удобнее пользоваться атласом, полученным на приборе с таким же диспергирующим элементом, как у того, с которым ведется работа, т. е. не применять атласа, полученного с помощью прибора с дифракционной решеткой, при работе с призменным прибором, и наоборот.

Для измерений длин волн обычно пользуются фотографической регистрацией спектра. Фотоэлектрическая регистрация для измерения длин волн применяется редко, главным образом при изучении структуры спектральной линии, когда измеряются малые смещения $\Delta\lambda$ одной линии относительно другой.

Для измерения длины волны неизвестной линии с помощью спектра железа поступают следующим образом: с помощью гартмановской диафрагмы (см. гл. II), перемещаемой на щели спектрографа, фотографируют в стык исследуемый спектр и спектр железа. Диафрагму лучше расположить так, чтобы сравниваемые спектры слегка перекрывались (рис. 103, а). Во всяком случае между этими двумя спектрами не должно быть заметного промежутка (рис. 103, б), который вносит особенно большие ошибки, если линии искривлены.

Для определения длины волны какой-либо линии, например λ_x , измеряются два расстояния от линий железа ($\lambda_1 < \lambda_x$ и $\lambda_2 > \lambda_x$), длины волн которых известны, до линии λ_x . Если эти расстояния будут l_1 и l_2 соответственно, то длину волны можно определить по формуле

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{l_1}{l_1 + l_2}. \quad (91)$$

Эта формула предполагает, что дисперсия прибора в интервале λ_1, λ_2 остается постоянной, что обычно с достаточной точностью справедливо, если выбранный интервал не превышает 10—20 Å. Для большинства приборов с дифракционными решетками можно пользоваться линейной интерполяцией и при гораздо большем интервале.

Спектропроектор. Для измерения расстояний l_1 и l_2 (или $l_1 + l_2$) можно пользоваться 5—10-кратной лупой со шкалой, разделенной на 0,1 мм. Такие лупы прилагаются ко всем спектрографам. Однако длительная работа с лупой утомительна для глаз, поэтому гораздо удобнее

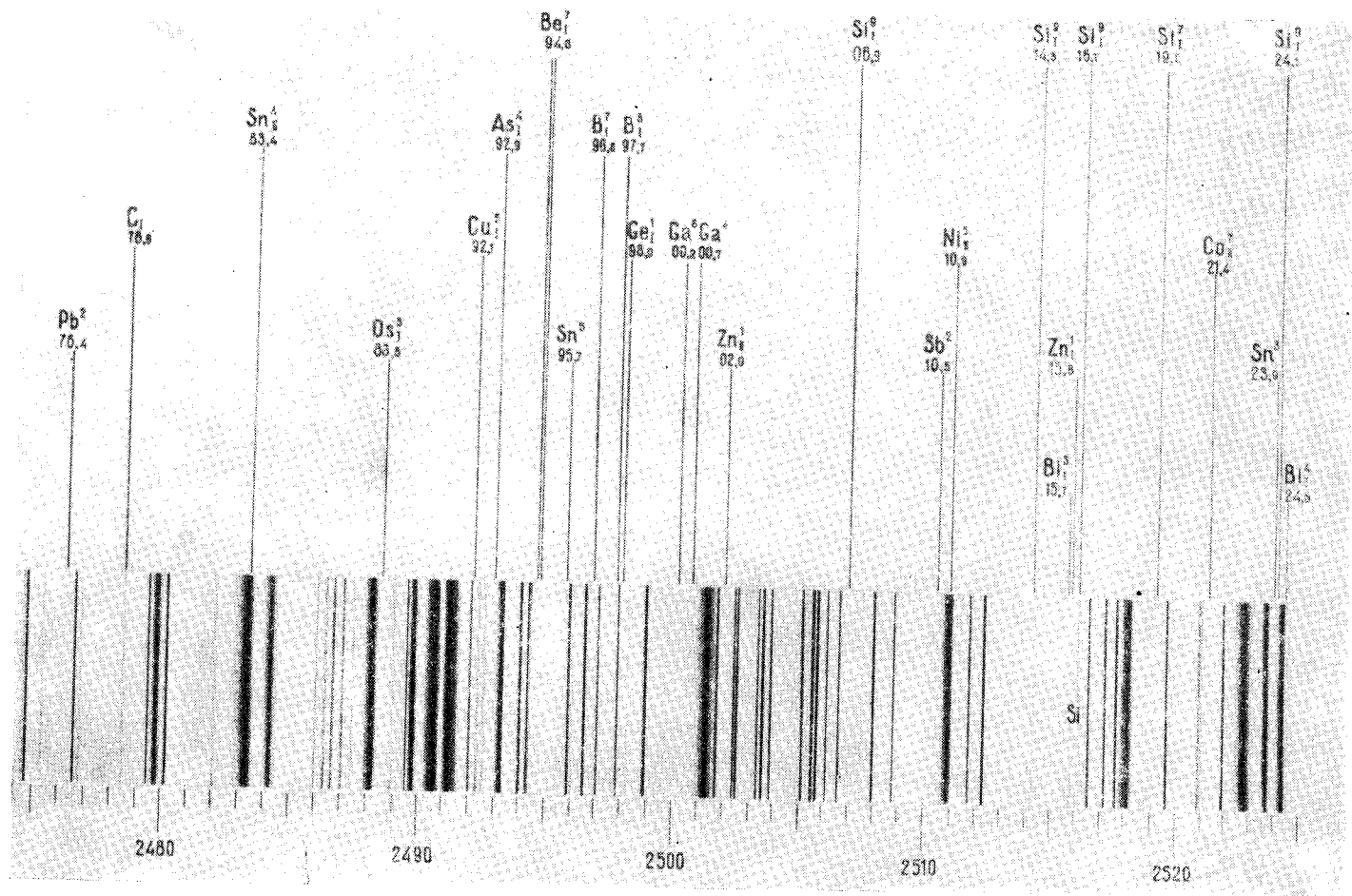


Рис. 102. Участок спектра железа из атласа А. К. Русанова.

пользоваться спектропроектором (рис. 104), с помощью которого можно получить увеличенное в 15—20 раз изображение спектра на экране.

Удобно выбрать увеличение так, чтобы линейная дисперсия в полученном изображении возможно точнее совпадала с дисперсией в том атласе, с помощью которого ведется расшифровка и измерение спектра. Необходимые расстояния между спектральными линиями могут измеряться на экране обычной миллиметровой линейкой (удобно проектировать спектр прямо на миллиметровую шкалу, нанесенную на экран). При небольшом опыте отношение $l_1/(l_1 + l_2)$ достаточно хорошо оценивается на глаз без измерений. Такая оценка для прибора типа ИСП-28 в области спектра 2500—3500 Å обычно позволяет определять неизвестную длину волны

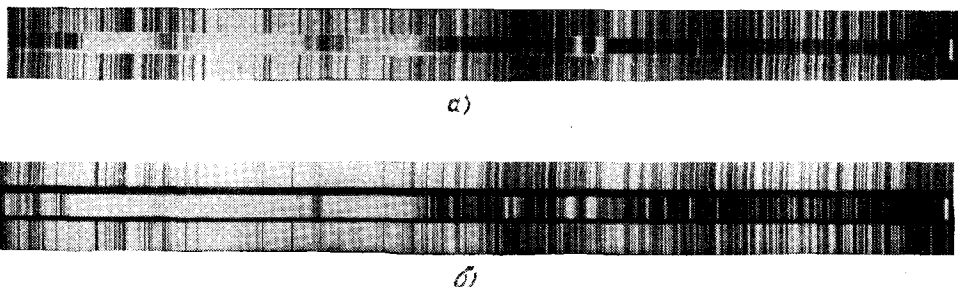


Рис. 103. Спектры железа и анализируемой пробы, снятые через гартмановскую диафрагму.

а) Правильно, б) неправильно.

с точностью, превышающей 0,5—1 Å, что для подавляющего большинства аналитических задач оказывается достаточным.

Объектив 5 спектропроектора дает изображение участка спектра длиной около 15 мм. Для того чтобы вывести нужный участок фотопластины, столик 4, на котором она укреплена, перемещается по двум координатным осям. Фокусировка осуществляется перемещением объектива 5.

Иногда рекомендуют пользоваться вместо простого двойным спектропроектором, который с помощью оптической системы, включающей поворотные зеркала или призмы, позволяет совместить изображения двух спектров, полученные на разных пластинках, и дает возможность легко менять относительное расположение спектров и в некоторых пределах увеличение. Устройство таких спектропроекторов довольно сложно, и они недостаточно удобны в работе.

В тех случаях, когда, например, очень близко от линии определяемого элемента лежит линия другого элемента, который также присутствует в пробе, или при исследовании новых спектров, точность, даваемая таким грубым методом измерения, может оказаться недостаточной и для определения длин волн спектральных линий приходится прибегать к более точным приемам.

Интерполяционные формулы. Дисперсия почти всех спектральных приборов меняется вдоль спектра. Поэтому при точных измерениях длин волн нельзя пользоваться простой линейной формулой (91). Для призмных приборов в довольно большой области спектра пригодна интерполя-

ционная формула Гартмана, которая записывается в виде

$$\lambda_x = \lambda_0 + \frac{c}{n_x - n_0}. \quad (92)$$

Здесь λ_0 , c и n_0 — постоянные, n_x — отсчет измерительного прибора, установленного на измеряемую линию с длиной волны λ_x . Значения трех констант λ_0 , c и n_0 определяются предварительным измерением положения трех линий в спектре сравнения, длины волн которых известны. Для хорошей точности измерений нужно, чтобы эти три линии находились примерно на равном расстоянии друг от друга ($\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_3 - \lambda_2$), а измеряемые линии были расположены внутри интервала λ_1 , λ_3 , т. е. $\lambda_1 < \lambda_x < \lambda_3$.

При применении приборов с дифракционной решеткой, если линейная формула (91) не обеспечивает нужной точности, чего, впрочем, в аналитических задачах почти никогда не бывает, прибегают к квадратичной интерполяционной формуле

$$\lambda_x = \lambda_0 + a(n_x - n_0) + b(n_x - n_0)^2. \quad (93)$$

Постоянные этой формулы могут быть также определены путем получения отсчетов для трех известных линий.

Измерительный микроскоп. Для точного определения положения спектральных линий на фотопластинке служат измерительные микроскопы и компараторы.

Различие между ними состоит в том, что в первых измерение расстояний осуществляется с помощью точного винта, а во вторых — с помощью измерительной шкалы и окулярного микрометра. Точность, даваемая компараторами, как правило, выше, но работа с ними сложнее, и более простые измерительные микроскопы лучше подходят для аналитической практики. Внешний вид измерительного микроскопа МИР-12 дан на рис. 105. Пластика укрепляется на столике 1 микроскопа. Микроскоп перемещается вдоль спектра с помощью винта 2. Отсчет расстояний ведется по шкале 3 (целые миллиметры) и по головке винта 2, на которой нанесены сотые доли миллиметра. Таким образом, определение расстояний между линиями с помощью такого микроскопа может осуществляться с точностью до 0,01 мм, что при дисперсии 10 Å/мм обеспечивает точность измерения длин волн ~0,1 Å. Обычно эта точность достаточна. Измерения на компараторе позволяют определять положение линии с точностью до 0,001 мм, давая соответствующий выигрыш в точности измерения длин волн.

Обычным источником ошибок при измерениях является неправильное наведение нитей микроскопа на измеряемую линию. В зависимости от вида

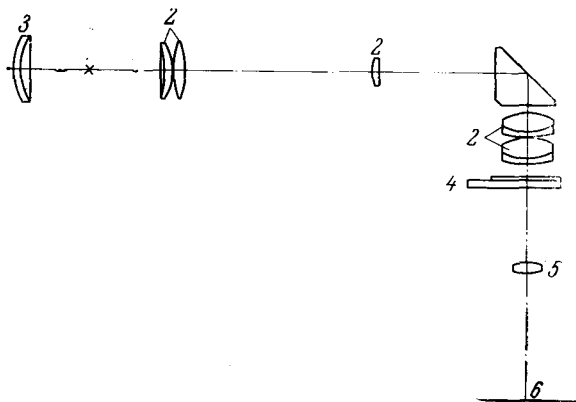


Рис. 104. Оптическая схема спектропроектора. 1 — источник света, 2, 3 — зеркально-линзовый конденсор, 4 — столик с фотопластинкой, 5 — объектив, 6 — экран.

линий удобно применять разные способы наведения нитей окуляра. При узких интенсивных линиях удобнее всего пользоваться двойными нитями окуляра микроскопа и устанавливать линию посередине между нитями — глаз определяет это положение достаточно точно. Для измерения слабых диффузных линий часто удобнее пользоваться одной нитью, которую устанавливают на середину линии. Существенно, чтобы способ наведения на все линии — как в измеряемом спектре, так и в спектре сравнения — был один и тот же. Важно также, чтобы плоскости изображения спектральной линии и нитей окуляра совпадали. В противном случае

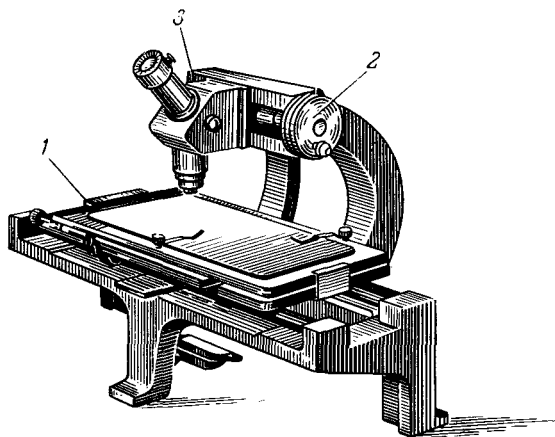


Рис. 105. Измерительный микроскоп МИР-12.

могут быть параллактические смещения линии относительно нитей (при небольших смещениях глаза наблюдателя). Чтобы их избежать, нужно при фокусировке микроскопа добиваться того, чтобы при небольшом покачивании головой спектральная линия оставалась неподвижной относительно нитей микроскопа. При некотором навыке этого легко добиться. Нужно также следить за тем, чтобы фокусировка не изменялась при перемещении микроскопа вдоль спектра.

Удобство и точность измерений сильно зависят от качества освещения поля зрения. Рассеянный, равномерный и не слишком яркий свет наиболее подходит. Иногда удобнее пользоваться не белым, а желтым светом, ставя перед зеркалом микроскопа соответствующий фильтр.

Точное измерение длин волн, необходимое для некоторых спектроскопических работ, чрезвычайно трудоемко и требует специальных знаний и навыков. Те краткие сведения, которые здесь даны, рассчитаны на приближенное определение λ , достаточное для расшифровки аналитических спектрограмм.

§ 22. Измерение интенсивностей

В аналитических задачах никогда не приходится измерять абсолютную величину яркости источника. Мы всегда можем ограничиться гораздо более простыми измерениями отношения яркости двух спектральных линий или линии и расположенного рядом с ней участка сплошного спектра.

Если сравниваемые линии с длинами волн λ_1 и λ_2 расположены настолько близко, что изменением светосилы прибора и чувствительности приемника при переходе от λ_1 к λ_2 можно пренебречь, то говорят о гомохромной фотометрии.

В тех случаях, когда линии отстоят далеко друг от друга, приходится учитывать изменение свойств спектрального прибора и приемника. Это делается с помощью источника с известным спектральным распределением энергии. Обычно таким источником служит предварительно проградуиро-

важная ленточная вольфрамовая лампа, спектр которой близок к спектру абсолютно черного тела. Сравнение интенсивностей двух линий в этом случае, который называется гетерохромной фотометрией, делается более сложным. Такие измерения описаны в ряде руководств [2.2, 6.4]. В задачах спектрального анализа к гетерохромной фотометрии приходится прибегать исключительно редко, что позволяет нам не останавливаться на подробном разборе этого вопроса.

В заключение следует отметить, что, вообще говоря, измерение отношения интенсивностей двух линий может быть выполнено тем точнее, чем ближе они друг к другу. Сравнимые линии должны выбираться по возможности так, чтобы их интенсивности различались не более чем в 10 раз. При отношении интенсивностей порядка 100 и более измерения требуют специальных приемов. Как правило, такие измерения дают меньшую точность.

В спектральном анализе измерение относительных интенсивностей ведется визуальным, фотографическим и фотоэлектрическим методами.

Визуальные измерения. Человеческий глаз достаточно точно устанавливает равенство яркости двух площадок, если они соприкасаются друг с другом, освещены светом одного и того же спектрального состава и их яркость не настолько велика, чтобы утомлять глаз, и не так мала, чтобы глаз плохо видел сравниваемые поля.

Точность, с которой глаз устанавливает равенство яркостей, зависит, кроме перечисленных факторов, также от угловых размеров фотометрируемых полей, характера границы раздела между ними, области спектра, в которой ведутся измерения, тренировки и физического состояния наблюдателя.

При благоприятных обстоятельствах глаз чувствует различия в яркости меньше одного процента. Обычная ошибка визуального сравнения интенсивностей составляет 1—3%.

При визуальном сравнении интенсивностей спектральных линий применяются фотометрические приспособления, с помощью которых две сравниваемые линии доводятся до соприкосновения друг с другом и наблюдаемая относительная интенсивность их уравнивается. Отношение интенсивностей этих линий определяется по шкале прибора.

В спектральных приборах чаще всего применяются поляризационные устройства для смещения линий и измерения их относительной интенсивности. Например, в стилометре СТ-1 измерительное устройство состоит из призмы Волластона 2 (рис. 106), поворачивая которую можно в известных пределах смещать два изображения спектра друг относительно друга, и призмы Франка — Риттера 4, угол поворота которой отсчитывается по лимбу 5 и служит мерой отношения интенсивностей. Существует и ряд других устройств для визуальных измерений, на которых мы не имеем возможности останавливаться более детально.

Недостатком визуальной фотометрии является то, что измерения ограничены видимой областью спектра, часто недостаточно точны, утомительны и после них не остается объективной документации. Зато они требуют

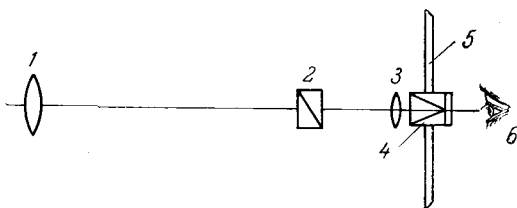


Рис. 106. Оптическая схема измерительной части стилометра.

1 — объектив зрительной трубы, 2 — призма Волластона, 3 — окуляр, 4 — призма Франка — Риттера, 5 — отсчетный лимб, 6 — глаз наблюдателя.

сравнительно дешевой аппаратуры, просты и выполняются достаточно быстро. Поэтому визуальная фотометрия все еще широко применяется при решении ряда задач, главным образом при анализе металлов.

Фотографические измерения. Мерой воздействия света на фотопластинку, как мы знаем, чаще всего служит ее почернение. Для сравнения интенсивностей спектральных линий нужно измерить почернение, вызванное этими линиями на фотопластинке, и от измеренных величин почернений перейти к интересующему нас отношению интенсивностей.

Микрофотометры. Для измерения почернений на спектрограммах служат приборы, носящие название микрофотометров. Они разделяются на два класса: нерегистрирующие, с помощью которых отсчет почернений берется визуально, и регистрирующие, записывающие плотности фотографического изображения спектральных полос или линий. Применение первых удобнее, когда нужно измерять почернения отдельных линий в

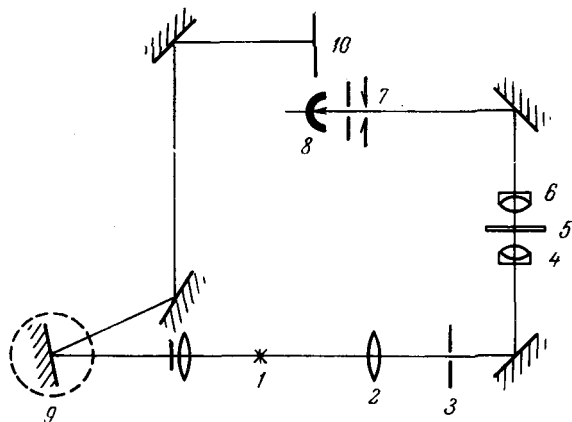


Рис. 107. Оптическая схема нерегистрирующего микрофотометра.

спектре. Регистрирующие микрофотометры удобны, когда измеряются тесно расположенные линии, молекулярные полосы либо участки сплошного спектра. Так как все регистрирующие микрофотометры могут быть использованы и для визуальных измерений, то при возможности выбора следует отдать им предпочтение. Принципиальная схема нерегистрирующего микрофотометра МФ-2 дана на рис. 107. Свет от лампочки накаливания 1 освещает с по-

мощью конденсора 2 широкую щель 3, которая проектируется микрообъективом 4 в плоскость фотоэмульсии 5. Микрообъектив 6 проектирует измеряемый участок спектра в плоскость выходной щели 7, которая вырезает из изображения фотометрируемую площадку. За щелью находится селеновый фотоэлемент 8, ток которого регистрируется зеркальным гальванометром 9. Изображение отсчетной шкалы, отраженное зеркалом гальванометра, проектируется на экран 10, по которому ведется отсчет. Перемещение фотоэмульсии вдоль спектра осуществляется передвижением каретки с пластинкой: грубо — от руки и более точно — микрометрическим винтом.

В регистрирующем микрофотометре МФ-4 перемещение каретки осуществляется мотором, который одновременно перемещает с помощью рычажной передачи кассету с фотопластинкой, на которой световой луч, отраженный зеркалом гальванометра, записывает почернения в спектре. Отношение скоростей перемещения спектрограммы и пластинки, на которой ведется светозапись, может устанавливаться различным, что позволяет менять масштаб регистрируемой спектрограммы в шкале длин волн. На рис. 108 показан микрофотометр МФ-4.

В более совершенных регистрирующих микрофотометрах запись ведется с помощью самопишущего потенциометра. Описаны схемы [12.4], позволяющие легко переделать прибор МФ-4 с фотографической записи

на регистрацию пером с помощью электронного самописца. Удобства такого способа записи быстро окупают труд, необходимый для небольших переделок прибора.

Измерение почернений. Здесь дается описание измерения почернений спектральных линий применительно к микрофотометрам МФ-2 и МФ-4, которые у нас наиболее широко распространены. Детальное описание приемов работы с микрофотометром здесь не приводится, так как это заняло бы слишком много места. Пользуясь изложенными здесь общими соображениями, можно, внимательно ознакомившись с описанием прибора,

правильно проводить измерения. Измеряемая спектрограмма укрепляется на столике микрофотометра. Эмульсионная сторона должна быть обращена к объективу 6 (рис. 107). Фотопленки лучше приклеивать с помощью капли масла или глицерина к хорошей стеклянной пластинке. Регулировкой положения столика добиваются того, чтобы при его перемещении на несколько сантиметров не было заметного сдвига спектральных линий по высоте. Такой сдвиг легко обнаружить, следя за положением краев спектральных линий в изображении спектра на экране в плоскости выходной щели прибора 7 (рис. 107) при перемещении столика от руки.

Фокусировкой объектива 6 добиваются резкого изображения спектра на экране 7. Затем фокусировкой объектива 4 добиваются того, чтобы изображения на экране краев щели 3 были также резкими. При перемещении столика в пределах измеряемого участка спектра резкость изображения не должна меняться.

Изменение резкости свидетельствует о наклоне пластинки, который устраняется соответствующим установочным винтом.

Довольно трудно указать способы выбора правильного увеличения прибора. Как правило, выгодно работать с самым малым увеличением (без дополнительных линз). Однако в тех случаях, когда высота изображения спектральных линий очень мала, бывает удобно прибегнуть к большему увеличению. Наиболее важно правильно установить ширину и высоту выходной щели 7 прибора.

Естественно, что выгодно максимально увеличить площадь выходной щели, чтобы увеличить таким образом площадь фотометрируемого участка пластинки и уменьшить ошибки измерений.

В качестве примера рассмотрим [микрофотограммы (рис. 109), характеризующие роль флуктуационной ошибки. Три первых микрофотограммы

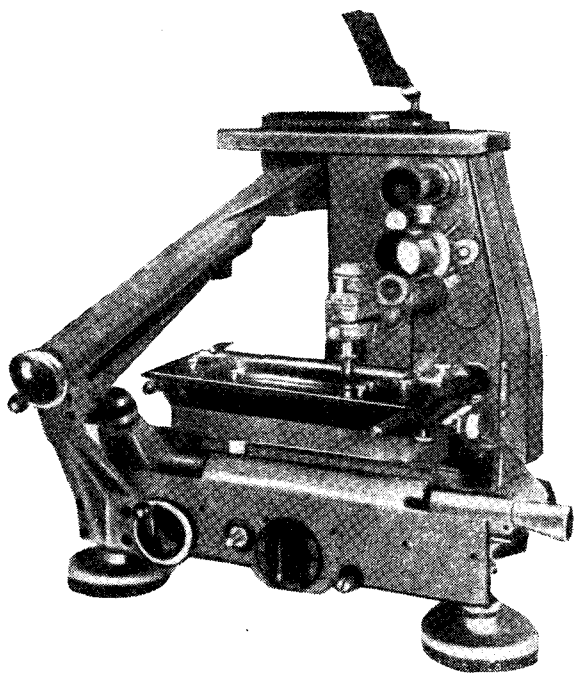


Рис. 108. Регистрирующий микрофотометр МФ-4.

получены с одного снимка на крупнозернистой пластинке «панхром». На первой микрофотограмме флуктуации так велики, что линия не может быть обнаружена. На второй микрофотограмме площадь щели микрофотометра увеличена и линия уже намечается. На третьей — площадь щели

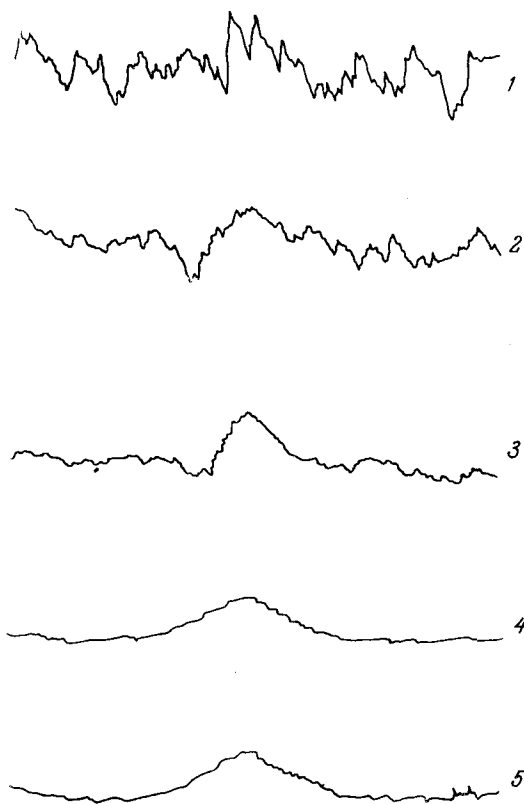


Рис. 109. Влияние зернистости эмульсии и фотометрируемой площади на вид микрофотограммы.

Пластинка: 1—3 — панхром, 4—5 — диапозитивная. Фотометрируемая площадь: 1 — 0,0025 мм², 2 — 0,02 мм², 3 — 0,1 мм², 4 — 0,0006 мм², 5 — 0,0002 мм².

еще больше и линия видна совершенно отчетливо, так как уменьшилась флуктуационная ошибка. Таким образом, возможность обнаружения линии зависит от величины флуктуационной ошибки. В случае мелкозернистой диапозитивной пластинки увеличение площади щели микрофотометра, как это видно из рассмотрения микрофотограмм 4 и 5, не меняет вида микрофотограммы, так как флуктуационная ошибка мала. Пределы увеличения высоты и ширины выходной щели ставят ширину, высоту и кривизна спектральных линий.

Необходимо, чтобы щель вписывалась в изображение линии, в противном случае микрофотометр будет давать заниженное значение почернений.

Если контур измеряемой спектральной линии очень узок (речь идет об инструментальном контуре), то вообще трудно получить надежные результаты, так как при сужении выходной щели микрофотометра, с одной стороны, падает световой поток, достигающий фотоэлемента, с другой — уменьшается измеряемая площадка. То и другое приводит к возрастанию ошибки

измерений. Поэтому для фотометрических измерений желательно, чтобы ширина щели спектрографа при съемке была по крайней мере в три раза больше нормальной. При этом можно рекомендовать выходную щель микрофотометра брать равной примерно половине ширины изображения спектральной линии. Соотношение контура спектральной линии и ширины щели микрофотометра будет тогда таким, как оно представлено на рис. 110, а. При более узких щелях спектрографа приходится соответственно сужать щель микрофотометра (рис. 110, б). В том случае, когда соотношение инструментального контура и ширины щели микрофотометра будет таким, как оно представлено на рис. 110, в, измерения будут заведомо неверными. Это обстоятельство заставляет для количественных анализов пользоваться по возможности спектральными приборами с большой линейной дисперсией, которые дают возможность расширять щель при съемке, не опасаясь мерзложения спектральных линий. Ширину входной щели микрофотометра 3

(рис. 107) нужно по возможности уменьшать, так как увеличение светового потока, пропускаемого входной щелью, приводит к увеличению количества рассеянного света, достигающего фотоэлемента. Разумеется, ширина изображения входной щели должна быть больше ширины выходной щели микрофотометра. При фотометрировании обычно сначала добиваются того, чтобы при установке на неэкспонированное (прозрачное) место фотопластинки шкала прибора устанавливалась на нуль. Этого можно добиться, пользуясь специальным фильтром, регулирующим интенсивность освещения, либо в случае необходимости меняя размеры выходной щели. Однако следует заметить, что, поскольку речь всегда идет

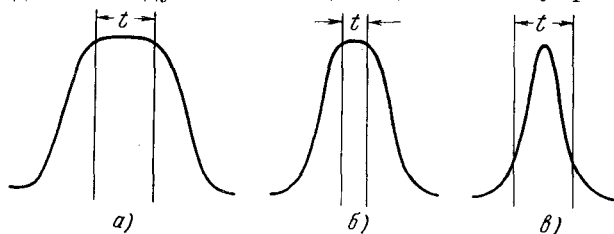


Рис. 110. К соотношению между шириной щели микрофотометра и шириной спектральной линии.

об измерении разности почернений двух участков спектра, установка шкалы прибора на нуль удобна, но не необходима и, в тех случаях, когда это сделать трудно (например, из-за недостатка света при работе на сильно вуалированных пластинках или когда изображения спектральных линий очень малы по высоте, что также ограничивает используемый световой поток), можно исходить из начальной установки шкалы на любое произвольное деление. Точность измерения в этих условиях обычно несколько снижается по сравнению со случаем, когда можно использовать всю шкалу.

Особое внимание следует уделять чистоте оптики микрофотометра. Пыль на оптических деталях всегда ведет к нежелательному увеличению рассеянного света.

Удобным приемом измерения количества рассеянного света является проектирование на щель фотоэлемента тонкой проволоочки, помещенной в плоскости спектра. Толщина ее должна быть такой, чтобы изображение полностью перекрывало щель. Тогда отсчет прибора будет соответствовать только интенсивности рассеянного света. Желательно, чтобы он не превышал 2—4% от того отсчета микрофотометра, который он дает, когда проволоочка удалена.

При измерении почернения спектральных линий на нерегистрирующем микрофотометре поступают следующим образом. От руки подводят столик так, чтобы измеряемая линия попала на экран вблизи выходной щели прибора. Дальнейшее перемещение столика производят микрометренным винтом, следя за показаниями гальванометра. Отсчет по шкале берут в тот момент, когда эти показания делаются максимальными *). Этот прием имеет, однако, существенный недостаток: если в небольшом участке вблизи максимума спектральной линии имеет место большое случайное увеличение почернений, обусловленное действительной статистической флуктуацией числа зерен, либо дефектом эмульсии, например приставшей

*) Увеличение показаний шкалы микрофотометра соответствует уменьшению фототока.

пылинкой, то мы будем всегда наводить прибор не на максимум спектральной линии, а на эту флуктуацию. Избежать связанной с этим ошибки можно по-видимому, только строя контур линии, т. е. проводя измерения вблизи максимума в ряде достаточно близко расположенных точек, что довольно

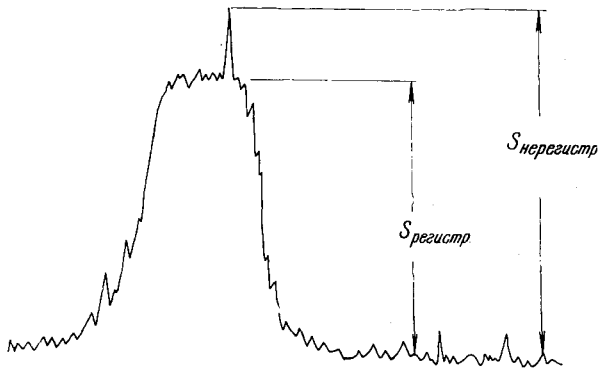


Рис. 111. Ошибка нерегистрирующего микрофотометра, появляющаяся вследствие флуктуации почернения.

громоздко, либо пользуясь регистрирующим микрофотометром. Иллюстрацией к сказанному служит рис. 111, где изображены запись контура спектральной линии и величины почернений, измеренные на регистрирующем и нерегистрирующем приборах. Иллюстрация специально сделана утрированной, чтобы наглядно пояснить, о чем идет речь. Фактически роль ошибок, связанных с таким методом измерений на нерегистрирующем при-

боре, по-видимому, невелика, хотя, кажется, этот вопрос никогда не подвергался специальному исследованию.

Калибровка фотэмульсии. Если характеристическая кривая эмульсии известна, то по двум измеренным почернениям спектральных линий S_{λ_1} и S_{λ_2} (рис. 112) мы можем получить разность логарифмов интенсивностей $\lg I_{\lambda_2} - \lg I_{\lambda_1}$ интересующих нас линий. Такое простое измерение возможно в случае, когда две сравниваемые линии находятся достаточно близко друг к другу, так что на расстоянии $\lambda_2 - \lambda_1$ свойства эмульсии можно считать неизменными и для обеих линий можно пользоваться одной и той же характеристической кривой (см. стр. 126—127).

Для построения характеристической кривой на эмульсию наносятся марки почернений, которые представляют собой ряд площадок, освещенных в течение одного и того же времени светом, интенсивность которого меняется по определенному закону при переходе от одной площадки к другой. Существенно, чтобы время экспозиции при съемке марок было таким же, как и при съемке измеряемых спектров, хотя небольшие отклонения от этого правила возможны и иногда двух-трех кратное различие в экспозициях не вносит заметных ошибок. Величина допустимых отклонений зависит от того, насколько сильно отличается p в формуле (81) от единицы.

Для получения марок почернений на щель спектрографа надевается ступенчатый ослабитель; он представляет собой небольшую кварцевую пластинку, на которую наносится ряд полупрозрачных слоев платины с различным пропусканием. Ширина каждого из этих слоев (ступеней)

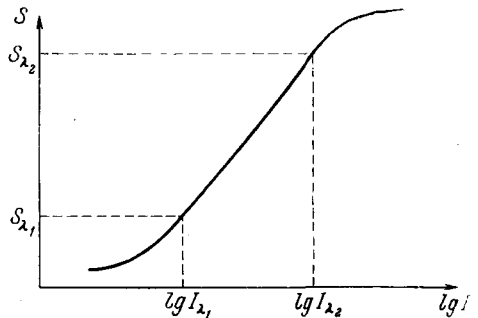


Рис. 112. Определение с помощью характеристической кривой интенсивностей по измеренным почернениям.

составляет обычно около одного миллиметра, а их число доходит до 10. Пропускание слоев меняется от 100% до 3—5%. Для каждого слоя оно тщательно измеряется и указывается в паспорте ослабителя. Платиновые слои выбраны потому, что их поглощение почти не зависит от длины волны и ослабитель имеет постоянную градуировку от ближней инфракрасной до вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Однако для очень точных работ лучше проверять градуировку ослабителя на хорошем спектрофотометре. Это особенно важно, так как свойства ослабителя иногда изменяются в процессе хранения.

Следует также иметь в виду, что при установке ослабителя непосредственно перед щелью свет, отраженный от ее щечек, попадает на ослабитель и после отражения от последнего снова проходит через щель. Это обстоятельство может заметно исказить градуировку ослабителя. Избавиться от отраженного света можно, применяя щели с зачерненными поверхностями ножей. В тех случаях, когда речь идет не о точных измерениях интенсивностей, а о решении аналитических задач, описанное явление в большинстве случаев не должно вносить существенных ошибок.

При нанесении марок почернений с помощью ослабителя необходимо, чтобы щель спектрографа была равномерно освещена по высоте и свет от всех действующих точек щели одинаковым образом заполнял коллиматор спектрографа. Как это получить, было описано в § 14. Здесь только отметим, что требования к качеству освещения щели достаточно высоки и добиться хорошего освещения трудно. Особенно внимательно нужно относиться к виньетированию краев щели; а при работе с узкой щелью — к ее качеству: отсутствию клина, пыли и зазубрин.

Перед съемкой марок почернения освещение щели необходимо проверить. Для этого получают фотографию спектра при щели шириной 0,05—0,1 мм, полностью открытой по высоте. Лучше выбрать для проверки спектр с небольшим числом линий, например спектр ртутной лампы. Одну из линий в этом спектре, расположенную вблизи области, где находятся измеряемые линии, фотометрируют в разных участках щели, выделяя каждый раз участок по высоте меньший, чем высота ступеньки ослабителя. Почернения вдоль линии не должны различаться больше чем на 0,01—0,02. Если колебания почернений больше или они закономерно изменяются при переходе от одного края щели к другому (рис. 113), то или освещение щели, или ее качество следует считать неудовлетворительным. (Для такой проверки почернение измеряемой линии не должно быть очень большим.) Часто марки интенсивности наносятся одновременно со съемкой исследуемого спектра. Этим же спектром можно пользоваться для проверки освещения щели.

Для построения характеристической кривой фотометрируют одну из линий по всем ступеням ослабителя и откладывают по одной из координатных осей почернения, а по другой — соответствующие значения логарифмов пропускания полей ослабителя.

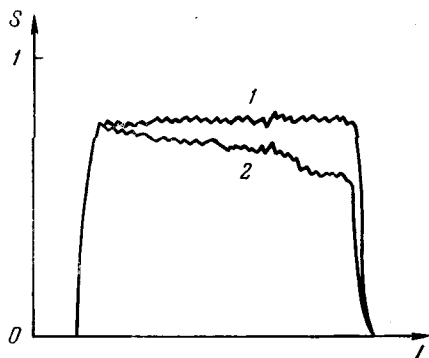


Рис. 113. Изменение почернений вдоль спектральной линии.

1 — щель освещена равномерно, 2 — щель освещена неравномерно.

Вместо ступенчатого ослабителя в некоторых случаях применяют ступенчатый сектор — диск с радиальными прорезами, угловые размеры которых меняются по определенному (обычно логарифмическому) закону (рис. 114).

Такой диск устанавливается перед щелью спектрографа и приводится в быстрое вращение. Легко понять, что общее время освещения отдельных участков щели будет пропорционально угловым размерам выреза, приходящегося на данный участок. Таким образом, построенная с помощью ступенчатого сектора характеристическая кривая дает зависимость $S = f(t)$, которая, вообще говоря, отличается от кривой $S = f(I)$. В некоторых случаях это различие несущественно.

Иногда применяют другие методы нанесения марок почернения, например путем съемки сплошного спектра при различных ширинах щели спектрографа (для этой цели можно пользоваться ступенчатой щелью) или

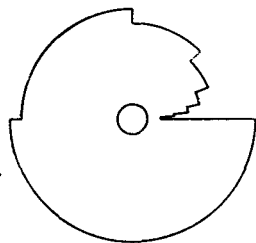


Рис. 114. Ступенчатый логарифмический сектор.

отодвигая источник и пользуясь тем, что для точечного источника освещенность щели обратно пропорциональна квадрату ее расстояния до источника. В качестве марок почернения используют также компоненты мультиплетов с известным отношением интенсивностей. Однако все эти методы оказались менее удобными для аналитических задач, чем применение ступенчатого ослабителя, хотя некоторые из них могут быть более точными и не нуждаются в предварительной градуировке.

По полученной характеристической кривой трудно сравнить интенсивности двух спектральных линий, расположенных в той же области спектра, для которой построена характеристическая кривая. Для этого измеряют почернения сравниваемых линий. Эти значения почернений наносятся на характеристическую кривую, и определяются соответствующие им значения $\lg I$. Следует отметить, что начало отсчета характеристической кривой мы выбираем произвольно и не можем получить, таким образом, абсолютных значений интенсивности спектральных линий. Иначе говоря, если яркость источника в свете линий λ_1 и λ_2 будет соответственно B_{λ_1} и B_{λ_2} , то определенные нами величины I_{λ_1} и I_{λ_2} будут определяться соотношениями

$$I_{\lambda_1} = k_1 B_{\lambda_1} \text{ и } I_{\lambda_2} = k_2 B_{\lambda_2}. \quad (94)$$

Измеряя описанным выше способом $\lg I_{\lambda_1}$ и $\lg I_{\lambda_2}$ и пользуясь соотношениями (94), можем получить (если $k_1 = k_2$)

$$\lg \frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \lg \frac{B_{\lambda_1}}{B_{\lambda_2}}. \quad (95)$$

Таким образом, наши измерения дают только отношение яркостей источника для линий λ_1 и λ_2 , но не могут дать значения самих яркостей.

Измерения будут верны, если на протяжении интервала $\lambda_2 - \lambda_1$ свойства спектрального прибора и чувствительность приемника излучения остаются практически постоянными. Это имеет место, когда разность $\lambda_2 - \lambda_1$ достаточно мала. При этом вовсе не нужно знать спектральный ход чувствительности и контрастности эмульсии. Насколько сильно могут различаться длины волн, чтобы можно было пользоваться методами гомохромной фотометрии, зависит от требуемой точности, области спектра и сорта применяемых фотоматериалов. Вблизи 4000 Å, где чувствитель-

ность и контрастность пластинок мало меняются с длиной волны, а также относительно мало меняется прозрачность спектрального прибора. по-видимому, величина интервала $\lambda_2 - \lambda_1 = 100 \text{ \AA}$ оказывается для большинства задач допустимой. Для желтой или красной части на расстоянии 20 или 30 \AA чувствительность эмульсии меняется уже настолько, что это вносит недопустимую ошибку в измерения.

Необходимо подчеркнуть, что для практических задач спектрального анализа можно часто пользоваться методами гомохромной фотометрии и для линий, отстоящих значительно дальше друг от друга. При этом измеряется не действительное отношение интенсивностей двух линий, а величина, отличающаяся от $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$ некоторым множителем, отличным от 1.

Если мы пользуемся одним и тем же спектральным прибором и одним приемником излучения, то этот множитель не мешает выполнению анализа.

Ошибки будут вноситься только в том случае, если спектральные свойства приемника и прибора могут изменяться при переходе от одного измерения к другому (например, кривые спектральной чувствительности двух пластинок одного сорта, проявленных в разных условиях, могут отличаться друг от друга). Увеличение $\lambda_2 - \lambda_1$ обычно приводит к увеличению ошибок другого рода, обусловленных неоднородностью полива эмульсии, так как, чем больше $\lambda_2 - \lambda_1$, тем, вообще говоря, дальше отстоят линии друг от друга на фотопластинке. По этим причинам лучше и для решения аналитических задач выбирать сравнимые линии по возможности с близкими длинами волн. При одновременном использовании разных порядков дифракционной решетки иногда удается расположить линии, далекие по длине волны, на близких участках пластинки. В этом случае такая пара линий может быть использована для аналитических целей.

Точность фотографического измерения отношения интенсивностей, кроме тщательности работы, в значительной мере определяется качеством применяемого фотоматериала, в первую очередь постоянством чувствительности по площади пластинки. В благоприятных условиях погрешность, вносимая фотопластинкой, составляет 1%. Обычная точность фотографической фотометрии 3—5%. При малых фотометрируемых площадях относительная ошибка определяется статистикой зерен и пропорциональна $1/\sqrt{P}$, где P —площадь. Поэтому фотометрируемые площадки нужно брать по возможности больше 0,1 мм², тогда эта статистика не играет роли.

Кроме измерения почернений, для измерения интенсивностей спектральных линий могут применяться другие способы измерения воздействия света на фотографическую пластинку.

Кроме уже упоминавшейся возможности счета зерен, было предложено за меру фотографического действия принимать функцию $W = \lg(10^S - 1)$ (преобразование Зейделя [6.4]). С помощью этого преобразования характеристическая кривая пластинки спрямляется в области столь малых почернений, где при обычном ее представлении она уже заметным образом искривлена.

Одним из возможных способов фотографического измерения интенсивностей является измерение ширины изображения линии на фотопластинке. Эта ширина образуется в результате совместного действия всех видов уширения, включая и уширение, обусловленное рассеянием света в эмульсии. Как и почернение, ширина зависит не только от интенсивности спектральной линии, но и от свойств и способа обработки фотопластинки.

Применение вместо почернения ширины изображения спектральной линии, по-видимому, удобно, когда нужно сравнивать линии, очень

сильно (до 1000 раз) различающиеся по интенсивности. Описан способ несложной переделки микрофотометра, превращающий его в прибор для измерения фотографической ширины линий [12.38]. Широкого практического использования этот прием измерения интенсивностей пока не нашел.

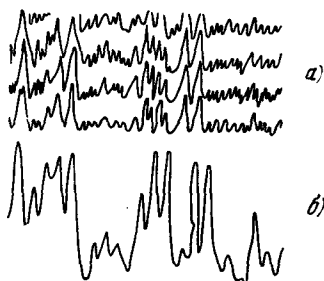


Рис. 115. Микроинтерферограмма (а) и микрофотограмма (б) участка фотопластины.

Предложены также методы [12.28] обработки спектрограмм, в которых мерой воздействия света на эмульсию служит микрорельеф обработанной фотопластины, выявляемый с помощью микроинтерферометра. На рис. 115 представлены микроинтерферограмма (а) и микрофотограмма (б) одного и того же участка фотопластины с линейчатым спектром.

Фотоэлектрические измерения интенсивностей. Существует ряд приемов фотоэлектрических измерений интенсивностей. Практически все они основаны на том, что сигнал на выходе фотоумножителя пропорционален величине светового потока, освещающего фотокатод. Так как усилительные схемы в широких пределах также обладают линейностью, то величина напряжения, даваемого усилителем, оказывается прямо пропорциональной измеряемым интенсивностям в спектре. Это свойство линейности является одним из серьезных достоинств фотоэлектрического метода по сравнению с фотографическим. Рассмотрим основные приемы фотоэлектрических измерений.

Сканирование спектра. Под сканированием понимается последовательное измерение интенсивностей отдельных участков исследуемого

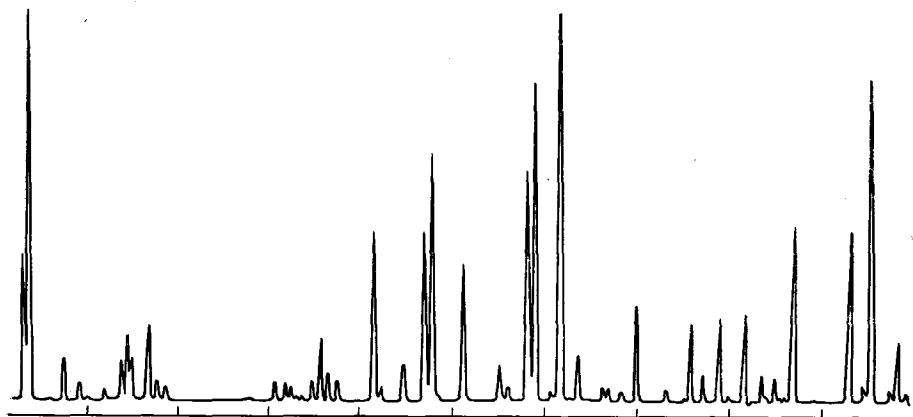


Рис. 116. Регистраграмма участка спектра железа, полученная на самопишущем потенциометре.

спектра, чаще всего с автоматической записью получаемых результатов. Обычно для этого служит монохроматор, за выходной щелью которого расположен фотоумножитель. Ток фотоумножителя после усиления подается на самописец, перо которого записывает результаты измерений на бумажной ленте. Образец записи показан на рис. 116.

Применяются усилители постоянного и переменного тока. В последнем случае измеряемый сигнал обычно предварительно модулируется. Чувствительность и точность измерений при применении усилителей того и другого типа очень близки, и выбор системы усиления, по-видимому,

в значительной мере вопрос вкуса, привычки и опыта экспериментатора. При сканировании спектра можно наблюдать систематические искажения, которые вызываются двумя причинами. Первая из них заключается в неправильной установке выходной щели относительно входной или в несоответствии формы выходной щели форме изображения линии. Как видно из рис. 117, в этом случае не весь свет от спектральной линии выходит из щели монохроматора. Регистрируемая интенсивность будет занижена. Чтобы избежать таких искажений, выходная щель часто искривляется по радиусу кривизны изображения линии. Установка щелей на параллельность делается обычно визуально; в некоторых приборах для этого служат специальные фотоэлектрические устройства. Существенно, чтобы при сканировании фокальная поверхность прибора все время совпадала с плоскостью выходной щели: выведение последней из фокуса приводит к искажениям формы контура линий, а также интенсивности в максимуме.

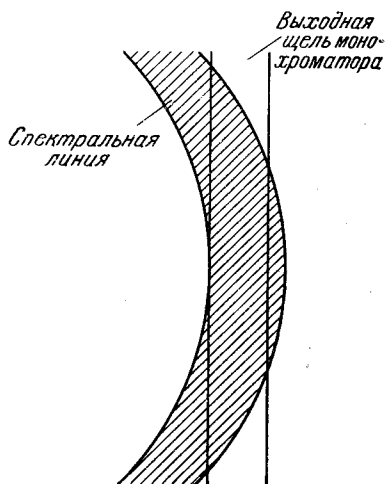


Рис. 117. Несовпадение формы выходной щели с формой изображения спектральной линии.

Другая причина искажений определяется тем, что отчет измерительного устройства, вообще говоря, асимптотически приближается к истинному значению. Это связано с тем, что электрический сигнал проходит через цепи, обладающие емкостью и сопротивлением. Напряжение на выходе прибора будет при этом не точно следовать за напряжением на его входе.

Степень искажения сигнала определяется так называемой постоянной времени схемы $\tau = RC$. Чем больше RC по сравнению со временем записи сигнала, тем большие искажения вносятся в его форму. Это наглядно иллюстрирует рис. 118.

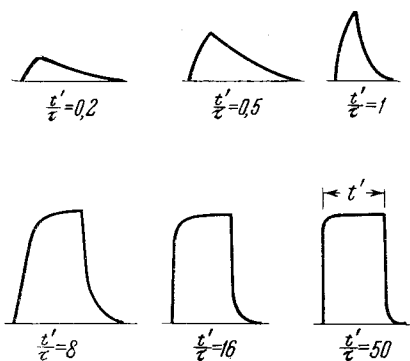


Рис. 118. Форма напряжения на емкости в RC -цепи при разных соотношениях между постоянной времени цепи (τ) и длительностью (t') прямоугольного импульса э. д. с., действующего на входе цепи.

При сканировании спектра скорость записи должна согласовываться с постоянной времени схемы. Если постоянная времени усилителя мала, то основную роль будет играть инерционность самописца, составляющая около 1 сек для распространенного прибора ЭПП-09. Можно показать, что случайные ошибки измерений уменьшаются при увеличении постоянной времени измерительной схемы (усреднение во времени); зато время, затрачиваемое

на сканирование, при этом сильно возрастает. Это предъявляет жесткие требования к стабильности источника света и замедляет производство измерений. Выходом из возникающих при этом трудностей является такая схема измерений, при которой интересующие нас узкие участки спектра

сканируются медленно (при большом τ), а промежуточные области, необходимые только для ориентировки в спектре, а не для точных измерений, проходятся быстро, так что интенсивности в этих областях претерпевают существенные искажения.

Этот принцип положен в основу некоторых инфракрасных приборов, но в приборах для эмиссионного анализа пока не использовался.

Обычно выгоднее всего, чтобы входная и выходная щели имели одинаковую спектральную ширину. Тогда инструментальный контур (контур монохроматической линии) будет треугольным (рис. 119, а).

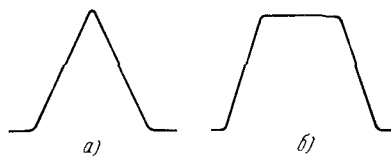


Рис. 119. Инструментальный контур.

а) В случае равенства ширины входной и выходной щелей, б) одна из щелей шире другой.

Если выходная щель шире входной или наоборот, то инструментальный контур имеет вид трапеции (рис. 119, б). Фокусировка осуществляется перемещением фокусирующего винта до тех пор, пока не получатся максимальные значения отсчета при сканировании узких линий. При фокусировке необходимо установить равенство спектральных ширин обеих щелей.

В зависимости от типа прибора перемещение спектра может осуществляться вращением диспергирующего элемента или перемещением входной или выходной щели прибора. Последние два способа приводят к ряду неудобств, в особенности когда исследуется широкая область спектра. Нужно иметь в виду, что входную щель приходится двигать вместе со всем коллиматором и источником, а выходную — вместе с фотумножителем. В некоторых аналитических приборах такое движение предусмотрено: выходная щель вместе с ФЭУ перемещается по направляющим, которые вставляются в кассетную часть стандартного спектрографа, превращая его в прибор для фотоэлектрических измерений. Такого рода сканирующие приставки выпускаются некоторыми зарубежными фирмами.

Основной недостаток метода сканирования — большая затрата времени на прохождение ненужных для решения данной задачи участков спектра, что существенно удлиняет время анализа.

Кроме того, как уже отмечалось, последовательная запись отдельных спектральных линий требует очень высокой стабильности источника света и устойчивости параметров измерительной схемы.

Компенсационный метод. Если два фотумножителя или фотозлемента включить навстречу друг другу (рис. 120), то включенный между ними индикатор тока будет показывать нуль, если оба приемника освещаются одинаковыми световыми потоками. При этом предполагается, что чувствительности обоих приемников одинаковы.

Процесс измерения состоит в том, что фототок, вызываемый большим из двух сравниваемых световых потоков, ослабляется до тех пор, пока индикатор не установится на нуль. Выравнивание фототоков может быть

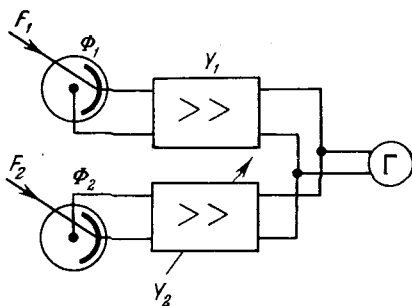


Рис. 120. Компенсационная схема сравнения двух световых потоков F_1 и F_2 .

Φ_1 и Φ_2 — фотозлемента, Y_1 и Y_2 — усилители, G — гальванометр.

сделано с помощью оптического ослабления светового потока, например, клином или поляризационным устройством. Удобнее ослабить выходной сигнал электрическим путем, меняя коэффициент усиления одного из усилителей.

Если, как это обычно бывает, чувствительности двух применяемых ФЭУ неодинаковы, то их до производства измерений можно уравнивать, освещая оба умножителя одинаковыми световыми потоками и подбирая напряжение на одном из них так, чтобы индикатор установился на нуль.

При применении этого метода в спектральном анализе один из умножителей освещается линией анализируемого элемента, другой — линией сравнения *). При применении такой измерительной схемы удается добиться точности измерения отношения интенсивностей двух линий в 0,1%. По-видимому, это лучшее из того, что можно сделать, применяя современную измерительную аппаратуру и ограничиваясь разумным временем измерения (несколько секунд).

Для сравнения величин двух потоков нулевым методом не обязательно пользоваться двумя фотоумножителями. Дело в том, что чувствительность каждого из них может несколько меняться независимо друг от друга и это может явиться источником ошибок в измерениях. Поэтому иногда предпочитают пользоваться одним ФЭУ, на который падают одновременно два сравниваемых сигнала, модулированных различными частотами. После усиления резонансными усилителями, настроенными на соответствующие частоты, и детектирования эти сигналы сравниваются. Необходимое время измерения при применении такого рода схем обычно определяется постоянной времени индикаторного прибора.

Метод накопления. Так как в источниках света, применяемых в спектральном анализе, меняется относительная интенсивность сравниваемых линий, то часто бывает выгодно произвести усреднение за большой период времени. Для этого служит метод накопления.

В основе метода лежит то обстоятельство, что заряд, накапливаемый на обкладках конденсатора, включенного в цепь ФЭУ, определяется световой энергией, попавшей на фотокатод с момента начала экспозиции. Таким образом, измерение отношения интенсивностей аналитической линии и линии сравнения сводится либо к измерению отношения напряжений, до которых заряжаются конденсаторы за время экспозиции, либо к измерению отношения времен; необходимых для того, чтобы каждый из конденсаторов зарядить до заданного напряжения.

Приборы, основанные на таком принципе измерений (иногда называемые квантометрами) позволяют проводить анализы с относительной погрешностью порядка 1% (вдали от границы чувствительности метода). Количество фотоумножителей и измерительных каналов в приборах такого типа иногда доходит до 70.

Большое значение для правильности измерений имеет устойчивость положения выходных щелей относительно изображений спектральных линий. Изменения температуры помещения могут привести к недопустимым смещениям. Поэтому большие установки такого рода должны быть хорошо термостатированы, а иногда снабжаются специальными устройствами, обеспечивающими неизменность положения линии относительно выходной щели.

*) Как ясно из предыдущего, для аналитических задач не всегда обязательно добиваться равенства чувствительностей обоих ФЭУ, но нужно обязательно заботиться о стабильности отношения этих чувствительностей.

Измерения при переложении контуров. Под общей интенсивностью спектральной линии мы обычно понимаем величину

$$I = \int_0^{\infty} I_{\nu} d\nu . \quad (96)$$

Если линию можно считать монохроматической и работать при достаточно широкой щели прибора, то в спектрографе инструментальный контур будет прямоугольным, а при фотоэлектрических измерениях он будет треугольным или трапецеидальным в зависимости от соотношения ширины щелей. В обоих случаях высота контура, отсчитанная от фона, будет пропорциональна полной интенсивности I^*). Это дает возможность в большинстве случаев ограничиваться при измерении относительных

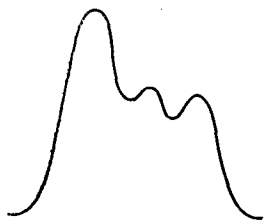


Рис. 121. Переложение контуров линий.

интенсивностей измерением отношений величин максимумов обеих линий. Положение меняется, если сравниваемые линии расположены настолько близко, что их контуры начинают накладываться друг на друга, как это изображено на рис. 121. Из этого рисунка можно сделать заключение, что здесь накладываются друг на друга по крайней мере три линии, и задача определения положения и интенсивности каждой из них достаточно сложна. Для этого нужно разложить наблюдающийся контур на его составляющие. В общем виде эта задача не имеет однозначного решения, если

не сделать тех или иных предположений о числе и характере контуров, на которые мы хотим произвести разложение.

Условия, которые мы накладываем на разлагаемые контуры, могут быть известны из тех или иных физических соображений. Чаще всего такого рода задачи встречаются при анализе изотопного состава, когда накладывающиеся линии являются компонентами изотопической структуры.

В этом случае обычно известны расстояния между максимумами переложенных контуров, а также иногда форма контура и соотношение ширины отдельных компонентов. Например, если имеет место только доплеровское уширение, то ширины линий, принадлежащих отдельным изотопам, будут относиться, как корни из их атомных весов. Если уширение штарковское, то для одних и тех же линий разных изотопов оно одинаково. Для тяжелых изотопов ширины контуров практически тоже одинаковы. Такого рода сведения обычно достаточны для однозначного разложения. В тех случаях, когда это возможно, поступают следующим

*) Это следует из того, что распределение интенсивности в наблюдаемом контуре определяется выражением:

$$I' = \int_0^{\infty} I(\nu) \varphi(\nu - x) d\nu,$$

где $\varphi(\nu)$ — инструментальный контур. Если спектральная ширина щели велика по сравнению с шириной линии, то, полагая $\varphi(\nu) = \text{const}$, можно написать $I' = A \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu$.

образом: экспериментально изучают форму контура отдельных компонентов (например, с помощью разделенных изотопов) и их взаимное расположение. Тогда можно установить, какую долю k_2 своей интенсивности в максимуме внесет линия A в месте, где расположен максимум линии B ,

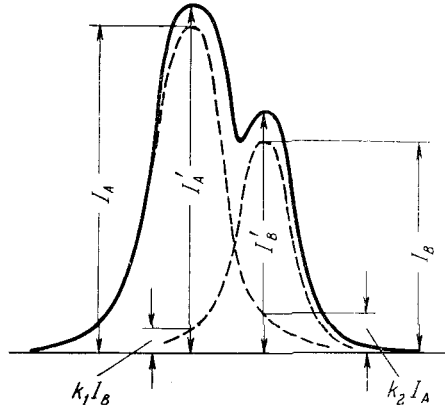


Рис. 122. К объяснению учета переложения контуров.

или наоборот (см. рис. 122). Тогда, измеряя максимумы $I'_A = I_A + k_1 I_B$ и $I'_B = I_B + k_2 I_A$, можно получить два уравнения для определения интересующих нас величин I_A и I_B . Аналогично можно поступать при переложении трех и более компонентов. Более подробно вопросы разложения контуров и получения истинных значений интенсивностей отдельных составляющих разобраны в [8.1].

ГЛАВА IV

ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗОВ

§ 23. Качественный анализ

Задача анализа. Задача качественного анализа — выяснение того, какие элементы входят в состав анализируемого образца. Метод решения этой задачи на первый взгляд представляется простым: необходимо возбудить в каком-либо источнике спектр пробы, определить, каким элементам принадлежат обнаруженные в нем линии, и тем самым установить состав пробы. Практическое осуществление такого метода натолкнется, однако, на две почти непреодолимые трудности.

В источниках света обычного типа хорошо возбуждаются элементы с относительно низкими потенциалами ионизации — металлы и некоторые металлоиды: бор, углерод, отчасти фосфор, сера, мышьяк, сурьма. Спектры остальных элементов — галоидов, инертных газов, кислорода, азота, водорода — в дугах и искрах возбуждаются плохо, и наиболее яркие линии этих элементов расположены в области спектра короче 2000 Å. Для возбуждения их необходимы другие методы, а для регистрации спектров часто необходима вакуумная аппаратура.

Вторая трудность состоит в том, что на аналитической спектрограмме получается обычно очень большое количество спектральных линий.

Полная расшифровка спектра и идентификация всех его линий требуют большого труда, объем которого, пожалуй, свел бы на нет все достоинства спектрального анализа.

Первую трудность легко обойти благодаря тому, что в практике спектрального анализа редко встречаются задачи, в которых о составе анализируемых проб ничего не известно и необходимо испытание на все химические элементы. Такие задачи могут встретиться в исключительных случаях, например при анализе метеоритов или редких геологических образцов совершенно неизвестного состава. В этих редких случаях приходится брать несколько порций анализируемого образца и проводить определение элементов в несколько приемов, пользуясь различными методами возбуждения спектра. В большинстве же случаев характер образца известен заранее и необходимо определять в нем несколько заданных элементов, которые чаще всего можно анализировать одновременно. К такой категории относятся, например, металлические сплавы и изделия или образцы горных пород при проведении поисков месторождений определенных элементов.

Необходимость полной расшифровки спектра образца отпала после того, как более сорока лет тому назад было установлено понятие последних линий.

Последние линии — это такие линии определяемого элемента, которые последними исчезают из спектра пробы при уменьшении в ней концентрации данного элемента. Последние линии всех элементов хорошо известны. Они приведены в приложении III, а также в некоторых таблицах и атласах спектральных линий.

Из определения видно, что отсутствие последней линии какого-либо элемента в спектре пробы означает, что содержание в ней этого элемента лежит ниже чувствительности метода. В большинстве таблиц последние линии снабжены индексами U_1, U_2 или V_1, V_2 . Индекс U_1 у линии означает, что эта линия исчезает последней при возбуждении спектра пробы в дуге. U_2 означает, что указанная линия исчезает предпоследней при возбуждении в этом же источнике. Индексом U_3 обозначается линия, исчезающая перед U_2 , и т. д. V_1, V_2 имеют аналогичный смысл, но при возбуждении спектра в искре. В приложении III вместо обычных обозначений U и V указана кратность иона, которому принадлежит данная линия. Приписывание того или иного символа спектральной линии не носит безусловного характера. В зависимости от способа регистрации спектра, состава пробы и характера возбуждения порядок исчезновения спектральных линий при уменьшении концентрации определяемого элемента может измениться. Например, линия $Zn \lambda = 2139 \text{ \AA}$, обозначаемая как U_1 , будет последней только при применении пластинок, специально очувствленных к коротковолновому участку спектра. При применении обычных пластинок эта линия исчезает из спектра ранее многих других (линия «мало чувствительна»). Точно так же наиболее чувствительные линии кислорода или серы лежат в вакуумной области спектра, и в большинстве таблиц в качестве последних приводятся отнюдь не эти линии, а те из ярких линий, которые лежат в видимой и близкой ультрафиолетовой областях. Следует отметить, что линии, которые являются последними, не всегда оказываются наиболее интенсивными в спектре при больших концентрациях определяемого элемента. Иногда при этом последние линии сильно ослаблены реабсорбцией, так как они чаще всего соответствуют переходам на основной уровень. При малых концентрациях реабсорбция мала и эти линии действительно оказываются наиболее яркими.

Расшифровка спектра. Для качественного анализа, строго говоря, необходимо и достаточно надежно установить присутствие в спектре одной линии определяемого элемента. В качестве такой линии существенно выбрать его последнюю линию. Ее отсутствие гарантирует нам отсутствие других спектральных линий этого элемента. Если последняя линия надежно обнаружена, то это свидетельствует о наличии в образце искомого элемента. Таким образом, для полного анализа нужно разыскать лишь небольшое число линий в спектре пробы, соответствующее числу определяемых элементов. В действительности дело обстоит несколько сложнее. Такой метод идентификации не гарантирует нас от ошибок. Посмотрев в таблицы спектральных линий, мы легко убеждаемся, что по соседству с любой последней линией расположено большое количество линий других элементов. Для примера приведем здесь окружение последней линии $GaI \lambda = 4172,06 \text{ \AA}$ (табл. 3).

Мы видим, что на протяжении одного ангстрема в ту и другую сторону эту линию окружают более пятидесяти линий самых разнообразных элементов. При той дисперсии, которой обладают обычные приборы для спектрального анализа, практически невозможно отличить эту линию галлия, например, от линий $Ti II 4171,90 \text{ \AA}$, $Mo 4171,90 \text{ \AA}$, $Fe I 4172,13 \text{ \AA}$ и т. д. Следовательно, без дополнительных исследований, обнаружив

Таблица 3

Извлечение из таблиц спектральных линий [5.1] для области спектра 4173—4171 Å

Длина волны, Å	Элемент	Интенсивность *)	Длина волны, Å	Элемент	Интенсивность *)	Длина волны, Å	Элемент	Интенсивность *)
4172,97	U	10	4172,23	Yb	2	4171,63	N	—
89	Ce	2	18	U	3	59	U	30
83	Kr I	—	16	Ce II	18	57	Sc I	3
82	Tb	10	13	Fe I	80	56	J I	—
80	Eu	12	4172,06	Ga I	2000	55	Sm II	7
79	P II	—	4171,99	Dy	15	48	Zr I	20
77	Cr	35	96	Ce	2	45	Mo	10
75	Mo	3	93	Dy	4	39	Ce II	18
75	Fe I	60	90	Ti II	15	35	Th	10
65	Fe I	3	90	Mo	—	30	V I	15
62	Ce	2	85	Cu II	—	19	W	25
61	Ti I	5	82	Pr	75	13	La I	8
59	Tb	12	80	Tb	8	07	Mo	15
57	Os	60	77	Ce	2	05	Sb	—
56	Ir I	150	71	Gd	25	04	Tb	20
51	Kr II	—	71	Er	15	04	Pr	12
32	La I	8	70	Fe	8	04	Ce	6
27	Pr	75	68	Cr	70	03	Ti I	35
23	Ho	2				4170,99	Xe II	—

*) Интенсивность (источник—дуга) дана в произвольных единицах в тысячебалльной шкале [5.1].

в спектре пробы линию, расположенную вблизи 4172 Å, нельзя утверждать, что это линия галлия. Такая уверенность появляется, если мы убедимся, что в спектре отсутствуют те линии мешающих элементов, которые в таблицах указаны как значительно более яркие, чем накладываемая линия. Проверку удобнее всего начинать с последних линий мешающих элементов. В зависимости от дисперсии прибора и точности определения положения линий приходится проводить проверку по тем или иным элементам.

Допустим, что мы пользуемся спектрографом КСА со стеклянной оптикой, имеющим обратную дисперсию в области 4200 Å около 7 Å/мм. При этом легко отождествить линию с точностью до 0,5 Å. Тогда в выбранном нами примере для определения галлия нам необходима проверка на Ti, Tb, Os, Ir, Kr, La, Pr, Ho, Yb, U, Ce, Fe, Dy, Mo, Cu, Gd, Er, Cr, N, Sc, J, Sm, Zr. Однако, как правило, большинство из этих элементов может быть сразу отброшено. При возбуждении в дуге не появятся линии Kr, N, J. Если мы имеем дело с образцом горной породы, то, убедившись, что в пробе отсутствуют последние линии La, можно быть уверенным, что отсутствуют слабые линии всех остальных редкоземельных элементов, т. е. отпадает необходимость проверки Tb, Pr, Ho, Yb, Ce, Dy, Gd, Er, Sm. Проверку Sb, Ti, Mo, Fe, Cu, Cr и Zr производим по последним линиям этих элементов. Убедившись в их отсутствии, можно считать анализ законченным. Но легко может оказаться, что последние линии ряда элементов все же будут обнаружены. Скорее всего это будут линии Ti, Fe, Cu. В этом случае необходимо посмотреть, присутствуют ли линии мешающих элементов более яркие, чем те, которые накладываются

на линию 4172,06 Å, например: Fe 4175, 4175,6, 4176,6 и 4177,6; Cu II 4506 или 4556 и Ti 4163,7 Å.

Если в результате такой проверки окажется, что хотя бы одна из проверяемых линий, например линия меди $\lambda = 4506 \text{ Å}$, в спектре есть, то для определения галлия нужно привлечь другую его последнюю линию $\lambda = 4033 \text{ Å}$, подвергнув ее такому же исследованию. Легко убедиться, что дополнительно придется проверять только присутствие Mn. По этому довольно длинному описанию выполнение всех проверок представляется чересчур длинным и трудным. Однако в действительности при некотором опыте и разумном подходе количество необходимых проверок невелико и проводится быстро. В случае очень сложных проб иногда приходится прибегать к тщательному измерению длин волн, а иногда и к измерению интенсивностей.

Опыт показывает, что для качественной расшифровки спектра сплавов и несложных геологических образцов опытный аналитик затрачивает несколько минут без применения какой-либо измерительной аппаратуры, кроме спектропроектора или лупы. Большую помощь при такой расшифровке оказывают атласы спектральных линий (литература, раздел 5), в которых, наряду со спектром железа, указаны положения ярких линий элементов, на которые приходится вести анализ.

Случайные загрязнения. Наложения спектральных линий являются только одним источником возможных ошибок в качественном анализе. Другой источник ошибок — появление последних линий определяемых элементов в спектре, обусловленное случайными загрязнениями. Только при анализе твердых, хорошо проводящих веществ (металлы, сплавы) сами образцы могут служить электродами источника света. Во всех остальных случаях необходимы электроды, между которыми горит искра или дуга. Электродами служат стержни из угля, графита или тугоплавких металлов с относительно бедным спектром (например, Cu). Примеси в электродах чаще всего бывают источниками помех. В гл. I вопрос о спектрально чистых электродах обсуждался. Даже лучшие из них не свободны от небольших примесей широко распространенных элементов.

Другим источником загрязнений может оказаться воздух лаборатории. Не следует думать, что только такие широко распространенные элементы, как Ca, Na, Fe, Al, могут содержаться в атмосфере. В зависимости от характера работы лаборатории и местности, где проводится анализ, воздух может оказаться достаточно загрязненным любыми элементами, в том числе и достаточно редкими, как, например, Li или Be. Для учета загрязнений рядом со спектром пробы и в тех же условиях нужно получить спектр чистых электродов. При этом следует иметь в виду, что режим горения дуги между чистыми электродами другой, чем между электродами с помещенной в них пробой. Это может сказаться на интенсивности линий загрязнений. С такой опасностью следует считаться, хотя при некотором навыке такое влияние редко приводит к ошибкам анализа.

Гораздо опаснее загрязнение проб или электродов с поверхности, произошедшее в результате непредусмотрительности работника, выполняющего анализ.

В литературе, например, описан случай, когда в пробе было обнаружено золото, источником которого послужила оправа очков экспериментатора, неосторожно трогавшего пальцами электроды после того, как он прикасался к своим очкам.

В таких мелочах следует быть очень внимательным и соблюдать полную чистоту. Меры предосторожности, которые следует применять для предотвращения загрязнения проб, электродов и атмосферы, в большой степени зависят от характера задачи. И хотя нельзя работать небрежно, не следует увлекаться и чрезмерной чистотой, создание которой всегда связано с большими техническими трудностями. Проводя, скажем, анализ на такой распространенный элемент, как кальций, содержащийся в атмосферной пыли в заметных количествах, иногда приходится специально обеспыливать помещение, поддерживая в нем несколько повышенное давление с помощью компрессора, нагнетающего тщательно отфильтрованный воздух, и дополнительно поглощая пыль путем непрерывного увлажнения стен и пола лаборатории. Однако необходимости в подобных мерах нет, если мы хотим определять такие редкие элементы, как Eu или In. В этих случаях можно пользоваться даже плохо очищенными реактивами, обычными электродами и химической посудой и простой дистиллированной или даже водопроводной водой, которая заведомо не содержит этих элементов в количествах, открываемых спектральным методом. Таким образом, чем более редкий элемент мы хотим обнаружить, тем легче задача в смысле требований к чистоте опыта. Разумеется, сделанное выше замечание о возможности местного загрязнения атмосферы и помещения редкими элементами, если вблизи имеется их месторождение или с ними проводятся работы, остается в силе, и в отношении таких элементов надлежит принять все меры предосторожности.

Определяемые элементы и получение спектрограмм. Спектральный метод в принципе позволяет определять все элементы периодической системы и даже отдельные их изотопы. Однако последние линии элементов расположены в широком спектральном интервале, простирающемся от близкой инфракрасной до вакуумной ультрафиолетовой области. Поэтому для их регистрации требуются различные приемники и спектральные приборы. Кроме того, большое различие в энергиях возбуждения последних линий приводит к тому, что спектры всех элементов не могут возбуждаться в одном и том же источнике света. С этой точки зрения принято делить элементы на две группы: трудновозбудимые и легковозбудимые. К первой, как правило, относятся металлы, ко второй — металлоиды и инертные газы. Наиболее широко применяются спектральные методы для определения элементов с небольшой энергией возбуждения, последние линии которых попадают в видимую и близкую ультрафиолетовую области. В табл. 4 приведена чувствительность качественного спектрального анализа для шестидесяти девяти химических элементов при обычных условиях возбуждения и регистрации (медная искра и дуга).

Для качественного анализа обычно пользуются фотографическим способом регистрации спектра. Преимущество фотопластинки при этом состоит в том, что одновременно регистрируется большая область спектра, которая потом может быть детально расшифрована. Фотографическая пластинка со снятым на ней спектром может сохраняться неограниченно долгое время, что дает возможность при необходимости произвести повторную проверку результатов анализа, либо новую обработку спектров с целью извлечения дополнительной информации, которая не представляла интереса или не могла быть получена при первой обработке спектрограммы. При других методах наблюдения спектров столь подробной и объективной документации результатов не сохраняется, так что в этом отношении фотопластинка имеет огромные преимущества.

Таблица 4 [12.13]

Чувствительность спектрального определения элементов методом медной искры и дуги постоянного тока

Элемент	Медная искра		Дуга постоянного тока		Элемент	Медная искра		Дуга постоянного тока	
	λ , Å	Чувствительность, 10 ⁻⁹ г	λ , Å	Чувствительность, 10 ⁻⁹ г		λ , Å	Чувствительность, 10 ⁻⁹ г	λ , Å	Чувствительность, 10 ⁻⁹ г
Ag			3280,7	10	N	5895,9	10	3302,0	2000
Ac	3392,8	20			Nb	3163,4	20		
Al	3944,0	10	3082,2	20	Nd	4012,3	20		
As	2860,5	500	2780,2	1000	Ni	2416,1	10	3050,8	400
Au	2675,9	20			Np	4164,5	200		
B	2497,7	10			P	2554,9	2000	2535,6	5000
Ba	3891,8	100			Pa	2744,0	500		
	6142,8	10				4217,2	200		
Be	3130,4	0,2			Pb	2833,1	50	2833,1	20
Bi	3067,7	20	3067,7	20		4057,8	5		
Ca	3933,7	10			Pd	3609,5	50		
Cd	2748,6	200	3261,1	400	Pt	3064,7	2		
Ce	4012,4	100			Pu	3709,1	200		
	4186,6	50			Ra	3814,4	10		
Co	2663,5	50	2986,0	200	Rb	7800,2	20		
Cr	2843,2	5			Re	4360,5	200		
Cs	8521,1	50	3274,0	20	Sb	2790,4	500	2598,1	400
Cu					Sc	4247,0	0,5		
Dy	4000,5	50			Si	2881,6	10	2881,6	200
Er	3906,3	50			Sm	4280,0	20		
Eu	3972,0	2			Sn			2840,0	20
F	6856,1	10			Sr	3464,6	50		
Fe	3820,4	100	3020,7	20	Ta	2685,5	100		
	4383,5	50			Te	2383,2	50		
Ga	2943,6	100			Th	4019,1	20		
Gd	3768,4	10			Ti	3761,3	10		
Hf	3877,5	200			Tl			2767,9	20
	4048,0	50			Tu	3795,8	5		
Hg	2536,5	500	2536,5	200	U	3932,0	500		
Ho	3891,0	20							
In	3256,1	100			V	3093,1	5		
Ir	2833,2	500			W	4008,7	50		
K	7699,0	10			Y	3710,3	1		
La	3949,1	5			Yb	3694,2	10		
Li	6707,8	0,2			Zn	3345,0	200	3302,6	2000
Lu	3397,1	200			Zr	3392,0	50		
Mg	2852,1	1	2852,1	10		4149,2	10		
Mn	2949,2	2	2801,1	20					
Mo	2816,1	5							

Спектры фотографируются на приборах со средней или большой дисперсией (ИСП-22, КСА-1, ДФС-13) в зависимости от сложности спектра пробы и поставленных задач. Спектрографы со средней дисперсией обладают тем преимуществом, что на них одновременно может быть зарегистрирована область спектра от 2000 до 7000 Å и, таким образом, представляется возможность сразу получить ответ по подавляющему большинству определяемых элементов. Приборы с большой дисперсией позволяют получать только отдельные участки спектра. С этим приходится мириться, когда чересчур сложный спектр не может быть однозначно расшифрован из-за недостатка разрешающей способности. Применяя приборы со

скрещенными диспергирующими элементами или с вогнутой решеткой (см. гл. II), можно совместить требования большой дисперсии и одновременного охвата широкой области спектра.

