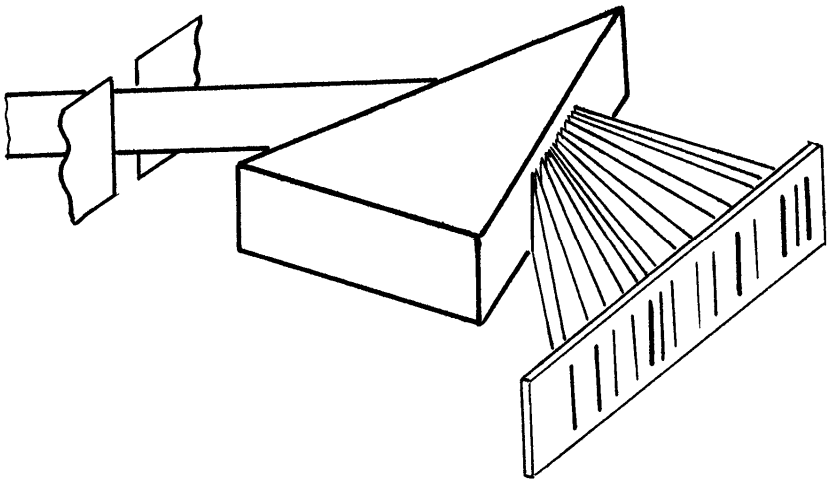
В.И. БАРСУКОВ

НАЧИНАЮЩЕМУ АНАЛИТИКУ-СПЕКТРОСКОПИСТУ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ

Учебное издание

БАРСУКОВ Владимир Иванович

НАЧИНАЮЩЕМУ АНАЛИТИКУ-СПЕКТРОСКОПИСТУ

Учебное пособие

Редактор О.М. Я р ц е в а
Компьютерное макетирование М.А. Ф и л а т о в о й

Подписано в печать 19.12.06
Формат 60x84/16 Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Объем 6,9 уч.изд. Тираж 100 экз. Заказ № 834

Издательско-полиграфический центр ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14
Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

В.И. БАРСУКОВ

НАЧИНАЮЩЕМУ АНАЛИТИКУ-СПЕКТРОСКОПИСТУ

Утверждено Ученым советом ТГТУ
в качестве учебного пособия

Тамбов
Издательство ТГТУ
2007

УДК 543.42(075)
ББК Г46я73
Б261

Р е ц е н з е н т ы:
Заведующий кафедрой химии ТГТУ, доктор химических наук, профессор
А.Б. Килимник

Доктор педагогических наук, профессор кафедры физики ТГТУ
Н.Я. Молотков

Заведующий кафедрой природопользования и защиты окружающей среды ТГТУ, доктор технических наук, профессор
Н.С. Попов

Заведующий кафедрой криминалистики ТГТУ,
доктор технических наук, профессор
В.Н. Чернышов

Барсуков, В.И.
Б261 Начинающему аналитику-спектроскописту : учеб. пособие / В.И. Барсуков. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 116 с. – 100 экз. – ISBN 5-8265-0548-6.

Представлены краткие теоретические сведения и методические указания, необходимые для выполнения практических работ по атомной спектроскопии (эмиссионной, эмиссионной пламенной фотометрии, атомно-абсорбционному анализу), кратко описаны методы количественного определения вещества, аппаратура и техника работы.

Предназначены для студентов инженерных специальностей, в учебные планы которых включены вопросы спектрального анализа, могут быть рекомендованы работникам промышленных и заводских лабораторий, занимающихся анализом качества исходного сырья и готовой продукции.

УДК 543.42(075)
ББК Г46я73

ISBN 5-8265-0548-6

© Барсуков В.И., 2007
© ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет" (ТГТУ), 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Спектральный анализ является одним из современных методов аналитического контроля различного сырья и продуктов его переработки.

Основные достоинства этого метода: простота техники работы; достаточно высокая чувствительность определения; отсутствие необходимости разделения элементов; возможность использования приборов со средней дисперсией; малое количество вещества, необходимого для проведения анализа; высокая экспрессность и воспроизводимость анализа; возможность применения компьютерной техники для обработки и хранения документации.

Эти достоинства и проведенные исследования способствуют созданию методик определения большой группы элементов в различных объектах: чистых металлах; сталях различных марок; цветных и алюминиевых сплавах; электролитах гальванических ванн; биологических объектах животного происхождения; растениях; почвах; воздушных средах; сточных (в том числе промышленных) и природных водах; пищевых продуктах и т.п.

Однако условия современного рынка, его конкурентная борьба, выдвигают новые, повышенные требования к качеству как готовой продукции, так и к исходному сырью. Реализация этих требований связана с развитием аналитического контроля, созданием лабораторий, оборудованных современной техникой и передовыми методиками анализа. Обслуживать эту технику способны специалисты высокой квалификации. Повышению их профессионального уровня посвящено предлагаемое учебное пособие.

Автор благодарит ряд промышленных предприятий и учреждений города за спонсорскую поддержку, которая способствовала выходу в свет этого пособия, в том числе ООО "Автосервис" в лице его генерального директора А.С. Алешкина, ОАО "Тамбовоблгаз" в лице его генерального директора А.Н. Блохина, ОАО "Универмаг" в лице его генерального директора В.Н. Бирюкова.

Кроме того, автор считает своим долгом выразить благодарность рецензентам – докторам наук: А.Б. Килимнику, Н.Я. Молоткову, Н.С. Попову и В.Н. Чернышову за ценные замечания и советы во время работы над рукописью.

Все критические замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.

В.И. Барсуков

Глава 1

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО МЕТОДАМ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

ВВЕДЕНИЕ

Один из методов оптической спектроскопии – эмиссионный спектральный анализ – представляет собой метод определения качественного и количественного химического состава вещества по спектрам излучения атомов и молекул. Спектры излучения атомов наблюдают на специальных оптических приборах, сжигая исследуемые пробы при высоких температурах в таких источниках энергии, как газовое пламя, электрическая дуга постоянного или переменного тока, высоковольтная искра, плазмотрон, индуктивно связанная плазма и т.п. При сжигании проб происходит испарение и диссоциация исследуемых веществ на атомы и ионы, которые, находясь в возбужденном состоянии, дают спектры излучения. Каждый элемент обладает специфичным спектром излучения с характерными линиями определенной длины волны. Установление этих линий в спектре проб позволяет определить их качественный состав, т.е. провести качественный спектральный анализ. Сравнивая интенсивность спектральных линий элементов в пробе с интенсивностью тех же линий в спектре эталонов (стандартов) с известной концентрацией определяемых элементов, производят количественные измерения состава проб.

Практические работы по эмиссионной спектроскопии охватывают весь комплекс вопросов: от выбора методики и подготовки проб до получения количественного результата и его оценки. Весь объем проводимых работ рассматривается как единый целостный процесс, все звенья которого неразрывно связаны между собой и выполняются в той последовательности, как это диктуется практикой спектрального анализа (см. схему проведения работ).

СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

Общие указания к лабораторным работам по эмиссионному спектральному анализу

Приступая к выполнению практических работ, необходимо проделать следующее:

1. Ознакомиться с инструкцией о мерах предосторожности и по технике безопасности при работе в лаборатории спектрального анализа.
2. Познакомиться с оптической схемой данного спектрографа и электрической схемой генератора для получения и фотографирования спектров.
3. Прочитать все, что относится к данной работе, к фотографированию спектров, к проявлению и фиксированию экспонированной фотопластинки.
4. При установке ширины щели спектрографа вращать барабан микрометрического винта осторожно, не проходя отметку 0,000.
5. Во время фотографирования спектров на спектрографе у штатива с электродами под напряжением должны находиться только те лица, которые выполняют данную работу.
6. После химической обработки экспонированной фотопластинки на эмульсии полученной спектрограммы записывают номер учебной задачи, дату и фамилию работника, производившего фотографирование спектров.
7. По окончании работы на спектропроекторе или микрофотометре МФ-2 необходимо убрать спектрограмму и выключить прибор.

Практическая работа 1

ФОТОГРАФИРОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ЖЕЛЕЗА

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

Спектр железа имеет большое число близко расположенных друг к другу линий (в видимой и УФ-областях наблюдается 4700 спектральных линий). Они хорошо изучены и играют роль опорных при определении положения неизвестных линий элементов в исследуемом спектре пробы. Спектр железа широко используется в спектральном качественном анализе при отождествлении линий и при измерении длин волн спектральных линий других элементов.

Необходимые приборы и материалы:

1. Спектрограф с кварцевой оптикой ИСП-30.
2. Генератор дуги переменного тока.
3. Искровой генератор.
4. Спектропроектор ПС-18 или ДСП-1.
5. Секундомер.
6. Электроды. Применяют стержни диаметром 6 мм, длиной 4 см из чистого железа типа Армко, содержащего примеси (медь-0,2 %; никель-0,15 %; марганец-0,1 %; кремний и хром-следы).
7. Фотографические пластинки, спектральные, тип 1, чувствительностью 4 ед. ГОСТа, размером 9×12 см.
8. Проявитель 1 – контрастный метол-гидрохиноновый:

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

Проявитель 2 (в двух растворах):

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

Перед проявлением раствор А и Б смешивают в равных объемах.

9. Фиксаж быстродействующий:

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

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

Выполнение работы

Условия фотографирования спектра. Ширина щели спектрографа 0,008…0,01 мм. Высота щели спектрографа 2 мм (устанавливается при помощи диафрагмы Гартмана). Используется установка источника света с трехлинзовой конденсорной системой. Источник возбуждения спектра – генератор дуги переменного тока ДГ-2 в дуговом режиме, ток 5–6 А, рабочий дуговой промежуток 2…2,5 мм. При искровом возбуждении применяют генератор ИВС-23 или ИГ-2, включенный по сложной схеме; емкость конденсатора 0,01 мкФ, индуктивность 0,01 мкГ, искровой промежуток 2 мм.

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

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

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

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

С фотопластинкой следует обращаться осторожно. Прикосновение пальцев к сухой или влажной эмульсии оставляет несмываемый след в виде отпечатка пальцев на эмульсии, что может испортить снимок.

Брать фотопластинку следует только за ребра. Вынув фотопластинку из коробки, оставшиеся следует завернуть так же, как они были завернуты, и стараться сложить упаковочную бумагу по старым следам складок. В этом случае упаковка фотопластинок получится аккуратная, без рваных углов бумаги. При небрежной упаковке пакет получается больших размеров и при укладке его в коробку бумага и коробка рвутся, что приводит к частичному засвечиванию и порче фотопластинок.

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

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

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

Проявление. Экспонированную фотопластинку вынимают из кассеты и быстро погружают ее эмульсией вверх в кювету размером 9×12 см с проявителем. Можно экспонированную фотопластинку сначала поместить в кювету эмульсионным сло-

ем вверх, а затем быстро влить необходимое количество проявляющего раствора. Уровень жидкости в кювете должен быть приблизительно на 0,5…1,0 см выше поверхности фотопластинки. Проявлять следует при равномерном и энергичном помешивании проявляющего раствора. Перемешивание можно осуществить разными приемами, но чаще применяют ручное (покачивание кюветы) или механическое (при помощи мотора). Перемешивание необходимо для равномерного проявления всей поверхности фотоэмульсии. Неравномерность проявления может произойти вследствие местного обеднения проявителя, и последние линии в спектре могут не проявиться, что приведет к искажению относительного почернения спектральных линий.

Во время проявления поддерживают температуру проявляющего раствора постоянной, в пределах 18…20 °С. Проявление продолжается 3…4 мин (в зависимости от типа фотоэмульсии), после чего фотопластинку вынимают из проявителя и быстро промывают в воде одновременно по всей ее поверхности. Быстрое промывание тормозит дальнейшее неравномерное проявление фотопластинки. После химической обработки эмульсии проявляющий раствор выливают в склянку соответствующей вместимости так, чтобы раствор занимал ее объем почти до пробки. Это предохраняет проявляющий раствор от сильного окисления кислородом воздуха.