Разберем основные случаи получения аналитических спектрограмм для проб различного типа.

1. **Металлы.** Если исследуются образцы металлов и сплавов, достаточно устойчивых при нагревании в атмосфере, то их проще всего непосредственно сделать электродами дуги или искры. При этом дуга, как правило, приводит к большей чувствительности определений. Можно применять дугу постоянного или переменного тока. Для анализа очень маленьких по размеру образцов, либо тогда, когда исследуемый образец не должен быть поврежден (анализ готовых изделий), следует применять

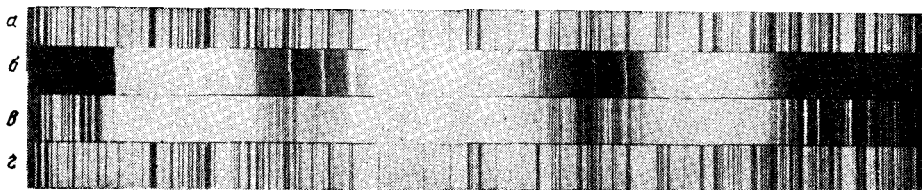


Рис. 123. Участок аналитической спектрограммы.

а, г — спектр железа, б — спектр угольных электродов, в — спектр пробы.

маломощную искру или высокочастотный разряд. Если анализируемый образец единственный, то в качестве второго электрода можно применять стержень из какого-либо металла, не входящего в число определяемых, или графита.

С помощью гартмановской диафрагмы сначала фотографируют спектр пробы и рядом (как принято говорить, в стык) с ним спектр чистых железных электродов, необходимый для расшифровки. Если применяется дополнительный электрод, то спектр его фотографируется по другую сторону спектра пробы.

2. Если мы имеем дело с легкоплавкими металлами, как, например, галлий, ртуть, олово, то образец помещается в небольшое углубление (кратер) одного из электродов. В этом случае почти всегда удобнее пользоваться дугой. Металлы, легко окисляющиеся на воздухе, как Na, Ca, U, лучше переводить предварительно в окись, которую потом подвергают анализу.

3. **Твердые вещества** (не металлы). Образцы горных пород, солей, окислов, силикатов и т. п. следует по возможности перед анализом превращать в мелкий порошок, который набивается в кратер одного из электродов. Для определения трудноиспаряемых элементов пробу лучше вводить в анод. Твердые вещества органического происхождения, а также содержащие органические примеси и воду, следует перед анализом озолить и прокалить для удаления влаги. Делать это нужно осторожно, чтобы не загрязнить пробу, а также не потерять легколетучих примесей, как, например, As или Hg. Лучше всего сначала фотографировать спектр пробы так, чтобы он был расположен между спектрами железа и чистых электродов (рис. 123).

4. **Жидкости.** Для анализа растворов несколько капель его испаряют на торце угольного или металлического электрода. Спектр этого электрода с полученным на нем слоем сухого остатка фотографи-

руется так же, как при анализе твердых образцов. Возможно и непосредственное получение спектра жидкостей, например, путем вдувания их в пламя горелки или плазмотрона или при подаче жидкости при помощи капиллярных сил на поверхность электрода искры (см. гл. V).

5. Г а з ы. Возбуждение газов носит особенно специфичный характер, и интенсивности линий очень сильно зависят от состава анализируемой смеси. Подробнее этот вопрос будет разобран в гл. X.

§ 24. Чувствительность анализов

Определения. Когда результаты качественного анализа отрицательны в том смысле, что интересующий нас элемент не обнаружен, то это означает лишь то, что концентрация искомого элемента в пробе ниже минимально обнаружимой данным методом концентрации. Иначе говоря, под отрицательным ответом всегда молчаливо подразумевается, что содержание определяемого элемента лежит ниже порога чувствительности метода. В недавнем прошлом, когда спектральный анализ был наиболее чувствительным методом химического анализа, квалификация реактива «спектрально чистый» служила известной гарантией того, что никаких других элементов, кроме основных компонентов, в нем не может быть обнаружено. Сейчас, когда разработаны более чувствительные методы анализа, а также создан ряд специальных приемов спектрального анализа, позволяющих иногда на несколько порядков повысить чувствительность, отрицательный ответ, данный только на том основании, что не обнаружено последней линии определяемого элемента, носит весьма условный характер и, как правило, должен дополняться указанием чувствительности аналитического метода. Если последняя определена, например, для Ag— $5 \cdot 10^{-5} \%$, то при отсутствии в пробе последней линии серебра $\lambda = 3282 \text{ \AA}$ следует писать, что концентрация серебра $< 5 \cdot 10^{-5} \%$. Такая форма ответов при качественных анализах устраняет целый ряд недоразумений, иногда возникающих при ответах «есть» или «нет».

Таким образом, результаты качественного анализа имеют смысл лишь в том случае, когда известна, хотя бы приближенно, чувствительность определений.

Под чувствительностью понимается минимальное содержание элемента, которое может быть обнаружено. Различают абсолютную и относительную чувствительности. В первом случае имеется в виду минимальное количество определяемого элемента, которое обычно выражается в граммах, во втором — его минимальная концентрация в пробе. Разумеется, и относительная и абсолютная чувствительности сильно зависят от того, в пробе какого состава проводится определение. Как правило, чем сложнее спектр образца, тем меньше чувствительность определения в нем отдельных элементов. Поэтому указания о чувствительности, которые приведены в табл. 4, носят весьма ориентировочный характер. Можно отметить, что имеет место некоторое закономерное изменение чувствительности определений, зависящее от положения элемента в периодической системе. Высшую чувствительность мы получаем при определении элементов I и II группы периодической системы. Особенно низка чувствительность определения галоидов. Это связано с тем, что характер спектров закономерно изменяется при переходе от одной группы элементов к другой.

Можно также отметить падение чувствительности по мере увеличения атомного веса. Это объясняется тем, что чувствительность определяется

весовым содержанием, в то время как интенсивность спектральных линий пропорциональна числу возбужденных атомов. Поэтому, переводя весовую концентрацию в атомную, мы не обнаружим указанной зависимости. Более существенна зависимость чувствительности от характера спектра. Можно, как правило, утверждать, что чем больше линий в спектре данного элемента, тем меньше чувствительность его определений. Это связано с тем, что по мере увеличения числа линий уменьшается доля энергии излучения, приходящаяся на каждую линию. Попытки получить количественную связь между какими-либо атомными константами элемента и чувствительностью к успеху не привели.

Мы определили чувствительность как минимальное обнаружимое содержание. Это определение недостаточно строго до тех пор, пока мы не уточним, что подразумевается под словом «обнаружить». Когда определяемого элемента много и ряд интенсивных линий этого элемента отчетливо присутствует в спектре, то вопрос обнаружения не вызывает сомнений. Другое дело, когда мы можем обнаружить в спектре лишь очень слабые последние линии. Кажется, что и этого достаточно для положительного результата анализа. Но при некотором содержании последние линии будут так слабо отделяться от фона спектрограммы, что их можно будет уловить не на всех спектрограммах одного и того же образца, если даже спектры возбуждались и регистрировались совершенно одинаковым образом. В этом случае по части спектрограмм мы дадим положительный, а по части — отрицательный результат анализа. По-видимому, это пороговое содержание, при котором определения уже делаются ненадежными, следует считать чувствительностью метода.

Для количественных оценок необходимо договориться о том, какой процент анализов должен давать положительный ответ, чтобы он считался достоверным. Результат может считаться достаточно надежным, если, например, на 99,7% спектрограмм аналитическая линия обнаруживается; можно часто удовлетвориться меньшей степенью надежности, например 95%.

Более строго характеризуют чувствительность не одним числом, а полосой значений содержания (например, 0,004%—0,008%) с указанием двух вероятностей, относящихся к выходу вверх и вниз относительно этой полосы (т. е. вероятностей получить положительный результат анализа, когда содержание $< 0,004\%$, и отрицательный, когда оно $> 0,008\%$).

Приняв любой критерий чувствительности, можно, пользуясь им, сравнивать различные методы анализа и аппаратуру по достижимой с их помощью чувствительности. Результаты такого сравнения, по-видимому, мало зависят от выбранного критерия чувствительности. Важно лишь, чтобы он был одним и тем же для всех сравниваемых методов.

Относительная чувствительность. Спектральная линия всегда наблюдается на фоне сплошного спектра. Легко понять, что если погрешность в измерении интенсивности есть σI , а разность между суммарной интенсивностью сплошного спектра и линии $I_{л+ф}$ и интенсивностью сплошного спектра в том месте, где расположена линия ($I_{ф}$), удовлетворяет условию

$$I_{л+ф} - I_{ф} \ll \sigma I, \quad (97)$$

то линия не может быть обнаружена. Если же $I_{л+ф} - I_{ф} > \sigma I$, то линия обнаруживается без труда. Неопределенность начинается тогда, когда

$$I_{л+ф} - I_{ф} \approx \sigma I. \quad (98)$$

Из теории ошибок следует, что в том случае, если $I_{л+ф} - I_{л} = 2\sigma I$, надежность определения линии будет составлять 95%; когда $I_{л+ф} - I_{л} = 3\sigma I$, она возрастет до 99,7%.

Допустим, что проба практически не выгорает и относительная интенсивность линии и фона, а также их абсолютные интенсивности остаются постоянными во времени (случай анализа сплавов или растворов, когда количество образца не ограничивает время горения источника). Тогда разность $I_{л+ф} - I_{л}$ зависит только от концентрации определяемого элемента. Минимальная определяемая данным методом концентрация называется относительной чувствительностью. Величина последней определяется, таким образом, величиной σI , которая может быть связана с методом измерений и свойствами источника света.

Чем бы ни обуславливалась погрешность в определении интенсивности, если имеют место случайные ошибки измерений, то их роль может быть уменьшена путем многократных измерений. Из теории ошибок следует, что погрешность среднего значения измеряемой величины, полученной из n измерений, будет в \sqrt{n} раз меньше погрешности каждого отдельного измерения, т. е.

$$\sigma \bar{I} = \frac{\sigma I}{\sqrt{n}}. \quad (99)$$

(Предполагается, что условия измерений за время проведения всей серии измерений остаются неизменными и все измерения одинаково точны.)

Таким образом, проведя вместо одного n измерений, мы можем в \sqrt{n} раз увеличить относительную чувствительность анализа. Как это практически сделать, зависит от применяемого метода измерений: при фотографическом методе можно получить ряд спектрограмм или проводить измерения почернений на разных участках изображения щели, при фотоэлектрическом методе можно проводить усреднение по ряду отсчетов либо удлинять время экспозиции, увеличивая постоянную времени регистрирующего устройства. Выбор того или иного способа усреднения результатов измерений зависит от условий опыта и от того, какие факторы главным образом ответственны за ошибку измерений: если главную роль играет зерно фотопластинки, то усреднять нужно по ее площади, наоборот, если ошибка в основном определяется неоднородностью проб, то нужно производить усреднение по ряду анализов, используя для них разные участки пробы.

В ряде руководств по спектральному анализу указывается, что относительная чувствительность спектрального анализа не зависит от светосилы спектрального прибора и чувствительности приемника, эти величины определяют только время, которое необходимо затратить на проведение анализа. Легко понять, что такое утверждение не всегда соответствует действительности. В самом деле, увеличение светосилы прибора при сохранении остальных его параметров позволяет сократить время измерений. Следовательно, в течение времени, отведенного на весь анализ, на светосильном приборе можно сделать большее число измерений и соответственно получить меньшую ошибку результата, а следовательно, и большую чувствительность анализа.

Кроме светосилы прибора для увеличения относительной чувствительности определений существенна также практическая разрешающая способность спектрального прибора. Действительно, можно показать, что максимальное значение отношения измеряемой интенсивности линии

к интенсивности фона вблизи этой линии задается соотношением

$$\left(\frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{ф}} \right)_{\max} = \frac{B_{л} R_{л}}{b_{ф} \lambda}, \quad (100)$$

где $B_{л}$ и $b_{ф}$ — яркости линии и фона в источнике, а $R_{л}$ — практическая разрешающая способность.

В принципе величина этого отношения не должна сказываться на чувствительности анализа, так как последняя, как уже было сказано выше,

определяется не $\frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{ф}}$, а $\frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{\sigma I}$.

Однако возможны случаи, когда оба указанных отношения пропорциональны (для этого нужно, чтобы $\frac{\sigma I}{I_{ф}} = \text{const}$, т. е. относительная ошибка измерения фона была постоянна). В этих случаях чувствительность анализа определяется отношением $\frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{ф}}$ и, согласно формуле (100), она пропорциональна практической разрешающей способности прибора. Однако, если определяющими ошибками являются статистические флуктуации измерительного устройства, то чувствительность зависит от величины $\frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{\sqrt{I_{ф}}}$.

Это приводит к другим зависимостям чувствительности от параметров спектрального прибора, в частности от его разрешающей способности, которая в этом случае вообще выпадает из окончательных формул. Какой из двух случаев реализуется в той или иной задаче, может быть выяснено экспериментальным путем. Во всяком случае, увеличение светосилы может всегда привести к увеличению чувствительности определений, а увеличение разрешающей способности в большинстве случаев оказывается существенным, однако при малой величине фона разрешающая способность не играет решающей роли. Разумеется, она должна быть достаточной для того, чтобы на аналитическую линию не накладывались соседние линии в спектре. Хотя в разных работах и пользуются различными критериями при оценке чувствительности, а также разными способами возбуждения и регистрации спектров, все же можно указать некоторые границы относительных чувствительностей, достигаемых в современных аналитических работах. В большинстве случаев легко обнаружить примеси, содержащиеся в концентрациях, больших 10^{-3} %. В неблагоприятных условиях относительная чувствительность падает до 0,1—0,01 % и в лучших случаях она составляет 10^{-4} — 10^{-5} %. В дальнейшем будут приведены данные по чувствительности при анализе различных объектов, из которых можно получить более полное представление о величинах относительной чувствительности.

Абсолютная чувствительность. Если количество пробы ограничено долями миллиграмма, то она заметно расходуется (выгорает) за время экспозиции, и если начальная интенсивность аналитической линии достаточно велика, то к концу экспозиции она может оказаться исчезающе малой. Чем меньше количество пробы, тем большая светосила и светочувствительность приемного устройства необходимы, чтобы зарегистрировать интересующую нас линию. Минимальное обнаружимое количество элемента, выраженное в весовых единицах (обычно *мкг* или в *тμ*), которое может быть зарегистрировано данным методом, называют абсолютной чувствительностью этого метода. Очевидно, что эта величина зависит

в первую очередь не только от способа регистрации, но и от способа возбуждения спектра — скорости расходования пробы и эффективности ее возбуждения, а также от интенсивности сплошного спектра в источнике.

В последующих главах приведены таблицы абсолютных и относительных чувствительностей, достигнутых при различных методах анализа. Разумеется, эти данные также носят очень ориентировочный характер и могут в тех или иных конкретных условиях отличаться на порядок и более.

Опыт показывает, что основные применяемые сейчас источники света дают примерно одинаковую чувствительность и, чтобы повысить чувствительность на один порядок, нужно существенно изменить технику возбуждения и регистрации спектров. Это видно, например, из приведенных в табл. 4 данных по абсолютной чувствительности определения при возбуждении в искре и дуге.

Разумеется, при анализе по линиям, имеющим высокую энергию возбуждения (определение металлоидов), а также по ионным линиям можно достичь большей чувствительности, пользуясь искровым возбуждением, и, наоборот, для возбуждения линий, исходящих с низко расположенных уровней, обычно с большим успехом можно применять дугу.

Вопрос о том, какой метод регистрации — фотографический или фотоэлектрический — приводит к большей чувствительности определений, пока остается открытым, так как подавляющее число исследований было выполнено фотографическим методом. В принципе следует считать, что фотоэлектрический метод может дать большую чувствительность, так как квантовый выход фотокатода, как уже отмечалось, больше квантового выхода фотоэмульсии.

Время регистрации. Независимо от того, каким методом регистрируется спектр, очевидно, что существует оптимальное время, в течение которого следует проводить регистрацию для достижения максимальной чувствительности.

Действительно, в начальный момент времени аналитическая линия наиболее интенсивна по отношению к фону. После некоторого времени горения источника интенсивность линии практически обратится в нуль, в то время как интенсивность фона останется неизменной.

Регистрируя спектр в течение очень малого времени, мы потеряем в точности измерения линии из-за малой величины используемой световой энергии; с другой стороны, очень большое время регистрации также приводит к уменьшению точности измерения аналитических линий, что связано с увеличением доли световой энергии, обусловленной фоном, в общей энергии, попадающей на приемник.

Задав определенный закон выгорания пробы, нетрудно подсчитать оптимальное время регистрации $\tau_{\text{опт}}$. Оно было подсчитано в предположении, что основную роль играет флуктуационная ошибка и что даже для начального момента времени интенсивность линии мала по сравнению с интенсивностью фона.

Расчет был выполнен для случая экспоненциальной и линейной зависимостей интенсивности аналитической линии от времени ($I = I_0 \exp(-at)$ и $I = I_0(1 - \beta t)$).

В обоих случаях оптимальные времена экспозиции близки и соответствуют уменьшению интенсивности аналитической линии в 3—4 раза по сравнению с начальной.

Для определения $\tau_{\text{опт}}$ необходимо в предварительных опытах с эталонными образцами определить время, за которое интенсивность

аналитической линии уменьшится в указанное число раз, и в течение этого времени проводить экспозицию при анализах.

Более строгое рассмотрение вопроса о чувствительности определений дано в приложении IV.

§ 25. Количественный анализ

Принципы количественного определения. Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивности аналитических линий, как правило, монотонно возрастают с увеличением содержания определяемого элемента в пробе. Теоретически рассчитать связь между интенсивностью линии I и концентрацией элемента C практически невозможно, так как эта связь зависит от большого числа факторов, не поддающихся точной оценке. Это в первую очередь относится к процессам возбуждения

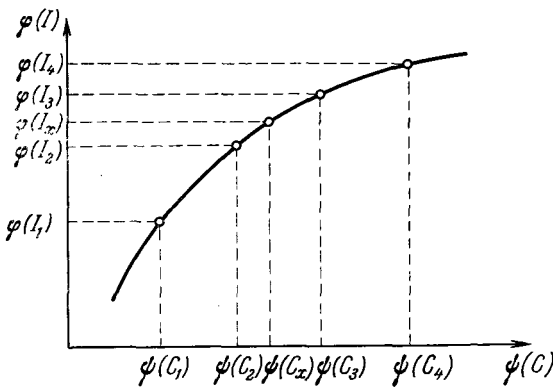


Рис. 124. Градуировочный график.

атомов в источнике и процессам поступления пробы в разряд. Однако для анализа нет необходимости измерять абсолютную интенсивность спектральных линий. Достаточно проводить относительные измерения интенсивностей одной и той же спектральной линии при изменении концентрации определяемого элемента. При этом, если обеспечена неизменность условий возбуждения и регистрации спектров, энергия излучения, попадающая на приемник, пропорциональна

интенсивности. Измерение этой энергии (либо зависящей от нее величины, например почернения фотопластинки или напряжения на накопительном конденсаторе) дает нужную нам эмпирическую связь между измеряемой величиной и концентрацией элемента в пробе.

С точностью до постоянного множителя зависимость интенсивности от концентрации в простейших случаях может быть рассчитана (см., например, гл. XI). Однако в большинстве случаев эту зависимость приходится устанавливать опытным путем. Для этого применяют так называемые «эталон» или «стандартные образцы». Такими стандартными образцами служат пробы, близкие по составу к анализируемой и имеющие заранее известное содержание определяемого элемента. Измеряя интенсивности линий в спектрах эталонов в тех же условиях, в которых исследуются анализируемые пробы, можно получить для ряда значений C соответствующие им значения интенсивности (в произвольных единицах) аналитической линии I или какой-либо функции интенсивности $\varphi(I)$. Откладывая по одной оси величины C либо значения удобной для нас функции $\psi(C)$, а по другой оси найденные значения I (или $\varphi(I)$), по полученным точкам строят интерполирующую кривую, которая называется градуировочным графиком или калибровочной кривой (рис. 124). По измеренным интенсивностям аналитических линий в пробах, пользуясь построенной кривой, графически определяют концентрации примесей. Из этого следует, что спектральный анализ, по сути дела,

является относительным методом анализа: получение результатов возможно только путем сравнения интенсивности спектральных линий пробы с интенсивностью тех же линий эталонов. Результаты анализа могут быть надежны лишь в той степени, в какой надежны применяемые эталоны.

Аналитические линии. Выбор линий для анализа зависит от области концентраций, в которой происходит измерение, характера спектра и других условий эксперимента. Как правило, используются дуговые линии и линии однократно ионизованных атомов. Как мы знаем, интенсивность спектральной линии связана с концентрацией элемента в пробе эмпирическим уравнением

$$I = aC^b. \quad (101)$$

Величина b практически неизменна в достаточно широкой области изменения концентраций и поэтому в каждой аналитической задаче может считаться постоянной. Логарифмируя и дифференцируя (101), получаем

$$\frac{dI}{I} = b \frac{dC}{C}. \quad (102)$$

Из (102) следует, что, чем больше b , тем больше относительные изменения I при заданном относительном изменении C . Для каждой области концентраций различные линии находятся в разных участках кривой роста, а следовательно, коэффициент b для них будет различен. В соответствии с этим говорят о линиях с большой и малой концентрационной чувствительностью, мерой которой служит величина b .

Максимальная концентрационная чувствительность достигается, когда b близко к единице *).

При определении больших концентраций следует выбрать аналитические линии, соответствующие переходам между высоко расположенными уровнями, чтобы концентрационная чувствительность не была уменьшена самопоглощением.

При анализах в области малых концентраций в качестве аналитических линий могут быть выбраны последние линии элемента, если даже они являются резонансными, так как при малых концентрациях самопоглощение невелико. Во всех случаях аналитические линии должны быть по возможности свободны от наложения линий других элементов, хотя, вообще говоря, такие наложения, если они неизбежны, могут быть учтены при измерениях. Однако при этом всегда снижается точность анализов и удлиняются измерения и расчеты.

Как мы уже говорили, при аналитических измерениях определяются не абсолютные интенсивности спектральных линий, а величины, им пропорциональные. Для правильного построения по этим измерениям градуировочного графика и проведения анализов необходимо точное воспроизведение условий возбуждения и регистрации спектров эталонов и проб. Чем выше требования к точности анализов, тем труднее достичь необходимого постоянства условий получения всех спектров. Однако требования к постоянству условий возбуждения и регистрации могут быть значительно ослаблены, если мы вместо того, чтобы измерять световую энергию, соответствующую только аналитической линии, будем измерять отношение этой энергии к энергии другой спектральной линии. Эту вторую линию,

*) В отдельных случаях b бывает больше 1; это связано, вероятно, с тем, что режим разряда меняется при изменении концентрации определяемого элемента. Особенно легко это можно наблюдать при анализе газовых смесей в разрядных трубках низкого давления.

называемую линией сравнения, необходимо выбирать так, чтобы отношение интенсивностей указанных двух линий зависело только от концентрации определяемого элемента и по возможности не зависело от условий возбуждения и регистрации спектра. Чаще всего в качестве линии сравнения выбирают линию основного компонента пробы, либо линию специально вводимого в пробы элемента, называемого внутренним стандартом. При должным образом выбранных линиях сравнения отношение I_a/I_c (I_a — интенсивность аналитической линии, I_c — линии сравнения) не меняется при колебаниях интенсивности источника, а следовательно, отношение энергий E_a/E_c , проходящих через спектральный прибор и достигающих приемника, практически не зависит от изменения времени экспозиции, освещения щели спектрального прибора и других условий регистрации. Это обстоятельство дает возможность, строя градуировочный график в координатах $(E_a/E_c, C)$, повысить точность определений.

Следует отметить, что в спектрально-аналитической практике укоренилась очень неточная терминология. Если измеряется только величина, пропорциональная интенсивности аналитической линии, то говорят, что анализ ведется по абсолютным интенсивностям, а если измеряется величина, пропорциональная отношению интенсивностей аналитической линии и линии сравнения, то говорят об анализе по относительным интенсивностям, несмотря на то что в обоих случаях речь идет не об измерении абсолютных интенсивностей спектральных линий, испускаемых источником, а о пропорциональных им величинах.

Измеряемой величиной, принимаемой за основу при построении градуировочных графиков, чаще всего является при фотографических методах регистрации почернение фотопластинки, определяемое освещенностью в фокальной плоскости прибора. При фотоэлектрической регистрации измеряется электрический заряд или фототок, пропорциональный световому потоку, проходящему через прибор. От этих величин иногда переходят к величинам, пропорциональным интенсивностям спектральных линий, но никогда в практике спектрального анализа не вычисляют абсолютных значений этих величин. Для того чтобы в дальнейшем избежать недоразумений и не делать длинных оговорок, условимся, что в тех случаях, когда речь будет идти о величинах, пропорциональных интенсивности данной спектральной линии, мы будем говорить просто об интенсивности (имея всегда в виду, что она определяется в произвольных единицах, т. е. с точностью до неизвестного нам коэффициента пропорциональности α). Тогда же, когда мы будем говорить об относительной интенсивности, то под этим будет подразумеваться отношение интенсивностей аналитической линии и линии сравнения.

Гомологичные линии. Выбор аналитической линии и линии сравнения должен удовлетворять некоторым условиям, чтобы отношение интенсивностей этих линий было нечувствительно к изменению условий разряда и определялось отношением соответствующих концентраций. Допустим, что мы имеем дело с термически равновесным источником, интенсивность линий которого задается температурой T . Тогда для аналитической линии мы можем написать (см. формулу (5))

$$I_a = N_{0n} A_{i0} \frac{g_i}{g_0} h\nu_a \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (103)$$

Аналогично для линии сравнения

$$I_c = N_{00} A_{k0} \frac{g'_k}{g'_0} h\nu_c \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (104)$$

и для отношения интенсивностей этих линий

$$\frac{I_a}{I_c} = \frac{N_{0n} A_{i0} g_i g'_0 v_a}{N_{00} A_{k0} g_0 g'_k v_c} \exp \left(-\frac{E_i - E_k}{kT} \right). \quad (105)$$

Концентрации N_{0n} и N_{00} мы можем пока предполагать постоянными (стационарный источник). Тогда, выделив часть, не зависящую от темпера-

туры $\frac{A_{i0} N_{0n} g_i g'_0 v_a}{A_{k0} N_{00} g_0 g'_k v_c} = A$, можно написать

$$\frac{I_a}{I_c} = A \exp \left(\frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (106)$$

где ΔE — разность энергии возбуждения взятых линий. Беря логарифмическую производную, получаем

$$\frac{d(I_a/I_c)}{I_a/I_c} = \frac{\Delta E}{kT} \frac{dT}{T}. \quad (107)$$

Отсюда видно, что, чем меньше ΔE , тем меньше изменяется интересующее нас отношение интенсивностей с изменением T , т. е. тем меньше сказывается непостоянство источника света на измеряемой величине. Если задаться допустимыми изменениями относительной интенсивности в 10% и возможными колебаниями температуры источника $\approx 1000^\circ$ (при $T = 10\,000^\circ$), то для ΔE получается величина ≈ 1 эв.

В соответствии с этой оценкой опыт показывает, что разность энергий возбуждения в пределах 1 эв допустима, чтобы рассматриваемая пара линий могла считаться удовлетворяющей поставленному требованию. Однако независимость относительной интенсивности от температуры разряда не единственное условие, которому должны удовлетворять линии. Измерения относительной интенсивности выбранной пары линий должны производиться методами гомохромной фотометрии, т. е. их длины волн должны быть достаточно близки, чтобы при измерениях не сказывалось изменение зависимости свойств спектрального прибора и приемника излучения от длины волны при изменении условий анализа (см. также стр. 127).

Наконец, измерение относительной интенсивности будет точнее в том случае, если сравниваемые интенсивности не слишком сильно отличаются друг от друга. Можно несколько условно принять, что их отношение не должно превосходить десяти. Тогда условия, накладываемые на нашу пару линий, запишутся в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &\leq 1 \text{ эв,} \\ \lambda_1 - \lambda_2 &\leq 100 \text{ \AA,} \\ \frac{1}{10} &\leq \frac{I_1}{I_2} \leq 10. \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

Две линии, удовлетворяющие этим требованиям, называются гомологичной парой. Разумеется, обе линии должны принадлежать либо атомам, либо ионам одной степени ионизации. Численные границы, указанные в приведенных неравенствах, очень условны. Современные стабилизированные источники света часто допускают использование линии сравнения при значительно большем ΔE . Иногда для сравнения берут не линию, а участок сплошного спектра вблизи аналитической линии, который в некоторых условиях оказывается достаточно гомологичен с линией. В некоторых методах с этой же целью используется даже не разложенный в спектр свет источника.

Указанные границы для $\lambda_1 - \lambda_2$ также нуждаются в уточнении в каждом конкретном случае.

Строгое выполнение всех условий гомологичности особенно существенно при анализе по методу гомологичных дублетов (см. § 26), который сейчас почти не применяется.

Существенно иметь возможность контролировать по спектру разряда условия работы источника. Для такого контроля может применяться фиксирующая пара, образованная двумя близко расположенными линиями равной интенсивности, из которых одна принадлежит атому, а другая иону одного и того же элемента. Относительная интенсивность атомной и ионной линий особенно чувствительна к изменению условий возбуждения. Поэтому сохранение равенства интенсивностей линий фиксирующей пары является хорошим критерием соблюдения постоянства условий разряда. Современные источники света, имеющие достаточно хорошую воспроизводимость, а также применение современной измерительной техники обработки спектров сделали применение фиксирующей пары мало нужным, подбор таких линий относительно редко встречается в работах последних лет. Условия разряда теперь чаще задаются указанием электрических и геометрических параметров источника.

§ 26. Полуколичественные методы

Разграничение между количественным и полуколичественным анализами, разумеется, чисто условно. Тем не менее его разумно придерживаться, так как существует целый ряд методов, в которых, благодаря существенному снижению требований к точности результатов, удается добиться крайней простоты приемов анализа, что дает возможность чрезвычайно быстро и дешево получать оценочные значения содержания иногда в пределах порядка, иногда половины порядка (например, от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ или от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$).

Так как в методическом отношении такие анализы отличаются от точного количественного анализа, то это дает основание выделить их в отдельную группу.

Рассмотрим ряд таких методов.

Метод появления чувствительных линий. Сначала фотографируется спектр ряда эталонов с последовательно возрастающими в них концентрациями определяемых элементов. Концентрации составляют обычно геометрическую прогрессию с показателем 3 или 10.

Устанавливается, при каких содержаниях элементов появляются те или иные их аналитические линии. Составляется соответствующая таблица (табл. 31, гл. IX). Эта таблица служит для всех последующих анализов. Для производства анализов спектры проб фотографируются в тех же условиях, что и спектры эталонов. Расшифровка спектрограмм сводится к тому, что с помощью лупы или спектропроектора отмечают, какие последние линии интересующих нас элементов содержатся в спектре. С помощью таблицы определяются границы концентраций этих элементов. Особенно широкое применение этот метод нашел в практике поисков полезных ископаемых. На одну фотопластинку может быть при применении этого метода сфотографировано до сотни спектров и по ней произведено несколько сот определений при общей затрате времени меньше одного рабочего дня. Метод появления применяется и при визуальном наблюдении спектров с помощью специальных спектроскопов (стило-скопов), нашедших широкое применение в машиностроении и метал-

лургии, где этот метод используется главным образом при сортировке металлов.

Нестандартность в условиях возбуждения и регистрации спектров может привести к очень грубым ошибкам при применении метода появления. В этом методе не предусмотрено никакого контроля, позволяющего обнаружить эти ошибки. Среди анализируемых проб аналитику периодически выдается несколько эталонов, состав которых ему неизвестен. Правильные результаты анализа этих эталонов являются некоторой гарантией отсутствия грубых ошибок при анализе проб.

Несколько бóльшую точность и надежность по сравнению с методом появления чувствительных линий дает метод спектров сравнения.

Метод спектров сравнения. На одной и той же пластинке фотографируются спектры проб и спектры набора эталонов. При расшифровке спектрограмм наблюдатель оценивает почернения аналитических линий в пробах, сравнивая их с почернениями этих же линий в спектрах эталонов. При этом, если концентрация определяемого элемента в каждом последующем эталоне возрастает не менее чем в три раза, обычно легко установить два соседних эталона таких, что содержание определяемого элемента в первом из них будет больше, а во втором меньше содержания его в пробе. Метод позволяет таким образом определять концентрации с точностью до множителя, меньшего чем 3.

Метод однородных дублетов. Для анализа заранее подбирается ряд гомологических линий, образующих систему таких пар, что интенсивности двух составляющих каждой пары равны при некоторой известной концентрации. Эти данные сводятся в таблицу, пример которой дается (табл. 5). Равенство интенсивностей двух линий, составляющих

Т а б л и ц а 5

Однородные дублеты для определения свинца в олове

Свинец		Олово		$I_{Pb} = I_{Sn}$ при C_{Pb} (%)	Свинец		Олово		$I_{Pb} = I_{Sn}$ при C_{Pb} (%)
$\lambda_{ан}$	$E_{возб.}$ <i>эв</i>	$\lambda_{ср}$	$E_{возб.}$ <i>эв</i>		$\lambda_{ан}$	$E_{возб.}$ <i>эв</i>	$\lambda_{ср}$	$E_{возб.}$ <i>эв</i>	
2802,0	5,74	2761,8	4,91	0,4	4057,8	4,38	3801,0	4,33	2,0
2873,3	5,63	2761,8	4,91	0,6	2802,0	5,74	2850,6	5,41	3,0
2823,2	5,70	2761,8	4,91	1,3	2663,2	5,97	2661,3	4,86	10,0

пару, вследствие их гомологичности мало зависит от условий возбуждения и свойств фотоматериалов. Благодаря свойству глаза сравнительно хорошо замечать нарушение равенства почернений, рассматривая аналитическую спектрограмму с помощью лупы или спектропроектора, можно довольно хорошо определить содержание в том случае, когда оно равно или очень близко к тому, для которого подобраны гомологические пары. При промежуточных содержаниях оценки делаются гораздо менее надежными.

Разумеется, такого типа таблицы строят для определенного спектрального прибора и заданного режима горения дуги или искры. При изменении этих условий таблица должна быть пересмотрена.

Распространение приборов, позволяющих количественно измерять отношение интенсивностей, привело к тому, что метод однородных дублетов развился в современные количественные методы спектрального анализа.

§ 27. Эталоны

Точность результатов спектрального анализа определяется в основном качеством эталонов. Действительно, если случайная ошибка одного измерения есть σ , то, проделав N измерений, мы получим результат с погрешностью, равной $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$. Иначе говоря, при любом значении σ мы можем,

взяв достаточно большое N , получить как угодно малую случайную ошибку результата. Разумеется, это может быть связано с очень большой затратой времени, так как, чтобы улучшить точность результата в 10 раз, нужно проделать 100 измерений, но в принципе это можно сделать. Однако получаемая при этом точность будет фиктивной, если значения концентраций в эталонах будут известны с меньшей точностью, а также если при одной и той же концентрации примеси в пробе и эталоне интенсивности аналитических линий в спектрах этих двух объектов будут разными. В действительности последнее почти всегда имеет место, и потому правильное эталонирование наиболее существенно для получения надежных количественных результатов. Чем ближе физико-химические свойства и химический состав эталонов к химическому составу и свойствам проб, тем точнее совпадает интенсивность аналитических линий в спектрах проб с интенсивностью аналитических линий в спектрах эталонов с той же концентрацией определяемого элемента. Строго говоря, с помощью спектра эталонов можно только тогда непосредственно измерить концентрацию, когда эталоны отличаются от пробы только содержанием определяемого элемента, а во всем другом тождественны с ней. Очевидно, что требование тождественности пробы и эталона практически невыполнимо, и, по-видимому, нужно сформулировать менее жесткие требования к эталонам. Суть этих требований сводится к тому, что различие в свойствах и составе пробы и эталона должно быть таким, чтобы оно вызывало изменение интенсивности аналитической линии в эталоне по сравнению с пробой, малое по отношению к ошибке измерений. (В некоторых случаях требования могут быть еще менее жесткими.)

Влияние третьего компонента. Рассмотрим причины, которые, помимо изменения концентрации, влияют на интенсивность спектральной линии примеси. Главная из них — так называемое влияние третьего компонента. Под этим понимается тот хорошо известный факт, что добавление к сплаву или смеси двух элементов A и B третьего элемента D сказывается на интенсивностях линий элементов A и B . Иначе говоря, если A — основная составляющая смеси, B — определяемая примесь, то I_B будет зависеть не только от концентрации C_B , но и от концентрации C_D элемента D . Следовательно, если эталоны представляют собой бинарную смесь A, B , а пробы содержат, помимо того, элемент D , то равенство интенсивностей аналитических линий I_B в пробах и эталоне не означает равенства концентраций C_B для эталона и пробы.

Влияние третьего компонента может быть очень значительным. В некоторых случаях, например при анализе газов, примесь в 1% может решающим образом изменить спектр. Это влияние может осуществляться следующими путями.

1. Если C_D велико, то элемент D вызывает фактически разбавление пробы и изменение относительного содержания в ней элемента A и элемента B . Это обстоятельство легко учитывается, если концентрация C_D

известна. Когда говорят о влиянии третьего компонента, то речь идет, как правило, не о таком разбавлении.

2. Присутствие элемента D может вызвать изменение условий поступления элемента B в плазму разряда, а также выноса его из плазмы. Это особенно легко представить себе, если, например, допустить, что B вступает в химическое взаимодействие с D , образуя соединение, упругость паров которого отлична от упругости паров элемента B .

Как мы увидим дальше, такого рода добавки иногда даже специально делают для изменения условий испарения различных компонентов пробы.

3. Элемент D , попадая в плазму разряда, меняет условия возбуждения спектра, например, снижая температуру плазмы. Это особенно наглядно демонстрируется, если D обладает небольшим потенциалом ионизации (щелочной металл).

Было проведено большое число исследований, направленных на выяснение механизма влияния третьего компонента в конкретных случаях анализов и, главным образом, на подавление этого влияния. К сожалению, этот вопрос в общем виде остается неразрешенным и предсказать степень изменения интенсивности, обусловленную той или иной примесью к пробе, вообще говоря, не удается. Можно сделать лишь некоторые общие выводы, которые в каждом конкретном случае подлежат проверке. В качестве одного из таких выводов можно сказать, что все элементы, входящие в качестве малых примесей в основу, мало влияют друг на друга. Так, в сплавах черных и цветных металлов присадки, входящие в количестве долей процента, по-видимому, ощутимо не меняют интенсивностей спектральных линий. Из этого следует, что если добавить к пробе большое количество какого-нибудь разбавителя, так, чтобы все составляющие пробы играли роль малых примесей в этом разбавителе, то влияние третьих компонентов может быть если не уничтожено, то сильно уменьшено. Такое разбавление очень широко применяется во многих аналитических методах (подробнее см. гл. IX). Разумеется, разбавление обычно снижает чувствительность анализа и потому оказывается неприменимым при определении очень малых примесей.

Даже в случае тождественного химического состава такие факторы, как термическая обработка в случае металлов (см. рис. 125) или степень измельчения в случае порошкообразных проб, могут сказаться на интенсивностях спектральных линий.

Приготовление эталонов. Для анализа распространенных сплавов промышленностью выпускаются серии эталонов, подобранных так, что по ним можно с достаточной точностью анализировать определенные марки сплавов.

Аналогичные эталоны делают и для анализов руд, но большее разнообразие в составе руд делает получение стандартных серий эталонов затруднительным.

В практике лабораторной работы приготовление эталонов легче всего осуществляется в виде растворов солей. В этом случае анализируемый образец, вообще говоря, также следует перевести в раствор. Эталоны в растворах легче всего подгонять по составу к анализируемой пробе. При составлении эталонов можно пользоваться обычными весовыми и объемными методами. Необходимо только выбирать реактивы нужной степени чистоты и проводить работу так, чтобы избежать загрязнений от посуды, воды и т. п. При хранении эталонов в виде растворов следует заботиться о постоянстве их состава. Его изменение может произойти

не только вследствие испарения раствора, но и как результат растворения посуды, в которой он хранится, и адсорбции стенками примесей. Последняя может играть существенную роль при малых концентрациях растворенных веществ (10^{-3} — 10^{-5} %).

Эталоны легкоплавких металлов легко могут быть получены сплавлением в вакууме исходных веществ. Для металлов, температура плавления которых не превосходит 400° , эта операция может проводиться в стеклянной трубке, для более тугоплавких — в кварцевой. Эвакуация трубки предохраняет сплав от окисления, которое может изменить состав эталона.

Особо следует остановиться на составлении эталонов для анализа газовых смесей. Обычно с этой целью пользуются чистыми газами, количества которых дозируются по объему и давлению в предположении, что они строго подчиняются закону Бойля — Мариотта. Измерение объемов газовых баллонов может быть сделано с достаточно высокой точностью путем взвешивания воды или ртути, заполняющей измеряемый объем. Определение давления в рабочем интервале (обычно десятки мм рт. ст.) трудно выполнить даже с точностью 1—2%. Поэтому точность спектрального анализа газов иногда лимитируется точностью составления эталонов.

В случае твердых веществ и растворов весовой метод почти всегда обеспечивает точность составления эталонов большую, чем это требуется для анализа.

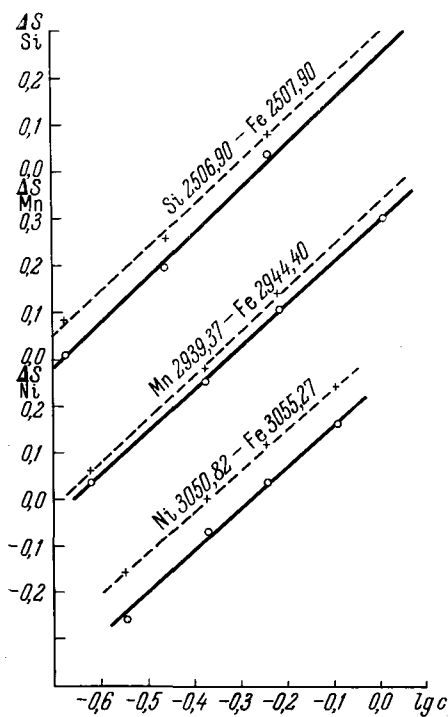
Необходимость иметь для каждого типа образцов свои эталоны, соответствующие по валовому составу и физико-химическим свойствам определяемым образцам, существенно осложняет проведение анализов и требует очень большого набора эталонов, изготовление которых в достаточной мере трудоемко,

Рис. 125. Влияние термической обработки на положение градуировочных графиков для определения Si, Mn и Ni в высокохромистой стали.

Пунктирные кривые — для отожженных образцов, сплошные — для закаленных образцов.

а иногда доступно только специализированным лабораториям. В ряде случаев с успехом применяются эталоны, заведомо не соответствующие по составу пробам. Это несоответствие вызывает нарушение равенства интенсивности линий в пробах и эталонах при равных содержаниях в них определяемых элементов. Однако учет этих искажений в принципе не представляет труда. Для этого необходимо приписать эталонам некоторые эффективные концентрации и пользоваться значением этих концентраций при построении градуировочного графика [11.6].

Поясним сказанное примером. Допустим, мы хотим пользоваться эталонами на основе алюминия для определения содержания марганца в силумине. Исследование показало, что аналитические линии марганца



в алюминии при искровом возбуждении вдвое ярче, чем эти же линии при возбуждении образцов силумина. Пусть интенсивности линий марганца пропорциональны его концентрации ($b = 1$). Тогда, если мы имеем эталоны с содержанием марганца 0,01, 0,02, 0,04%, то, пользуясь этими эталонами для анализа силумина, нужно им приписать соответственно концентрации 0,02, 0,04 и 0,08%.

При анализе, например, алюминий-магниевого сплава по этим же эталонам им нужно приписать какие-то другие значения концентраций, которые всегда могут быть определены специальным исследованием. Разумеется, при переходе к другому режиму возбуждения спектра эффективные концентрации, которые нужно приписать эталонам, изменятся. Но, пользуясь одним и тем же источником и поддерживая постоянный электрический режим, вероятно, можно с успехом пользоваться эталонами, существенно отличающимися по составу от анализируемых образцов. Вопрос этот исследован пока совершенно недостаточно, но можно думать, что работа в этом направлении облегчит проведение анализа разнообразных проб.

§ 28. Построение градуировочных графиков

Выбор эталонов и координат графика. Предположим, что нам нужно определять концентрации примесей, лежащих в интервале от C' до C'' . Следует поставить вопрос о рациональном выборе числа эталонов, концентрации определяемых элементов в них и о способе построения градуировочного графика, иначе говоря, о тех величинах, которые мы будем откладывать на координатных осях. Прежде всего, нужно стремиться к тому, чтобы интервал измеряемых концентраций лежал внутри интервала, охватываемого эталонами, т. е., обозначив концентрации примесей в эталонах в порядке возрастания $C_1, C_2, C_3 \dots C_n$, нужно, чтобы $C' \geq C_1$ и $C'' \leq C_n$.

Выбор числа применяемых эталонов определяется из следующих соображений. При увеличении числа эталонов возрастает точность построения графика, так как усредняются ошибки измерения интенсивностей линий эталонов и присущие эталонам ошибки концентраций C_i . Кроме того, при проведении градуировочного графика мы проводим интерполирующую кривую между точками, соответствующими отдельным эталонам. Правильность, с которой интерполирующая функция отображает истинную закономерность, возрастает по мере увеличения числа известных нам значений этой функции. Особенно важно иметь достаточное число точек в тех областях, где ход градуировочного графика быстро меняется.

С другой стороны, применение большого числа эталонов вызывает серьезные неудобства технического характера, так как при этом возрастает трудоемкость анализа.

Область концентраций, охватываемая одним графиком, различна в зависимости от характера задачи. Чем уже необходимая область концентраций, тем более точно можно построить график. Можно считать удобным интервал концентраций 1 : 10, но иногда и при концентрациях, отличающихся в сто раз, график получается в достаточной мере прямолинейным и его построение не требует большого числа эталонов.

Мы говорили, что при построении графика по одной из осей (обычно ординатной) откладывается интенсивность спектральной линии либо удобная функция этой величины. Для выбора такой функции следует руководствоваться рядом соображений.

1. График должен охватывать большой интервал концентраций, причем в большинстве методов спектрального анализа существенна относительная погрешность определения, которая в широкой области концентраций часто остается постоянной. Эти обстоятельства делают удобным для построения графика логарифмический масштаб.

2. Координаты следует выбирать так, чтобы график был по возможности прямолинеен.

3. Вычисления, необходимые для построения графика и определения концентраций, а также вся процедура измерений должны быть по возможности простыми.

Из этих соображений найден ряд удобных координатных систем:

1. (I, C) . В области малых концентраций часто имеет место прямая пропорциональность между I и C . В этом случае непосредственно эти величины выгодно откладывать по осям. Если интенсивность фона равна нулю, то график проходит через начало координат. В противном случае его уравнение будет

$$I = \alpha C + I_{\phi} \quad (109)$$

и он будет отсекает на оси ординат отрезок $I(0) = I_{\phi}$. Измерения интенсивности проводятся в произвольных относительных единицах. В случае фотоэлектрических измерений, когда приемно-усилительное устройство имеет линейную характеристику, отсчет измерительного прибора (n) пропорционален интенсивности регистрируемого участка спектра. В этом случае, откладывая по оси ординат показания прибора, мы сохраняем прямолинейную форму графика.

2. $\left(\frac{I_a}{I_c}, C\right)$. В тех случаях, когда мы пользуемся линией сравнения, то в области малых концентраций удобно по оси ординат откладывать величину $\frac{I_a}{I_c}$. При фотоэлектрических методах она находится по отношению двух отсчетов измерительного прибора. При визуальном анализе на приборах типа стилометров отношение интенсивностей сразу определяется по показанию фотометрического устройства. Чаще всего это отношение измеряется без учета интенсивности фона в области аналитических линий. Иначе говоря, измеряется величина $\frac{I_a + I_{\phi a}}{I_c + I_{\phi c}}$. Здесь $I_{\phi a}$ и $I_{\phi c}$ — интенсивности фона в области аналитической линии и линии сравнения. В некоторых случаях этот фон специально учитывается и исключается.

3. $(\lg I, \lg C)$. Как уже говорилось, логарифмический масштаб в большинстве случаев наиболее удобен. Эти координаты применяются при самых различных методах анализа.

Зависимость интенсивности аналитической линии от концентрации в логарифмическом масштабе достаточно хорошо описывается прямой

$$\lg I = b \lg C + a. \quad (110)$$

Если мы знаем, что в нужном нам интервале концентраций $C' - C''$ это уравнение выполняется с требуемой степенью точности, то для построения градуировочного графика достаточно двух эталонов, однозначно определяющих его положение. Учитывая возможные отклонения графика от линейной зависимости, описываемой формулой (110), а также для снижения ошибок измерений берут не менее трех эталонов. Если мы откладываем по осям величины $\lg I$, $\lg C$ и убеждаемся, что три эталонные точки

действительно лежат на прямой, то часто этим числом и ограничиваются. Напомним, что почернение фотопластинки в области нормальных почернений линейно зависит от $\lg I$. Это дает возможность откладывать по одной оси вместо $\lg I$ непосредственно измеряемую величину S , сохраняя при этом прямолинейную форму градуировочного графика. Если график оказывается не прямолинейным, то число точек следует увеличить, в первую очередь для тех концентраций, при которых наблюдается искривление. Однако и при прямолинейном графике часто предпочитают пользоваться не двумя или тремя, а пятью-шестью эталонами. Если график, построенный в логарифмическом масштабе, прямолинеен или близок к прямолинейному, то эталоны лучше выбирать так, чтобы концентрации определяемых элементов в них образовывали геометрическую прогрессию: тогда точки на графике будут равноотстоящими. Это обеспечивает наибольшую точность построения графика (при заданном числе эталонов).

4. $(\lg \frac{I_a}{I_c}, \lg C)$. Эта система удобна в тех случаях, когда анализ ведется с применением линии сравнения.

5. $(W, \lg C)$. В области недодержек фотопластинки уравнение Шварцшильда (81) не выполняется, характеристическая кривая отличается от прямой. Можно подобрать взамен S такую меру почернения фотопластинки, которая расширит область прямолинейного хода характеристической кривой. В частности, уже известная нам (стр. 127) функция W является иногда пригодной для этой цели. Очевидно, что градуировочный график, в котором используется W вместо S , также окажется спрямленным в области недодержек. В последнее время этим приемом спрямления графика пользуются редко.

6. $(\Delta S, \lg C)$ и $(\Delta W, \lg C)$. При фотографических методах с применением линий сравнения чаще всего по оси ординат откладывается разность почернений аналитической линии и линии сравнения ($\Delta S = S_a - S_c$). (Аналогично можно откладывать $\Delta W = W_a - W_c$). Иногда вместо линии сравнения используется фон вблизи аналитической линии, и тогда $\Delta S = S_a - S_{\text{ф}}$.

Указанные здесь координаты наиболее употребительны. В различных методах анализа, как мы дальше увидим на некоторых примерах, применяются и другие.

Постоянный график. Применение градуировочного графика в спектральном анализе возникло при развитии метода трех эталонов. В этом методе график строился в координатах $(\Delta S, \lg C)$ и воспроизводился полностью для каждой пластинки, на которой всегда фотографировались спектры анализируемых проб и эталонов.

Необходимость построения самостоятельного градуировочного графика для каждой пластинки аргументировалась тем, что контрастность и чувствительность пластинок изменяются для разных пластинок и при несколько отличающихся условиях проявления.

Можно и сейчас утверждать, что для единичных лабораторных анализов спектры эталонов следует фотографировать на той же пластинке, что и спектры проб. Однако при массовых анализах однородных проб выгодно поступать иначе. Если по оси ординат откладывать не величину S или ΔS , а $\frac{\Delta S}{\gamma}$, где γ — фактор контрастности пластинок, то в области нормальных почернений это будет эквивалентно построению графика в координатах $(\lg \frac{I_a}{I_c}, \lg C)$, так как $\lg \frac{I_a}{I_c} = \frac{\Delta S}{\gamma}$. Величина γ легко

определяется для каждой пластинки, если на ней снят хотя бы один спектр со ступенчатым ослабителем.

Теперь ход градуировочного графика уже не зависит от индивидуальных особенностей фотопластинки и однажды построенный график может многократно применяться для анализов. Такой прием называется способом постоянного графика. Главное его преимущество перед методами, в которых построение градуировочного графика делается для одного или небольшого числа анализов,— в экономичности. Кроме того, на построение одного графика для большого числа определений можно затратить много времени и произвести эту работу очень тщательно, что обеспечивает лучшую точность построения графика, т. е. в конечном итоге большую

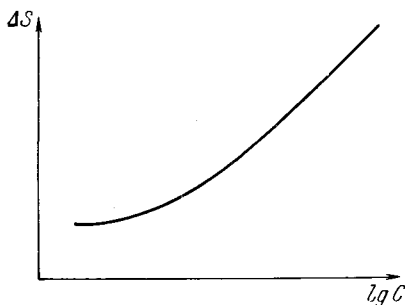


Рис. 126. Типичный вид градуировочного графика для фотографической регистрации.

точность анализов. При использовании постоянного графика для анализа необходим тщательный контроль за неизменностью его положения. Этот контроль осуществляется периодическим анализом проб с известным содержанием определяемого элемента.

При фотоэлектрических и визуальных методах анализа положение графика также периодически проверяется с помощью эталонных образцов.

Спрямление градуировочных графиков. Градуировочные графики, построенные в логарифмических координатах, часто искривляются вполне

закономерным образом — уменьшается их наклон в области малых концентраций. Это уменьшение наклона обычно связано с тем, что при малой интенсивности аналитической линии заметную роль начинает играть фон, находящийся под этой линией, либо добавочная интенсивность, связанная с примесью определяемого элемента в основе, на которой приготовлены эталоны.

Наконец, при фотографических методах в области малых концентраций часто начинает сказываться переход в область недодержек фотопластинки. Во всех этих случаях графики имеют характерный вид, показанный на рис. 126. Превратить такой график в прямолинейный можно, в первом случае произведя исключение добавочной интенсивности (фона или линии, накладывающейся на аналитическую). Для этого интенсивности фона или накладывающейся линии должны быть измерены отдельно и вычтены из суммарной интенсивности (аналитической линии вместе с наложением).

Когда искривление связано с работой в области нелинейной части характеристической кривой пластинки, то спрямление графика может быть достигнуто переходом от почернений к логарифмам интенсивностей аналитических линий.

Применение внутреннего стандарта. Выбор линий основы в качестве линий сравнения не всегда удобен. Иногда целесообразнее ввести во все пробы и эталоны какой-либо элемент, который в них отсутствует, и линии этого элемента выбрать в качестве линий сравнения. Элемент внутреннего стандарта вводится, разумеется, во все образцы в одной и той же концентрации. Применение внутреннего стандарта удобно при анализе растворов и порошкообразных проб. При анализах цельных металлических образцов добавление нового элемента затруднительно.

Метод добавок. При анализах единичных образцов неизвестного состава особые трудности связаны с получением правильных эталонов, т. е. таких, в которых не сказывалось бы влияние третьих компонентов. Исследование и учет этого влияния очень трудоемки, и нерационально проводить их для выполнения малого числа определений. В этом случае можно указать другой путь. Разделив пробу, подлежащую анализу, на несколько порций, в каждую из них вводят определяемый элемент в последовательно возрастающих, известных нам количествах.

Построив зависимость интенсивности аналитической линии от величины добавки, можно экстраполяцией этой зависимости к нулю найти значение исходной концентрации. В случае, когда концентрации малы и когда концентрация и интенсивность связаны зависимостью $I = aC$, достаточно, вообще говоря, одной добавки. В этом случае $I_x = aC_x$, $I_1 = a(C_x + C_1)$, а

$$\frac{I_1}{I_x} = \frac{C_x + C_1}{C_x} = 1 + \frac{C_1}{C_x}, \quad (111)$$

откуда легко определяется C_x . В случае когда $I = aC^b$ ($b \neq 1$), необходимы по крайней мере две добавки. Выбор числа добавок и их величины следует делать из соображений получения наибольшей точности при наименьшем числе добавок. Рационально первую добавку C_1 выбрать близкой к предполагаемому значению C_x , $C_2 \approx 2C_x$, $C_3 \approx 4C_x$ и т. д. Обычно достаточно 3—4 добавок. Метод добавок очень удобен в применении к растворам. При применении этого метода к порошкообразным пробам нужно заботиться о том, чтобы добавляемый элемент входил в пробу в том же химическом соединении, как и присутствующий в ней. Действительно, если в пробе содержится, например, NaCl , а мы добавляем Na в виде Na_2CO_3 , то различные летучести этих соединений исказят результаты анализа. Метод добавок, как понятно из его описания, практически свободен от влияния третьих компонентов, так как в нем обеспечена идентичность состава проб и эталонов. С этой целью он и применяется для анализа сложных проб неизвестного состава. Другой важной областью его применения является определение концентраций малых примесей в чистых веществах, для анализа которых трудно составить эталоны вследствие того, что часто невозможно получить основу, в такой мере свободную от определяемых элементов, чтобы она была пригодна для составления эталонов. Здесь метод добавок применяется для определения загрязнения в основе, которая при дальнейших анализах аналогичных проб может служить эталоном с самой малой концентрацией (младший эталон). Способы экстраполяции результатов измерения и определения интересующей нас концентрации могут быть разными — применяются как аналитические, так и графические приемы. (Подробнее об этом см. [8.1].) Тщательные измерения и обработка результатов позволяют иногда определить неизвестную концентрацию с ошибкой, не превышающей 10—15%. Если можно удовлетвориться меньшей точностью, то, вероятно, почти всегда можно пользоваться соотношением (111), позаботившись обязательно о тщательном исключении фона, влияние которого может существенно исказить результат.

Метод добавок может служить для независимого контроля правильности результатов анализа, выполненного с помощью эталонов.

Метод спектральных энергий. В ряде задач вводимое в источник количество вещества очень мало. Иногда оно выбирается так, что за время проведения экспозиции проба практически полностью выгорает. При

этом интенсивность аналитической линии (а также линии сравнения, если элемент сравнения входит в состав пробы) монотонно уменьшается за время экспозиции.

Опыт показывает, что если по одной оси отложить логарифм величины E , определенной по уравнению

$$E = \int_0^t I(t) dt, \quad (112)$$

а по другой оси $\lg p$, где p — содержащееся в пробе количество определяемого элемента (в весовых единицах), то получающиеся графики прямолинейны в широкой области изменения p .

Использующий эту зависимость метод был назван методом спектральных энергий. Считается, что он нечувствителен к влиянию третьих компонентов. Это, однако, имеет место только в том случае, когда применяемая навеска настолько мала, что состав плазмы полностью определяется материалом электродов. В ряде задач это не так и влияние третьих компонентов в этом методе наблюдается.

§ 29. Точность анализа

Точность — важнейшая характеристика всякого аналитического метода. Определение содержания элемента по интенсивностям его спектральных линий, как и всякое измерение, делается с некоторой погрешностью. Рассмотрим основные источники погрешностей.

Эталоны. О требованиях, предъявляемых к эталонам, мы уже говорили. Если градуировочный график построен по эталонам с неверно определенными концентрациями либо не соответствующими по составу или строению анализируемым пробам, то все результаты анализов, проведенных по этому графику, будут содержать систематическую ошибку, связанную, в сущности, с неправильно определенным положением градуировочного графика. В этом смысле говорят о том, что эталоны чаще всего являются источником систематических ошибок. Заранее нельзя предсказать величину ошибки, произошедшей по этой причине.

Эта ошибка может во много раз превышать все остальные ошибки и, вероятно, является наиболее частой причиной серьезных расхождений результатов, полученных в разных лабораториях.

Трудно дать общие рекомендации для правильного выбора эталонов, но всегда следует до проведения анализов установить, что величина систематических ошибок мала по сравнению с величиной случайных ошибок.

В тех же случаях, когда систематическая ошибка велика, необходимо установить ее величину и вносить соответствующую поправку в результаты анализа.

Концентрации определяемого элемента в эталонах могут испытывать случайные колебания в различных образцах, соответствующих одному и тому же паспортному содержанию. Даже для разных участков одного и того же эталонного образца интенсивности аналитических линий могут несколько различаться. Очевидно, что градуировочные графики, построенные по разным эталонам, будут в этом случае отличаться друг от друга и приводить к различным значениям определяемых концентраций. Получающиеся вследствие этого ошибки следует отнести к категории случай-

ных. Таким образом, ошибки, вносимые эталонами, носят чисто систематический характер только тогда, когда мы пользуемся градуировочным графиком, построенным по одним и тем же эталонным образцам.

Следует иметь в виду, что оценка величины систематических ошибок и их исключение представляют наиболее трудную задачу анализа, не имеющую общего метода решения, к которой следует относиться с большим вниманием.

Основными способами ее решения являются: проверка результатов спектрального анализа другими методами, надежность которых достаточно хорошо установлена, а также применение метода добавок.

Возбуждение спектра. Возбуждение спектра пробы связано с рядом сложных и часто трудно контролируемых процессов. Следует различать процессы, связанные с переводом пробы в газообразное состояние, и процессы диссоциации, возбуждения и ионизации и т. п. Первые идут на поверхности твердой или жидкой фазы, вторые — преимущественно в плазме разряда. И те и другие влияют на интенсивности спектральных линий всех компонентов пробы.

В процессе испарения часто происходит систематическое изменение состава плазмы, что приводит к закономерным изменениям интенсивностей. Кроме таких систематических изменений иногда наблюдаются также случайные колебания, связанные с выбросом отдельных частиц пробы, перебором разряда с одного участка пробы на другой, случайными воздушными потоками и т. п. Для уменьшения ошибок, связанных с такими процессами, подбирают методы введения вещества в плазму разряда, материал и форму электродов, а также режимы источников возбуждения, при которых эти ошибки по возможности малы.

Измерения интенсивностей могут также вносить существенный вклад в общую ошибку результата. При фотографических измерениях погрешность определяется главным образом свойствами фотопластины; при визуальных и фотоэлектрических — соответственно свойствами глаза и приемно-усилительного устройства.

Количественная оценка ошибок анализа. При определении величины ошибок мы будем исходить из предположения, что либо все источники систематических ошибок исключены, либо величина этих ошибок нам известна и может быть учтена при окончательном подсчете результатов измерений. При этом условии погрешность анализа может быть определена по наблюдаемому разбросу результатов измерений одной и той же пробы. Если ряд измерений этой пробы дает содержания определяемого элемента x_1, x_2, \dots, x_n , то за наиболее близкое к истинному значению принимается среднее арифметическое значение

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (113)$$

где n — число проведенных анализов. Разумеется, \bar{x} , вообще говоря, отличается от истинного содержания x_0 . Не существует способа, который позволил бы точно определить величину $\bar{x} - x_0$. Это ясно из самого определения понятия случайных ошибок, которые происходят вследствие суммарного действия ряда неконтролируемых причин, и поэтому появление того или иного результата x_i носит также случайный характер. Поэтому к вычислению величины погрешностей нужно подходить со статистических позиций и определять не точное значение x_0 , а оценивать лишь

вероятность того, что $|\bar{x} - x_0|$ не превосходит некоторой наперед заданной величины.

Опыт показывает, что при спектральном анализе величины $|\bar{x} - x_i|$ с достаточной точностью распределены по закону Гаусса (нормальное распределение, см. рис. 127). Это приводит к определенным соотношениям между экспериментально определенными значениями $|\bar{x} - x_i|$ и вероятностью того, что ошибка определения величины x_0 не превзойдет наперед

заданной величины A . Составим выражение $s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2$. Оно назы-

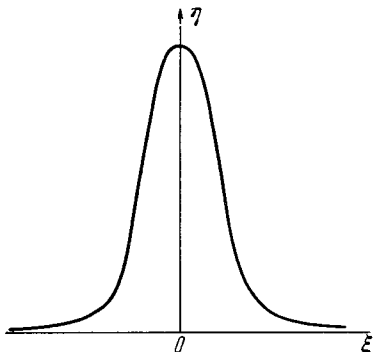


Рис. 127. Закон распределения случайных ошибок (формула Гаусса):

$$\eta = \frac{1}{h\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\xi}{h}\right)^2}.$$

Величина $\eta d\xi$ дает относительное число наблюдений (анализов), имеющих ошибку, заключенную в интервале от ξ до $\xi + d\xi$.

кой r , которая обычно определяется по соотношению

$$r = \frac{\sum |\bar{x} - x_i|}{n}. \quad (115)$$

Если n достаточно велико, то r и s связаны соотношением

$$r = 0,80s. \quad (116)$$

Однако при $n < 30$ этим соотношением пользоваться нельзя.

При нормальном распределении ошибок можно утверждать, что 68% всех результатов не будут отличаться от истинного значения на величину большую, чем $\pm \sigma$, 95% укладываются в пределы $\pm 2\sigma$ и 99,7% общего числа анализов не должно выходить за пределы 3σ . Поэтому величину 3σ можно считать наибольшей ошибкой анализа. Наблюдение результатов, выходящих за эти пределы, как правило, связано не со случайной ошибкой, а с грубым промахом в опыте (неправильно отсчитанная экспозиция, ошибка в отсчете прибора и т. д.).

Пределы, в которые укладываются результаты анализов, называются доверительными пределами или доверительным интервалом, а соответствующие этим интервалам вероятности — доверительными вероятностями α .

вается выборочной дисперсией. Если $n \rightarrow \infty$, то s^2 стремится к некоторому определенному пределу, называемому генеральной дисперсией σ^2 . Можно показать, что s^2 с практической точки зрения несущественно отличается от σ^2 , если $n > 50$. Величина σ называется средней квадратичной или стандартной ошибкой анализа. Удобнее характеризовать погрешность анализа не величиной σ , а ее относительным значением $\frac{\sigma}{x}$. Эта величина, выраженная в процентах, называется коэффициентом вариации w . Таким образом, по определению

$$w = \frac{\sigma}{x} \cdot 100. \quad (114)$$

Кроме средней квадратичной ошибки или коэффициента вариации для оценки погрешности результата можно пользоваться средней арифметической ошибкой

Соотношения, связывающие эти величины, можно записать в виде $P(\bar{x} - \varepsilon < x_0 < \bar{x} + \varepsilon) = \alpha$. Здесь x_0 — истинное значение измеряемой величины, а P — вероятность соответствующего неравенства. Как уже отмечалось, если $\varepsilon = \sigma$, то $\alpha = 0,68$. Соответственно, если $\varepsilon = 2\sigma$, то $\alpha = 0,95$.

Величина α называется также коэффициентом надежности. Выбор значения α произволен и определяется характером поставленной задачи. Чем более существенно, чтобы не наблюдались значения, выходящие за пределы доверительного интервала, тем больше должен быть коэффициент надежности. Однако одновременно с увеличением α возрастает и соответствующий доверительный интервал.

Определение доверительной вероятности для любого интервала $\pm \varepsilon$, когда известна средняя квадратичная ошибка σ , производится по соответствующим таблицам.

Однако обычно число измерений, по которым производится вычисление ошибки, невелико: иногда производится всего 2—3 анализа. Очевидно, что в этом случае определенная нами выборочная дисперсия s^2 может существенно отличаться от генеральной дисперсии σ^2 . Оценка доверительной вероятности будет завышенной, если вместо s мы пользуемся величиной σ .

Это легко понять, если вспомнить, что σ является вполне определенной величиной, в то время как s отличается от σ на случайную величину, тем большую, чем из меньшего числа измерений определено s .

Эта добавочная «ошибка в определении ошибки» снижает надежность результата.

Однако и в этом случае нетрудно оценить ошибку результата и вероятность того, что он не выходит за некоторые наперед заданные пределы.

Для этого нужно воспользоваться выражением

$$P\left(\bar{x} - \frac{t_{n\alpha}s_n}{\sqrt{n}} < x_0 < \bar{x} + \frac{t_{n\alpha}s_n}{\sqrt{n}}\right) = \alpha, \quad (117)$$

где s_n — дисперсия, определенная из n измерений, $t_{n\alpha}$ — так называемый коэффициент Стьюдента, взятый для n измерений при заданной нами доверительной вероятности α . Величины $t_{n\alpha}$ вычислены и табулированы. Их значения даны в таблицах для различных значений n и α (см. приложение V).

Так как применение коэффициентов Стьюдента пока недостаточно широко известно, мы приведем здесь два примера.

1. Результаты анализов представлены числами 1,1; 1,2; 1,3. Мы хотим определить доверительный интервал, соответствующий коэффициенту надежности 0,95:

$$\bar{x} = \frac{1,1 + 1,2 + 1,3}{3} = 1,2; \quad s_3 = \sqrt{\frac{(0,1)^2 + (0,1)^2}{2}} = 0,1.$$

По таблицам приложения V для $n=3$ и $\alpha = 0,95$ находим $t_{3;0,95} = 4,30$,

$$\varepsilon = \frac{t_{n\alpha}s_n}{\sqrt{n}} = \frac{4,3 \cdot 0,1}{\sqrt{3}} \approx 0,25,$$

откуда

$$0,95 < x_0 < 1,45.$$

Если ограничиться надежностью 0,9, то $t_{3; 0,9} = 2,9$ и соответствующий интервал значений для x будет $1,03 < x_0 < 1,37$.

2. Из 10 анализов определено

$$\bar{x} = 2,0; \quad s_{10} = 0,1.$$

Какова вероятность, что результат анализа отклонится от истинного значения более чем на 0,1?

$$\frac{t_{10; \alpha}}{\sqrt{10}} = 0,1; \quad t_{10; \alpha} = 3,16.$$

По этому значению t из таблицы приложения V находим $\alpha = 0,99$. Таким образом, с надежностью 0,99

$$1,9 < x_0 < 2,1.$$

Легко видеть, что, чем меньше число наблюдений, тем больше расходятся оценки, сделанные по классической теории, с более точными оценками, сделанными с помощью таблиц Стьюдента. Более подробно эти вопросы разобраны в [12.2], [12.6], [12.29].

Величины ошибок в спектральном анализе и вклад того или иного звена процесса в общую ошибку анализа являлись предметом неоднократного изучения.

Следует отметить, что ошибки отдельных операций, если эти операции независимы одна от другой, складываются по известному из теории ошибок правилу

$$w_{\text{общ}}^2 = \sum w_i^2. \quad (118)$$

Здесь $w_{\text{общ}}$ — результирующая ошибка, w_i — ошибки отдельных операций. При этом безразлично, какие из случайных ошибок суммируются: формула (118) написана для коэффициента вариации w , совершенно так же суммируются средние квадратичные ошибки σ или средние арифметические ошибки r . Из закона сложения ошибок следует важное правило: существенный вклад вносят только те ошибки, которые близки к наибольшей из ошибок. Поясним сказанное численным примером. Допустим, что ошибка измерения интенсивности составляет 1%, ошибка, вносимая источником возбуждения, 3% и ошибка, вносимая неоднородностью проб, 0,5%. Тогда суммарная ошибка будет $w_{\text{общ}} = \sqrt{9 + 1 + 0,25} = 3,2\%$. Практически эта величина не отличается от 3%. Поэтому нет никакого смысла для повышения точности стараться уменьшить ошибку измерения интенсивности или неоднородности проб, пока не уменьшена ошибка, вносимая генератором. В разных случаях анализа ошибки различных звеньев процесса играют определяющую роль. При анализе руд обычно так велики неоднородности проб, что нет смысла прибегать к точным методам регистрации спектров. При анализе сплавов именно измерительное звено часто играет решающую роль. Воспроизводимость и точность тех или иных методов анализа будут приведены в соответствующих разделах. Здесь ограничимся только указанием, что лучшие методы количественного анализа позволяют делать определения с коэффициентом вариации до 0,1%. Обычно при количественных анализах его значение лежит в пределах 1—10%. При определениях вблизи границы чувствительности метода w быстро возрастает.

Влияние наклона градуировочного графика. Допустим, что градуировочный график, построенный в координатах $\lg I_a$, $\lg C$, будет прямым.

Тогда уравнение этого графика запишется в виде

$$\lg I_a = b \lg C + a. \quad (119)$$

Продифференцировав это уравнение и перейдя к конечным разностям, получим

$$\frac{\Delta I_a}{I_a} = b \frac{\Delta C}{C}. \quad (120)$$

Отсюда на первый взгляд следует, что относительная ошибка анализа $\frac{\Delta C}{C}$ тем меньше, чем больше величина b , определяющая наклон градуировочного графика. Однако такое заключение справедливо только тогда, когда основная ошибка анализа определяется именно ошибкой в измерении интенсивностей, что не всегда имеет место; кроме того, увеличение наклона графика может привести к увеличению точности результатов лишь в тех случаях, когда увеличение наклона сохраняет неизменной ошибку в относительном измерении интенсивностей. Последнее не всегда так.

Поясним сказанное следующими примерами. При фотографических методах анализа наклон градуировочного графика, построенного в координатах $(S, \lg C)$, определяется (помимо прочих факторов) контрастностью пластинки γ . Поэтому переход на более контрастные пластинки выгоден. Однако если более контрастные пластинки обладают худшей однородностью по сравнению с менее контрастными, то их применение может не повысить, а снизить точность.

Другой пример: наклон градуировочного графика мал вследствие того, что имеется большой фон, который не учтен при построении графика. Однако фотометрическое исключение фона хотя и увеличит наклон графика, но не повысит точности анализов, так как измерение и учет фона в свою очередь связаны с ошибками, и, хотя график после учета фона будет более крутым, ошибки в его построении окажутся большими, чем ошибки в построении графика без учета фона. Можно показать, что выигрыша в точности такая операция не дает, как не дает его тот или иной выбор масштаба при построении графика. Последнее сказывается только на удобстве работы (если, конечно, не выбрать такой мелкий масштаб построения графика, при котором ширина штриха и ошибки в отсчетах по графику будут определять точность анализа).

ГЛАВА V

АНАЛИЗ РАСТВОРОВ

§ 30. Особенности анализа растворов

Растворы относятся к числу наиболее удобных объектов спектрального анализа. Они обладают рядом свойств, облегчающих проведение анализов. К таким свойствам относятся в первую очередь однородность раствора и независимость его спектральных свойств от способа получения. При спектральном же анализе твердых проб, например металлов, интенсивность линий зависит, как мы знаем, не только от состава, но и от структуры образца — например, термическая обработка или прокат сказываются на интенсивностях. Кроме того, приготовление эталонных образцов в виде растворов связано с гораздо меньшими трудностями, чем приготовление эталонов для других агрегатных состояний. Поэтому во многих случаях для анализа твердых проб разнообразного состава, в том числе и металлических, их переводят в раствор. Часто растворы являются непосредственно предметом анализа, как, например, при анализе различного рода жидких продуктов химического производства, анализах природных вод и т. п. В других случаях растворы получаются в результате процессов химической подготовки пробы, в частности при ее обогащении (см. гл. VIII).

Для анализов чаще всего употребляются водные растворы, иногда содержащие небольшой избыток (1—2%) свободной кислоты. В тех случаях, когда исходным материалом для анализа служит твердая проба, ее переводят в раствор обычно путем обработки подходящей кислотой, например соляной, азотной или их смесью. Иногда для растворения проб приходится употреблять фтористо-водородную кислоту или предварительно проводить сплавление пробы с подходящим плавнем, например бурой, содой и т. п. Однако в таких случаях, когда растворение пробы затруднено, лучше отказаться от анализа растворов и непосредственно анализировать твердую фазу.

Часто приходится сталкиваться со случаями, когда при обработке пробы кислотой остается нерастворимый остаток. Это, например, будет иметь место при растворении металлов, содержащих кремний или углерод. Последние могут в значительной своей части оказаться нерастворенными. Обычно нерастворенный остаток подвергается качественному спектральному анализу, и если удастся установить, что он не содержит заметного количества элементов, подлежащих определению, то осадок отбрасывается, а полученный раствор анализируется.

Мы не будем вдаваться в детальное описание методов перевода различных проб в раствор, а напомним только, что нужно следить за тем, чтобы все реактивы были достаточно чисты в отношении определяемых

элементов. Не должны определяемые элементы поступать также и из химической посуды. Все операции по переводу проб в раствор должны быть продуманы с точки зрения сохранения состава пробы по всем интегрирующим нас элементам.

Так, например, при растворении в соляной кислоте проб, содержащих германий, нельзя применять подогревание потому, что GeCl_4 улетучивается; пробы, содержащие серебро, нужно растворять азотной или серной кислотой, потому что в присутствии соляной кислоты AgCl выпадает в осадок. Небольшой избыток кислоты в растворах необходим, так как это уменьшает адсорбцию металлов на стенках посуды, а также предотвращает гидrolитическое разложение.

Из этих примеров видно, что выбор того или иного способа перевода пробы в раствор требует понимания химизма происходящих процессов и знакомства со свойствами получающихся соединений. Лучше, если такого рода операции делаются в химической лаборатории либо при консультации опытных химиков.

§ 31. Анализ сухого остатка

При анализе растворов используются два основных приема: анализ сухого остатка после выпаривания раствора на электроде и непосредственно анализ раствора. Сначала рассмотрим первый способ. Он обычно применяется в тех случаях, когда количество раствора мало, так что раствор полностью используется для анализа. Методы, которыми он осуществляется, характеризуются высокой абсолютной чувствительностью. Однако их относительная чувствительность*) невелика. Это связано с тем, что общее количество вещества, которое удается использовать при возбуждении, мало.

Применение искры. Для анализа могут употребляться металлические либо угольные (графитовые) электроды. В качестве металла для изготовления электродов лучше всего применять медь или алюминий, в ряде случаев применялось серебро, золото и другие металлы. Важно, чтобы металл электродов не обладал чересчур богатым спектром и не содержал примесей, входящих в число определяемых. При нанесении раствора нужно следить, чтобы он не вступал в интенсивное химическое взаимодействие с поверхностью электрода. Поэтому нельзя употреблять азотнокислые растворы, содержащие значительное количество свободной азотной кислоты, при применении медных и серебряных электродов. Количество свободной соляной кислоты в этом случае не должно превышать 1—2%. Отклонение от этих правил обычно неблагоприятно сказывается на чувствительности и точности анализа.

Важно так нанести и высушить раствор, чтобы на поверхности электрода образовался тонкий и прочный слой вещества, равномерно и полно выгорающий за время экспозиции. При применении металлических электродов это достигается следующим образом. На торце стержня полируется или обрабатывается тонким подрезным резцом площадка диаметром 5—6 мм (рис. 128, а). На эту площадку наносится пипеткой 1—2 капли исследуемого раствора (рис. 128, б), который затем высушивается либо под инфракрасной лампой, либо осторожным нагреванием электродов (не выше 100°). Если общее количество сухого остатка не

*) Имеется в виду относительная чувствительность, рассчитанная на содержание определяемого элемента в сухом остатке, а не в растворе.

превышает 0,1 мг, то слой держится прочно. Второй электрод, тождественный по форме с первым, может быть также покрыт слоем анализируемого осадка либо быть чистым.

Возбуждение нанесенного таким образом слоя лучше всего проводить в искре, однако рекомендуется пользоваться относительно мягким режимом, например: генератор серии ИГ, $C = 0,01$ мкф, $L = 0,15$ мкГн, искровой промежуток 2 мм. Некоторое изменение параметров разрядного контура мало сказывается на результатах анализа.

Описанный здесь метод анализа иногда называют методом медной искры, так как впервые он был разработан для искры, горящей между медными электродами. Чувствительность этого метода дана в табл. 4 (гл. IV). Сходные результаты получаются и при возбуждении дугой переменного тока. Следует отметить, что при сжигании в искре или дуге тонкого слоя (что является одной из разновидностей анализа по методу спектральных энергий) влияние третьих компонентов сказывается относительно мало — значительно меньше, чем при анализе металлов. Однако и в этом методе большие количества легко ионизируемых примесей, например щелочных металлов, могут заметно исказить интенсивности линий.

Точность анализа при возбуждении тонкого слоя при хорошо подобранном внутреннем стандарте характеризуется погрешностью около 10%. Однако вопросами повышения точности этого метода занимались мало, и, по-видимому, ошибка может быть существенно снижена.

Угольные электроды для анализа растворов. Ранее считалось, что применение угольных электродов приводит к большей чувствительности анализа растворов; однако это мнение сложилось в результате того, что применялись неудачные методы испарения растворов на поверхности металлических электродов. В действительности, если не применять специальных мер предосторожности, то наносимый на поверхность угля раствор проникает вглубь, а так как возбуждаются только слои, непосредственно прилегающие к поверхности, то использование пробы получается неполное и чувствительность меньше, чем при испарении на поверхности металлических электродов. Пропитку угля раствором можно рекомендовать в том случае, когда количество раствора, имеющегося в распоряжении аналитика, велико и раствор содержит высокую концентрацию определяемых элементов.

В тех же случаях, когда мы хотим полностью использовать раствор, можно предотвратить проникновение его в глубь угля, предварительно пропитав уголь гидрофобными веществами, например раствором полистирола, парафина или коллодия в органических растворителях. Обработанные таким образом угли могут использоваться так же, как металлические электроды, приводя к сходным аналитическим результатам. Для относительного увеличения количества закрепленного в поверхностном слое осадка было предложено частичное разрушение защитной пленки полистирола серной кислотой. Можно подобрать условия разрушения так, что раствор будет пропитывать уголь на глубину 1—1,5 мм. Это позволяет использовать для анализа до 1 мг сухого остатка, который в этих условиях прочно удерживается электродом, а также дает возможность вводить в раствор буфер (см. § 51) (обычно натрий) [12.12].

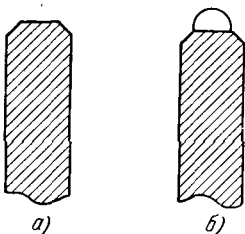


Рис. 128. Форма металлических электродов при анализе по методу медной искры.

Такой прием несколько повышает относительную чувствительность определений, но требует достаточно кропотливой и тщательной работы. Вообще следует отметить, что нанесение раствора на электрод и его высушивание должны выполняться очень тщательно, так как именно от качества нанесенных слоев главным образом зависят результаты анализа.

Метод вращающегося диска. При обработке разрядом электрода с нанесенным на него слоем после нескольких секунд горения разряды иногда будут попадать на те места электрода, с которых слой пробы уже сбит предыдущими разрядами. Для того чтобы избежать этого, можно нанести раствор на поверхность металлического диска, медленно вращающегося вокруг вертикальной оси. Такой метод применяется не только для анализа сухого остатка, но и для анализа растворов, подающихся во время экспозиции на слегка выпуклую поверхность диска.

Применение вращающегося диска увеличивает яркость аналитических линий по отношению к фону, так как искрой обрабатываются всегда новые участки слоя.

§ 32. Анализ растворов

Непосредственное введение растворов в источник света было одним из первых способов возбуждения спектра для аналитических целей. Сейчас для этого применяется целый ряд приемов, некоторые из которых будут описаны ниже. В зависимости от применяемого источника света и характера задачи меняется и способ введения пробы.

Фульгураторы. При применении искрового возбуждения можно вводить раствор в разряд с помощью различного рода фульгураторов. Такое название получили сосуды для раствора, снабженные электродами.

Первое такое устройство было предложено Гарглем еще в 1882 г. (рис. 129). Раствор поднимался под действием капиллярных сил и смачивал пучок проволок, погруженных в U-образную трубку с раствором. Применялись также графитовые электроды с просверленными в них тонкими отверстиями. Все позднейшие конструкции фульгураторов являются некоторыми модификациями этой (рис. 130).

Можно применять разряд между поверхностью раствора, помещенного в небольшой чашке, и верхним электродом. Этот прием сейчас употребляется редко, так как раствор разбрызгивается, греется и нужно применять ряд мер для его охлаждения. При таком методе возбуждения растворов удобнее всего применять высоковольтную дугу.

Метод вращающегося электрода. Для введения растворов в дугу и искру очень удобно применение вращающегося электрода. Такой электрод представляет собой диск диаметром 20—25 мм и толщиной 3—5 мм, сделанный из меди, графита или другого подходящего материала. Диск вращается мотором вокруг горизонтальной оси со скоростью около 10 оборотов в минуту (рис. 131). Нижняя часть диска погру-

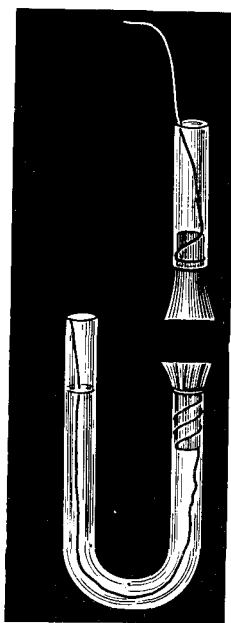


Рис. 129. Фульгуратор Гарглей.

жена на несколько миллиметров в сосуд с исследуемым раствором. Между вращающимся диском и стержнем, изготовленным из того же материала, что и диск, происходит искровой разряд. При вращении диска все новые

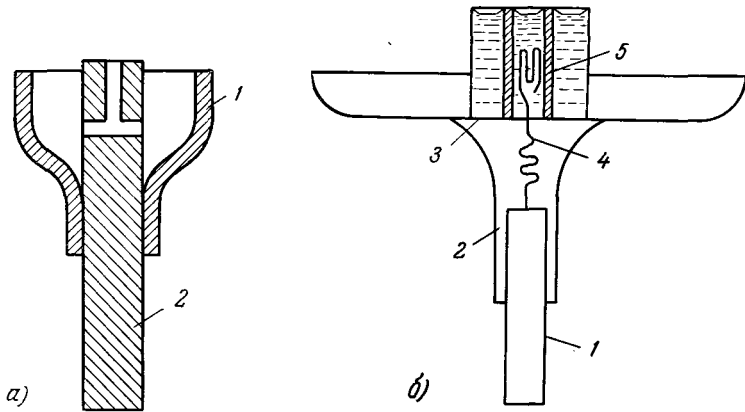


Рис. 130. а) Фульгуратор с угольными электродами. б) Фульгуратор для анализа растворов в искре.

а) 1 — сосудик с раствором, 2 — угольный электрод. б) 1 — медный стержень, 2 — держатель фульгуратора, 3 — стаканчик с анализируемым раствором, 4 — платиновая проволока, 5 — полый угольный электрод.

и новые порции раствора попадают в разряд. Перед началом экспозиции проводится обсыкивание (см. стр. 181) до тех пор, пока не установится стационарная температура электродов. Непрерывное обновление раствора на поверхности электрода способствует повышению точности и чувствительности анализа.

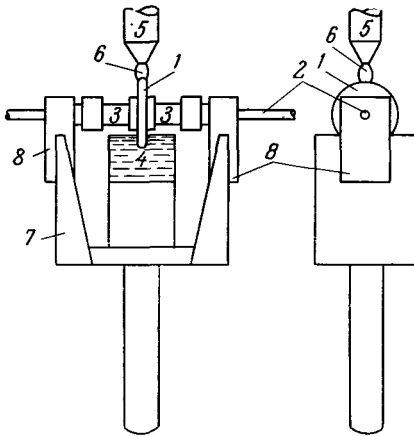


Рис. 131. Вращающийся электрод для анализа растворов.

1 — медный диск, 2 — ось, 3 — муфта, 4 — сосуд с раствором, 5 — медный электрод, 6 — пламя разряда, 7 — металлическая коробка, 8 — подставка.

Метод пористого электрода. В последнее время довольно широкое распространение получил способ возбуждения растворов, названный методом пористого электрода [12.14].

В этом методе верхний электрод изготавливается из графитового стержня, в котором с помощью специального сверла высверливается канал с относительно тонким дном (толщина 1—1,5 мм; рис. 132). Для того чтобы дно электрода было пористым, достаточно зажечь дугу постоянного тока ($I \approx 10$ а) на несколько секунд между двумя такими электродами. Раствор, введенный в канал обожженного таким образом электрода, просачивается сквозь дно и смачивает наружную его поверхность. Нижним электродом служит стержень из сплошного графита.

Спектр возбуждается искровым разрядом относительно небольшой мощности, чтобы не вызывать нагрева и вскипания раствора. Для уменьшения нагрева верхнего электрода его иногда зажимают в охлаждаемый водой держатель.

Анализ при таком способе возбуждения обладает высокой чувствительностью, сравнимой с той, которая приведена в табл. 4. Точность

Таблица 6

Определение состава бронзы и титана

Анализируемый образец	Определяемый элемент	Концентрация, %	Коэффициент вариации, %	Анализируемый образец	Определяемый элемент	Концентрация, %	Коэффициент вариации, %
Бронза	Ni	1,9	1,9	Титан	Fe	0,104	7,6
	Pb	2,5	2,8		Mn	0,025	6,7
	Sn	3,5	3,9		Mg	0,424	6,8
	Zn	3,5	1,8				

анализа получается также достаточно высокой. Для примера в табл. 6 приводятся данные по определению примесей в титане и бронзе.

Обе работы, результаты которых представлены в этой таблице, выполнены фотографическим методом. Были сделаны опыты сравнения чувствительностей различных методов анализа растворов. Сравнение относительных чувствительностей (в расчете на воду) пяти методов приведено в табл. 7.

§ 33. Применение пламен для анализа растворов

Как мы уже упоминали, пламена все шире начинают входить в практику спектрального анализа. Впервые Лундергорд [3.12] в 1930 г. разработал метод точного фотоэлектрического спектрального анализа растворов с использованием пламени как источника возбуждения. Применяя небольшой монохроматор и фотоэлемент, он определял ряд элементов, в первую очередь щелочных и щелочноземельных. Полученные градуировочные графики часто оказывались прямолинейными в достаточно широких пределах (рис. 133), и уже тогда удавалось проводить анализ в течение 1—2 мин с погрешностью, не превышающей 5%.

Интенсивное развитие анализ с помощью пламен получил в 1940—1945 гг., когда рядом фирм начали выпускаться готовые установки, включающие распылитель с горелкой, спектральный прибор и фотоэлектрическое регистрирующее устройство.

Элементы, определяемые с помощью пламен, можно разбить на следующие группы:

I. Наиболее часто определяемые элементы: Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Cu, V.

II. Элементы, которые могут легко определяться, но условия анализа которых меньше исследованы: Ra, Sc, Y, редкие земли, Ti, V, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, P, Sb, Bi.

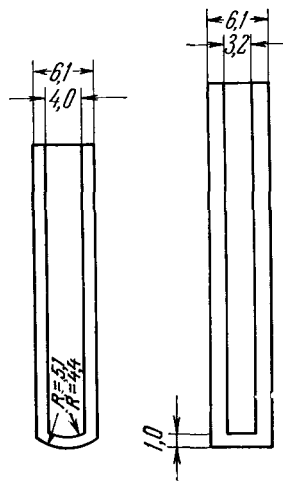


Рис. 132. Форма графитовых электродов для анализа растворов методом пористого электрода.

Таблица 7

Чувствительность определения некоторых элементов в растворах
(в $10^{-4}\%$)

Метод анализа	Способ возбуждения	Элементы и аналитические линии						
		Ag 3280 3382	Al 3092 3961	Ba 4554	Bi 3067	Cd 2265 2288	Cr 2835 2843	Fe 2599
Вращающийся электрод	а	0,01	0,1	0,03	0,08	0,1	0,03	0,05
	б	0,02	0,1	0,05	0,2	0,3	0,05	0,05
Медная искра	а	0,1	1,0	0,5	1,0	1,0	0,5	0,2
	б	0,1	0,5	0,8	1,0	2,0	0,5	1,0
	в	0,1	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,2
Вращающийся диск	а	0,1	0,3	0,05	2,5	0,5	0,5	0,5
	б	2,0	1,0	0,5	10	2,0	1,0	1,0
	в	0,2	2,5	0,5	5	0,3	0,5	0,3
Пористый электрод	а	0,5	0,5	0,1	15	1,0	0,5	0,8
	б	1,0	2,0	—	25	8	2,5	2,5
Фульгуратор	а	0,1	0,3	0,05	5	0,5	0,25	0,5

Метод анализа	Способ возбуждения	Элементы и аналитические линии							
		Mg 2795 2802	Mn 2576	Ni 3414	Pb 2833	Sb 2598	V 3093 3110	Zn 3345 3302	Zr 3392
Вращающийся электрод	а	0,005	0,005	0,1	0,5	1,0	0,03	0,7	0,03
	б	0,005	0,01	0,2	1,0	1,0	0,1	1,0	0,05
Медная искра	а	0,005	0,05	0,7	10	5	1,0	8	0,5
	б	0,005	0,1	0,7	25	10	1,0	10	0,2
	в	0,005	0,05	1,0	15	8	3,0	10	0,5
Вращающийся диск	а	0,005	0,1	0,5	5	2,5	0,25	5	0,25
	б	0,005	0,5	1,0	20	25	2,0	10	0,5
	в	0,005	0,2	2,0	5	5	5	10	1,0
Пористый электрод	а	0,01	0,2	1,0	8	10	0,7	25	0,5
	б	0,01	0,5	10	40	25	2,5	25	1,0
Фульгуратор	а	0,005	0,8	0,5	2,5	2,5	0,25	5	0,25

а—высоковольтная дуга;

б—конденсированная искра (искровой режим);

в—конденсированная искра (дуговой режим);

III. Элементы, чувствительность определения которых мала: Ge, As, Te, Be, Mo, Re, Pt, Au, Zn, Hg.

Количество работ, посвященных определению элементов, включенных в первую группу, исчисляется тысячами. Сотни работ посвящены, например, определению кальция, лития, магния и стронция.

Возбуждение в пламенах. Многократно исследовались условия возбуждения и влияния ряда факторов на интенсивность спектральных линий в пламени. Было установлено, что возбуждение в пламенах не носит чисто термический характер: в ряде случаев, по-видимому, большую роль играют химические реакции в пламени. Последние могут не только смещать равновесие и приводить тем самым к изменению концентрации свободных атомов в пламени, но и непосредственно приводить к возбуждению путем передачи атому части энергии химической связи, подобно тому как это имеет место при хемилюминесценции.

Возможно, что значительную роль в излучении атомарных спектров пламен играют процессы фотолюминесценции, вызываемой ультрафиолетовым излучением молекулярных полос, присутствующих в пламени.

Доказательство существенной роли химических процессов в пламени можно видеть в том, что введение металлов не в виде водного раствора простых солей, а в виде органических комплексов в органических растворителях не приводит к заметному изменению температуры пламени, но очень существенно, иногда в 20—40 раз, увеличивает интенсивность спектральных линий металла.

Одновременно, но не в такой степени возрастает поглощение в пламени резонансных линий. Из этого следует, что применение органических растворителей не только смещает равновесие и увеличивает степень диссоциации молекул, содержащих металл, но и увеличивает равновесное количество возбужденных атомов, что может быть связано только с неравновесным возбуждением. То, что такой механизм представляется вероятным, можно понять из энергетических соображений, если учесть, что переход примеси из раствора в состояние возбужденного атома может осуществляться двумя путями (I и II):

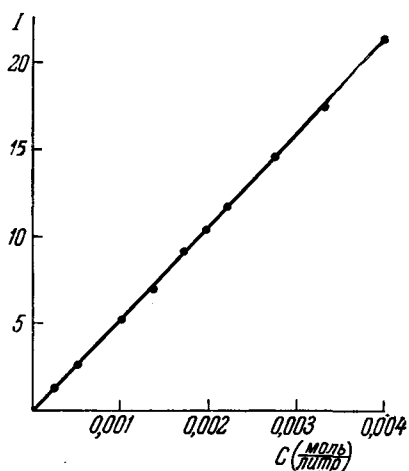
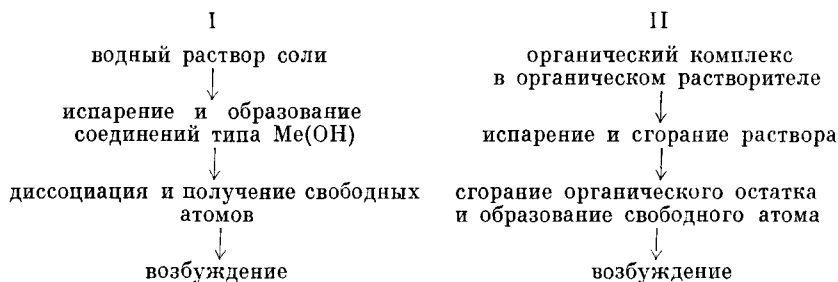


Рис. 133. Градуировочный график для определения концентрации кальция в растворе.

По оси ординат отложена интенсивность линии $CaI \lambda = 4227 \text{ \AA}$ в условных единицах.

Возбуждение, осуществляемое по схеме I, является равновесным, а процесс образования свободных атомов — эндотермическим. Возбуждение, соответствующее схеме II, может быть неравновесным, так как процесс, описываемый этой схемой, экзотермический.

Возбуждение в обычных пламенах приводит к интенсивному излучению линий в видимой и близкой ультрафиолетовой областях спектра (до 2800—3000 Å). В горячих пламенах, как, например, в дициан-кислородном, возбуждается и более коротковолновая область спектра.

Спектры пламен. В спектрах пламен в зависимости от состава горючей смеси наблюдается большое количество полос; это в первую очередь полосы CN, из которых наиболее интенсивна полоса $\lambda = 4315$ Å, OH, C₂ и HCO. В спектре кислородно-ацетиленового пламени можно наблюдать атомную линию углерода CI $\lambda = 2478$ Å. Пламена, содержащие металлы, излучают, наряду с линейчатыми, также характерные для введенных элементов молекулярные спектры. Так, например, кальций дает интенсивные полосы CaOH, расположенные в области 5545 и 6200 Å. Стронций дает системы полос, связанные с молекулами SrOH и Sr₂O₂. В присутствии магния излучаются полосы в зеленой области, принадлежащие молекуле MgO, и в области 3700—3800 Å — полосы молекулы MgOH. Медь характерна излучением полос CuO (или CuOH) и CuH. В спектре пламен, содержащих редкоземельные элементы, наблюдаются полосы их окислов. Пламена, содержащие азот, характеризуются присутствием полос NH. Бор вызывает зеленое окрашивание пламени благодаря полосам молекул BO и B₂O₃.

По некоторым из молекулярных полос проводится анализ, в особенности в тех случаях, когда атомарные спектры в пламени возбуждаются плохо. Сводная таблица аналитических полос и линий приведена в приложении II.

Взаимное влияние элементов. Так как химические реакции играют существенную роль в излучении пламен, то естественно, что элементы, присутствующие в пламени, могут существенным образом влиять друг на друга, изменяя интенсивности спектральных линий. Хорошо известным примером является ослабление излучения кальция фосфором, что связано, вероятно, с образованием при испарении капель раствора устойчивого фосфата кальция, который не полностью испаряется и диссоциирует в пламени. Однако если добавить в раствор наряду с фосфором также лантан, который образует фосфаты, то вследствие смещения равновесия тушащее действие фосфора на кальций существенно ослабляется. Точно так же добавление ЭДТА (этилендиаминнитрилтетраацетат) приводит к образованию органических комплексов с кальцием, предотвращая тем самым образование фосфата кальция. Это также приводит к уменьшению тушащего действия фосфора.

Наблюдалось также уменьшение яркости излучения щелочноземельных металлов в присутствии Zr, U, Mo, V и Ti, что можно объяснить образованием труднолетучих соединений, например таких, как цирконат кальция.

Обнаружено также влияние анионов: спектры редкоземельных металлов слабее, когда металлы взяты в виде нитратов, сульфатов и фосфатов, чем в случае, когда они вводятся в виде хлоридов [7.2].

Изучались также взаимодействия, связанные с изменением ионизационного равновесия в пламени. Показано, что изменение степени ионизации элементов в пламени при добавлении щелочных металлов сказывается на интенсивностях линий ряда элементов.

Указанные взаимовлияния затрудняют анализ и делают, как и в большинстве других методов, обязательным тщательно продуманное эталонирование, обеспечивающее соответствие состава проб и эталонов. Следует отметить, что, чем выше температура пламени, тем, вообще говоря, меньше взаимное влияние элементов, связанное с химическими процессами, так как доля термического равновесного излучения возрастает с ростом температуры.

Быстрота проведения анализа в случае анализа растворов с помощью пламенной горелки делает возможным и удобным применение метода добавок (см. гл. IV, § 28), который достаточно полно исключает ошибки, вызываемые влиянием химического состава раствора на интенсивность спектральных линий.

Косвенные методы анализа элементов. Ряд элементов, при введении которых в пламя не происходит излучения характерных полос или линий, могут все же определяться с помощью косвенных приемов. Так, например, хлор может определяться по присутствию полос CuCl , для чего в анализируемые растворы специально вводится медь. Фтор легко наблюдается по полосам CaF (5145 или 5290 Å) либо по полосам SrF или BaF , лежащим в области около 5000 Å.

Описанное выше явление ослабления эмиссии кальция примесями применялось для определения концентрации тушащих элементов. Таким образом определялось содержание в растворе В, Ge, Zr, Hf, Mo, V, Al, P, а также Se, Te, Ti. Очевидно, что этот метод приемлем лишь в том случае, когда заранее известно, что в анализируемом растворе содержится только один тушащий элемент и задачей анализа является определение его концентрации.

Другой косвенный метод связан с титрованием определяемых примесей. Например, при определении концентрации радикала SO_4^{--} в растворе производится осаждение сульфата избытком хлористого бария. После осаждения спектрально определяется содержание бария в растворе, что дает возможность (по разности добавленного и определенного количества бария) установить содержание сульфата. Аналогично можно определить хлор, титруя раствор избытком азотнокислого серебра. Очевидно, что чувствительность такого рода приемов, связанных с титрованием, значительно меньше чувствительности прямых спектральных методов.

Точность анализов с помощью пламени зависит от его стабильности, качества регистрирующего устройства, концентрации определяемого элемента и т. д. При хорошей современной аппаратуре коэффициент вариации 1% можно считать обычным.

Область применения. Пламя чаще всего применяется в тех случаях, когда речь идет об определении относительно легко возбуждаемых элементов в растворах.

Очень удобно применение пламен для анализа естественных жидких продуктов.

Можно отметить достаточно широкое применение пламени в лакокрасочной промышленности, где оно служит для определения металлических примесей в растворителях, пигментах, лаках и смолах. Обычно для растворения служат органические растворители.

Широко применяется пламя также и при определении примесей в нефти и продуктах ее переработки, в которых с его помощью сейчас определяется 20 элементов, в том числе бор и хлор.

Анализ минеральных вод, морской и речной воды, а также атмосферных осадков тоже часто ведется с помощью пламени.

В агрохимии пламя применяется для анализа почв и растений, в том числе фруктов и овощей.

В медицине и биологии пламя используется для анализа крови, молока, а также при определении содержания металлов в различных органах человека и сыворотках. В ряде случаев такие определения имеют существенное значение для диагностики и терапии.

Интересный пример анализа с помощью пламени — определение скорости выгорания B^{10} в регулирующих стержнях ядерных реакторов [12.8]. Эти стержни, изготавливающиеся из циркония, нержавеющей стали и других металлов, содержат до 2% B^{10} , который служит поглотителем нейтронов. Взаимодействие с нейтронами приводит к образованию Li^7 и He^4 . Таким образом, количество накопившегося в образце Li^7 (так же как и He^4) может служить мерой выгорания B^{10} .

Для определения содержания лития навеска металла растворялась и тяжелые металлы осаждались аммиаком. Эта операция была необходима из-за высокой радиоактивности раствора. Однократное осаждение аммиаком снижало активность до уровня, допускавшего работу с раствором в обычных спектральных лабораториях.

Таблица 8

Спектральное определение коэффициента выгорания бора в регулирующих стержнях ядерных реакторов

Образец	Выгорание, %	
	рассчитано	определено
Цирконий	44	33,8
Нержавеющая сталь	52	47,7
	99	100,0
Цирколой	98	99,0
	65	72,0
	70	78,6

лития B^{10} в образце (которое всегда известно) к найденному спектроскопически количеству лития. Предварительно было установлено, что снижение содержания B^{10} в процессе выгорания не влияет в пределах точности опыта ($\approx 5\%$ отн.) на интенсивность линий лития. В табл. 8 даны рассчитанные (по величине нейтронного потока и времени его воздействия) и экспериментально определенные коэффициенты выгорания. Если учесть, что величина нейтронного потока определяется с большой погрешностью, то совпадение экспериментальных и расчетных данных нужно признать очень хорошим.

ГЛАВА VI АНАЛИЗ СПЛАВОВ

§ 34. Задачи анализа сплавов

Анализы сплавов обычно должны установить как соотношение концентраций основных компонентов, так и содержание в исследуемом сплаве посторонних примесей, в первую очередь тех, которые неблагоприятно сказываются на его эксплуатационных свойствах. Компоненты сплавов содержатся в довольно больших концентрациях, чаще всего не менее 0,1—1%, а в некоторых сплавах, как, например, латуни, бронзы или никхrome, в сравнимых количествах. Поэтому для определения основных компонентов сплавов чувствительность большинства методов спектрального анализа оказывается достаточной. В то же время современная металлургия часто требует, чтобы составы сплавов выдерживались с большой точностью. Это предъявляет повышенные требования к точности анализов. На ранних стадиях своего развития спектральный анализ не давал необходимой точности, и это тормозило его применение в металлургии. В настоящее время точность анализа достаточна почти для всех задач металлургии, за исключением некоторых задач анализа сплавов со сравнимым содержанием компонентов. Здесь точность химических методов часто оказывается значительно выше и более соответствует технологическим требованиям.

Большое значение в металлургическом производстве часто имеет время проведения анализа, а также, разумеется, трудовые затраты на один анализ и общие затраты, включая расходы реактивов, оборудования и т. п. Подробным экономическим расчетом эффективности спектрального анализа по сравнению с химическим мы не располагаем. Некоторое представление об этом дает таблица, составленная в 1962 г. по данным американской алюминиевой промышленности.

Таблица 9 [6.10]

Сравнение трудовых затрат и времени при различных методах анализа алюминиевых сплавов

Метод анализа Трудовые затраты	Химический	Спектральный	
		фотографический	фотоэлектрический
Количество определений на человека в час	3	15	75
Полное время анализа	4—8 час	15—30 мин	2—5 мин

Здесь не отражены данные о стоимости различных типов анализа, но можно думать, что выигрыш в стоимости при переходе от химического к спектральному анализу примерно пропорционален выигрышу в трудовых затратах, т. е. лежит в пределах 10—100 раз. Если учесть объем металлургического производства и предположить, что в других областях металлургии выигрыш того же порядка, что и в алюминиевой промышленности, то делается понятным огромное значение спектрального анализа и целесообразность возможно быстрой замены им классических химических методов *).

Спектральный анализ сплавов охватывает довольно широкий круг задач. Здесь можно указать следующие основные направления:

1. Анализ сплавов в процессе плавки с целью получения сплава нужного состава.

2. Анализ готовых сплавов, задачей которого является либо определение марки сплава (сортировка), либо точное определение его состава или содержания в нем вредных примесей.

3. Анализ готовых изделий.

Цель такого анализа может также состоять в определении марки сплава, из которого сделано изделие, либо в определении химических изменений, произошедших с металлом в процессе его обработки.

4. Анализ поверхностных покрытий.

Спектральный анализ дает возможность определить не только состав гальванических и других тонких покрытий, защищающих поверхность металла, но и установить толщину этих покрытий, что иногда представляет интерес.

5. Иногда спектральным анализом пользуются для определения распределения примесей и включений в металле.

Характерная особенность спектрального анализа сплавов состоит в том, что обычно приходится анализировать большое число однообразных по составу образцов и отклонения от стандартного состава, определяемого маркой сплава, относительно невелики. Это позволяет добиться высокой точности определений, а также делает экономически оправданным применение дорогих, но высокопроизводительных фотоэлектрических установок, предназначенных для анализов определенных типов сплавов.

§ 35. Подготовка образцов

Форма и обработка образцов. При анализах сплавов иногда приходится переводить образец металла в раствор или в какое-либо твердое химическое соединение (окислы, карбиды, сульфаты). В этой главе мы будем рассматривать только непосредственный анализ металлических проб.

В задачах, не требующих особой точности анализа, форма образца не играет большой роли. Искру или дугу можно зажечь между двумя кусками исследуемого металла либо между образцом сплава и вторым электродом (противоэлектродом) известного состава. В качестве противоэлектрода обычно берется стержень из чистого угля либо из основного компонента сплава: медный — для сплавов на медной основе, из железа

*) Эти замечания справедливы и для ряда других приложений спектрального анализа, в частности к геологической разведке, где большие масштабы аналитической работы делают широкое применение спектрального анализа не менее эффективным, чем в металлургии.

армко — для сталей и т. д. Спектры эталонов исследуются с теми же противоэлектродами.

Как уже отмечалось, интенсивность линий примесей зависит не только от содержания элемента в пробе, но и от ряда других факторов, в частности от формы электрода, размеров и формы площадки, подвергающейся воздействию разряда, и даже иногда от характера термической и механической обработки электрода. Влияние того или иного фактора на интенсивность спектральных линий почти никогда не поддается детальному объяснению, но причины такого влияния, по крайней мере качественно, могут быть поняты. Действительно, такие характеристики образца, как его форма и линейные размеры, влияют на равновесную температуру электрода: тонкий небольшой образец разогреется разрядом до более высокой температуры, чем массивный. След-

овательно, условия поступления примесей в разряд для массивного и небольшого образцов будут различными. Это приведет к изменению абсолютных и относительных интенсивностей спектральных линий, излучаемых разрядом. Из сказанного следует, что для точных количественных анализов все образцы, как те, которые подвергаются анализу, так и эталонные, должны быть одной формы, размеров и одинаково обработаны. Разумеется, расстояния между электродами также должны поддерживаться одинаковыми. Часто образцу не придают определенную форму, а только сошлифовывают на его поверхности плоскую площадку таких размеров, чтобы разряд не уходил за ее пределы (диаметр 8—10 мм для этого совершенно достаточен). Противоэлектродом в этом случае служит стержень из подходящего материала (обычно чистая медь, графит, алюминий и т. п.), оканчивающийся полусферой или усеченным конусом. Наиболее часто употребляемые типы электродов даны на рис. 134.

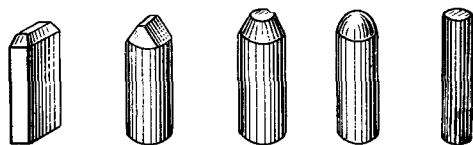


Рис. 134. Различные формы металлических электродов.

При анализе с применением мощных дуговых источников качество обработки поверхности не играет роли. При использовании искр и маломощных дуг торцевая поверхность должна быть тщательно обработана на токарном станке, а еще лучше — отшлифована или даже отполирована.

При анализе металлов в процессе их плавки электроды прямо отливаются в кокиль с последующей обработкой торцевой поверхности. В остальных случаях они изготавливаются на обычном токарном станке или на небольшом токарном станочке, специально приспособленном для изготовления электродов. Электроды из твердых сплавов обрабатываются с помощью абразивных кругов.

При отливке электродов следует иметь в виду процессы ликвации, заключающиеся в частичном разделении компонентов сплава во время его затвердевания. Чтобы избежать связанного с этим искажения концентрации в разных зонах электрода, нужно охлаждение вести по возможности быстро. Это особенно существенно для легкоплавких, медленно застывающих сплавов.

Спектральный анализ сплава дает правильное значение концентраций только для области, непосредственно прилегающей к поверхности электрода. В ряде случаев отливка металла или готовое изделие неодно-

родны по составу и важно знать среднее содержание тех или иных элементов в сплаве. В этих случаях употребление электродов, изготовленных из сплава, не дает нужных результатов и для усреднения результатов анализа берут тонкую стружку, полученную при сверлении различных участков образца, растворяют ее или переводят в окись, которую тщательно перемешивают и таким образом усредняют состав пробы. Выбор мест пробоотбора, а также количества отбираемых проб устанавливается на основании изучения свойств и технологии получения сплава, а также требований к результатам анализа.

Электроискровой перенос. В ряде задач анализируемый объект нельзя поднести к спектрографу и из него не может быть приготовлен электрод; это имеет место, например, при анализе громоздких готовых изделий: машин, станков и др. В этом случае взятие пробы может осуществляться с помощью электроискрового переноса. Преимущества

такого метода отбора пробы в том, что его легко осуществить от разных участков больших изделий, практически не повреждая их. Этот прием освобождает от необходимости пользоваться малоудобными переносными спектральными приборами, которые раньше применялись при сортировке металла и готовых изделий (например, металлолома). Проба электроискровым методом отбирается легко, быстро и может быть перенесена в лабораторию, где она анализируется обычным методом.

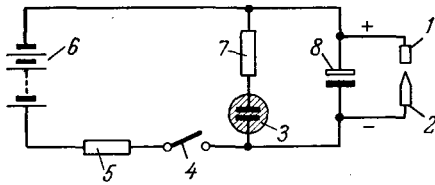


Рис. 135. Схема пробоотборника с батарейным питанием.

1 — проба, 2 — подставной электрод, 3 — неоновая лампа, 4 — выключатель, 5 — сопротивление 150 ом, 2 вт, 6 — батарея ГБ-300, 7 — сопротивление 1 Мом, 0,5 вт, 8 — конденсатор электролитический 800 мкф, 300 в.

Метод электроискрового переноса состоит в том, что между анализируе-

мым куском металла и электродом зажигается дуга переменного тока. В процессе горения дуги на поверхности электрода образуется слой металла, содержащего все компоненты анализируемого образца в количествах, зависящих от их концентрации в этом образце. Затем между электродом с перенесенным на него слоем и противоэлектродом из чистого металла зажигается искра или дуга, которая служит для возбуждения спектра.

Градуировочные графики строятся по эталонам, полученным таким же методом электроискрового переноса. Техника взятия пробы может быть несколько различной. Обычно в качестве электродов для переноса, а также возбуждения служат цилиндрические медные или угольные стержни диаметром 6—10 мм, оканчивающиеся усеченным конусом с площадкой диаметром 2,5 мм у вершины. Расстояние от этой площадки до электрода подбирается экспериментально и составляет 0,5—1 мм. Перенос ведется дугой переменного тока при силе тока около 3 а в течение нескольких десятков секунд. Рекомендуется делать с одного участка два переноса. Электрод, на который сделан первый перенос, для анализа не используется, и такая операция служит для предварительной обработки поверхности, с которой берется проба. Такая обработка улучшает воспроизводимость результатов.

Удобным вариантом этого метода является способ контактного электроискрового переноса, который может быть осуществлен с помощью небольшого батарейного пробоотборника, схема которого дана на рис. 135. Перенос происходит при приведении в соприкосновение электрода

и поверхности, с которой производится пробоотбор. При этом разряжается электролитический конденсатор с емкостью в несколько сот микрофард. Получающаяся при разряде искра осуществляет распыление и перенос металла [3.5].

Точность анализа при электроискровом переносе пробы характеризуется ошибкой 4—10%, по-видимому, несколько большей, чем при непосредственном анализе сплавов. Чувствительность метода также не очень велика, и он применяется для анализов примесей, концентрации которых составляют не менее 0,1%.

Обыскривание. Наблюдение почти любой гомологической пары линий, в особенности в искровом разряде, показывает, что отношение интенсивностей составляющих пары меняется в начальный период горения разряда. Эти изменения, особенно значительные в первые секунды после включения искры, постепенно уменьшаются и спустя полминуты-минуту от начала разряда прекращаются, и отношение интенсивностей, измеренное после этого срока, остается постоянным во времени. График зависимости отношения интенсивностей двух аналитических линий от времени, отсчитанного с момента включения разряда, носит название кривой обыскривания.

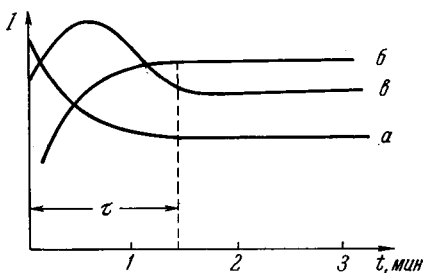


Рис. 136. Кривые обыскривания.

Обычные формы кривых обыскривания представлены на рис. 136, *a* и *б*.

Иногда они имеют более сложную форму (рис. 136, кривая *в*). Аналогичный ход интенсивности может наблюдаться и для каждой из двух линий, составляющих аналитическую пару.

Причин для изменения относительной интенсивности аналитических линий в первые секунды горения разряда может быть довольно много. Существенную роль играют окислительно-восстановительные процессы на поверхности образца. Это было доказано опытами, в которых окислительная атмосфера, окружающая разряд, заменялась на восстановительную. При этом форма кривых обыскривания существенно менялась, вплоть до того, что для одной и той же пары линий кривая типа *a* рис. 136 переходила в кривую типа *б*.

Значительную роль в процессе обыскривания играет также разогрев образца, меняющий характер испарения отдельных компонентов с его поверхности и скорость диффузии из более глубоких слоев к поверхностным. Поэтому форма кривой обыскривания зависит от формы и массы образца. Особенно сильно проявляется эффект обыскривания, когда в результате сплавления двух металлов не образуется истинного раствора. Как на пример укажем на сплав Au — Pb. Свинец не растворяется, а локализуется в промежутках между микрокристаллами золота. При анализе излома сплавов 99% Au + 1% Pb и 99,8% Au + 0,2% Pb было произведено 11 экспозиций по 10 секунд каждая. Интенсивности линий свинца соответствовали его концентрациям, указанным в табл. 10.

Как видно из этой таблицы, изменение интенсивности линий свинца в начале съемки иногда соответствует сорокакратному увеличению концентрации.

Какова бы ни была сущность физико-химических процессов, приводящих к изменению относительной интенсивности линий, с аналитической

точки зрения существенно то, что спустя некоторое время устанавливается стационарное равновесие, в результате чего относительная интенсивность линий в разряде перестает меняться. Принято, проводя анализ, первый период горения искры, в течение которого происходит изменение относительных интенсивностей, не регистрировать и начинать

Таблица 10 [3.10]

Изменение кажущейся концентрации свинца в сплаве его с золотом, определенное по интенсивности его линий в процессе обыскривания

Интервал экспозиции, сек	Au+1% Pb Au+0,2% Pb		Интервал экспозиции, сек	Au+1% Pb Au+0,2% Pb	
	обнаружено Pb, %			обнаружено Pb, %	
0—10	40	2	50—60	1,5	—
20—30	7	0,5	70—80	—	0,2
30—40	3	0,32	100—110	1	0,2
40—50	2	—	110—120	1	0,2

анализ только после того, как относительная интенсивность перестает меняться, т. е. спустя время τ на кривых рис. 136.

Такая предварительная обработка электрода разрядом носит название обыскривания, а время τ называется временем обыскривания. До проведения анализов проводится примерное исследование формы кривых обыскривания и на основании этого устанавливается величина τ . Разумеется, когда это возможно, лучше взять τ несколько больше, чем минимально необходимое. Насколько необходимо всегда исключать время обыскривания из регистрации, сказать трудно. Если кривые обыскривания достаточно устойчивы, то, увеличив время регистрации включением интервала 0— τ , мы не уменьшим, а увеличим точность анализа. Однако в пользу исключения начального интервала времени говорит то, что при первичной обработке искрой поверхности электрода выгорают случайные загрязнения на нем, кроме того, свежая поверхность анализируемого электрода получена в результате механической обработки, в то время как поверхности эталонных электродов во время предыдущих анализов подвергались действию разряда.

Благодаря этому, если не проводить предварительного обыскривания, то эталоны и образцы окажутся в неравноправном положении. Время обыскривания в редких случаях превосходит одну минуту. Для удобства работы сейчас существуют простые электрические экспозиметры, которые включают разряд и автоматически открывают затвор щели спектрального прибора после истечения времени обыскривания, а после конца экспозиции также автоматически закрывают затвор и выключают питание источника. Экспозиметры иногда встраиваются в спектральный прибор, как, например, это сделано в приборе ИСП-30. При возбуждении спектра в дуге процесс изменения относительной интенсивности также наблюдается, но обычно он выражен менее четко и длится более короткий период времени. Так как это явление больше всего изучалось при искровом возбуждении, то и при возбуждении с помощью других источников, в том числе и дуги, предварительный, нерегистрируемый период возбуждения спектра принято называть обыскриванием. Иногда, впрочем, его называют также обжигом.

§ 36. Визуальные методы анализа

Визуальный спектральный анализ основан на наблюдении с помощью спектроскопа (стилоскопа или стилометра) видимой области спектра и визуальной оценке либо фотометрическим измерением интенсивностей аналитических линий.

Полуколичественные определения. Стилоскоп и стилометр широко применяются главным образом для экспрессных полуколичественных определений, служащих в первую очередь для сортировки (определения марок) черных и цветных сплавов. С помощью стилометра в ряде случаев можно делать и достаточно прецизионные анализы, не уступающие по точности фотографическим методам. Однако длительная работа на стилометре очень утомительна, и представляется более целесообразным заменять там, где это возможно, количественный визуальный анализ фотографическим или фотоэлектрическим. Для полуколичественных определений источником возбуждения обычно служит дуга переменного или постоянного тока. Сейчас уже подобрано большое количество гомологических пар, по которым можно определять основные примеси, встречающиеся в широко распространенных промышленных сплавах. Эти данные приводятся в соответствующих руководствах [3.5] и могут быть использованы для анализов даже без применения эталонов, так как в пределах требуемой для полуколичественных определений точности подобранные пары оказываются достаточно устойчивыми и не зависящими от вариаций условий анализа.

В качестве примера здесь приводится таблица спектроскопических признаков для сортировки марок сплавов, из которых изготовляют стальную проволоку. Сорт стали устанавливался по содержанию в ней никеля и хрома.

Таблица 41 [3.5]

Спектроскопические признаки для сортировки стальной проволоки

Хром		Никель		Марки стали
содержание, %	оценки интенсивностей	содержание, %	оценки интенсивностей	
0,1	Cr 5208,4=Fe 5202,3	Меньше 0,6	Ni 5476,9<Fe 5455,6	Углеродист. То же » » ШХ6 ШХ10 9ХС 50ХФА 20ХМА ШХ15 ЭИ60, ЭЖ1 ЭХН60 ЭИ341 ЭИ340 ЭЯ1, ЭЯ1Т ЭИ334 ЭИ319
0,2	Cr 5204,5=Fe 5202,3	» 0,6	Ni 5476,9<Fe 5455,6	
0,3	Cr 5206,03=Fe 5202,3	» 0,6	Ni 5476,9<Fe 5455,6	
0,45—0,75	Cr 4274,9<Fe 4282,4	» 0,6	Ni 5476,9<Fe 5455,6	
0,80—1,20	Cr 4274,8=Fe 4282,4	» 0,6	Ni 5476,9<Fe 5455,6	
1,3—1,65	Cr 4289,7=Fe 4294,13	» 0,6	Ni 5476,9<Fe 5455,6	
10—14	Cr 4922,26<Fe 4919,0	55—61	Ni 5476,9<Fe 5455,6	
14—18	Cr 4922,26=Fe 4923,9	55—61	Ni 5476,9>Fe 5455,6	
16—20	Cr 4922,26=Fe 4919,0	Меньше 0,6	Ni 5476,9<Fe 5455,6	
22—27	Cr 4922,26>Fe 4919,0	» 0,6	Ni 5476,9<Fe 5455,6	
16—20	Cr 4922,26=Fe 4919,0	8—15	Ni 5476,9=Fe 5455,6	
20—23	Cr 4922,26 яркая	71—79	Ni 5476,9>Fe 5455,6	
22—27	Cr 4923,9 не видна	71—79	Ni 5476,9>Fe 5455,6	
22—27	Cr 4922,26>Fe 4919,0	8—15	Ni 5476,9=Fe 5455,6	

С помощью стилоскопа, разумеется, можно анализировать как черные, так и цветные сплавы, в первую очередь медные, алюминиевые,

магниевого. Противозэлектродом при этом служат иногда чистые цветные металлы, иногда железо. Выбор для этой цели железа объясняется тем, что в бедных линиями спектрах цветных металлов не всегда удается подобрать гомологические пары во всем интересующем нас интервале концентраций.

Количественные методы. Нетрудно дополнить стилоскоп простыми фотометрическими приспособлениями, с помощью которых можно производить более точные определения. Простейшим из них является ступенчатый ослабитель, расположенный перед щелью стилоскопа. Пусть мы имеем гомологическую пару равноинтенсивных при некоторой концентрации линий. Ступенчатый ослабитель разобьет каждую из линий на ряд отрезков, яркости которых относятся друг к другу, как пропускания

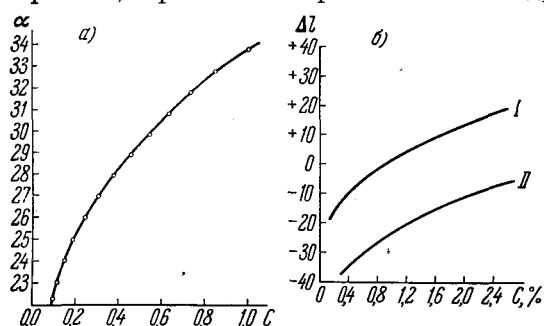


Рис. 137. Градуировочные графики для анализа на стилоскопе.

а) График для определения хрома в сталях, б) график для определения кремния в сталях. I — медный электрод, II — железный электрод.

равноинтенсивных ступенек нет, можно интерполировать наблюдаемые яркости между двумя ближайшими ступеньками. Такой прием получил название метода фотометрического интерполирования. Точность его очень сильно зависит от условий наблюдения, так как глаз хорошо устанавливает равенство двух фотометрируемых полей, когда эти поля соприкасаются, имеют достаточные размеры и удобную для работы яркость. В стилоскопе со ступенчатым ослабителем эти условия не выполняются и поэтому точность измерений ниже, чем при применении стилометра, когда сравниваемые спектральные линии доводятся до соприкосновения и яркости полей уравниваются с помощью поляризационной оптики либо нейтрального клина, ослабляющего одну из линий. В зависимости от этого при построении градуировочного графика для анализа на стилоскопе по оси ординат обычно откладывают угол поворота поляризационного фотометрического устройства α (рис. 137, а) либо величину смещения фотометрического клина ΔI (рис. 137, б).

Результаты количественных визуальных анализов более, чем других методов спектрального анализа, отягчены субъективной ошибкой наблюдателя. Почти всегда две сравниваемые линии выглядят различно: они, например, могут иметь разную ширину; кроме того, вид прилегающих к каждой из них областей спектра, вообще говоря, также различен. Поэтому равенство интенсивностей линий будет устанавливаться двумя разными наблюдателями при различных отсчетах шкалы прибора. Даже состояние утомления одного и того же наблюдателя может внести систематические смещения в отсчеты. Поэтому градуировочный

соседних ступенек ослабителя. Мы теперь можем установить с помощью эталонов ряд концентраций, для которых выполняется равенство яркостей участков линии сравнения и аналитической линии, видимых через разные ступеньки ослабителя. В интервале концентраций, для которого удается подобрать такие равенства, можно выполнять более точные определения, причем в тех случаях, когда концентрация определяемого элемента имеет такую величину, что рав-

график должен строиться каждым наблюдателем для себя и периодически проверяться. Следует также отметить, что утомление наблюдателя приводит и к ухудшению воспроизводимости измерений. Поэтому не рекомендуется непрерывная работа на стилометре более 1 часа и общая продолжительность фотометрирования более 3 часов в день.

Точность, которую получают с помощью стилометра, редко может превышать ту, которая легко достигается фотографическими методами. Преимущество стилометра перед спектрографом только в несколько большей скорости получения результатов. В соответствии с этим, по-видимому, его следует применять только тогда, когда получение быстрых ответов существенно, а применение для этого фотоэлектрических методов оказывается неэкономичным из-за недостаточно большого числа образцов, которые нужно анализировать.

§ 37. Фотографические методы анализа

Выбор спектрографа. До сих пор основная масса анализов металлических образцов проводится фотографическим способом. Это связано не с преимуществами этого метода, а с недостаточно широким распространением, которое получили фотоэлектрические установки, которыми в первую очередь оснащаются наиболее крупные предприятия. Вероятно, фотографические методы еще долго будут играть большую роль при решении аналитических задач. Для наиболее рационального их применения существен правильный выбор спектрографа.

Увеличение дисперсии и разрешающей способности всегда благоприятно сказывается на точности анализа и облегчает расшифровку спектрограммы. Однако большие спектрографы, как известно, не охватывают на одной пластинке всей рабочей области спектра, кроме того, они дороже, дороже обходится и их эксплуатация, так как увеличивается расход фотоматериалов по сравнению с малыми спектрографами. Поэтому применение больших спектрографов типа КСА или ДСФ-8 можно рекомендовать только тогда, когда это действительно вызвано необходимостью, т. е. при анализах металлов со сложными спектрами.

В табл. 12 указаны металлы, анализы которых целесообразно выполнять с помощью средних (типа ИСП-28) и больших (типа КСА-1) спектрографов.

Таблица 12

Выбор прибора для анализа сплавов

Спектр. прибор	ИСП-28	КСА-1 предпочтителен	КСА-1 необходим
Основной компонент анализируемого сплава	Li, Ge, Be, B, Ga, Mg, Na, C, Sr, Po, As, Sn, Tl, K, Bi, Au, Ag, Rb, Si, Al, Cd, Pb, Lu, Ba, Sc, Sb, Cs, Ca, J, Tu	Ho, Pt, Pd, Cu, In, La, Ib, Ni, Rh, Mn, Hf, Gd, Co, Os	Er, Dy, Pm, Zr, Nb, Ti, Ta, Cr, Re, Eu, Tb, Nd, Ir, Th, Pr, Te, Ac, Pu, V, Mo, W, Fe, U

Приведенные в этой таблице данные носят ориентировочный характер: она составлена на основании числа линий, наблюдаемых в спектрах элементов. Для отдельных задач, даже для элементов с очень сложными спектрами, можно пользоваться небольшими приборами. Так, например,

спектрограф ИСП-28 может быть использован для определения следов марганца в железе при искровом возбуждении, так как в области 2600 Å, где расположены последние линии Mn II, дисперсия этого прибора достаточно высока. При дуговом возбуждении в области 2300 Å, где расположена последняя линия Cd I, спектр железа также не будет мешать определению кадмия в Fe, но если мы захотим определять кадмий в образцах, содержащих ванадий или мышьяк, то нам придется применить прибор с большей, чем у ИСП-28, дисперсией.

Получение спектрограмм. При количественном анализе металлов тщательное фотографирование спектра с соблюдением полного единообразия при получении спектров проб и эталонов является одним из главных условий достижения высокой точности анализа.

Можно считать доказанным, что при применении хороших источников света, питаемых генератором с электронным управлением или даже генератором типа ИГ (см. гл. I), основная ошибка анализа сплавов определяется ошибкой, связанной с фотографированием спектра. Поэтому эта операция должна быть выполнена с максимальной тщательностью.

Если предполагается работать по какому-либо методу, связанному с переходом от почернений к интенсивностям, то на каждой пластинке должен быть хотя бы один спектр, служащий для построения характеристической кривой пластинки. Чаще всего для этой цели используют спектр железа либо спектр анализируемого металла, сфотографированные через ступенчатый ослабитель. При этом нужно заботиться о равномерном по высоте освещении щели (см. § 14) и о качестве градуировки ослабителя*). Ступеньки стандартного ослабителя имеют высоту около 1 мм. При узких щелях это приводит к слишком малым площадям изображения спектральных линий. Поэтому для точного построения характеристической кривой необходимо расширять щель спектрографа больше, чем это принято делать при получении аналитических спектрограмм. Если переложения линий не мешают, то целесообразно довести ширину изображения щели на фотопластинке до 0,1—0,2 мм. Для точных анализов можно рекомендовать двукратное фотографирование марок почернений — в верхней и нижней частях фотопластинки. Это позволяет обнаружить изменение свойств пластинки в разных участках ее поверхности. При необходимости оно может быть учтено. Разумеется, наиболее точный способ — получать марки почернений на каждом аналитическом спектре. Однако такой способ приводит к очень плохому использованию площади пластинки из-за малого количества помещающихся на ней спектров, не говоря уже о большой затрате времени на фотометрическую обработку.

Выбор рабочей ширины и высоты щели спектрографа при получении спектров проб и эталонов диктуется тем, что нужно по возможности исключить ошибку, связанную с зернистостью пластинки, а при малых фотометрируемых площадях именно она является главной. Увеличение площади может быть достигнуто увеличением высоты или ширины щели спектрографа. Первое ограничено обычно устройством микрофотометра, щель которого может вырезать участок изображения линии высотой не более 1 мм, а также кривизной изображения спектральной линии. Увеличение ширины изображения линии ограничивается наложением мешающих линий на аналитические, а также некоторым возрастанием роли сплошного спектра.

*) Следует отметить, что в аналитической практике небольшие систематические ошибки в градуировке ослабителя несутся, так как они одинаково сказываются на пробах и эталонах.

Исходя из всех этих условий и следует выбирать размеры щели. Так как они связаны с зернистостью пластинки (при работе на мелкозернистых пластинках можно брать меньшие по размеру фотометрируемые площади), характером спектра и параметрами спектрального прибора, то никакие общих рекомендаций здесь дать нельзя. Очевидно, что увеличение дисперсии прибора позволяет выбирать более широкие щели и поэтому выгодно. Для большинства пластинок вблизи нормальных почернений ошибка, связанная с зернистостью, мала, если фотометрируемая площадь больше $0,05-0,2 \text{ мм}^2$. Так что если структура спектра этому не мешает, то при высоте фотометрируемого участка 1 мм ширину изображения щели лучше всего взять не менее $0,05 \text{ мм}$. Практически этому часто препятствуют наложения на аналитическую линию других спектральных линий, и приходится довольствоваться щелями шириной $0,02 \text{ мм}$ и меньше, но при этом зернистая структура пластинки уже почти всегда играет существенную роль. Разумеется, при большом количестве анализов лучше всего необходимую ширину щели подобрать экспериментально, меняя ее до тех пор, пока мы не добьемся минимального значения коэффициента вариации. Это делается, по-видимому, далеко не во всех работах, поэтому, воспроизведя ту или иную методику, ширину щели иногда целесообразно подбирать независимо от той, которая приведена, тем более, что на пластинках с различной зернистостью оптимальная ширина щели будет существенно разной.

Все остальные правила получения спектрограмм для количественного анализа металлов обычные. При экспрессных методах анализа допустимо ускоренное высушивание эмульсии спиртом и струей теплого воздуха, хотя такой прием обработки может иногда ухудшить качество слоя.

Градуировочные графики. При анализе металлов применяются построение постоянного градуировочного графика, а также метод трех эталонов. Трудно сказать, какому из этих двух приемов отдается предпочтение. Часто производится фотометрическое исключение фона. По-видимому, это целесообразно делать, когда график заметно искривлен, а исключение фона приводит к его спрямлению. С этой же целью иногда, работая в области недодержек, спрямляют характеристическую кривую пластинки, пользуясь преобразованием Зейделя (см. также стр. 127).

Точность. Точность фотографических методов анализа сплавов в лучших случаях характеризуется коэффициентом вариации 1% . Более обычное его значение $3-5\%$. Качество фотографических материалов и условий проявления, по-видимому, часто оказывается решающим для точности анализа.

§ 38. Примеры анализа сплавов

В этом параграфе будет приведен ряд примеров фотографического спектрального анализа сплавов. Мы постарались выбрать наиболее характерные случаи, хотя ими, конечно, не охватывается все разнообразие задач, с которыми приходится сталкиваться аналитику.

Анализ феррованадия [6.7]. Феррованадием называется сплав, содержащий около 50% железа, $43-48\%$ ванадия, $1-2\%$ кремния, $0,8-1,5\%$ марганца, $0,6-1,5\%$ хрома и малые количества Al, С, S, P и др. Основной анализ ведется на первые пять элементов (см. табл. 13). Большие содержания ванадия вызывают необходимость добиваться высокой точности результатов. Относительная погрешность в определении концентрации ванадия не должна превышать $0,7\%$. При анализах в

процессе плавки пробы, отлитые в металлический кокиль, оказываются достаточно однородными. Хрупкие куски сплава произвольной формы затачиваются на абразивном круге до получения гладкой ровной поверхности; противоэлектродом служит алюминиевый стержень диаметром 6—10 мм, оканчивающийся полусферой; спектр возбуждается с помощью

Таблица 13

Спектральные линии для анализа феррованадия

Аналитические линии		Линии сравнения	
λ , Å	E , эв	λ , Å	E , эв
V II 3226,9	6,9	Fe II 3227,7	5,51
Si I 2881,6	5,08	Fe I 2880,6	5,31
Mn II 2939,3	5,40	Fe I 2953,9	4,28
Cr II 2677,1	6,18	Fe I 2731,0	5,55

Таблица 14

Определение ванадия в феррованадиях химическим и спектральным методами

Химический, %	Спектральный, %	Химический, %	Спектральный, %
44,7	44,7	44,4	44,2
45,1	44,9	44,3	43,8
43,7	43,2	44,7	44,7
44,7	44,6	44,4	44,4
44,7	44,5	46,7	46,8

генератора серии ИГ, емкость контура — 0,01 мкф, самоиндукция — 0,05 мгн, искровой промежуток — 2 мм, время обжаривания — 80 сек.

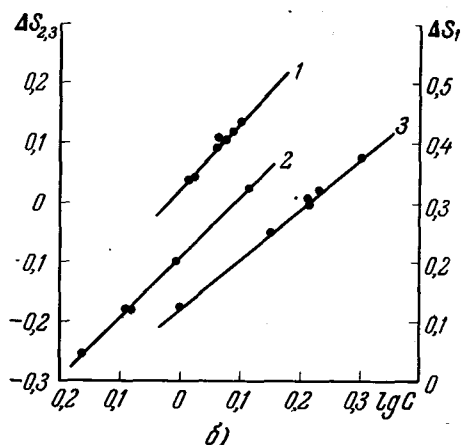
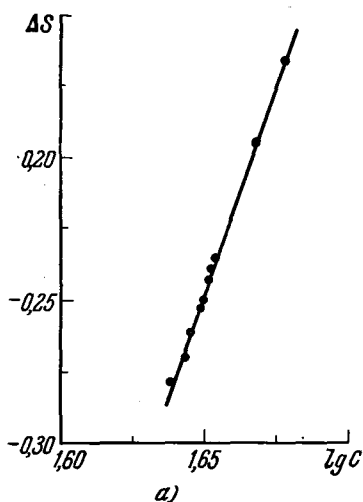


Рис. 138. Градуировочные графики для анализа феррованадия.

а) График для определения ванадия, б) графики для определения марганца (1), хрома (2) и кремния (3).

экспозиции — 15—20 сек. Спектрограф — ИСП-28. Рабочая ширина щели — 0,01 мм.

На рис. 138, а и б показаны градуировочные графики для определения V, а также Mn, Cr и Si.

В табл. 14 сопоставлены результаты определения ванадия химическим и спектральным методами для ряда образцов.

Коэффициент вариации при определении ванадия составляет 1%. Для анализа проводятся три параллельных определения, так что средняя квадратичная погрешность результата составляет 0,6%. При определении Si, Mn, Cr и Al соответствующая погрешность составляет 2—3%.

Интересно отметить, что выбор аналитических линий, по которым ведется анализ, совершенно «неправильный» с точки зрения условий гомологичности, описанных ранее (гл. IV). Действительно, для линий V — Fe ΔE составляет 1,4 эв. Дуговая линия кремния 2881,6 Å сравнивается с дуговой линией Fe I 2880,88 Å, которая при применяемой дисперсии накладывается на искровую линию Fe II 2880,76 Å. Точно так же искровая линия Mn II 2939,3 Å сравнивается с линией Fe I 2953,94 Å, на которую накладывается линия Fe II 2953,78 Å. Возможно, что именно этим объясняется то, что точность определения ванадия, где обе аналитические линии искровые, оказалась выше, чем точность определения других примесей. Однако главным результатом этого примера, на наш взгляд, является то, что даже линии, плохо подчиняющиеся правилам гомологичности, могут при хорошей стандартизации условий возбуждения давать достаточно точные результаты. Из этого, разумеется, не следует, что при выборе аналитической пары не нужно заботиться об одинаковой принадлежности (атому или иону) аналитических линий, близости их энергий возбуждения и отсутствии наложений.

Анализ расщепляющегося сплава [12.39]. Расщепляющимся сплавом называется применяемый в атомных реакторах уран, содержащий ряд легирующих примесей. Эти примеси содержатся в следующих количествах (данные по американскому сплаву): Mo — 2,5%; Ru — 2%; Rh — 0,3%; Pd — 0,2%; Zr — 2,5%.

Для этих концентраций был разработан метод спектрального анализа. Средние расстояния между линиями в исключительно многолинейчатом атомном спектре урана увеличиваются по мере продвижения в коротковолновую часть спектра. Поэтому все аналитические линии выбраны короче 2660 Å. Применялся автоколлимационный кварцевый спектрограф с обратной дисперсией 1,9 Å/мм в области 2300 Å (примерно та же дисперсия, что у прибора КСА-1). Спектр возбуждался искровым источником со следующими электрическими параметрами: сила тока в первичной цепи трансформатора — 5,5 а при напряжении 130 в; напряжение во вторичной цепи — 25 000 в, самоиндукция — 4 мгн, емкость — 0,005 мкф, искровой промежуток — 5 мм (с воздушным обдувом). Схема давала один разряд в каждый полупериод, время обсыхания — 5 сек, экспозиции — 18 сек. Образец металла весом не менее 5 г обрабатывался на станке до получения плоской полированной площадки диаметром не менее 3 мм. Противоеlectродом служил графитовый стержень, оканчивающийся усеченным конусом с площадкой диаметром 3 мм. Список аналитических линий приведен в табл. 15.

Таблица 15

Спектральные линии для анализа расщепляющегося сплава

Аналитическая линия, Å	Mo II 2260,6	Ru II 2661,6	Rh II 2461,0	Pd II 2488,9	Zr II 2449,85
Линия сравнения, Å	U 2660,14	U 2660,14	U 2460,86	U 2492,95	U 2397,32

Градуировочный график строился в координатах $(\lg \frac{I_{ан}}{I_{сп}} - \lg C)$. Учет фона проводился стандартной фотометрической методикой с помощью

кривой почернений фотопластинки. Производилось сравнение результатов химического и спектрального определения всех элементов. Среднее квадратичное значение относительного расхождения составляет для молибдена и рутения 4%; для родия, палладия и циркония — 7%. В то же время воспроизводимость спектрального метода значительно выше. Она меняется в пределах 1—2% для разных элементов. Причины сравнительно большого расхождения химического и спектрального методов, возможно, лежат в несоответствии состава и структуры проб и эталонов.

Анализ медных сплавов. Прекрасные по точности результаты удавалось получить при тщательном проведении анализа медных сплавов, в частности латуней и бронз [3.12]. Основными компонентами латуней являются медь и цинк. Кроме того, в них могут содержаться небольшие количества Sn, Pb, Al, Mn, Si, Fe, Ni, Bi. Анализ проводился при возбуждении спектра импульсным разрядом. Параметры разрядной цепи: $C = 2$ мкф, $L = 10$ мкгн, $R = 10$ ом. Применялся спектрограф с вогнутой дифракционной решеткой $R = 1,5$ м. Ширина щели — 0,06 мм, время обсыхания — 15 сек, экспозиции — 60 сек. Анализируемый образец, являвшийся анодом, обрабатывался до получения плоской полированной поверхности. Противозэлектродом (катодом) служил графитовый стержень диаметром 6 мм с конической 120-градусной заточкой на рабочем конце.

В табл. 16 дано сопоставление результатов химического и спектрального определений состава ряда медных сплавов.

Таблица 16

Химический и спектральный анализы медных сплавов

№ образца	Элемент	$C_{\text{хим}}^*)$	$C_{\text{сп}}^*)$	$\frac{C_{\text{хим}} - C_{\text{сп}}}{C_{\text{хим}}}$, %	№ образца	Элемент	$C_{\text{хим}}^*)$	$C_{\text{сп}}^*)$	$\frac{C_{\text{хим}} - C_{\text{сп}}}{C_{\text{хим}}}$, %
1	Cu	64,86	64,94	0,12	6	Cu	60,29	60,58	0,48
	Zn	35,14	35,06	0,23		Zn	36,83	36,44	1,1
				Pb		2,04	2,07	1,5	
				Sn		0,74	0,74	0,0	
2	Cu	68,43	68,48	0,07	7	Cu	94,92	94,89	0,03
	Zn	31,50	31,52	0,07		Al	5,18	5,11	1,3
3	Cu	61,31	61,40	0,15	8	Cu	90,63	90,53	0,11
	Zn	35,46	35,10	1,00		Al	7,27	7,37	1,4
	Pb	3,17	3,25	2,5		Si	2,02	2,03	0,5
4	Cu	61,88	62,10	0,35	9	Cu	95,45	95,65	0,21
	Zn	37,48	37,15	0,89		Si	3,47	3,40	2,0
	Sn	0,61	0,61	0,0		Mg	0,86	0,94	9,3
5	Cu	59,34	59,40	0,10	10	Cu	58,80	58,72	0,14
	Zn	38,96	39,02	0,15		Zn	38,81	38,88	0,18
	Pb	0,83	0,85	2,4		Sn	0,99	1,00	1,0
	Sn	0,73	0,73	0,0		Mg	0,26	0,26	0,0
				Fe		1,13	1,14	0,88	

*) Результаты химического определения — среднее из двух, а спектрального — среднее из трех параллельных анализов.

Как видно из этой таблицы, относительные расхождения результатов химического и спектрального анализов редко превышают 1%, и такой анализ по точности приближается к лучшим фотоэлектрическим методам.

Однако для получения такой точности нужны очень хорошие фотоматериалы и очень строгая стандартизация их обработки.

§ 39. Фотоэлектрические методы

Фотоэлектрические спектральные приборы, применяемые в спектральном анализе, можно разбить на следующие группы: 1) одноканальные, как, например, относительно дешевый прибор типа ФЭС-1; 2) фотоэлектрические приставки к спектрографам, позволяющие последовательно записывать (сканировать) интенсивности соседних участков спектра, и 3) большие многоканальные приборы, представителем которых служит описанный ранее ДФС-10, служащие для быстрого одновременного определения ряда элементов.

Приборы первых двух типов могут применяться тогда, когда относительно небольшой объем производства делает нерентабельным применение многоканальных приборов. Возможности последних иллюстрируются следующими данными. При анализе медных или алюминиевых сплавов многоканальный квантометр может выполнять 4—5 тысяч определений в день. Время от момента поступления образца на анализ до момента получения результата в цехе — 5 минут. Эти результаты получены в условиях эксплуатации приборов на больших заводах США и Канады. В зависимости от типа анализируемого сплава и количества определяемых элементов время анализа может меняться от 2 до 15 минут. Напомним, что химический анализ одного медного сплава занимает 3—5 часов, а спектральный фотографический — не менее 30—40 минут. Высокая производительность — основное достоинство фотоэлектрических методов, весьма существенное для ряда металлургических производств.

Другим важным преимуществом фотоэлектрических методов является их точность. Инструментальная погрешность фотоэлектрических приборов, установленная по измерению относительной интенсивности двух участков спектра, даваемого стабильным источником (лампа накаливания), составляет 0,2—0,3%. В большинстве случаев эта точность не может быть реализована при анализе в связи с нестабильностью источника, неоднородностью проб и другими возможными ошибками, о которых мы уже говорили. Однако иногда удается достаточно близко подойти к предельной точности, даваемой прибором. В качестве примера здесь приводятся данные по результатам анализа медных сплавов [11.15] (табл. 17).

Сравнение данных этой таблицы с данными фотографического метода анализа медных сплавов (табл. 18) показывает, что выигрыш в точности, даваемый фотоэлектрическими методами, в данном случае незначителен. Однако следует иметь в виду, что получение столь точных данных фотографическим методом требует исключительной тщательности работы и очень хороших фотоматериалов, в то время как фотоэлектрические данные, приведенные в таблице, относятся к рядовым измерениям. Кроме того, следует отметить, что ошибки фотографического метода определялись для среднего из трех параллельных анализов. По-видимому, в обоих приведенных примерах измерения выполнены с такой точностью, что основная

Таблица 17

Относительная погрешность определений при анализе сплавов меди с помощью квантометра

Определяемый элемент	Определяемая концентрация, весовые %	Коэффициент вариации, %	Определяемый элемент	Определяемая концентрация, весовые, %	Коэффициент вариации, %
Цинк	0,05	2,6	Никель	0,058	3,4
	10—15	0,8 —0,9		0,95	1,4
	18—30	0,5 —0,45		10,00	1,4
	30—40	0,45—0,4			
Свинец	0,06	2,7	Кремний	0,015	2,00
	0,5	0,22		0,136	1,06
	1,62	0,62		2,00	1,75
	3,42	1,11		3,17	1,07
Олово	0,038	4,5	Алюминий	0,03	2,00
	0,62	1,30		3,00	1,37
	1,25	1,44		5,60	0,76
	4,78	1,04		7,15	0,74
	0,029	9,0	Кадмий	0,033	8,2
Железо	0,14	2,85	Марганец	0,26	1,69
	0,72	2,90		0,37	1,80
	0,97	0,64			

погрешность определяется неоднородностью сплавов. В этой таблице сопоставлены коэффициенты вариации при одинаковых концентрациях определяемых элементов.

Из этой таблицы видно, что ошибки, полученные в двух различных работах при разных методах возбуждения и регистрации спектра, очень близки и их величина хорошо коррелирует с определяемыми элементами. Это и заставляет думать, что основная ошибка связана в обоих случаях со свойствами металла, а не метода анализа.

Таблица 18
Ошибки фотоэлектрического и фотографического анализов латуней

Элемент	Концентрация, %	Коэффициент вариации, %	
		фотоэл.	фотогр.
Zn	30—35	0,4—0,45	0,36—0,45
Sn	0,7	1,3	1,6
Al	7	0,74	0,59
Si	2	1,75	1,1
Pb	3	1,1	1,8

на относительная погрешность определения около 1,5% [11.15]. При концентрации хрома и марганца около 0,04% погрешность их определения на этом приборе возрастает до 10—15%, так как эти концентрации находятся уже вблизи границы чувствительности применявшегося метода.

Анализы других сплавов также характеризуются ошибкой около 1%, обычно возрастающей при очень малых значениях определяемых концентраций. Так, например, при определении хрома и марганца в легированных сталях с помощью установки ФЭС-1 в области концентрации легирующих элементов 1—20% получе-

§ 40. Различные случаи анализа сплавов

Анализ по ходу плавки. Несмотря на то, что взятие пробы из плавильной печи обычно не представляет затруднений, были попытки разработать методы анализа непосредственно расплава. Первые опыты велись в небольшой электросталеплавильной печи [6.9], внутри которой зажигалась дуга между электродами, расположенными над поверхностью расплавленного металла. В плавку добавлялись различные количества марганца и хрома, и спектры, наблюдаемые при возбуждении в печи, сравнивались со спектрами проб, отобранных из расплава. Оказалось, что можно построить градуировочные графики для определения этих легирующих элементов, характеризуемые небольшим разбросом точек. Это указывает на возможность разработки метода анализа расплава без отбора проб.

Анализ порошков. Образец металла может быть представлен в виде порошка. Иногда это связано с тем, что для усреднения отбирают тонким сверлом пробу из разных участков металла. В других случаях материал настолько хрупок, что из него трудно приготовить электроды удовлетворительного качества, а измельчением можно получить достаточно однородную пробу.

При анализе порошков вязких металлов их удобнее всего превращать в твердые образцы прессованием с помощью небольшого гидравлического

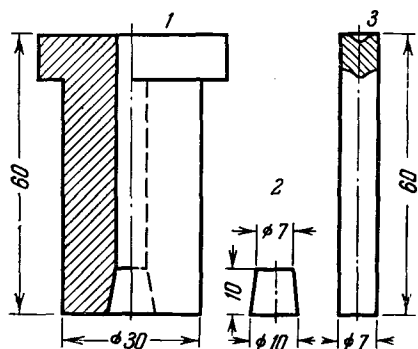


Рис. 139. Пресс-форма для брикетирования порошкообразных проб.

1 — матрица, 2 — вкладыш, 3 — пуансон.

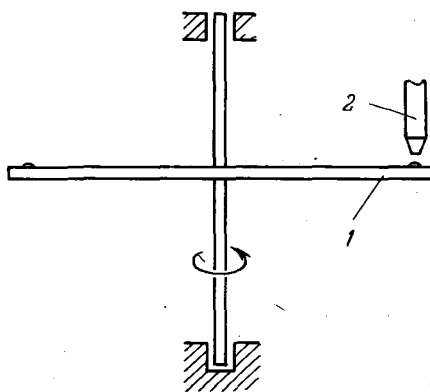


Рис. 140. Приспособление для испарения порошков в дуге с поверхности тарелки.

пресса. Полученный образец (брикет) затем анализируется обычным образом с помощью эталонов, полученных таким же путем. Воспроизводимость, достигаемая при анализах брикетированных образцов, по-видимому, в большинстве случаев меньше воспроизводимости при анализе сплошных металлических образцов. Это может быть связано с меньшей структурной неоднородностью последних. В одной из работ по анализу малолегируемых сталей методом брикетирования коэффициент вариации для отдельных примесей имел значения: Si — 12%, Ni — 10%, Cr — 8%, Mo — 9%, Al — 10%. При анализах этим методом более мягких и вязких металлов, вероятно, можно ожидать лучшей точности. Иногда с целью улучшения однородности брикетов к порошку пробы добавляются вещества, играющие роль связки, а также спектроскопического буфера. Так, при анализе ферросилиция [6.7] мелко измельченная проба смешивается с порошком меди в соотношении 3 : 7 и прессуется в пресс-форме (рис. 139)

при давлении 3500 атм. При искровом возбуждении полученных брикетов коэффициент вариации при определении кремния составляет 4%, а при определении марганца и алюминия 6—7%. Иногда при брикетировании в пробу добавляют графит, порошок железа, окиси меди и т. п. Известные удобства представляет в ряде случаев анализ порошков на вращающейся тарелке — способ, первоначально предложенный Русановым для анализа руд. Схема устройства показана на рис. 140. Анализируемый порошок с помощью шаблона наносится по периферии медного или алюминиевого диска 1 слоем толщиной около 0,5 мм. Возбуждение обычно осуществляется дугой при небольшой силе тока (3а) с медным или угольным противоэлектродом 2. При анализе ферросплавов этим способом коэффициент вариации для кремния составляет 4%, для марганца 6%.