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

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

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

Изучение дугового спектра железа

Полученную спектрограмму помещают эмульсией вверх на предметный столик спектропроектора ПС-18 или ДСП-1. Фокусировкой объектива добиваются резкого изображения линий спектра на экране. Берут планшет № 15 атласа дугового спектра железа и накладывают его на экран спектропроектора так, чтобы линии железа в проекции спектра совпадали с линиями атласа. Изучение спектра железа удобно начинать с группы линий 301,61…302,1 нм, легко запоминающихся, или с группы 259,84…259,96 нм, состоящей из двух линий приблизительно одинаковой интенсивности. Эта группа линий находится на планшете № 15 (табл. 1.1). Таким путем, используя другие планшеты атласа дугового спектра железа, отождествляют наиболее характерные линии и группы линий в спектре железа.

1.1. Некоторые характерные линии в спектре железа

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

* Смотрите литературу к главе 1 – таблицы спектральных линий и атласы [2, 3]: первые номера планшетов, например № 6, относятся к атласу [2], вторые номера планшетов (№ 7) – к атласу [3].

Следует учитывать, что на экране спектропроектора полное совмещение линий в проекции спектра с линиями атласа наблюдается только в центре экрана, на участке длиной 6 см. Рекомендуется зарисовать и запомнить следующие характерные группы линий в дуговом спектре железа (см. табл. 1.1).

Меры предосторожности

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

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

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

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

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) схема установки и пояснения к ней; 3) изложение основных этапов работы; 4) четкие рисунки (карандашом) изучаемых групп спектральных линий с указанием их длин волн.

Практическая работа 2

ИЗМЕРЕНИЕ ДЛИН ВОЛН СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ С ПОМОЩЬЮ МИКРОСКОПА МИР-12 ИЛИ КОМПАРАТОРА ИЗА-2

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

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Измерительный микроскоп МИР-12, компаратор ИЗА-2 или столик для рассматривания спектрограмм СТЛ.
2. Спектрограмма с отмеченными спектральными линиями.

Выполнение работы

После ознакомления по описанию с устройством и работой измерительного микроскопа МИР-12, компаратора ИЗА-2 или столика для рассматривания спектрограмм поступают следующим образом: исследуемую спектрограмму кладут эмульсией кверху на предметное стекло измерительного прибора. Ориентируют спектрограмму так, чтобы увеличение длин волн спектральных линий возрастало слева направо, т.е. соответствовало увеличению показаний миллиметровой шкалы микроскопа.

Устанавливают окуляр микроскопа на резкость изображения сетки перекрестия и производят фокусировку до уничтожения параллакса. Отмеченные на спектрограмме линии устанавливают в поле зрения микроскопа. Вращая барабан, наводят нить окуляра на первую линию железа с меньшим значением длины волны λ_1, лежащую левее определяемой линии, и записывают отсчет по шкале. Измеряют расстояние от первой линии железа λ_1 до определяемой линии λ_x, затем от определяемой линии до второй линии железа λ_2 (рис. 1.1).

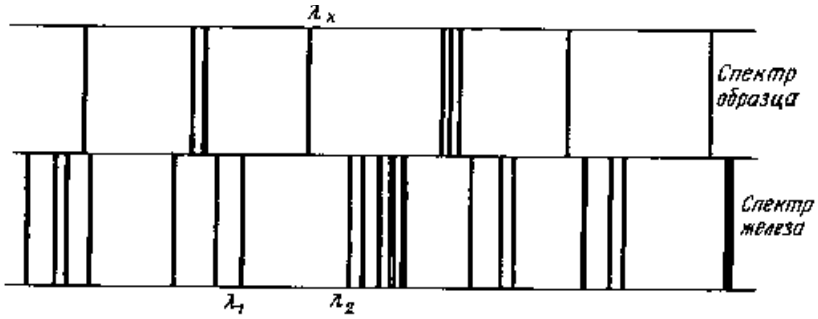


Рис. 1.1. Схема измерения длин волн

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

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{l_2 - l_1} = \frac{\lambda_x - \lambda_1}{l_x - l_1}\,. \qquad (1)$$

По формуле линейной интерполяции из (1) легко вычислить λ_x

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{l_2 - l_1}(l_x - l_1)\,, \qquad (2)$$

где λ_x – искомая длина волны, нм; λ_1 и λ_2 – длины волн линий железа ($\lambda_1 < \lambda_x < \lambda_2$); l_x – отсчет по шкале искомой длины волны неизвестной линии, мм; l_1 – отсчет перемещения микроскопа по миллиметровой шкале и барабану для первой линии железа, мм; l_2 – отсчет перемещения микроскопа по миллиметровой шкале и барабану для второй линии железа, мм.

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

Измерение расстояний между линиями повторяют около 5….8 раз и из результатов всех измерений берут среднее значение λ_x, вычисленное по формуле (2).

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

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

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

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) все результаты измерений и вычислений; 3) погрешность измерения на микроскопе $\pm(5 + \frac{\Delta n}{10})$ мк, где Δn – измеренная длина, мм.

Практическая работа 3

ОБНАРУЖЕНИЕ БАРИЯ И БЕРИЛЛИЯ В ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Цель работы: обнаружение бария и бериллия в пробе методом сравнения спектра пробы со спектрами эталонов или спектром железа.

Используя аналитические линии бария и бериллия, ставят условия проведения анализа. По выбранной методике наблюдения спектра находят аналитические линии элементов путем сравнения спектра со спектром искомых элементов или со спектром железа.

Необходимые приборы и материалы:

1. Спектрограф кварцевый ИСП-30.
2. Спектропроектор ПС-18 или ДСП-1.
3. Угольные электроды.
4. Фотопластинки.
5. Проявитель.
6. Фиксаж.
7. Таблицы спектральных линий.
8. Атлас спектральных линий железа.

Выполнение работы

По таблицам спектральных линий устанавливают наиболее чувствительные линии для каждого определяемого элемента. В соответствии с длиной волны этих линий выбирают подходящие фотоматериалы и источник возбуждения спектра.

В зависимости от интервала предполагаемой концентрации искомых элементов выбирают способ введения пробы в разряд, экспозицию, ширину щели, силу тока и условия освещения щели (подробнее см. ниже). Затем, пользуясь диафрагмой, последовательно снимают спектры чистых солей искомых элементов со спектром пробы в стык (рис. 1.2). Если анализ

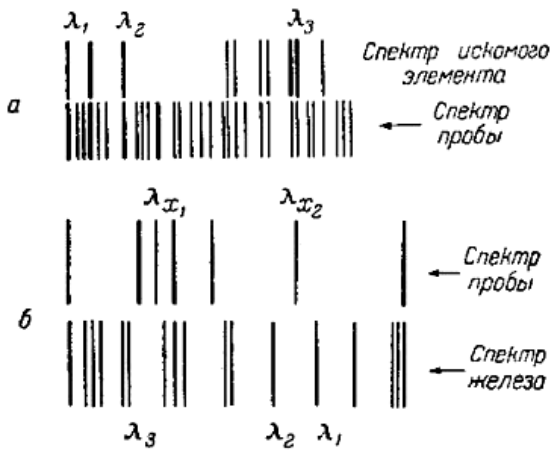


Рис. 1.2. Установление спектральных линий определенного элемента методом сравнения:

а – со спектром анализируемого элемента; *б* – со спектром железа

ведется на каком-либо носителе (уголь, медь), то необходимо снимать в стык и спектр электродов до внесения пробы, элементов. Экспозицию для эталонных спектров берут малой, чтобы в спектрах получились только основные линии.

Сравнивают спектры проб со спектрами эталонов. Если аналитические линии чистых элементов (эталонов) продолжаются в спектре проб и не находятся в спектре электродов, то можно однозначно сказать, что в пробе присутствует данный элемент (рис. 1.2). Если же аналитические линии искомого элемента будут обнаружены и в спектре проб, и в спектре электродов, то окончательный ответ о наличии элемента в пробе можно дать, сравнивая их интенсивности в спектре пробы и электрода.

Обнаружение бария и бериллия в образцах горной породы

По таблицам спектральных линий выбирают наиболее чувствительные линии бария и бериллия. В дуговом режиме возбуждения барий имеет несколько линий, пригодных для анализа, а именно: 4554; 4934; 5535 и 6496 А, поэтому для наблюдения можно использовать как стилоскоп, так и спектрограф.

Аналитические линии бериллия 2651 и 2348 А, возбуждаемые в дуге, расположены в ультрафиолетовой области. Поэтому пригоден только кварцевый спектрограф, на котором возможно вести наблюдения и спектра бария.

Для возбуждения спектра выбирают дугу. Пластинки следует взять марки "Изопанхром" и "Изоортохром", чтобы иметь возможность наблюдать все линии спектра бария. Поскольку в пробе предполагается наличие железа, выбирают ширину щели не больше 0,01 мм, чтобы линию бериллия 2348 А можно было отличить от линии железа, расположенной рядом. Выбирают освещение щели с фокусировкой на объектив с использованием однолинзового конденсора, сила тока 5 А, экспозицию 40 с, чтобы молекулярный спектр не закрыл линий бария.

Выбрав условия для работы, приготавливают образцы проб и угольные электроды с эталонными солями бария и бериллия. Проверив освещение щели, фотографируют образцы в порядке, указанном в табл. 1.2.

После проявления и высушивания фотопластинки спектры рассматривают на спектропроекторе или через лупу. Если аналитические линии, например, бериллия, равные 2651 и 2348 А, находятся в спектре проб и отсутствуют в спектре угольного электрода, то в пробе содержится бериллий. Аналогично обнаруживают барий или другой элемент.

Обнаружить эти же элементы можно, сравнивая спектр пробы со спектром железа. Для этого пробу фотографируют только со спектром железа и просматривают спектр на спектропроекторе, ведя анализ по планшетам железа из атласа спектров.

1.2. Условия и порядок съемки спектров

Кварцевый спектрограф ИСП-30, дуга переменного тока (220 В, 10 А); промежуток 3 мм; освещение щели однолинзовым конденсором с фокусировкой на объектив; ширина щели 0,01 мм; пластинки "Изоортохром" чувствительностью 65 единиц ГОСТ; угольные электроды.

Наименование образца	Положение		Экспозиция, с	Примечание	Результаты
	кассеты	диафрагмы			
Угольные электроды чистые	10	3	40		
Соль бария					
Проба породы № 1	10	4	5		
Железные электроды	10	5	40		
Соль бериллия	10	6	3		
Проба породы № 1	15	3	5		
Железные электроды и т.д.	15	4	40		
	15	5	3		

Для определения линии бериллия 2651 А берут планшет из атласа спектра железа в области 2600…2670 А, а для линии бериллия 2348 А – планшет в области 2300…2360 А.

Так как в породе содержится железо, то линии железа в спектре сравнения и в спектре пробы совпадают, это помогает отыскивать нужные линии, если они расположены на участке, не занятом линиями железа. Линия бериллия 2651 А хорошо определяется, так как она расположена на участке, свободном от линии железа. Линия 2348 А близко прилегает к линии железа.

Точно так же обнаруживают барий и любой другой элемент.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотографирования спектров; 3) результаты фотометрирования линий; 4) результаты анализа образцов.