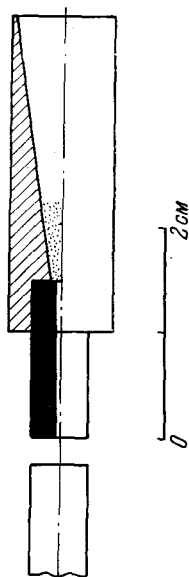


Рис. 141. Форма и расположение электродов для просыпки порошков через разрядный промежуток.

В некоторых методах анализа порошков последние просыпаются через разрядный искровой промежуток сквозь отверстие в верхнем электроде. Чертеж электрода показан на рис. 141. Таким способом проводились анализы порошкообразного кремния и графита [6.7]. Поступление новых порций порошка в разряд осуществляется под действием ударных волн, образующихся в результате пробоя искрового промежутка. Возможно, что известную роль в механизме поступления играют электростатические заряды.

Локальный анализ. Значительный интерес часто представляет исследование отдельных небольших включений в металл. Для решения этой задачи разрабатывался ряд способов. Можно создать маломощный, но достаточно яркий разряд, охватывающий поверхность образца диаметром не более 0,1 мм. Если отобразить изображения разряда на щель спектрографа и одновременно перемещать

образец и кассету спектрографа, то мы получим спектры отдельных участков образца. Аналогичный результат можно получить, располагая противоэлектрод в виде лезвия ножа (рис. 142) над плоскостью образца и проектируя искровой промежуток на щель прибора. Искровой промежуток при этом берется не более 0,5 мм, а мощность разряда уменьшается в несколько раз по сравнению с обычной. Картина спектра, получаемого таким методом, дана на рис. 143.

Другой способ локального анализа — высверливание отдельных участков пробы микросверлами с последующим переводом порошка в раствор и анализом последнего обычными методами. Для этого употребляются сверла диаметром 6—50 мк, вращающиеся со скоростью 2000—3000 об/мин. Они позволяют отбирать под микроскопом пробы весом в доли микрограмма.

В последнее время в качестве метода локального анализа было предложено возбуждение пробы с помощью оптического квантового генератора (лазера). При этом мощный световой пучок, даваемый рубиновым лазером, фокусируется на поверхность пробы, вследствие чего происходит ее локальное разогревание,

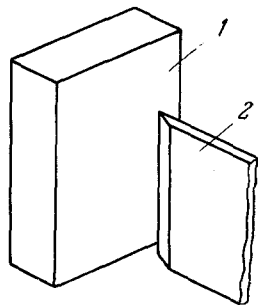


Рис. 142. Применение вспомогательного электрода (лезвия) для локального анализа. 1 — проба — лезвие.

обусловливающее испарение вещества пробы; для возбуждения через образовавшиеся пары пропускается электрический разряд. Возможно и непосредственное возбуждение лазерным пучком. По опубликованным

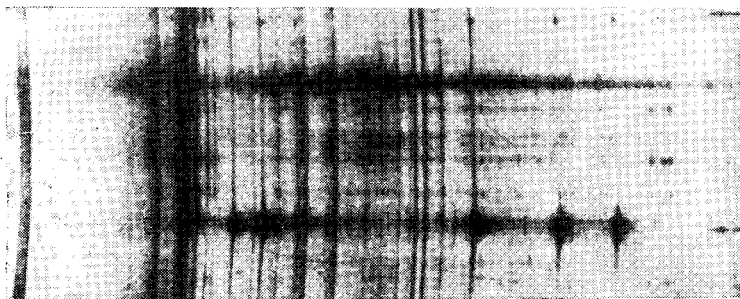


Рис. 143. Спектр участка алюминиевого сплава с посторонними включениями.

данным, диаметр участка, с которого происходит испарение, может не превышать 0,01 мм, а количество испаренного вещества — 10^{-6} г. Следует отметить, что такой прием одинаково пригоден как для анализа металлов, так и непроводящих проб. Можно думать, что он получит дальнейшее развитие и окажется весьма ценным.

Анализ готовых изделий и металлических покрытий. Анализ готовых изделий обычно преследует цель определения сорта металла, из которого они изготовлены. Иногда при этом важно установить состав неизвестного сплава или количество примесей в нем. Достаточно грубые изделия, не боящиеся небольших механических повреждений и местного нагрева, могут анализироваться с применением обычных источников возбуждения спектра — дуги и искры. Вещи, которые должны оставаться неповрежденными (мелкие детали механизмов, ювелирные изделия и т. п.), можно анализировать с помощью мало-мощного высокочастотного разряда, применя для этого, например, трансформатор Тесла школьного типа. Следует иметь в виду, что яркость получающегося при этом спектра невелика. Иногда можно употреблять для этой цели периодически следующий слаботочный дуговой разряд с большими паузами тока, чтобы предотвратить перегрев изделия. Предложенная для этой цели Герлахом обрывная дуга, популярная до создания источников с электронным управлением, изображена на рис. 144, из которого ясно ее устройство. Однако электрически регулируемое чередование импульсов гораздо удобнее механического прерывания дуги и подвергать часы процедуре, изображенной на этом рисунке, без особой надобности не следует.

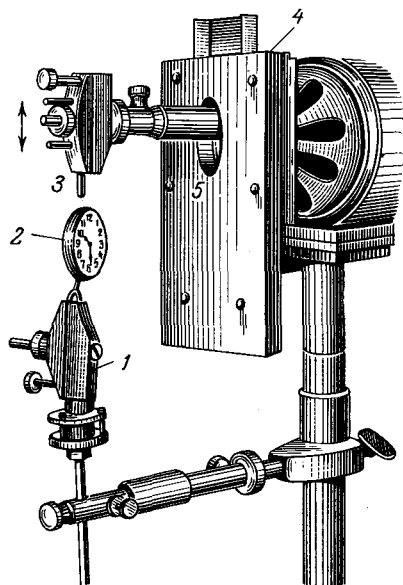


Рис. 144. Обрывная дуга.

1 — держатель образца на пружинном электроде, 2 — анализируемый образец, 3 — подвижный электрод, 4 — мотор с эксцентриком, 5 — направляющая прорезь.

Анализ гальванических покрытий также часто нужно делать без повреждения, а главное, иногда нужно возбуждать их спектр так, чтобы не проявлялся спектр металла, на который нанесено покрытие. Для этого следует применять слабое высокочастотное возбуждение. Укажем здесь в качестве примера анализ железозинкового покрытия, нанесенного на железо [11.19]. Естественно, что проникновение разряда сквозь покрытие приведет к дополнительному усилению линий железа. Поэтому применялось возбуждение разрядом от трансформатора Тесла. Противоположным электродом служил графитовый стержень.

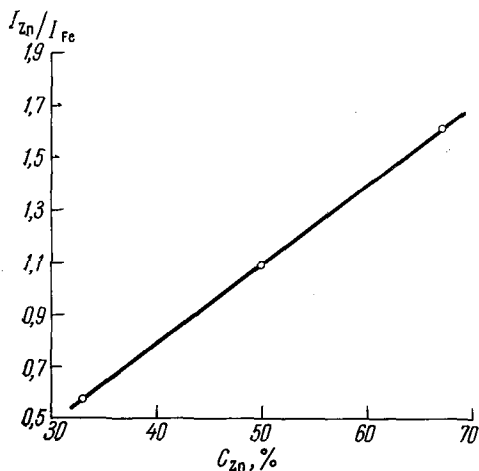


Рис. 145. Градуировочный график для определения состава железозинкового покрытия.

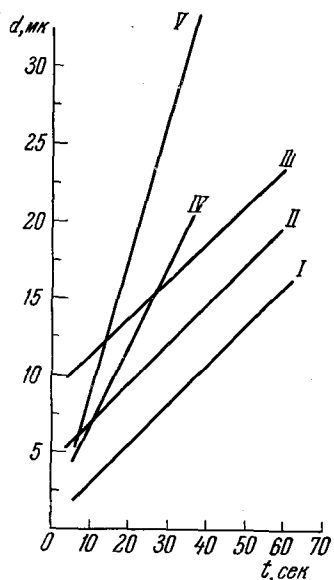


Рис. 146. Градуировочные графики для определения толщины некоторых покрытий.

Искровой промежуток был 0,5 мм. Так как спектр разряда очень слаб, то вместо спектрографа применялись фильтры. Интерференционный фильтр выделял аналитическую линию цинка, а стеклянный фильтр выделял группу линий железа, свободную от присутствия линий цинка. Измерялось отношение световых потоков, пропускаемых обоими фильтрами. По эталонам строился градуировочный график, позволявший определять состав сплава с ошибкой около 2% при толщине слоев не менее 0,25 мк. Градуировочный график приведен на рис. 145.

Применение более мощного разряда позволяет определять толщину тонких металлических покрытий. Для этого можно, например, наблюдать время, протекшее от начала разряда до появления аналитических линий основы [3.5].

Такой прием не является особенно точным, но, вероятно, для практического применения его точность достаточна. Пример градуировочных графиков, построенных этим методом, дан на рис. 146, где I — никелевое покрытие на железной основе, II — суммарная толщина слоя меди и никеля в трехслойном покрытии на железной основе, III — толщина слоя никеля в трехслойном покрытии на железной основе, IV — хромовое покрытие на латунной подложке, V — никелевое покрытие на латунной подложке.

ГЛАВА VII

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРУДНОВОЗБУДИМЫХ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ

§ 41. Газы в металлах и особенности их спектрального определения

Газы в металлах. Газы в металлах могут находиться в нескольких состояниях: растворенном, химически связанном, адсорбированном, наконец, могут содержаться в виде газообразных включений в пустотах и трещинах металла.

Чаще всего спектроскописту приходится иметь дело с определением газов, попадающих в металл в процессе его производства, это обычно кислород, азот и водород. В большинстве случаев присутствие этих газов вредно отражается на механических свойствах металлов. Так, например, растворенный в стали водород существенно уменьшает прочность и увеличивает хрупкость металла; повышенное содержание кислорода также снижает прочность. Вредное действие газов может сказываться и на других эксплуатационных качествах металлов. Например, металлы, применяемые для внутренних деталей электровакуумных приборов, не должны содержать заметного количества газов, чтобы не ухудшать вакуума внутри прибора.

Наряду с этим газы иногда служат для улучшения некоторых свойств металлов. Хорошо известным примером является азотирование стали, повышающее ее поверхностную твердость и улучшающее коррозионную устойчивость. Влияние малых количеств газов на свойства металлов стало объектом внимательного изучения в последнее десятилетие, к этому же времени относится и развитие спектральных методов анализа газов, которые в ряде случаев сейчас доведены до такого состояния, что с ними не могут конкурировать другие методы.

Особенности спектрального определения газов в металлах. Спектральное определение газообразных примесей обладает рядом особенностей. Прежде всего, нужно отметить относительно большие потенциалы возбуждения и ионизации газов. В связи с этим их последние линии расположены в области вакуумного ультрафиолета (1000—2000 Å), и для интенсивного возбуждения спектров газов необходимы более высокотемпературные источники, чем для возбуждения спектров металлов.

Другой существенной трудностью является способность распространенных газов легко адсорбироваться поверхностью металла, а также вступать с ней в химические соединения. Большинство металлов всегда покрыто пленкой окиси или гидроокиси, а также пленкой адсорбированной влаги, иногда жиров и т. п. Поступление вещества в зону разряда происходит главным образом с поверхности электродов, и поэтому применение обычных источников света (дуги, искры) легко может привести к получению неверных, завышенных данных о содержании газа в металле.

Наконец, получение эталонных образцов для построения градуировочных графиков также иногда связано с большими трудностями. Достаточно сказать, что водород диффундирует в холодной стали с заметной скоростью, так что эталонные образцы сталей с течением времени меняют свой состав — теряют часть водорода. В других случаях трудно ввести в металл известные количества газов и невозможно их достаточно хорошо проанализировать. Поэтому часто особенно важно создание безэталонных методов определения газов.

Методы спектрального анализа газов в металлах. Все приемы спектрального определения газов можно разбить на три основные группы:

1. Методы непосредственного анализа, в которых анализируемый образец служит электродом искры и спектр газов возбуждается аналогично спектрам других примесей.

2. Экстракционные методы, состоящие в том, что газ, содержащийся в металле, сперва экстрагируется из него, а затем анализируется обычными методами, применяемыми при спектральном анализе газов.

3. Спектрально-изотопный метод, при применении которого экстрагирование заменяется изотопным уравниванием с последующим анализом изотопного состава уравновешенного газа.

Все эти методы мы рассмотрим в применении к решению наиболее характерных задач.

§ 42. Прямые методы определения газов в металлах

Для успешного определения газов с помощью непосредственного воздействия разряда на электрод необходимо, чтобы разряд достаточно глубоко воздействовал на образец, вызывая выделение газа не только с поверхности, но и из толщи металла, и обладал высокой температурой, при которой хорошо возбуждаются линии с энергией возбуждения более

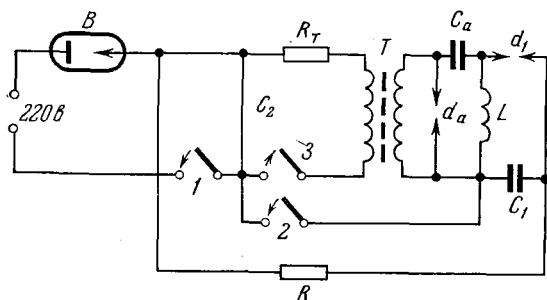


Рис. 147. Схема низковольтной импульсной искры, применяемой для анализа газов в металлах. B — выпрямитель, T — трансформатор ТГ-10, R_T — реостат трансформатора (100 ком), R — зарядное сопротивление (4 ом), C_1 — батарея конденсаторов (750 мкф), C_2 — конденсатор (40 мкф), L — катушка самоиндукции (10 мкгн), d_2 — промежуток активизатора (2 мм), d_1 — рабочий искровой промежуток (1 мм).

схемы генератора: низковольтная импульсная искра (рис. 147) и высоковольтная импульсная искра (рис. 148). Параметры схемы низковольтной искры были выбраны так, чтобы разряд конденсатора C_1 через рабочий промежуток d_1 происходил один раз за полупериод питающего тока. Выбор параметров контура активизатора и основного разрядного контура очень существен для результатов анализа. Разряд проводился в атмосфере CO_2 , оптимальное давление которого 400 мм

с поверхности, но и из толщи металла, и обладал высокой температурой, при которой хорошо возбуждаются линии с энергией возбуждения более 10 эв. Было установлено, что таким источником может служить мощная импульсная искра, разряды которой вызывают достаточно глубокую эрозию металла.

В качестве примеров применения такой искры мы опишем метод определения азота и кислорода в сталях [12.16].

Определение азота. Для определения азота наиболее подходящими оказались две

рт. ст. Исследование спектра такого источника показало, что в процессе возбуждения поверхность пробы обедняется азотом и интенсивность его линий падает. Это ограничивает время экспозиции (не более $1/2$ сек). При анализах вторым электродом служил вольфрамовый стержень, который не заменялся при смене анализируемых образцов.

Эталонами служили образцы стали, содержание азота в которых было определено химически.

Чувствительность определений азота в обоих случаях составляет $4 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}\%$, а воспроизводимость метода характеризуется ошибкой около 15%. Аналитической линией служила линия N II $\lambda = 3995,00$ Å, интенсивность которой относилась к интенсивности фона. Фотографирование спектра производилось на спектрографе ИСП-51 с камерой $F=270$ мм.

По-видимому, в настоящее время воспроизводимость метода превышает точность, с которой удается определить содержание азота в эталонах. Именно поэтому эталоны пока лимитируют точность спектральных анализов стали на азот.

Интересно отметить, что при возбуждении в импульсном разряде свечение азота появляется только в том случае, когда проба служит катодом.

Определение кислорода. При определении кислорода в стали также применялись два источника возбуждения спектра: высоковольтная импульсная искра и низковольтная импульсная искра.

Разрядный контур высоковольтной импульсной искры был собран по схеме, изображенной на рис. 148. Конденсатор C заряжался до напряжения около 15 кВ, определяемого величиной поджигающего промежутка d_2 . При параметрах схемы, указанных в подписи к рисунку, разряд имеет колебательный характер с довольно быстрым затуханием.

Для регистрации аналитических линий кислорода достаточно одного импульса. Разряд происходит в атмосфере водорода (при давлении 400 мм рт. ст. Было установлено, что стабильность свечения кислорода обусловлена присутствием углерода в разряде. Поэтому для получения воспроизводимых результатов удобно пользоваться угольным противоэлектродом, хотя это и связано с некоторым уменьшением интенсивности аналитических линий, а следовательно, с уменьшением чувствительности. Для уменьшения поправки холостого опыта угольный электрод предварительно обжигался в атмосфере водорода. Для анализа применялась линия O II $\lambda = 4641,8$ Å. Спектр регистрировался на спектрографе ИСП-51.

Градуировочные графики строились в координатах $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$, $\lg C$.

Они прямолинейны в области содержаний кислорода примерно 0,05—0,2% и имеют тангенс угла наклона около 0,8. Средняя арифметическая ошибка метода около 25%. Данные о точности метода получены сопоставлением с данными метода вакуум-плавления.

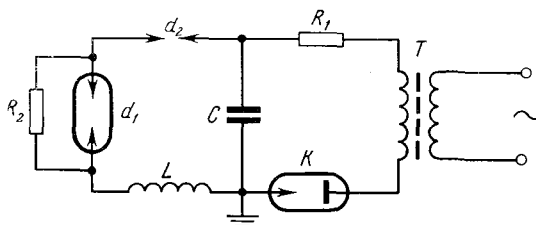


Рис. 148. Схема высоковольтной импульсной искры, применяемой для определения газов в металлах.

T — высоковольтный трансформатор, R_1 —зарядное сопротивление, K — неонотрон, C — конденсатор (5 мкф), L — катушка самоиндукции (100 мкгн), d_1 — рабочий промежуток (1,8 мм), d_2 — задающий промежуток (4 мм), R_2 — блокирующее сопротивление (15 ком).

В последнее время этот метод определения азота и кислорода в сталях и других металлах получил дальнейшее развитие [9.3]. Возбуждение спектра образцов производится в специальной камере (рис. 149), допускающей одновременную установку 15 образцов. Камера заполняется

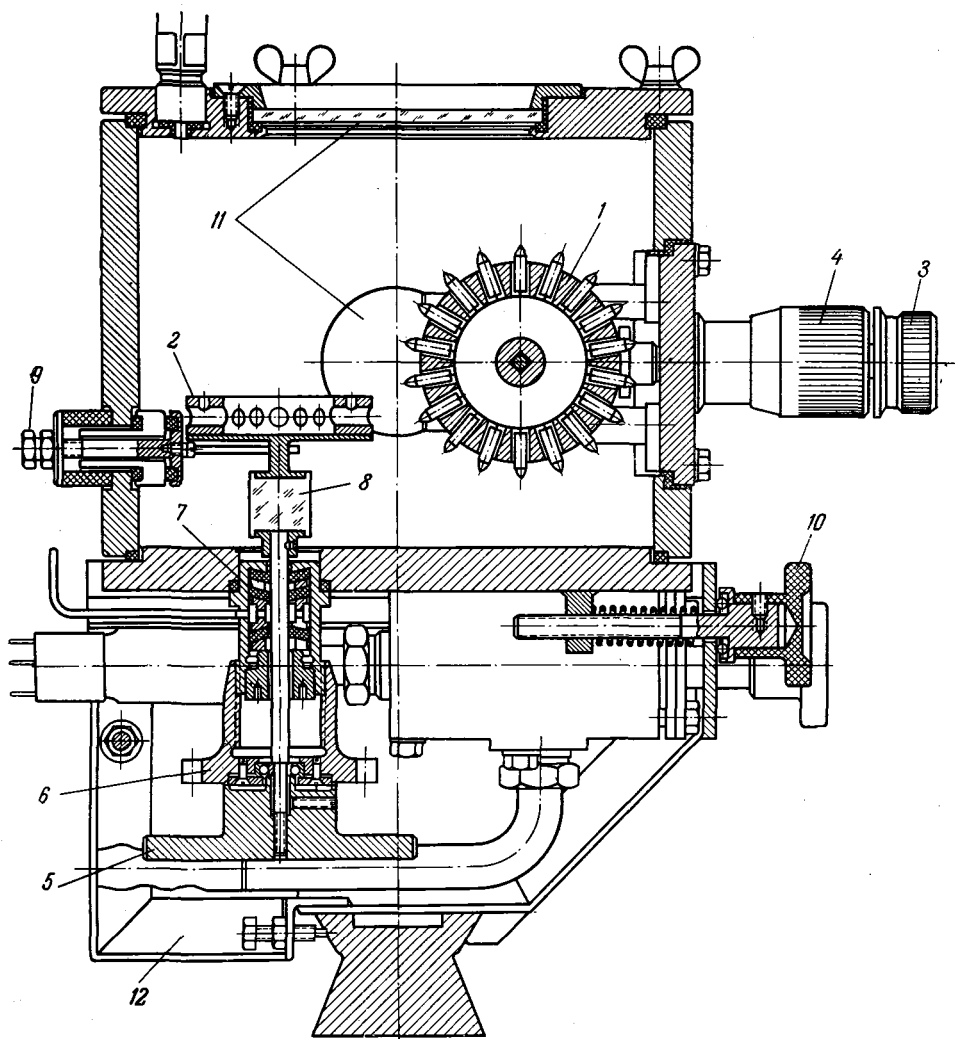


Рис. 149. Герметичная камера для спектрального анализа.

1 — держатель противоэлектродов, 2 — столик со съемным кольцом для крепления образцов диаметром 10 мм, длиной 10—30 мм, 3 — рукоятка вращения барабана с противоэлектродами, 4 — рукоятка установки междуэлектродного расстояния, 5 — рукоятка вращения столика с образцами, 6 — рукоятка вертикального перемещения столика, 7 — вакуумное уплотнение, 8 — оргстекло, 9 — ввод электропитания, 10 — рукоятка перемещения камеры поперек оптической оси, 11 — окна камеры, 12 — подставка камеры.

нужным газом (при определении азота — CO_2) и устанавливается на оптической скамье спектрографа (рис. 150).

Возбуждение спектра осуществляется импульсным генератором с электронным управлением. Эти усовершенствования облегчают проведение анализов, хотя чувствительность и точность результатов, по-види-

тому, близки к тем, которые были достигнуты в первых работах. Следует отметить, что в описанных методах имеет место значительное влияние состава сплава на результаты определения газов.

Аналогичный метод применялся для спектрального определения водорода в металлах. Источником света служила мощная низковольтная искра, получаемая при разряде через аналитический промежуток конденсаторной батареи емкостью 1000—2500 мкф, заряженной до напряжения 200—250 в [11.5; 9.4]. В этих условиях максимум чувствительности достигался при индуктивности разрядного контура около 100 мкгн.

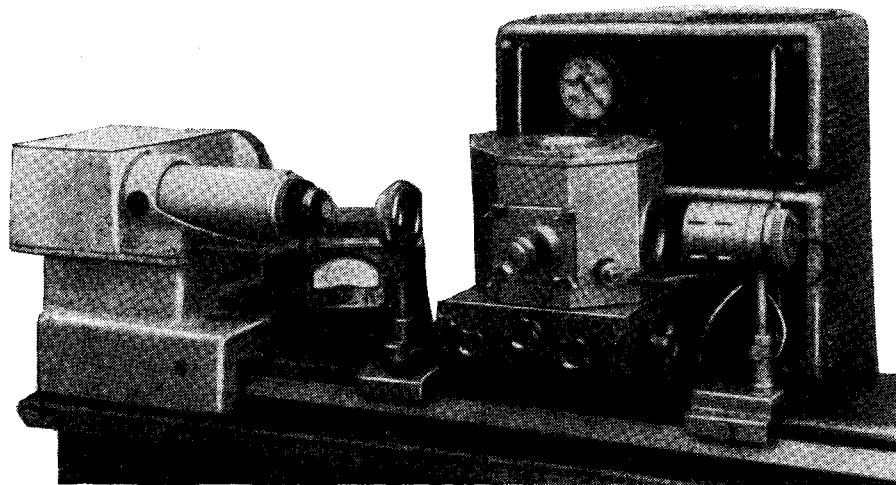


Рис. 150. Установка для определения азота и кислорода в сталях.

Анализ велся фотографическим методом путем измерения почернений красной линии водорода H_{α} , интенсивность которой достаточна для регистрации спектра, получаемого от единичного импульса. (Исследованный интервал концентраций водорода в сталях— $2 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}$ %, в титане—0,01—0,15%.)

Интересной особенностью этого метода является то, что в указанной области концентраций водяные пары, содержащиеся в воздухе, а также адсорбированные поверхностью образца, не вызывают заметного увеличения интенсивности линий водорода. Это дает возможность проводить анализ без применения специальных камер с защитной атмосферой, что существенно сокращает работу.

Значительной трудностью при определении водорода является то, что эталонные образцы обычно имеют тенденцию к потере части водорода по мере их хранения. Это связано с заметной скоростью диффузии водорода в ряде металлов даже при комнатной температуре. Для обхода этой трудности было предложено проводить анализ по эталонным образцам, приготовленным на основе устойчивых гидридов [11.6].

По-видимому, для анализа эталонных образцов и определения пересчетных коэффициентов для перехода от концентраций водорода в этих образцах к концентрации его в анализируемых сплавах удобно пользоваться спектрально-изотопным методом (см. стр. 205).

§ 43. Экстракционные методы определения газов в металлах

Типичным примером экстракционных методов являются разработанные в США способы определения газов в металлах, основанные на выделении газов в процессе плавления образца в дуге постоянного тока и последующем возбуждении спектра экстрагированного газа в той же дуге.

Этим способом определялось содержание кислорода в стали и ряде других металлов. Аналогичный метод применялся также для определения водорода в стали, титане, молибдене и их сплавах. Точность анализа при содержаниях водорода в стали от 2 до 15 $\text{см}^3/100 \text{ г}$ составляла $\approx 20\%$.

Определение кислорода в стали. Метод основан на восстановлении окислов и образовании CO при плавлении образца стали, помещенного

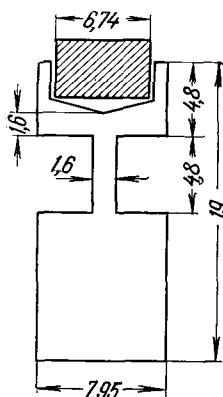


Рис. 151. Электрод для определения кислорода в сталях.

в графитовый стаканчик, служащий анодом дуги постоянного тока. Обычно в этом источнике линии кислорода не возбуждаются вследствие недостаточной температуры, но если дуга между чистыми угольными электродами горит в атмосфере инертного газа, то триплетная линия $\text{OI } \lambda = 7772 \text{ \AA}$ (энергия возбуждения 10,7 эв) возбуждается достаточно хорошо.

Однако заполнение дугового промежутка значительным количеством атомов железа (потенциал ионизации равен 7,9 эв) снижает температуру плазмы дуги и ухудшает условия возбуждения кислорода. Поэтому условия эксперимента должны быть выбраны так, чтобы кислород поступал в плазму разряда, а поступление железа было по возможности уменьшено.

С этой целью применялся электрод, форма которого изображена на рис. 151. Вес закладываемого образца — 1 г. После зажигания дуги образец плавится и сталь растворяет угольные стенки электрода, толщина которых подобрана так, что они полностью растворяются в образце. Растворение углерода в стали приводит, с одной стороны, к выделению кислорода в виде CO, а также к понижению летучести железа вследствие образования карбидов и уменьшению его поступления в плазму разряда.

Электроды дуги помещались в вакуумную камеру со стеклянными стенками, заполненную тщательно очищенным от следов кислорода аргоном до давления $640 \pm 6 \text{ мм рт. ст.}$ Верхняя часть камеры охлаждалась проточной водой.

Нижние электроды были установлены во вращающемся держателе, который позволяет одновременную зарядку шестью образцами. Верхний электрод во всей серии экспозиций был один и тот же, что не отражалось на результатах анализа. Линия аргона $\lambda = 7891,1 \text{ \AA}$ была выбрана в качестве линии сравнения.

Было показано, что относительная интенсивность этой линии и линии кислорода $\lambda = 7772 \text{ \AA}$ мало зависит от условий разряда. При силе тока в 20 а весь процесс восстановления образца заканчивается за 1 мин. В течение этого времени интенсивность линий кислорода меняется, после чего она сохраняется достаточно постоянной по отношению к линии сравнения. Поэтому фотографирование спектра следует начинать спустя 1 мин после зажигания разряда. Время экспозиции составляло 2 мин. Применялся спектрограф с плоской дифракционной решеткой, имеющей

600 штрихов на миллиметр, с фокусным расстоянием камерного объектива 3,4 м.

Образец градуировочной кривой приведен на рис. 152. Уменьшение наклона кривой в области низких концентраций объясняется присутствием остаточного кислорода (поправка холостого опыта).

Этот же метод был применен к определению кислорода в никеле и лантане. Анализ никеля проводился в тех же условиях, что и анализ стали. Для анализа лантана, окислы которого не восстанавливаются при нагревании с графитом, в электрод вставлялся тщательно обезгаженный никелевый тигель весом в 2 г, в который помещался образец лантана весом 0,5 г. При образовании сплава La — Ni углерод восстанавливает окислы лантана и образует CO. Сила тока в дуге при анализе лантана увеличивалась

до 30 а, что, по-видимому, было необходимо для полного восстановления. Аналогичный метод был применен для определения кислорода в титане и его сплавах, а также в цирконии, ниобии и иттрии.

Помимо определения кислорода, этим же методом определялось содержание азота в сталях и водорода в титане.

Определение кислорода в трудновосстанавливаемых металлах. При определении кислорода в трудновосстанавливаемых металлах (например, Zr, Ti, Nb, Ta и Th) в качестве металла, способствующего восстановлению окислов, применяется платина. Анализируемую пробу весом около 0,1 г изготавливают в виде диска диаметром 4 мм при толщине около 1,5 мм.

Платину в количестве 0,5 г прессуют в виде чашечки. В углубление запрессовывают пробу и в таком виде анализируемый образец вставляют в графитовый электрод, форма и размеры которого даны на рис. 153. Электроды предварительно обезгаживают прокаливанием в дуге постоянного тока.

Градуировочные графики прямолинейны в области содержаний O₂ в титане и его сплавах от 0,034 до 0,5%. При содержании кислорода 0,2% коэффициент вариации — около 6%. Точки при анализе титана и его сплавов с Cr, Al, Mn и Fe укладываются на один и тот же график, что облегчает эталонирование. Эталонами служат образцы титана, в которых кислород определяется методом вакуумного плавления.

Установлено, что градуировочный график, полученный для титана, совпадает с графиком, получающимся при анализе циркония, что позволяет пользоваться одними и теми же эталонами для анализа обоих металлов. Однако графики, получаемые при анализе ниобия и иттрия, не

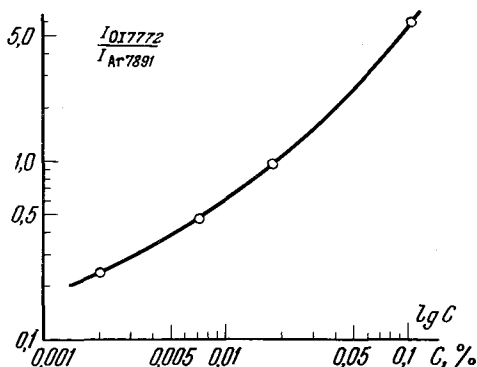


Рис. 152. Градуировочный график для определения кислорода в сталях.

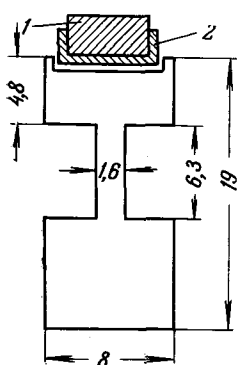


Рис. 153. Электрод для определения кислорода в трудновосстанавливаемых металлах.
1 — образец, 2 — платина.

совпадают, что объясняется неполным восстановлением металлов и зависимостью коэффициента извлечения кислорода от свойств анализируемого образца. Опыты показали, что применение платиновой ванны позволяет определять кислород в большинстве металлов и сплавов, за исключением легколетучих, например Ca и Mg.

Определение азота. При распространении этого метода на определение азота в металлах основные трудности связаны с необходимостью уменьшения поправки холостого опыта. Это объясняется главным образом тем, что содержание азота в металлах обычно в 5—10 раз меньше, чем содержание кислорода, а очистка камеры и аргона от остатков азота труднее, чем от соответствующих количеств кислорода.

Для получения воспроизводимых результатов процесс экстракции и возбуждения азота пришлось разделить. После 2 мин горения дуги электрод с пробой заменялся графитовым электродом и дуга зажигалась снова. В ее спектре измерялось отношение интенсивности канта полосы CN $\lambda = 3883 \text{ \AA}$ к интенсивности линии Ar I $\lambda = 4164,2 \text{ \AA}$.

Ошибка воспроизводимости метода оценена в 14%, а относительная чувствительность метода составляет, по-видимому, $5 \cdot 10^{-3} \%$.

В табл. 19 приведены рабочие условия для определения газов в некоторых металлах описанным методом.

Таблица 19

Рабочие условия для определения газов в металлах с помощью дугового возбуждения

Рабочие условия	Кислород в стали	Азот в стали	Кислород в Ti, Nb, Zr и Y
Аналитическая пара, \AA	7771,9 7891,1	3883,4 4164,2	7771,9 7891,1
Вес образца, г	1,0	1,0	0,1
Катод: диаметр, мм длина, см	3,18 2,5	3,18 2,5	3,18 2,5
Давление аргона, мм рт. ст.	640 ± 6	640 ± 6	640 ± 6
Длина дугового промежутка, мм	6	6	6
Ток дуги, а	20	25	15 и 30
Предварительный обжиг, сек	60	120	15 при 15 а + +15 при 30 а
Экспозиция, сек	120	60	30 при 30 а

Кислород может быть также выделен из стали и проанализирован, если для этой цели воспользоваться трубкой с графитовым полым катодом. В разряде катод разогревается, и углерод восстанавливает окислы

железа. При этом наблюдаются полосы CO, интенсивность которых сравнивается с интенсивностью линий аргона, заполняющего разрядную трубку. Этот метод не получил сколько-нибудь широкого распространения.

§ 44. Спектрально-изотопный метод анализа газов в металлах

Основы метода. При нагревании образца металла в атмосфере какого-либо газа, изотопный состав которого отличен от изотопного состава газа, растворенного в металле, будет идти изотопный обмен между внешней средой и растворенным газом. Равновесие установится после того, как изотопические концентрации в газовой и растворенной фазах уравниваются. (Разделением изотопов при растворении, по-видимому, всегда можно пренебречь.)

Если изотопный состав и количество газа, взятого для уравнивания, известны, то, измеряя соотношение концентрации изотопов в газовой фазе после установления равновесия, можно определить количество газа, содержащегося в анализируемом металле.

Основанный на этом метод был разработан для определения водорода, кислорода и азота в ряде металлов [9.2], [12.17]. Установка для анализа включает в себя аппаратную для спектрального определения изотопного состава уравновешенного газа, которая будет описана в главе, посвященной анализу изотопного состава, и вакуумную установку для уравнивания. Последняя состоит из кварцевой трубки (обменника), баллонов с необходимыми газами емкостью 1—2 л и нагревательной печи. Схема одного из вариантов установки для определения водорода в металлах дана на рис. 154. Объем обменника (50—100 см³) должен быть достаточно точно измерен, включая объем шлифа, который присоединяет обменник к системе. Вместо простой трубки удобно применять обменник, позволяющий производить загрузку пробы без нарушения вакуума. Такой обменник показан на рис. 155.

Процедура уравнивания состоит из: 1) подготовки обменника, состоящей в его прогреве и обезгаживании; 2) загрузки обменника металлом; 3) заполнения газом; 4) собственно уравнивания, которое состоит в прогревании пробы в течение определенного времени, достаточного, чтобы процесс изотопного обмена практически закончился.

Выбор температуры и времени уравнивания определяется свойствами анализируемого металла. В ряде случаев температуры, до которых можно греть кварц (1200°), недостаточны для сколько-нибудь

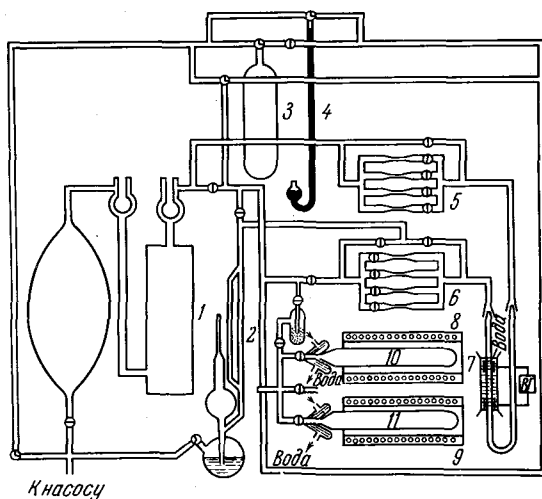


Рис. 154. Схема вакуумной установки для спектрально-изотопного определения водорода в металлах.

1 — насос Ленгмюра, 2 — манометр Мак-Леода, 3 — баллон с дейтерием, 4 — U-образный манометр, 5, 6 — гребенки капилляров, 7 — разрядная трубка, 8, 9 — печи для подогрева обменников, 10, 11 — обменники.

интенсивного изотопного обмена. При этом можно рекомендовать греть образец высокочастотной печью, охлаждая наружную поверхность обменника.

Если провести весь процесс уравнивания с пустым обменником, то, как правило, мы убедимся, что изотопный состав газа в нем изменится. Это происходит потому, что в обмене будет участвовать газ, адсорбированный стенками самого обменника. Количество этого газа может быть в таком «холостом» опыте определено и называется поправкой холостого опыта (V'), которая должна учитываться при определении количества газа, содержащегося в анализируемой пробе.

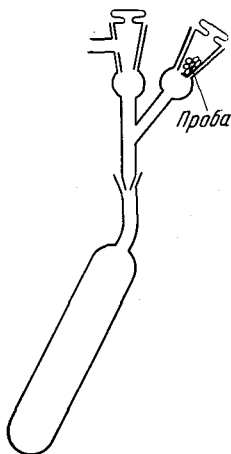


Рис. 155. Обменник для загрузки образца без нарушения вакуума.

Если в металле содержится газ с относительной концентрацией изотопов $\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_0$, в обменник мы вводим газ с концентрацией изотопов $\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_1$ и в уравновешенном газе измеряем изотопическую концентрацию $\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_2$, то количество газа в металле, выраженное в $см^3$ при нормальных условиях, приходящееся на 100 г металла, будет

$$V_0 = \left[\frac{1 + \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_0 \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_1 - \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_2 \frac{V_p T_0}{T p_0} - V'}{1 + \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_1 \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_2 - \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_0} \right] \frac{100}{M} \quad (121)$$

Здесь T_0 и p_0 — нормальные температура и давление, T и p — температура и давление газа, вводимого в обменник, V — объем обменника, M — вес образца, лежащий обычно в пределах 1—20 г. В случае определения водорода, а иногда кислорода и азота, можно считать, что в металле присутствует чистый изотоп; тогда расчетная формула сильно упрощается*). Полагая $(C_1)_0 = 0$, из (121) получим

$$V_0 = \left[\frac{\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_1 - \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_2 \frac{1}{\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_2} \frac{V_p T_0}{T p_0} - V'}{1 + \left(\frac{C_1}{C_2}\right)_1} \right] \frac{100}{M} \quad (122)$$

Поправка холостого опыта V' колеблется от опыта к опыту в некоторых пределах. Ошибка определения этой поправки определяет чувствительность спектрально-изотопного метода. Для водорода и азота чувствительность доходит до $0,1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ($\approx 10^{-4}\%$). Методы анализа кислорода еще недостаточно разработаны, и данные о чувствительности пока отсутствуют, но можно полагать, что она того же порядка.

Определение водорода. На рис. 156 приведены кривые уравнивания для циркония, полученные при различных температурах, а на рис. 157 — для хромоникелевой стали. В первом случае уравнивание идет легко и при температуре $800\text{--}900^\circ$ процесс заканчивается за 5—10 мин. Во втором случае при температуре 1100° для установле-

*) Содержание тяжелых изотопов в водороде, кислороде и азоте соответственно 0,015; 0,24 и 0,38%.

ния равновесия требуется около 1 часа и повышение температуры, при которой идет уравнивание, безусловно желательно.

Следует отметить, что кривые уравнивания не всегда имеют такой характер, как показано на рис. 156 и 157. Например, при анализе

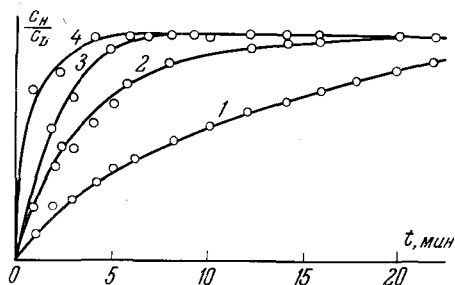


Рис. 156. Ход изотопного уравнивания для циркония при разных температурах.

1. $T = 600^\circ \text{C}$, 2. $T = 700^\circ \text{C}$,
3. $T = 800^\circ \text{C}$, 4. $T = 900^\circ \text{C}$.

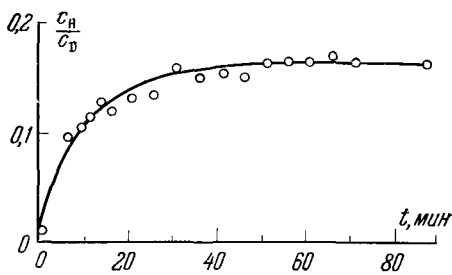


Рис. 157. Ход изотопного уравнивания для хромоникелевой стали ($T = 1100^\circ \text{C}$).

цинка можно наблюдать, что с повышением температуры имеет место дополнительное выделение водорода после нагрева выше некоторых критических температур. Это иллюстрируется кривой рис. 158.

Аналогичное явление имеет место и при анализе кадмия, возможно, и некоторых других металлов. По-видимому, это явление связано с тем, что водород в этих металлах, находящийся в различных формах, вступает в изотопический обмен при различных температурах. При анализе алюминия оказалось возможным использовать это явление для раздельного определения поверхностного и объемного водорода.

При разработке методик анализа новых объектов нужно всегда учитывать возможность таких явлений и добиваться того, чтобы весь содержащийся в металле водород принял участие в обмене.

По-видимому, надежной проверкой этого может быть проведение процесса при температурах, превышающих температуру плавления металла. К сожалению, такая проверка не всегда технически осуществима.

Другим способом проверки служит сравнение результатов спектрально-изотопного анализа с результатами определения водорода в металлах независимыми физико-химическими методами, например методом вакуум-плавления.

Точность спектрально-изотопного метода в очень сильной степени зависит от рода металла и содержания водорода в нем. Обычно она характеризуется относительной ошибкой 5—10%, естественно уменьшаясь при приближении к границе чувствительности метода. В табл. 20 в качестве примера приведены результаты анализа образцов циркония, специально насыщенных водородом.

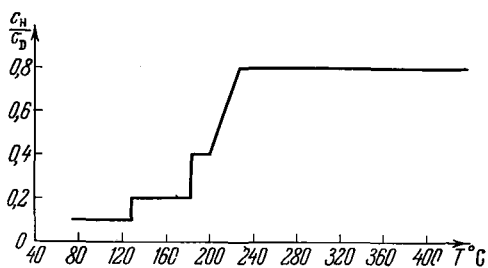


Рис. 158. Зависимость равновесной концентрации C_H/C_D от температуры уравнивания (цинк).

В табл. 21 даны рабочие условия анализа ряда металлов на водород.

Определение азота и кислорода. Упругость диссоциации нитридов и оксидов большинства металлов при температурах 1000° низка. В соответствии с этим, а также вследствие малой скорости диффузии кислорода

и азота в металлах процесс уравнивания идет, как правило, значительно медленнее, чем в случае водорода.

Таблица 20 [9.2]

Определение водорода в цирконии

Содержание водорода в цирконии, весовые %	
введено	определено
$0,1 \pm 0,005$	$0,097 \pm 0,01$
$0,05 \pm 0,001$	$0,049 \pm 0,002$
$0,01 \pm 0,0005$	$0,011 \pm 0,001$

Очевидно, что для успешного определения O_2 и N_2 этим методом необходимо перейти к высокотемпературному индукционному нагреву пробы, а в ряде случаев, вероятно, будет необходимо применение раскисляющих ванн, например платиновых, подобно тому как это делается при определении кислорода в титане и цирконии с помощью дуги. Так как исследования пока ограничивались применением техники нагрева и уравнивания, использованной

для определения водорода, то число металлов, подвергавшихся анализу, было очень ограничено. Содержание азота определялось только в железе и некоторых сталях, а кислорода — в сравнительно легко отдающих его металлах — кобальте и железе.

Таблица 21 [9.2]

Условия определения водорода в металлах

Металл	Диаметр цилиндрической навески, мм	Уравнивание		Примечания
		температура, $^{\circ}C$	t , мин	
Цинк	—	$500-600^{\circ}$	20—30	Навеска помещается в кварцевую лодочку То же
Алюминий	—	$900-1000^{\circ}$	20—30	
Железо армко	8—10	$1000-1100^{\circ}$	30—40	Следить за отсутствием ржавчины
Углеродистая сталь	8—10	$1000-1100^{\circ}$	20—30	То же
Хромоникелевая сталь	6—8	$1000-1100^{\circ}$	50—60	
Сплав X20H80	10	1100°	Около 250	Добавление гелия после уравнивания. Определение изотопного состава проводится при наибольшей скорости струи газа через разрядную трубку
Титан	8—10	1100°	20—30	
Цирконий	—	1000°	10—15	
Нпобий	—	800°	15	
Таитал	—	800°	15	
Уран	—	1000°	30	

Для ускорения процесса обмена в случае определения азота исследуемый образец брался в виде стружки, а при определении кислорода — в виде порошка. Исследовалось время уравнивания при определении азота в железе армко, сталях С-3 и С-20, а также в низколегирован-

ных хромом, молибденом и никелем сталях. Во всех этих случаях уравновешивание при температуре 1150° длится около двух часов. При той же температуре уравновешивание порошка железа и кобальта с кислородом заканчивается за 20 мин.

Следует отметить, что поправка холостого опыта и ее разброс в случае азота примерно в 10 раз меньше, чем в случае водорода. Это обстоятельство позволяет легко достичь относительно высокой чувствительности определений, которая сейчас составляет $10^{-4}\%$. Опыты по определению кислорода пока проводились при довольно высоких содержаниях — около 1%. В ряде случаев было проведено сопоставление результатов определения азота и кислорода спектрально-изотопным и химическим методами (табл. 22).

Таблица 22 [12,18]

Определение N_2 и O_2 химическим и спектральным методами

Металл	Концентрация азота, весовые %		Металл	Концентрация азота, весовые %		Металл	Концентрация кислорода, весовые %	
	спектральный	химический		спектральный	химический		спектральный	химический
Fe	0,083	0,084	Fe	0,038	0,032	Fe	0,74	0,93
	0,052	0,049		Co	0,021		0,024	0,29
	0,060	0,042						

Из данных этой таблицы видно достаточно хорошее совпадение результатов по азоту и худшее по кислороду. Причины расхождения результатов спектрально-изотопного и химического анализов в последнем случае пока не выяснены.

§ 45. Спектральное определение других трудновозбудимых элементов

Определение малых содержаний серы, фосфора, углерода, галоидов и других неметаллических примесей играет важную роль в современной металлургии. До недавнего времени большинство этих элементов не могло определяться спектрально со сколько-нибудь большой чувствительностью. Их последние линии, как и последние линии газов, расположены в вакуумной части спектра (см. приложение III), а для возбуждения линий, лежащих в более длинноволновой области, нужны высокотемпературные источники, так как эти линии обусловлены переходами между высоко расположенными уровнями. По этой причине все указанные элементы, как и газы, называются трудновозбудимыми, хотя, разумеется, нет четкой границы между ними и легковозбудимыми металлами.

Разработка методов спектрального анализа указанных элементов в последнее время шла несколькими путями.

Определение трудновозбудимых элементов в импульсном разряде. Наиболее простая, но не всегда достигающая цели возможность — использовать мощный импульсный разряд. Применение такого разряда позволяет определять углерод, фосфор и серу по их ионным линиям, расположенным в видимой области спектра.

При определении углерода в черных металлах можно использовать линии $S II$ 4267,3; 6578,03; 6582,85 Å; в ультрафиолетовой области чув-

ствительными линиями являются атомная линия 2478,6 Å и линия C III 2296,9 Å. Чувствительность определения — 0,1%. Фосфор можно определять по искровым линиям в видимой области с чувствительностью около 0,01%, а чувствительность определения серы при искровом возбуждении доходит до 10^{-3} %.

Применение полого катода. Один из возможных путей повышения чувствительности определения трудновозбудимых элементов — возбужде-

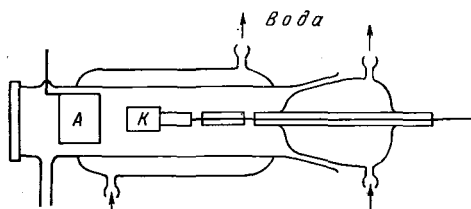


Рис. 159. Стеклянная разрядная трубка с полым катодом для определения фтора в закиси-окиси урана.

ние спектра образца в очень неравновесных источниках с большой электронной температурой. Таким источником является, например, полый катод, который в ряде работ применялся для этой цели.

В качестве примера опишем методику определения фтора в уране [12.32]. Трубка с полым катодом изображена на рис. 159. Трубка стеклянная, снаружи охлаждается водой. Стальной катод вводится

в трубку на шлифе, что обеспечивает легкую его замену. Стержень, несущий катод, изолирован узкой кварцевой трубкой, которая предохраняет его от нагревания под влиянием разряда. Форма катода дана на рис. 160. Для анализа металл переводится в окись.

Образец весом в 10 мг вводится внутрь катода. Затем трубку откачивают, и она наполняется гелием до давления около 1,5 мм рт. ст. Напряжение источника питания 1500 в, сила тока 225 ма. Напряжение на электродах трубки во время разряда составляет 400—500 в.

Свечение, сосредоточенное внутри полого катода, фотографировалось на стеклянном спектрографе ИСП-51 с камерой, фокусное расстояние которой 270 мм. Применялись фотопластины инфра-700.

Определение фтора велось по группе линий: $\lambda = 7037,4; 7128,0; 6856,0$ и $6902,5$ Å.

На результат анализа могут влиять соединения, образовавшиеся в катоде при его нагревании. Например, присутствие в пробе 0,1% угля снижает интенсивность линий фтора, и результат анализа оказывается заниженным в несколько раз.

При определении фтора в закиси-окиси урана коэффициент вариации составляет 6% в области концентрации $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ % и возрастает до 13% при содержаниях фтора $10^{-3} - 10^{-4}$ %. Минимальные определявшиеся концентрации составляли 10^{-4} % F в U_3O_8 .

Время, затрачиваемое на замену катода с образцом, откачку трубки и съемку спектра одного образца составляет 5—10 мин.

Полый катод применялся также для определения кислорода в стали. Однако широкого распространения для задач такого типа полый катод пока не получил.

Определение неметаллических примесей по вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Наиболее перспективным для повышения чувствительности определения трудновозбудимых элементов, на наш взгляд, представляется переход в область вакуумного ультрафиолета. Здесь можно использовать резонансные линии атомов, лежащие для ряда важных

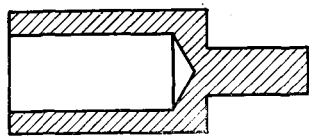


Рис. 160. Полый катод для определения фтора в закиси-окиси урана.

в аналитическом отношении элементов в области длин волн, больших 1500 Å, а также более коротковолновые ионные линии.

Для получения дуговых линий в вакуумной области достаточно возбуждения обычными дугами и искрами. Именно этот вариант предусмотрен в приборе ДФС-31. Источником света в этом приборе служит дуга или искра, горящая в камере, через которую протекает аргон. Характер возбуждения в этих условиях мало отличается от того, который имеет место в дуге, горящей в атмосфере воздуха. Замена воздушной атмосферы на атмосферу аргона необходима только из-за поглощения воздухом коротковолнового излучения.

При анализе сталей с помощью вакуумного спектрометра типа ДФС-31 при возбуждении дугой в атмосфере Ar получены результаты, представленные в табл. 23.

Таблица 23

Характеристики анализов сталей на углерод, фосфор и серу по линиям, расположенным в вакуумном ультрафиолете

Элемент	Аналитические линии	Энергия возбуждения, эв	Область концентраций, %	Коэффициент вариации, %
С I	1657	7,48	10^{-2} —1,5	10—1
Р I	1783	6,95	$5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	20—8
S I	1820	6,85	$5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	20—6

Вероятно, точность, данная в этой таблице, может быть повышена. Нижние границы приведенных в ней концентраций также не являются предельными, и возможен анализ в области меньших содержаний. Однако из этой таблицы видно, что точность (около 10%), как правило, хуже, чем при фотоэлектрическом определении металлических примесей в сталях. Вероятно, большая ошибка связана главным образом с характером испарения таких элементов, как S и P, которое оказывается довольно неравномерным.

Для определения фосфора в сталях применялся также кварцевый монохроматор со счетчиком фотонов в качестве индикатора излучения [12.19]. Интервал определяемых концентраций 0,01—0,8% P. Аналитическая линия P I $\lambda = 2136,2$ Å. Спектр возбуждается дугой переменного тока. Погрешность, как и в предыдущем методе, составляет около 10%. Анализ занимает 3—4 мин.

Таким образом, оба метода в применении к определению фосфора в сталях оказываются примерно равноценными.

Применение скользящей искры. Существенно другие условия имеют место при возбуждении спектра образца скользящей искрой; методы анализа трудновозбудимых примесей с применением этого источника сейчас разрабатываются главным образом группой французских исследователей [12.20].

Скользящая искра представляет собой искровой разряд в вакууме между металлическими электродами, соединенными между собой твердым термостойким диэлектриком (рис. 161). Диэлектрик изготавливается в форме цилиндра. Свечение искры, скользящей по внутренней поверхности цилиндра, наблюдается через прорезь, расположенную вдоль образующей. В зависимости от характера задачи цилиндр изготавливается из фар-

фора, Al_2O_3 и других материалов. Искра питается от батареи конденсаторов емкостью 0,75 мкф, заряженной до напряжения 25 кв. Искровой промежуток — около 3 мм. Искра помещается в вакуумной камере, при-

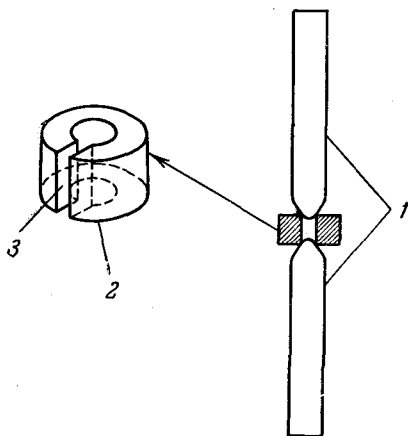


Рис. 161. Скользящая искра.
1 — электроды, 2 — изолятор, 3 — световая щель.

соединенной к спектрографу и откачиваемой до давления 10^{-4} мм рт. ст. Разряды искры осуществляются обычно с помощью вращающегося механического прерывателя, дающего 20—30 разрядов в минуту. Для получения спектра в вакуумной области от такого источника (на эмульсии, sensibilizированной салициловокислым натром), нужно от 10 до 100 разрядов, т. е. приходится затрачивать примерно такое же время, как при фотографировании спектров в области ближнего ультрафиолета. В результате исследования свойств скользящей искры было установлено, что она может быть с успехом применена для определения ряда трудновозбудимых элементов. Последними линиями оказались линии высоких степеней

ионизации. Список этих линий приведен в табл. 24 [12.20]. Там же указаны примерные значения относительных чувствительностей при определении трудновозбудимых элементов в порошкообразном алюминии и в цирконии. Насколько можно судить по литературным данным, анализы с помощью скользящей искры не дают пока большой точности. Применение скользящей искры и фотографической регистрации спектра позволяет проникнуть в область более коротковолнового ультрафиолета, чем это может быть сделано с помощью вакуумного фотоэлектрического прибора ДФС-31, возможности которого ограничены пропусканием окон фотоумножителей.

Однако точность анализов при применении приборов типа ДФС-31 с использованием дуги и более длинноволновой области спектра должна быть выше той, которую можно достичь при применении скользящей искры с фотографической регистрацией. Применение скользящей искры, вероятно, целесообразно только тогда, когда это необходимо для повышения чувствительности определения некоторых элементов.

В последнее время был разработан низковольтный импульсный источник, обеспечивающий получение интенсивных спектров в вакуумной области [12.40]. По-видимому, он окажется удобным для анализа с использованием этой области спектра.

Таблица 24

Последние линии и относительные чувствительности при определении трудновозбудимых элементов с помощью скользящей искры

Ион	λ последних линий	Относительная чувствительность, %
As V	987,7	—
C IV	1548,2	$5 \cdot 10^{-3}$
Cl VII	800,7	10^{-2}
Ge IV	1189,0	—
N V	1238,8	10^{-3}
O VI	1031,9	—
P V	1117,0	$5 \cdot 10^{-4}$
S VI	933,4	$5 \cdot 10^{-4}$
Se VI	844,2	10^{-3}
Si IV	1393,7	—

ГЛАВА VIII

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ

§ 46. Задачи и принципы анализа чистых веществ

В связи с развитием новых областей техники, в первую очередь атомной промышленности, а затем производства полупроводниковых материалов, ряда материалов для электронных приборов и некоторых других изделий существенно изменились требования к чистоте. Это относится не только к самим материалам, но и к реактивам, участвующим в процессе их производства.

Как уже говорилось, относительная чувствительность обычных методов спектрального анализа оценивается величиной 10^{-2} — 10^{-4} %. Требования к чистоте атомных материалов обычно на 1—2 порядка выше, а в полупроводниковых материалах допускается содержание в сотни раз меньших количеств примесей, чем в атомных. Поэтому чувствительность обычных спектральных методов оказалась недостаточной для анализа такого рода материалов. За последние 20 лет разрабатывались и разрабатываются сейчас специальные методы анализа особо чистых веществ. С их помощью уже сейчас разрешено большое количество важных задач, хотя далеко не во всех случаях, в особенности при анализе полупроводниковых материалов, удалось достичь нужной чувствительности.

Все методы спектрального анализа чистых или, как их иногда называют, особо чистых или сверхчистых веществ можно разделить на две основные группы:

1. Методы непосредственного анализа, в которых высокая чувствительность достигается рациональным выбором источника возбуждения спектра, регистрирующей аппаратуры, аналитической линии, а также способа введения пробы в разряд.

2. Методы, включающие обогащение пробы, т. е. такую ее предварительную обработку, в результате которой концентрация определяемых примесей в образце, который подлежит спектральному анализу, увеличивается по сравнению с исходной пробой. В зависимости от характера задачи иногда ограничиваются обогащением в 10—20 раз, в других случаях коэффициент обогащения, т. е. отношение концентраций в обогащенной и исходной пробах, составляет 1000 и более.

Рассмотрение всех применяемых методов обогащения не входит в нашу задачу. В большинстве случаев применяются различные химические или физико-химические приемы, выбор которых очень велик и разнообразен. Мы ограничимся только теми из них, которые широко вошли в практику спектрального анализа и являются типичными для широкого класса аналитических задач.

§ 47. Прямые методы

Выбор источника света. Источник света должен давать по возможности селективное интенсивное возбуждение спектров определяемых примесей. Необходимо также, чтобы концентрация примесей в плазме была возможно большей, а ее уменьшение, которое происходит в результате различных процессов, приводящих к уходу примесей из зоны разряда, было по возможности медленным. Кроме того, существенно, чтобы непрерывный фон источника был возможно слабее.

Ранее считалось, что наиболее выгодна для этих целей угольная дуга постоянного тока, обладающая якобы большей чувствительностью, чем искра и другие источники света. Однако более поздние исследования выяснили, что это не всегда так.

Действительно, сплошной спектр, даваемый дугой, в особенности в ультрафиолетовой области, менее интенсивен, чем излучаемый искрой; испарение в дуге также идет более энергично. В силу этих обстоятельств относительные чувствительности анализов при использовании дуги обычно выше, чем те, которые можно получить с помощью искры. Однако абсолютные чувствительности, даваемые искрой, часто оказываются выше, чем получающиеся при использовании дуги. В табл. 4 (стр. 139) приводятся сравнительные данные по абсолютным чувствительностям, полученные при дуговом и искровом возбуждении спектра. Разумеется, указываются приближенные величины, которые в отдельных случаях в зависимости от условий анализа могут меняться в несколько раз. Из этой таблицы видно, что чувствительности, даваемые обоими источниками, сравнимы. Однако в ряде случаев выбор источника и режима его работы может очень существенно повысить чувствительность.

В последнее время начала довольно широко входить в практику спектрального анализа чистых веществ трубка с полым катодом. Это обусловлено относительно слабым сплошным фоном, медленным и эффективным расхождением анализируемого образца и интенсивным возбуждением высоко расположенных уровней.

Опыт показал, что полый катод, по-видимому, наиболее удобен для задач, связанных с определением относительно легколетучих примесей в труднолетучей основе. В этих случаях его следует использовать в таком температурном режиме, при котором основа практически не поступает в разряд. Чаще всего полый катод применяется при анализе таких труднолетучих соединений, как окись циркония, окислы урана и т. п. При этом температуру катода можно поднять выше 1500° без того, чтобы наблюдался интенсивный спектр основы.

Фракционная дистилляция. Использование различной летучести соединений для повышения чувствительности анализа применяется довольно давно. При анализах непроводящих образцов, помещенных в канал электрода угольной дуги, можно отчетливо наблюдать последовательное появление линий, принадлежащих элементам, входящим в соединения различной летучести. Особенно хорошо это иллюстрируют фотографии спектров, сделанные на движущейся пластинке (рис. 162). Очевидно, что чувствительность анализов может быть заметно повышена, если для определения каждого элемента или группы элементов близкой летучести выбрать соответствующий интервал времени для экспозиции. Предварительные исследования с помощью перемещающейся пластинки помогают легко установить оптимальные времена начала и конца экспозиции.

Изменением силы тока можно в довольно широких пределах регулировать скорости выгорания отдельных компонентов пробы. Однако при этом одновременно происходит изменение условий возбуждения спектра и условий диффузионного ухода примесей из зоны разряда. Поэтому

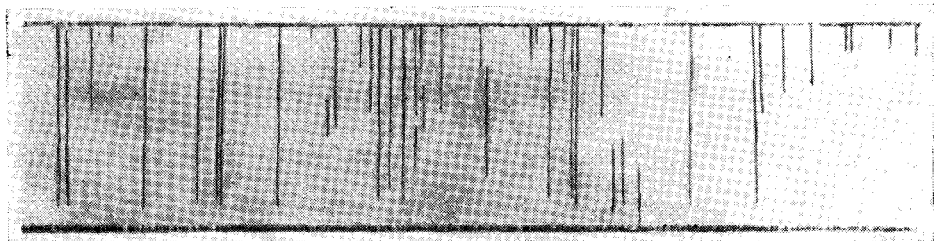


Рис. 162. Спектр смеси окислов металлов, сфотографированный на движущейся фотопластинке.

лучше иметь возможность регулировать температуру пробы независимо от силы тока в дуге. Это может быть осуществлено, например, с помощью устройства, изображенного на рис. 163, *а*, или с помощью так называемой двойной дуги (рис. 163, *б*).

Изменение скорости поступления тех или иных элементов пробы в разряд может быть достигнуто также введением в пробу реагентов,

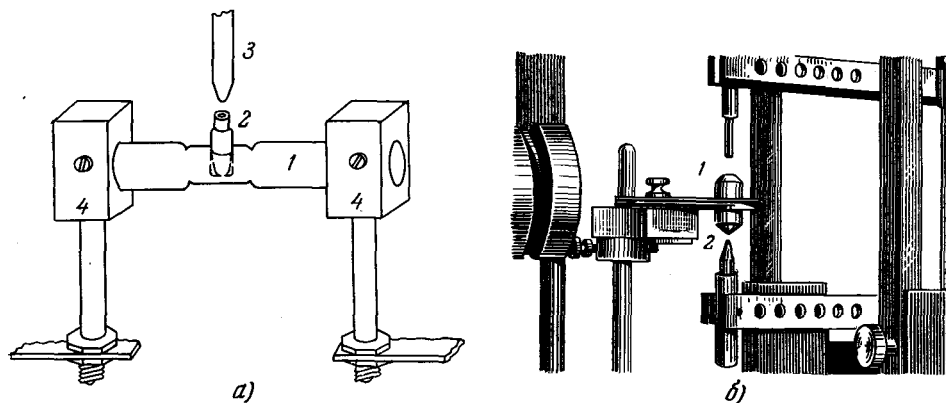


Рис. 163. Приспособления для независимого подогрева пробы: *а*) графитовым нагревателем, *б*) дополнительной дугой.

а) 1 — графитовый нагреватель, 2 — электрод с пробой, 3 — второй электрод дуги, 4 — токоподводящие шины); *б*) 1 — аналитическая дуга, 2 — подогревающая дуга.

химически взаимодействующих с пробой, в результате чего изменяются упругости паров составляющих пробы. Так, например, при добавлении угольного порошка к пробе, содержащей нелетучую окись алюминия, последняя восстанавливается до летучего металла, легко испаряющегося в зону разряда, а тот же угольный порошок, добавленный в пробу, содержащую борный ангидрид, связывает бор в очень труднолетучий карбид.

Вещества, добавляемые в пробу с целью увеличения интенсивности спектральных линий легколетучих примесей, получили название «носителей». Это название в свое время (в 1945 г.) было выбрано на основании предположения о том, что пары носителя каким-то образом увлекают

(уносят) пары примесей в разряд. Позднее было установлено, что действие носителя, по-видимому, только в исключительных случаях носит такой характер, а обычно его роль сводится либо к изменению химического состава пробы (и связанному с этим изменению летучести тех или иных компонентов), либо к изменению температуры плазмы и условий диффузионного ухода примесей из зоны разряда. Введение носителя, как правило, существенно увеличивает среднее время пребывания атомов в плазме. Соответственно увеличивается равновесная концентрация примесей в зоне разряда. Причины такого изменения коэффициента диффузии остаются пока невыясненными. В качестве носителей чаще всего применяют Ga_2O_3 , $AgCl$ и др. Метод фракционной дистилляции с носителем применялся во многих исследованиях для анализа чистых окислов ряда металлов, в том числе урана, тория, циркония, алюминия, бериллия, молибдена, вольфрама, кальция и плутония. Этот метод сейчас широко используется для контроля промышленного производства. Здесь в качестве примера будет описана обычно применяемая процедура анализа урана.

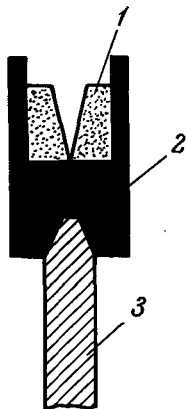


Рис. 164. Электрод для анализа окиси урана.

1 — пробка,
2 — графитовый анод,
3 — токоподводящий электрод.

Металлический уран и многие ураниловые соли могут быть превращены в U_3O_8 прокалкой в муфельной печи при температуре 800° . С мелкой металлической стружкой или порошком урана нужно обращаться с осторожностью, так как уран в таком виде легко воспламеняется на воздухе. После прокалки полученную закись-окись тщательно растирают в ступке вместе с чистой Ga_2O_3 , взятой в отношении 2 : 98 по весу. Обычно отбирается такое количество закиси-окиси урана, которое достаточно для получения нескольких проб для анализа.

Пробу весом 100 мг переносят в кратер графитового электрода, уплотняют и одновременно делают в центре пробы канал до дна кратера (рис. 164). Осевой канал в пробе облегчает выход паров из пробы и предохраняет ее от случайных выбросов из кратера в начальный период горения дуги. Эталон с наибольшей концентрацией примесей (исходный эталон) изготавливают пропитыванием чистой закиси-окиси урана (с добавкой Ga_2O_3) раствором, содержащим определяемые примеси. Затем эталон высушивают и прокаливают при температуре $500\text{--}600^\circ$, после чего его тщательно растирают в ступке. Эталоны с меньшей концентрацией примесей изготавливают разбавлением исходного эталона чистой закисью-окисью урана (разумеется, также с добавкой окиси галлия).

Существенно, чтобы введение носителя не сопровождалось загрязнением пробы и эталонов определяемыми примесями. Так как носитель добавляется в относительно больших количествах, то должно быть обращено внимание на очистку его от примесей. Частичное растворение металлического галлия в соляной кислоте иногда бывает достаточным для приготовления чистой окиси галлия, так как многие примеси концентрируются в нерастворившемся остатке металлического галлия. Если это оказывается недостаточным, то проводится эфирная экстракция из солянокислого раствора, после чего щавелевой кислотой осаждается оксалат галлия, который затем прокаливается до окиси.

Электрод, форма которого дана на рис. 164, изготавливается из чистого графита. Угольные электроды дают значительно худшие результаты из-за большого градиента температуры вдоль анода. При изготовлении

электродов необходимо соблюдать предосторожности, чтобы не загрязнить их.

Спектры примесей, поступающих при фракционной возгонке, возбуждаются дугой постоянного тока. Дугу поджигают, замыкая электроды чистой графитовой палочкой или используя специальную поджигающую схему, дающую высоковольтный импульс, например активизатор дуги переменного тока. В течение экспозиции межэлектродный промежуток поддерживается равным 4 мм.

В начальный, неустойчивый период горения дуги в спектре появляются линии ртути и кадмия. Затем, обычно в течение 30—40 сек, дуга горит стабильно. За это время выгорают носитель (Ga_2O_3) и основная часть примесей, имеющих температуру кипения ниже 2000° . Такие элементы, как железо, марганец, магний и некоторые другие, не успевают полностью испариться за этот период, и поступление их в разряд сильно зависит от небольших изменений режима дуги. Такой характер поступления примесей в пламя дуги отражается на интенсивностях линий различных примесей и воспроизводимости определений. Поэтому для более надежного определения Fe, Mn, Mg приходится применять внутренний стандарт. Для этой цели в окись галлия вводится 1% окиси хрома. Ее летучесть близка к летучести окислов железа и марганца.

Для фотографирования спектров в методе фракционной дистилляции с носителем сначала использовались спектрографы с дифракционными решетками с дисперсией 3—5 Å/мм. Однако применение приборов с такой большой дисперсией не обязательно. Можно рекомендовать одновременную съемку спектров на двух спектрографах — ИСП-28 (или КСА-1) и ИСП-51 с камерой $f=270$ мм. При этом можно определить практически всю группу элементов, для которых целесообразно применение метода фракционной дистилляции с носителем.

Процесс возбуждения спектров значительной группы летучих примесей в методе фракционной дистилляции стабилизирован достаточно хорошо, и если регистрация спектров и обработка фотопластинок стандартизованы, то нетрудно получить погрешность не более 10—15% почти по всем определяемым элементам.

Для иллюстрации в табл. 25 приведены данные химического и спектрального анализов проб урана на железо.

Таблица 25

Содержание железа в пробах урана [12.21] (в 10^{-4} %)

№ проб	Анализ		№ проб	Анализ		№ проб	Анализ		№ проб	Анализ	
	химический	спектральный		химический	спектральный		химический	спектральный		химический	спектральный
151	28	41	156	26	32	161	38	35	166	19	24
152	32	35	157	110	139	162	77	74	167	34	34
153	34	32	158	83	70	163	41	41	168	26	31
154	149	154	159	35	35	164	83	79	169	41	34
155	31	32	160	33	31	165	84	86	170	38	42

В табл. 26 приведены данные об относительной чувствительности метода при определении примесей в уране. Там же даны аналитические линии.

Таблица 26

Чувствительность определения примесей в уране

Элемент	$\lambda_{ан}, \text{Å}$	Чувствительность 10 ⁻⁴ %	Элемент	$\lambda_{ан}, \text{Å}$	Чувствительность 10 ⁻⁴ %	Элемент	$\lambda_{ан}, \text{Å}$	Чувствительность 10 ⁻⁴ %
Ag	3280,68 3382,89	0,05	Cu	3247,54 3273,96	0,3	Na**)	3302,32 3302,99	150
Al	3082,16 3092,71	5	Hg	2536,52	10	Ni	3002,49 3050,82	2
As	2349,84 2780,20	5	Fe	2599,40 2788,10 3020,64 8021,07	1	P	2553,28 2554,93	50
Au	2427,95 2675,95	0,3	Ge	2651,81 2651,58 2754,59	0,2	Pb	2802,00 2833,07	1
B	2496,78 2497,72	0,08	In	3039,36 3256,09	0,5	Rb	7800,23	1
Be	2348,61 3130,42 3131,07	0,4	K	7664,91 7698,98	2	Sb	2598,06 2877,92	10
Bi	2897,98 3067,72	0,5	Li	6707,84	0,1	Si	2506,90 2514,33 2516,12 2881,58	3
Ba	6141,72	10	Mg	2776,69 2778,29 2779,83 3781,42 2782,97 2795,53 2802,70	0,5	Sn	2863,33 3262,33	1
Cd	2288,02*)	0,07	Mn	2794,82 2798,27 2801,06	1	Ti	2767,87	3
Co	2424,93 3453,50	1	Mo	3132,59 3170,35 3193,97	1	V	3183,41 3183,98 3185,40	5
Cr	2762,59 2835,63 2843,25	3				Zn	3282,33 3345,02	20
Cs	8524,10	8						

*) Имеется наложение линии мышьяка 2288,12Å.

***) По линиям 5889, 95Å и 5895, 92Å чувствительность равна (0,5—1)·10⁻⁴ %.

Чувствительность определений примесей в других материалах с помощью метода фракционной дистилляции с носителем мало отличается от данных, приведенных в табл. 26.

Если необходимо определить один какой-либо элемент в пробе, то иногда можно добиться большей чувствительности, подобрав наиболее благоприятные условия испарения и соответствующий режим возбужде-

ния спектра. В некоторых случаях специально подобранный носитель обеспечивает значительный выигрыш в чувствительности.

Аналогичными методами анализируются другие элементы. Отличия состоят в выборе носителя, режима дуги и в добавлении в пробу некоторых веществ, способствующих протеканию нужных химических реакций. Так, например, при анализе W и Mo к окислам этих металлов добавлялся графитовый порошок, который при нагревании переводит окислы этих металлов в труднолетучие карбиды. Количество добавляемого графита составляет 25—75% от веса пробы.

Интересным примером использования фракционной дистилляции в сочетании с химической обработкой пробы служит работа по определению рения в молибденовых рудах. Этот метод основан на том, что ангидрид рениевой кислоты Re_2O_7 очень летуч — температура его кипения 362° . Для анализа рений предварительно окисляется. Для этого проба спекается с азотнокислым свинцом. Обработанная таким образом проба в количестве около 0,5 г помещается в колбу (рис. 165) и заливается 0,25 мл серной кислоты. Колба плотно закрывается угольной трубкой, служащей нижним электродом дуги.

Во время горения дуги проба разогревается, пары Re_2O_7 поступают в разряд и возбуждаются. Чувствительность определения рения составляет 10^{-4} %. При прямом определении в молибденитах она значительно меньше вследствие наложения линий молибдена на последнюю линию рения.

Выбор спектрального прибора, аналитических линий и метода их регистрации. Повышение чувствительности спектрального анализа может быть достигнуто также в результате правильного выбора спектрального прибора и аналитических линий.

О значении дисперсии и светосилы спектрального прибора для повышения чувствительности уже говорилось раньше (см. гл. IV). Здесь следует отметить, что до сих пор для анализа иногда используются не самые чувствительные линии определяемого элемента. Так, например, все резонансные линии металлоидов лежат в вакуумной области и для повышения чувствительности определений следует шире использовать эту часть спектра. Исходя из тех же соображений, определение щелочных металлов K, Rb, Cs желательно проводить по линиям, лежащим в близкой инфракрасной области.

По-видимому, значительный выигрыш в чувствительности определений можно получить, применяя специальные методы обработки спектрограмм. Сейчас намечено два таких приема. Первый заключается в том, что получают ряд спектрограмм анализируемого образца (или ряд отсчетов при фотоэлектрических измерениях). На каждой спектрограмме измеряются почернения в месте нахождения аналитической линии и рядом с ней. Составляются разности этих почернений, и оценивается вероятность того, что полученные разности соответствуют некоторому содержанию элемента в пробе, а не случайной ошибке измерения почернений.

Второй прием обработки также предусматривает получение ряда спектрограмм и построение (например, с помощью микрофотометра) наблюдаемого контура аналитической линии. Затем проводится фурье-анализ наблюдаемого контура и результаты его сравниваются с результатами

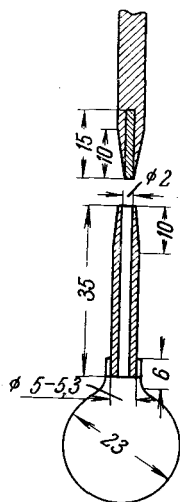


Рис. 165. Форма электродов для определения рения в молибденовых рудах методом фракционной дистилляции.

такой же операции, проведенной над аналитической линией в эталонных образцах. Соответствие коэффициентов Фурье для эталонных и анализируемых образцов указывает на присутствие определяемого элемента, позволяя существенно продвинуться в область более низких концентраций. В принципе такого рода обработка может быть автоматизирована путем присоединения простого счетно-решающего устройства к спектральному прибору.

Мы не останавливаемся более детально на этих двух приемах обработки спектрограмм, так как эти методы только начинают развиваться и пока нет достаточно полных материалов их исследования и практического применения. Одно совершенно очевидно — накопление результатов путем производства ряда измерений одного и того же или нескольких однородных образцов снижает ошибку анализа, а следовательно, повышает его чувствительность. Речь здесь идет, разумеется, об относительной чувствительности.

§ 48. Методы предварительного обогащения пробы

Для повышения чувствительности определений оказывается выгодным до введения пробы в разряд провести ту или иную ее подготовку, в результате которой концентрация примесей в анализируемом образце увеличится по сравнению с их содержанием в исходной пробе. Если концентрация увеличилась при этом в k раз, то относительная чувствительность возрастает, также в k раз, если при обогащении не произошло других искажений состава пробы, кроме увеличения концентрации примеси.

Предварительная обработка пробы может также привести к увеличению абсолютной чувствительности, например, в результате отделения основы, спектр которой, налагаясь на спектр примесей, снижает абсолютную чувствительность их определений.

Выбор того или иного метода предварительной обработки пробы зависит от характера решаемой задачи. Здесь возможна вся совокупность приемов обработки, даваемая применением различных физических, физико-химических и химических методов. Далее будут приведены примеры чаще всего встречающихся приемов обогащения. Ряд таких приемов был разработан специально для решения спектрально-аналитических задач, как, например, метод испарения; другие представляют собой методы, хорошо известные из химической практики, приспособленные к условиям спектрального анализа.

Рассмотрим сначала совокупность способов обогащения, основанную на различиях в упругости паров компонентов пробы.

Метод испарения. Недостаток описанного выше метода фракционной дистилляции состоит в том, что процесс нагрева пробы, вызывающий испарение примесей, обеспечивается той же дугой, которая служит для возбуждения спектра, что не дает возможности отдельно регулировать процессы возбуждения и испарения пробы. Вследствие этого мы лишены возможности выбирать оптимальные условия проведения анализа. Частично эта трудность устраняется с помощью приспособлений, описанных выше (см. рис. 163). Для того чтобы полностью разделить процессы испарения примесей из пробы от их возбуждения был разработан метод, который включает в себя предварительное обогащение пробы — испарение легколетучих примесей на специальный подставной электрод с последующим спектральным анализом конденсата.

Для возможно более полного отделения примесей от основы необходимо создать условия для усиления процесса фракционирования и простого и точного управления им. Воспроизводимое испарение обеспечивается с помощью специальных испарителей, работающих при атмосферном давлении или в вакууме. Накопление примесей в виде слоя на вспомогательном электроде и полнота конденсации обеспечиваются охлаждением электрода и режимом испарения; некоторое значение имеет и материал электрода (медь, графит, серебро и т. д.).

При обычных методах спектрального анализа вес пробы, израсходованной за время экспозиции, как правило, не превышает нескольких миллиграммов; в методе испарения он составляет около 100 мг и может быть доведен до 1—2 г.

Такое увеличение навески определяет соответственное возрастание чувствительности определений.

Одна из конструкций испарителя изображена на рис. 166. На стальной плите 1 укреплены полые держатели 2 графитовых щечек 3 и стойка 4 с держателем 6 электрода. В полых держателях циркулирует вода, охлаждающая щечки во время нагрева. Ручка 10 служит для отвода подвижного держателя.

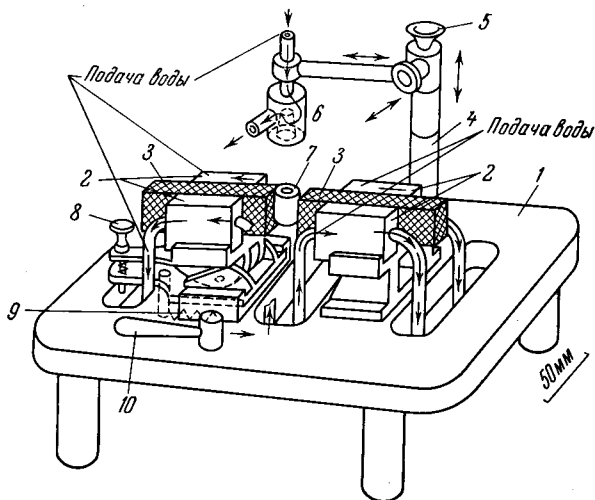


Рис. 166. Конструкция испарителя ИС-3.

Тигель 7 с пробой зажимается между щечками. Зажим регулируется пружиной 9 и винтом 8. В держателе 6 укрепляется электрод, на торец которого конденсируются примеси. Установка электрода над тиглем регулируется винтом 5. Держатели 2 присоединяются к вторичной обмотке понижающего трансформатора. Температура нагрева тигля регулируется автотрансформатором, включенным в первичную цепь трансформатора. Для контроля температуры и равномерности нагрева тигля применяется оптический пирометр. Проба, помещенная в тигель, нагревается в установке для испарения до необходимой температуры и выдерживается при этой температуре некоторое время, достаточное для возможно полного возгона определяемых примесей. Графитовый или медный стержень с осажденными на нем примесями служит затем одним из электродов дуги или искры.

Схема одного из типов вакуумных испарителей изображена на рис. 167.

Качество слоя примесей (его прочность и равномерность) является решающим фактором, обеспечивающим воспроизводимость возбуждения спектров, а следовательно, точность анализа. Слой примесей, полученный при испарении в вакууме, значительно прочнее, тоньше и плотнее, чем слой конденсата при испарении в воздухе или в иной атмосфере. Поэтому слой, полученный в вакууме, полнее используется при возбуждении его спектра в источнике света, и ошибки анализа в этом случае меньше.

Для уменьшения ошибок анализа при использовании слоев, полученных испарением на воздухе, полезно укрепить конденсат, покрывая

его тонкой пленкой полистирола, бакелитового лака или коллодия. Если используются графитовые электроды, выгодно покрывать торцы их пленкой до осаждения слоя примесей.

Для возбуждения спектра испаренного слоя примесей можно применять дугу постоянного или переменного тока, а также искру. Последнее, на наш взгляд, наиболее целесообразно в подавляющем большинстве случаев.

Для большой группы металлов (Th, U, Pu, Zr, Ta, редкие земли, Ca, Al, Be и др.) удобными для анализа по методу испарения соединениями являются окислы этих элементов.

Анализ W, Mo на примеси методом испарения можно проводить, используя небольшие куски или опилки этих металлов.

Существенно для успеха анализа правильно выбрать температуру, при которой происходит испарение, и его длительность. Эти параметры следует выбирать так, чтобы добиться почти полного испарения и конденсации определяемых примесей при ничтожном испарении основы. Этот вопрос исследовался спектроскопическим методом, а позднее с помощью радиоактивных индикаторов, что позволило выбрать оптимальные режимы для ряда задач. При 1800° при испарении из ряда основ улетучиваются и конденсируются на электроде почти все примеси с относительно высокой упругостью пара, как это видно из табл. 27. Степень испарения практически не зависит от введения обычных носителей, химически не взаимодействующих с примесями и основой. Поэтому в методе испарения применение таких носителей может быть только вредным, так как при-

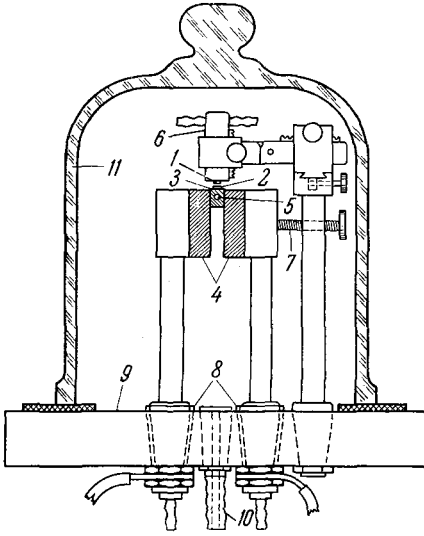


Рис. 167. Вакуумный испаритель НИФИ ЛГУ.

1 — электрод, 2 — тигель с пробой, 3 — графитовая печь, 4 — контактные щетки, 5 — отверстие в печи для наблюдения за нагревом тигля, 6 — охлаждаемый водой держатель, 7 — винт, регулирующий зажим печи, 8 — изолирующие уплотнения, 9 — стальная плита, 10 — отвод к форвакуумному насосу, 11 — стеклянный колпак.

сутствие носителя увеличивает слой конденсата, делая его более рыхлым, не говоря уже о возможных дополнительных загрязнениях пробы.

При температурах $1600\text{--}2000^{\circ}$, при которых обычно ведется работа, необходимое время испарения редко превышает 1—2 мин.

Одним из существенных преимуществ метода испарения по сравнению с методом фракционной дистилляции с носителем является то, что основная часть исходной пробы вообще не соприкасается с источником возбуждения спектра. Это особенно важно при анализе таких опасных в физиологическом отношении материалов, как плутоний.

Анализ ошибок метода испарения показал, что основную роль играет ошибка, связанная с процессом испарения. Ошибки, связанные с возбуждением и регистрацией спектра, те же, что и при других методах спектрального анализа. Обычно суммарная ошибка анализа по методу испарения характеризуется коэффициентом вариации 10—15%. В ряде случаев его удавалось довести до 5—6%. Представление об абсолютной чувствительности метода испарения дает табл. 28. Относительную чувствитель-

ность легко подсчитать, исходя из того, что вес пробы обычно составляет 100—200 мг.

Интересно отметить, что градуировочные графики очень мало зависят от основы, на которой приготовлены эталоны. Это объясняется тем, что основа практически не участвует в процессе возбуждения пробы.

Таблица 27
Степень конденсации некоторых примесей (в %) при испарении *)

Примеси	Основа					
	BeO	ZrO ₂	La ₂ O ₃	ThO ₂	U ₂ O ₈ в воздухе	PuO ₂
Bi ²¹⁰	97/95 **)	96/97	98/97	97/98	97	98/98
Sb ¹²²	98/96	98/97	97/97	98/97	98	97/98
Cd ¹¹⁵	97/96	97/97	98/98	96/96	97	96/97
Na ²⁴	87/95	83/94	85/95	87/96	86	86/95
K ⁴²	86/95	85/96	86/95	85/96	87	86/95
Ni ⁶⁵	53/63	51/60	50/61	54/62	51	52/63
Tl ²⁰⁴	97/97	97/97	98/98	97/98	98	97/97
Zn ⁶⁵	96/97	97/97	96/98	97/98	96	97/97

*) Температура нагрева 1800°, время испарения 2,5 мин, вес проб 50 мг; стандарты содержали 10⁻⁴% в каждой примеси.
**) В числителе указаны данные для конденсации в воздухе, в знаменателе — в вакууме.

Благодаря этому обстоятельству можно при анализах таких элементов, как плутоний, использовать эталонные образцы, составленные на основе тория, что сильно упрощает их приготовление и облегчает анализ. Впрочем, соответствие эталонов, приготовленных на различных основах, не

Таблица 28
Абсолютная чувствительность метода испарения (в 10⁻⁹ г) [8.1]

Элемент	Чувствительность	Элемент	Чувствительность	Элемент	Чувствительность	Элемент	Чувствительность
Au	15	Cd	1	K	100	P	500
As	500	Co	25	Li	1	Sb	100
Ag	5	Cr	10	Mg	50	Si	50
Al	250	Cu	10	Mn	5	Sn	10
B	5	Fe	50	Na	50	Ti	500
Be	5	Ge	15	Ni	50	V	500
Bi	2	In	15	Pb	20	Zn	100

полное и иногда необходимо введение небольших пересчетных коэффициентов, учитывающих смещения градуировочных графиков, происходящие при замене основы.

Испарение основы. В методе испарения предусмотрено испарение летучих примесей из малолетучей основы, но очень часто приходится иметь дело с образцами, в которых основа обладает большей упругостью пара, чем примеси. Наиболее часто встречающийся случай такого рода — анализ водных растворов, содержащих малое количество примесей.

Упаривание растворов часто дает возможность повысить концентрацию примесей в них на много порядков.

Основная трудность этого приема обычно заключается в том, чтобы не загрязнить раствор в процессе упаривания. Для этого нужно рационально выбрать материал чашки, из которой ведется испарение, например, не пользоваться стеклянной или кварцевой посудой, если нужно определять кремний, и не выпаривать раствор в обычной платиновой чашке, если мы хотим найти следы железа. Выпаривание лучше вести медленно, а иногда целесообразно вести испарение при низкой температуре; при этом скорость испарения уменьшается, и, чтобы ускорить процесс, иногда ведут испарение в вакууме. Разумеется, таким методом можно пользоваться не только для обогащения водных растворов, но и при анализе органических жидкостей, соляной, азотной и других кислот и т. п.

Конструкция установки для упаривания и выбор режима испарения будут в этом случае определяться характером задачи. Очевидно, что например азотную кислоту можно отгонять только из химически стойких сосудов и при хорошей тяге, а испарение спирта можно проводить практически в таких же условиях, как и испарение воды.

Испарение основы может с успехом проводиться не только при анализе растворов, но и при анализе ряда металлов, в особенности легколетучих. Такого рода методы были разработаны для анализа ртути, цинка и некоторых других металлов.

Дистилляция металла в этом случае обычно производится в стеклянной эвакуированной трубке. Может быть использована проба весом в несколько граммов. Температура, при которой ведется процесс, выбирается так, чтобы он заканчивался не более чем за 2—3 часа. Существенно, чтобы во время испарения в трубку не подтекал атмосферный воздух, так как это приводит к окислению основы. Окислы, как правило, обладают низкой упругостью пара и не испаряются при температуре опыта. Это приводит к уменьшению коэффициента обогащения, который, в сущности, ограничивается чаще всего количеством окисла, содержащегося в исходном металле. При испарении большого количества основы всегда есть некоторая опасность, что при этом, тем или иным путем, увлечется часть определяемых примесей. Опыты, проведенные с радиоактивными индикаторами, показали, что иногда такое явление действительно наблюдается. Поэтому эталонные образцы следует подвергать такому же процессу испарения, как и анализируемые.

Если основа и примеси значительно различаются по упругости паров и процесс испарения ведется достаточно медленно, то унос примесей незначителен. Так, при анализе цинка этим методом было показано, что в процессе обогащения теряется не более 10% Fe и Co и не более 20% Sn и Sb.

Для того чтобы создать более значительную разность упругостей паров примесей и основы, иногда выгодно перевести пробу в какое-либо другое соединение. Так, например, при анализе полупроводникового кремния применялась обработка образца парами HF, приводящая к образованию легколетучего SiF_4 , который испарялся, причем в остатке сохранялись фториды всех важных примесей. Аналогично можно анализировать германий, отгоняя при 85° из солянокислого раствора легколетучий GeCl_4 ; все остальные примеси остаются при этом в растворе. Хлорирование пробы газообразным хлором или парами HCl может также привести к отделению основы, дающей достаточно летучие хлориды. Такой прием применялся, например, при анализах чистого циркония и олова.

Одним из широко распространенных приемов обогащения является сжигание, или озоление, образца. Оно обычно применяется при анализе органических объектов: тканей растений и животных, нефти, масел и т. п.

Использование различия в растворимости для обогащения пробы. Приготовление растворов. Различие в растворимости разных соединений в тех или иных растворителях широко используется в аналитической практике для разделения элементов. Естественно, что оно применяется в спектральном анализе как один из методов обогащения пробы. Обычно трудно работать с концентрированными растворами, и содержание металла в них редко может превышать 10%. Таким образом, к анализируемой пробе приходится добавлять по меньшей мере десятикратное количество растворителя. Для труднорастворимых соединений это количество приходится увеличить еще по крайней мере на порядок. При этом очень легко внести дополнительные загрязнения в пробу, в особенности если речь идет об определении распространенных элементов, таких, например, как железо, алюминий, кальций, бор и т. п. Это следует иметь в виду и контролировать с необходимой чувствительностью чистоту самого растворителя и всех реактивов, участвующих в процессе обогащения, — кислот, воды и т. д.

Вторым источником загрязнений является, как мы уже говорили, химическая посуда. Она же может служить и причиной потерь некоторых примесей, находящихся в малых концентрациях. Такие потери происходят в результате адсорбции на стенках сосуда. Ориентировочно можно указать, что потери растворенного вещества в результате адсорбции на стенках могут быть особенно заметны в растворах с концентрацией примесей, меньшей $10^{-5}\%$. Для уменьшения адсорбции лучше работать со слабокислыми растворами. Выбор посуды, не дающей загрязнений, зависит от характера задачи. В очень многих случаях наилучшие результаты можно получить с полиэтиленовой или тефлоновой посудой.

Перевод пробы в раствор часто связан с обработкой ее кислотами или предварительным окислением металла на воздухе. Эти операции также могут привести к искажению состава пробы. При окислении образца нужно обеспечить такой доступ воздуха или кислорода и такой нагрев, чтобы процесс шел медленно и не сопровождался разогреванием до очень высоких температур. Однако далеко не все металлы удается окислить при низких температурах; это легко сделать со щелочными металлами, но уже для окисления железа необходимо $600\text{--}700^\circ$, а для ряда металлов значительно больше. При разогреве до высоких температур часть примесей может улетучиться. В этих случаях перевод пробы в раствор лучше делать путем растворения ее в подходящих кислотах, заботясь о том, чтобы растворение не шло слишком быстро и не сопровождалось разбрызгиванием пробы. Регулировать скорость растворения можно, выбирая подходящую концентрацию кислоты и температуру реакции; можно пользоваться также анодным растворением пробы.

Различие растворимостей применяется в методах, использующих экстракцию и осаждение.

Экстракция. Если мы имеем две несмешивающиеся жидкости A и B и вещество, растворимость которого в этих жидкостях P_A и P_B , то после растворения в смеси обеих жидкостей концентрации вещества C_A и C_B будут подчиняться соотношению

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{P_A}{P_B} = \alpha; \quad (123)$$

где α — так называемый коэффициент распределения. Это равенство приближенное, но в большинстве случаев точность его достаточна для аналитических приложений. Если растворяется смесь веществ, то соотношение их концентраций в обеих жидкостях может очень сильно отличаться от соотношения в исходной смеси, так как коэффициент распределения для каждого компонента, вообще говоря, различен.

В качестве одного из растворителей чаще всего употребляется неорганическая кислота или вода, в качестве другого — какая-либо органическая жидкость: эфир, керосин, хлороформ и др.

Типичным примером применения экстракции при спектральном анализе является определение редкоземельных элементов в уране. Обогащение основано на том, что азотнокислый уран хорошо растворим в этиловом эфире, в то время как азотнокислые соли редких земель в нем практически нерастворимы (за исключением солей четырехвалентного церия). Здесь приведены те условия экстракции, которые были разработаны в лаборатории автора. Они не являются жесткими и могут, вероятно, меняться в довольно широких пределах. В описываемом методе 5 г сухого уранилнитрата помещались в делительную воронку, заливались 1 мл 3-нормального водного раствора азотной кислоты и 30 мл диэтилового эфира, предварительно уравновешенного с равным объемом 4,5-нормального водного раствора азотной кислоты. Смесь тщательно взбалтывалась, и после растворения нитрата и отстаивания эфирная фаза сливалась. К водной фазе снова добавлялись 30 мл эфира, уравновешенного с 4,5-нормальной HNO_3 , смесь снова взбалтывалась, и весь процесс повторялся 5—6 раз. Весь цикл экстракций занимает минут десять, после чего все редкие земли оказываются сосредоточенными примерно в 1—2 см³ водной фазы. Количество содержащегося в ней урана позволяет при анализе концентрата обнаружить только его последние линии.

Проверка с помощью радиоактивных индикаторов показала, что при аккуратной работе потеря редких земель практически не происходит. Однако, чтобы исключить влияние возможных потерь на результаты анализа, в пробу перед экстракцией добавлялось некоторое количество лантана, линии которого служили линиями сравнения. Этот прием позволяет практически не заботиться о потерях, так как потери лантана и редких земель происходят в одинаковых пропорциях. Аналогичные методы применялись при анализе тория, железа и других элементов.

Существенного расширения применения экстракции удалось достигнуть при использовании металлоорганических комплексов. Этот метод основан на образовании элементоорганических соединений, которые обладают большей растворимостью в органических растворителях, чем в водной фазе. Применением различных органических реагентов, варьированием рН раствора и другими приемами удается избирательно переводить в органическую или водную фазу исследуемые элементы. Могут быть использованы различные органические реагенты. Так, например, 8-орто-оксихинолин (оксин) образует стабильные, растворимые в хлороформе соединения с большим числом катионов (Al, Be, Ga, In, Bi, Ni). Дитизон образует растворимые в хлороформе комплексные соединения с Co, Ni, Pd, Zn, Pb и In. Подбором рН можно как в том, так и в другом случае увеличить специфичность реагента, если это необходимо. Купферон образует с Fe, Ti, V, Zr, Sn, Bi, Nb, Ce и U^{IV} в очень кислых растворах труднорастворимые соли, которые хорошо растворимы в эфире. Из водных растворов купферонатов могут экстрагироваться щелочные и щелочноземельные металлы, Al, Ni, Co, Zn, Cr и некоторые другие.

Осаждение. Различие в растворимости используется также в методах осаждения, основанных на том, что в растворе образуются нерастворимые соединения одних элементов, выпадающие в осадок, в то время как растворимые соединения других элементов остаются в растворе. Из раствора можно осаждавать основной компонент пробы или примеси.

Осаждение основы связано с опасностью увлечения примесей большой массой осадка. Такое увлечение может происходить в результате адсорбции, совместной кристаллизации и т. п. Поэтому всегда, когда это возможно, лучше переводить в осадок примеси.

Если концентрация осаждаемых примесей очень мала, то осадок не выпадает даже в тех случаях, когда примесь переводится в практически нерастворимое соединение. Все же примесь обычно удается перевести в твердую фазу, если к раствору добавить некоторое количество того или иного соединения, которое, осаждаясь вместе с определяемыми элементами, выделяет их из раствора.

Добавляемое соединение называют носителем, коллектором или соосаждителем.

Соосаждение происходит в результате различных процессов, в зависимости от природы применяемых реагентов. Чаще всего мы имеем дело с совместной кристаллизацией или адсорбцией.

Наиболее типичен случай совместной кристаллизации, когда осаждаемое вещество и коллектор образуют изоморфные кристаллы.

Классический пример изоморфного соосаждения — осаждение следов радия из раствора с помощью добавления растворимой соли бария и совместного осаждения сульфатов бария и радия. В некоторых методах определения трехвалентных редких земель их осаждают совместно с фторидом или оксалатом кальция. Выбор подходящего соосаждителя в этом случае определяется его кристаллохимическими свойствами. Примером адсорбционного захвата примесей является осаждение ряда тяжелых металлов совместно с гидроокисью железа или осаждение металлов платиновой группы совместно с сульфидом меди. Другим примером адсорбционного осаждения примесей является работа по анализу чистого олова [11.15], которую мы изложим несколько более подробно. Образец олова весом около 5 г измельчался и загружался на дно пробирки 1 (рис. 168), затем он заливался 10 мл очищенного перегонкой CCl_4 , и по трубке 2 медленно подавался ток хлора. Хлор растворяется в четыреххлористом углероде и, взаимодействуя в растворе с оловом и входящими в него примесями, переводит все металлы в хлориды, которые также растворяются в CCl_4 . При медленном токе хлора процесс заканчивается за 3—3,5 часа. Для извлечения примесей используется свойство большинства хлоридов хорошо адсорбироваться активированным углем ($SnCl_4$ не адсорбируется). Порошок угольного адсорбента в количестве 0,03 г добавляют к полученному раствору и оставляют на 15—16 часов, в течение

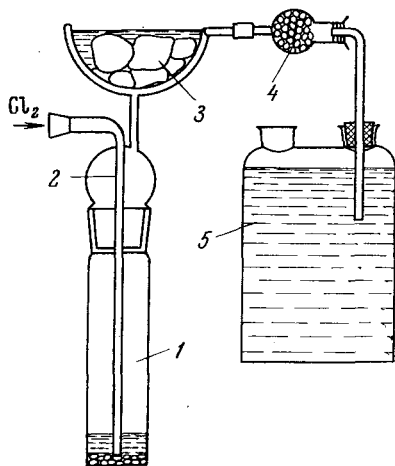


Рис. 168. Прибор для хлорирования. 1 — пробирка с навеской олова и CCl_4 , 2 — трубка для подачи хлора, 3 — лопушка, охлаждаемая льдом, 4 — хлористый кальций, 5 — щелочь для поглощения непрореагировавшего хлора.

которых адсорбционное извлечение примесей заканчивается. Затем раствор фильтруют, осадок угля с адсорбированными примесями высушивается и подвергается спектральному анализу обычным методом с использованием дуги постоянного тока. Для учета возможных потерь примесей эталоны подвергаются той же процедуре обогащения, что и анализируемые образцы. Определявшиеся этим методом примеси и границы концентраций приведены в табл. 29. Воспроизводимость метода характеризуется коэффициентом вариации 25—30%.

Таблица 29

Интервалы определяемых концентраций и аналитические линии

Анализируемый элемент	Длина волны аналитической линии, Å	Интервал концентраций, весовые %	Анализируемый элемент	Длина волны аналитической линии, Å	Интервал концентраций, весовые %
Кобальт	2407,25	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	Галлий	2943,64	$5 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}$
Сурьма	2598,06	$5 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	Никель	3050,82	$5 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$
Золото	2675,95	$1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	Серебро	3280,68	$5 \cdot 10^{-7}$ — $3 \cdot 10^{-5}$
Висмут	3067,72	$5 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	Индий	3256,09	$1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$
Свинец	2833,07	$5 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$			

В последние годы для адсорбционного осаждения применяются так называемые ионнообменные смолы, обладающие большой адсорбционной емкостью. В качестве примера ниже приводится методика извлечения примесей из природных вод [10.8].

Смола марки КУ-2 (или аналогичная) измельчается, и от помола отбирается фракция с размером зерен 0,05—0,07 мм. В результате тщательной промывки 10%-ным раствором чистой соляной кислоты смола освобождается от определяемых элементов, после чего она промывается дистиллированной водой. 20 г подготовленной таким образом смолы помещаются в пробирку 1, которая присоединяется резиновой трубкой 2 к сосуду 3 емкостью 1 л (рис. 169).

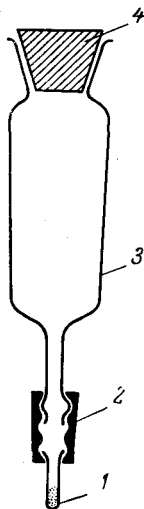


Рис. 169. Прибор для извлечения примесей из природных вод.

Прибор заполняется анализируемой водой, закрывается пробкой и переворачивается пробиркой вверх. После оседания смолы на пробку 4 прибор приводят в исходное положение и, когда смола снова осядет в пробирку, последнюю отделяют. Затем смолу переносят на фильтр и промывают примерно 30 мл 15%-ной HCl, затем таким же количеством горячей воды. Фильтраты соединяют и упаривают до сухого остатка, содержащего практически все металлы, входившие в состав исследуемой воды. В таком виде метод применим, если содержание солей в воде не превышает 100 мг/л.

Сухой остаток анализируется обычными методами. Возможности метода осаждения существенно расширяются благодаря использованию органических реагентов.

Одним из таких реагентов является тот же 8-ортооксихинолин, образующий при соответственно подобранных условиях труднорастворимые соединения с большим числом элементов (Co, Cu, Fe, Ni, Zn и другими металлами). Для обеспечения полноты осаждения микрокомпонентов требуется тщательный контроль концентрации водородных ионов в растворе. Варьируя значения рН, можно подобрать оптимальные условия для осаждения различных групп элементов с помощью оксина.

Другой широко используемый реагент — это купферон. Купферон осаждает большую группу элементов (Fe, Ga, Mo, Sn, V и некоторые другие) из кислых растворов. В качестве осаждающих реагентов используются также дитизон, тионамид, таниновая кислота и другие реактивы.

Примером применения осаждения с помощью оксина может служить работа по определению в почвах содержания кобальта, количество которого обычно не превышает 10^{-4} % и не может быть определено прямыми методами спектрального анализа. Кобальт переводится в раствор длительным кипячением образца почвы весом 1—8 г с дунормальной соляной или полунормальной уксусной кислотой. Кобальт совместно с Al, Ni, Mo, Be, Zn, Fe, Ti, Mn, In, Cu, Cd, Bi и Zr осаждается раствором оксина. Осадок прокаливается, растворяется в соляной кислоте, к раствору добавляются виннокислый аммоний, и Fe, Al, Cr, Ti и Zr, мешающие определению кобальта, осаждаются сернистым аммонием. Остаток железа удаляется из раствора эфирной экстракцией. Затем раствор упаривается, сухой остаток растворяется в 2—3 каплях пятипроцентной соляной кислоты, в которой спектрально определялось содержание кобальта. Радиоактивный Co^{60} вводится в раствор на первом этапе химической обработки. Измерение активности показало, что в процессе химической обработки теряется около 20% исходного количества кобальта. При окончательном подсчете содержания Co вводится соответствующая поправка. При содержании кобальта в почвах $2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ % коэффициент вариации составляет 20—25%.

Несмотря на то, что осаждение основного компонента пробы связано с опасностью захвата примесей, в ряде задач этот прием оказывается наиболее удобным. Так, например, при анализе чистого натрия и калия можно использовать то обстоятельство, что растворимость NaCl и KCl очень сильно падает в солянокислых растворах по сравнению с водными. Поэтому, насыщая раствор NaCl газобразным хлористым водородом, можно перевести в осадок 95—97% NaCl, т. е. добиться 20—30-кратного обогащения пробы. Таким же путем можно осаждавать из раствора до 98% $AlCl_3$. Заметного захвата определяемых примесей при этом не происходит.

Хроматография. Хроматографией называется разделение смеси веществ при прохождении раствора (или газа) сквозь колонку, заполненную подходящим веществом (адсорбентом или ионнообменной смолой). Не вдаваясь в детали механизма хроматографического разделения, в общих чертах его можно описать следующим образом. В колонке (рис. 170) находится чистый растворитель и зерна адсорбента, последним может быть ряд веществ: волокна бумаги, уголь, окись алюминия и т. п. В верхнюю

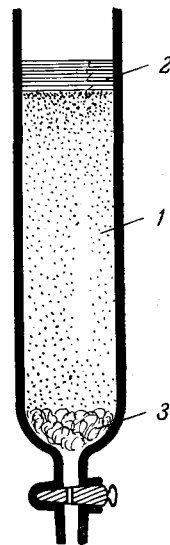


Рис. 170. Хроматографическая колонка.

- 1 — адсорбент,
2 — раствор,
3 — стеклянная вата.

часть колонки заливается раствор смеси веществ, которые должны быть разделены. Различные компоненты раствора обладают разной адсорбционной способностью на данном адсорбенте. Если теперь медленно проливать чистый растворитель через колонку, то вначале начнут вымываться те вещества, которые адсорбируются слабее всего, они будут уноситься вниз чистым растворителем и адсорбироваться в ниже расположенных слоях адсорбента. Вещества, обладающие большей адсорбционной способностью, будут также вымываться и переноситься вниз, но будут двигаться по колонке с меньшей скоростью. В результате, если вначале раствор содержал смесь окрашенных веществ, то после промывания растворителем они расположатся последовательно вдоль колонки, образуя ряд окрашенных колец, образованных индивидуальными красителями, — хроматограмму (картину, которая дала название этому явлению). Впервые открытая русским ботаником М. С. Цветом в 1903 г. (им же предложено название метода) хроматография была надолго забыта и лишь лет 30 тому назад стала мощным средством разделения веществ с мало отличающимися химическими свойствами. Сейчас она широко используется не только при решении технологических, но и аналитических задач. Особенно эффективно применение колонок с ионнообменными смолами. В качестве примера здесь приводится один из методов определения примесей в чистом уране, основанный на обогащении с помощью ионнообменной хроматографии [12.30], [12, 31].

Образец металлического урана весом в 1 г растворялся в 15 мл 12-нормальной HCl с добавлением нескольких капель HNO₃ для полного окисления U^{IV} до U^{VI}. Колонка представляла собой полиэтиленовую трубку с внутренним диаметром 10 мм и длиной 200 мм. Применялась смола Дауэкс 1, измельченная до зерен размером 0,03—0,07 мм. Смолу предварительно промывали 6-нормальной HCl и дистиллированной водой. Колонку перед работой насыщали 12-нормальной HCl.

Таблица 30

Чувствительность (в 10⁻⁴ %) методов ионного обмена (I) и фракционной дистилляции (II) при анализе урана

Элемент	Образец 32530		Образец 32531		Холостой опыт	
	I	II	I	II	I	II
Al	15	20	7	10	0,5	5
B	< 1	< 0,1	< 1,5	< 0,1	0,5	< 0,1
Be	0,1	2	0,1	< 0,5	< 0,002	< 0,5
Ca	1	< 20	5	< 20	0,5	20
Cr	20	20	15	15	0,2	< 1
Cu	3	3	2	3	< 0,5	< 1
K	1,5	< 20	3	< 20	0,5	< 20
Li	< 0,004	< 1	< 0,006	< 1	< 0,001	< 1
Mn	1	3	2	3	0,02	< 0,5
Na	2	< 10	6	< 10	0,2	2
Ni	20	30	50	30	0,2	< 5
Pb	1,5	2	5	2	0,5	< 1
Ti	< 0,4	< 50	< 0,6	< 50	0,5	< 50
Mg	10	20	2	4	0,5	0,5
Zn	15	< 50	< 50	< 50	< 1	< 20

Раствор образца заливали в верхнюю часть колонки, после чего колонка промывалась раствором соляной кислоты с последовательно

убывающей кислотностью. Основная масса примесей вымывалась 12—5-нормальными растворами HCl, уран вымывался 1-нормальной HCl, после чего в колонке сохранялись только цинк и кадмий, которые вымывались 0,1- и 0,05-нормальной HCl. Элюэнты *) упаривались до десятых долей миллилитра. Для анализа употребляли по 0,1 мл каждого раствора.

Анализ проводился методом медной искры (медь определялась отдельно с применением графитовых электродов). Применялась только полиэтиленовая посуда.

Относительная погрешность определений оценивалась в 50—30% от содержания определяемого элемента. Чувствительность метода иллюстрируется табл. 30, где приводится сравнение результатов анализа двух образцов урана методами ионного обмена и фракционной дистилляции.

Даже для таких трудноразделяемых смесей, как соли редкоземельных элементов, применение ионно-обменной хроматографии позволяет легко произвести разделение на иттриевую и цериевую группы, что существенно облегчает задачу спектрального анализа смеси этих элементов.

Электролиз и ионная подвижность. Электролиз в различных его формах применяется к задачам обогащения при спектральном анализе. Он может быть использован для выделения индивидуальных металлов из раствора. Соответствующим подбором условий такое выделение может быть сделано очень селективным. Иногда можно производить электролитическое выделение, не пользуясь внешним источником напряжения. Так, например, если в слабый раствор AgNO_3 опустить конец медной проволоки, то медь вытесняет серебро из раствора, оно осаждается на меди и теперь может быть обнаружено посредством спектрального анализа осажденного слоя.

Особенно перспективно в аналитических задачах использование различной подвижности ионов разных металлов. Разделение происходит, если через трубку (рис. 171), содержащую в анодной части анализируемый раствор, пропускать слабый электрический ток в условиях, когда конвективное перемешивание раствора практически отсутствует, для чего трубка заполняется песком, гелем, желатином и т. п. При этом положительные ионы различных металлов, двигаясь к катоду с разными, характерными для выбранных условий скоростями, будут разделяться по мере прохождения вдоль трубки. Разделение можно наглядно наблюдать, если опыт проводить на окрашенных ионах, например, меди, хрома, неодима и т. д., которые с этой целью часто специально вводят в раствор. По мере выхода нужных ионов в катодную часть трубки (рис. 171) раствор из нее отбирается и анализируется спектрально. Такой метод с успехом применялся, например, при определении редких земель в висмуте [8.1].

Другие методы. Разумеется здесь перечислены далеко не все методы, которые применяются и могут применяться для обогащения проб. Можно указать еще, например, на флотацию, широко применяемую не только

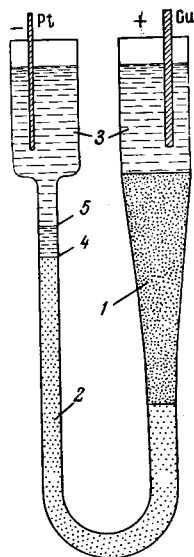


Рис. 171. Электролитическая ячейка для отделения редких земель от висмута.

1 — BiCl_3 , 2 — кварцевый песок, 3 — соляная кислота, 4 — граница Cu в начале отбора пробы, 5 — в конце отбора.

*) Элюэнтom называется раствор, полученный в результате промывания колонки.

для обогащения руд, но и в некоторых методах обогащения при анализе чистых металлов; заслуживает внимания также хроматография на бумажных полосках, как обычная, так и с применением электрофореза. Возможно использование и ряда других приемов обогащения, удачный выбор которых зачастую позволяет успешно решить поставленную задачу.

Следует иметь в виду, что разработку методов обогащения и контроль за ходом всего процесса очень удобно вести, используя радиоактивные изотопы определяемых элементов, которые вводятся в пробу в индикаторных количествах и позволяют контролировать потери на всех этапах работы. С помощью радиоактивных индикаторов возможен не только контроль, но и количественный учет потерь, что дает возможность корректировать результаты спектральных определений. Особенно важен такой контроль в тех случаях, когда из раствора осаждается основа, а примеси остаются в растворе. Необходимо, однако, при проведении такого рода работ иметь в виду их биологическую опасность, связанную с возможностью радиационного поражения. Хотя нужные для работы количества радиоактивных изотопов очень невелики, но и в малых количествах радиоактивные вещества вредны, и работа должна выполняться с соблюдением всех правил защиты, предусмотренных для работы с соответствующими радиоактивными веществами.

При анализе газообразных проб также применимы методы обогащения (см. гл. X).

ГЛАВА IX

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В ГЕОЛОГИИ

§ 49. Особенности спектрального анализа геологических объектов

Анализ горных пород, руд, минералов и почв имеет ряд специфических особенностей. Главная из них — это сложность и разнообразие состава большинства объектов. Большое количество линий в спектрах горных пород связано со значительным содержанием железа, кремния и других элементов, иногда с достаточно многолинейчатыми спектрами. Состав проб, как правило, заметно изменяется даже для образцов, взятых на близком расстоянии друг от друга. Эти два обстоятельства затрудняют качественный, а в особенности количественный анализ геологических объектов. Многолинейчатый характер спектров заставляет пользоваться для анализа приборами со сравнительно большой разрешающей способностью, а разнообразие и вариации состава проб существенно затрудняют эталонирование и проведение количественных определений. К этому еще следует добавить то обстоятельство, что анализ геологических образцов чаще всего носит такой массовый характер, при котором стоимость единичного анализа и затрачиваемое на него время в значительной мере определяют эффективность применения того или иного метода.

Сейчас выкристаллизовалось два основных направления применения спектрального анализа в геологии. Первое — поиски месторождений полезных ископаемых. Впервые в мире геологическая экспедиция, снабженная спектральной аппаратурой, была организована в 1935 г. Спектрально-аналитическая методика и аппаратура были подготовлены лабораторией спектрального анализа Государственного оптического института им. С. И. Вавилова в Ленинграде. Эта экспедиция проводилась с целью поисков мест залегания олова*), и успешный результат ее работы показал ценность нового метода, основное достоинство которого оказалось в том, что доставляемые геологами пробы в тот же день подвергались анализу и результаты анализа являлись путеводной нитью для направления дальнейших поисков. Возможность переработки большого числа проб в короткое время оказалась решающим фактором успеха спектральной геологоразведки и поисков полезных ископаемых, достоинства которых были быстро оценены.

В настоящее время количество геологических проб, анализируемых в процессе поисков полезных ископаемых с помощью спектрографа, исчисляется миллионами в год, а количество определений на один спектрограф

*) Спектральную группу экспедиции возглавлял Ю. М. Толмачев.

доходит до тысячи в день и выше. Обычно одновременно определяется ряд элементов, содержание которых в пробах невелико. Точность анализов при этом мала; обычно довольствуются измерениями с точностью до коэффициента 2—3 (например, 0,02—0,04% или 0,001—0,003%), хотя в последнее время при металлометрической съемке уже стараются обеспечить большую точность анализа: 30—50% от содержания.

Второе направление — это точный количественный анализ руд и минералов, необходимый, например, для определения промышленных запасов интересующего нас элемента, разработки технологии его извлечения, решения различных геологических и геохимических вопросов.

В методическом отношении к этому же кругу вопросов относится и анализ почв на содержание того или иного элемента.

§ 50. Металлометрическая съемка

Спектральный анализ является основным методом металлометрической съемки, которая основана на том, что вблизи рудных месторождений обычно существуют так называемые ореолы рассеяния. Ореол рассеяния образуется в результате ряда процессов, приводящих к миграции элементов из рудного тела. Такого рода процессы рассеяния связаны с частичным разрушением рудного вещества и могут происходить во всех трех фазах — твердой, жидкой и газообразной. Например, ореолы рассеяния таких металлов, как золото, платина, олово и др., происходят в твердой фазе в результате чисто механического разрушения и перемещения породы. Минералы, способные к растворению, подвергаются рассеянию в жидкой фазе, образуя солевые ореолы рассеяния. Во всех случаях концентрация рассеиваемых элементов закономерно падает по мере удаления от места залегания.

Систематическое изучение изменения концентрации различных элементов позволяет составить карту распределения элементов и облегчает нахождение мест залегания руд.

При металлометрической съемке пробы весом 20—50 г отбираются либо с поверхности, либо с определенной глубины (10—20 см). Расстояние между точками пробоотбора определяется масштабом съемок. В разных случаях оно меняется от 1 км до метра, а иногда и до десятка сантиметров (часто пробы берутся для анализа на различных глубинах). Также меняется и количество определяемых элементов. При мелкомасштабных съемках (1 : 500 000 — 1 : 2000 000) одновременно определяют до 30 элементов: Li, Be, B, F, P, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, Ce, Y, W, Hg, Pb, Bi, U. При более детальных съемках (1 : 2000 — 1 : 10 000) число элементов уменьшается до десяти, а иногда и до одного-двух.

Среднее содержание элементов в почвах довольно близко к их среднему содержанию в земной коре, которое называется кларком. В отдельных районах содержание того или иного элемента может в несколько раз отличаться от кларка. Металлометрическая съемка возможна в тех случаях, когда относительная чувствительность определения того или иного элемента соответствует среднему содержанию данного элемента в районе поисков, которое обычно близко к кларку этого элемента.

При полуколичественных спектральных анализах надежно установить увеличение содержания элемента по мере приближения к рудному телу можно только в тех случаях, когда это увеличение хотя бы в два раза превышает естественное содержание в почве данного района. Поэтому

му спектральным методом нецелесообразно искать широко распространенные элементы — железо, алюминий или кальций. Объектами исследования при спектральной металлометрической съемке являются обычные элементы, кларки которых малы, а чувствительность спектральных определений достаточна. Сопоставление кларков и чувствительностей, достигаемых при применении обычной техники спектрального анализа, дано в табл. 31 для ряда элементов.

Таблица 31 [10.7]

Кларки и чувствительности спектральных определений

Элементы	Кларки, %	Чувствительность спектрального определения, %	Элементы	Кларки, %	Чувствительность спектрального определения, %
Алюминий . . .	8,80	0,001	Ниобий . . .	0,001	0,003
Барий . . .	0,05	0,001	Олово . . .	4·10 ⁻³	0,001
Бериллий . . .	6·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	Осмий . . .	5·10 ⁻⁶	0,003
Бор . . .	5·10 ⁻⁴	0,001	Палладий . . .	1·10 ⁻⁶	0,001
Ванадий . . .	0,015	0,001	Платина . . .	5·10 ⁻⁷	0,001
Висмут . . .	2·10 ⁻⁵	0,001	Празеодим . . .	7·10 ⁻⁴	0,03
Вольфрам . . .	1·10 ⁻⁴	0,01	Рений . . .	1·10 ⁻⁷	0,001
Гадолиний . . .	0,001	0,03	Родий . . .	1·10 ⁻⁷	0,001
Галлий . . .	1,5·10 ⁻³	0,001	Ртуть . . .	7·10 ⁻⁵	0,003
Гафний . . .	3,2·10 ⁻⁴	0,01	Рубидий . . .	0,03	0,001
Германий . . .	7·10 ⁻⁴	0,001	Рутений . . .	5·10 ⁻⁷	0,001
Гольмий . . .	1,3·10 ⁻⁴	0,01	Самарий . . .	7·10 ⁻⁴	0,03
Диспрозий . . .	4,5·10 ⁻⁴	0,03	Свинец . . .	1,6·10 ⁻³	0,001
Европий . . .	1,2·10 ⁻⁴	0,001	Селен . . .	6·10 ⁻⁵	0,01
Железо . . .	5,0	0,001	Серебро . . .	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴
Золото . . .	5·10 ⁻⁷	0,001	Скандий . . .	6·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴
Индий . . .	1·10 ⁻⁵	0,001	Стронций . . .	0,04	0,001
Иридий . . .	1·10 ⁻⁷	0,003	Сурьма . . .	4·10 ⁻⁵	0,01
Иттербий . . .	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	Таллий . . .	3·10 ⁻⁴	0,001
Итрий . . .	2,8·10 ⁻³	0,001	Таптал . . .	2·10 ⁻⁴	0,03
Кадмий . . .	5·10 ⁻⁵	0,001	Тербий . . .	1,6·10 ⁻⁴	0,03
Калий . . .	2,60	0,001	Теллур . . .	1·10 ⁻⁶	0,01
Кальций . . .	3,6	0,001	Титан . . .	0,6	0,001
Кобальт . . .	0,003	0,001	Торий . . .	8·10 ⁻⁴	0,01
Кремний . . .	27,6	0,001	Тулий . . .	8·10 ⁻⁵	0,01
Лантан . . .	1,8·10 ⁻³	0,003	Уран . . .	3·10 ⁻⁴	0,1
Литий . . .	6,5·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	Фосфор . . .	0,08	0,1
Лютеций . . .	1·10 ⁻⁴	0,001	Фтор . . .	0,027	0,05
Магний . . .	2,10	3·10 ⁻⁴	Хлор . . .	0,045	1,0
Марганец . . .	0,09	0,001	Хром . . .	0,02	0,001
Медь . . .	0,01	1·10 ⁻⁴	Цезий . . .	7·10 ⁻⁴	0,003
Молибден . . .	3·10 ⁻⁴	0,001	Церий . . .	4,5·10 ⁻³	0,03
Мышьяк . . .	5·10 ⁻⁴	0,01	Цинк . . .	0,005	0,01
Натрий . . .	2,64	3·10 ⁻⁴	Цирконий . . .	0,02	0,001
Неодим . . .	2,5·10 ⁻³	0,03	Эрбий . . .	4·10 ⁻⁴	0,01
Никель . . .	0,008	0,001			

Возбуждение спектров проб. Основным источником света при металлометрической съемке является дуга. Лучшие по чувствительности результаты дает дуга постоянного тока, но практически чаще пользуются дугой переменного тока, что главным образом объясняется техническими трудностями получения постоянного тока в экспедиционных условиях. Используются два основных метода введения пробы: испарение из канала угольного электрода и вдувание порошка пробы в плазму дуги.

Испарение из канала. При испарении из канала угольного электрода форма последнего, а также глубина набивки, вес пробы, режим горения дуги и время экспозиции определяются условиями испарения интересующих нас элементов и характером проб. Наиболее употребительные образцы электродов показаны на рис. 15.

Для элементов высокой и средней летучести: As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, In, Ga, Ge, Ni, Co, V, Cr — лучшие результаты получаются при навеске 20—30 мг. Для очень легколетучих элементов, например Hg, навеску увеличивают. Вообще удобно разделить элементы на группы в соответствии с их свойствами и принадлежностью к месторождениям одного и того же типа. Различают следующие группы:

1. Элементы полиметаллических месторождений:

а) среднелетучие: Zn, Pb, Ag, Au, As, Bi, In, Ge, Ga, Cd.

б) легколетучие: Hg, Sb, As, Bi.

2. Элементы оловянновольфрамовых месторождений: W, Sn, Mo, In.

3. Элементы золоторудных месторождений: Au, Ag, Bi, Te, Mo, Cu.

4. Элементы медных месторождений: Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Au, Ag.

5. Элементы железнорудных месторождений: Fe, Ti, W, Nb, Ta, Cr, Mn, Zn.

6. Металлы, характерные для пегматитов: Li, Be, Nb, Ta, Rb, Cs, Zr, Hf, Se, U, Th, Ce, Y, La.

Для каждой из этих групп желательно выбрать наилучшие условия съемки, а иногда выгоднее вести отдельные экспозиции при определении легколетучих и труднолетучих элементов каждой группы.

Рекомендуется начинать фотографирование спектра при силе тока в дуге 12—15 а и проводить при этом тридцатисекундную экспозицию, после чего рабочая высота щели уменьшается в два раза, сила тока увеличивается до 25 а. Открытый участок спектрограммы дополнительно экспонируется в течение одной минуты.

При этом в первую часть экспозиции условия благоприятны для получения максимальной чувствительности определения среднелетучих элементов: Pb, Zn, Cu, Sn, Mo, Bi, Sb и др., а на дополнительно экспонированном участке спектрограммы определяются труднолетучие элементы: Be, Ba, Zr, Nb, La, Y и др. Определение ртути и щелочных металлов обычно требует отдельных съемок.

При полуколичественных анализах маломеняющихся по составу объектов, к которым относятся металлометрические пробы одного района съемки, обычно ограничиваются при переходе от одной пробы к другой заменой только электрода с пробой. Верхний электрод остается один для ряда проб, так как его загрязнение от предыдущих анализов в этом случае почти не сказывается на результатах.

Вдувание пробы. Метод вдувания с успехом применяется как при полуколичественном, так и при количественном анализе руд. Введение пробы в разряд между горизонтально расположенными электродами осуществляется с помощью воздушного потока, создаваемого вентилятором. Действие прибора, схема которого изображена на рис. 172, ясно из рисунка. По этой схеме действует аппарат АВР, разработанный А. К. Русановым. В последнее время с ним успешно конкурирует аппарат УСА-1, который заряжается 40 пробами. Этот прибор присоединяется к спектрографу и после пуска автоматически производит фотографирование спектров всех образцов. Автоматизированы не только распыление и вдувание проб, но также включение и выключение дуги, регулировка дугового промежутка и установка электродов, перемещение кассеты спектрографа и

открытие затвора. Производительность установки — до 250 проб в час. Существует несколько конструкций приборов такого типа.

Метод вдувания обладает рядом преимуществ перед другими методами. К числу таких преимуществ относятся хорошая воспроизводимость, меньшее влияние фракционирования пробы, большая скорость проведения анализов и гораздо меньший расход электродов, что сильно удешевляет анализы. Метод вдувания обычно приводит также и к несколько большей чувствительности определений по сравнению с той, которая достигается при испарении пробы из канала электрода.

Как уже говорилось, метод вдувания отличается большей точностью. Точность спектрального анализа металлометрических проб может быть оценена по расхождению результатов спектральных и химических данных (последние могут в данном случае считаться вполне надежными).

Табл. 32 иллюстрирует точность обоих методов.

Регистрация спектров.

Для металлометрической съемки применяется почти исключительно фотографическая регистрация спектров. Решающим преимуществом этого метода является то, что при одновременном определении большого числа элементов время, затрачиваемое на одно определение, при фотографическом методе меньше, чем при фотоэлектрическом. Большая точность, достигаемая фотоэлектрическим методом, в данном случае не нужна и не может быть реализована из-за ошибок, связанных с неоднородностью проб и влиянием третьих компонентов. Наконец, сложная фотоэлектрическая аппаратура с трудом может эксплуатироваться в нестационарных условиях геологических экспедиций. Спектрограф в этом отношении гораздо менее требователен.

Для металлометрической съемки подходит любой спектрограф, обладающий достаточной дисперсией в ультрафиолетовой области. Чаще всего применяются приборы типа ИСП-22(28) и аналогичные им. В ряде случаев пользуются прибором типа КСА-1. Его применение улучшает условия расшифровки спектров и устраняет ряд неприятных переложений спектральных линий. Однако этот прибор вследствие своего большого веса и габаритов мало подходит для экспедиционной работы.

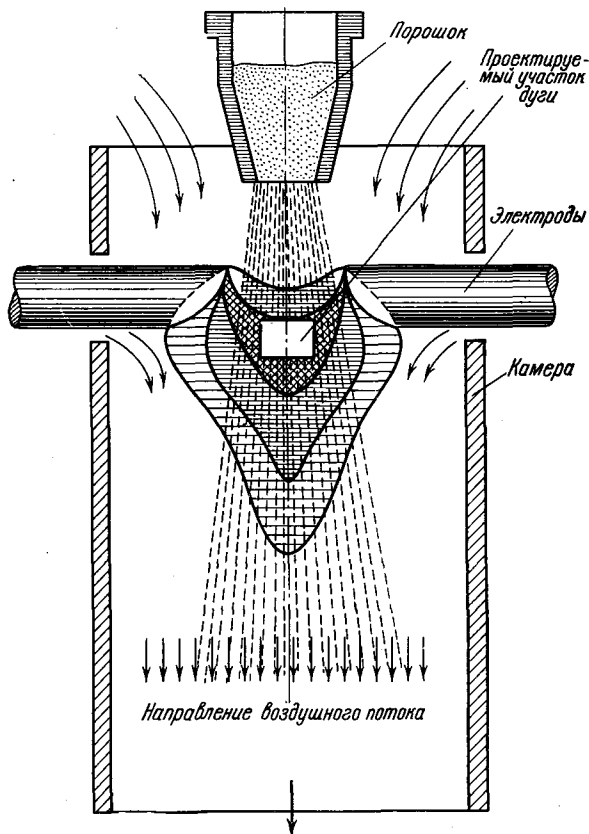


Рис. 172. Схема прибора для вдувания пробы в дугу.

Таблица 32

Расхождение данных спектрального и химического анализов металлотрических проб *)

Определяемый элемент	Молибден		Медь	
	испарение из канала электрода, %	вдувание в пламя дуги, %	испарение из канала электрода, %	вдувание в пламя дуги, %
Количество расхождений не более чем в 2 раза	62,9	88,6	54,5	96,6
Количество расхождений в 2—3 раза	25,6	9,8	25,5	2,9
Количество расхождений более чем в 3 раза	11,5	0,8	20,0	0,5

*) Табл. 32 так же, как и ряд других числовых данных этой главы, взята из книги [10.7].

Неоднократно делались попытки сконструировать спектрограф, специально приспособленный для геологической разведки. Этот прибор должен обладать большой разрешающей способностью в сочетании с малым весом и размерами, а также устойчивостью юстировки, которая не должна нарушаться при транспортировке, изменении температуры и т. п.

Все ранее созданные модели не обладали нужными качествами. Можно предполагать, что удовлетворительным окажется описанный выше спектрограф с вогнутой решеткой (стр. 87). Однако опыт его полевой эксплуатации пока отсутствует.

Подготовка проб и эталонов. Отобранные для спектральных анализов пробы высушиваются, затем истираются на специальных мельницах, обладающих высокой производительностью. Иногда для этого пользуются и ручными ступками. Вес истираемой пробы обычно 12—15 г, полученных в результате просеивания через крупное сито (диаметр отверстий 0,5 мм) исходной пробы весом 20—50 г. Степень истирания устанавливается в зависимости от характера решаемых задач, обычно до зерен диаметром 0,07—0,1 мм. В некоторых случаях применяются сита для отделения фракций различной крупности. Истертые таким образом пробы поступают на анализ.

Для анализа расходуется 20—100 мг пробы. Большой вес исходной пробы необходим для лучшего усреднения ее состава. Обычно при этом взятые для анализа несколько миллиграммов действительно отражают содержание анализируемых элементов в породе. Чем из большего по весу количества породы отобрана проба, тем более представительной она является. В некоторых случаях для обеспечения представительности вес исходного образца доводят до нескольких сот граммов.

Эталонами при анализах служат пробы одного минералогического состава с анализируемыми. Содержание элементов в эталонных образцах определяется тщательными химическими анализами или другими методами. Для того чтобы получить образцы во всем необходимом интервале концентраций, можно наиболее богатые определяемыми элементами природные образцы разбавлять пустой породой. Иногда готовят эталоны, добавляя в пустую породу анализируемые элементы в виде минералов,

в которых они встречаются в данной местности, или даже в виде окислов. Однако условия поступления в разряд элементов из таких синтетических эталонов могут сильно отличаться от тех, которые имеют место в естественных образцах. Обычно одна серия эталонов содержит не более двух-трех определяемых элементов, хотя при малых содержаниях, вероятно, можно вводить и большее их число. Чаще всего при переходе от эталона к эталону концентрации элементов меняются примерно в три раза, например: 1%, 0,3%, 0,1%, 0,03% и т. д. Последний эталон соответствует наименьшей интересующей нас концентрации.

Фотографирование спектров. Основное условие производительности спектрального метода — размещение спектров большого числа проб на одной пластинке. При этом не только экономится время на проявление и обработку спектрограммы, но и сокращается расход фотоматериалов. Поэтому рабочую высоту щели спектрографа ограничивают до 0,9—1 мм. Это дает возможность разместить на фотопластинке шириной 90 мм спектр железа, спектры эталонов и до 70 спектров проб. В тех случаях, когда для анализа применяется ступенчатый ослабитель, высоту щели приходится увеличить и число спектров проб на пластинке соответственно уменьшается.

Методы анализа. В практике металлометрической съемки применяется ряд методов полуколичественного анализа: метод спектров сравнения, метод появления спектральных линий и особенно широко метод фотометрического интерполирования.

В методе спектров сравнения на одной и той же пластинке фотографируют спектры проб и эталонов. Условия съемки всех спектров по возможности одинаковы. Затем сопоставляют почернения аналитических линий в спектрах проб с почернениями этих же линий в спектрах эталонов. Такое визуальное сопоставление делается обычно с помощью спектропроектора.

Метод появления основан на том, что по мере увеличения концентрации в спектре пробы делаются заметными все более и более слабые аналитические линии. Для применения этого метода составляется таблица появления линий. Пример такой таблицы, составленной по спектрам эталонов, сфотографированных при соблюдении строго стандартных условий, приведен ниже (табл. 33).

Таблица 33 [40.2]

Появление и усиление линий олова *)

Содержание олова, %	Длины волн линий в порядке их появления и усиления, Å							
	2839,99	3034,12	3262,33	2429,42	2421,69	2546,55	2571,59	3141,81
0,001	сл.							
0,003	+	сл.						
0,01	+	+	сл.					
0,05	+	+	+ / сл.	н.				
0,1	+	+	+	+	н.			
0,5	+	+	+	+	+	+ / сл.	н.	
1	+	+	+	+	+	+	+ / сл.	
3	+	+	+	+	+	+	+	сл.

*) н. — линия едва заметна;
сл. — линия видна, но почернение слабое;
+ — линия видна хорошо.

Разумеется, эта таблица должна проверяться или составляться заново при любом изменении условий анализа: замене фотопластинок (даже в том случае, когда сохраняется марка фотопластинок, но меняется номер эмульсии), изменении состава проявителя, ширины щели спектрографа, силы тока в дуге, а также при изменении других факторов, которые могут сказаться на почернениях спектральных линий, включая время и температуру проявления.

Несмотря на большую чувствительность метода по отношению к изменению условий регистрации и возбуждения спектра, удается настолько хорошо стандартизовать эти условия, что возможны определения с точностью до половины порядка (коэффициент 3), а в хороших условиях с точностью до коэффициента 2. Однако далеко не всегда можно подобрать достаточное число аналитических линий, чтобы метод появления охватил весь нужный интервал концентраций.

Можно существенно расширить возможности этого метода, если каким-либо способом ослаблять спектральную линию вдоль ее длины по определенному закону.

Такое ослабление может выполняться с помощью ступенчатого сектора или ступенчатого ослабителя. Ступенчатый сектор применяется в ряде методик, но его не следует рекомендовать по двум причинам: во-первых, сектор необходимого качества достаточно трудно изготовить и установить так, чтобы его пропускание соответствовало углам выреза; особенно опасны механические вибрации, которые могут вызвать серьезные искажения интенсивностей; во-вторых, сектор нужно применять с большой осторожностью при работе с дугой переменного тока: стробоскопический эффект может в этом случае очень сильно влиять на количество света, пропускаемое различными ступенями сектора.

Ступенчатый ослабитель не обладает этими недостатками и гораздо проще в обращении. Применяемый при анализах геологических образцов ослабитель был предложен М. М. Клером. Он отличается от обычных ослабителей меньшей высотой ступенек, равной 0,2—0,3 мм, и большей крутизной: переход от одной ступеньки к другой соответствует изменению пропускания примерно в два раза, и, таким образом, пропускание девятой ступени составляет примерно 0,1%. Такое сильное ослабление позволяет использовать одну линию для определения широкого интервала концентраций.

Для построения градуировочного графика путем съемки спектров

эталонных устанавливается зависимость между номером ступеньки, на которой видна аналитическая линия, и концентрацией определяемого элемента. При некотором навыке производится визуальная оценка и дробной части ступеньки (по величине почернения линии на последней ступеньке, на которой она видна). Пример такой оценки при определении Ag дан в табл. 34.

Конечно, оценка дробной части целесообразна только тогда, когда воспроизводимость условий возбуждения и регистрации спектров способна обеспечить получение соответствующей точности результатов.

Таблица 34

Данные для построения градуировочного графика

Концентрация серебра (по эталонам), %	Число видимых ступенек линии серебра 3382,9 Å	Концентрация серебра (по эталонам), %	Число видимых ступенек линии серебра 3382,9 Å
0,001	2 1/2	0,1	5 1/2
0,003	3 1/4	0,3	6 1/4
0,01	4 1/4	1,0	7
0,03	4 3/4		

§ 51. Количественный анализ горных пород

При количественном спектральном анализе горных пород приходится отказываться от одновременного и быстрого определения большого числа элементов. При этом обычно удается подобрать условия анализа так, чтобы интересующий нас элемент определялся с наибольшей точностью. Иногда, когда речь идет об анализе проб, содержащих $< 10^{-3} - 10^{-4}$ % определяемых элементов, чувствительность спектральных методов оказывается недостаточной, и тогда приходится прибегать к обогащению породы или выделению из нее определяемых элементов. Для этого применяются те же методы, которые описаны в § 48.

Спектральные методы, применяемые для анализа горных пород, приложимы также к анализу разнообразных силикатов и стекол, шлаков и других твердых объектов неметаллического характера и сложного химического состава. Поэтому мы специально не будем рассматривать методы анализа веществ такого типа, ограничившись анализом горных пород как типичным примером. При количественном анализе горных пород, как и при полуколичественных определениях, в качестве источника света чаще всего употребляется дуга. Применяется как испарение из канала электрода, так и вдувание пробы в пламя дуги. В некоторых случаях для возбуждения применяется пламя и искровой разряд.

Фракционная дистилляция. При анализе руд фракционирование пробы приводит к тому, что линии разных элементов светятся в разное время. Особенно наглядно это явление можно наблюдать, если в течение экспозиции на спектрографе перемещать кассету перпендикулярно направлению дисперсии. Спектральные линии при этом дают различное почернение в разных участках пластинки (см. рис. 162), фотометрируя которую можно построить функцию изменения интенсивности линий различных элементов во времени, отражающую скорость поступления того или иного элемента в зону разряда.

А. К. Русановым была проделана большая работа по изучению условий испарения элементов, взятых в виде различных соединений, встречающихся в рудах, из канала угольного электрода. На основании этих исследований составлены так называемые ряды летучести, которые отражают последовательность поступления компонентов руды в зону разряда.

Ввиду того, что при нагревании пробы в угольном электроде может происходить целый ряд химических превращений — восстановление, образование карбидов, окисление и т. п., — ряды летучестей не всегда совпадают с последовательностью испарения исследуемых соединений в вакуумных печах, где скорость испарения того или иного индивидуального вещества определяется только упругостью его пара и теплотой сублимации. Ниже даны ряды летучести в том виде, в каком они приведены в [10.4].

I. Э л е м е н т ы

Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W.

Ia. Г р у п п а д р а г о ц е н н ы х м е т а л л о в

Ag, Au, Pd, Rh, Pt, Ru, Ir, Os.

II. О к с и л ы

Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, B*, Pb, Tl, Mo*, Sn, W*, In, Ga, Ge, Mn, Mg, Cu, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Cr, Al, V, Be, Ti, U, редкоземельные элементы, Sc, Mo* Zr, Hf, Th, Nb, Ta, W*, B*.

III. Ф о с ф а т ы

(Cd, Zn, Bi, Sn, Pb, Na), (Mn, Mg, Cu), (Fe, Co, Ni), Ca, Al, Cr, (La, Y, Th, Zr).

IV. С у л ь ф и д ы

Hg, As, Ge, Cd, Pb, Sb, Bi, Zn, Tl, Mo*, Re*, In, Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Mo*, Re*.

V. Х л о р и д ы

(Li, Na, K, Rb, Cs), Mg, (Ca, Sr, Ba).

Так как составление этих рядов основано на качественных измерениях и, кроме того, последовательность поступления элементов в зону разряда

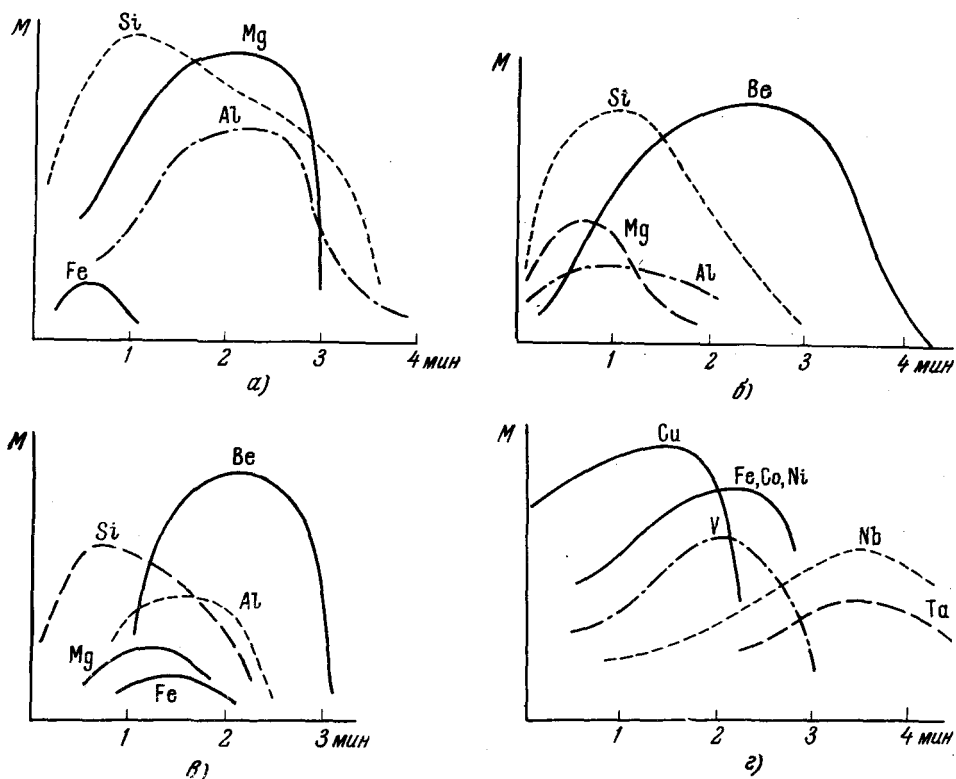


Рис. 173. Кривые испарения элементов из минералов.

а) Пироп $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, б) фенацит Be_2SiO_4 , в) берилл $Be_3Al_2(SiO_4)_6$, г) смесь окислов ванадия, меди, ниобия, тантала и железа с примесью окислов кобальта и никеля.

зависит от условий опыта, то небольшие изменения в условиях опыта могут привести к тому, что соседние и даже несколько более далеко отстоящие друг от друга элементы поменяются местами. Однако для ориентировки в порядке поступления элементов эти ряды очень полезны.

Некоторые элементы (они отмечены звездочкой) особенно чувствительны к изменению условий опыта. Так, например, бор и вольфрам легко испаряются в виде окисей и очень трудно в виде карбидов и металлов. В процессе разогрева пробы происходит частичное испарение и частичное восстановление окислов этих элементов. В результате конкуренции этих

процессов можно в одних условиях наблюдать быстрое, в других — очень затрудненное испарение этих элементов, поэтому они помещены в двух местах — начале и конце ряда. Кривые испарения элементов из некоторых минералов представлены на рис. 173, а, б, в, г.

Фракционное испарение элементов из руд используется в ряде методов их анализа. Так, например, можно определить 10–6% ртути из навески руды в несколько граммов, нагреваемой в электроде большого объема (рис. 174) до 600–700°. Пары ртути поступают в разряд через отверстие диаметром 1 мм в графитовой крышке нижнего электрода. Аналогичным методом определяют теллур. Испарение с поверхности вращающейся тарелки (рис. 140) также позволяет сильно обогащать плазму разряда легколетучими элементами. Этот прием применяется в методике, разработанной для определения галлия.

Однако чаще всего фракционирование в процессе испарения пробы из электрода ухудшает условия анализа и снижает его точность.

При возбуждении спектра проб методом вдувания тоже приходится считаться с фракционированным поступлением компонентов из зерен руды, которые не успевают полностью испариться в зоне разряда.

Это явление не мешало бы проведению анализов, если бы оно происходило одинаковым образом во всех пробах и эталонах.

Буферные смеси и внутренний стандарт. Вредное влияние фракционирования сводится к тому, что разная скорость поступления тех или иных элементов из руд и эталонов различного валового состава приводит к нарушению равенства интенсивности линий в пробах и эталонах при одном и том же содержании в них определяемых элементов.

Влияние различных скоростей испарения сказывается на интенсивности линий двояким образом: оно меняет равновесную концентрацию определяемых элементов в плазме разряда, а изменение концентрации элементов в плазме в свою очередь вызывает изменение ее температуры. Последнее обстоятельство меняет условия возбуждения спектральных линий.

Для устранения влияния валового состава образцов на результаты анализа разработан ряд приемов. К таким приемам относится в первую очередь применение различных «спектроскопических буферов». Так называются вещества, добавляемые в больших количествах к пробе с целью подавления влияния третьих компонентов.

В качестве буферов обычно применяются соли щелочных металлов (Na, K), введение которых в плазму разряда стабилизирует температуру дуги на уровне 4000–5000° и делает ее почти независимой от присутствия других компонентов в плазме. Одновременно сильно подавляются интенсивные полосы циана. Кроме веществ, стабилизирующих температуру плазмы, в качестве буферов применяется графитовый или угольный порошок, который при высоких температурах восстанавливает очень многие окислы до металлов. Вероятно, с кинетикой этой реакции связано то, что скорость поступления многих металлов в разряд меньше зависит в этих условиях от состава пробы. Возможно добавление и ряда других веществ, вступающих в те или иные химические реакции с пробой, в результате чего образуются соединения, обладающие нужными свойствами летучести.

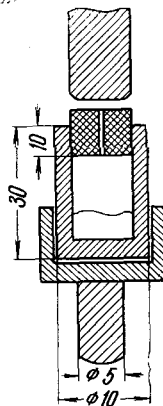


Рис. 174. Железный электрод для определения ртути.

Выбор буфера обычно делается эмпирическим путем, так как механизм его действия далеко не во всех случаях ясен.

Предлагаемый в ряде методик сложный состав буферных смесей обычно не может быть теоретически обоснован. Приведем здесь несколько примеров простых и сложных буферных смесей, применяемых в распространенных методах анализа руд (см. [10.7]).

1. При определении рубидия и цезия к руде добавляется равное весовое количество K_2SO_4 .

2. При определении бериллия к пробе добавляется пятикратное количество буферной смеси, состоящей из 5 частей угольного порошка, 5 частей углекислого стронция, 2 частей полевого шпата и 0,5 части углекислого бария. Последний служит внутренним стандартом, первые три — для улучшения условий испарения и стабилизации температуры дуги.

3. При определении скандия буфером служит смесь из равного количества угольного порошка и углекислого стронция, добавляемая в трехкратном по отношению к весу проб количестве.

4. При определении гафния образец в четыре раза разбавляется угольным порошком.

Аналогичные буферные смеси применяются и в других случаях анализа. Разумеется, буфер не может полностью устранить влияние состава пробы на интенсивность спектральных линий примесей. Поэтому наряду с ним для увеличения точности анализов руд широко применяют внутренний стандарт. При выборе элемента, линии которого служат линиями сравнения, приходится учитывать также ряд физико-химических свойств этого элемента. Во-первых, он не должен встречаться в заметных (по сравнению

с вводимыми) количествах в анализируемых образцах. Кроме того, он должен вводиться в пробу в таких соединениях и обладать такой парциальной упругостью паров при нагревании пробы, которые обеспечили бы одновременное поступление в плазму разряда определяемого элемента и внутреннего стандарта.

Выбор внутреннего стандарта и линий сравнения производится на основании физико-химических свойств стандарта. Его пригодность и необходимая концентрация в пробах устанавливаются опытным путем. В качестве внутреннего стандарта обычно стараются применять редкие элементы, чтобы случайное загрязнение ими пробы было исключено.

Внутренний стандарт вводится обычно в буферную смесь и вместе с ней добавляется в нужном количестве к пробе.

В табл. 35 даны элементы, часто применяемые в качестве внутренних стандартов при анализе руд.

Точность анализа. Точность спектрального определения отдельных элементов в рудах при тщательном проведении анализа и выборе эталонов, состав и химическая композиция которых достаточно близки к пробам, характеризуется коэффициентом вариации 5—20%. Такая точность достаточна для большинства практических целей.

Таблица 35

Внутренние стандарты,
применяемые при анализе руд

Определяемый элемент	Внутренний стандарт	Определяемый элемент	Внутренний стандарт
Li	In	Ga	Bi
Sr	Cr	Ge	{ Sb Bi
Be	Ba		
Sc	{ La Sr	Hf	{ Ba Zr
	{ Si Bi	Zr } Nb	Mo
Tl	Bi		Ta
In	{ Bi Mo		

Использование химических реакций. С помощью буфера иногда проводятся химические реакции, так или иначе способствующие улучшению условий анализа. Мы приведем несколько характерных методов, в которых используется этот прием.

Определение индия и таллия. Ацетилено-воздушное пламя обладает чересчур низкой температурой для того, чтобы горные породы хорошо в нем испарялись. Однако для ряда случаев оказалось возможным подобрать такие условия, в которых испарение и возбуждение происходят достаточно легко. В качестве примера приведем один из методов определения индия и таллия в сульфидных рудах и минералах. В этом методе окиси или сульфиды In и Tl, содержащиеся в породе, восстанавливаются до металла, переводятся в йодистые соединения и в таком виде попадают в пламя. Для проведения этих реакций смесь из AgI, графитового порошка и пробы, взятых в отношении 1 : 2,5 : 10, прессуется при давлении 6000 атм в брикет определенного веса (135 мг). Брикет помещается над внутренним конусом ацетилено-воздушного пламени, в котором за 45 сек происходит полное испарение индия и таллия. При таком методе в значительной мере устраняется влияние третьих компонентов и результаты химических и спектральных определений обычно не расходятся более чем на 10—15%.

Определение фтора и хлора. Обычные методы возбуждения, принятые при анализе геологических проб, не приводят к появлению атомных спектров галогенов. В то же время определение их, в особенности фтора, в рудах представляет значительный интерес. С этой целью часто используются полосы соединения CaF. Обычно пользуются полосой с кантом у 5291 Å, которая хорошо видна при концентрации фтора около 0,01%. Интенсивность этой полосы определяется условиями химического равновесия в разряде, в первую очередь концентрацией атомов кальция. Поэтому к пробам добавляется большое количество кальция, которое определяет его концентрацию в разряде. При испарении из канала электрода оказывается полезным, наряду с углекислым или хлористым кальцием, добавлять в пробу угольный порошок. Добавление в пробу стронция приводит к появлению интенсивной полосы SrF с кантом у 5772 Å, которая приводит к такой же чувствительности определения фтора. Аналогично можно определить хлор по канту полосы CaCl, лежащему у 5934 Å. Чувствительность определения хлора, однако, гораздо хуже и составляет около 1%.

Для обогащения руд определяемыми элементами или их выделения применяется обычно химическая методика, предусматривающая растворение руды и выделение интересующих нас компонентов из раствора. Эти методы подробно описаны в соответствующих руководствах (см. например, [12.1]).

Выше мы дали примеры реакций, идущих при нагревании в твердой и газообразной фазах и приводящих к обогащению разряда интересующими нас атомами или молекулами. Предварительное обогащение проб иногда может быть достигнуто такими методами, как магнитная сепарация или флотация. С их помощью иногда удается достаточно хорошо выделять отдельные минералы.

ГЛАВА X АНАЛИЗ ГАЗОВ

§ 52. Особенности анализа газовых смесей

В обычных источниках света, применяемых в спектральном анализе (дуга, искра), спектр атмосферы, окружающей электроды, выражен очень слабо — в основном наблюдаются линии, принадлежащие материалу электродов.

Однако давно известны способы возбуждения свечения газов. Легче всего это сделать, пропуская ток через разрядную трубку, содержащую исследуемый газ при давлении 0,1—10 мм рт. ст. В этом интервале давлений даже при небольших плотностях тока (менее 100 ма/см^2) наблюдается яркий тлеющий разряд, спектр которого зависит от состава газа, наполняющего трубку. Естественно обратиться к этому виду разряда при разработке методов спектрального анализа газов.

Очевиден ряд трудностей, с которыми приходится столкнуться при переходе от спектрального анализа конденсированной фазы к анализу газов. Главные из них следующие:

1. В процессе разряда все газы взаимодействуют с электродами и стенками разрядной трубки. Для инертных газов имеют место только процессы окклюзии; для молекулярных газов, наряду с сорбционными явлениями, часто наблюдаются химические реакции с материалом электродов.

Все это приводит к изменению состава газа в трубке, иногда настолько значительному, что проведение анализа делается невозможным.

2. Влияние «третьей составляющей» на интенсивности спектральных линий в случае тлеющего разряда гораздо больше, чем в случае дугового или искрового разряда.

3. В сильно неравновесной плазме тлеющего разряда электронная температура в основном определяется атомами с наименьшим потенциалом ионизации. Поэтому примеси, линии которых начинаются с высоких энергетических уровней, в обычных условиях не возбуждаются, если основной компонент имеет малую энергию ионизации. Хорошо известным примером этого является свечение ртутно-аргоновых ламп, излучающих в основном спектр ртути даже тогда, когда парциальное давление аргона выше давления паров ртути.