Практическая работа 4

ПОСТРОЕНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ КРИВОЙ ДЛЯ КВАРЦЕВОГО СПЕКТРОГРАФА ИСП-3О

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

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Спектрограф с кварцевой оптикой ИСП-30.
2. Генератор дуги переменного тока.
3. Искровой генератор.
4. Спектропроектор ПС-18 или ДСП-1.
5. Секундомер.
6. Электроды. Применяют стержни диаметром 6 мм и длиной 4 см из чистого железа типа Армко, содержащего примеси (медь-0,2 %; никель-0,15 %; марганец-0,1 %; кремний и хром–следы).
7. Фотографические пластинки, спектральные, тип 1, чувствительностью 4 ед. ГОСТа, размером 9×12 см.
8. Проявитель – контрастный метолгидрохиноновый.
9. Фиксаж быстродействующий.

Выполнение работы

Вместе с руководителем занятий проверяют электрическую схему и заземление генератора дуги переменного тока. Устанавливают железные электроды. Кассету спектрографа заряжают двумя фотопластинками различных типов. В левую часть кассеты помещают фотопластинку – спектральную, тип I – чувствительностью – 4 ед. ГОСТа для фотографирования области спектра 230,0…450,0 нм; в правую часть кассеты – изоорто – или изопанхром чувствительностью 32 ед. ГОСТа (для области спектра 450,0…570,0 нм).

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

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

Далее измеряют расстояния между следующими линиями: 237, 142…243, 63 нм и т.д.

Измерения производят на обеих спектрограммах между спектральными линиями, расположенными через 5…10 мм. Чем ближе взяты спектральные линии для измерения расстояния между ними, тем точнее будет построена дисперсионная кривая. Полученные данные записывают в таблицу, содержащую длины волн в нанометрах и расстояние между ними в миллиметрах (табл. 1.3).

По полученным данным строят график на миллиметровой бумаге, откладывая по оси ординат длины волн в масштабе 100 нм на 10 мм, а по оси абсцисс – расстояния между спектральными линиями в мм.

Полученные точки соединяют кривой по лекалу, и получают дисперсионную кривую данного спектрографа. Градуировка шкалы спектрографа производится подобным же способом.

1.3. Запись результатов измерений

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) все этапы работы; 3) полученный график обратной линейной дисперсии спектрографа.

Практическая работа 5

ПОСТРОЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ФОТОПЛАСТИНКИ

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

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

Необходимые приборы и материалы.

1. Спектрограф ИСП-30.
2. Кварцевый девятиступенчатый ослабитель.
3. Микрофотометр МФ-2.
4. Секундомер.
5. Электроды – стержни диаметром 6 мм из чистого железа.
6. Фотографические пластинки.
7. Проявитель и фиксаж (см. работу 1).

Выполнение работы

Условия фотографирования спектра железа:

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

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

Для проверки правильности освещения щели фотографируют спектр железа без ослабителя и без диафрагмы, ограничивающей высоту щели. После получения снимка спектра железа сохраняют установку осветительной системы неизмененной до фотометрирования нескольких спектральных линий по их высоте. Высоту линий берут такую, которая соответствует высоте имеющегося ступенчатого ослабителя. Высота (диаметр) ступенчатого ослабителя равна примерно 8 мм. Симметричное распределение почернения по высоте спектральных линий на спектрограмме в пределах погрешности измерений (около 0,01 в единицах почернения) указывает на равномерное освещение щели.

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

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

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

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

Исключают вуаль спектрограммы в области отмеченных линий (над первым снимком спектра или под ним на "прозрачном" месте спектрограммы), для чего включают фотоэлемент и, пользуясь серым клином, совмещают нулевое деление логарифмической шкалы микрофотометра с указателем на экране. Наводят на щель микрофотометра измеряемую линию, включают правой рукой фотоэлемент, а левой медленно и равномерно вращают головку микрометрического винта, "проводя" спек-

тральную линию через щель микрофотометра в ту и другую сторону. Отсчет берут в момент остановки изображения шкалы гальванометра при прохождении максимального почернения через щель прибора. После каждого включения фотоэлемента стараются брать отсчеты приблизительно через равные промежутки времени для того, чтобы утомляемость фотоэлемента при его прерывистом освещении одинаково сказываются на всех измерениях. Чувствительность фотоэлемента во время работы может снижаться за счет утомления фотокатода, что вносит определенную ошибку в измерения.

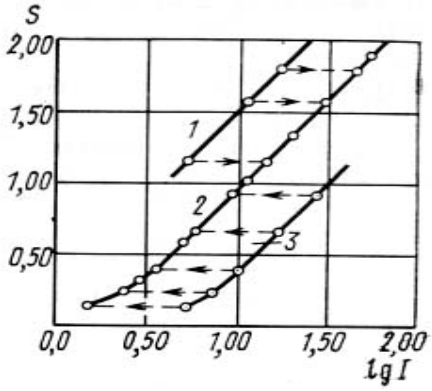


Рис. 1.3. Построение характеристической кривой эмульсии фотопластинки:

1, *3* – вспомогательные кривые; *2* – основная кривая

Из пяти–шести отсчетов максимального отклонения шкалы гальванометра записывают среднее показание. Затем переходят к измерению спектральных линий на следующей ступени и т.д. Таким образом фотометрируют все отмеченные линии по всем ступеням. Результаты фотометрирования записывают в таблицу, содержащую данную градуировку ступенчатого ослабителя, и найденные величины почернений (табл. 1.4).

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

1.4. Форма записи результатов фотометрирования

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

Из полученного семейства кривых, которые должны быть параллельны друг другу, выбирают наилучшую кривую – основную, например кривую 2 (рис. 1.3). Определяют величину смещения других кривых по отношению к основной кривой и переносят точки других кривых на основную, в направлении, показанном на рис. 1.3. Основная кривая 2 и будет характеристической кривой данной фотопластинки.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) результаты фотометрирования; 3) полученный график; 4) коэффициент контрастности γ данной фотопластинки, найденный по графику.

Практическая работа 6

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

Качественный спектральный анализ выполняют, главным образом, фотографированием спектров исследуемых проб в УФ – и видимой областях спектра с последующей расшифровкой полученной спектрограммы. При фотографировании спектров учитывают характеристику источника возбуждения спектра и физическое состояние пробы (компактный металл, раствор и т.п.). Если требуется обнаружить в пробе примеси в концентрации 0,001…0,0001 %, то необходимо обеспечить максимальную абсолютную интенсивность спектральных линий.

Необходимо учитывать, что в начале фотографирования спектра появляются линии легколетучих элементов: мышьяка, сурьмы, висмута и других; затем – спектры элементов, испаряющихся с умеренной скоростью: марганца, меди, железа и дру-

гих; элементы с высокой температурой испарения будут поступать в источник света последними. Таким образом, при испарении вещества в угольной дуге, в зависимости от техники анализа, может иметь место фракционированное испарение элементов.

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

Наиболее трудоемкая операция в качественном анализе – расшифровка спектрограммы. Для расшифровки спектра пользуются спектром железа, служащим спектром сравнения. Поэтому важно, чтобы спектр железа был сфотографирован рядом и встык со спектром исследуемого образца.

Необходимые приборы и материалы:

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

Выполнение работы

1. Устанавливают ширину щели спектрографа ~ 0,010…0,008 мм. Освещают щель спектрографа с помощью трехлинзовой конденсорной системы, установленной на стандартном расстоянии. Перед щелью прибора устанавливают диафрагму типа Гартмана.

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

3. Проверяют электрическую схему дуги вместе с руководителем занятий.

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

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

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

При спектральном анализе растворов их обычно наносят при помощи пипетки на торец или в углубление угольного электрода. Перед фотографированием спектра образца-раствора угольные электроды обжигают в дуге 20…30 с. Выключают электрический ток и в кратер еще горячего, но не раскаленного нижнего электрода вносят (при помощи пипетки) несколько капель (2…3) исследуемого раствора и спектры образцов фотографируют с разным временем экспозиции (15…30 с). После каждого снимка перемещают диафрагму Гартмана на одно деление, оставляя кассету в прежнем положении. Кассета перемещается после 5…7 снимков.

При фотографировании спектров производят запись в журнал практических работ по форме, указанной в табл. 1.5.

Расшифровка спектрограммы

Полученную спектрограмму помещают эмульсией вверх на столик спектропроектора ПС-18 или ДСП-1, а на экран спектропроектора – планшет, например, № 15 из атласа спектральных линий железа [4, 5]. Увеличенное изображение изучаемого участка спектра совмещают с соответствующей фотографией области спектра железа на планшете атласа, по которому и находят линии элементов в анализируемом образце. Расшифровку спектрограммы можно начинать с любой области спектра и пользоваться любым соответствующим планшетом из атласа. Планшет № 15 рекомендуется потому, что на нем лежит характерная группа из пяти линий спектра железа с длинами волн 301,62…302,11 нм. Эта группа линий быстро запоминается, и по ней легче ориентироваться в сложном спектре железа.

1.5. Форма записи при фотографировании спектров проб

№ снимка	Наименование образца	Положение кассеты	Положение диафрагмы Гартмана	Время экспозиции, с
1	железные электроды	2,0	2	5
2	соль $PbSO_4$ (учебн.)	2,0	3	10
3	соль $PbSO_4$ (учебн.)	2,0	4	30
4	раствор $MnCl_2$ (учебн.)	2,0	5	30

5	железные электроды	3,0	2	5
6	металл. стержень (контр.)	3,0	3	5
7	металл. стержень (контр.)	3,0	4	15
и т.д.				

На рис. 1.4 показан планшет из атласа спектральных линий для кварцевого спектрографа типа ИСП-30. Этот атлас состоит из 23 листов-планшетов. На каждом планшете нанесена шкала длин волн и помещена фотография небольшой области дугового спектра железа. Над спектром железа нанесены линии с символами элементов. Под символом элемента приведены последние цифры длины волны, а справа вверху интенсивности линий в условной 10-балльной шкале.

Следует иметь в виду, что на планшетах нанесена только часть линий из спектров элементов. Из большого числа линий каждого элемента были выбраны только наиболее интенсивные. Этими линиями и пользуются при расшифровке спектрограмм. Рекомендуется заранее ознакомиться с описанием атласа (см. приложение к атласу).

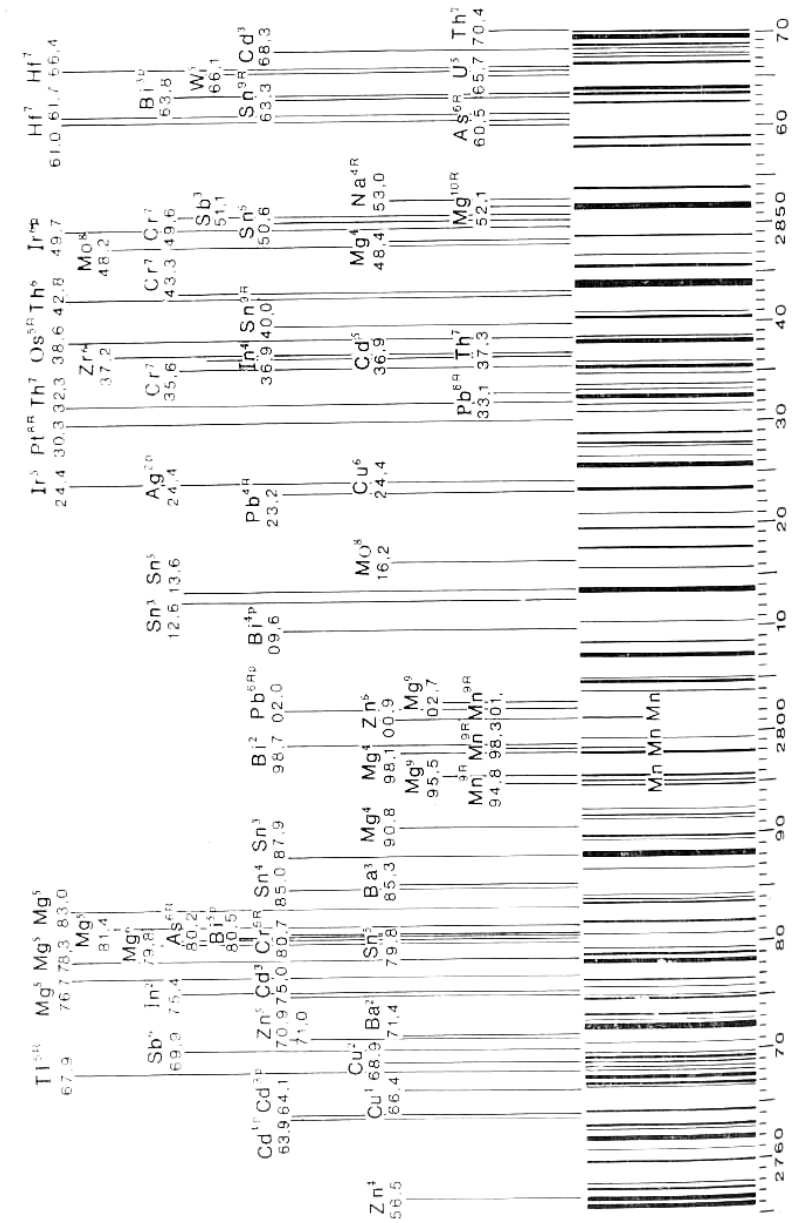


Рис. 1.4. Планшет № 13 из атласа спектральных линий для кварцевого спектрографа

Для быстрого нахождения участка спектра с аналитическими линиями искомого элемента н[illegible]одимо хорошо ориентироваться в спектре железа. Если спектр анализируемого образца простой, то следует идентифицировать все линии в спектре, начиная с наиболее интенсивных.

Последовательная идентификация всех линий в спектре весьма утомительна. При расшифровке сложных спектров идентифицировать проще по заранее выбранным последним и другим наиболее интенсивным линиям каждого элемента. Эти линии находят в специальных таблицах спектральных линий, приложенных к атласу спектральных линий. Наиболее чувствительные аналитические линии большинства элементов периодической системы Д.И. Менделеева лежат в области 230,0…350,0 нм. Эта область спектра умещается на одну фотопластинку 9×12 см, помещенную в кассету так, как это указано выше (правый край фотопластинки на 4 см не должен доходить до правого края рамки кассеты). Чувствительные линии щелочных и щелочноземельных элементов находятся в видимой и ближней ИК-области.

Следует иметь в виду, что на последние линии искомого элемента могут налагаться линии других элементов. В этом случае пользоваться последними линиями невозможно, и приходится выбирать другие – более слабые, но свободные от помех. Менее чувствительные линии служат для контроля правильности обнаружения и даже для ориентировочной оценки количественного содержания элемента в исследуемом образце. В рекомендуемых таблицах спектральных линий указывается концентрация элемента, при которой линии появляются в спектре. Эти оценки носят условный характер. Они получены при использовании проб определенного состава в определенных условиях, поэтому пользоваться ими следует осторожно при оценке концентрации элемента.

После расшифровки спектрограммы рекомендуется провести уточнение отождествленных линий при помощи таблиц спектральных линий элементов, например, при расшифровке спектрограммы были обнаружены элементы Mn и Mo по линиям: Mn 279,48; Mn 279,82; Mn 280,106; Mo 279,80; Mo 279,46 нм. Последние – наиболее чувствительные линии молибдена – не обнаружены. Проверка по таблицам спектральных линий показала, что близко к линии Mo 279,80 находится чувствительная линия марганца Mn 279,82. Эта линия так же, как и линия Mn 279,48, налагается на линии молибдена. Разница длин волн спектральных линий марганца и молибдена приблизительно соответствует величине погрешности в оценке длин волн с помощью спектропроектора. Учитывая это, мы считаем, что сомнительные слабые линии Mo 279,80 и Mo 279,46 принадлежат марганцу. По таблицам спектральных линий уточняем все обнаруженные спектральные линии, вызывающие сомнения. По количеству обнаруженных линий и их интенсивностям следует установить элемент, принадлежащий основе образца, и элементы примесей в нем. Достаточно обнаружить одну–две последние линии элемента, чтобы уверенно судить о его присутствии в образце. Результаты расшифровки спектрограммы записывают в лабораторный журнал по форме, указанной в табл. 1.6.

1.6. Форма записи результатов расшифровки спектрограммы

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотографирования спектров; 3) результаты расшифровки спектрограммы по приведенной выше форме (табл. 1.6); 4) результаты анализа контрольных образцов (например, в металлическом стержне обнаружены: основа – свинец; примеси – сурьма, железо и т.д.).

Меры предосторожности.

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

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

Полуколичественный и количественный спектральные анализы

В количественном спектральном методе анализа часто строят градуировочный график в координатах [ΔS; $\lg C$]. Градуировочные графики для определения примесей элементов в сплавах получают при помощи эталонов или стандартных образцов (СО). Стандартные образцы в виде комплектов металлических стержней приобретают у изготовителей. Условия применения этих эталонов заимствуются из инструкций, прилагаемых к каждому комплекту СО. Эталоны для спектрального анализа порошкообразных проб (окислов металлов, солей) и растворов готовят в лабораториях спектрального или химического анализа.

Практическая работа 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СВИНЦЕ И ЕГО СПЛАВАХ ПО МЕТОДУ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ ПАР

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

Метод основан на измерении относительной интенсивности аналитических пар линий. Отношение интенсивностей аналитических линий I_1/I_2 при изменении условий возбуждения должно оставаться постоянным. В приведенном соотношении I_1 и I_2 – интенсивности, или оптические плотности, почернений линий определяемого элемента S_1 и элемента сравнения S_2. Линией сравнения обычно служит линия основы. Для каждой выбранной аналитической пары линий заранее эмпирически ус-

танавливают, при какой концентрации искомого элемента наступает равенство почернений этих двух линий. По равенству почернений той или иной пары линий в спектре пробы неизвестного состава можно определить тогда концентрацию искомого элемента примеси. Оценку почернения аналитической пары линий производят визуально, используя спектропроектор ПС-18, или при помощи микрофотометра МФ-2.

Необходимые приборы и материалы:

1. Спектрограф с кварцевой оптикой ИСП-30 и трехлинзовой осветительной системой.
2. Генератор дуги переменного тока.
3. Секундомер.
4. Спектропроектор.
5. Электроды: железные угольные стержни диаметром 6 мм.
6. Фотографические пластинки, спектральные, тип I.
7. Контрольные задачи предлагает руководитель занятий. Объекты анализа в учебных и контрольных задачах: металлы, сплавы, соли и растворы солей металлов.
8. В качестве образца для контрольной задачи может применяться охотничья дробь разных номеров.

Выполнение работы

1. Вместе с руководителем занятий проверяют электрическую схему и заземление генератора дуги переменного тока (генератор ДГ-2).

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

3. Заряжают кассету спектрографа фотопластинкой спектральной тип 1, помещая ее так, чтобы правый край фотопластинки на 5…6 см не доходил до правой стороны рамки кассеты.

4. В углубление нижнего угольного электрода диаметром 4 мм и глубиной 2…3 мм помещают ~ 0,010…0,015 г пробы в виде мелко нарезанных кусочков свинца или гранул. Расстояние между электродами устанавливают 2,5 мм.

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

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

7. Полученную спектрограмму помещают на столик спектропроектора ПС-18 или ДСП-1 и при помощи таблиц спектральных линий [4, 5] проводят анализ. Определяемые элементы и аналитические линии указаны в табл. 1.7.

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

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

8. При помощи спектра железа и таблиц спектральных линий ориентируются в спектрограмме, находят нужные линии и оценивают их почернения визуально. При желании можно более точно оценить почернения гомологических пар линий при помощи микрофотометра МФ-2.

Предварительно следует ознакомиться с описанием и руководством к пользованию микрофотометра МФ-2.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотографирования спектров; 3) результаты фотометрирования аналитических пар линий; 4) результаты анализа образца.

Практическая работа 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ МАГНИЯ В НИТРАТЕ СТРОНЦИЯ

Цель работы: ознакомление с одним из способов полуколичественного спектрального анализа растворов; ознакомление с методом гомологических пар (см. работу 7); спектрографическое определение магния в нитрате стронция и квалификация данного препарата.

Необходимые приборы и материалы:

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

Выполнение работы

Вместе с преподавателем проверяют электрическую схему и заземление генератора дуги переменного тока. Устанавливают ширину щели спектрографа, равную 0,012 мм, высоту, равную 2 мм.

Примерно 0,5 г испытуемого препарата $Sr(NO_3)_2$ или $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,005 г, растворяют в маленьком бюксе в 1,5 мл дистиллированной воды и перемешивают.

Электроды подвергают предварительному обжигу (для очистки их) в течение 30…40 с при силе тока 8…10 А. После охлаждения электродов в кратер нижнего электрода с помощью пипетки вносят две–три капли испытуемого раствора. Затем устанавливают расстояние между электродами 2 мм и фотографируют спектры проб при силе тока 7…8 А. Время экспозиции 30...40 с в зависимости от чувствительности фотопластинки. Каждую пробу фотографируют не менее трех раз. На эту же фотопластинку фотографируют спектр железа для облегчения нахождения аналитических спектральных линий. После фотографирования спектров проб и железа фотопластинку проявляют, фиксируют, промывают и высушивают на воздухе. Спектрограмму рассматривают на спектропроекторе, сравнивая на глаз интенсивности аналитических пар линий, указанных в табл. 1.8.

1.8. Форма записи результатов при анализе нитрата стронция

№	Длина волны гомологических пар линий, нм	При равенстве почернений линий содержание магния соответствует, %	Квалификация препарата
1	Mg 280,27 – Sr 275,67	0,0005	Ч.д.а.
2	Mg 285,21 – Sr 293,18	0,003	Чистый

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотографирования спектров; 3) результат фотометрирования аналитических линий; 4) на основании наблюдений делают заключение о качестве препарата – ч. д. а. или чистый.

Практическая работа 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛИ МЕТОДОМ ТРЕХ ЭТАЛОНОВ ПО V ИЛИ IX КОМПЛЕКТУ СО

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Кварцевый спектрограф ИСП-30.
2. Источник возбуждения спектра – генератор ИВС-23 или генераторы ДГ-2, ИГ-3.
3. Секундомер.
4. Комплект эталонов V или IX по указанию руководителя.
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Угольные электроды, заточенные на усеченный конус с площадкой 1,5…2 мм. Фотопластинки спектральные тип I.

Выполнение работы

Источник возбуждения спектра – генератор ИВС-23 или ИГ-3, включенный по сложной схеме. Индуктивность 0,05 мкГ, емкость конденсатора 0,01 мкФ, ток 1,8…2 А. Время обыскривания (при закрытой щели спектрографа) 30…60 с. Время экспозиции 60 с. Установка источника света для V комплекта эталонов применяется без конденсорной системы освещения щели на расстоянии от щели 25 см. Ширина щели спектрографа 0,018 мм. Установка источника света для IX комплекта эталонов с трехлинзовой конденсорной системой – на стандартном расстоянии. Искровой промежуток 2,5 мм. Обыскривание 30 с. Время экспозиции 60 с.

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

Аналитические пары линий, нм

Cr 279,216 – Fe 279,389	для интервала	11,0...22 %
Cr 267,716 – Fe 268,921	концентраций	0,2...2 %
Cr 283,047 – Fe 282,328	то же	1,5...4,5 %
Ni 341,477 – Fe 341,313	–//–	0,15...0,6 %
Ni 239,451 – Fe 239,147	–//–	0,4...5 %
Ni 241,614 – Fe 241,787	–//–	6,0...13 %
Ti 338,376 – Fe 340,746	–//–	0,1...0,9 %
Si 288,158 – Fe 288,076	–//–	0,1...0,5 %
Si 251,612 – Fe 251,802	–//–	0,9...2%
Mn 293,30 – Fe 293,690	–//–	0,2...1,8 %
W 239,709 – Fe 239,672	–//–	0,7...3,0 %
Mo 281,615 – Fe 282,863	–//–	0,2...0,7 %
Cu 327,396 – Fe 328,676	–//–	0,15...0,5 %

Для получения надежных результатов каждый снимок спектра эталона и образца фотометрируют два–три раза; для одной пары аналитических линий в одном спектре берут среднее значение $\Delta S_{ср}$. Построив градуировочный график (рис. 1.5) и найдя для образца величину ΔS, откладывают ее по оси ординат; на оси абсцисс находят логарифмы неизвестной концентрации. Искомую концентрацию определяют по таблицам логарифмов или антилогарифмов.