Все эти трудности приводят к тому, что спектральный анализ газов до последнего времени был разработан хуже, чем спектральный анализ других объектов, да и сейчас при анализе газов обычно приходится довольствоваться меньшей чувствительностью, а иногда и точностью, чем в случае металлов или растворов.

§ 53. Возбуждение газовых смесей

Прогресс, достигнутый за последние 25 лет в области анализа газовых смесей, связан главным образом с разработкой источников света.

Основным методом возбуждения свечения газов сейчас служит высокочастотный разряд. Его главное преимущество в данном случае состоит в том, что для горения разряда нет необходимости вводить металлические электроды внутрь разрядной трубки. Поглощение газа стенками стеклянной или кварцевой трубки во много раз меньше, чем поглощение электродами. Поэтому при безэлектродном разряде значительно облегчаются условия проведения анализа. Для поддержания высокочастотного разряда можно применить три способа: 1) расположить разрядную трубку внутри катушки колебательного контура высокочастотного генератора (индуктивная связь); 2) подключить колебательный контур к двум кольцеобразным электродам, надетым на разрядную трубку (емкостная связь); 3) поместить разрядную трубку внутри волновода. Последний способ применяется при работе на частотах в тысячи мегагерц. Он только начинает развиваться, причем было установлено, что при таких частотах уменьшаются поглощение и отдача газов стенками разрядной трубки. С этой точки зрения так называемое сверхвысокочастотное возбуждение представляет большой интерес.

Индуктивная связь разрядной трубки с колебательным контуром применяется редко, так как значительно менее удобна, чем емкостная связь, чаще всего применяемая в аналитических задачах.

В области частот порядка нескольких мегагерц, при которых чаще всего ведется работа, не было замечено сколько-нибудь существенного влияния частоты на условия проведения анализа. Изменение характера спектров наблюдалось только при переходе к частотам в тысячи мегагерц.

Кроме высокочастотного разряда для отдельных задач спектрального анализа газов применяются другие источники возбуждения. В тех случаях, когда взаимодействие газов с электродами не играет решающей роли, могут применяться различные типы разряда на постоянном токе, например трубка с полым катодом или обычная гейслеровская трубка. Преимущество разрядных трубок с внутренними электродами в том, что для их питания требуются более простые источники тока, а в некоторых случаях оказывается возможным легче подбирать нужные условия возбуждения. Так, например, трубка с полым катодом оказывается очень удобной для возбуждения газа с большим потенциалом возбуждения. Впервые она была применена около 30 лет тому назад С. Э. Фришем с сотрудниками, которым удалось определить с ее помощью содержание аргона в атмосферном воздухе. Эта работа легла в основу всех дальнейших применений полого катода в спектральном анализе.

Следует указать на одну интересную возможность исключения вредных последствий взаимодействия электродов с газом, заполняющим трубку. Если расстояние между электродами L , то молекулы газа, выделившиеся из электродов, достигнут центра разрядной трубки за время $t = L/2v$, где v — скорость движения выделяющихся молекул. Если считать, что v — газокинетическая скорость порядка 10^5 см/сек, то при $L = 20$ см молекулы достигнут центра трубки за 10^{-4} сек. (Если давление газа велико, то скорость распространения молекул будет определяться диффузией и это время будет значительно больше.) Пропуская через такую трубку более короткий импульс разрядного тока, можно зарегистрировать свечение газа, свободного от примесей, выделившихся из электродов. Импульс должен быть достаточно мощным, чтобы можно было

зарегистрировать спектр единичного разряда. Даже в тех случаях, когда приходится делать несколько импульсов, применение такого способа возбуждения выгодно, так как оно приводит к меньшему разогреву и газовыделению электродов, чем при непрерывном разряде. Исследования по разработке такого рода источника света хотя и дали ряд интересных результатов, однако не привели к его широкому распространению.

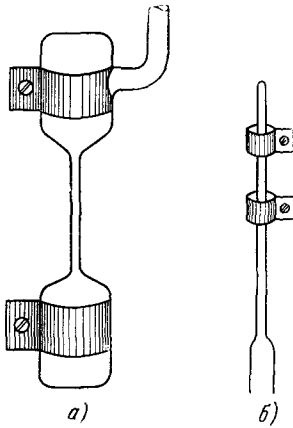


Рис. 175. Разрядные трубки для анализа газовых смесей.

При обычном высокочастотном возбуждении выходные провода от генератора подключаются к металлическим кольцам, охватывающим разрядную трубку. Кольца либо надеваются на уширенную часть трубки (рис. 175, а), либо между трубкой и кольцом оставляют зазор в 3—5 мм (рис. 175, б). Последняя система лучше, так как в месте касания электродов стекло трубки часто перегревается, а иногда и пробивается. Потребляемая разрядной трубкой мощность обычно не превышает нескольких ватт, и поэтому можно употреблять для работы совсем мало-

мощные небольшие генераторы (рис. 176). Однако желательно иметь большой запас мощности генератора: это обеспечивает больше удобства в работе, так как позволяет относить генератор

довольно далеко от трубки, пользуясь длинными подводящими проводами, не заботиться о согласовании сопротивления нагрузки с сопротивлением генератора, охлаждать трубку вместе с электродами проточной водой, — короче говоря, не опасаться рассеяния мощности. Поэтому выходная

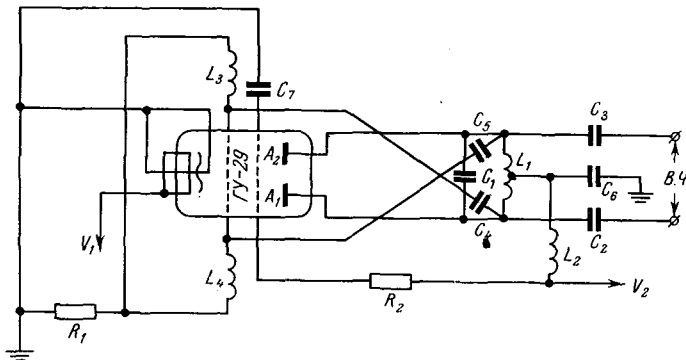


Рис. 176. Схема маломощного высокочастотного генератора для анализа газовых смесей.

$C_1 = 100-200$ мкф, $C_2, C_3 = 25$ мкф, $C_4, C_5 = 50$ пф, $C_6, C_7 = 600$ пф,
 $R_1 = 18$ ком, $R_2 = 90$ ком, $V_1 = 400-700$ в, $L_1 = 0,4-2$ мкгн,
 L_2, L_3, L_4 — блокирующие дроссели.

мощность генератора 200—300 вт является оптимальной, если мы не связаны весом и габаритами установки. Следует иметь в виду, что даже при большом запасе мощности генератора изменения величины потерь могут привести к существенному изменению силы тока в разряде, а следовательно, и к изменению всех его характеристик. При разряде, питаемом постоянным током, не составляет труда поддерживать на одинаковом уров-

не параметры разряда, контролируя силу тока и падение напряжения в разряде. В безэлектродном высокочастотном разряде такие измерения чрезвычайно трудны и в аналитических установках, как правило, не предусмотрены. Пожалуй, единственным возможным контролем постоянства условий разряда является контроль яркости излучения, легко осуществляемый с помощью фотоэлемента или фотоумножителя (см. стр. 44). Поэтому генератор в процессе производства анализов не должен смещаться, а проводка от него должна быть по возможности жесткой. Следует иметь в виду, что изменение расстояния между проводами, даже приближение руки к проводам на расстояние 20—30 см может существенно изменить величину потерь. Чем выше частота генератора, тем чувствительней установка к воздействиям такого рода.

В зависимости от характера задачи выбираются диаметр разрядной трубки, давление газа в ней и плотность тока в разряде. С увеличением диаметра трубки и давления газа падают плотность тока и электронная температура. Высокая электронная температура достигается в узких трубках при низких давлениях.

Отсюда вытекает правило: при определении малого количества легко-возбудимого газа в трудновозбудимом (например, N_2 в Ar) нужно работать с широкими (≈ 1 см) разрядными трубками и высокими давлениями (≈ 1 —10 мм рт. ст.), и, наоборот, при определении аргона в азоте нужно пользоваться узкими трубками при малых давлениях. Границы изменения диаметра разрядной трубки и давления газа определяются тем, что при диаметре, меньшем 0,5 мм, и давлении газа, меньшем 0,1 мм рт. ст., разряд зажигается с трудом и интенсивность свечения мала. Повышение давления выше 10 мм рт. ст. обычно приводит к неустойчивому горению разряда, а увеличение диаметра разрядной трубки выше 10 мм не дает заметного выигрыша в чувствительности анализа. Таким образом, этими числами ограничен диапазон давлений и диаметров разрядной трубки. Эти границы нельзя рассматривать как жесткие, они соответствуют скорее наиболее часто применяемым режимам и в ряде случаев могут быть существенно изменены. Так, например, устойчивое свечение инертных газов можно возбуждать высокочастотным разрядом при давлениях, близких к атмосферному. С другой стороны, в случае особой необходимости можно возбуждать свечение газа и при давлениях, много меньших 0,1 мм рт. ст.

§ 54. Анализ газовых смесей

Установка. Установка для спектрального анализа газов состоит из вакуумной системы (рис. 177), включающей в себя форвакуумный и диффузионный насосы, баллоны с газами, манометр и разрядную трубку; высокочастотного генератора для возбуждения свечения и спектрального прибора.

Разрядная трубка. Удобнее всего разрядную трубку делать из плавящего кварца. Это позволяет пользоваться для анализа ультрафиолетовой областью спектра; кроме того, кварцевые трубки устойчивы в термическом отношении, что дает возможность интенсифицировать их тренировку и работать при больших нагрузках. Наконец, в ряде случаев кварц обладает меньшей адсорбционной способностью, чем стекло, и взаимодействие газа со стенками трубки соответственно меньше мешает проведению анализов. Однако для большинства задач вполне подходит стеклянная разрядная трубка, которая легко припаивается к вакуумной системе и так же легко заменяется новой. В случае применения кварцевых разрядных

трубок для этого нужно пользоваться переходными стеклами или шлифами либо присоединять трубку с помощью замазок типа пицеина или сургуча (последний способ хуже, так как замазки могут «газить», в особенности под действием разряда).

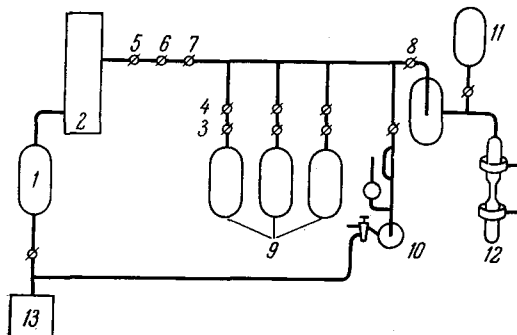


Рис. 177. Схема вакуумной установки для анализа газов.

1 — форвакуумный баллон, 2 — диффузионный насос, 3—8—краны, 9 — баллоны с газами, 10 — манометр Мак-Леода, 11 — дополнительный сосуд, 12 — разрядная трубка, 13—форвакуумный насос.

интенсивностей линий, принадлежащих разным компонентам смеси, остается неизменным во времени. За первые 5—10 мин горения разряда это отношение меняется аналогично тому, как это имеет место в первые минуты горения искры. По аналогии тренировку трубки разрядом перед проведением анализа иногда называют «обызквиванием».

Для создания потока газа через разрядную трубку обычно пользуются входными и выходными капиллярами (рис. 178). Пропускная способность и диаметры капилляров выбираются так, чтобы обеспечить необходимое давление внутри разрядной трубки при выбранном расходе анализируемого газа.

Следует иметь в виду, что с увеличением скорости потока сокращается время тренировки трубки; однако увлекаться большими скоростями потока не следует, так как большой экономии времени тренировки при этом добиться не удастся, а проведение анализа затрудняется. По-видимому, пропускание $0,1-1 \text{ см}^3$ газа в минуту (при рабочем давлении) является оптимальным.

При работе в потоке газа не следует делать утолщений в электродных частях трубки, так как это только ухудшит процесс тренировки. При выборе диаметра капилляров проточной системы следует иметь в виду, что в узких капиллярах происходит диффузионное разделение — скорости движения газов с малым молекулярным весом больше, чем тяжелых газов. В результате этого состав газа в разрядной трубке может отличаться от исходного. В принципе это не должно привести к ошибкам анализа, так как эталонные смеси проходят через ту же систему капилля-

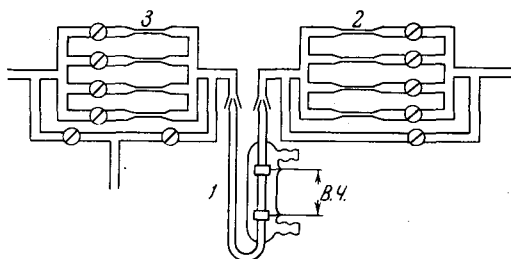


Рис. 178. Приспособление для создания регулируемого потока газа через разрядную трубку.

1 — разрядная трубка, 2, 3 — гребенка капилляров.

ров, а следовательно, подвергаются тому же процессу разделения. Все же обычно удобнее выбирать такие капилляры, чтобы диффузионного разделения не было. Для этого необходимо, чтобы диаметр капилляра был велик по сравнению с длиной свободного пробега молекул. Соответствующие данные для расчета легко найти в справочниках. Ориентировочно можно считать, что при давлении в разрядной трубке ≈ 1 мм рт. ст. диаметры входного и выходного капилляров должны быть не менее 0,1 мм.

Следует отметить, что диффузионным разделением в капилляре иногда можно воспользоваться для обогащения смеси определяемым газом, если чувствительность его определения недостаточна.

В тех случаях, когда количество газа для анализа очень мало, приходится иногда отказываться от потока газа и даже сжимать анализируемый газ до малого объема, чтобы повысить давление в разрядной трубке до нужного значения. Так приходится, например, делать при анализах проб воздуха, взятых с помощью ракет на больших высотах. Спектральный анализ таких малых количеств газа представляет довольно сложную проблему, на которой мы остановимся ниже.

Стандартные смеси. Спектральный анализ газовых смесей обычно ведется с помощью градуировочного графика, для построения которого необходимы эталонные смеси. Составление таких смесей для анализа газов значительно проще, чем в случае анализа других агрегатных состояний. Очень часто эталонные смеси готовятся непосредственно перед анализом на той же вакуумной установке, которая служит для откачки разрядной трубки. Такой способ имеет некоторые преимущества, так как газовые эталонные смеси, изготовленные впрок в стеклянных баллонах, могут со временем изменять свой состав вследствие взаимодействия со стенками, крановой замазкой или из-за натекания кранов. Но все же если приготовить эталонные смеси при относительно больших давлениях (хотя бы несколько сот мм рт. ст.), то со всеми перечисленными трудностями справиться сравнительно легко, и наличие готовых эталонных смесей во много раз упрощает и ускоряет работу. Поэтому составление эталонов в процессе анализов можно рекомендовать только тогда, когда речь идет об анализе единичных проб газов, сильно различающихся по составу.

Для составления эталонных смесей пользуются отмериванием порций смешиваемых газов, считая обычно, что они строго подчиняются законам идеальных газов.

При тех давлениях и температурах, с которыми здесь приходится иметь дело, это не вызовет погрешностей, сравнимых с теми, которые вносятся измерениями интенсивностей. Однако следует помнить, что для обеспечения точности анализа, например, в 5% нужно, чтобы ошибка в составлении эталонов была существенно меньше, т. е. около 1—2%. Это требует соответствующей точности при измерении объема, температуры и давления смешиваемых газов. Измерение первых двух величин с нужной степенью точности не представляет большого труда, но к измерению давления нужно отнестись очень серьезно, так как обычные манометры нужной точности не дают и ошибка в определении давления обычно несет главную ответственность за ошибку составления эталонов. В необходимых случаях лучше для определения количества взятого газа пользоваться аналитическими весами, что всегда может обеспечить достаточную точность, хотя и требует довольно кропотливой и длительной работы. К сожалению, готовых эталонов для анализа газов пока не выпускается, и количество встречающихся здесь задач так разнообразно, что вряд ли можно рассчитывать на их промышленное приготовление.

Анализ бинарных смесей. Бинарной смесью мы будем называть смесь двух элементарных газов. Это следует оговорить, так как, например, смесь CO_2 и NH_3 с точки зрения спектрального анализа нужно рассматривать

как многокомпонентную вследствие диссоциативных и рекомбинационных процессов, идущих в разряде. Анализ бинарных смесей (если речь не идет об анализе очень низких концентраций либо

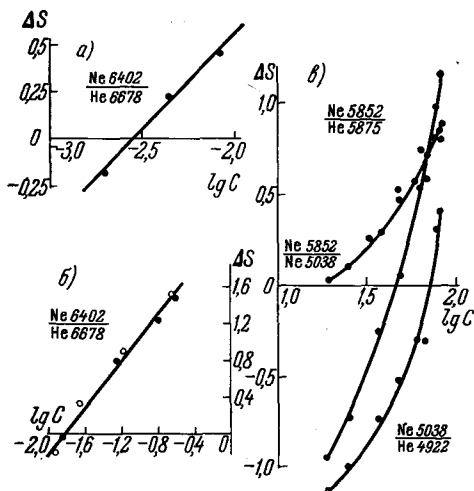


Рис. 179. Градуировочные графики для определения концентрации неона в смеси гелий — неон.

- а) интервал концентраций от 0,002 до 0,01%,
 б) интервал концентраций от 0,01 до 0,02%,
 в) интервал концентраций от 18 до 75%.

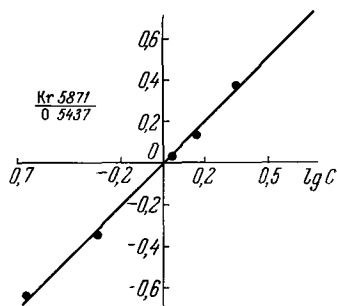


Рис. 180. Градуировочный график для определения концентрации криптона в смеси криптон — кислород.

анализе очень малых количеств газа) не представляет особых трудностей. В качестве примера на рис. 179 и 180 приводятся градуировочные графики для определения неона в смеси гелий — неон и криптона в смеси

криптон — кислород [9.1].

В обоих случаях применялся фотографический метод регистрации и возбуждение высокочастотным разрядом при давлении 1—10 мм рт. ст. Обращает на себя внимание сильное искривление градуировочных графиков на рис. 179 в, различное при анализе по разным линиям. Это связано, разумеется, с тем, что кривые построены для больших концентраций: 18—75% неона в гелии. В этих условиях изменение концентрации существенно сказывается на электронной температуре разряда. Даже при анализе металлов в искре или дуге при изменении концентрации в таком диапазоне градуировочные графики могут легко искривиться. Как мы уже отмечали, тлеющий разряд в этом отношении гораздо чувствительнее. В результате этого при изменении состава смеси настолько существенно

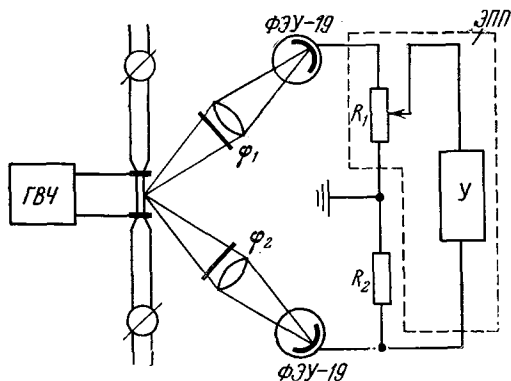


Рис. 181. Схема установки НИФИ ЛГУ для непрерывного контроля состава газа.

ϕ_1, ϕ_2 — фильтры, R_1 — сопротивление реохорда потенциометра, R_2 — переменное сопротивление, ГВЧ — возбуждающий генератор, У — усилитель потенциометра.

градуировочные графики могут легко искривиться. Как мы уже отмечали, тлеющий разряд в этом отношении гораздо чувствительнее. В результате этого при изменении состава смеси настолько существенно

изменяется относительная интенсивность линий даже одного и того же компонента, что оказывается возможным построение градуировочного графика (одна из кривых рис. 179 *в*, построенная по линиям № 5852 Å, № 5038 Å).

Фотоэлектрический метод позволяет легко организовать непрерывный контроль состава газа, необходимый, например, при производстве чистых газов. На рис. 181 показана типичная схема, а на рис. 182 — внешний вид установки для такого контроля. Установка предназначена для определения содержания азота в аргоне, гелии и неоне. Чувствительность определений достигает $10^{-4}\%$, относительная погрешность в зависимости от условий анализа 5—25%. Для выделения аналитической полосы азота нет необходимости применять монохроматор, вместо него с успехом используется фильтр с максимумом пропускания у 3700 Å. Естественно, что этот прием может быть распространен и на определение других примесей в инертных газах, а также для анализа смесей инертных газов.

Анализ многокомпонентных смесей. Сильная зависимость электронной температуры и концентрации электронов в тлеющем разряде от состава газа приводит, как мы уже говорили, к очень большому влиянию третьего компонента. Интенсивности линий определяемого газа настолько значительно искажаются влиянием примесей, что делают непосредственный анализ невозможным. Особенно сильно это влияние сказывается тогда, когда мешающая примесь имеет меньший потенциал ионизации, чем основной газ.

Все же можно указать несколько путей, с помощью которых решаются задачи анализа многокомпонентных смесей. Один из них — известный нам метод добавок: добавляя в анализируемый газ определяемые газы в известных количествах, можно установить их содержание так, как это изложено в § 28.

Другой путь — составление эталонов, достаточно близких по составу к анализируемой смеси. Это обычно можно сделать хотя бы методом последовательных приближений — определяя сперва каждую примесь без учета их взаимного влияния и используя полученные данные для составления эталонных смесей нужного состава.

Если определяются две примеси с существенно разными потенциалами ионизации, то влияние третьего компонента сказывается обычно лишь

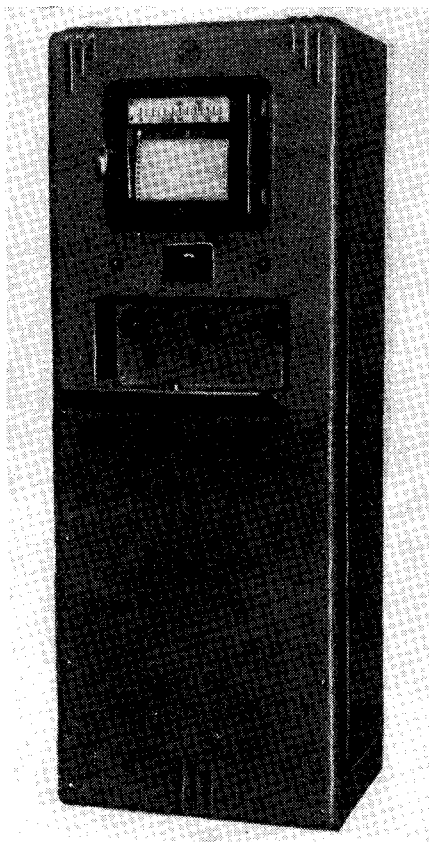


Рис. 182. Внешний вид установки для непрерывного контроля содержания азота в аргоне (газоанализатор СФ-4102 конструкции СКБ аналитического приборостроения).

на линиях той примеси, потенциал которой больше. Так, например, при анализе гелия на примеси неона и аргона легко убедиться в том, что изменение содержания неона не влияет на интенсивность линий аргона, в то время как обратное влияние (аргона на интенсивность линий неона) имеет место. В таких случаях для проведения анализа строят графики двух видов. Один график, построенный по бинарным эталонам (He — Ar), служит для определения аргона в смеси (рис. 183, а). Наряду с этим строится семейство градуировочных графиков для определения неона в гелии. Отдельные графики этого семейства соответствуют разным содержаниям аргона в смеси (рис. 183, б).

Определив по первому графику содержание аргона в смеси, мы выбираем соответствующий градуировочный график для определения по нему содержания неона.

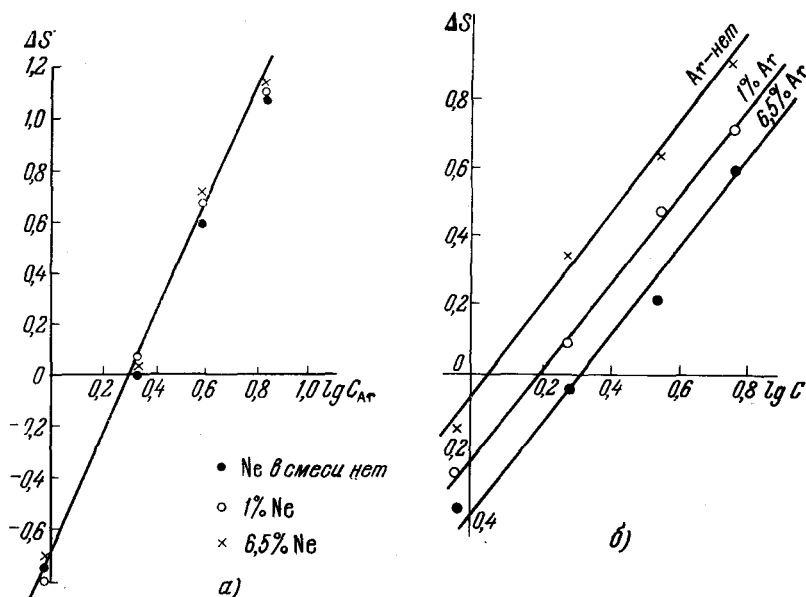


Рис. 183. Анализ двух примесей. а) Градуировочная кривая для определения концентрации аргона в смеси гелий — неон — аргон по аналитической паре Ar 4511 Å — Ne 4121 Å. б) Градуировочные кривые для определения концентрации неона в газовой смеси гелий — неон — аргон по аналитической паре Ne 5331 Å — Ne 5875 Å.

Наконец, можно все определяемые газы сделать малыми примесями, добавив к анализируемой смеси большой избыток постороннего газа. Выгодно, чтобы этот газ обладал наибольшим потенциалом ионизации, тогда все примеси в нем будут легче возбуждаться. Обычно целесообразнее всего пользоваться гелием, количество которого по крайней мере в 10—100 раз должно превышать количество взятого для анализа газа. Разумеется, взаимные влияния компонентов и связанные с этим возможные ошибки анализа надлежит проверить заранее, в особенности если разбавление невелико. Очень большое разбавление не всегда возможно, так как оно уменьшает чувствительность определений.

Чувствительность анализа газов. Относительная чувствительность в случае газового спектрального анализа обычно раз в сто меньше, чем при анализе большинства металлов, т. е. она лежит в пределах 0,1—0,01 %.

Однако эти числа нельзя считать предельными, в ряде случаев относительная чувствительность может быть доведена до 10^{-3} — 10^{-4} %, особенно когда речь идет об определении легковозбудимой примеси в трудно-возбудимом газе.

Абсолютная чувствительность газового анализа, как правило, не меньше абсолютной чувствительности спектрального анализа других объектов. Относительно легко обнаружить 10^{-10} — 10^{-11} моля газа, хотя такие количества уже требуют обычно довольно тонкой техники спектрального анализа, 10^{-8} — 10^{-9} моля могут определяться в обычных установках.

Обогащение. В тех случаях, когда относительная чувствительность недостаточна для решения поставленной задачи, анализируемые пробы газов можно подвергнуть обогащению. Кроме различного рода химических методов, например поглощения кислорода медной стружкой или связывания углекислоты раствором КОН, можно указать на некоторые приемы, особенно удобные при газовом анализе; сюда можно отнести, например, диффузию водорода через нагретый палладий или кислорода через серебро; это явление применялось для обогащения проб. Применялось также электрофоретическое разделение в тлеющем разряде и диффузионное разделение. Последнее, а также газовая хроматография, по-видимому, могут более широко использоваться для спектрального анализа чистых газов, чем это имело место до сих пор.

Анализ инертных газов. Наиболее хорошо разработаны методы спектрального анализа инертных газов. К ним относятся как методы определения одних инертных газов в других, так и методы определения примесей молекулярных газов, в первую очередь азота, водорода, кислорода и углеводородов в инертных газах.

Методы определения состава смеси He — Ne разработаны в области содержания неона 99,9— 10^{-3} % с погрешностью около 5 % (фотографический метод). Для возбуждения служит высокочастотный разряд в трубке диаметром 8 мм при давлении смеси около 10 мм рт. ст. Примерно в таких же условиях можно анализировать смесь Xe — Kr. Чувствительность определения Xe составляет 10^{-2} — 10^{-3} %; чувствительность определения Kr — всего около 1%. В криптон-ксеноновой смеси удастся также определить присутствие аргона. Чувствительность его определения не превосходит нескольких десятых процента (диаметр капилляра 0,5 мм, давление 0,3—0,5 мм рт. ст.). Для анализа смесей инертных газов наряду с фотографической и фотоэлектрической использовалась также визуальная методика с применением обычного стилоскопа. С его помощью удавалось, например, определить неон в гелии в интервале концентраций 1 — 10^{-3} %.

Определение примесей молекулярных газов в инертных со спектроскопической точки зрения представляется довольно простой задачей, так как потенциалы возбуждения и ионизации примесей в этом случае ниже, чем соответствующие потенциалы основного газа. Этим определяется довольно высокая относительная чувствительность анализов, доходящая при определении O_2 , H_2 и N_2 до 10^{-3} — 10^{-5} %. Такая чувствительность достигается при высокочастотном возбуждении газа при давлениях в сотни мм рт. ст. в капиллярах диаметром 0,5—1 мм. Основная трудность определения малых количеств распространенных молекулярных газов в инертных связана с сорбционными явлениями, а также выделением газа замазкой кранов. Эти обстоятельства ограничивают в ряде случаев относительную чувствительность и делают очень желательной работу в потоке газов. Наиболее легко обнаруживается азот в гелии: полосы N_2

видны в высокочастотном разряде уже при содержании 10^{-5} %; несколько меньше чувствительность при определении азота в аргоне.

Линии атомарного кислорода обнаруживаются при его содержании в He и Ne около 10^{-4} %, в тех же условиях в аргоне чувствительность определения кислорода составляет всего около 0,01 %. Во всех этих случаях для достижения большей чувствительности анализ лучше проводить при высоком давлении газа (до 600 мм рт. ст.), используя узкие трубки.

При определении водорода в инертных газах особенно опасно искажение результатов сорбционно-десорбционными процессами. Рекомендуемое давление — 20 мм рт. ст., чувствительность — 10^{-3} %.

Для определения примесей в инертных газах удобно применять простые фотоэлектрические приборы, в частности, рекомендуется спектрограф ИСП-51 с приставкой ФЭП-1. Однако следует отметить, что применение фотоэлектрической методики измерений в данном случае не приводит к выигрышу в точности, в особенности в области низких содержаний примесей; это, по-видимому, связано с тем, что основная ошибка определяется процессами в источнике, а не операцией измерения интенсивностей. Так, например, при определении водорода в гелии даже при содержании 0,1 % погрешность анализа составляет 10 %, а в интервале концентраций 10^{-3} — 10^{-2} % она оценивается в 25 %.

Малое количество линий в спектрах инертных газов позволяет существенно упростить методику определения в них примесей, применяя для выделения аналитических полос и линий светофильтры. Это увеличивает световой поток и позволяет существенно упростить электронно-усилительную часть установки при фотоэлектрической регистрации. Эти обстоятельства облегчили создание автоматически действующей установки для контроля чистоты инертных газов (рис. 182).

Анализ воздуха. Примеси. При анализе воздуха чаще всего приходится сталкиваться с задачами определения загрязнений и примесей, к которым относятся инертные газы, углекислота, окись углерода, углеводороды, пары ртути, окислы азота и другие. Лишь немногие из этих примесей удобно определять методами эмиссионной спектроскопии.

Кроме того, представляет интерес количественное определение основных компонентов воздуха. Последнее особенно важно при анализе проб воздуха, взятых с больших высот, где состав может существенно отличаться от состава воздуха в приземном слое.

Единственный инертный газ, спектральное определение которого в воздухе оказывается возможным, — аргон, содержание которого доходит до 1 %. Тут возможны различные методы возбуждения. При таких содержаниях удавалось проводить анализ с относительной погрешностью, меньшей 1 %. Если связать все химически активные компоненты воздуха (например, щелочноземельным геттером), то в остатке, содержащем все инертные газы, удается спектроскопически обнаружить криптон.

Анализ воздуха. Верхние слои атмосферы. Малое количество воздуха, которое удается забрать в баллоны при подъеме последних на большие высоты, делает возможным анализ только на основные компоненты — кислород, азот, аргон.

Объем взятой пробы обычно составляет около 0,5 л при давлении 10^{-4} мм рт. ст. Отбор и хранение таких малых проб, перевод их в аналитическую установку и проведение анализа связано с чрезвычайно большими трудностями, главная из которых — сохранить в разрядной трубке тот же состав, который был в месте, где отбиралась проба. Для хранения последней служат хорошо отренерированные стеклянные баллоны, запол-

ненные анализируемым воздухом на нужной высоте. К пробе добавляется гелий. Количество добавляемого гелия в разных работах менялось от 3- до 100-кратного количества по отношению к количеству пробы. Смесь вводится в ртутный компрессор и подъемом ртути вытесняется в разрядный капилляр. Для анализа по этому методу достаточно 10^{-5} см³ воздуха (при нормальных условиях). При этом удается обнаружить $5 \cdot 10^{-8}$ см³ аргона, т. е. $\approx 2 \cdot 10^{-12}$ моля.

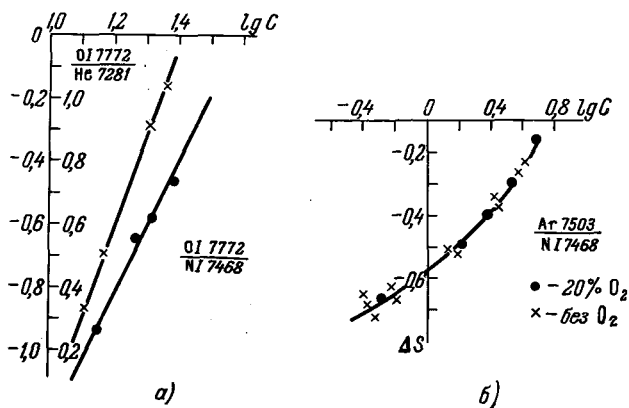


Рис. 184. Градуировочные графики для определения содержания кислорода (а) и аргона (б) в воздухе при разбавлении смеси гелием.

Отрицательные значения ΔS относятся к линии гелия, положительные — к линии азота.

На рис. 184 даны градуировочные графики для определения концентраций аргона и кислорода в воздухе, полученные при 80-кратном разбавлении исходного воздуха ($p = 3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., $V = 250$ см³) гелием. При определении кислорода в качестве линий сравнения могут быть использованы как линии атомарного азота, так и линии гелия (O I 7772 Å — N I 7468 Å, O I 7772 Å — He I 7281 Å). Ошибка в количественном определении кислорода составляет 10—12%.

Работы по спектральному анализу микроколичеств газов, отобранных из верхних слоев атмосферы, являются наиболее замечательными достижениями этого раздела спектрального анализа.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

§ 55. Влияние изотопии на оптические спектры

В современной технике изотопный состав применяемых материалов часто играет решающую роль. Не менее важно знание изотопного состава и при поисках некоторых полезных ископаемых, и при геохимических исследованиях, например при определении возраста горных пород.

Все это заставило исследователей искать новые методы определения изотопного состава. К числу таких относится спектральный метод, который, правда, не может быть назван новым, так как возможности этого метода были ясны около 40 лет тому назад. Уже к тому времени относятся первые успешные опыты его применения, связанные с открытием изотопов целого ряда элементов. Однако развитие спектрального анализа как метода количественного определения изотопного состава, способного конкурировать со ставшим уже классическим масс-спектрометрическим методом, началось немногим более 10 лет назад и продолжается сейчас.

Спектральный анализ изотопного состава основан на том, что положение энергетических уровней атомов или молекул зависит от массы атомных ядер. В результате этого наблюдается смещение спектральных линий, принадлежащих атомам изотопов или изотопным молекулам.

Изотопическое смещение в атомных спектрах. Учет движения ядра вокруг центра инерции атома приводит к зависимости постоянной Ридберга от массы ядра. Это приводит к изотопическому смещению спектральных линий водорода и водородоподобных ионов, которое с большой точностью описывается формулой

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{m_e}{\mu_0} \left(\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right). \quad (124)$$

Здесь m_e — масса электрона, μ_0 — масса ядра, A_1 и A_2 — атомные веса двух сравниваемых изотопов, λ — длина волны исследуемой линии. Подсчет дает для изотопического смещения линий бальмеровской серии водорода относительно соответствующих линий дейтерия следующие величины: для H_α 1,78 Å, для H_β 1,33 Å, для H_γ 1,19 Å для H_δ 1,12 Å, что находится в полном согласии с экспериментально определенными значениями. Отметим, что с увеличением атомного веса величина смещений, подсчитанная по формуле (124), быстро падает. Смещения, наблюдаемые на линиях изотопов водорода, наибольшие.

В случае многоэлектронной атомной системы зависимость положения спектральных линий от массы ядра гораздо более сложная и труднее поддается теоретическому расчету, однако теория в согласии с экспериментом приводит к тому результату, что изотопические смещения, нич-

тожно малые для элементов со средними атомными весами, снова возрастают к концу периодической системы, достигая для тяжелых элементов десятых долей ангстрема (рис. 185).

Иногда, в тех случаях, когда собственно изотопическое смещение столь мало, что не может быть наблюдеено, различие в положении спектральных линий, принадлежащих разным изотопам, все же может быть обнаружено. Это связано с тем, что сверхтонкое расщепление спектральных линий различно для разных изотопов, поскольку их ядерные моменты различны. Величина сверхтонкого расщепления спектральных линий также, как и изотопического смещения, не превышает обычно десятых долей ангстрема. Наблюдаемая структура спектральных линий представляет собой наложение того и другого типа расщеплений.

Изотопическое смещение в молекулярных спектрах. Изотопическое смещение в спектрах молекул складывается из электронного ($\Delta\nu_{эл}$), колебательно-го ($\Delta\nu_K$) и вращательного ($\Delta\nu_B$) смещений:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{эл} + \Delta\nu_K + \Delta\nu_B, \quad (125)$$

где $\Delta\nu$ — изменение частоты спектральной линии. Колебательные и вращательные изотопические смещения в спектрах двухатомных молекул обычно могут быть рассчитаны с хорошей точностью. Эти смещения происходят вследствие того, что при изменении массы атомов, составляющих молекулу, меняются частоты собственных колебаний и момент инерции молекулы. Расчет приводит к следующим соотношениям для смещений частот колебательных и вращательных переходов:

для колебательных переходов

$$\frac{\Delta\nu_K}{\nu_K} = q - 1; \quad (126)$$

для вращательных переходов

$$\frac{\Delta\nu_B}{\nu_B} = q^2 - 1. \quad (127)$$

Здесь $q^2 = \frac{\mu}{\mu_i}$ — отношение приведенных масс двух изотопных молекул,

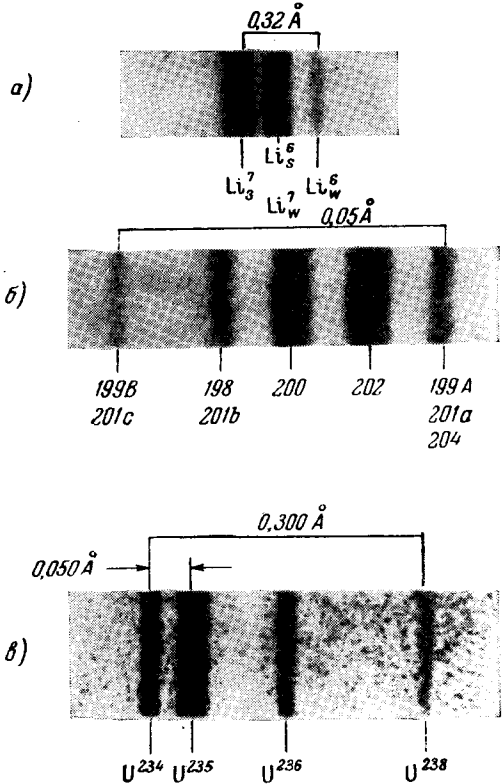


Рис. 185. Изотопическая структура спектральных линий.

а) Литий $\lambda = 6708 \text{ \AA}$, б) ртуть $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ и в) уран $\lambda = 4244 \text{ \AA}$. Спектры получены на спектрографе с вогнутой решеткой ($R = 9 \text{ м}$).

для которых вычисляется смещение уровней. (Приведенная масса молекулы μ определяется из соотношения $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$, где m_1 и m_2 — массы атомов, составляющих молекулу.)

Так как изотопическое смещение электронных уровней двухатомной молекулы, как правило, много меньше, чем смещение вращательных и колебательных уровней, то для общего смещения с достаточной точностью можно написать

$$\Delta\nu \approx \Delta\nu_K + \Delta\nu_B = (q-1)\nu_K + (q^2-1)\nu_B. \quad (128)$$

Обычно $\nu_B \ll \nu_K$, и общее смещение определяется в основном смещением колебательного уровня.

Смещения колебательных частот могут быть в соответствии с формулой (126) довольно значительными. Как правило, им соответствуют в видимой области спектра изменения длин волн на несколько ангстрем, что значительно больше смещений в атомных спектрах. Следует иметь в виду, что одному колебательному переходу соответствует последовательность линий ротационной структуры. Эта последовательность образует характерную

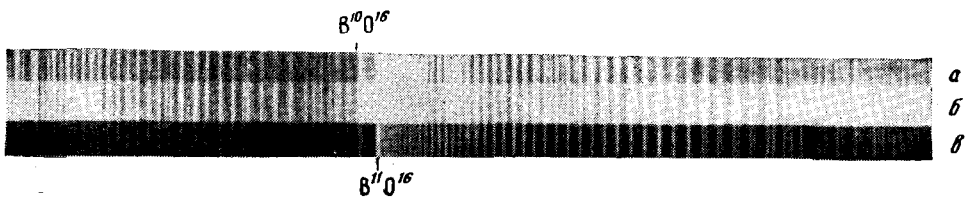


Рис. 186. Участок спектра молекулы BO.
а — $B^{10}O^{16}$, в — $B^{11}O^{16}$, б — их смесь.

полосу с кантом, который расположен в месте сгущения линий ротационной структуры. Изотопические смещения термов вызывают сдвиги кантов полос, а также смещение отдельных линий ротационной структуры. Как те, так и другие сдвиги могут быть использованы для аналитических целей. Проведение анализа по линиям ротационной структуры обычно менее удобно, не только потому, что отдельные линии труднее выделить спектральным прибором, но и вследствие того, что отношение интенсивностей отдельных ротационных линий иногда больше зависит от температуры, чем отношение кантов полос. Кроме того, суммарная интенсивность канта и ее отношение к интенсивности фона больше, чем для отдельной линии. Однако измерение относительных интенсивностей кантов имеет свои особенности, связанные с тем, что кант одной изотопической молекулы практически всегда налагается на ротационную структуру другой молекулы (рис. 186). Эти наложения приходится учитывать, они снижают точность и чувствительность анализа. Кроме того, следует иметь в виду, что ротационная структура более тяжелой изотопической молекулы уже (вследствие увеличения момента инерции); следовательно, выходная щель спектрального прибора при наведении на кант пропустит меньшее число ротационных линий легкой молекулы, чем тяжелой. При пользовании призменными приборами этот эффект может маскироваться тем, что при переходе от канта одной молекулы к канту другой меняется спектральная ширина щели (вследствие изменения дисперсии, которое при большом изотопическом сдвиге может уже оказаться заметным).

Очевидно, что изотопические эффекты можно наблюдать не только в спектрах эмиссии, но и в спектрах поглощения. В качестве примера на рис. 187 показан участок спектра поглощения молекулы HCl .

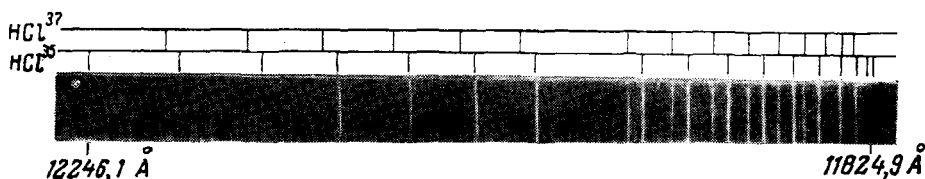


Рис. 187. Ротационная структура полосы 3—0 HCl .

Колебательные и вращательно-колебательные спектры поглощения в инфракрасной области неоднократно служили для целей изотопного анализа.

Наиболее известный пример такого применения — анализ воды с целью определения содержания в ней дейтерия. В области очень малых содержаний D_2 с помощью спектров поглощения удается достичь существенно лучших по чувствительности и точности результатов, чем применяя атомные эмиссионные спектры. Однако детальное рассмотрение анализа по инфракрасным спектрам поглощения вывело бы нас далеко за рамки этой книги.

§ 56. Анализ по атомным спектрам

Количество элементов, для которых разработаны методы изотопного анализа по атомным спектрам, не очень велико; это в первую очередь водород, затем гелий, литий, бор, стронций, свинец, ртуть, уран. Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных методик анализа этих элементов, остановимся на некоторых общих вопросах изотопного анализа по атомным спектрам.

Особенности изотопного анализа по атомным спектрам. Спектральный анализ изотопного состава по сравнению с обычными задачами спектрального анализа обладает двумя особенностями. Первая состоит в том, что линии двух изотопов всегда расположены очень близко друг к другу. Это делает необходимым применение спектральных приборов сравнительно высокой разрешающей силы и источников света, дающих линии малой ширины. Часто необходима довольно сложная обработка результатов для разделения переложенных контуров линий изотопической и сверхтонкой структуры.

Другое отличие изотопного анализа связано с высокой степенью гомологичности линий, принадлежащих разным изотопам одного и того же элемента. Действительно, малые различия в энергии возбуждения и одинаковое строение электронных оболочек определяют практически тождественное поведение составляющих изотопической структуры при изменении условий возбуждения. В значительной мере вследствие этого отпадают все трудности спектрального анализа, связанные с влиянием третьих компонентов и непостоянством режима источника света, и существенно уменьшаются соответствующие ошибки.

Все же нельзя сказать, что относительная интенсивность компонентов изотопической структуры совершенно не зависит от режима источника света. Ряд вторичных процессов, как, например, изменение самопоглощения

или ширины контура линии, связанных с колебаниями режима источника, могут по-разному сказываться на интенсивностях линий разных изотопов. С этим часто приходится считаться. Однако наблюдаемые в этом случае изменения интенсивностей гораздо меньше, а главное — гораздо устойчивее и легче поддаются учету и исключению, чем колебания относительной интенсивности двух аналитических линий, принадлежащих разным элементам.

Таким образом, изотопный спектральный анализ в аппаратурном отношении оказывается несколько сложнее обычного. В то же время большая гомологичность линий позволяет, как правило, обеспечить лучшую точность анализа, а в ряде случаев представляется возможность проводить анализ даже без применения эталонных образцов.

Возбуждение спектров. Обычные источники света, широко применяемые в спектральном анализе, — дуга и искра, как правило, совершенно непригодны для анализа изотопного состава. Высокая температура и большая плотность плазмы этих источников приводят к такому уширению спектральных линий, которое перекрывает изотопическое расщепление и делает выделение компонентов отдельных изотопов невозможным.

Значительно лучше в этом отношении источники, работающие при низком давлении и небольших плотностях тока. При анализе изотопного состава газов чаще всего применяются такие же высокочастотные разрядные трубки, которые применяются для спектрального анализа газовых смесей. При небольших плотностях тока и давлении газа около 1 мм рт. ст. ширина линий определяется чаще всего только доплеровским уширением, хотя для некоторых линий, например для линий бальмеровской серии водорода, уширение в основном связано с эффектом Штарка.

Еще более узкие линии можно получить в полном катоде, в особенности если охлаждать его до температуры жидкого воздуха. Температура газа в полном катоде, которая определяет ширину спектральных линий, в обычных условиях оказывается градусов на 150 выше температуры наружных стенок полого катода. Это связано с установлением равновесия между энергией, выделяющейся в разряде, и количеством тепла, которое передается через толщу стенок полого катода охлаждающему агенту. Разумеется, температура газа падает с уменьшением силы разрядного тока, но необходимость обеспечить достаточную яркость свечения не позволяет обычно сильно уменьшать ток.

Связь интенсивностей линий изотопов с их концентрациями. Пусть мы имеем смесь нескольких изотопов, входящих в концентрациях C_1, C_2, \dots, C_n , причем каждому из изотопов соответствует один компонент аналитической линии. Соответственно интенсивности этих компонентов I_1, I_2, \dots, I_n . При этом можно ожидать, что будет выполняться соотношение

$$\frac{I_1}{C_1} = \frac{I_2}{C_2} = \dots = \frac{I_n}{C_n} \quad (129)$$

Оно выполнялось бы строго, если бы условия возбуждения и излучения для них одинаковы и не было бы никаких причин, искажающих интенсивности линий, принадлежащих отдельным изотопам. В действительности ни одно из этих предположений строго не выполняется и нарушения равенств (129) часто имеют место.

Если аналитическая линия наряду с изотопической имеет также сверхтонкую структуру, связанную со спином атомного ядра, то в процессе

анализа часто приходится измерять интенсивности отдельных компонентов линий сверхтонкой структуры. Эта интенсивность составляет лишь определенную долю от полной интенсивности линии, принадлежащей данному изотопу. Величина этой доли может быть рассчитана по правилам интенсивностей, и поэтому соответствующий учет, как правило, не представляет большого труда. Мы ознакомимся с ним на примерах изотопного анализа лития, свинца и стронция. Во всяком случае следует иметь в виду, что уравнение (129) написано для полных интенсивностей аналитических линий, т. е. каждая из интенсивностей I_1, I_2, \dots, I_n представляет собой сумму интенсивностей всех компонентов сверхтонкой структуры, принадлежащих данному изотопу.

Посмотрим, какие причины могут приводить к искажению отношения интенсивностей линий двух изотопов.

Искажение интенсивностей может быть связано с процессами возбуждения и излучения аналитических линий. Так, например, при анализе водорода свечение атомов водорода и дейтерия может возбуждаться в результате ряда процессов: возбуждения нормальных атомов, образовавшихся в результате диссоциации молекул H_2, HD и D_2 , или возбуждения атомов в самом процессе диссоциации, идущем, скажем, по схеме $H_2 + e \rightarrow H + H^*$. Степень диссоциации молекул H_2, HD и D_2 , вообще говоря, может быть существенно различной, в результате чего относительное количество атомов водорода и дейтерия в разряде может заметно отличаться от определяемого отношения концентраций водорода и дейтерия в исходной смеси. Вероятности возбуждения в процессе диссоциации также могут быть различны для водорода и дейтерия. Благодаря совокупности этих обстоятельств могут наблюдаться отклонения отношения интенсивностей от отношения концентраций, достигающие до 25—30%. Величина отклонения зависит от плотности разрядного тока, состояния поверхности стенок разрядной трубки, давления в ней и ряда других причин, влияющих на процессы диссоциации и рекомбинации молекул.

Другой причиной нарушения равенств (129) является самопоглощение в источнике, которое больше для линий изотопа, содержащегося в больших количествах, а при равных содержаниях может играть большую роль для более тяжелого изотопа, вследствие того что доплеровское уширение его линий меньше.

Кроме того, различия в энергиях возбуждения, во всяком случае для изотопов водорода и гелия, не пренебрежимо малы, и это должно привести к несколько большей заселенности возбужденных уровней атома легкого изотопа по сравнению с тяжелым.

Искажение наблюдаемого отношения интенсивностей может также вызываться переложением контуров аналитических линий, причем, вообще говоря, безразлично, определяется ли уширение процессами в источнике либо инструментальным уширением. Переложение, как и самопоглощение, будет завышать наблюдаемую интенсивность линий того изотопа, содержание которого меньше.

Наложение на аналитические линии изотопов какого-либо постороннего спектра — линий или полос примесей или сплошного спектра, — разумеется, может также изменить отношение интенсивностей даже в тех случаях, когда мешающий спектр так слаб, что сам по себе не регистрируется приемником (например, попадает в область инерции фотопластинки).

Искажения интенсивностей могут быть связаны также с наличием рассеянного света в приборе.

Одним из серьезных факторов, который может вызывать ошибки анализа, является «память установки». Под «памятью» понимается свойство разрядной трубки и других деталей установки удерживать бывший в ней газ и отдавать его в процессе анализа новой порции газа. Таким образом, каждый газ, поступающий в разрядную трубку, оказывается в той или иной степени загрязненным предыдущими порциями. Чем меньше «память» установки, тем легче предварительной тренировкой уничтожить влияние остаточного газа.

Здесь приведен ряд причин, которые могут вызвать искажения относительных интенсивностей линий изотопов. В реальных условиях опыта обычно лишь небольшая часть из перечисленных явлений может играть роль. Так, например, при изотопном анализе водорода переложение контуров при малых концентрациях одного из изотопов может в несколько раз исказить интенсивность слабой линии, а при концентрации выше 1% искажением, вызываемым этим обстоятельством, можно пренебречь.

Следует отметить, что всеми причинами, связанными с различием физических и химических свойств изотопов и разным положением их энергетических уровней, по-видимому, можно пренебречь для всех элементов тяжелее лития.

Величины отклонений от равенств (129) зависят от условий проведения анализа и в ряде случаев могут быть довольно значительны, что будет видно из приведенных далее примеров.

Изотопный анализ водорода. Водород имеет несколько изотопов, из них два стабильных — собственно водород H с массовым числом 1 и дейтерий D с массовым числом 2. Содержание дейтерия в водороде, полученном из обычных природных источников (вода рек, морей и океанов), меняется в пределах от 0,014 до 0,015 моль процентов. Изотоп водорода тритий T, имеющий массовое число 3, β -активен с периодом полураспада около 15 лет. Он получается при некоторых ядерных реакциях.

Чаще всего приходится анализировать смеси H — D. Анализ смесей, содержащих тритий, вполне аналогичен анализу водородно-дейтериевых смесей, отличаясь только той особенностью, что из-за токсичности β -активного трития необходим ряд мер предосторожности, направленных против попадания даже малейших количеств трития в дыхательные пути людей. Здесь будет рассматриваться только анализ смесей H — D.

Используемая для изотопного анализа водорода установка должна состоять из вакуумной системы, обеспечивающей регулируемый поток анализируемой смеси через разрядную трубку, высокочастотного генератора для возбуждения спектра и спектрального прибора. Регистрация интенсивностей линий водорода и дейтерия может осуществляться фотографически, фотоэлектрически и визуально.

Применение металлических вакуумных систем для изотопного анализа водорода не рекомендуется, во всяком случае всю высоковакуумную часть, идущую после диффузионного насоса, следует делать стеклянной. Желательно для вакуумных кранов применять специальные смазки, не содержащие углеводородов. Условия тренировки системы при этом значительно облегчаются. Это существенно главным образом при определении малых примесей водорода в дейтерии.

Поток газа через разрядную трубку осуществляется путем впуска газа через капилляры гребенки 2 и откачки его через капилляры гребенки 3 (рис. 178). Как видно из рисунка, кварцевый капилляр, в котором

происходит разряд, охлаждается проточной водой. Охлаждение капилляра приводит к существенному увеличению абсолютной интенсивности атомарных линий в разряде при одновременном уменьшении интенсивности молекулярного спектра.

Газ возбуждается высокочастотным разрядом. Анализ ведется путем сравнения интенсивностей линий двух изотопов.

Описанная установка обладает сравнительно малой «памятью». Предварительная тренировка разрядной трубки заключается в промывании ее анализируемой смесью при включенном разрядном токе в течение времени, необходимого для того, чтобы отношение интенсивностей линий водорода и дейтерия пришло к постоянному значению.

Необходимое время тренировки зависит от скорости струи, диаметра разрядной трубки, плотности разрядного тока. Разумеется, для ускорения тренировки выгодно увеличивать разрядный ток и скорость потока по сравнению с теми, которые выбраны для анализа.

Состав смеси, бывшей в трубке до анализа, также сказывается на длительности тренировки: если мы должны после анализа чистого дейтерия анализировать естественный водород, то тренировка должна быть очень длительной; наоборот, при анализе смесей с близкими содержаниями водорода и дейтерия время тренировки может быть сильно сокращено. В обычных условиях достаточно тренировка в течение 5—10 мин. Во всех случаях лучше это время определить экспериментально, что особенно удобно делать при фотоэлектрической регистрации с применением пишущего потенциометра. При этом окончание тренировки соответствует моменту, когда прекратится систематическое изменение отношения интенсивностей линий водорода и дейтерия и показания прибора начнут воспроизводиться с той степенью точности, которую обеспечивает аналитическая установка.

Нужно, разумеется, иметь в виду, что всякое изменение режима разряда может привести к изменению скорости тренировки, а следовательно, и ее продолжительности.

Из различных задач изотопного анализа водорода особенно трудно определение малых количеств водорода в очень чистом дейтерии. Это связано с тем, что водород принадлежит к числу газов, всегда загрязняющих вакуумную систему: он адсорбируется в виде паров воды на стенках трубок, выделяется из обычных смазок вакуумных кранов и т. д. Поэтому при анализах очень чистого дейтерия приходится особенно внимательно относиться к тренировке разрядной трубки и всей системы, в особенности если она до этого служила для анализа смесей, содержащих большое количество водорода.

Наиболее удобно использовать для анализа линии бальмеровской серии. Обычно применяются пары H_{α} — D_{α} и H_{β} — D_{β} . Преимущество первой — в несколько большем изотопическом сдвиге, большей интенсивности и несколько меньшем штарковском уширении. Зато в области линий H_{β} и D_{β} значительно выше чувствительность большинства приемников. При фотографической регистрации чаще пользуются первой парой, при фотоэлектрической — второй. Выбор той или иной из них определяется также применяемым спектральным прибором. В призменных спектрографах дисперсия в красной области обычно недостаточна и голубая часть спектра, где лежат линии H_{β} — D_{β} , значительно удобнее. Для дифракционных приборов выгоднее линии H_{α} — D_{α} , дальше отстоящие друг от друга по спектру. При правильном проведении анализа его результаты естественно не должны зависеть от выбранной пары линий.

В последнее время в качестве спектральных приборов для изотопного анализа водорода чаще всего применяются монохроматоры с дифракционной решеткой с дисперсией $5-10 \text{ \AA/мм}$.

Удобнее всего пользоваться фотоэлектрической регистрацией и последовательно записывать компоненты изотопической структуры. Образец такой записи дан на рис. 188. В качестве измерительного прибора удобно использовать пицципный потенциометр. При этом нужно, чтобы скорость сканирования спектра была согласована с постоянной времени предварительного усилителя и потенциометра. При хорошо стабилизированном

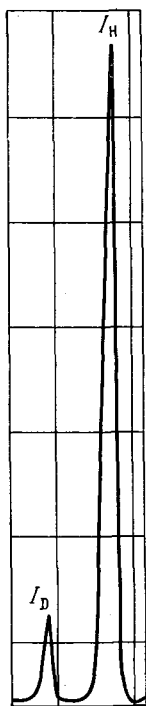


Рис. 188. Образец регистрации линии $H_{\beta} - D_{\beta}$ при $I_H/I_D = 7$.

высокочастотном генераторе удается получить точность измерения относительных интенсивностей около $1-2\%$ в интервале концентраций водорода от 1 до 99%.

При одновременном измерении обеих сравниваемых линий, что в значительной мере исключает влияние колебаний интенсивности источника, точность измерений, во всяком случае в области средних концентраций, может быть, по-видимому, существенно повышена. Увеличение точности измерений может быть достигнуто с помощью автостабилизированного генератора с оптической обратной связью (см. гл. I), которая поддерживает на постоянном уровне яркость свечения разрядной трубки независимо от колебаний питающего напряжения и изменения давления газа в системе. При анализе смесей со сравнимыми концентрациями водорода и дейтерия возможно визуальное измерение интенсивностей линий водорода и дейтерия с помощью специального поляризационного фотометра [12.33].

Для анализа удобно выбрать такие условия, когда относительная интенсивность линий водорода и дейтерия равна отношению концентраций атомов этих изотопов в анализируемой смеси, т. е. выполняется равенство (129). Достаточно точное выполнение этого соотношения может быть достигнуто для определенных условий разряда, что дает возможность вести анализ без применения эталонов. Это является довольно существенным обстоятельством, так как не для всех нужных концентраций изотопов водорода есть возможность легко составить эталонные смеси.

Одной из причин, могущих привести к существенным отклонениям от равенства (129), является разделение изотопов водорода, которое может происходить в капиллярах точной системы. В этом случае отношение интенсивностей зависит от давления в разрядной трубке и диаметров подводящего и отводящего капилляров. Необходимые условия, обеспечивающие отсутствие разделения, подобрать легко. Одним из методов проверки их выполнения может быть добавление к анализируемой смеси двух-трехкратного количества гелия (следить, чтобы он не содержал водорода!): если при этом отношение интенсивностей линий водорода и дейтерия не изменится, то разделение изотопов не происходит, так как добавление гелия уменьшает длину свободного пробега, а следовательно, снижает эффект разделения.

Условия проведения анализа для содержания одного из изотопов в количествах, больших $5-10\%$, изучены при точности сравнения интенсивностей около 1% . С такой точностью было показано, что в кварцевой,

охлаждаемой проточной водой разрядной трубке диаметром 1,5—2 мм в интервале давлений 2—6 мм рт. ст. отношение интенсивностей линий водорода и дейтерия равно отношению концентраций этих изотопов в анализируемом газе [9.2]. Точность измерений, с которой было установлено это соотношение, была согласована с погрешностью составления эталонов, которая не превышала 1%. Таким образом, с указанной выше точностью анализы смесей со сравнимыми концентрациями можно вести, не пользуясь градуировочным графиком и эталонами, так как условие $I_{\text{H}}/I_{\text{D}} = C_{\text{H}}/C_{\text{D}}$ выполняется достаточно надежно. Разумеется, проверка выполнения этого соотношения хотя бы по одному образцу с известным содержанием обязательна, так как возможные искажения могут быть связаны со свойствами данной установки: например, слишком узкие капилляры, в которых происходит разделение, или плохое охлаждение трубки.

При анализе концентраций ниже нескольких процентов появляется ряд специфических трудностей. Во-первых, шкала потенциометра не позволяет измерять отношение двух сигналов со сколько-нибудь хорошей точностью, если сравниваемые сигналы различаются более чем в 10 раз. Поэтому сигналы должны быть выравнены. Этого можно достичь несколькими путями. Можно при переходе от измерения одной линии к другой менять в заданное число раз чувствительность приемного устройства. Это легко осуществляется изменением напряжения, подаваемого на ФЭУ, или входного сопротивления усилителя; можно также, оставляя чувствительность установки неизменной, ослаблять сильную линию с помощью подходящего фильтра.

Другим обстоятельством, затрудняющим анализ малых концентраций, является переложение контуров, которое нужно учитывать при определении интенсивностей (рис. 189). Этот учет делается обычным способом, о котором мы говорили ранее (см. гл. III).

Естественно, что, чем больше интенсивность крыла, накладывающегося на слабую линию, тем меньше точность измерения этой линии. Так как уширение линий водорода в высокочастотном разряде, служащем для возбуждения спектра, в основном штарковское, то для уменьшения переложения контуров выгодно снизить давление в разрядной трубке до такой величины, когда уменьшение интенсивности свечения разряда не вызывает еще значительных затруднений анализа. Однако одновременно с уменьшением давления увеличивается разделение изотопов в капиллярах. Степень разделения определяется свойствами установки и не может быть достаточно просто рассчитана. Штарковское уширение линий также не поддается простому расчету, так как зависит от трудноизмеримых характеристик разряда. Поэтому при анализе малых

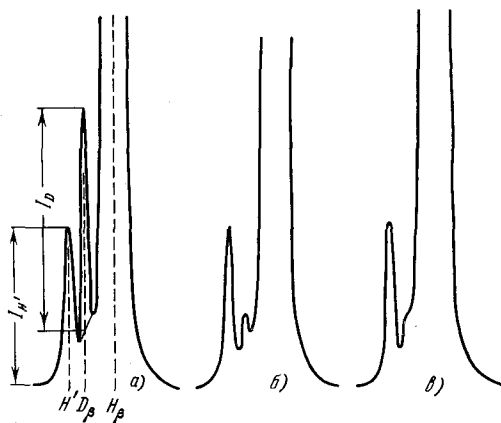


Рис. 189. Образцы регистрограмм для концентраций D_2 .

а) 0,9%, б) 0,2%, в) 0,015%. H' — роуландовский дух линии H_{β} .

концентраций приходится отказаться от безэталонных методов. Гораздо целесообразнее, оказывается, при определении малых концентраций водорода или дейтерия пользоваться эталонными смесями и строить по ним градуировочный график.

Такой градуировочный график, по-видимому, обладает значительно большей устойчивостью, чем обычные спектрально-аналитические графики. Поэтому целесообразно пользоваться твердым градуировочным графиком, изредка проверяя его положение по образцу известного состава. Описанными приемами удавалось добиться чувствительности

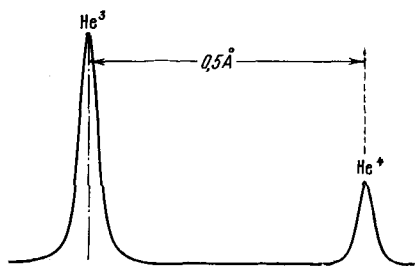


Рис. 190. Регистрограмма изотопической структуры линии $\text{HeI} \lambda = 6678 \text{ \AA}$.

анализа, достаточной для определения дейтерия, содержание которого лежит вблизи естественного (0,015 молярного процента). Относительная погрешность анализа вблизи этой концентрации довольно велика — около 25%. По данным некоторых работ, эту точность удается повысить [12.22].

Анализ гелия. Гелий имеет два изотопа: He^4 и He^3 . Содержание He^3 в природном гелии составляет около $10^{-4}\%$. He^3 легко получается в ряде ядерных реакций, в частности, как результат β -распада трития. Изотопическое смещение для некоторых линий гелия достаточно велико и доходит до $0,5 \text{ \AA}$, например на красной линии 6678 \AA , которую удобно применять в качестве аналитической. Эта линия испытывает малое самопоглощение и легко возбуждается в полом катоде или высокочастотном разряде. На рис. 190 дана регистрограмма этой линии. Уширение линии чисто доплеровское, как следует из отношения полуширин двух компонентов изотопической структуры, достаточно точно совпадающее с $\sqrt{\frac{4}{3}}$ ($\frac{4}{3}$ — отношение масс). Гелий практически не адсорбируется и редко попадает в систему в качестве загрязнения. Все это делает изотопный анализ гелия особенно легким. По-видимому, в области средних концентраций He^3 с успехом можно применять безэталонный метод. Интересно отметить, что, несмотря на незначительное содержание He^3 , его удалось спектрально обнаружить в природном гелии. Для этого применялся двоянный интерферометр Фабри — Перо, обладающий, как мы знаем, большой контрастностью [12.23].

Анализ лития (см. также гл. XII, § 60). Литий имеет два изотопа: Li^6 и Li^7 . Изотопы лития существенно различаются по своим ядерным свойствам и могут иметь различные технические применения. Содержание Li^6 в природном литии составляет примерно 7,5%. Спектральные методы изотопного анализа лития являлись предметом ряда исследований.

Изотопическое смещение на линиях лития еще довольно велико. Для анализа чаще всего применялся резонансный дублет $\lambda = 6708 \text{ \AA}$, структура которого изображена на рис. 191. Для этой линии изотопическое расщепление равно ширине дублетной структуры. Поэтому линия выглядит как триплет, так как два ее компонента совпадают. Применялась для анализа также линия диффузной серии $\lambda = 4603 \text{ \AA}$ ($\Delta\lambda = 0,03 \text{ \AA}$). Изотопическое смещение для линии $\lambda = 6708 \text{ \AA}$ равно $0,16 \text{ \AA}$, и для хорошего разрешения изотопической структуры необходим прибор с довольно значительной разрешающей способностью. Для этой цели в различных рабо-

тах применялся интерферометр Фабри — Перо, либо длиннофокусный дифракционный спектрограф.

Источником возбуждения всегда служит охлаждаемый полый катод при небольшой плотности тока, что позволяет получить узкие линии, свободные от самопоглощения.

В качестве примера ниже приводится методика и результаты анализа, изложенные в работе [12.24]. В этой работе применялась разрядная трубка с полым катодом, устройство которой ясно из рис. 192. На выступающую часть катода надевается холодильник с проточной водой. Такое охлаждение оказывается вполне достаточным. Анодная часть трубки

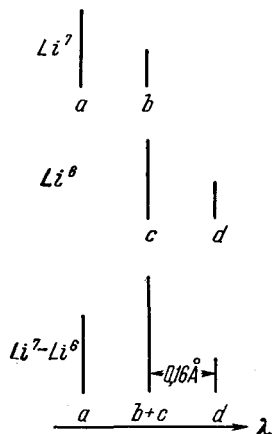


Рис. 191. Дублетная и изотопическая структура линий лития $\lambda = 6708 \text{ \AA}$.

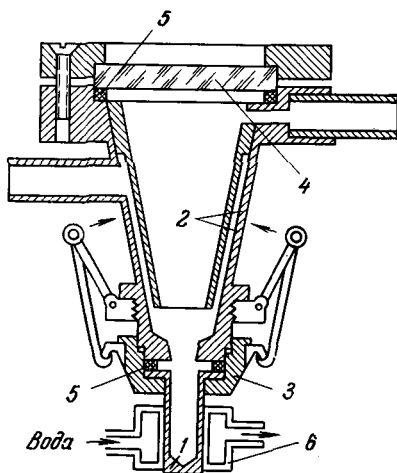


Рис. 192. Разрядная трубка для изотопного анализа лития.

1 — полый катод, 2 — анодная часть трубки, 3 — трубка из винипласта, 4 — стеклянное окошко, 5 — резиновые прокладки, 6 — холодильник.

выполнена в виде конуса из стали с конической вставкой, обеспечивающей протекание газа через зону разряда и быструю его смену. Трубка снабжена двумя отрезками для подвода и отвода газа.

Рабочим газом служил гелий, линии которого дальше отстоят от аналитической линии $\lambda = 6708 \text{ \AA}$, чем линии других инертных газов. Поток газа осуществлялся либо с помощью ртутного циркуляционного насоса, либо путем непрерывной откачки газа, поступающего в систему через калиброванный капилляр из стального баллона высокого давления. Гелий очищался пропусканием через охлаждаемую жидким азотом ловушку с активированным углем. Давление в разрядной трубке составляло 1,6 мм рт. ст. Разряд питался от стабилизированного выпрямителя с выходным напряжением 1500 в, который поддерживал постоянство силы тока (50 ма) с точностью до 0,2%. Наибольшая стабильность источника была достигнута при электролитическом осаждении металлического лития на внутреннюю поверхность дюралевых катода, отполированную до блеска. Электролиз велся из 0,1%-ного раствора LiCl в безводном ацетоне при токе 1 ма. В течение 15 сек осаждалось около 1 мг лития, что достаточно для проведения анализа.

Интенсивность свечения лития падает со временем (рис. 193), но это падение монотонно и легко учитывается при проведении анализа.

Для выделения аналитической линии служил монохроматор с плоской решеткой. Углы падения и дифракции рассчитывались так, чтобы применявшаяся решетка с профилированным штрихом работала в блеске и давала наибольшую угловую дисперсию. Это обеспечивало максимальную светосилу установки.

Структура аналитической линии регистрировалась с помощью изменения давления в барокамере интерферометра Фабри — Перо с расстоянием между зеркалами 4 мм. Использовались зеркала с диэлектрическими покрытиями и коэффициентом отражения 80%. При такой относительно низкой отражательной способности разрешающая сила достаточна для хорошего разделения компонентов и в то же время получается выигрыш в световом потоке по сравнению с применением высокоотражающих зеркал. Давление в барокамере периодически менялось с помощью несложного устройства, переключающего камеру с откачивания на выпуск и обратно. Интервал изменения давления обеспечивал запись одного порядка интерференционной картины, которая, таким образом, записывалась последовательно любое число раз.

Световой поток регистрировался с помощью фотоумножителя ФЭУ-22, сигнал которого после прохождения через усилитель постоянного тока подавался на самописец ЭПП-09.

Концентрация изотопов лития в пробе определялась путем сравнения относительных интенсивностей компонентов изотопической структуры в пробе и эталонах.

Эталоны приготавливались весовым путем из разделенных изотопов. Изотопный состав исходных препаратов определялся с большой тщательностью масс-спектрометрически.

Для построения градуировочного графика измерялась величина отношения интенсивности компонентов $b + c$ и a (рис. 191). Если не учитывать разделения изотопов в источнике, самопоглощения и других причин, влияющих на относительную интенсивность линий, о которых мы говорили раньше, то должно выполняться соотношение

$$\frac{C_{Li^6}}{C_{Li^7}} = \frac{I_{b+c}}{I_a} - \frac{1}{2}. \quad (130)$$

Эта формула легко получается при учете того, что отношение интенсивностей двух составляющих дублета главной серии лития $\lambda = 6708 \text{ \AA}$ равно 2.

График (рис. 194) строился в координатах $\lg \left(\frac{I_{b+c}}{I_a} - \frac{1}{2} \right)$, $\lg \frac{C_{Li^6}}{C_{Li^7}}$. Он очень близок к прямой, проходящей под углом 45° к осям. Отклонения от этой прямой особенно заметны в области малых содержаний Li^6 .

Как видно из разброса точек на градуировочном графике, наибольшие ошибки определения C_{Li^6} — в области малых содержаний Li^6 . Коэффициент вариаций при концентрации Li^6 порядка 1% был равен 6%, а при концентрации Li^6 в 40—90% коэффициент вариации составлял 0,15—0,7% (измерение интенсивностей усреднялось по 5—10 записям структуры).

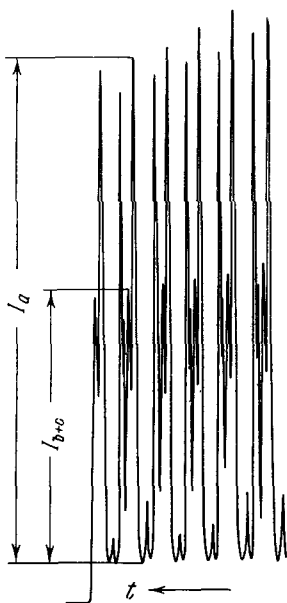


Рис. 193. Запись компонентов линии лития $\lambda = 6707,8 \text{ \AA}$ (проба содержит 2% Li^6).

Анализ проводился по методу постоянного градуировочного графика. Общее время, затрачиваемое на анализ этим методом, составляет примерно 15 мин и может быть доведено до 5—6 мин при предварительной подготовке проб.

Анализ бора. Бор имеет два стабильных изотопа: B^{10} и B^{11} , относительное содержание которых в различных природных источниках меняется от 1 : 4,27 до 1 : 4,42. Недавно была разработана методика спектрального определения изотопного состава бора [12.34]. Единственной удобной для анализа линией оказалась искровая линия $B \text{ II } \lambda = 3451 \text{ \AA}$. Изотопическое смещение на этой линии составляет $0,8 \text{ см}^{-1}$, и она относительно хорошо возбуждается в охлаждаемом жидким воздухом полом катоде, если в качестве носителя разряда применить тщательно очищенный гелий.

Для анализа водная суспензия аморфного бора наносилась на стенки полового катода, который затем высушивался.

Изотопическая структура разрешалась с помощью кварцевого интерферометра Фабри — Перо с диэлектрическими зеркалами, имевшими в этой области спектра коэффициент отражения около 85%. Расстояние между зеркалами составляло 3 мм. Спектр фотографировался с помощью кварцевого спектрографа средней дисперсии. Применялась внешняя установка интерферометра.

Сравнение интенсивностей компонентов изотопической структуры проводилось обычными методами фотографической фотометрии. Градуировочный график строился по эталонам, изотопическая концентрация которых определялась масс-спектрометрически. Анализ проводился с относительной погрешностью в 2—5%, величина которой зависит от относительного содержания изотопов (наименьшая ошибка — при равных содержаниях изотопов, наибольшая — на границе исследованного интервала концентраций, т. е. при содержании B^{11} около 10%).

Анализ стронция. Анализ изотопного состава стронция представляет особый интерес в связи с тем, что один из изотопов стронция, Sr^{87} , является продуктом радиоактивного распада рубидия и количество этого изотопа может служить своеобразными геологическими часами, по которым можно определить возраст минерала, т. е. время, прошедшее от его образования в земной коре. Всего стронций имеет четыре стабильных изотопа: Sr^{84} , Sr^{86} , Sr^{87} и Sr^{88} . Их концентрации в стронции обычного природного состава составляют 0,56%; 9,86%; 7,02 и 82,56% соответственно. Если стронцию в минерале сопутствует рубидий, то количество радиогенного Sr^{87} соответственно повышается.

Существуют минералы, в которых Sr^{87} присутствует почти в чистом виде.

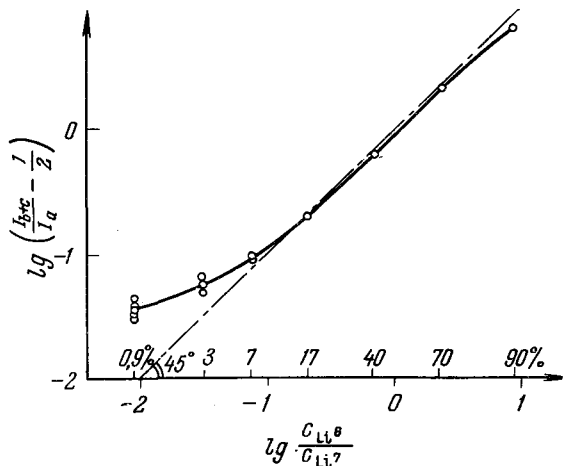


Рис. 194. Градуировочный график для анализа лития.