Результаты фотометрирования записывают в лабораторный журнал по форме, указанной в табл. 1.9.

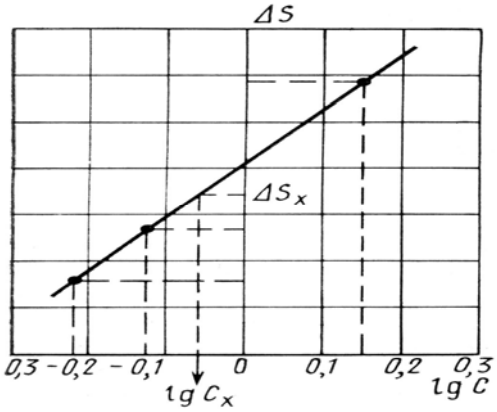


Рис. 1.5. Градуировочный график для определения марганца в стали

1.9. Форма записи результатов фотометрирования

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотографирования спектров; 3) результаты фотометрирования; 4) рабочий градуировочный график; 5) результаты анализа образца.

Практическая работа 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛИ МАРКИ 38 ХМЮА ПО Х КОМПЛЕКТУ СО

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Кварцевый спектрограф ИСП-30.
2. Источник возбуждения спектра – генератор ИВС-23 или генераторы ДГ-2, ИГ-3.
3. Секундомер.
4. Х комплект эталонов (получают у руководителя занятий).
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Угольные электроды, заточенные на усеченный конус с площадкой 1,5…2 мм.
7. Фотопластинки спектральные тип I.

Выполнение работы

Источник возбуждения спектра – генератор ДГ-2, ИВС-23 или ИГ-3, включенный по сложной схеме. Емкость конденсатора 0,01 мкФ, индуктивность 0,15 мкГн, сила тока 3…3,5 А. Устанавливают ширину щели прибора 0,015 мм. Источник света устанавливается с трехлинзовой конденсорной системой на стандартном расстоянии от щели прибора. Промежуточная диафрагма круглая. Рабочий искровой промежуток между электродами 2,5 мм. Обыскривание производят (при закрытой щели прибора) 15 с. Время фотографирования спектра 40 с.

Аналитические пары линий, нм (искровой спектр)

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

При анализе в дуге переменного тока ширина щели спектрографа 0,015 мм. Источник света устанавливается с трехлинзовой конденсорной системой на стандартном расстоянии, промежуточная диафрагма высотой 5 мм. Источник возбуждения спектра – генератор ДГ-2, сила тока 3…4 А, дуговой промежуток 1,5 мм. Предварительный обжиг 10 с, продолжительность фотографирования 5…10 с, в зависимости от чувствительности фотопластинки.

Аналитические пары линий, нм (дуговой спектр)

Mn 259,373 – Fe 259,154;	Mo 317,035 – Ee 320,540;
Si 250,690 – Fe 250,790;	Ni 341,394 – Fe 339,934;
Cr 267,716 – Fe 268,921;	Al 308,216 – Fe 308,374.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) результаты фотометрирования; 3) результаты анализа; 4) рабочий градуировочный график.

Практическая работа 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХРОМОМАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ ПО 21-а КОМПЛЕКТУ СО

Цель работы: построение градуировочного графика и определение содержания легирующих элементов (Mn, Si, Ni) в стали.

Необходимые приборы и материалы:

1. Кварцевый спектрограф ИСП-30.
2. Генератор ДГ-2 или ИВС-23.
3. Секундомер.
4. Спектропроектор ПС-18.
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Угольные электроды.
7. Комплект эталонов 21-а. Химический состав эталонов сообщает руководитель занятий.

Выполнение работы

1. При возбуждении спектра в искре используют ширину щели прибора 0,018 мм, источник света с трехлинзовой конденсорной системой, промежуточную круглую диафрагму. Искровой генератор включается по сложной схеме, емкость конденсатора 0,01 мкФ, индуктивность 0,05 мкГ, задающий искровой промежуток 3 мм, рабочий искровой промежуток 2 мм. Генератор регулируется на получение одного цуга за полупериод питающего тока. Верхний электрод угольный, диаметром 6 мм, заточенный на конус с площадкой диаметром 1 мм. Предварительное обыскривание 60 с, продолжительность фотографирования 50…60 с, в зависимости от чувствительности фотопластинки.

Длины волн аналитических пар линий, нм (искровой спектр)

Mn 293,306 – Fe 293,690	для интервала концентраций	0,2...2,0 %
Si 251,612 – Fe 251,810	то же	0,06...0,6 %
Cr 267,716 – Fe 268,921	–//–	0,2...1,8 %
Ni 341,394 – Fe 341,313	–//–	0,2...0,8 %

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

Длины волн аналитических пар линий, нм (дуговой спектр)

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

Фотопластинки при искровом и дуговом возбуждении спектрографические тип 1. (Более точные результаты получаются при искровом возбуждении спектра).

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) наименование и цель работы; 2) результаты фотометрирования; 3) результаты анализа; 4) рабочий градуировочный график.

Практическая работа 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ ПО КОМПЛЕКТАМ ЭТАЛОНОВ 28, 28-а ИЛИ 29

Цель работы: определение в образцах стали легирующих элементов (V, W, Mo, Ni и др.) методом трех эталонов.

Необходимые приборы и материалы:

1. Спектрограф ИСП-30.
2. Генератор ИВС-23.
3. Секундомер.
4. Спектропроектор ПС-18.
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Угольные электроды диаметром 6 мм.
7. Фотопластинки спектральные тип I.
8. Комплект эталонов, 28, 28-а или 29 по указанию руководителя занятий.

Выполнение работы

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

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

Длины волн аналитических линий, нм (искровой спектр)

Mn 293,306 – Fe 293,690	для интервала концентраций	0,20...2,00 %
Si 288,158 – Fe 288,076	то же	0,10...1,25 %
Cr 267,716 – Fe 268,921	–//–	0,15...2,00 %
Ni 341,476 – Fe 341,313	–//–	0,12...4,75 %
V 311,071 – Fe 308,374	–//–	0,30...2,60 %
Cu 327,396 – Fe 328,676	–//–	0,15...0,60 %

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

Длины волны аналитических пар линий, нм (дуговой спектр)

Mo 281,615 – Fe 282,881	для интервала концентраций	0,15...0,80 %
Mo 317,034 – Fe 317,544	то же	0,10...0,80 %
W 330,082 – Fe 329,813	–//–	0,30...2,60 %

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) наименование и цель работы; 2) результаты фотометрирования; 3) рабочий градуировочный график.

Практическая работа 13

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

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Кварцевый спектрограф ИСП-30.
2. Генератор ИВС-23.
3. Секундомер.
4. Спектропроектор ПС-18 или ДСП – 1.
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Угольные электроды диаметром 6 мм.
7. Фотопластинки спектральные тип I.
8. 98-й комплект эталонов для спектрального анализа бронзы. Химический состав эталонов сообщает руководитель занятий.

Выполнение работы

Для проведения анализа используется спектрограф ИСП-30 с трехлинзовой конденсорной системой освещения щели, генератор ДГ-2, при искровом возбуждении спектра – генератор ИГ-2 , ИГ-3 или ИВС-23 и микрофотометр МФ-2.

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

Длины волн аналитических пар линий, нм

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

2. При возбуждении спектра в искре определяют марганец, кремний, цинк, железо, никель и олово. Источник возбуждения – генератор ИВС-23 – включают по сложной схеме; емкость конденсатора 0,02 мкФ, индуктивность 0,55 мкГ; задающий искровой промежуток 3 мм, аналитический промежуток 2 мм. Ширина щели спектрографа 0,018 мм, промежуточная диафрагма с круглым вырезом. Верхний электрод угольный, диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой диаметром 1 мм. Время предварительного обыскривания 40 с, время фотографирования спектра подбирают в зависимости от чувствительности фотопластинок. Градуировочвые графики строят в координатах [ΔS; $\lg C$].

Длина волн аналитических пар линий, нм

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

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) наименование и цель работы; 2) условия фотографирования спектров; 3) результаты фотометрирования; 4) результаты анализа и градуировочный график.

Практическая работа 14

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Цель работы: определение магния, марганца, меди и железа в алюминиевом сплаве методом трех эталонов. Эта работа может быть также выполнена после переведения алюминиевого сплава в раствор (см. работы по пламенной фотометрии).

Необходимые приборы и материалы:

1. Кварцевый спектрограф ИСП-30.
2. Источник возбуждения спектра – генератор ИВС-23.
3. Спектропроектор ПС-18 или ДСП – 1.
4. Микрофотометр МФ-2.
5. Секундомер.

6. Комплект эталонов в виде стержней из алюминиевого сплава диаметром ~ 7 мм. Химический состав эталонов сообщает руководитель занятий.

7. Фотопластинки тип СП-1 или СП-2.

Выполнение работы

Устанавливают ширину щели спектрографа ~ 0,018…0,02 мм. Источник света устанавливается с трехлинзовой конденсорной системой на стандартном расстоянии, промежуточная диафрагма – круглая. Генератор ИГ-2, ИГ-3 или ИВС-23 включают по сложной схеме, емкость конденсатора 0,01 мкФ, индуктивность 0,01 мкГн, напряжение 220 В, сила тока 1,8 А, рабочий искровой промежуток 2 мм.

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

Спектры эталонов и образцов фотографируют в двукратной повторности, обыскривание 60 с, продолжительность фотографирования 20…30 с, в зависимости от чувствительности фотопластинок. Градуировочные графики строят в координатах [ΔS; lg$C$].

Аналитические пары линий, нм

Cu 327,396 – Al 305, 72	до концентраций	4,0 %
Cu 254, 48 – A1 265,249	то же	8,0 %
Mg 279,079 – A1 266,039	–//–	2,0 %
Mg 285,213 – Al 305,008	–//–	0,8 %
Mg 294, 92 – A1 305, 72	–//–	1,0 %
Fe 259, 94 – Al 305, 72	–//–	1,0 %

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) наименование и цель работы; 2) условия фотографирования спектров; 3) результаты фотометрирования; 4) результаты анализа и градуировочный график.

Практическая работа 15

АНАЛИЗ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ИНТЕРПОЛИРОВАНИЯ

Цель работы: ознакомление с методом количественного анализа, основанным на визуальной оценке интенсивности почернений спектральных линий; количественное определение легирующих добавок (Mn, Ni, Cr и др.) в сплавах.

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

Спектры проб фотографируют через градуированный ступенчатый ослабитель. Благодаря этому спектральные линии на спектрограмме будут разделены на девять ступенек различной плотности почернений. Соотношение почернений аналитической пары линий оценивают визуально путем наблюдения спектрограмм на спектропроекторе ПС-18. По результатам фотометрирования трех эталонов разной концентрации строят градуировочный график, по которому находят концентрацию элемента примеси в данном образце

Необходимые приборы и материалы:

1. Кварцевый спектрограф ИСП-30 с трехлинзовой осветительной системой. Ширина щели спектрографа 0,015 мм. Перед щелью спектрографа устанавливается кварцевый девятиступенчатый ослабитель.

2. Источник возбуждения спектра – искра от генератора ИГ-2, ИГ-3 или ИВС-23 в следующем режиме: сложная схема, напряжение 220 В, емкость конденсатора 0,01 мкФ, индуктивность 0,01 мкГн, промежуток между электродами 3…3,5 мм, ток в первичной цепи 1,8 А.

3. Секундомер.

4. Спектропроектор ПС-18.

5. Кварцевый девятиступенчатый ослабитель.

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

7. Угольные электроды, заточенные на усеченный конус с площадкой 1,5…2 мм, расстояние между электродами 2,5мм.

8. Фотопластинки спектральные тип I.

Выполнение работы

1. Проверяют установку источника света на оптической оси.

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

3. Получают контрольную задачу, подготавливают эталонные образцы и электроды, заряжают кассету, поместив фотопластинку на 4 см от правого края кассеты.

4. Вместе с руководителем занятий проверяют электрическую схему, а затем фотографируют спектры трех эталонов и образцов. После настройки генератора, перед началом фотографирования спектров, ток и напряжение не меняют до конца

съемки спектров всех эталонов и пробы. Время обыскривания (с закрытой щелью прибора) 30…60 с, время экспозиции 60…90 с, в зависимости от чувствительности фотопластинок. После каждого снимка кассету перемещают на 15 делений, для облегчения нахождения аналитических пар линий фотографируют спектр железа без ступенчатого ослабителя с экспозицией 30 с.

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

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

Если нет точного равенства почернений между ступенями, например $S_r \neq S_k$, то берут две смежные ступени, в одной из которых (k) линия основы имеет большее почернение, чем линия примеси, а в другой (k + 1) – меньшее почернение. Мысленно разбивают интервал между двумя ступенями на 10 частей. Интерполированием на глаз оценивают в "десятых" долях ступени почернения аналитической пары линий. Учитывая градуировку ступенчатого ослабителя, результаты интерполирования записывают и находят величины lg$R$ по формуле

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

где I_1 и I_2 – интенсивности линий определяемого элемента и элемента сравнения, соответственно; a_k и a_r – логарифмы пропускания (величины lg$I$ по паспорту) ступенек определяемого элемента и элемента сравнения, соответственно; n – доля интервала почернений между k и k + 1 ступеньками.

Пусть, например, линии марганца в 6-й ступени (r = 6) соответствует по почернению линия железа, находящаяся в интервале между 3-й (k = 3) и 4-й (k + 1) ступенями. Положение одинакового почернения оценено в 0,3 интервала (n = 0,03). Тогда, учитывая калибровку ослабителя, результаты фотометрирования можно пересчитать на логарифмы относительной интенсивности

$$\lg R = 1{,}73 - 1{,}28 - 0{,}3\ (1{,}73 - 1{,}59) = 0{,}41.$$

Так как спектр одного и того же образца обычно фотографируют несколько раз, то получают для него несколько значений lg$R$. Из них берут среднее арифметическое, которое используют для построения калибровочной прямой в координатах логарифм относительной интенсивности lg R (среднее) – логарифм концентрации определяемого компонента lg$C$ (%), (график не зависит от свойств эмульсии фотопластинки). По градуировочному графику находят неизвестную концентрацию элемента в образце.

Определение марганца в стали. Для определения марганца в сталях используют линию марганца с длиной волны 2939,30 А и линию железа 2944,40 А или линию марганца 2933,06 А и линию железа 2936,90 А.

Участок спектра, где находятся указанные линии, отыскивают с помощью дисперсионной кривой спектрографа и атласа спектральных линий железа. Относительную интенсивность выбранных пар линий оценивают на глаз методом фотометрического интерполирования, как описано выше.

Для построения калибровочного графика нужно иметь не менее трех точек, т.е. необходимо идентифицировать линии и оценить относительную интенсивность не менее чем у трех эталонов.

Определение хрома и никеля в стали. Идентификацию линий, оценку их относительной интенсивности и построение калибровочного графика проводят так же, как описано при определении марганца.

Для определения хрома можно использовать следующие пары линий:

Концентрация Cr, % …	Cr 2830 A	Cr 2792 A	Cr 2677 A
	Fe 3823 A	Fe 2794 A	Fe 2689 A
	0,2…2,0	3,6…13,0	0,2…2,8

При определении никеля хорошие результаты получают при использовании следующих пар линий:

Концентрация Ni, % …	Ni 3415 A	Ni 2395 A
	Fe 3444 A	Fe 2391 A
	1…10	9,5…15,0

Форма отчета. В журнале для практических работ дожны быть представлены: 1) наименование и цель работы; 2) условия фотографирования спектров; 3) результаты фотометрирования; 4) результаты анализа и градуировочный график.

Практическая работа 16

АНАЛИЗ ПОРОШКОВ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

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

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

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

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Кварцевый спектрограф ИСП-30.
2. Источник возбуждения спектра – генератор ДГ-2.
3. Спектропроектор ПС-18.
4. Микрофотометр МФ-2.
5. Секундомер.
6. Комплект эталонов – порошков на основе SiO_2
7. Угольные электроды: нижний – с кратером глубиной 3…4 мм и диаметром кратера 3…3,5 мм; верхний электрод затачивают на усеченный конус с площадкой 2…3 мм.
8. Фотопластинки, спектральные тип I.
9. Торсионные весы.

Выполнение работы

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

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

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

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

Длины волн аналитических пар линий, нм

A1 308, 21 – Si 298,76	для интервала концентраций	0,1...0,5 %
Al 256,799 – Si 253,24	то же	0,5...6,0 %
Mg 280, 27 – Si 298,76	–//–	0,1...0,5 %
Mg 277, 98 – Si 298,76	–//–	0,5...5,0 %
Ca 315, 89 – Si 298,76	–//–	0,1...1,5 %
Fe 259, 96 – Si 253,24	–//–	0,1...2,0 %
Mn 279, 48 – Si 298,76	–//–	0,1...0,6 %
Mn 279,827 – Si 298,76	–//–	0,5...2,0 %
PЬ 283, 31 – Si 298,76	–//–	до 0,2 %

Градуировочные графики строят в координатах [ΔS; $\lg C$].

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) наименование и цель работы; 2) условия фотографирования спектров; 3) результаты фотометрирования; 4) результаты анализа и градуировочный график.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ1

1. Начертите схему питания активизированной дуги переменного тока и схему питания конденсированной искры.
2. Почему при дуговом возбуждении спектров веществ электроды разогреваются до более высокой температуры, чем при искровом возбуждении спектра?
3. Влияет ли ширина спектральной щели аппарата ИСП-30 на разрешающую способность прибора и на интенсивность (почернение) спектральных линий?
4. Как обнаружить загрязнение спектральной щели спектрографа?
5. Нарисуйте по памяти оптическую схему спектрографа ИСП-30.
6. Изменяется ли характеристическая кривая в зависимости от времени проявления фотопластинки?

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 1

1. Алесковский, В.Б. Физико-химические методы анализа / В.Б. Алесковский, К.Б. Яцимирский. – Л. : Химия, 1971.
2. Айдаров, Т.К. Спектральные методы определения вредных веществ в воздухе и биологических материалах / Т.К. Айдаров, А.З. Рязанов. – М-Л. : Машгиз, 1963.
3. Боровик-Романова, Т.Ф. Спектральное определение микроэлементов в растениях и почвах / Т.Ф. Боровик-Романова, М.М. Фарафонов, И.Ф. Грибовская. – М. : Наука, 1973.
4. Методы спектрального анализа / А.А. Бабушкин [и др.]. – М. : Изд-во МГУ, 1962.
5. Зайдель, А.Н. Основы спектрального анализа / А.Н. Зайдель. – М. : Наука, 1965.
6. Зырин, Н.Г. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов / Н.Г. Зырин, А.И. Обухов. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1977.
7. Иванов, Д.Н. Спектральный анализ почв / Д.Н. Иванов. – М. : Колос, 1974.
8. Нагибина, И.М. Спектральные приборы и техника спектроскопии / И.М. Нагибина, В.К. Прокофьев. – М-Л. : Машиностроение, 1967.
9. Лебедева, В.В. Экспериментальная оптика / В.В. Лебедева. – М. : Изд-во МГУ, 1994.
10. Малышев, В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию / В.И. Малышев. – М. : Наука, 1979.
11. Лонцих, С.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений / С.В. Лонцих [и др.]. – Л. : Недра, 1971.
12. Прокофьев, В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов / В.К. Прокофьев. – М-Л. : Госиздат технико-теоретической литературы, 1951. – Ч. II.
13. Тарасевич, Н.И. Руководство к практикуму по спектральному анализу / Н.И. Тарасевич. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1977.
14. Тарасевич, Н.И. Методы спектрального и химико-спектрального анализа / Н.И. Тарасевич, К.А. Семененко, А.Д. Хлыстова. – М. : Изд-во МГУ, 1973.
15. Тарасов, К.И. Спектральные приборы / К.И. Тарасов. – М. : Машиностроение, 1968.

ТАБЛИЦЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ И АТЛАСЫ

1. Зайдель, А.Н. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель [и др.]. – 3-е изд. – М. : Наука, 1969.
2. Калинин, С.К. Атлас дугового и искрового спектров железа / С.К. Калинин, А.А. Явнель, Л.Э. Наймарк. – М. : Металлургиздат, 1953.
3. Калинин, С.К. Атлас спектральных линий / С.К. Калинин [и др.]. – М.-Л. : Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1952.
4. Калинин, С.К. Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа / С.К. Калинин [и др.]. – М. : Госгеолиздат, 1959.
5. Русанов, А.К. Атлас пламенных дуговых и искровых спектров элементов (область спектров; пламенных 2800 – 9000 А и искровых 2100 – 6700 А) / А.К. Русанов, Н.В. Ильясова. – М. : Госгеолиздат, 1958.

Глава 2

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ЭМИССИОННОЙ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Пламенно-фотометрический метод анализа, или "фотометрия пламени" [1 – 6], относится к одному из видов эмиссионного спектрального анализа. Метод основан на измерении фотоэлектрическим способом интенсивности излучения атомов элементов, возбуждаемых в пламени. Сущность метода заключается в следующем: анализируемый раствор при помощи сжатого воздуха и специального распылителя распыляют и в виде аэрозоля подают в пламя горелки. В зависимости от состава горючей смеси температура пламени может поддерживаться от 1800 до 3100 °С, при этом происходит термическая диссоциация молекул на свободные атомы, последние возбуждаются и излучают свет. Возникающее в пламени излучение определяемого элемента выделяется посредством светофильтров или монохроматора и попадает на фотоэлемент, или фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), преобразующий световую энергию в электрическую. Полученный ток измеряют чувствительным гальванометром или регистрируют самописцем. Величина фототока при определенных условиях пропорциональна ин-

тенсивности излучения определяемого элемента, а следовательно, и концентрации элемента в растворе. Таким образом, отсчет по шкале гальванометра или самописца дает сведения о количественном содержании элемента в растворе.

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

Метод фотометрии пламени характеризуется простотой и быстротой выполнения, для его осуществления требуется несложная аппаратура. Этот метод первоначально был разработан для определения щелочных металлов, а затем постепенно стал использоваться и для определения ряда других элементов, атомы которых способны давать эмиссионный спектр при сравнительно невысокой температуре пламени, используемом как источник возбуждения спектра.

Как видно из табл. 2.1, чувствительность метода при определении щелочных и щелочноземельных металлов колеблется от 0,01 до 5,0 мкг/мл элемента в растворе; она зависит от многих факторов: от применяемой аппаратуры (от инструментального шума), химического состава пробы, характеристики применяемого пламени и др. Метод позволяет определить ряд элементов с точностью 2…4 %.

2.1. Чувствительность определения некоторых элементов методом фотометрии пламени

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

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

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

Механизм возбуждения спектральных линий в пламени такой же, как и в горячих источниках света – дуге или искре.