Изотопические сдвиги на линиях стронция настолько малы, что линии четных изотопов сливаются. Зато линии нечетного изотопа Sr^{87} , спин ядра которого $-9/2$, обнаруживают сверхтонкую структуру, которая используется для отделения этих линий от линий, принадлежащих четным изотопам.

На рис. 195 показана структура линии $\text{Sr II } \lambda = 4077,8 \text{ \AA}$, применявшейся для изотопного анализа этого элемента [12.35].

Для получения узких линий со сравнительно хорошо разрешенной структурой применялся разряд в полом катоде. Внешняя поверхность последнего охлаждалась жидким азотом.

Раствор азотнокислого или хлористого стронция вводят в полый катод и после его осторожного высушивания приступают к откачке разрядной трубки. Небольшого количества раствора, содержащего около 50 мкг металла, достаточно для проведения анализа.

В качестве носителя разряда наиболее удобен неон при давлении 0,6—0,8 мм рт. ст. При этом давлении аналитическая линия имеет наибольшую интенсивность. Аргон и кrypton (последний обычно содержит примесь ксенона) имеют мешающие линии, слишком близко расположенные к аналитической, что приводит к уменьшению светового потока вследствие необходимости сужать щель спектрального прибора. При применении гелия спектр стронция имеет существенно мень-

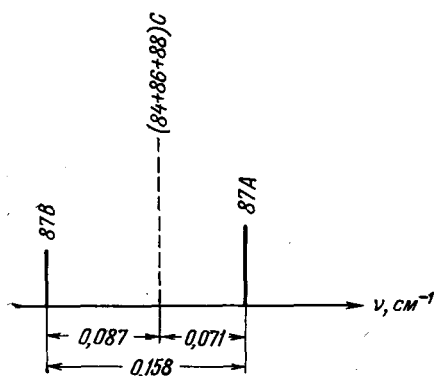


Рис. 195. Структура линии $\text{Sr II } \lambda = 4077,8 \text{ \AA}$.

шую, чем при использовании других инертных газов, интенсивность.

Наиболее удобен катод из никеля. Медь и алюминий дают интенсивный сплошной спектр, а железо имеет близкие мешающие линии. Сила разрядного тока при катоде диаметром 8 мм и длиной 15 мм может выбираться в пределах 10—40 ма. Увеличение тока выше этого предела ухудшает разрешение компонентов.

Запись структуры линии осуществлялась фотоэлектрически с помощью такой же установки, какая применялась при анализе лития.

Расстояние между зеркалами интерферометра выбиралось так, чтобы две составляющие линии Sr^{87} из соседних порядков накладывались друг на друга, что приводит к увеличению полезного сигнала и уменьшению ошибок измерения. Толщина распорного кольца интерферометра, достаточно хорошо удовлетворяющая поставленному требованию, составляет 32 мм. В качестве монохроматора применялся спектрограф ИСП-51 при ширине щели 0,4 мм. Для проектирования интерференционной картины в плоскость диафрагмы (диаметр 2,4 мм) использовалась камера, объектив которой имеет фокус 120 мм. Интерферометр имел многослойные диэлектрические покрытия с коэффициентом отражения 86%.

Повышение коэффициента отражения зеркал не дает выигрыша в разрешающей способности, так как уже при $R = 86\%$ аппаратный контур оказывается уже доплеровского контура линии.

На рис. 196 представлены регистрограммы структуры линии $\text{Sr II } \lambda = 4077,8 \text{ \AA}$ при концентрации Sr^{87} 7,0 и 40%.

Для анализа можно применять градуировочный график либо пользоваться расчетной формулой, учитывающей искажения интенсивности, связанные с переложением компонентов. Образец градуировочного графика приведен на рис. 197. Как видно из рисунка, он достаточно прямолинеен. Ошибка метода в некоторой мере может быть охарактеризована расхождением данных спектрального и масс-спектрометрического определений. В табл. 36 сопоставлены результаты анализа ряда образцов обоими методами.

Анализ свинца. Свинец имеет 4 стабильных изотопа: Pb^{204} , Pb^{206} , Pb^{207} и Pb^{208} . Относительные содержания этих изотопов в так называемом нормальном свинце составляют 1,5%; 23,6%; 22,6%; 52,3% соответственно. Однако в образцах свинца радиогенного происхождения концентрации изотопов могут сильно отличаться от приведенных выше

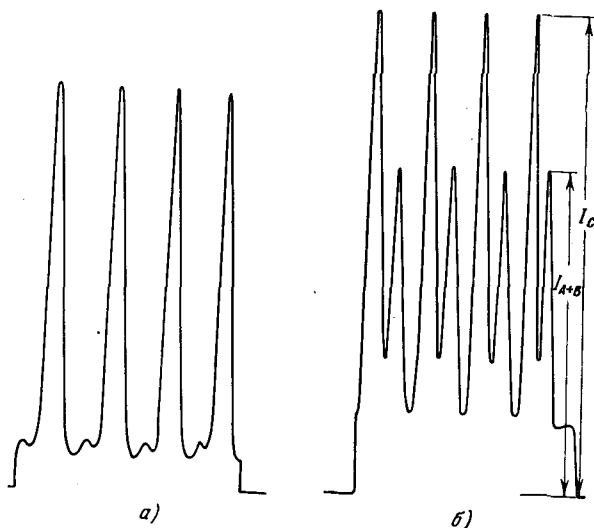


Рис. 196. Регистрограммы структуры линии $Sr\ II$ $\lambda = 4077,8 \text{ \AA}$ при концентрации Sr^{87} 7,0% (а) и 40% (б).

Таблица 36

Сопоставление результатов спектрального и масс-спектрометрического определений Sr^{87}

№ образца	Концентрация		№ образца	Концентрация	
	масс-спектрометрический анализ	спектральный анализ		масс-спектрометрический анализ	спектральный анализ
1	7,0	7,0	5	30,0	29,4
2	10,0	9,9	6	40,0	40,3
3	15,0	14,6	7	50,0	50,7
4	20,0	19,8	8	52,6	52,3

величин в связи с тем, что Pb^{206} и Pb^{207} являются продуктами радиоактивного распада урана, а Pb^{208} — конечный продукт распада тория.

В результате смешения в разных пропорциях естественного свинца и свинца радиогенного происхождения наблюдаются самые разнообразные комбинации изотопного состава свинца. Изучение этого состава связано не только с задачами определения возраста горных пород, но и с поисками месторождений полезных ископаемых. Со спектрально-аналитической точки зрения определение изотопного состава свинца особенно интересно тем, что здесь мы сталкиваемся с определением концентраций не двух, а четырех изотопов.

Во всех работах последнего времени, посвященных спектральному определению изотопного состава свинца, в качестве источника света применялся полый катод, в некоторых работах охлаждаемый жидким воздухом; спектральным прибором служил эталон Фабри — Перо, и регистрация структуры осуществлялась фотоэлектрически. Параметры установок, применявшихся разными исследователями, отличаются в деталях, останавливаться на которых мы не имеем возможности. Разрабатывались методы, основанные на применении эталонных образцов, а также и безэталонные методы. В последнем случае основная трудность заключается в правильном учете переложения контуров компонентов изотопической структуры.

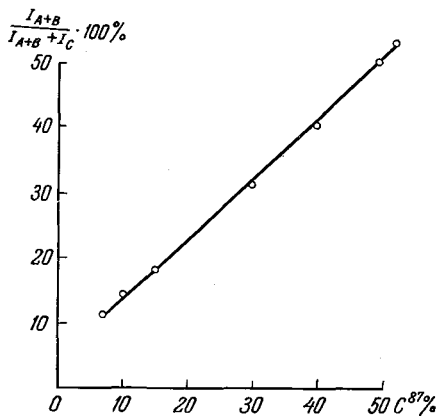


Рис. 197. Градуировочный график для анализа стронция.

Число компонентов этих линий превышает число изотопов, так как ядро Pb^{207} обладает отличным от нуля спином; в соответствии с этим линии этого изотопа имеют сверхтонкую структуру и состоят из трех компонентов, обозначаемых a , b , c (рис. 198). На рис. 199 приведены регистрограммы аналитической линии $\lambda = 4058 \text{ \AA}$. Толщина интерферометра составляла 20 мм,

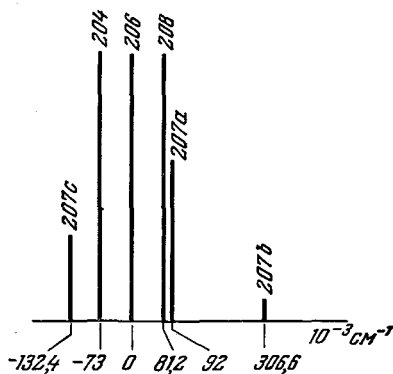


Рис. 198. Изотопическая структура $Pb \text{ I } \lambda = 4058 \text{ \AA}$.

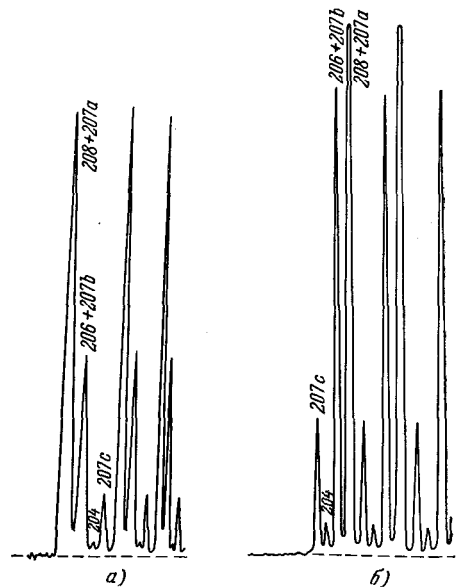


Рис. 199. Регистрограммы изотопической структуры линии $Pb \text{ I } \lambda = 4058 \text{ \AA}$. а) Однократное прохождение пучка через интерферометр. б) интерферометр в автоколлимационной схеме.

при этом соседние порядки интерференции частично перекрывались. Для анализа в полый катод вводится небольшое количество (до 0,05 мг) свинца в виде йодида, окиси или металла. Возбуждение ведется лучше всего

в атмосфере неона при давлении около 0,5 мм рт. ст., при силе разрядного тока 20—30 ма. В этих условиях контуры спектральных линий достаточно узки, самопоглощение практически отсутствует и переложение компонентов может быть относительно легко учтено. Для такого учета удобно применять хотя бы один образец свинца с известными концентрациями изотопов. В этом случае относительная погрешность в определении распространенных изотопов Pb^{206} , Pb^{207} и Pb^{208} может быть доведена до величины 1—2%, в то время как при учете переложений без применения эталонного образца погрешность возрастает в 2—3 раза. В табл. 37 сопоставлены результаты спектрального и масс-спектрографического анализов ряда образцов свинца.

Таблица 37

Результаты анализов образцов свинца

Образец	Метод	C_{208} , %	R , %	C_{207} , %	R , %	C_{206} , %	R , %
1	C_I	32,0	3,9	17,6	2,9	49,5	3,5
	C_{II}	30,8		17,1		51,3	
2	C_I	35,2	0,3	56,8	1,2	8,0	11
	C_{II}	35,3		57,5		7,2	
3	C_I	52,0	0,6	21,1	3,6	25,4	1,6
	C_{II}	51,7		21,9		25,0	
4	C_I	2,2	136	10,3	0,0	87,5	1,5
	C_{II}	0,93		10,3		88,8	

C_I — концентрация, определенная спектральным методом;

C_{II} — концентрация, определенная на масс-спектрографе;

$$R = \left| \frac{C_I - C_{II}}{C_{II}} \right|.$$

Если определение более распространенных изотопов свинца (Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208}) не вызывает особых трудностей, определение Pb^{204} , содержащегося в количестве 1,5%, а иногда значительно меньшем, требует особых приемов.

На регистрограммах рис. 199, а видно, что интенсивность компонента Pb^{204} очень мало превышает интенсивность фона, и измерение содержания этого изотопа со сколько-нибудь высокой точностью с помощью таких регистрограмм невозможно. Для решения этой задачи нужно существенно повысить контрастность установки. Это было достигнуто применением эталона в автоколлимационной схеме с двойным прохождением пучка через эталон (см. гл. II, § 17). При применении такой установки разрешение компонента Pb^{204} достаточно для точных измерений (рис. 199, б). В табл. 38 приведено сопоставление масс-спектрометрического и спектрального определений содержания Pb^{204} в различных образцах свинца. Как видно из таблицы, расхождение результатов, полученных обоими методами, не превышает нескольких процентов.

Анализ урана. Естественный уран содержит три изотопа: U^{234} , U^{235} и U^{238} . Содержание U^{234} очень мало ($6 \cdot 10^{-3} \%$), и его определение обычно не имеет практического значения. Наиболее важный с промышленной точки зрения изотоп U^{235} содержится в количестве 0,72%, а для разных

Таблица 38

Результаты анализа образцов свинца на содержание изотопа Pb^{204} (обозначения те же, что в табл. 37)

C ₂₀₄ , %		R, %	C ₂₀₄ , %		R, %
C _I	C _{II}		C _I	C _{II}	
1,37	1,38	0,7	0,65	0,60	8
1,20	1,18	1,7	0,50	0,54	8
1,00	1,04	4	0,30	0,29	3
0,80	0,83	4			

ядерных устройств применяются образцы урана, в различной степени обогащенные этим изотопом, вплоть до чистого U^{235} . Большое изотопическое смещение на некоторых линиях урана (до 0,14 Å) было открыто в 1947 г. и сразу привлекло к себе внимание спектроскопистов, положив начало большому числу работ по спектральному определению изотопного состава этого элемента. Использовались различные источники света, в том числе и обычная дуга постоянного тока. Однако предпочтение в конце концов было отдано полуму катоду, как наиболее удачно сочетающему стабильность свечения, узкий контур линии и достаточную яркость спектра. Регистрация спектра осуществлялась разными методами, но в последних работах в основном применяется фотоэлектрический.

Спектр урана содержит настолько большое число линий, что применение спектральных приборов с высоким разрешением необходимо как для разрешения изотопической структуры (рис. 184), так и для выделения аналитических линий. Для этой цели применялись вогнутые решетки

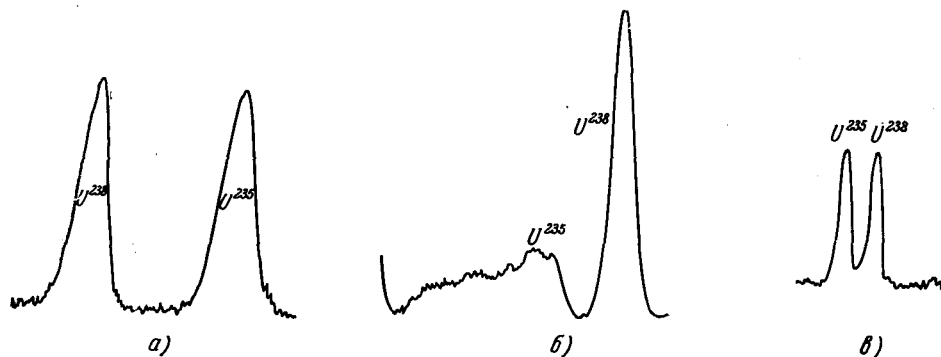


Рис. 200. Регистрации линий $U \lambda = 4516 \text{ \AA}$ (а), $\lambda = 4090 \text{ \AA}$ (б) и $\lambda = 4244 \text{ \AA}$ (в).

с радиусом до 9 м, спектрографы с эшелеттами и дифракционные монохроматоры в сочетании с интерферометром Фабри — Перо. При выборе аналитических линий следует учитывать, что спин ядра U^{235} равен 5/2 и многие его линии уширены неразрешенной сверхтонкой структурой. На рис. 200 показаны регистрационные несколько аналитических линий урана.

Относительную чувствительность определения U^{235} удалось довести до 0,1% (1/7 естественного содержания), что, по-видимому, достаточно для большинства задач. Коэффициент вариации в лучших работах составляет доли процента. Применялись безэталоные методы, а также методы

Таблица 39
 Воспроизводимость определения изотопного состава урана
 при возбуждении в полом катоде

Образец А		Образец В		Естественный уран	
№ пробы	концентрация U^{235} , %	№ пробы	концентрация U^{235} , %	№ пробы	концентрация U^{235} , %
1	3,78	1	6,99	1	0,697
2	3,72	2	7,13	2	0,673
3	3,61	3	7,13	3	0,527
4	3,77	4	7,01	4	0,842
5	3,84	5	7,07	5	0,744
6	3,72	6	7,01	6	0,824
7	3,67	7	6,93	7	0,642
8	3,72	8	7,00	8	0,602
9	3,53	9	7,19		
10	3,82	10	6,91		
Кoeffициент вариации	0,088		0,087		0,091

с применением градуировочного графика. В табл. 39 приведены результаты спектрального определения изотопного состава трех образцов урана.

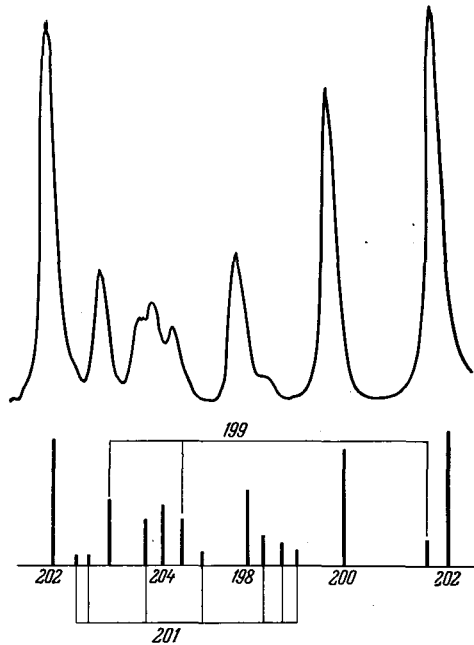


Рис. 201. Регистрограмма структуры линии Hg $\lambda = 6123 \text{ \AA}$.

Анализ ртути и других элементов (см. также § 60). Изотопный состав ртути недавно изучался с помощью интерферометра Фабри — Перо с механически перемещающимся зеркалом [12.25]. На рис. 201 показана

Таблица 40 [12.25]

Сравнение результатов спектрального
и масс-спектрометрического анализов изотопного состава
ртути

Изотоп (массовое число)	Концентрация, %		Изотоп (массовое число)	Концентрация, %	
	спек- тральный анализ	масс- спектро- метриче- ский анализ		спек- тральный анализ	масс- спектро- метриче- ский анализ
198	10,1	10,02	201	13,2	13,22
199	16,9	16,84	202	29,6	29,80
200	23,2	23,13	204	6,85	6,85

запись структуры ртутной линии $\lambda = 6123 \text{ \AA}$, которая использовалась для анализа, а в табл. 40 сопоставлены результаты измерения концентрации изотопов спектральным и масс-спектрометрическим методами.

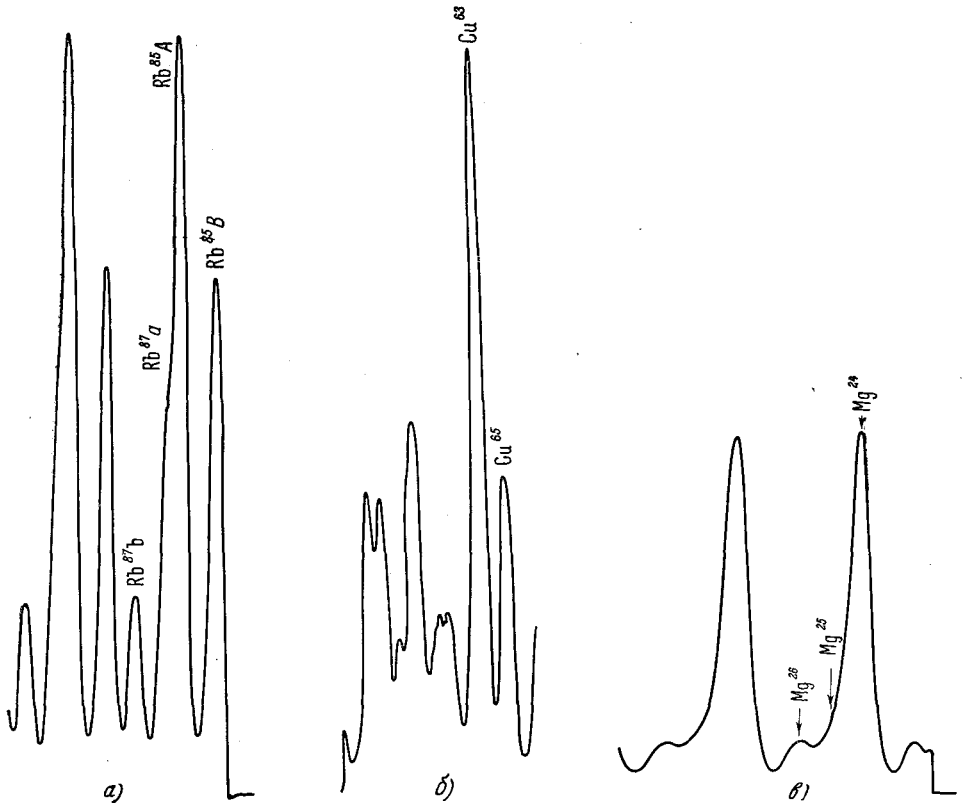


Рис. 202. Регистрограммы изотопической структуры на линиях: а) рубидия $\lambda = 4202 \text{ \AA}$, б) меди $\lambda = 5782 \text{ \AA}$, в) магния $\lambda = 8807 \text{ \AA}$.

Разумеется, атомные спектры могут быть использованы также для определения изотопного состава ряда других элементов. В качестве иллю-

страции к этому здесь приводятся записи изотопической структуры на некоторых линиях рубидия, магния и меди (рис. 202), спектральные методы изотопного анализа которых сейчас разрабатываются.

§ 57. Изотопный анализ по молекулярным спектрам

Еще в 20-х годах по молекулярным спектрам были открыты изотопы большого числа элементов и сделаны приближенные оценки их содержания без детального исследования возможных погрешностей анализа. До сих пор такие оценки обычно являются единственной возможностью определения изотопного состава космических объектов. Например, по молекулярным спектрам было обнаружено высокое содержание изотопа углерода C^{13} в ряде звезд.

В настоящее время анализ по молекулярным спектрам применяется в основном для определения изотопного состава углерода, азота, кислорода и бора. Для этих элементов были разработаны аналитические методики и более или менее тщательно определены чувствительность и точность анализа.

Выбор молекул. Для изотопного анализа обычно используются спектры молекул, состоящих либо из двух одинаковых атомов (типа α_2), например N_2 , O_2 , C_2 , либо из двух разных атомов (типа $\alpha\beta$), например BF , CO , HCl и т. п. Как уже говорилось, изотопическое смещение в молекулярных спектрах пропорционально $q - 1$, где $q = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}}$. Нетрудно показать, что величина $q - 1$ возрастает при увеличении массы атома β . Поэтому изотопические сдвиги молекулы HJ будут больше, чем у HF . Однако часто решающим является не величина сдвига, а удобство работы с тем или иным соединением, а также наличие изотопов у элемента β . Так, например, для анализа изотопного состава бора выгоднее пользоваться соединением бора с одноизотопным фтором (молекула, точнее, радикал BF), чем с хлором, наличие у которого двух изотопов приведет к появлению четырех полос молекулы BCl : $B^{10}Cl^{35}$, $B^{10}Cl^{37}$, $B^{11}Cl^{35}$, $B^{11}Cl^{37}$. Естественно, что это сильно усложняет анализ. С другой стороны, спектром молекулы BO удобно пользоваться, несмотря на то, что кислород имеет три изотопа: O^{16} , O^{17} и O^{18} . Это связано с очень малым содержанием O^{17} и O^{18} в естественном кислороде.

Если исследуемый элемент имеет всего два изотопа: α и α_i , то в разряде существуют молекулы трех типов: α_2 , α_{i_2} и $\alpha\alpha_i$. Их концентрации равны:

$$\left. \begin{aligned} C_{\alpha_2} &= kC_{\alpha}^2, \\ C_{\alpha_{i_2}} &= kC_{\alpha_i}^2, \\ C_{\alpha\alpha_i} &= 2kC_{\alpha}C_{\alpha_i}. \end{aligned} \right\} \quad (131)$$

Считая, что константы равновесия k для всех этих типов молекул одинаковы (это предположение, по-видимому, для всех изотопных молекул, кроме H_2 и D_2 , выполняется достаточно строго), можно без учета искажающих факторов для интенсивностей кантов написать:

$$I_{\alpha_2} : I_{\alpha_{i_2}} : I_{\alpha\alpha_i} = C_{\alpha}^2 : C_{\alpha_i}^2 : 2C_{\alpha}C_{\alpha_i}. \quad (132)$$

Большее число изотопов в смеси приводит к соответственно большему числу молекулярных полос. С этой точки зрения применение молекул типа $\alpha\beta$ удобнее. Однако если атомов одного изотопа, например α_i , мало ($< 10\%$), то молекулами α_{i_2} можно пренебречь, и тогда остаются в рассмотрении только молекулы $\alpha\alpha_i$ и α_2 .

При выборе молекулы для анализа следует считаться также с химическими свойствами соединения, положением полос в той или иной спектральной области, наложением на аналитические полосы линий или полос возможных загрязнений и т. п.

Возбуждение спектров. Все методы возбуждения спектров, применяемые в спектральном анализе газов, пригодны для возбуждения при анализе изотопного состава по молекулярным спектрам. Для этого чаще всего пользуются высокочастотным разрядом при пониженном давлении, хотя в некоторых работах пользуются полым катодом, пламенем и даже дугой постоянного тока. Последняя использовалась, впрочем, лишь в одном случае — для анализа изотопного состава лития по спектру молекулы LiH.

Анализ бора. Кроме описанной ранее методики анализа изотопного состава бора по атомному спектру, за последнее время были разработаны методы анализа этого элемента по спектрам радикала BF [12.34], а также молекулы BO [12.36].

В первом случае использовался спектрограф ИСП-51 ($F = 800$ мм) и фотоэлектрическим методом измерялась относительная интенсивность кантов B_4^I ($\lambda = 5457,2$ Å) и B_4^0 ($\lambda = 5450,7$ Å) в зеленой группе полос молекулы BF (рис. 203). Градуировочный график, построенный в интервале концентраций B^{10} 2—80%, не прямолинеен вследствие перекрещения полос. Воспроизводимость спектрального измерения отношения интенсивностей при естественном содержании изотопов составляет 2—3% (относительных), расхождение между результатами повторных анализов 5—7% (относительных).

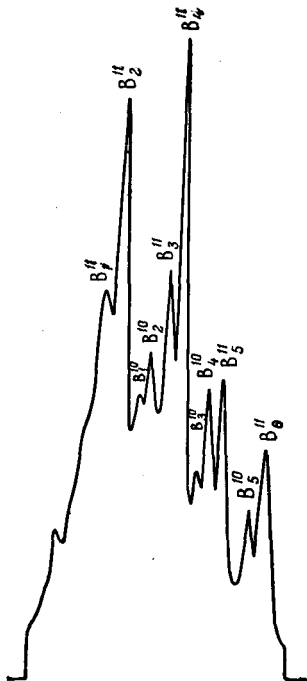


Рис. 203. Регистрограмма аналитической полосы молекулы BF при естественном содержании изотопов.

При анализе по полосам BO наиболее удобны ультрафиолетовые полосы $\lambda = 2437$ Å и $\lambda = 2265$ Å, имеющие изотопическое смещение около 15 Å. Изотопическая структура одной из этих полос видна на рис. 204. Спектр возбуждался в разрядной трубке с горячим полым катодом, заполненной гелием при давлении 6 мм рт. ст., при разрядном токе 450 ма. Для регистрации спектра применялся кварцевый спектрограф со средней дисперсией. Образец градуировочного графика дан на рис. 205. Коэффициент вариации для отношения концентраций в интервале их изменения, приведенном на графике, составляет около 5%.

Анализ азота. Азот имеет два стабильных изотопа: N^{14} и N^{15} . Их содержание в природном азоте составляет 99,62% и 0,38% соответственно. Для изотопного анализа азота может применяться ряд полос, например, полосы N_2 $\lambda = 2976,8$ Å или 3159,3 Å. Первая имеет изотопический сдвиг около 6 Å, вторая — 3,4 Å, зато вторая полоса свободна от наложений полос распространенных газов, в то время как на полосу $\lambda = 2976,8$ Å накладывается система интенсивных полос CO, часто присутствующего в разряде как загрязнение. Для анализа азота удобна установка, аналогичная той, которая применяется для изотопного анализа водорода

Таблица 41 [12.9]

Сравнение результатов спектрального и масс-спектрометрического определений изотопного состава азота

Результаты масс-спектрометрического анализа $C(N^{15})$, %	Результаты спектрального анализа		Относительное расхождение результатов спектрального и масс-спектрометрического анализов, %	Результаты масс-спектрометрического анализа $C(N^{15})$, %	Результаты спектрального анализа		Относительное расхождение результатов спектрального и масс-спектрометрического анализов, %
	$C(N^{15})$, %	коэффициент вариации, %			$C(N^{15})$, %	коэффициент вариации, %	
0,38	0,39	5	2,6	9,6	9,8	2	2,1
2,33	2,24	3	3,8	12,6	12,5	2	0,8
3,71	3,83	3	3,2	15,3	15,5	2	1,3
4,6	4,7	3	2,2				

(см. § 58). Разумеется, монохроматор и приемник излучения должны быть рассчитаны на ультрафиолетовую область спектра. Кроме зеркального монохроматора с плоской решеткой, применявшегося в лаборатории автора, можно пользоваться спектрографом КСА-1, ИСП-28 или аналогичным прибором с достаточной дисперсией. Щель выгодно брать достаточно широкую, чтобы ротационная структура вблизи канта сливалась.

Вид полосы 2978,6 Å, записанной при разных концентрациях, показан на рис. 206.

Из рисунков видно, что полосы изотопических молекул в значительной мере переложены. Это переложение, однако, нетрудно учесть, и опыт показал, что можно с успехом обходиться без эталонных образцов и построения градуировочного графика, если требования к точности результатов не превышают 2—3%. Это

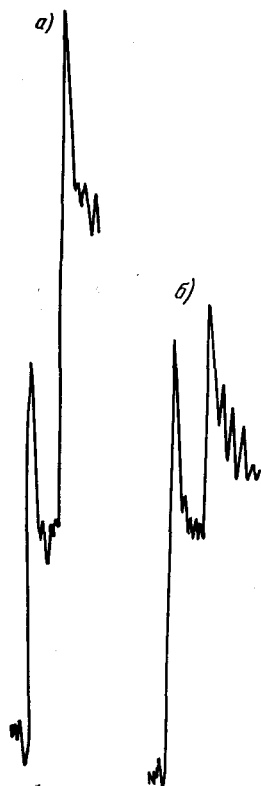


Рис. 204. Микрофотограмма изотопической структуры полосы молекулы ВО $\lambda=2265$ Å.

а) Содержание $V^{10}O$ —18,8%,
б) содержание $V^{10}O$ —52%.

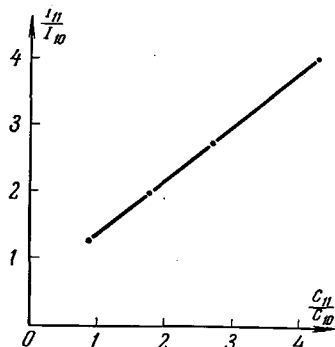


Рис. 205. Градуировочный график для изотопного анализа бора по полосе $\lambda=2265$ Å молекулы ВО.

иллюстрируется табл. 41, в которой сопоставлены данные спектрального и масс-спектрометрического анализов ряда образцов.

Поскольку «память» разрядной трубки невелика, последовательный анализ близких концентраций может производиться без использования потока газа через трубку. Однако при переходе от смесей, богатых изотопом N^{15} , к смесям с его естественным содержанием может наблюдаться искажение результатов, и анализ в потоке газа в этом случае необходим. Время тренировки трубки в потоке анализируемого газа при переходе от $C(N^{15}) = 15\%$ к $C(N^{15}) = 0,38\%$ не превышает 3—5 мин.

Анализ углерода и кислорода. Два изотопа углерода, C^{12} и C^{13} , содержатся в естественном углероде в концентрациях 98,8% и 1,18%. Для анализа изотопного состава применялись полосы молекулы C_2 , возбуждаемые в пламени ацетиленовой горелки. При возбуждении спектра безэлектродным высокочастотным разрядом значительно удобнее пользоваться полосами CO , в первую очередь потому, что добавление кислорода в разряд устраняет отложение углерода на стенках разрядной трубки, которое неизбежно происходит при разряде в большинстве углеродосодержащих газов. Такие отложения чрезвычайно затрудняют тренировку трубки.

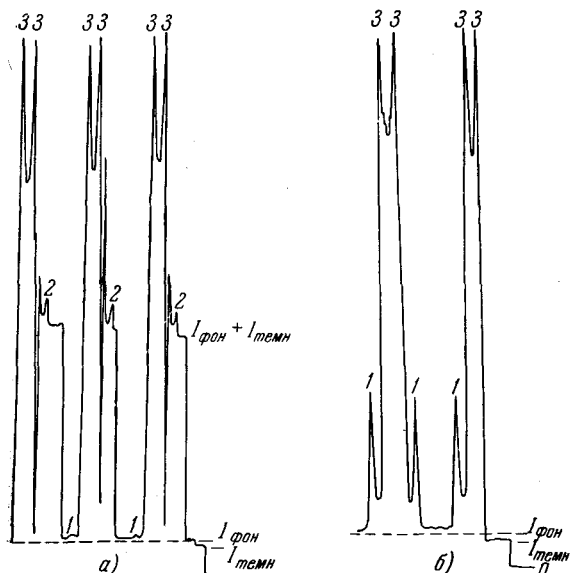


Рис. 206. Регистрограммы полосы N_2 при концентрациях N^{15} , равных 0,38% (а) и 12,6% (б). 1 — кант полосы $N^{14}N^{15}$, записанный при малом усилении, 2 — то же при большом усилении, 3 — кант полосы $N^{14}N^{14}$ при малом усилении.

Кислород добавляется к анализируемому газу примерно в стехиометрическом соотношении (смесь готовится при небольшом давлении, не более 20—30 мм рт. ст., и в небольших количествах, так как она может быть взрывоопасна). Оптимальное давление в разрядной трубке — около 2,2 мм рт. ст. Та же установка, которая применяется для изотопного анализа водорода и азота, пригодна для анализа углерода.

Аналитической полосой служила полоса CO системы Ангстрема с квантом 4123,6 Å и изотопическим смещением 8,2 Å. Образец записи изотопической структуры дан на рис. 207.

Вследствие неравномерного фона и переложения полос не удается создать безэталонный метод, как это было сделано для азота. Построенный по эталонам градуировочный график оказывается довольно сильно искривленным (рис. 208). Кроме того, на аналитическую полосу накладывается одна из полос азота, содержание которого в анализируемом газе приходится учитывать. Однако, несмотря на необходимость такого учета и неприятную для измерений форму градуировочного графика, удается проводить анализ вплоть до естественных содержаний с ошибкой, характеризующей коэффициентом вариации 2—3% при концентрации C^{13} 10—60% и 5—7% при концентрации C^{13} 1—5%.

Эта же полоса CO ($\lambda = 4123,6$ Å) может быть использована для анализа изотопного состава кислорода, имеющего три стабильных

изотопа: O^{16} , O^{17} и O^{18} . (O^{17} содержится в естественном кислороде в количестве всего лишь 0,04%, а O^{18} — в количестве 0,2%.)

Изотопическое смещение кантов полос молекул $C^{12}O^{18}$ — $C^{12}O^{16}$ примерно вдвое больше, чем для соответствующих полос молекул

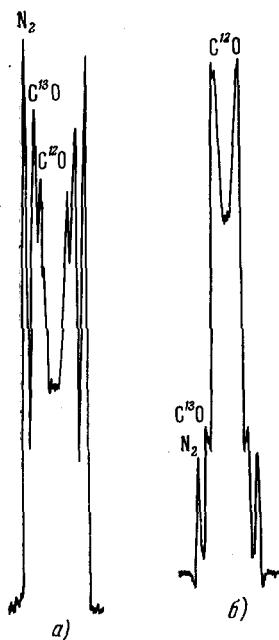


Рис. 207. Образцы записи полос CO при концентрациях C^{13} 58% (а) и 22% (б).

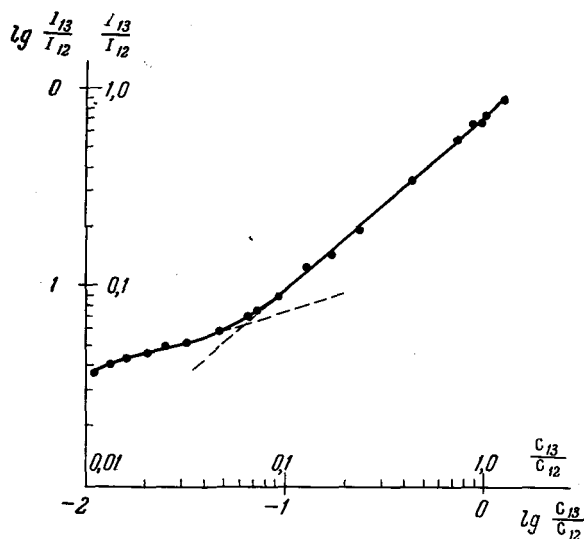


Рис. 208. Градуировочный график для анализа изотопного состава углерода.

$C^{12}O^{16}$ — $C^{13}O^{16}$, т. е. составляет более 16 Å. Это существенно облегчает проведение анализа. При учете переложений кантов полос градуировочный график получается прямолинейным и ошибка анализа в области содержания O^{18} 5—63% не превышает нескольких процентов.

ГЛАВА XII

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

§ 58. Основы метода

До недавнего времени только молекулярный анализ производился по спектрам поглощения. Применению метода поглощения для определения атомарного состава препятствовало два обстоятельства: 1) для получения столба поглощающих атомов необходимо нагреть пары пробы до таких температур, когда значительная часть молекул диссоциирована; как правило, для этого нужны температуры выше 2000° , и создание таких печей связано с существенными трудностями; 2) если, как это обычно принято, пользоваться для наблюдения поглощения источником сплошного спектра, то для выявления слабых линий поглощения требуется значительная разрешающая способность прибора — разрешаемый им интервал длин волн $\delta\lambda$ должен быть по крайней мере меньше собственной ширины наблюдаемых линий $\Delta\lambda$. Так как при температурах 2000° и низких давлениях ширина линии поглощения, определяемая эффектом Доплера, составляет для элементов среднего атомного веса $\approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$, то $\delta\lambda$ должна быть по крайней мере 10^{-2} \AA , что определяет достаточно высокие требования к практической разрешающей силе прибора. Легко понять, что применение прибора с меньшей разрешающей способностью будет сразу приводить к уменьшению чувствительности определений, так как на линию поглощения будет накладываться непоглощенный свет из соседних с линией участков спектра.

Таким образом, чувствительность определений оказывается очень сильно зависящей от разрешающей силы прибора, как только последняя делается ниже некоторого критического значения, определяемого шириной линий поглощения.

Помимо этих обстоятельств, метод поглощения на первый взгляд представляется менее чувствительным, чем метод эмиссии, потому что кажется более трудным обнаружить слабую линию поглощения, т. е. небольшое уменьшение интенсивности в определенном участке спектра, чем слабую линию эмиссии, которая должна хорошо выделяться на темном фоне. В действительности последнее соображение недостаточно убедительно, так как эмиссия всегда наблюдается на фоне излучения сплошного спектра и речь в обоих случаях идет о регистрации малой разности двух сигналов.

Однако первые два обстоятельства существенно препятствовали развитию атомно-абсорбционного анализа, пока не были найдены удобные приемы применения абсорбционной спектроскопии к задачам определения отдельных элементов. Сейчас этот метод может иногда успешно конкури-

ровать с обычными методами эмиссионного спектрального анализа и в ряде случаев обладает существенными преимуществами перед ними.

Успех метода атомной абсорбции связан с тем, что для наблюдения спектра поглощения взамен источника сплошного спектра применяют линейчатый спектр — излучение резонансных линий определяемых элементов. Эти линии, как известно, могут наблюдаться не только в испускании, но и в поглощении, причем степень ослабления излучения резонансной линии столбом поглощающих паров не зависит от разрешающей способности прибора, с помощью которого ведется наблюдение. Задача прибора в данном случае — только отделение резонансной линии от других линий спектра.

Если имеется однородный столб паров толщиной d с концентрацией поглощающих атомов N^* , длина волны резонансной линии которых λ_0 (λ_0 — длина волны в максимуме линии поглощения), и мы направим на этот столб поток Φ_0 монохроматического излучения с длиной волны λ_0 , то прошедший поток Φ будет связан с падающим соотношением

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-kNd). \quad (133)$$

Здесь k — коэффициент поглощения для центра линии (на один атом). Величина k зависит от вероятности перехода A_{ik} , но для того, чтобы выяснить количественно характер этой зависимости, нужно сделать определенные предположения о форме линии. Для аналитических задач знание этой зависимости пока малосущественно, хотя и были попытки, воспользовавшись ею, построить безэталонный метод анализа.

Уравнение (133) приводит к линейной связи между $\lg \frac{\Phi_0}{\Phi}$ и концентрацией поглощающих атомов N , которая пропорциональна интересующей нас концентрации элемента в пробе C .

Очевидно, что если воспользоваться эталонами (при точном выполнении уравнения (133) достаточно одного эталона), то можно построить градуировочный график, с помощью которого определяется концентрация. Если градуировочный график в полулогарифмическом масштабе прямолинеен и проходит через начало координат, то достаточно определить с помощью эталона величину kd , которая определяет наклон графика, и пользоваться этим значением для вычисления неизвестных концентраций.

Другим обстоятельством, обеспечившим успех атомного абсорбционного анализа, было создание удобных методов получения поглощающего слоя атомов.

Аналитическая установка. Для создания столба паров чаще всего применяются пламенные горелки такого же типа, как и для эмиссионного спектрального анализа (см. гл. I и V), отличающиеся, однако, от последних тем, что для удлинения столба паров наконечнику горелки придают обычно целевидную форму. Это дает возможность получить пламя длиной до 100 мм при ширине 10—12 мм. Иногда для увеличения поглощающей толщи применяют зеркала, с помощью которых пучок света несколько раз пропускается через пламя. Анализируемое вещество подается в виде раствора распылителем обычного типа. В пламени горелки часть молекул диссоциирует, и устанавливается некоторая равновесная концентрация атомов интересующего нас элемента. Для улучшения условий испаре-

*) Ограничимся наиболее часто встречающимся случаем, когда практически все атомы находятся на поглощающем уровне.

ния иногда применяют органические растворители или добавку органических веществ — спиртов, кетонов и др. Подавляющее большинство атомов в пламени находится в нормальном, невозбужденном состоянии. Существование некоторой доли возбужденных атомов обуславливает свечение линий исследуемого элемента в спектре пламени.

Источником света для наблюдения поглощения в пламени обычно служит трубка с полым катодом, содержащая определяемый элемент. Не представляет большого труда сделать небольшие, хорошо оттренированные отпаянные трубки с полым катодом, заполненные различными элементами. Такие трубки могут работать много часов, не изменяя спектра свечения и его яркости. Свет разрядной трубки 1 (рис. 209) пропускается через

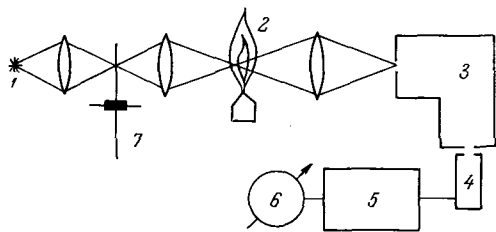


Рис. 209. Схема установки для абсорбционного анализа.

пламя горелки 2 и фокусируется на щели монохроматора 3. За выходной щелью монохроматора помещаются фотоэлемент или фотоумножитель 4 и усилитель 5, ток которого измеряется электроизмерительным прибором 6. Монохроматор выделяет из спектра резонансную линию определяемого элемента. Для проведения анализа нам нужно измерить отношение световых потоков, прошедших че-

рез пламя с введенным в него анализируемым образцом и без образца. Свечение линий исследуемого элемента в пламени горелки часто оказывается гораздо более интенсивным, чем свечение полого катода, и мешает измерениям. Для того чтобы избавиться от этой помехи, излучение полого катода модулируют. Тогда оно может быть измерено без больших помех со стороны излучения пламени. При работе в области спектра короче 2500 Å, где излучение пламени малоинтенсивно, можно не пользоваться модулированным светом.

Модуляция осуществляется, например, с помощью диска с отверстиями 7, вращающегося между полым катодом и пламенем. Можно осуществить электрическую модуляцию, например, питая полый катод переменным током или периодически следующими импульсами. Для регистрации излучения полого катода усилитель, стоящий после фотоумножителя, должен быть резонансным и иметь максимальный коэффициент усиления на той частоте, с которой модулируется излучение полого катода.

§ 59. Проведение анализов

Форма градуировочных графиков. Градуировочный график, как мы говорили, будет прямым в координатах ($\lg \frac{\Phi_0}{\Phi}$, C). Для этого излучение полого катода должно быть монохроматичным и помехи со стороны излучения горелки должны отсутствовать. Разумеется, речь идет лишь о главных факторах, которые могут нарушить прямолинейность градуировочного графика. Ряд менее существенных факторов, как, например, зависимость степени диссоциации от концентрации определяемого элемента, может также исказить форму графика.

Рассмотрим в первую очередь влияние немонахроматичности излучения. Подавляющее большинство спектральных линий обладает сверх-

тонкой или изотопической структурой, иногда той и другой вместе. В пламени горелки линии поглощения уширяются, причем в некоторых случаях это уширение сильно превышает ширину структуры спектральной линии, в других — оно одного с ней порядка. В последних случаях компоненты линии оказываются частично разрешенными. В полном катоде при малой плотности тока линии узки и их структура (если ее ширина превышает сотые доли ангстрема) обычно разрешена хотя бы частично.

Допустим для простоты, что мы имеем дело с полностью разрешенной структурой эмиссионной линии (а), отдельные компоненты которой прием монохроматичными, и частично разрешенной структурой этой же линии в поглощении (б). Схематически такая картина изображена на рис. 210. Спектральный прибор, разумеется, не разрешает структуры, и падающий на пламя поток Φ_0 может быть представлен в виде $\Phi_0 = \Phi_{01} + \Phi_{02} + \Phi_{03}$. Для величины проходящего потока Φ мы можем написать

$$\Phi = \Phi_{01} \exp(-k_1 Nd) + \Phi_{02} \exp(-k_2 Nd) + \Phi_{03} \exp(-k_3 Nd). \quad (134)$$

Очевидно, что это выражение определяет прямую в полулогарифмическом масштабе только при $k_1 = k_2 = k_3$. График будет приближаться к прямолинейному, если уширение линии поглощения будет велико по сравнению с расстоянием между крайними компонентами линии испускания ($\lambda_2 - \lambda_1$). Действительно, в этом случае различия в коэффициентах поглощения компонентов структуры невелики. Несколько отличаются от прямых реальные графики, видно из рис. 211.

Отступления регистрирующей схемы от линейности всегда могут быть сделаны достаточно малыми, чтобы график получался прямым. Помехи от излучения пламени дадут добавочные члены в уравнении (133), которое с их учетом может быть записано в виде

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-kNd) + AN + B. \quad (135)$$

Здесь второй член связан с излучением аналитической линии пламенем, которое мы примем пропорциональным концентрации излучающих атомов в пламени*). Третий член определяется излучением пламени, не зависящим от присутствия измеряемого элемента (например, полосатый или сплошной спектр).

Наличие этих излучений не только искажает форму градуировочного графика, но и снижает чувствительность и точность анализов, особенно если последние члены этого уравнения сравнимы с первым или значительно больше его.

Влияние третьих компонентов. Влияние третьих компонентов состава анализируемых растворов при атомно-абсорбционном методе достаточно

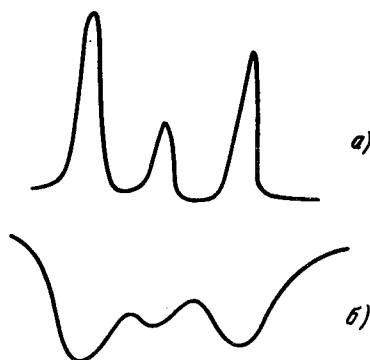


Рис. 210. Полностью разрешенная эмиссионная линия (а) и частично разрешенная эта же линия в поглощении (б).

) Концентрация излучающих атомов N^ , в соответствии с (4), пропорциональна концентрации поглощающих атомов N .

велико, хотя может быть и несколько меньше, чем в обычных методах эмиссионного анализа.

Механизм влияния состава раствора на результаты анализа, по-видимому, сводится в основном к тому, что введение тех или иных компонентов

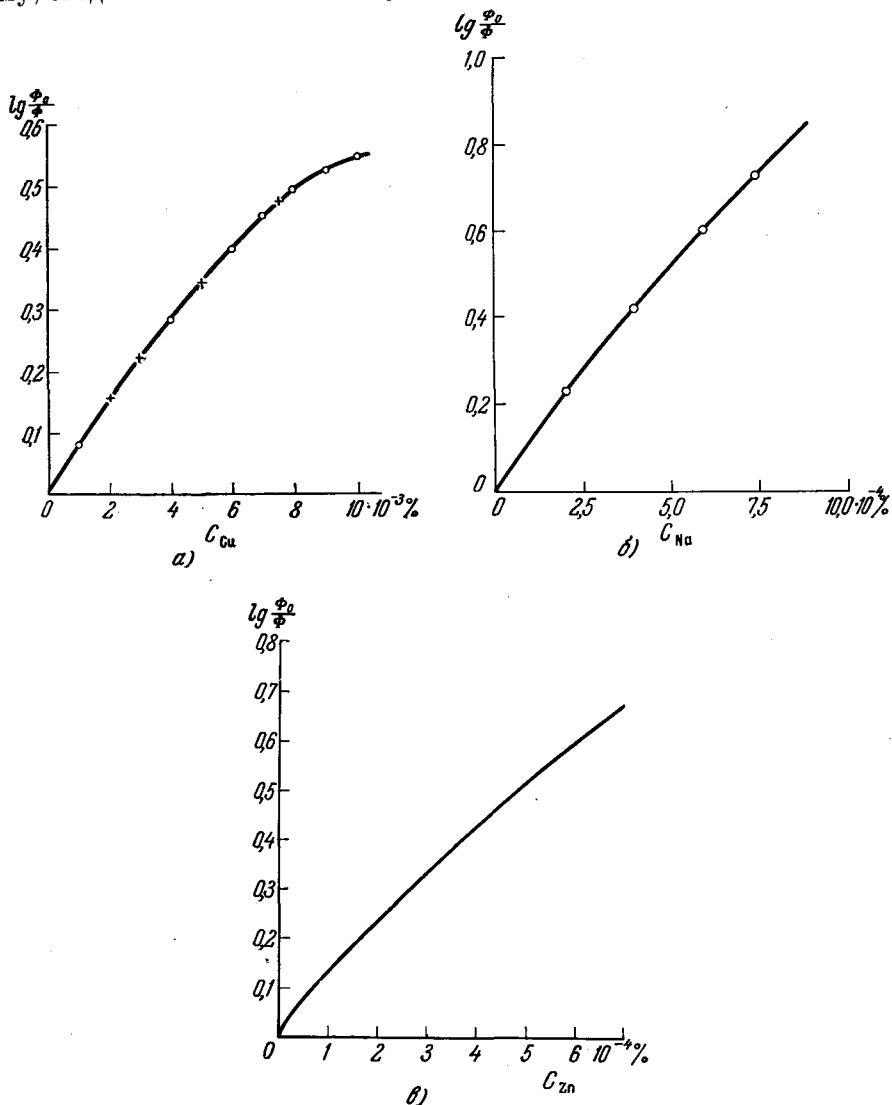


Рис. 211. Градуировочные графики для абсорбционного анализа: а) меди, б) натрия, в) цинка.

в пламя влияет на степень диссоциации, приводит к образованию новых соединений и изменяет тем самым число поглощающих атомов. В качестве примера укажем на заметное усиление поглощения линии молибдена при избытке ацетилена в пламени.

Известно также, что поглощение кальция и магния уменьшается в присутствии фосфатов, силикатов, сульфатов, а также алюминия. Можно привести и другие примеры такого рода. Помимо влияния на условия равновесия в пламени, состав раствора может отражаться, как

мы уже говорили (см. гл. V), на условиях испарения и поступления образца в пламя.

Таким образом, проблема эталонирования и соответствия состава проб и эталонов имеет для атомно-абсорбционного метода почти столь же существенное значение, как и для других методов спектрального анализа. Однако повышение температуры столба паров может существенно улучшить положение, в особенности если добиться практически полной диссоциации всех молекул. Предложенный для этого метод будет рассмотрен ниже.

Выбор параметров установки. Мы говорили, что для исключения влияния собственного излучения горелки применяется модуляция просвечивающего излучения. Однако излучение горелки не строго стационарно. Оно также модулировано шумами, имеющими достаточно широкий спектр частот. Колебания пламени горелки связаны с колебаниями давления газа и турбуленциями в нем, неравномерностью подачи и испарения капель раствора и т. п.

Для уменьшения воздействия излучения пламени горелки на приемное устройство нужно, во-первых, по возможности уменьшить количество этого излучения, попадающего на фотоумножитель, а во-вторых, сузить полосу пропускания усилителя и выбрать частоту модуляции по возможности далекой от максимума интенсивности спектра шумов горелки.

Вопрос о выборе оптимальной частоты модуляции и полосы пропускания усилителя, насколько нам известно, пока не исследован. По-видимому, не следует работать на частоте 50 *гц* и кратной ей, так как в этом случае особенно трудно избавляться от наводок электросети. В нашей лаборатории с успехом применялась частота около 600 *гц*, однако, насколько эта величина близка к оптимальной, сказать трудно. Следует также иметь в виду, что для очень узкой полосы пропускания система будет легко расстраиваться при невозможности поддерживать с нужной точностью частоту модуляции. Это вызывает необходимость иногда специально расширять полосу пропускания усилителя. Вероятно, применение электрической модуляции и синхронного детектирования позволит полнее устранить помехи от пламени.

Излучение горелки, спектральный состав которого отличен от длины волны исследуемой линии, попадает на фотоумножитель в результате рассеяния в спектральном приборе, а также вследствие того, что спектральный интервал, пропускаемый прибором, как правило, шире, чем ширина линии, излучаемой полым катодом. Для того чтобы уменьшить спектральную полосу пропускания прибора и сохранить при этом достаточную величину светового потока, нужно пользоваться по возможности светосильным монохроматором с большой угловой дисперсией, большой площадью диспергирующего элемента и большой угловой высотой щели. Стандартный монохроматор УМ-2 с этой точки зрения мало подходит, к тому же он дает довольно много рассеянного света. Лучше в этом отношении прибор ИСП-51, который можно применять либо с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1, произведя замену усилителя постоянного тока резонансным, либо приделав к одной из камер (удобнее всего использовать камеру с фокусом 80 *см*) выходную щель. Очень подходит для абсорбционного анализа дифракционный монохроматор, например монохроматор ДМ, выпускаемый экспериментальными мастерскими НИФИ ЛГУ.

Рациональная схема установки приборов получается при использовании монохроматора с вогнутой решеткой и большой линейной дисперсией.

Тогда представляется возможным разместить на роуландовском круге ряд входных щелей, положение которых соответствует длинам волн резонансных линий определяемых элементов, и одну выходную щель, общую для всех линий. Каждая из входных щелей освещается лампой с полым катодом, содержащей соответствующий элемент. За выходной щелью располагаются модулирующий диск и поглощающее пламя. Такое устройство представляется очень удобным, так как отпадает необходимость в сменах лампы и перестройке монохроматора при переходе от одного элемента к другому. Зато нужно позаботиться о снижении помех со стороны излучения горелки. Вероятно, удобно для этого пользоваться вторым небольшим монохроматором либо фильтрами, поставленными после пламени.

Для увеличения точности измерений часто применяют двухлучевую схему, позволяющую компенсировать ошибки, обусловленные нестабильностью лампы и усилительной схемы. Предложен ряд устройств такого типа. В одном из них свет

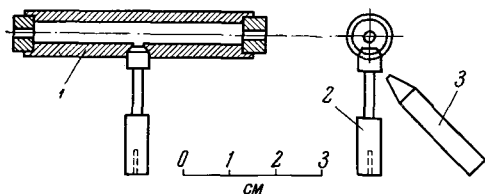


Рис. 212. Схема расположения электродов и кюветы.

от полого катода с помощью зеркал разветвляется на два пучка, один из которых модулируется с частотой ν , другой — 2ν . Первый пучок проходит через пламя, второй — мимо него, и оба попадают на один фотоумножитель. Сигналы фотоумножителя разделяются селективными усилителями и после детектирования подаются на схему, измеряющую отношение

этих сигналов. Ошибка измерений, которую при однолучевом приборе трудно получить меньше 1%, при применении двухлучевых схем может быть доведена до 0,1% (от величины непоглощенного сигнала).

Поглощающий столб в графитовой печи. Столб поглощающих паров, как мы уже говорили, обычно создается путем введения анализируемого раствора в пламя горелки. Но это, разумеется, не единственная возможность. Было предложено использовать для этого небольшую графитовую печь типа печи Кинга [12.26]. Такая печь (рис. 212) представляет собой трубку 1 диаметром ≈ 5 мм и длиной около 5 см, нагреваемую до 1500—2500° К током от понижающего трансформатора мощностью 10 ква. Проба вводится на торце графитового электрода 2 через отверстие в середине трубки.

Для ускорения процесса испарения пробы в момент соприкосновения электрода со стенками печи происходит поджиг дуги постоянного тока силой 20—40 а между этим электродом и угольным стержнем 3, расположенным под углом 45° к нему.

Для уменьшения потерь вещества в результате диффузии через стенки и отверстия трубки последняя снабжена пробками с узким каналом и ее внутренняя поверхность выстлана фольгой из тантала или молибдена. Печь находится в камере, допускающей заполнение аргоном до давления в 10 атм. Общий вид камеры с печью дан на рис. 213.

Созданный таким методом поглощающий столб нестационарен, как поглощающий столб пламени. После испарения пробы, на что требуется около 1 сек, столб паров в результате диффузии постепенно рассасывается. Длительность процесса рассасывания зависит от давления заполняющего газа, и при 9 атм спадание оптической плотности в два раза (для погло-

щения кадмия) занимает около 15 сек, в то время как при 1 атм этому соответствует время в 2,5 сек. На рис. 214 приведены образцы записей поглощения линии кадмия $\lambda = 2288 \text{ \AA}$ при этих двух давлениях.

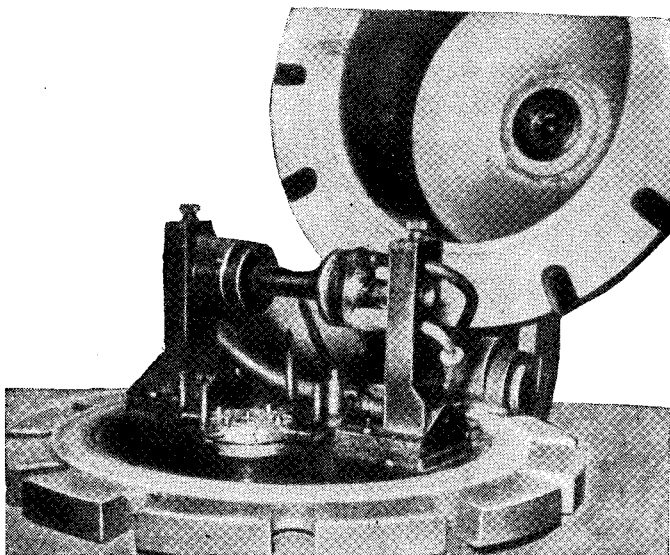


Рис. 213. Общий вид камеры с печью.

При давлении 9 атм отсчет в максимуме близок к поглощению полностью испаренной пробы.

Существенным преимуществом испарения в графитовой печи по сравнению с пламенем является высокая степень диссоциации большинства соединений и обусловленное этим уменьшение влияния третьих компонентов. Такое влияние не обнаруживалось, даже если количество мешающего элемента в 10 000 раз превосходило количество определяемого. Кроме того, при большом давлении постороннего газа наблюдается значительное уширение контура линии поглощения. При этом влияние структуры линии испускания делается пренебрежимо малым, а это, как мы уже говорили, приводит к спрямлению градуировочного графика и позволяет в некоторых случаях обходиться без эталонов.

Впрочем, значительное подавление влияния состава раствора на результаты измерений очень облегчает эталонирование.

Изменение формы градуировочного графика при повышении давления аргона наглядно иллюстрируется рис. 215. Графики, изображенные на этом рисунке, соответствуют поглощению резонансной линии кадмия при давлении аргона в камере 1 и 9 атм.

Характеристики метода абсорбционного анализа с применением графитовой кюветы еще недостаточно изучены. По-видимому, этот метод

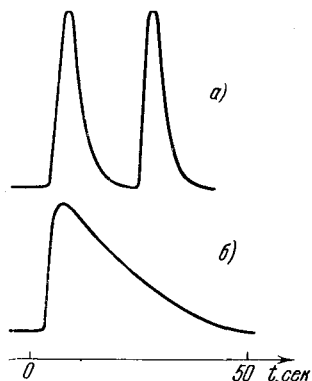


Рис. 214. Образцы записи поглощения резонансной линии кадмия при давлениях: а) 1 атм, б) 9 атм.

дает большую абсолютную чувствительность, чем метод поглощения в пламенах, хотя в техническом отношении он более громоздок. Впрочем, тщательно продуманная автором метода аппаратура позволяет, по-видимому, выполнять анализы без особых трудностей.

Другие методы получения поглощающего столба. В ряде случаев поглощающий столб паров может быть получен и другими методами. Хорошо известны старые опыты Вуда, наблюдавшего в воздухе, содержащем пары ртути, поглощение резонансной линии $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, испускаемой охлаждаемой ртутной лампой. В настоящее время это поглощение

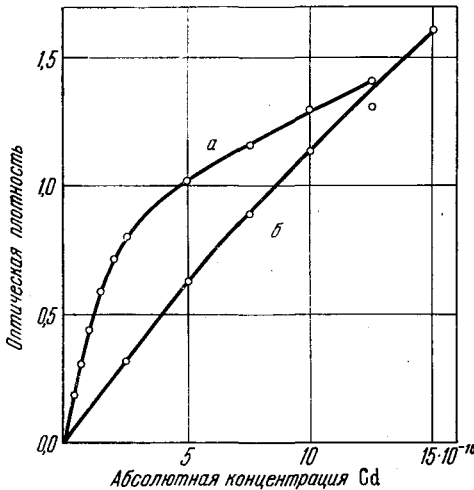


Рис. 215. Градуировочные графики для анализа кадмия при давлениях: а — 1 атм, б — 9 атм.

используется для определения концентрации вредных паров ртути в промышленных помещениях. Для этой цели существуют даже автоматические приборы [12.41]. В некоторых работах исследовалось поглощение в разряде. В качестве поглощающей разрядной трубки применялся полый катод со сквозным отверстием, просвечиваемый также полым катодом, питающимся переменным током. Метод этот сколько-нибудь широкого распространения не получил. Использовалось также поглощение в разрядных трубках с инертным газом [9.1]. Поглощение линий, нижний уровень которых метастабилен, уменьшается в результате добавления примесей. Это уменьшение происходит в результате соударений метастабильных атомов с молекулами примесей и может служить мерой концентрации последних. Метод этот

применялся для определения содержания азота в инертных газах. Наконец, стоит отметить любопытный проект анализа лунного вещества методом атомной абсорбции. В этом проекте предусматривается помещение на поверхности Луны солнечной печи, в фокусе зеркала которой будет испаряться лунное вещество, подаваемое в токе инертного газа. Солнечный спектр служит для наблюдения на его фоне линий поглощения, которые регистрируются двухлучевым спектрометром достаточной разрешающей способности. Результаты измерений передаются по телеметрическому каналу [12.27].

Вероятно, такой метод проще и требует меньших энергетических затрат и более легкой аппаратуры, чем какая-либо другая автоматическая аналитическая лаборатория, которая может быть использована для той же цели.

Характеристики абсорбционного метода. Отличительным достоинством метода абсорбции по сравнению с методами атомного эмиссионного спектрального анализа является то, что в методе абсорбции практически отсутствуют помехи, связанные с наложением линий. Количество линий поглощения, исходящих с нижнего уровня (а только такие практически наблюдаются в пламени), так мало по сравнению с количеством линий испускания, что опасаться помех почти не приходится. Это позволяет применять для абсорбционного анализа приборы с гораздо более скромной

дисперсией и разрешающей способностью, чем для эмиссионного. Это обстоятельство особенно выгодно для таких целей, как анализ изотопного состава. Чувствительность абсорбционного метода также часто оказывается выше, чем чувствительность эмиссионного анализа.

Ниже приводится таблица, иллюстрирующая чувствительность абсорбционного метода при поглощении в пламени и в графитовой кювете. Эта чувствительность сравнивается с чувствительностью, достигаемой при эмиссионном определении в пламени (табл. 42). За меру чувствительности принята такая концентрация вещества, которая вызывает поглощение 1% падающего потока. В благоприятных условиях могут быть обнаружены концентрации, соответствующие меньшему поглощению.

Таблица 42

Чувствительность обнаружения элементов из растворов атомно-абсорбционным и пламенно-фотометрическим методами

Элемент	Относительная чувствительность, %		Абсолютная чувствительность, г	Элемент	Относительная чувствительность, %		Абсолютная чувствительность, г
	абсорбционный метод (пламя)	эмиссионный метод (пламя)			абсорбционный метод (графитовая печь)	абсорбционный метод (пламя)	
Ag	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—	Mg	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Al	$8 \cdot 10^{-5}$	—	$1 \cdot 10^{-10}$	Mn	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$
Au	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—	Mo	$5 \cdot 10^{-5}$	—	—
Ba	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-10}$	Na	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—
Bi	$2 \cdot 10^{-4}$	—	—	Ni	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—
Ca	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	—	Pb	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Cd	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	—	Pd	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—
Co	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	Pt	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—
Cr	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-10}$	Rb	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-3}$	—
Cs*	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-9}$	Rh	$3 \cdot 10^{-5}$	—	—
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—	Sb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	—
Fe	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	Sn	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—
Ga	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	Sr	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Hg	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	—	Tl	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-10}$
In	$2 \cdot 10^{-5}$	—	$4 \cdot 10^{-10}$	Ti	10^{-3}	—	$5 \cdot 10^{-9}$
K	$3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-9}$	Zn	$3 \cdot 10^{-6}$	3	—
Li	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-11}$				

Относительные чувствительности при применении графитовой кюветы определяются величиной испаряемой навески, которая обычно составляет 10^{-4} — 10^{-5} г. Это соответствует относительной чувствительности 10^{-3} — $10^{-5}\%$ для разных элементов. Она близка к достигнутой в пламенах. Однако следует еще раз подчеркнуть, что эти результаты получены при первоначальной разработке метода графитовой кюветы и нуждаются в дальнейшем уточнении.

В заключение следует отметить, что метод атомной абсорбции при хорошей технической обработке может обладать не меньшей производительностью, чем эмиссионный анализ. За последние годы он все шире входит в практику разнообразных лабораторий и предприятий.

Некоторым препятствием к его развитию является отсутствие у нас промышленного производства трубок с полым катодом. Между тем изготовление их в лаборатории, владеющей элементарной техникой получения высокого вакуума, не представляет особого труда.

§ 60. Абсорбционный метод анализа изотопного состава

Метод атомной абсорбции оказалось удобным применить и для решения некоторых задач анализа изотопного состава, в частности для анализа изотопного состава ртути и лития. Хотя в этих случаях пока достигнута меньшая точность, чем при применении эмиссионного спектрального анализа, зато абсорбционный метод позволяет освободиться от прибора высокой разрешающей способности, дорогого и сложного в эксплуатации.

Если свет от источника, содержащего элемент одного изотопного состава, пропустить через столб паров того же элемента, но с другим изотопным составом, то коэффициент поглощения резонансной линии будет определяться изотопным составом как излучающих, так и поглощающих паров *).

Если один из изотопных составов (источника света или поглощающих паров) известен, то по измеренному коэффициенту поглощения можно определить неизвестный изотопный состав.

Уравнение градуировочного графика можно вывести, если сделать определенные предположения о форме контура линий испускания и поглощения.

Изотопный анализ ртути. Метод поглощения был впервые применен для изотопного анализа ртути, точнее, для определения концентрации изотопа Hg^{202} в анализируемых образцах. Столб паров ртути создавался в кварцевой кювете длиной 1—5 см, термостатированной с точностью до $0,1^\circ C$. В кювету помещалась капля исследуемой ртути, и через окна пропускался свет от разрядной трубки, содержащей достаточно чистый изотоп Hg^{202} . Температура кюветы поддерживалась вблизи комнатной, что обеспечивает упругость пара 10^{-3} мм рт. ст., достаточную для поглощения резонансной линии 2537 \AA . Поглощение регистрировалось фотумножителем с красной границей чувствительности у 3000 \AA . Это позволило не применять спектрального прибора для выделения аналитической линии (другие линии ртути в области $2000\text{—}3000 \text{ \AA}$ очень слабы) и работать, не защищая прибор от рассеянного света. Установка калибровалась по эталонам, проанализированным на масс-спектрометре. Расхождение с масс-спектрометрическими определениями составляло лишь несколько процентов. Метод, разумеется, может быть использован и для определения других изотопов ртути.

Анализ изотопного состава лития. При определении изотопного состава лития определяемый образец вводился в виде раствора в пламя горелки, которое просвечивалось излучением полого катода. В этих условиях можно считать, что ширина контура в источнике очень мала по сравнению с шириной его в пламени и контуры линий обоих изотопов в пламени одинаковы.

Блок-схема установки представлена на рис. 216. Разрядная трубка с полым катодом охлаждалась проточной водой. Питание трубки осуществлялось от высоковольтного стабилизированного выпрямителя. Ток разряда имел величину около 100 ма . В работе использовался литий, обогащенный изотопом Li^7 ($C_6 = 0,009$), который наносился на катод электролизом, а также естественный металлический литий, небольшой кусочек которого помещался в катод.

*) Для этого необходимо, чтобы компоненты изотопической структуры были хотя бы частично разрешены, т. е. собственная ширина изотопических компонентов не должна превышать расстояния между ними.

Разряд происходил в токе гелия при давлении 1 мм рт. ст.

Пучок света от разрядной трубки модулировался перфорированным диском 4 с частотой 300 гц и пропускался через пламя воздушно-ацетиленовой горелки, в которую вводились анализируемые образцы и стандартные растворы в виде водного раствора LiCl. Расход раствора 3—5 см³/мин. Горелка на выходе имела латунный наконечник, выходное отверстие которого выполнено в виде щели размером 18 × 1 мм. Пламя в поперечном сечении имело длину около 20 и ширину около 10 мм. Такая форма пламени была выбрана для того, чтобы увеличить длину пути луча в поглощающей среде. Для выделения аналитической линии применялся монохроматор, обладающий линейной дисперсией около 30 Å/мм. Световой сигнал регистрировался фотоумножителем 7 (ФЭУ-22). Постоянная составляющая сигнала, даваемая пламенем, отсекалась избирательным усилителем 15, настроенным на частоту модуляции светового пучка.

Усиленный сигнал регистрировался вольтметром 14 (МВЛ-1).

Анализируемые образцы и стандартные растворы должны иметь одинаковую атомную концентрацию лития, поскольку поглощение в пламени зависит не только от изотопного состава лития, но и от общей концентрации атомов лития в пламени. Поэтому в установке было предусмотрено дополнительное устройство для эмиссионного определения концентрации лития в растворе. Диск модулятора 4 имел зеркальное покрытие. Свет от горелки отражался диском, модулировался и падал на входную щель монохроматора 8 (МС-111). Аналитическая линия лития $\lambda = 6708 \text{ \AA}$ регистрировалась фотоумножителем 9 (ФЭУ-22). Сигнал усиливался с помощью одноставового избирательного усилителя 10 и регистрировался вольтметром 11 (МВЛ-1).

Стандартные растворы имели суммарную концентрацию лития 50, 75, 85, 100, 110, 125 мг/л (значения суммарной концентрации даны для смеси изотопов с относительной концентрацией $C_6 = 0,009$).

Общая концентрация лития после определения ее в анализируемом образце доводилась путем разбавления до значения, соответствующего общей концентрации лития в стандартных растворах.

Определение изотопической концентрации в смеси изотопов лития осуществлялось по градуировочному графику в координатах $(\lg \frac{I}{I_{07}}, C_6)$.

Анализ образцов с общей концентрацией лития менее 50 мг/л оказался невозможным, так как градуировочный график при этом имел слишком малый наклон. Градуировочные графики при $C_6 > 0,6$ хорошо представляются прямой линией. Результаты определения изотопической концентрации C_6 приведены в табл. 43.

Время, затрачиваемое на проведение одного анализа, составляет 2—3 мин.

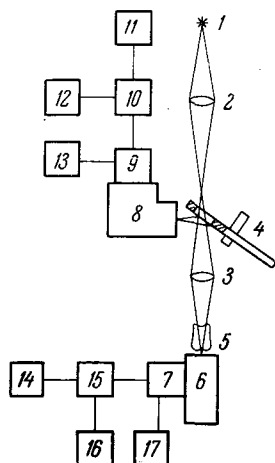


Рис. 216. Блок-схема установки для изотопного анализа лития.

1 — источник излучения (разрядная трубка с полым катодом), 2, 3 — линзы конденсора, 4 — диск модулятора, 5 — пламя горелки, 6, 8 — монохроматоры, 7, 9 — ФЭУ, 10, 15 — избирательные усилители, 11, 14 — регистрирующие приборы, 12, 16 — источники питания ФЭУ, 13, 17 — источники питания ФЭУ.

Было также исследовано влияние различных примесей на результаты изотопного анализа абсорбционным методом. Оказалось, что обычные

Таблица 43

Результаты изотопного анализа лития

Концентрация Li^6 в приготовлен- ных образцах (в отн. ед.)	0,830	0,835	0,844	0,850	0,876	0,895
Среднее значение для 20 измере- ний (в отн. ед.)	0,827	0,841	0,844	0,858	0,874	0,896

примеси, даже в относительно больших концентрациях, не вносят заметной погрешности в определение. Ошибка анализа характеризуется коэффициентом вариации 0,6%. Разумеется, эта величина может меняться при переходе к другим концентрациям (в частности, к малым содержаниям Li^6 или Li^7) и условиям анализа.

Описанный метод обладает высокой производительностью и легко может быть доведен до непрерывной записи изотопного состава лития на выходном приборе.

Приложение I

ВЫДЕРЖКИ ИЗ «ПРАВИЛ ПО УСТРОЙСТВУ И СОДЕРЖАНИЮ ЛАБОРАТОРИЙ И ПУНКТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА»

I. Общая часть

2. Устройство и содержание лабораторий и пунктов спектрального анализа должны обеспечить рациональную организацию технологического процесса выполнения анализов и широкое применение передовых методов анализа с целью повышения производительности труда, ускорения анализов и повышения их точности.

3. Мероприятия по технике безопасности и производственной санитарии должны обеспечить:

а) Устранение из воздушной среды озона, окислов азота, окислов металлов и окиси углерода, выделяющихся в источниках возбуждения спектра и вредно действующих на организм спектроскописта.

б) Защиту работающих от шума источников возбуждения спектра и от ультрафиолетовой радиации.

в) Уменьшение напряжения зрения при фотометрировании спектров.

г) Безопасную работу с электрическими генераторами источников возбуждения спектра.

II. Требования к устройству и содержанию помещений, лабораторий и пунктов спектрального анализа

9. Лаборатории и пункты спектрального анализа должны размещаться, как правило, в первых двух-трех этажах лабораторных и производственных зданий, вдали от механизмов, вызывающих вибрацию здания.

10. Все лаборатории и пункты должны размещаться в сухих и отапливаемых помещениях, снабженных естественным (за исключением фотолабораторий) и искусственным освещением, водопроводом, канализацией и приточно-вытяжной вентиляцией. Температура воздуха в помещениях должна поддерживаться в пределах $18-25^{\circ}\text{C}$.

В помещениях должны быть соответствующие электрические выводы и вводы заземления.

12. Планировка помещений лабораторий и пунктов спектрального анализа должна обеспечивать отдельные помещения для спектрографов, стилосметров, фотометрических работ, фотографических работ и работ по подготовке проб.

Стилоскопы могут устанавливаться в одном помещении со спектрографами. В одном помещении не должно находиться соответственно: а) более двух действующих спектрографов и одного стилоскопа; б) более двух действующих стилосметров; в) более трех действующих стилоскопов.

Площадь помещений должна быть из расчета на одну действующую установку не менее: а) для спектрографов — 15 кв. м; б) для стилосметров — 10 кв. м; в) для стилоскопов — 8 кв. м; г) помещение для фотометрических работ должно быть не менее 16 кв. м; д) для фоторабот — не менее 8 кв. м; е) для подготовки проб — не менее 20 кв. м.

16. Приточно-вытяжная вентиляция должна обеспечивать поддержание чистоты воздушной среды; допустимое содержание в рабочих помещениях озона не более $0,0001 \text{ мг/л}$, окиси углерода не более $0,03 \text{ мг/л}$ и окислов азота не более $0,005 \text{ мг/л}$. Приточная вентиляция должна быть снабжена фильтром тонкой очистки, препятствующим попаданию пыли в лабораторные помещения, и приспособлением для подогрева воздуха зимой.

Проверка чистоты воздушной среды должна производиться не реже двух раз в год.

17. Все установки должны быть размещены на расстоянии не менее чем 1,5 м одна от другой.

18. Полы во всех помещениях должны быть деревянными и, как правило, покрыты линолеумом. Участки пола на рабочих местах у источников возбуждения спектра должны быть покрыты резиновыми ковриками 90 × 200 см.