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

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

Светильный газ – воздух ……. 1840
Пропан – воздух …… 1925
Ацетилен – воздух …… 2250
Водород – кислород …….. 2600
Светильный газ – кислород …….. 2730
Ацетилен – кислород …… 3150

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

При горении газовой смеси в зонах горения образуются молекулы и радикалы. Наиболее интенсивными в спектрах пламени являются системы полос таких радикалов, как CH, OH, C_2, CN и NH, так как у этих радикалов переходы из основных электронных состояний в возбужденные состояния характеризуются относительно низкой энергией. Их молекулярные полосы лежат в видимой или в ближней УФ-области эмиссионного спектра и легко наблюдаются в низкотемпературном пламени. Резонансные переходы молекул O_2, CO, H_2O и N_2, составляющих основную массу газов пламени, образуют в спектрах пламени системы полос, расположенных в далеком ультрафиолете, и имеют слабое излучение O_2 и CO.

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

Процессы, протекающие в пламени

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

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

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

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

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

IV. Образовавшиеся атомы могут вступать в реакции с атомами кислорода, радикалами и анионами, имеющимися в растворителе и в пламени, образуя соединения: MeO, MeOH и MeX.

V. При соответствующей температуре пламени часть атомов ионизируется: $Me \leftrightarrow Me^{+} + \bar{e}$.

VI. Возбуждение атомов, молекул и ионов: Me*, MeO*, MeX*, Me+*.

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

Помехи, влияющие на результаты анализа

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

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

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

Методы определения концентрации вещества

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

Метод градуировочного графика. Измеряют в одних и тех же условиях интенсивность излучения определяемого элемента в серии стандартных растворов и в растворе исследуемого образца. По результатам фотометрирования стандартных растворов строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию (мкг/мл), а по оси ординат – показания отсчетного прибора (а). По полученному графику находят концентрацию элемента в исследуемом растворе.

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

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

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

где C_x и $C_{\text{ст}}$ – концентрации исследуемого и стандартного растворов; a_x и $a_{\text{ст}}$ – величины фототоков – отклонения стрелки гальванометра, соответствующие концентрациям C_x и $C_{\text{ст}}$. Более точные результаты получаются при использовании двух стандартных растворов (метод ограничивающих растворов) с концентрацией $C'_{\text{ст}}$, меньшей, чем концентрация C_x и концентрацией $C''_{\text{ст}}$, большей, чем C_x ($C'_{\text{ст}} \prec C_x \prec C''_{\text{ст}}$).

После фотометрирования рассчитывается содержание определяемого элемента интерполированием по формуле

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

где C_x и a_x – концентрация определяемого элемента в растворе и отсчет для него (отклонение стрелки гальванометра); $C'_{ст}$ и $a'_{ст}$ – концентрация элемента в первом стандартном растворе и отсчет для него; $C''_{ст}$ и $a''_{ст}$ – концентрация элемента во втором стандартном растворе и отсчет для него.

При малых концентрациях определяемого элемента и больших концентрациях посторонних элементов в пробе необходимо из величины фототока вычесть величину фона

Способы учета фона описаны в монографии [4].

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

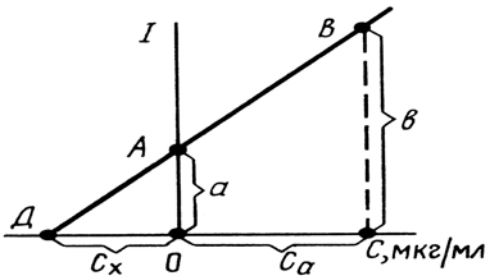


Рис. 2.1. Градуировочный график к методу добавок

Для этого строят график зависимости интенсивности излучения (ось ординат) от концентрации (ось абсцисс). На графиках наносят отрезок ОА, соответствующий отсчету для раствора пробы *С.* Затем анализируют раствор пробы с добавкой C_a и находят точку В. Через полученные две точки А и В проводят прямую линию и продолжают ее до пересечения с осью абсцисс в точке Д. Отрезок ОД соответствует искомой концентрации C_x определяемого элемента в пробе (рис. 2.1). Неизвестную концентрацию C_x можно рассчитать и по формуле

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

где a и b – отклонения стрелки гальванометра для раствора пробы без добавки и с добавкой; C_a – концентрация добавки, мкг/мл. Для повышения точности определения проводят измерения при двух, трех добавках растворов с разными известными концентрациями определяемого элемента и строят график, по которому находят C_x. Метод добавок применяется в тех случаях, когда необходимо создать одинаковые условия при фотометрировании проб неизвестного химического состава. Такой прием позволяет уменьшить влияние примесей на результаты анализа. В некоторых случаях метод добавок применяется при определении микропримесей элементов в разных объектах.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общие указания к практическим работам по пламенно-фотометрическому методу анализа

Перед выполнением практических работ необходимо:

1. Ознакомиться с описанием и порядком выполнения работы на фотометре и с описанием предложенной работы.
2. Приготовить раствор образца и стандартные растворы для данной работы.
3. Включить прибор и проверить работу распылителя. Для этого необходимо включить светофильтр для определения натрия и распылять водопроводную воду, снимая отсчеты при разной чувствительности прибора. Результаты сообщить руководителю занятий.
4. При засорении распылителя, что можно обнаружить по прекращению распыления раствора, обращаться к лаборанту.
5. Строго соблюдать правила включения и выключения прибора. Обо всех неисправностях в работе прибора немедленно сообщать руководителю занятий или лаборанту.
6. По окончании работы необходимо тщательно промыть распылитель в течение ~5 мин, а затем прекратить подачу раствора и выключить прибор.
7. Прибор (компрессор) может работать непрерывно не более трех часов. Во время работы не допускать перегрева компрессора!
8. Приступая к работе с горючими газами (ацетилен и др.), необходимо предварительно ознакомиться с правилами работы с горючими газами (прил. 1).

Аппаратура и техника работы

Применяемые в фотометрии пламени приборы можно разделить на две группы по способу выделения излучения: на фотометры со светофильтрами, выделяющими узкую область эмиссионного спектра, и спектрофотометры на основе монохроматоров. Спектрофотометры относятся к более совершенным приборам, так как монохроматоры диспергируют излучение света по длинам волн и позволяют выделять из спектра отдельные спектральные линии. По сравнению с фотометрами, спектрофотометры отличаются большей селективностью и относятся к универсальным приборам для определения большой группы элементов в разных объектах. Фотометры со светофильтрами предназначены для определения, главным образом, натрия, калия, лития и кальция в несложных по химическому составу пробах. На рис. 2.2 показана блок-схема прибора для фотометрии пламени.

Подготовка пламенного фотометра к работе заключается в следующем:

1. Включают компрессор и устанавливают давление воздуха 0,6…0,8 атм. (по указанию руководителя занятий). Затем включают горючий газ и окончательно регулируют давление сжатого воздуха, которое определяется высотой четкого внутреннего конуса пламени сине-зеленоватого цвета.
2. Устанавливают нужный светофильтр для выделения излучения определяемого элемента (Na, K, Li или Ca).
3. Прогревают прибор 30 мин.
4. Готовят комплект эталонных растворов и раствор образца для выполнения данной работы.

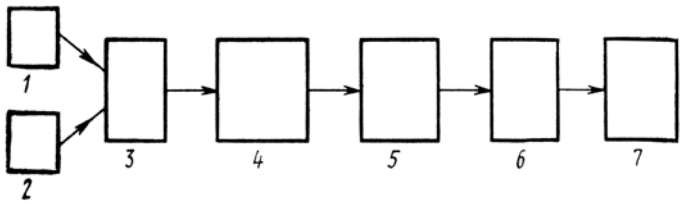


Рис. 2.2. Схема прибора для фотометрии пламени:
1 – баллон с горючим газом; *2* – раствор образца;
3 – горелка и распылитель; *4* – монохроматор или светофильтр;
5 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ или фотоэлемент; *6* – умножитель;
7 – самописец или гальванометр

5. Распыляя дистиллированную воду, устанавливают стрелку измерительного прибора (микроамперметра) на нуле шкалы.

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

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

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

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

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

На рис. 2.3 показан общий вид однолучевого пламенного спектрофотометра С-302, а на рис. 2.4 – его функциональная схема в режиме эмиссии.

Подготовка спектрофотометра к работе. Перед работой с прибором С-302 следует провести его подготовку к работе, для чего необходимо:

1. Перевести кнопки клавишных переключателей, тумблеров в положение "выключено" на всех блоках.

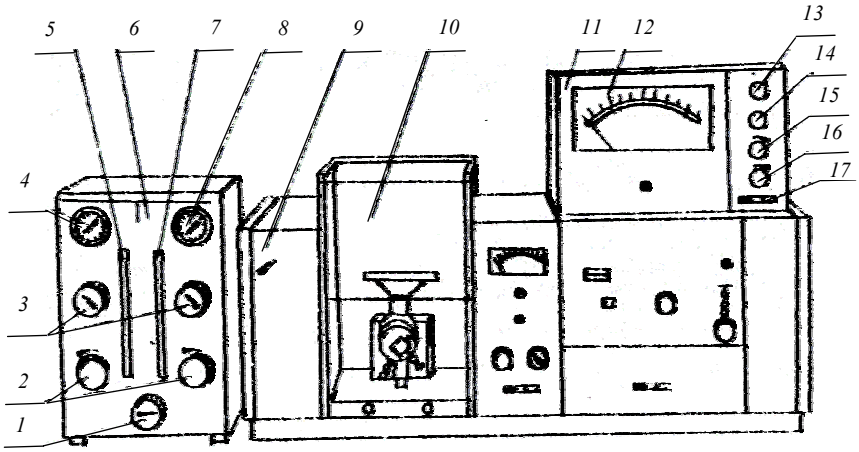


Рис. 2.3. Общий вид спектрофотометра С-302:
1 – ручка переключения "воздух – закись азота"; *2* – ручки плавной регулировки горючего газа и окислителя; *3* – ручки подачи горючего газа и окислителя;
4, *8* – манометры окислителя и горючего газа; *5*,*7* – ротаметры окислителя и горючего газа; *6* – блок газораспределительный ; *9* – блок оптический;
10 – защитное стекло; *11* – блок измерительный; *12* – показывающий прибор М*2000*; *13* – установка нуля "точно"; *14* – установка нуля "грубо";
15 – расширение шкалы "точно"; *16* – расширение шкалы "грубо";
17 – клавишный переключатель

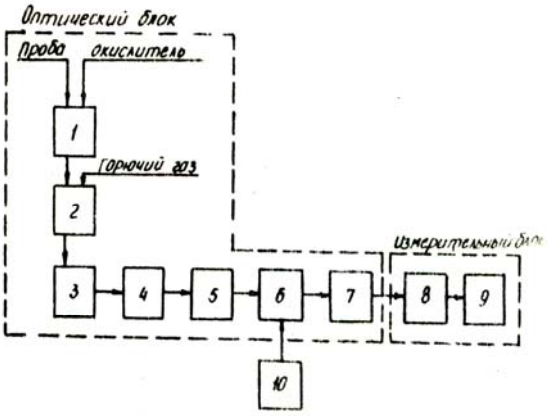


Рис. 2.4. Функциональная схема прибора С-302 в режиме эмиссии:
1 – распылитель; *2* – камера смешивания; *3* – атомизатор; *4* – модулятор;
5 – монохроматор; *6* – фотоэлектропреобразователь; *7* – усилитель с синхронным детектором; *8* – усилитель с глубокой отрицательной связью; *9* – показывающий прибор; *10* –блок питания

2. Установить ручки газораспределительного блока в положение "закрыто", а ручки плавной регулировки расхода газа и окислителя перевести в крайнее левое положение вращением по часовой стрелке.
3. Вращением ручки регулировки величины щели монохроматора установить ширину щели в пределах от 10 до 40 делений.
4. Установить ручку перевода непрозрачного экрана в положение "открыто".
5. Установить на горелку требуемый тип насадки в соответствии с используемым газом. На рис. 2.5 показан основной рабочий блок прибора – оптический блок.
6. Ручки расширения шкалы измерительного блока "грубо" и "точно" перевести в крайнее левое положение (против часовой стрелки).
7. Установить на блоке питания фотоумножителя ручку ступенчатого изменения выходного напряжения в положение 800 В.
8. На блоке ППСЛ-1 тумблеры "сеть", "катод включен" перевести в отключенное состояние (вниз).