III. Требования к устройству и эксплуатации установок спектрального анализа

21. В лабораторных стационарных спектрографах, стилометрах и стилоскопах допускается использование в качестве источников возбуждения спектра конденсированной искры при напряжении не выше 15 000 в; дуги переменного тока в дуговом и искровом режимах при напряжении не выше 220 в; дуги постоянного тока при напряжении не выше 220 в; газоразрядных трубок, питаемых постоянным и переменным током при напряжении не выше 1500 в, и воздушно-ацетиленового пламени.

В цеховых стилоскопических пунктах допускается использование в качестве источника возбуждения спектра только дуги переменного тока в дуговом и искровом режимах при напряжении не выше 220 в и дуги постоянного тока при напряжении не выше 220 в. Работа в цеховых стилоскопических пунктах должна производиться в диэлектрических галошах.

Для питания электрических источников возбуждения спектра допускаются только серийные генераторы дуги и искры, утвержденные к выпуску установленным порядком.

22. В отдельных случаях при осуществлении научно-исследовательских работ, а также при невозможности выполнения необходимых анализов с применением источников возбуждения спектра или генераторов, указанных в п. 21, допускается применение других источников возбуждения спектра или других генераторов только при соблюдении всех требований настоящих «Правил» и с разрешения главного инженера предприятия.

23. Генераторы, служащие для питания электрических источников возбуждения спектра, должны отвечать следующим основным требованиям:

а) Генераторы должны быть заключены в сплошные металлические корпуса, снабженные специальной клеммой для их заземления (зануления).

б) В случае необходимости охлаждения отдельных узлов схем генераторов в соответствующих местах их корпусов допускается замена сплошных металлических листов металлической сеткой.

Допускаются также сверления в этих местах необходимого количества отверстий или установка жалюзи.

Величина отверстий, щелей жалюзи и ячеек сеток должна исключать возможность прикосновения к токонесущим элементам схем, заключенных внутри корпусов генераторов.

в) Между клеммой заземления (зануления) и отдельными деталями конструкции корпуса и внутреннего каркаса, на котором осуществляется монтаж схемы генератора, должен быть обеспечен надежный электрический контакт.

г) Все органы переключений и регулировок, осуществляемых в процессе анализа, должны быть выведены наружу и должны иметь рукоятки из изоляционного материала, а оси рукояток должны иметь надежный электрический контакт с заземляемым (зануляемым) корпусом генератора.

д) Раскрывающиеся или съемные дверки корпуса генератора, допускающие переключения схем и регулировки не в процессе анализа, должны быть снабжены блокировкой, полностью отключающей генератор от питающей сети при открывании или снятии дверок.

е) Весь монтаж внутри генератора должен обеспечить невозможность соприкосновения незащищенных токонесущих проводов и деталей с корпусом генератора или выходящими наружу деталями.

Детали, находящиеся под высоким напряжением, должны быть удалены от корпуса и от других деталей на расстояние, соответствующее нормам на данное напряжение. Соединения высоковольтных цепей (выше 1000 в) генераторов, а также соединения генераторов с электрододержателями должны выполняться авиационным проводом для зажигания, например, типа ПВЛ.

В случае порчи эти соединительные провода могут заменяться только проводом ПВЛ, причем каждый из этих проводов должен выполняться из целого, неповрежденного куска.

Никакие скрутки или спайки по пути проводки к электрододержателям не допускаются.

ж) На генераторах для присоединения их к сети, к внешним электроизмерительным приборам, к внешним реостатам и к электрододержателям не допускается применение открытых, незащищенных клемм.

з) Реостаты, вынесенные из корпуса генераторов (внешние реостаты), должны быть заключены в металлические кожухи и установлены на огнестойком материале.

и) Генераторы должны быть снабжены сигнальной лампочкой, показывающей наличие или отсутствие напряжения. Работа с генератором без сигнальной лампочки воспрещается.

24. Для стационарных спектральных установок присоединение электрододержателей к генераторам должно выполняться исключительно на изоляторах или специально изготовленных скобах таким образом, чтобы была исключена возможность непосредственного соприкосновения работника с соединительными проводами и возможность их механического повреждения (например, расположение проводов под крышкой стола, на котором установлен спектрограф). В местах, где возможно перетиранье изоляции проводов, надеваются трубки из эбонита, резины, фарфора и т. п.

Временные присоединения генераторов к сети и электрододержателей к генераторам не допускаются.

26. Все переключения внутри генераторов, а также ремонт генераторов могут выполняться только при полностью отключенной питающей сети. Использование для этой цели системы блокировки дверок генератора воспрещается.

31. Корпусы генераторов, а также кожухи, ограждающие электрододержатели, должны быть заземлены (занулены) в соответствии с правилами устройства заземления (зануления) в установках напряжением до 1000 в или должны быть заземлены в соответствии с правилами устройства заземления в установках напряжением свыше 1000 в. Оба провода линии питания генераторов заземляются через конденсаторы емкостью 0,1 — 0,5 мкф.

33. Вся электропроводка и электрооборудование, предусмотренные в лабораториях и пунктах спектрального анализа для целей освещения, электропривода и питания специальных установок, должны соответствовать действующим правилам устройства электротехнических установок.

34. Смена электродов в электрододержателях может производиться только при отключении генератора соответствующим выключательным устройством (рубильником, пусковой кнопкой и т. п.). Пользоваться для этой цели блокировочным приспособлением воспрещается.

36. При анализе ядовитых веществ (ртутных, мышьяковистых, теллуристых и других соединений) источник возбуждения спектра должен помещаться в вытяжном шкафу. Хранение и обращение с этими веществами должно осуществляться согласно правилам, установленным для обращения с ядовитыми веществами.

37. При работе на генераторах конденсированной искры в помещении должно одновременно находиться не менее двух человек, включая непосредственного работника на спектральной установке.

38. Устройство абразивных станков для подготовки проб и работа на них должны отвечать требованиям ГОСТа «Абразивный инструмент. Правила и нормы безопасной работы с ним».

39. При использовании сжатых газов для питания пламени, применяемого в качестве источника возбуждения спектра, а также в других случаях, когда используются сжатые газы, баллоны с газом и их эксплуатация должны отвечать «Правилам устройства, содержания и освидетельствования баллонов для сжатых, сжиженных и растворенных газов».

40. Все операции по выполнению анализов должны проводиться в строгом соответствии с инструкциями по проведению данного типа анализов, утвержденными главным инженером предприятия.

41. Все работы, связанные с фотометрированием спектров визуальным (на стилоскопах и стилометрах) и фотографическим способами, должны чередоваться с выполнением других работ (установка проб, съемка спектров, вычисления и т. д.) с тем, чтобы общее время, затрачиваемое работником на фотометрирование спектров, не превышало 4 часов в одну смену.

Продолжение

Элемент	Линии		Молекулярные полосы		Элемент	Линии		Молекулярные полосы	
	λ , м μ	D , γ , м μ	λ , м μ	D , γ , м μ		λ , м μ	D , γ , м μ	λ , м μ	D , γ , м μ
Ni	342	1			Sn	303	1	326	—
	352	2				318	1	333	—
	353	1						349	1
Pb	283	—			Sr			606	—
	364	3				408	0,5	681	0,01
	368	2			Sr	421,6	—		
	406	2				461	0,02	606	
Pd	341	0,1			Te			364	10
	361	0,2				372		40	10
	363	0,1			Ti			497	0,3
Pr			562	10				518	0,2
			571	10				715	1
Pt	266	—			Tl	352	2		
Rb	420	5				378	0,1		
	780	0,01				535	5		
	795	0,03			Tu			485	—
Rh								557	—
	332	—			U			550	1
	340	—							
	343	0,1			V			523	—
	350	0,1						528	0,3
	357	—						550	0,3
366	—						576	0,2	
Ru	369	0,1			Y			444	5
								483	5
	350	10						613	
Sc	373	1			Yb	399	—		
	380	2				556	—		
	Sm			604	—	Zn	214	500	500
			623	—					
			651	10					

Приложение III

ТАБЛИЦА ПОСЛЕДНИХ ЛИНИЙ

В таблице приведены наиболее чувствительные линии элементов, расположенных в алфавитном порядке их химических символов. Включена вся используемая сейчас при анализе область спектра, в которую входит и вакуумный ультрафиолет.

В первой колонке даны длины волн с точностью до 0,01 Å. Во второй колонке дана кратность иона, которому принадлежит данная линия (I — атом, соответствующие линии обычно обозначаются U; II — однократно ионизованный атом; III — дважды ионизованный атом; все последние линии ионов любой кратности обычно обозначаются V). В третьей колонке приведены данные о порядке исчезновения: 1 — последняя линия, 2 — предпоследняя и т. д. Порядок исчезновения атомных (дуговых) линий, как правило, относится к возбуждению дугой, а ионных (искровых) линий — искрой.

В тех случаях, когда порядок исчезновения не установлен, эти данные отсутствуют. В четвертой колонке даны энергии возбуждения линий, выраженные в электронвольтах (до 0,1 эв) и отсчитанные от основного уровня соответствующего иона. Рядом с названием элемента приведен его атомный номер.

1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
89 Ac (актиний)				2370,77	I	—	7,6	2989,03	I	—	5,6
				2369,67	I	—	7,6	2938,30	I	—	6,1
				2349,84	I	—	6,6	2897,98	I	2	5,7
4183,12	I	—	3,0	2288,12	I	—	6,8	2809,63	I	—	6,3
4179,98	I	—	3,0	2003,34	I	—	7,6	2780,52	I	—	5,9
4088,44	II	—	4,0	1972,62	I	—	6,3	2276,58	I	—	5,4
2626,44	III	—	4,7	1937,59	I	—	6,4	2061,70	I	—	6,0
				1890,42	I	—	6,6				
				987,5	V	—	6,6	35 Br (бром)			
47 Ag (серебро)				79 Au (золото)							
								4816,71	II	—	14,2
5465,49	I	4	6,0	2802,06	II	1	13,4	4785,50	II	—	14,2
5209,07	I	3	6,0	2675,95	I	2	4,6	4704,86	II	—	14,3
3382,89	I	2	3,7	2427,95	I	1	5,1				
3280,68	I	1	3,8	5 В (бор)				6 С (углерод)			
2437,79	II	1	9,9								
2246,41	II	2	10,4								
13 Al (алюминий)											
				3451,41	II	1	12,7	6582,85	II	—	16,3
6243,36	II	3	15,1	2497,73	I	1	5,0	6578,03	II	—	16,3
6231,76	II	—	15,1	2496,78	I	2	5,0	4267,27	II	2	20,9
3961,53	I	1	3,1	56 Ba (барий)				4267,02	II	3	20,9
3944,09	I	2	3,1					2837,60	II	5	16,3
3092,71	I	3	4,0					2836,71	II	4	16,3
3082,16	I	4	4,0					2478,57	I	2	7,7
2816,18	II	2	11,8					2296,89	III	—	18,2
2669,17	II	1	4,6					1657,90	I	1	7,5
2631,55	II	—	15,3					1548,21	IV	—	8,0
95 Am (америций)								20 Ca (кальций)			
2969,29	II	2	4,5					4454,78	I	2	4,7
2832,26	II	1	4,4					4434,96	I	3	4,7
								4425,44	I	4	4,7
								4226,73	I	1	2,9
								3968,47	II	2	3,1
								3933,67	II	1	3,2
								3179,33	II	3	7,1
								3158,87	II	4	7,1
18 Ar (аргон)				4 Be (бериллий)				48 Cd (кадмий)			
8115,31	I	2	13,1								
7503,87	I	4	13,5								
7067,22	I	3	13,3	3321,34	I	2	6,4	6438,47	I	—	7,3
6965,43	I	3	13,3	3321,09	I	3	6,4	4799,91	I	—	6,4
1066,66	I	2	11,6	3321,01	I	4	6,4	3640,51	I	—	7,4
1048,22	I	1	11,8	3131,07	II	2	4,0	3466,20	I	—	7,4
				3130,42	II	1	4,0	3403,65	I	—	7,4
				2650,78	I	5	7,4	3261,05	I	—	3,8
				2348,61	I	1	5,3	2748,58	II	—	10,3
								2572,93	II	—	10,3
								2312,77	II	—	11,1
								2288,02	I	1	5,4
								2265,02	II	2	5,5
								2144,41	II	1	5,8
33 As (мышьяк)				83 Bi (висмут)							
2898,71	I	—	6,6	4722,37	I	—	4,0				
2860,44	I	—	6,6	3067,72	I	1	4,0				
2780,22	I	—	6,8								
2456,53	I	—	6,4								

1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
58 Се (церий)				4274,81	I	5	2,9	63 Еи (европий)			
				4254,33	I	4	2,9				
				3605,32	I	3	3,4				
4186,60	II	—	3,8	3593,48	I	2	3,4	4205,05	II	—	3,0
4165,61	II	—	3,9	3578,68	I	1	3,5	4129,73	II	—	3,0
4137,65	II	—	3,5	2860,92	II	5	5,8	3971,99	II	—	3,3
4133,80	II	—	3,9	2855,67	II	4	5,8	3907,11	II	—	3,4
4040,76	II	—	3,5	2849,83	II	3	5,9				
4012,39	II	—	3,7	2843,24	II	2	5,9				
3801,53	II	—	4,2	2835,63	II	1	5,9				
3560,80	II	—	4,2	55 Сs (цезий)				9 F (фтор)			
17 Cl (хлор)											
				8943,50	I	2	1,4	6902,46	I	—	14,5
4819,46	II	4	15,9	8521,10	I	1	1,5	6856,02	I	—	14,5
4810,06	II	3	15,9	4593,18	I	4	2,7				
4794,54	II	2	15,9	4555,36	I	3	2,7				
800,70	VII	—	15,5	29 Сu (медь)				26 Fe (железо)			
96 Sm (кюрий)											
				5218,20	I	3	6,2	3748,26	I	4	3,4
4207,66	—	—	—	5153,24	I	4	6,2	3745,90	I	5	3,4
3903,89	—	—	—	5105,54	I	5	3,8	3745,56	I	3	3,4
				3273,96	I	2	3,8	3737,13	I	2	3,4
				3247,54	I	1	3,8	3719,94	I	1	3,3
27 Со (кобальт)				2247,00	II	3	8,2	2413,31	II	5	5,3
				2192,26	II	2	8,5	2410,52	II	4	5,3
				2135,98	II	1	8,5	2404,88	II	3	5,2
4121,32	I	—	3,9	66 Dy (диспрозий)				2395,63	II	2	5,2
4118,77	I	—	4,1					2382,04	II	1	5,2
3995,31	I	—	4,0					31 Ga (галлий)			
3529,81	I	3	4,0								
3502,28	I	—	4,0								
3465,80	I	2	3,6								
3453,51	I	1	4,0								
3412,34	I	—	4,2								
3405,12	I	—	4,1	4211,75	I	—	—	4172,05	I	1	3,1
2519,82	II	—	6,2	4186,78	I	—	—	4032,98	I	2	3,1
2388,92	II	—	5,6	4167,99	I	—	—	2943,64	I	3	4,3
2378,62	II	—	5,6	4103,34	II	—	3,1	2874,24	I	4	4,3
2363,79	II	—	5,7	4077,98	II	—	3,1				
2307,86	II	—	5,9; 7,6	4045,99	I	—	—	64 Gd (гадолиний)			
2286,16	II	1	5,8	4000,48	II	—	3,2				
24 Cr (хром)				68 Er (эрбий)							
5208,42	I	7	3,3	4007,97	I	—	—	4341,27	II	—	3,3
5206,02	I	8	3,3	3906,34	II	—	—	4225,86	I	—	3,1
5204,51	I	9	3,3	3692,64	II	—	3,4	3768,39	II	—	3,4
4289,73	I	6	2,9	3499,11	II	—	3,6	3646,19	II	—	3,6
								3481,35	II	—	4,2
								3422,46	II	—	3,9
								3358,61	II	—	3,7
								3032,84	II	—	4,2

1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
32 Ge (германий)				67 Ho (гольмий)				36 Kr (криптон)			
4226,57	I	—	5,0	4045,44 3891,02 3748,17 2936,77	II	—	—	5870,92	I	2	12,1
3269,49	I	3	4,7					5570,29	I	3	12,1
3039,06	I	2	5,0					1235,82	I	1	10,0
2754,59	I	—	4,7					1164,87	I	1	10,6
2709,63	I	—	4,6					57 La (лантан)			
2651,58	I	—	4,7	6249,93				I	1	2,5	
2651,18	I	—	4,9	5930,68				I	2	2,1	
2592,54	I	—	4,9	5455,15				I	3	2,4	
1189,0	IV	—		49 In (индий)				4204,04	II	—	3,6
1 H (водород)				4511,32	I	1	3,0	4196,55	II	—	3,3
6562,80	I	2	12,1	4101,77	I	2	3,0	4123,23	II	4	3,3
4861,33	I	3	12,7	3258,56	I	5	4,1	4077,35	II	3	3,3
1215,67	I	1	10,2	3256,09	I	3	4,1	3988,52	II	1	3,5
2 He (гелий)				3039,36	I	4	4,1	3949,40	II	2	3,5
5875,97				77 Ir (иридий)				3 Li (литий)			
5875,62				3513,65				6707,84			
4685,75				3437,02				6103,64			
3888,65				3220,78				4602,86			
584,33				3133,32				3232,61			
537,02				2924,79							
				2849,73							
				2824,45							
				2694,23							
				2664,79							
				2639,71							
				2543,97							
72 Hf (гафний)				53 J (йод)				71 Lu (лютеций)			
4093,16	II	—	3,5	5464,62				4518,56			
3134,72	II	—	4,3	5161,20				3554,44			
3072,88	I	—	4,0	2062,38				3472,49			
2940,76	I	—	4,2	1830,38				3397,05			
2916,48	I	—	4,8					3077,61			
2904,41	I	—	4,8					2969,82			
2898,26	I	—	4,6					2911,39			
2820,22	II	—	4,8					2894,84			
2773,36	II	—	5,3								
2641,41	II	—	5,7								
2516,88	II	—	5,3								
2513,03	II	—	5,7								
80 Hg (ртуть)				19 K (калий)				12 Mg (магний)			
5460,73	I	—	7,7	7698,98				5183,62			
4358,33	I	—	7,7	7664,91				5172,70			
4046,56	I	—	7,7	4047,20				5167,34			
3663,28	I	5	8,9	4044,14				3838,26			
3654,83	I	4	8,8					3832,31			
3650,15	I	3	8,9					3829,35			
2536,52	I	2	4,9					2852,13			
1849,50	I	1	6,7					2802,70			
								2795,53			

1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
25 Mn (марганец)				41 Nb (ниобий)				8 O (кислород)			
4034,49	I	6	3,1	4137,09	I	5	3,0	7775,43	I	4	10,7
4033,07	I	5	3,1	4123,81	I	4	3,0	7774,14	I	3	10,7
4030,76	I	4	3,1	4100,92	I	3	3,1; 4,6	7771,93	I	2	10,7
2801,08	I	3	4,4	4079,73	I	2	3,1	1217,62	I	1	14,4
2798,27	I	2	4,4	4058,93	I	1	3,2; 4,3	1031,91	VI	—	12,0
2794,82	I	1	4,4	3580,28	I	—	3,6	76 Os (осмий)			
2605,69	II	3	4,8	3225,48	II	—	4,1	4420,47	I	—	2,8
2593,73	II	2	4,8	3194,98	II	—	4,2	4260,85	I	—	2,9; 4,9
2576,10	II	1	4,8	3163,40	II	—	4,3	3301,56	I	—	3,8
42 Mo (молибден)				60 Nd (неодим)				3267,95	I	—	3,8
3902,96	I	3	3,2	4303,57	II	—	2,9	3262,29	I	—	4,3
3864,11	I	2	3,2	4177,32	II	—	3,0	3058,66	I	—	4,0; 5,8
3798,25	I	1	3,3	4012,25	II	—	3,7	2909,06	I	1	4,3
2909,11	II	5	5,7	3951,15	II	—	3,3	15 P (фосфор)			
2890,99	II	4	5,8	10 Ne (неон)				2554,90	I	—	7,2
2871,51	II	3	5,9	6402,25	I	—	18,6	2553,25	I	3	7,2
2848,24	II	2	6,0	5852,49	I	—	19,0	2535,61	I	2	7,2
2816,15	II	1	6,1	5400,56	I	—	19,0	2533,99	I	—	7,2
7 N (азот)				743,70	I	2	16,7	2136,18	I	—	7,2
5679,56	II	2	20,7	735,89	I	1	16,7	1782,87	I	1	7,0
5676,02	II	4	20,6	28 Ni (никель)				1118,02	V	—	11,1
5666,64	II	3	20,6	3619,39	I	—	3,8	9 Ra (протактиний)			
4109,98	I	2	13,7	3524,54	I	—	3,5	4248,1	—	—	—
4103,37	III	—	30,5	3515,05	I	—	3,6	4217,2	—	—	—
4099,94	I	3	13,7	3515,05	I	—	3,6	3957,8	—	—	—
4097,31	III	—	30,5	3492,96	I	2	3,6	3054,6	—	—	—
1238,80	V	—	10,0	3461,65	I	—	3,6	3053,5	—	—	—
1200,71	I	—	10,3	3444,77	I	1	3,6	3042,0	—	—	—
1200,23	I	—	10,3	3050,82	I	—	4,1	3025,3	—	—	—
1199,55	I	—	10,3	3002,49	I	—	4,2	3004,6	—	—	—
953,66	I	—	13,0	2287,08	II	1	7,3	2987,9	—	—	—
953,42	I	—	13,0	2270,21	II	2	6,6	2980,5	—	—	—
952,30	I	—	13,0	2264,46	II	3	6,7	2959,7	—	—	—
11 Na (натрий)				2253,86	II	4	6,8	2943,5	—	—	—
5895,92	I	2	2,1	93 Np (нептуний)				2940,2	—	—	—
5889,95	I	1	2,1	4290,9	—	—	—	2909,6	—	—	—
5688,22	I	—	4,3	3829,2	—	—	—	2893,0	—	—	—
5682,66	I	—	4,3	8 O (кислород)				2796,2	—	—	—
3302,99	I	—	3,7	8 O (кислород)				2743,9	—	1	—
3302,32	I	—	3,7	8 O (кислород)				2743,2	—	—	—
8 O (кислород)				8 O (кислород)				2640,3	—	—	—

1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
82 Pb (свинец)				78 Pt (платина)				86 Rn (радон)			
5608,8	II	—	9,6	3064,71	I	1	4,0	7450,00	I	2	8,4
4057,82	I	1	4,4	2997,97	I	—	4,2	7055,42	I	3	8,5
3683,47	I	2	4,3	2929,79	I	—	4,2	1786,1	I	1	6,9
3639,58	I	—	4,4	2830,30	I	—	4,4	1451,6	I	1	8,5
2833,07	I	—	4,4	2733,96	I	—	4,6				
2802,00	I	—	5,7	2702,40	I	—	4,7				
2614,18	I	—	5,7	2659,45	I	2	4,7				
2203,51	II	1	7,4								
2169,99	I	—	5,7								
46 Pd (палладий)				94 Pu (плутоний)				44 Ru (рутений)			
3634,70	I	3	4,2	3799,35	I	—	3,3	3799,35	I	—	3,3
3609,55	I	—	4,4	3989,7	II	—	—	3798,90	I	—	3,4
3516,94	I	—	4,5	3907,2	II	—	—	3728,03	I	—	3,3
3421,24	I	2	4,6					3596,18	I	3	3,7
3404,58	I	1	4,5					3498,94	I	1	3,5
3242,70	I	—	4,6					3436,74	I	2	3,8
2854,58	II	—	8,3					2976,58	II	—	6,6
2658,72	II	—	8,7					2965,55	II	—	6,7
2505,74	II	—	9,2					2945,66	II	—	6,6
2498,78	II	—	9,0					2712,41	II	—	5,9
2488,92	II	—	8,1					2692,12	II	—	5,9
								2678,76	II	—	5,8
6 Pm (прометий)				88 Ra (радий)				37 Rb (рубидий)			
3998,96	—	—	—	4825,91	I	1	2,6	7947,60	I	2	1,6
3957,74	—	—	—	4682,28	II	2	2,7	7800,23	I	1	1,6
3919,09	—	—	—	3814,42	II	1	3,3	4215,56	I	4	2,9
3910,26	—	—	—					4201,85	I	3	2,9
3892,16	—	—	—								
84 Po (полоний)				75 Re (рений)				16 S (серы)			
3003,21	I	—	5,1	4889,14	I	2	2,5	9237,49	I	6	7,9
2558,01	I	—	4,9	3464,73	I	—	3,6	9228,11	I	5	7,9
2450,11	I	—	5,1	3460,47	I	1	3,6	9212,91	I	4	7,9
				3451,88	I	—	3,6	4815,52	II	—	16,3
				3424,62	I	—	5,1	4696,25	I	9	9,2
								4695,45	I	8	9,2
								4694,13	I	7	9,2
								4162,70	II	—	20,4;
											18,9
								1820,37	I	1	6,9
								933,38	VI	—	13,3
59 Pr (празеодим)				45 Rh (родий)				51 Sb (сурьма)			
4408,84	II	—	2,8	4374,80	I	—	3,5	3267,51	I	—	5,8
4225,33	II	—	2,9	3692,36	I	—	3,4	3232,52	I	—	6,1
4189,52	II	—	3,3	3657,99	I	—	3,6	2877,92	I	—	5,4
4179,42	II	—	3,2	3528,02	I	—	3,7	2598,06	I	—	6,0;
4164,19	II	—	3,2	3502,52	I	—	3,5				5,8
4062,82	II	—	3,5	3434,89	I	1	3,6	2528,52	I	—	6,1
				3396,85	I	—	3,6	2311,47	I	—	5,4
				3323,09	I	—	3,9	2175,88	I	2	5,7
								2068,33	I	1	6,0

1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
21 Sc (скандий)				38 Sr (стронций)				90 Th (торий)			
4314,08	II	—	3,5	4962,26	I	4	4,3	4391,11	II	—	3,4
4246,83	II	—	3,2	4872,49	I	3	4,3	4381,86	II	—	3,7
4023,69	I	3	3,1	4832,08	I	2	4,3	4019,14	II	—	3,1
4020,40	I	4	3,1	4607,33	I	1	2,7	3741,19	II	—	3,5
3911,81	I	1	3,2	4305,45	II	—	5,9	3601,04	II	—	—
3907,48	I	2	3,2	4215,52	II	2	2,9	3538,75	III	—	4,9
3642,79	II	3	3,4	4077,71	II	1	3,0	2837,30	II	—	—
3630,74	II	2	3,4	3474,89	II	—	6,6				
3613,84	II	1	3,5	3464,46	II	—	6,6				
3572,52	II	—	3,5	3380,71	II	—	6,6				
34 Se (селен)				73 Ta (тантал)				22 Ti (титан)			
4742,25	I	6	8,6	3318,84	I	—	4,0	5007,21	I	—	3,3
4739,03	I	5	8,6	3311,16	I	1	4,4	4999,51	I	—	3,3
4730,78	I	4	8,6	2714,67	I	—	4,6	4991,07	I	—	3,3
2413,52	I	—	6,3	2685,11	II	—	4,6;	4981,73	I	1	3,3
2062,79	I	3	6,3				5,1	4536,05	I	—	3,5
2039,85	I	2	6,3	2675,90	II	—	5,2	4535,92	I	—	3,6
1960,90	I	—	6,3	2653,27	I	—	4,9	4535,58	I	—	3,6
844,15	VI	—	14,68	2647,47	I	—	4,7	4534,78	I	—	3,6
				2635,93	I	—	5,0	4533,24	I	—	3,6
14 Si (кремний)				65 Tb (тербий)				81 Tl (таллий)			
3905,53	I	—	5,1	4278,52	II	—	—	5350,46	I	1	3,3
2881,58	I	1	5,1	4005,57	II	—	—	3775,72	I	2	3,3
2528,52	I	2	4,9	3874,19	II	—	—	3519,24	I	3	4,5
2524,12	I	—	4,9	3848,76	II	—	—	3229,75	I	—	4,8
2516,12	I	3	4,9	3561,74	II	—	—	2918,32	I	—	5,2
2514,33	I	—	4,9	3509,17	II	—	—	2767,87	I	—	4,5
2506,90	I	4	4,9								
1393,73	IV	—	8,9								
62 Sm (самарий)				43 Tc (технеций)				69 Tm (тулий)			
4434,34	II	2	3,2	4297,06	I	—	2,9	4242,15	II	—	3,0
4424,35	II	1	3,3	2647,02	II	—	4,7	4105,84	I	—	3,0
4390,87	II	—	3,0	2610,00	II	—	4,8	3761,92	II	—	3,3
4236,74	II	—	3,6	2543,24	II	—	4,9	3761,33	II	—	3,3
50 Sn (олово)				52 Te (теллур)				69 Tu (тулий)			
4524,74	I	—	4,9	2769,67	I	—	5,8	3462,21	II	—	3,6
3262,34	I	3	4,9	2530,70	I	—	5,5	3131,26	II	—	4,0
3175,05	I	—	4,3	2385,76	I	2	5,8	2869,23	II	—	—
3034,12	I	—	4,3	2383,25	I	3	5,8				
3009,14	I	2	4,3	2142,75	I	—	5,8				
2839,99	I	1	4,8								

1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
92 U (уран)				4074,36	I	—	3,4	30 Zn (цинк)			
				4008,75	I	3	3,4				
				3613,79	II	—	5,2				
4241,67	II	—	3,5	3215,56	I	—	4,6	6362,35	I	—	7,7
4090,14	II	—	3,2	2946,98	I	—	4,6	4810,53	I	—	6,7
3859,58	II	—	3,2	2944,40	I	—	4,6	4722,16	I	—	6,7
3672,58	—	—	—	2589,17	II	—	5,6	4680,14	I	—	6,7
3670,07	II	—	3,5	2397,09	II	—	5,6	3345,02	I	2	7,8
3552,17	—	—	—	54 Xe (ксенон)				3302,59	I	3	7,8
23 V (ванадий)								3282,33	I	4	7,8
								2557,96	II	3	11,0
								2502,00	II	4	11,0
								2138,56	I	1	5,8
4408,51	I	—	3,1	4671,23	I	2	11,0	2061,91	II	2	6,0
4389,97	I	—	3,1	4624,28	I	3	11,0	2025,51	II	1	6,1
4384,72	I	—	3,0	4500,98	I	4	11,1	40 Zr (цирконий)			
4379,24	I	1	3,1	1469,62	I	1	8,4	4772,31	I	—	3,2
4114,79	I	—	3,3	1295,56	I	1	9,6	4739,48	I	—	3,3
39 Y (иттрий)								4710,08	I	—	3,3
								4687,80	I	4	3,4
3185,40	I	2	4,0	39 Y (иттрий)				3601,19	I	1	3,6
3183,98	I	—	3,9					3572,47	II	4	3,5
3183,41	I	—	3,9					3547,68	I	2	3,6
3125,28	II	—	4,3					3519,61	I	3	3,5
3118,38	II	4	4,3	70 Yb (иттербий)				3496,21	II	3	3,6
3110,71	II	3	4,3					3438,23	II	2	3,7
3102,30	II	2	4,4					3391,98	II	1	3,8
3093,11	II	1	4,4								
74 W (вольфрам)				70 Yb (иттербий)							
4302,11	I	1	3,2	3987,99	I	—	3,1				
4294,61	I	2	3,2	3694,20	II	—	3,4				
				3289,37	II	—	3,8				

Приложение IV

О ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА [12.37]

Для более детального исследования связи чувствительности анализа с точностью энергетических измерений в спектре запишем критерий обнаружимости линии следующим образом:

$$N_{\text{л}} \geq 3\Delta N_{\text{л}}, \quad (1)$$

где $N_{\text{л}}$ — число фотонов, попадающих на приемник, обусловленное световым потоком от аналитической линии, а $\Delta N_{\text{л}}$ — ошибка в определении этого числа фотонов. При подсчете величины ошибки мы будем считать источник стационарным. Тогда $\Delta N_{\text{л}}$ будет обусловлено только флуктуациями измеряемого сигнала (плотности почернения, числа электронов, вылетающих из катода) и несовершенством измерительной техники. Во многих случаях такой подход к решению задачи имеет смысл, так как флуктуации в источнике могут быть меньше, чем флуктуации в приемнике. Если считать флуктуационную ошибку ($\sigma N_{\text{л}}$), определяемую статистическими свойствами приемников, и «измерительную» ошибку $\delta N_{\text{л}}$, связанную с точностью измерительной схемы, независимыми, то ошибку в определении числа фотонов можно найти по формуле

$$\Delta^2 N_{\text{л}} = \sigma^2 N_{\text{л}} + \delta^2 N_{\text{л}}. \quad (2)$$

Для анализа роли флуктуационной и измерительной ошибок разберем два наиболее употребительных приемника света: фотокатод (фотоэлемент или фотоумножитель) и фотоэмульсию.

Фотокатод

Представим себе следующую схему измерений: сначала измеряется суммарный сигнал от линии вместе с фоном, затем сигнал от фона, и берется разность этих величин, равная сигналу от линии.

Число электронов, выбитых из фотокатода при этих двух измерениях, можно выразить следующим образом:

$$n = n_{\text{л}} + n_{\text{ф}} + n_{\text{т}} \quad (3)$$

и

$$n_1 = n_{\text{ф}} + n_{\text{т}}. \quad (4)$$

Здесь $n_{\text{л}}$, $n_{\text{ф}}$ и $n_{\text{т}}$ — числа электронов, обусловленные линией, сплошным спектром и темновым током.

Из (3) и (4), ввиду независимости ошибок измерения n и n_1 , находим:

$$\sigma^2 n_{\text{л}} = \sigma^2 n + \sigma^2 n_1. \quad (5)$$

Учитывая, что $\sigma^2 n = n$, и приняв $n_{\text{ф}} \gg n_{\text{л}}$, мы получим: $\sigma^2 n_{\text{л}} = 2n_{\text{ф}} + 2n_{\text{т}}$.

Переходя от числа электронов к числу фотонов, находим интересующую нас величину $\sigma^2 N_{\text{л}}$:

$$\sigma^2 N_{\text{л}} = \frac{2N_{\text{ф}}}{\varepsilon} + \frac{2n_{\text{т}}}{\varepsilon^2}, \quad (6)$$

где $N_{\text{ф}}$ — число фотонов, попадающих на приемник, обусловленное световым потоком от фона; ε — квантовый выход фотокатода, определяемый по формуле

$$\varepsilon = \frac{n}{N}. \quad (7)$$

При выводе формулы (6) мы не учитываем флуктуаций в числе квантов, так как считаем, что $\varepsilon \ll 1$ и ошибка, обусловленная квантовой природой света, гораздо меньше ошибки, возникающей из-за флуктуаций в числе электронов.

Ошибка, обусловленная несовершенством измерительной техники, зависит от того, с какой точностью могут быть произведены измерения, вернее, от того, какое наименьшее изменение сигнала еще может быть зарегистрировано данной измерительной схемой.

В простейшем случае, если применяемая измерительная схема не является компенсационной, то при обнаружении разности двух сигналов ($n - n_1$) ошибка может задаваться наименьшим делением шкалы выходного прибора. Будем считать, что с помощью обычных приборов класса 1 ÷ 0,5 со шкалой в 100 делений различимо изменение сигнала на 1 ÷ 0,1 деления.

Если максимальную относительную точность измерения с помощью таких приборов характеризовать коэффициентом k , то $k = 10^{-2} \div 10^{-3}$. Для того чтобы ошибка измерения была минимальна, отсчеты надо всегда производить на конце шкалы. Этого можно достигнуть, например, изменением коэффициента усиления ФЭУ.

В этом случае, считая ошибки в измерении сигналов n и n_1 независимыми и одинаковыми ($N_{\text{л}} \ll N_{\text{ф}}$), получим:

$$\delta^2 N_{\text{л}} \approx 2k^2 \left(N_{\text{ф}} + \frac{n_{\text{т}}}{\varepsilon} \right)^2 \quad (8)$$

или, при достаточном малом темновом токе ($N_{\text{ф}} \gg \frac{n_{\text{т}}}{\varepsilon}$),

$$\delta^2 N_{\text{л}} \approx 2k^2 N_{\text{ф}}^2. \quad (9)$$

При условии $N_{\text{ф}} \gg N_{\text{л}}$ коэффициент k , характеризующий относительную точность измерений, можно считать практически постоянным.

Если применяется компенсационная схема измерений, то коэффициент k может оказаться меньше чем 10^{-4} . Однако такая точность может и не быть достигнута, так как на точность измерения оказывают влияние промежуточные звенья измерительной схемы (например, нестабильность коэффициента усилителя ФЭУ). Во всех случаях коэффициент k будет задаваться наиболее слабым звеном измерительной схемы.

Из формул (6) и (9) можно получить отношение сигнала к ошибке его измерения:

$$\left(\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}} \right)_{\text{ФЭУ}} = \frac{N_{\text{л}}}{\sqrt{2} \sqrt{\frac{N_{\text{ф}}}{\varepsilon} + k^2 N_{\text{ф}}^2}}. \quad (10)$$

Отсюда легко найти условие, при котором флуктуационная ошибка будет играть основную роль:

$$\frac{1}{\varepsilon} \gg k^2 N_{\Phi}. \quad (11)$$

Таким образом, флуктуационная ошибка является определяющей при малом темновом токе и не слишком большом фоне.

Из формулы (10) следует, что в тех случаях, когда основную роль играет флуктуационная ошибка, $\frac{N_{\pi}}{\Delta N_{\pi}} \sim \frac{N_{\pi}}{\sqrt{N_{\Phi}}}$; если же основной вклад определяется измерительной ошибкой, то $\frac{N_{\pi}}{\Delta N_{\pi}} \sim \frac{N_{\pi}}{N_{\Phi}}$. В зависимости от условий эксперимента и от измерительных средств, находящихся в распоряжении экспериментатора, та или иная ошибка играет решающую роль. Так, например, при изотопном анализе, когда величина фона невелика и производится охлаждение ФЭУ, основной оказывается флуктуационная ошибка. Следует заметить, что при изотопном анализе линия может быть одного порядка с фоном. Поэтому условие $N_{\Phi} \ll N_{\pi}$ не имеет места и при выводе формул не следует пренебрегать величиной N_{π} . При больших значениях N_{Φ} преобладает измерительная ошибка.

Фотоэмульсия

Флуктуационная ошибка для фотоэмульсии может быть представлена формулой

$$\sigma^2 N \approx A^2 \sigma^2 D \left(\frac{dQ}{dD} \right)^2, \quad (12)$$

где N — измеряемое число квантов, A — фотометрируемая площадь, D — плотность почернения, Q — число фотонов на 1 см^2 , σD — средняя квадратичная ошибка при измерении D на площади $A \sigma^2 N$ можно выразить через так называемый эквивалентный квантовый выход фотоэмульсии при почернении, равном почернению фона:

$$\varepsilon_{\Phi} = \frac{N_{\Phi} \left(\frac{dD}{dQ} \right)^2}{\lg e a A D_{\Phi}}, \quad (13)$$

где a — эффективный размер зерна фотоэмульсии. Тогда

$$\sigma^2 N_{\pi} \approx 2 \frac{N_{\Phi}}{\varepsilon_{\Phi}}. \quad (14)$$

Ошибка, обусловленная несовершенством измерительной техники для фотоэмульсии, вычисляется по формуле

$$\delta^2 N_{\pi} \approx 2 \frac{k^2}{\gamma_{\Phi}^2} N_{\Phi}^2, \quad (15)$$

где γ_{Φ} — наклон характеристической кривой в координатах $\left(D, \lg \frac{N}{A} \right)$ для почернения, соответствующего почернению фона; k , как и раньше, характеризует точность измерительной схемы. Окончательно

$$\left(\frac{N_{\pi}}{\Delta N_{\pi}} \right)_{\Phi \varepsilon} = \frac{N_{\pi}}{\sqrt{2} \sqrt{\frac{N_{\Phi}}{\varepsilon_{\Phi}} + \frac{k^2}{\gamma_{\Phi}^2} N_{\Phi}^2}} = \frac{N_{\pi}}{\frac{\sqrt{2} N_{\Phi}}{\gamma_{\Phi}} \sqrt{\frac{D_{\Phi} a}{\lg e A} + k^2}}. \quad (16)$$

Флуктуационная ошибка играет основную роль, если

$$\frac{D_{\Phi} a}{\lg e A} > k^2. \quad (17)$$

Если принять k равным 10^{-2} , $A = 10^{-3} \text{ мм}^2$ и $a = 10^{-6} \text{ мм}^2$, то при $D > 0,4$ флуктуационная ошибка больше чем на порядок величины превышает ошибку, связанную с неточностью отсчета на гальванометре. Если в микрофотометре применить фотоумножитель и тем самым получить возможность работать по всей шкале измерительного прибора, то ошибка измерения уменьшится и роль флуктуационной ошибки повысится.

Отношение сигнала к ошибке его определения увеличивается, если работать при максимальном эквивалентном квантовом выходе фотоматериала, но это справедливо только в том случае, если фотометрируемая площадь не настолько велика, чтобы ошибка измерительного прибора превысила флуктуационную ошибку или стали заметны ошибки, вызванные неоднородностью фотоматериалов.

Следует заметить, что уже давно указывалось на желательность использования при фотометрировании достаточно большой площади. Однако на практике это, по-видимому, не выполняется.

Таким образом, как в случае фотоумножителя, так и в случае фотопластинки в зависимости от конкретных условий эксперимента возможны соотношения $\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}} \sim \frac{N_{\text{л}}}{N_{\text{ф}}}$ (преобладает измерительная ошибка) или $\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}} \sim \frac{N_{\text{л}}}{\sqrt{N_{\text{ф}}}}$ (преобладает флуктуационная ошибка).

Когда определяющую роль играет флуктуационная ошибка, то с помощью ФЭУ можно обнаружить интенсивность линии меньшую, чем с помощью фотопластинки, так как квантовый выход фотокатода обычно на один-два порядка больше эффективного квантового выхода фотозмульсии.

В случае преобладания ошибок, обусловленных свойствами измерительной схемы, чувствительность анализа для обоих приемников определяется в каждом случае только точностью измерительной схемы. Необходимо отметить, что преобладание во многих случаях измерительной ошибки над флуктуационной показывает, что эксперимент поставлен неправильно, т. е. используется недостаточно совершенная измерительная техника, и экспериментатор может совершенствовать измерительную схему до тех пор, пока ошибка измерения не будет определяться флуктуациями. Однако в практике спектрального анализа это далеко не всегда осуществляется.

Зависимость отношения сигнала к ошибке его определения от параметров прибора

1. Фотоэлектрическая регистрация. Выразим $N_{\text{л}}$ и $N_{\text{ф}}$ через параметры источника и спектрального прибора. Тогда формула (10) запишется следующим образом:

$$\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}} = \frac{B \tau \Delta \lambda b_{\text{л}}}{\sqrt{2} \sqrt{\frac{B \tau}{\varepsilon} (\Delta \lambda)^2 b_{\text{ф}} + k^2 B^2 (\Delta \lambda)^4 b_{\text{ф}}^2 \tau^2}} \quad (18)$$

В этой формуле приняты следующие обозначения:

$$B = T \frac{S}{h\nu} \beta D, \quad (19)$$

где T — пропускание спектрального прибора, S — эффективная площадь диспергирующего элемента, $h\nu$ — энергия кванта, $\beta = \frac{H}{f_1}$ — угловая высота входной щели, H — высота щели, f_1 — фокусное расстояние коллиматора; $\Delta \lambda$ — спектральная ширина щелей, τ — время регистрации, $b_{\text{л}}$ — яркость линии, $b_{\text{ф}}$ — спектральное распределение яркости в сплошном спектре; $D = \frac{d\varphi}{d\lambda}$ — угловая дисперсия.

При малых темновых токах и при большой яркости сплошного спектра

$$\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}} = \frac{1}{k \sqrt{2}} \frac{b_{\text{л}}}{\Delta \lambda b_{\text{ф}}} \quad (20)$$

Отметим, что теперь чувствительность оказывается не зависящей от времени регистрации и соответственно от светосилы спектрального прибора и квантового выхода фотокатода.

Для увеличения отношения сигнала к ошибке его измерения следует до предела уменьшить спектральную ширину щели, т. е. чувствительность зависит от разрешающей силы прибора и от точности измерительного устройства. При сильном уменьшении спектральной ширины щели можно дойти до такого значения, при котором основную роль начинает играть флуктуационная ошибка, и тогда

$$\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{ф}}}{2}} \frac{B \tau}{\sqrt{b_{\text{ф}}}} \frac{b_{\text{л}}}{\Delta \lambda}, \quad (21)$$

т. е. отношение $\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}}$ перестает зависеть от спектральной ширины щели, но увеличивается с увеличением $\epsilon_{\text{ф}}$.

2. **Фотографическая регистрация.** Для фотопластинки в тех случаях, когда преобладает флуктуационная ошибка, формула (17) может быть записана таким образом:

$$\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}} = \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{ф}}}{2} B \tau} \frac{b_{\text{л}}}{\sqrt{b_{\text{ф}}}}. \quad (22)$$

Для увеличения отношения $\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}}$ следует увеличить дисперсию, площадь диспергирующего элемента, угловую высоту щели и время регистрации.

Однако произвольное увеличение B и τ может привести к уменьшению $\epsilon_{\text{ф}}$ и в конечном итоге к уменьшению $\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}}$.

Для того чтобы увеличение этих параметров приводило к улучшению точности измерений, необходимо проводить эксперимент так, чтобы величина $\epsilon_{\text{ф}}$ при изменении B и τ оставалась всегда близкой к своему максимальному значению. Этого можно достичь разными способами, например, при увеличении произведения $B\tau$ можно одновременно увеличить масштаб изображения или провести ряд экспозиций, каждая из которых соответствует максимальному значению $\epsilon_{\text{ф}}$. Окончательный результат получается при усреднении измерений по всей площади изображения и общему времени экспозиции.

При больших фотометрируемых площадях может начать играть существенную роль ошибка измерения. Тогда

$$\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}} = \frac{\gamma_{\text{ф}}}{k} \frac{b_{\text{л}}}{\sqrt{2} \Delta \lambda} \frac{1}{b_{\text{ф}}}. \quad (23)$$

В этом случае для увеличения $\frac{N_{\text{л}}}{\Delta N_{\text{л}}}$ полезно уменьшить спектральную ширину щели.

По-видимому, вопрос о том, какая ошибка имеет место в том или ином случае, должен выясниться экспериментально.

Формулы (21) и (22) отличаются только тем, что вместо квантового выхода фотокатода в (22) стоит аналогичная величина — эквивалентный квантовый выход фотоэмульсии. Таким образом, когда основную роль играет флуктуационная ошибка, то отношение интенсивности линии к ошибке ее измерения определяется одинаковым образом как для фотоэлектрической, так и для фотографической регистрации (в условиях малого темнового тока и работы всегда при одном и том же эквивалентном квантовом выходе). Результаты, выраженные формулами (21) и (22), на первый взгляд представляются неожиданными, так как они противоречат некоторым широко распространенным представлениям, в основе которых лежит, вероятно, недостаточно тщательное рассмотрение вопроса и отсутствие надежных экспериментальных данных.

Действительно, из (21) и (22) следует, что чувствительность анализов должна возрастать с увеличением действующей высоты щели, причем это имеет место при применении обоих методов регистрации спектров. Между тем из того, что почернение спектрограммы не зависит от высоты щели, часто в неявной форме делается вывод, что и точность измерений интенсивности в этом случае не зависит от высоты щели. Легко понять, что это неверно, так как увеличение высоты щели позволяет увеличить фотометрируемую площадь и тем самым соответственно поднять точность измерения. Недавно было экспериментально показано, что это действительно приводит к повышению чувствительности анализа.

Из (21) и (22) также следует парадоксальный на первый взгляд вывод о независимости чувствительности анализа от спектральной ширины щели. Для того чтобы понять этот вывод, следует помнить, что он сделан в предположении, что спектр содержит только аналитическую линию и равномерный сплошной фон, иначе говоря, при увеличении ширины щели не происходит дополнительных помех, образуемых вследствие переложения линий, молекулярных полос и т. п. В этом случае при расширении щели происходит, с одной стороны, возрастание светового потока, пропущенного прибором, что увеличивает точность измерений линии, с другой стороны, уменьшается отношение светового потока, обусловленного линией, к световому потоку, обусловленному фоном. Это обстоятельство увеличивает ошибку измерений так, что точно компенсируется выигрыш, полученный вследствие увеличения светового потока от линии. Следует еще раз подчеркнуть, что это справедливо только в случае флуктуационных ошибок.

Заметим, что мы совершенно не рассматривали изменения в интенсивности аналитических линий, связанные с неоднородностью проб. Очевидно, что при анализе неоднородных проб нет смысла добиваться увеличения точности измерений, например, путем увеличения фотометрируемой площади, а нужно проводить усреднение, измеряя, хотя бы с небольшой точностью, спектры большого числа проб.

Приложение V

ТАБЛИЦЫ СТЬЮДЕНТА $t_{n\alpha}$

α $n-1$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,98	0,99	0,999
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	142	289	445	617	0,816	1,061	1,336	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	137	277	424	584	765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,941
4	134	271	414	569	741	941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	132	267	408	559	727	920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,859
6	131	265	404	553	718	906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	130	263	402	549	711	896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,405
8	130	262	399	546	706	889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	129	261	398	543	703	883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	129	260	397	542	700	879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	129	260	396	540	697	876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,487
12	128	259	395	539	695	873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	128	259	394	538	694	870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	128	258	393	537	692	868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	128	258	393	536	691	866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	128	258	392	535	690	865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	128	257	392	534	689	863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	127	257	392	534	688	862	1,067	1,330	1,734	2,103	2,552	2,878	3,922
19	127	257	391	533	688	861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	127	257	391	533	687	860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	127	257	391	532	686	859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	127	256	390	532	686	858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	127	256	390	532	685	858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	127	256	390	531	685	857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	127	256	390	531	684	856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	127	256	390	531	684	856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	127	256	389	531	684	855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	127	256	389	530	683	855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	127	256	389	530	683	854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	127	256	389	530	683	854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	126	255	388	529	681	851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	126	254	387	527	679	848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	126	254	386	526	677	845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	126	253	385	524	674	842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

НЕКОТОРЫЕ АТОМНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СПЕКТРОСКОПИИ

Физическая постоянная	Обозначение	Численное значение постоянной	
		в системе СГС или во внесистемных единицах	в Международной системе
Число Авогадро . . .	N	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	$6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$
Заряд электрона . . .	e	$4,8 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЭ}$	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ К}$
Масса электрона . . .	m	$9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г}$	$9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Постоянная Планка	h	$6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$	$6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}$
Скорость света в вакууме	c	$2,998 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$	$2,998 \cdot 10^8 \text{ м/сек}$
Постоянная Ридберга	R	$1,097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$	$1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
Газовая постоянная	R	$8,32 \cdot 10^7 \text{ эрг/град} \cdot \text{моль}$	$8,32 \cdot 10^3 \text{ Дж/град} \cdot \text{кмоль}$
Постоянная Больцмана	k	$1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}$	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}$
Постоянная Стефана—Больцмана	σ	$5,67 \cdot 10^{-5} \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}^4$	$5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{град}^4$
Постоянная Вина	C	$0,29 \text{ см} \cdot \text{град}$	$2,9 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{град}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Атомная спектроскопия

- 1.1. Герцберг Г., Атомные спектры и спектроскопия атома. ИЛ, 1948.
- 1.2. Ельяшевич М. А., Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, 1962.
- 1.3. Фриш С. Э., Оптические спектры атомов. Физматгиз, 1963.
- 1.4. Шпольский Э. В., Атомная физика, т. I. Гостехиздат, 1958.

2. Техника спектроскопии и спектральные приборы

- 2.1. Артамонов П. П., Юстировка и чистка оптических приборов. Стандартгиз, 1948.
- 2.2. Гаррисон Дж., Лорд Р., Луфбуров Дж., Практическая спектроскопия. ИЛ, 1950.
- 2.3. Королев Ф. А., Спектроскопия высокой разрешающей силы. Гостехиздат, 1953.
- 2.4. Нагибина И. М. и Прокофьев В. К., Спектральные приборы и техника спектроскопии. Руководство по практическим занятиям. Машгиз, 1963.
- 2.5. Прокофьев В. К., Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, т. I. Гостехиздат, 1951.
- 2.6. Свентицкий Н. С., Стилоскоп. Гостехиздат, 1948.
- 2.7. Сойер Р., Экспериментальная спектроскопия. ИЛ, 1953.
- 2.8. Толанский С., Спектроскопия высокой разрешающей силы. ИЛ, 1955.
- 2.9. Топорец А. С., Монохроматоры. Гостехиздат, 1955.
- 2.10. Эрвайс А. В., Юстировка и ремонт оптико-механических измерительных приборов. Машгиз, 1958.
- 2.11. Фриш С. Э., Техника спектроскопии. Ленинград, 1936.

3. Спектральный анализ

- 3.1. Герлах Вальтер и Герлах Вернер, Спектрохимический эмиссионный анализ. Часть II. Применение в медицине, химии и минералогии. ОНТИ, 1936.
- 3.2. Кустанович И. М., Спектральный анализ. Учебник для техникумов. Изд-во «Высшая школа», 1962.
- 3.3. Ломоносова Л. С., Фалькова О. Б., Спектральный анализ. Руководство для техникумов. Metallurgizdat, 1958.
- 3.4. Мандельштам С. Л., Введение в спектральный анализ. Гостехиздат, 1946.
- 3.5. Свентицкий Н. С., Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. Физматгиз, 1961.
- 3.6. Прокофьев В. К., Стриганов А. Р., Бабушкин А. А., Бажулин П. А., Королев Ф. А., Левшин Л. В., Спектральный анализ. Изд-во МГУ, 1962.
- 3.7. Филиппов А. Н., Спектральный анализ и его применение. ОНТИ, 1937.
- 3.8. Шайбе Г., Химический спектральный анализ. ОНТИ, 1936.
- 3.9. Гордон Б. Е., Спектральный эмиссионный анализ и его применение в криминалистике, судебной химии и судебной медицине. Киев, 1963.
- 3.10. Ahrens L. H., Spectrochemical Analysis. Addison W. Press Incp. Cambridge, 1960.
- 3.11. Gerlach W., Schweitzer E., Die chemische Emissionspectralanalyse. Grundlagen und Methoden. Voss, Leipzig, 1930.

- 3.12. Lundegårdh H. Die quantitative Spectralanalyse der Elemente, Bd. I, Jena, 1931; Bd. II, Jena, 1934.
- 3.13. Methods for Emission Spectrochemical Analysis. Amer. Soc. for Test. Mat. Philadelphia, 1953, 1957, 1960.

4. Спектральный анализ. Литературные указатели

- 4.1. Спектральный анализ. Аннотированный указатель советских работ по спектральному анализу с 1931 по 1950 г. Изд-во АН СССР, 1955.
- 4.2. Index to the Literature on Spectrochemical Analysis. Scribner B. F., Meggers W. F., v. I, 1920—1939; v. II, 1940—1945; v. III, 1946—1950; v. IV, 1951—1955; v. V, 1956—1960, Am. Soc. Test. Mat. Philadelphia.
- 4.3. Analytical Chemistry, April 1961. Annual Reviews. Emission Spectroscopy. Scribner B.
- 4.4. Analytical Chemistry, April 1962. Annual Reviews.
 а) Emission Spectrometry. Scribner B.
 б) Absorption Flame Photometry. Gilbert P. T.
 в) Emission Flame Photometry. Margoches M.
- 4.5. Spectrochemical Abstract. A. Hilger, 1937, 1940, 1950.

5. Таблицы и атласы

- 5.1. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Шрейдер Е. Я., Таблицы спектральных линий. Физматгиз, 1962.
- 5.2. Индиченко Л. Н., Расшифровка спектрограмм руд и минералов. Гостехиздат, 1951.
- 5.3. Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Атлас спектра железа 3718—9739 Å. Алма-Ата, 1954.
- 5.4. Калинин С. К., Наймарк Л. Э., Марзуванов В. Л., Исмазулова К. И., Атлас спектральных линий для стеклянного спектрографа. Гостехиздат, 1956.
- 5.5. Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Файн Э. Е., Спектральные линии для анализа минерального сырья. Изд-во АН КазССР, 1957.
- 5.6. Клер М. М., Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья (таблицы спектральных линий). Изд-во ЛГУ, 1960.
- 5.7. Пирс Р., Гейдон А., Отождествление молекулярных спектров. ИЛ, 1949.
- 5.8. Русанов А. К., Ильясова Н. В., Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. Гостехиздат, 1958.
- 5.9. Справочник химика, т. I. Госхимиздат, 1951. Таблицы последних линий с учетом наложений.
- 5.10. Тауре Л. Ф., Атлас спектральных линий для анализа с помощью стилоскопа. Изд-во АН ЛатвССР, 1957.
- 5.11. Тауре Л. Ф., Атлас спектральных линий для анализа цветных сплавов с помощью стилоскопа. Изд-во АН ЛатвССР, 1959.
- 5.12. Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Бекбаулова Т. Б., Атлас спектральных линий. Область 2085—1840 Å. Изд-во АН КазССР, 1960.
- 5.13. Меламед Ш. Г., Атлас спектральных линий редкоземельных элементов. Гиредмет, 1961.
- 5.14. Калинин С. К., Явнель А. А., Алексеева А. И., Марзуванов В. Л., Наймарк Л. Э., Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа. Гостехиздат, 1952.
- 5.15. U. S. Atomic Energy Commission, Reports ORNL-2774, 1961 (Таблицы спектральных линий редких земель: Th, Zr, Hf, Re, Te).
- 5.16. Gatterer A., Junkes J., Atlas der Restlinien, Italia, Specola Vaticana, Bd. I, Atlas der Restlinien von 30 chemischen Elementen, 1937; Bd. II, Spectren der Seltenen Erden, 1945.
- 5.17. Harrison G. K., M. J. T. Wavelength Tables of 100 000 Spectrum Lines. New York, 1939.
- 5.18. Moore C. E., An Ultraviolet Multiplet Table. National Bureau of Standards. Washington, sect. I, 1950, sect. II, 1952.
- 5.19. Moore C. E., Atomic Energy Levels. Washington, V. I, 1949; v. II, 1952; v. III, 1958.
- 5.20. Meggers W. F., Corliss C. H., Scribner B. F., Tables of Spectral Lines Intensities, part I, 1961, part II, 1963.
- 5.21. Куба Й., Кучера Л., Пляк Ф., Дворжак М., Мраз Я., Таблицы совпадений по атомной спектроскопии, Чехословацкая Академия наук, Прага, 1964.

6. Анализ металлов

- 6.1. Введенский Л. Е., Количественный спектральный анализ магниевых сплавов на алюминий, цинк, магний и бериллий. Оборонгиз, 1940.
- 6.2. Введенский Л. Е., Мандельштам С. Л., Райский С. М., Смирнов В. Ф., Стриганов А. Р., Сухенко К. А., Методы спектрального анализа металлов. Гостехиздат, 1940.
- 6.3. Куделя Е. С., Спектральный анализ углерода, фосфора и серы в металлах и сплавах. Гостехиздат УССР, 1958.
- 6.4. Прокофьев В. К., Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, т. II. Методы анализа. Гостехиздат, 1951.
- 6.5. Спектральный анализ металлов и сплавов (сборник). Оборонгиз, 1958.
- 6.6. Стриганов А. Р., Спектральный анализ алюминия и его сплавов. Оборонгиз, 1940.
- 6.7. Топалов Л. И., Шаевич А. Б., Шубина С. Б., Спектральный анализ ферросплавов. Metallurgizdat, Свердловское отделение, 1962.
- 6.8. Тьуман F., The Spectrochemical Analysis of Metals and Alloys. Griffin and Co., London, 1941.
- 6.9. Баландин В. Н. и Мандельштам С. Л., Заводск. лаборатория, № 5 (1957).
- 6.10. *Analyt. Chem.* 34, 23A (1962).
- 6.11. Куделя Е. С., Спектральный анализ металлов и сплавов. Гостехиздат УССР, 1961.

7. Анализ растворов

- 7.1. Буррпель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х., Фотометрия пламени. ИЛ, 1962.
- 7.2. Полуэктов Н. С., Методы анализа по фотометрии пламени. Гостехиздат, 1959.

8. Анализ чистых веществ

- 8.1. Зайдель А. Н., Калптеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. И., Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Физматгиз, 1960.
- 8.2. Методы определения примесей в чистых металлах (сборник). Изд-во АН СССР, 1960.

9. Анализ газов и определение газов в металлах

- 9.1. Бочкова О. П., Шрейдер Е. Я., Спектральный анализ газовых смесей. Физматгиз, 1963.
- 9.2. Зайдель А. Н., Петров А. А., Вейнберг Г. В., Спектрально-изотопный метод определения водорода в металлах. Изд-во ЛГУ, 1957.
- 9.3. Скотников С. А., Определение азота в металлах методом эмиссионной спектроскопии. Москва, 1963.
- 9.4. Свентицкий Н. С., Таганов К. И., Техника проведения спектрального определения водорода, содержащегося в металлах. ЛДНТП, № 3 (1955).

10. Анализ геологических объектов и непроводящих веществ

- 10.1. Клер М. М., Приближенный количественный анализ минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1959.
- 10.2. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Спектральный анализ металлометрических проб. Госгеолтехиздат, 1959.
- 10.3. Русанов А. К., Спектральный анализ руд и минералов. Госгеологоиздат, 1948.
- 10.4. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г., Количественное определение редких и рассеянных элементов, Госгеолтехиздат, 1960.
- 10.5. Соловов А. П., Инструкция по металлометрической съемке. Госгеолтехиздат, 1957.
- 10.6. Соловов А. П., Основы теории и практики металлометрических съемок. Изд-во АН КазССР, 1959.
- 10.7. Калинин С. К. и Файн Э. Е., Спектральный анализ минерального сырья. Изд-во АН КазССР, 1962.
- 10.8. Еременко В. Я., Спектроскопическое определение микроэлементов в природных водах. Изд-во АН СССР, 1960.
- 10.9. Ahrens L. H., Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates. Pergamon Press, 1954.

11. Труды совещаний и сборники

- 11.1. Материалы совещания по спектроскопии ее применениям. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 5, № 2—3 (1941).
- 11.2. Материалы конференции по спектральному анализу 1944. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 9, № 6 (1945).
- 11.3. Материалы Всесоюзной конференции по спектроскопии. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 11, № 3—4 (1947).
- 11.4. Материалы 6-го совещания по спектроскопии. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 12, № 4—5 (1948).
- 11.5. Материалы IX Всесоюзного совещания по спектроскопии. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 19, № 1 (1955).
- 11.6. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. II. Атомная спектроскопия. Изд-во Львовского Гос. университета, 1958.
- 11.7. Материалы XII Всесоюзного совещания по спектроскопии. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 23, № 9 (1959).
- 11.8. Материалы XIV совещания по спектроскопии. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 27, № 1 (1963).
- 11.9. Сборник докладов I научно-технической конференции по спектральному анализу. Изд-во АН БССР, 1956.
- 11.10. Труды II Донецкой научно-технической конференции по спектральному анализу. Металлургиздат, 1959.
- 11.11. Материалы I Уральского совещания по спектроскопии. Metallurgizdat, 1958.
- 11.12. Материалы II Уральского совещания по спектроскопии. Metallurgizdat, 1959.
- 11.13. Материалы III Уральского совещания по спектроскопии. Metallurgizdat, 1962.
- 11.14. Материалы II Всесоюзного совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии. НТОЦМ, 1957.
- 11.15. Спектральный анализ в цветной металлургии. Труды III совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии. Metallurgizdat, 1960.
- 11.16. Применение методов спектроскопии в промышленности продовольственных товаров и сельском хозяйстве (сборник). Изд-во ЛГУ, 1957.
- 11.17. Bericht über das V Internationale Kolloquium für Spectroskopie. Mikrochimica Acta, № 2—3 (1955).
- 11.18. Development in Applied Spectroscopy, v. I. New York, 1961.
- 11.19. Proceeding of the Colloquium International VI. Spectrochimica Acta, v. 11. Pergamon Press, London, 1957.

12. Разные работы

- 12.1. Гиллебранд В. Ф., Лендаль Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И., Практическое руководство по неорганическому анализу. Химиздат, 1957.
- 12.2. Налимов В. В., Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.
- 12.3. Перечень стандартных образцов химического состава, эталонов и постоянных электродов для спектрального анализа, образцов для стилоскопического анализа. Metallurgizdat, 1956.
- 12.4. Соколова Л. В., Заводск. лаборатория 30, 50 (1964).
- 12.5. Смирнов В. Ф., Стриганов А. Р., Хршановский С. А., Организация и оборудование типовых спектральных лабораторий. Изд-во АН СССР, 1952.
- 12.6. Шаевич А. Б., Методы оценки точности спектрального анализа. Metallurgizdat, 1964.
- 12.7. Calder A. B., Evaluation and Presentation of Spectro-Analytical Results. Hilger and Watts, London, 1959.
- 12.8. Encyclopedia of Spectroscopy, Charman and Hall Ltd, London, 1960.
- 12.9. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Петров А. А., Оптика и спектроскопия 10, 673 (1961).
- 12.10. Свойства фотографических материалов на прозрачной подложке. Сепситометрический справочник, Гостехиздат, 1955.
- 12.11. Мандельштам С. Л., Недлер В. В., Оптика и спектроскопия 10, 390 (1961).
- 12.12. Зильберштейн Х. И., диссертация, 1954.
- 12.13. Fred M., Nachtrieb N., Tomkins F., JOSA 37, 279 (1947).
- 12.14. Feldman C., Anal. Chem. 21, 1041 (1949).
- 12.15. Baer W. K., Hodges E. S., Appl. Spectr. 14, 141 (1960).

- 12.16. М андельштам С. Л., и Фалькова О. Б., Заводск. лаборатория, № 4 (1955).
- 12.17. Зайдель А. Н., Петров А. А., ЖТФ 25, 2571 (1955).
- 12.18. Зайдель А. Н., Лазеева Г. С., Петров А. А., Заводск. лаборатория 29, 693 (1963).
- 12.19. Иванцов Л. М., М андельштам С. Л., Райский С. М., Шелков Л. С., Шурагин А. И., Заводск. лаборатория, № 2, 177 (1954).
- 12.20. Romand J., Balloffet G., Sp. Chem. Acta 11, 268 (1957).
- 12.21. Scribner B., Mullin H. J., J. Res. Nat. Bur. Stand. 37, 379 (1946).
- 12.22. Broida H. P., Selgin M., Morowitz H. J., J. Res. Nat. Bur. Stand. 52, 293 (1954).
- 12.23. Kuhn H., Reports on Progress in Phys. 14, 64 (1951).
- 12.24. Зайдель А. Н., Разумовский А. Н., Чайка М. П., Оптика и спектроскопия 10, 15 (1961).
- 12.25. Bradley L., Proc. Roy. Soc. 262, 1308 (1961).
- 12.26. Lvov B., Sp. Chim. Acta 17, 761 (1961).
- 12.27. Miller B., Aviation Week. 3, 62—66 (1961).
- 12.28. Коронкевич В. П., и Колесова Э. Б., Оптика и спектроскопия 10, 268 (1961).
- 12.29. Романовский В. И., Основные задачи теории ошибок. Гостехиздат, 1947.
- 12.30. Brody J. K., Faris J. P., Buchman R. E., Analyt. Chem. 30, 1909 (1958).
- 12.31. Voucy L., Sp. Chim. Acta 12, 380 (1958).
- 12.32. Чайка М. П., Оптика и спектроскопия 7, 10 (1959).
- 12.33. Боргест В. А., Зайдель А. Н., Оптика и спектроскопия 5, 686 (1958).
- 12.34. Жиглинский А. Г., Кочемировский А. С., Вест. ЛГУ, № 16, вып. 3, 62 (1963).
- 12.35. Жиглинский А. Г., Кунд Г. Г., Оптика и спектроскопия 7, 836 (1959).
- 12.36. Жиглинский А. Г., Зайдель А. Н., Петров А. А., Заводск. лаборатория 29, 550 (1963).
- 12.37. Зайдель А. Н., Малышев Г. М., Шрейдер Е. Я., Оптика и спектроскопия 17, 129 (1964).
- 12.38. Junke J. Salpeter E. W., Metallurgia Ital. 49, 425 (1957).
- 12.39. Golob J. A., Appl. Spectr. 15, 57 (1961).
- 12.40. Свентицкий Н. С., Педос Ф. З., Шлепкова З. И., Оптика и спектроскопия 6, 815 (1959).
- 12.41. Ипатов В. А., Фотоэлектрический прибор для определения концентрации паров ртути в воздухе. Автореферат диссертации, ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1964.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоколлимационная призма 58
анализ воздуха 256
— газов, бинарные смеси 252
— —, многокомпонентные смеси 253
— —, обогащение пробы 255
— —, определение азота 198
— —, — водорода 201
— —, — кислорода 199
— —, стандартные смеси 251
— готовых изделий и металлических покрытий 195
— инертных газов 255
— медных сплавов 191
— порошков 193
— по ходу плавки 193
— растворов, метод вращающегося диска 169
— —, — медной искры 168
— —, — пористого электрода 170
— —, фульгураторы 169
— расщепляющегося сплава 189
— феррованадия 187
- Визуальные методы анализа сплавов, метод фотометрического интерполирования 184
виньетирование 76
внутренний стандарт 244
вогнутая решетка, астигматизм 61
- Газонаполненные фотоэлементы 108
гартмановская диафрагма 64
гетерохромная фотометрия 119
гомохромная фотометрия 118
- Дифракционная решетка, главные максимумы 59
— —, дисперсия 60
— —, дуги Лаймана 63
— —, — Роуланда 62
— —, разрешающая способность 60
— —, реплики 63
— — с профилированным штрихом 61
— —, угол блеска 61
диффузия излучения 27
дробовой эффект 111
- Изотопическая структура 28
изотопическое смещение 258
- изотопный анализ азота 280
— — бора 271, 280
— — водорода 264
— — гелия 268
— — кислорода 282
— — лития 268, 294
— — ртути 277, 294
— — свинца 273
— — стронция 271
— — углерода 282
— — урана 276
инструментальный контур 71, 72
интерполяционная формула Гартмана 117
— — квадратичная 117
интерферометр Фабри — Перо 89
— —, контрастность 92
— —, постоянная эталона 91
— —, разрешающая способность 91
— —, угловая дисперсия 90
- Кларк 234
количественный анализ, внутренний стандарт 148, 158
— —, гомологичные линии 148, 149
— —, метод добавок 159
— —, — спектральных энергий 159
— —, эталоны 146, 152—155
коэффициент вариации 162, 187, 192
— вторичной эмиссии 169
коэффициенты Стьюдента 163, 313
кривая обыскривания 181
критерий Рэлея 55
круг Роуланда 61
- Легковозбудимые элементы 138
линейная дисперсия 53
линейчатый спектр 18
локальный анализ 194
- Металлометрическая съемка, метод вдвигания пробы 236
— —, — испарения из канала 236
— —, — появления спектральных линий 239
— —, — спектров сравнения 239
— —, — фотометрического интерполирования 239
микрофотометр нерегистрирующий 120
— регистрирующий 120
монохроматор 53

- Нормальная щель 71
носители 215, 228
- Обогащение пробы, метод испарения ос-
повы 223**
— —, — озоления образца 225
— —, — осаждения 227
— —, — хроматографии 229
— —, — экстракции 220
— —, — электролиза 231
обратная дисперсия 53
объскривание 181, 250
однолинзовый конденсор 73
определение азота в трудновосстанавли-
ваемых металлах 204
— кислорода в стали 202
— — в трудновосстанавливаемых метал-
лах 203
— малых примесей, фракционная дистил-
ляция 214, 229
освещенность 67
относительная чувствительность 213
- Плазмотрон 37**
полосатый спектр 18
полуколичественный анализ, метод од-
нородных дублетов 151
— —, — появления чувствительных ли-
ний 150
— —, — спектров сравнения 151
полюый катод 210, 247, 286
последние линии 135
преобразование Зейделя 127, 187
прибор предварительной дисперсии 94
призма Аббе 57
—, астигматизм 56
— Волластона 119
—, дисперсия 54
— Корню 57, 79
—, кривизна спектральных линий 56
— постоянного отклонения (см. призма
Аббе)
— прямого зрения 58
—, разрешающая способность 55
—, угол наименьшего отклонения 54
— Франка — Риттера 119
- Разрешающая способность прибора 52**
растровый конденсор 75
реабсорбция 27
регистрация спектров, компенсационный
метод 130
— —, метод накопления 131
- Самообращение спектральных линий 28**
сверхтонкая структура 28
световой поток 67
сканирование спектра 128
спектральная линия, естественное уши-
рение 26
— —, доплеровское уширение 26
— —, зеемановское уширение 26
спектральная линия, инструментальное
уширение 28
— —, штарковское уширение 26, 262
спектральный прибор, дисперсия 66, 80,
117
— —, разрешающая способность 66, 89,
143
— —, светосила 53, 67, 143
— —, увеличение 65
спектрограф 53
спекроскоп 53
спектроскопический буфер 243
сплошной спектр 18
стилометр 81
стилоскоп 81
- Температура возбуждения 24**
— электронного газа 23
термически равновесная плазма 22
точность анализа, выборочная диспер-
сия 162
— —, генеральная дисперсия 162
— —, доверительные вероятности 162
— —, доверительный интервал 162
— —, коэффициент вариации 162
— —, — надежности 163
— —, средняя арифметическая ошибка
162
— —, — квадратичная ошибка 162
трехлинзовый конденсор 74
трудновозбуждаемые примеси, импульсный
разряд 209
— —, область вакуумного ультрафио-
лета 210
— —, полюый катод 210
— —, скользящая искра 211
— элементы 138
- Угловая дисперсия 53**
удар второго рода 20
— первого рода 20
установка вогнутой решетки по Иглю 84
— — — по Пашену — Рунге 84
- Формула Коши 53**
— Ломкина — Шайбе 30
— Найквиста 111
— Саха 19, 22
фотокатод, квантовый выход 106
фотопластинка, величина почернения 100,
121
—, инерция 101
—, марки почернений 124, 186
—, область недодержек 102
—, — нормальных почернений 101
—, — передержек 102
—, ореолы 102
—, постоянная Шварцшильда 101
—, соляризация 102
—, уравнение Шварцшильда 101
— фактор контрастности 101
—, характеристическая кривая 101, 124,
186

- фотоэлектронные умножители 109
— —, темновой ток 111
— —, чувствительность 111
— —, шумы 111
фотоэлемент с внешним фотоэффектом 108
— с внутренним фотоэффектом 107
фотоэмульсия, калибровка 124
—, квантовый выход 103
—, чувствительность 102
—, эквивалентный квантовый выход 103
- Хроматография 229
- Чувствительность анализа 141, 235, 293,
308 — 313
— — абсолютная 141, 144—145
— —, время регистрации 145
— — относительная 141—144
- Ширина щели 70
Шумановские пластинки 104
- Электронно-оптические усилители 112
Яркость источника 67
-

Александр Натанович Зайдель

ОСНОВЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

М., 1965 г., 324 стр. с илл.

Редакторы *Вирко И. Г.* и *Островский Ю. И.*

Техн. редактор *Шкляр С. Я.*

Корректор *Серкина А. Ф.*

Сдано в набор 10/X 1964 г.

Подписано к печати 10/II 1965 г.

Бумага 70×108¹/₁₆. Физ. печ. л. 20,25.

Условн. печ. л. 28,35. Уч.-изд. л. 27,30.

Тираж 10000 экз. Т-03086.

Цена книги 1 р. 52 к. Заказ № 442.

Издательство «Наука».

Главная редакция

физико-математической литературы.

Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

Московская типография № 16

Главполиграфпрома Государственного
комитета Совета Министров СССР по печати.

Москва, Трехпрудный пер., 9.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ
ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

ВЫЙДУТ ИЗ ПЕЧАТИ В 1965 ГОДУ:

Агранович В. М. и Гинзбург В. Л., Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, 17 л., 5000 экз., 1 р. 05 к. в пер. (II кв.).

Белов К. П. и др. Ферро- и антиферромагнетизм редкоземельных металлов и их соединений (серия «Современные проблемы физики»), 12 л., 6000 экз., 80 коп. в пер. (IV кв.).

Власов А. А., Статистические функции распределения, 20 л., 10 000 экз., 1 р. 30 к. в пер. (III кв.).

Волькенштейн М. В., Молекулы и жизнь. Введение в молекулярную биофизику, 30 л., 10 000 экз., 1 р. 70 к. в пер. (III кв.).

Гуревич И. И. и Тарасов Л. В., Физика нейтронов низких энергий, 30 л., 6000 экз., 1 р. 70 к. в пер. (III кв.).

Дитчберн Р., Физическая оптика, перев. с англ., под ред. проф. И. А. Яковлева, 53 л., 10 000 экз., 2 р. 85 к. в пер. (II кв.).

Мигдал А. Б., Теория конечных ферми-систем и свойства ядер, 24 л., 6000 экз., 1 р. 40 к. в пер. (III кв.).

Пикус Г. Е., Основы теории полупроводниковых приборов (серия «Физика полупроводников и полупроводниковых приборов»), 18 л., 15 000 экз., 1 р. 10 к. в пер. (III кв.).

Тябlikов С. В., Методы квантовой теории магнетизма, 18 л., 6000 экз., 1 р. 10 к. в пер. (II кв.).

Фабелинский И. Л., Молекулярное рассеяние света, 25 л., 7000 экз., 1 р. 45 к. в пер. (IV кв.).

Федоров Ф. И., Теория упругих волн в кристаллах, 17 л., 6000 экз., 1 р. 05 к. в пер. (I кв.).

Халатников И. М., Введение в теорию сверхтекучести (серия «Современные проблемы физики»), 10 л., 6000 экз., 70 к. в пер. (II кв.).

Щетинков Е. С., Физика горения газов, 39 л., 7000 экз., 2 р. 15 к. в пер. (II кв.).

Заказы на печатающиеся книги принимаются всеми магазинами Книготорга. При отказе принять заявку можно обратиться по адресу: Москва, В-71, Ленинский проспект, 15, В/О «Союзкнига».