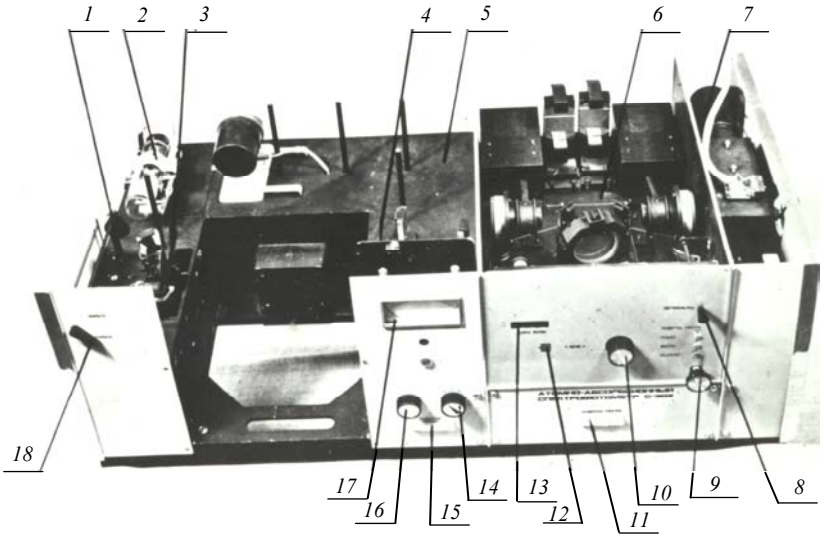


Рис. 2.5. Оптический блок:
1 – непрозрачный экран; *2* – держатель спектральных ламп; *3* – модулятор,
работающий в режиме абсорбции; *4* – модулятор, работающий в режиме эмиссии; *5* – корпус; *6* – монохроматор; *7* – светоприемник; *8* – ручка введения светофильтров; *9* – ручка сканирования и переключения скорости сканирования;
10 – ручка изменения ширины щели; *11* – клавишный переключатель; *12* – шкала указателя ширины щели; *13* – шкала указателя длин волн (нм); *14* – ручка "постоянная времени"; *15* – клавишный переключатель; *16* – ручка "установка нуля"; *17* – микроамперметр; *18* – ручка переключения непрозрачного экрана

Включение прибора

1. Включить вилку оптического прибора в сеть
2. Включить прибор, нажав клавишу "сеть" оптического блока. При этом на передней панели должна загореться сигнальная лампа.
3. Включить клавишу рода работы – в данном случае "Э" (эмиссия).
4. Включить блок питания фотоумножителя, для чего включить сначала тумблер "сеть ". При этом должна загореться одна сигнальная лампа, а через 5…10 мин после того как раздастся щелчок, перевести переключатель блока в положение "ВКЛ" – высокое напряжение. При этом загорится вторая сигнальная лампа.
5. Установить напряжение питания фотоумножителя в пределах 500…1600 В.

6. При работе в эмиссионном режиме используется только шкала, линейная по коэффициенту пропускания, поэтому для перехода на нее необходимо нажать клавишу "τ %".

7. Вывод на максимум длины волны регистрируемой линии производится при дозировании в пламя эталонного раствора с максимальным содержанием измеряемого элемента.

8. Настройка нуля измерительного блока производится по раствору, не содержащему определяемый элемент, или же по раствору с минимальной концентрацией.

9. Настройка конца шкалы – 100 делений производится по раствору, содержащему максимальную концентрацию определяемого элемента.

Пуск горелки

1. Для пуска горелки необходимо подать к газораспределительному блоку горючий газ и воздух.
2. Перевести ручку подачи окислителя газораспределительного блока в положение "открыто" и ручку переключения газов в положение "воздух".
3. Ручкой регулировки расхода воздуха установить расход воздуха в пределах 40…60 делений по ротаметру.
4. Проверить работоспособность гидрозатвора.
5. Ручку подачи газа перевести в положение "открыто".
6. Ручкой регулировки расхода горючего газа установить расход газа в пределах 4…6 делений по ротаметру.
7. Поджечь газ над горелкой.
8. Изменяя расход горючего газа и воздуха, установить требуемый, в соответствии с методикой, тип пламени.
9. Опустить гибкий капилляр в сосуд с эталонным раствором и, перемещая горелку в вертикальном и горизонтальном направлениях, добиться максимального отклонения стрелки прибора.
10. Вращением регулировочной гайки с капилляром (по максимуму отклонения стрелки) отрегулировать положение капилляра.

Вслед за этим отрегулировать шкалу прибора по эталонным растворам определяемого элемента.

Практическая работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ В РАСТВОРАХ

Цель работы. Определение содержания элемента методом сравнения.

Измеряют по показаниям гальванометра интенсивность излучения атомов элемента, вводя сначала в пламя один стандартный раствор с концентрацией C_1, заведомо большей, чем концентрация C_x исследуемого раствора, затем другой стандартный раствор с концентрацией C_2, меньшей, чем концентрация C_x; после этого вводят в пламя исследуемый раствор.

Концентрацию исследуемого раствора вычисляют по формуле

$$C_x = C_2 + \frac{C_1 - C_2}{a_1 - a_2}(a - a_2),$$

где a – отклонение стрелки гальванометра, соответствующее излучению атомов элемента в исследуемом растворе; a_1 – отклонение стрелки гальванометра, соответствующее излучению атомов элемента в стандартном растворе с концентрацией C_1; a_2 – отклонение стрелки гальванометра, соответствующее излучению атомов элемента в стандартном растворе с концентрацией C_2.

Натрий определяют по спектральным линиям 589,0…589,6 нм. В пламени светильного газа возбуждаются и излучают только атомы щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому в большинстве случаев их можно определять прямо из пробы исследуемого раствора в присутствии прочих элементов. Однако присутствие в растворе больших количеств алюминия понижает интенсивность излучения натрия.

Необходимые приборы и материалы:

1. Пламенный фотометр.
2. Мерные колбы емкостью 100 мл – 4 шт.
3. Стаканы емкостью 100 мл – 4 шт.
4. Пипетки, градуированные на 1 мл и на 10 мл.
5. Промывалка с бидистиллированной водой.
6. Хлорид натрия, 0,005 н. раствор.

Выполнение работы

Исследуемый раствор, содержащий 0,4…0,5 мг натрия, помещают в мерную колбу, разбавляют бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем в мерных колбах готовят на бидистиллированной воде стандартные растворы хлорида натрия с концентрациями 3…4 и 5…6 мкг/мл (в пересчете на натрий). Исследуемый и стандартный растворы помещают в стаканы, из которых они потоком воздуха вводятся в виде аэрозоля в пламя газовой горелки.

Для устранения влияния ионов натрия, содержащегося в бидистиллированной воде (растворителе) непосредственно перед анализом проводят "холостой" опыт: устанавливают светофильтр, пропускающий излучение атомов натрия, распыляют растворитель и подают его в пламя газовой горелки. В случае отклонения стрелки гальванометра от нуля, электрическим корректором ее снова устанавливают на нулевое деление шкалы. Затем последовательно измеряют интенсивность излучения стандартного и исследуемого растворов. Фотометрирование следует начинать с раствора, имеющего наибольшую концентрацию, для того чтобы избежать отклонения стрелки гальванометра за пределы шкалы вследствие чрезмерно большой интенсивности излучения. Затем при измерениях последовательно переходят от меньшей концентрации к большей. После каждого измерения распылитель и газовую горелку тщательно промывают бидистиллированной водой. Каждый отсчет проверяют не менее трех раз в прямой и обратной последовательности анализа растворов.

Вычисляют ошибки определения и составляют отчет.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотометрирования растворов; 3) результаты определения натрия в данном растворе; 4) расчеты относительной ошибки определения натрия; 5) рабочие градуировочные графики для определения натрия.

Практическая работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ МАРГАНЦА

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

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

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

Необходимые приборы и материалы:

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

Выполнение работы

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

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

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

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотометрирования растворов; 3) результаты определения натрия и калия в данном растворе; 4) расчеты относительной ошибки определения калия и натрия; 5) рабочие градуировочные графики для определения натрия и калия.

Практическая работа 3

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЛЬЦИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ

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

При использовании пламенных фотометров малой разрешающей способности, например фотометра ФПЛ-1, для определения натрия в присутствии кальция последний будет создавать помехи вследствие наложения на излучение натрия излучения молекулярной полосы CaOH с длиной волны в максимуме 622 нм. Мешающее влияние кальция можно устранить, используя эффект гашения излучения молекулярной полосы CaOH солями алюминия и др. Алюминий с солями кальция и стронция образует в пламени труднолетучие соединения с соотношением Al: Me = 2 : 1, т.е. состава $CaAl_2O_4$.

Необходимые приборы и материалы:

1. Пламенный фотометр ФПЛ-1.
2. Мерные колбы емкостью 100 мл – 10 шт.
3. Стаканчики емкостью 5…10 мл – 10 шт.

4. Стандартные растворы натрия и кальция хлоридов, содержащие по 500 мкг/мл в пересчете на металл.
5. Стандартный раствор алюминия нитрат, содержащий 675 мкг/мл алюминия.

Выполнение работы

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

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

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

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

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотометрирования растворов; 3) результаты определения натрия в данном растворе; 4) расчеты относительной ошибки определения натрия; 5) рабочие градуировочные графики для определения натрия.

Практическая работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ, НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В РАСТВОРЕ

Цель работы: анализ солей натрия, калия и кальция методом калибровочного графика.

По серии стандартных растворов известной концентрации для каждого иона в отдельности на миллиметровой бумаге строят калибровочную прямую, выражающую зависимость интенсивности излучения (измеренную в делениях шкалы по отклонению стрелки гальванометра) от концентрации иона в растворе* (рис. 2.6). Затем измеряют интенсивности излучения атомов этих элементов в исследуемом растворе и по калибровочной прямой вычисляют их концентрации. Для этого на оси ординат определяют точку, отвечающую найденному значению интенсивности излучения, через которую проводят прямую линию параллельно оси абсцисс до пересечения ее с соответствующей прямой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Полученная точка на оси абсцисс отвечает искомой концентрации иона определяемого элемента.

Исследуемый раствор анализируют при тех же условиях, при которых строили калибровочный график. Использование калибровочных прямых, полученных при другом режиме работы фотометра, ведет к большим ошибкам.

Натрий определяют по спектральным линиям 589,0 и 589,6 нм, калий по линиям 766,0 и 769,0 нм и кальций – по линиям 422,7 и 622,0 нм. Определению не мешают элементы, не возбуждающиеся в пламени газовой горелки.

Вследствие различия в летучести солей на интенсивность излучения щелочноземельных элементов влияет анион анализируемого соединения. При фотометрировании рубидия, цезия, калия, кальция и магния сказывается взаимное влияние солей, в зависимости от их концентраций. Это обусловливается взаимным изменением степени диссоциации.

При работе с микроколичествами взаимного влияния солей на интенсивность излучения удается избежать. Присутствие соляной кислоты сильно ослабляет интенсивность линий калия, кальция, стронция. Интенсивность излучения кальция заметно уменьшается от присутствия в растворе фосфат-, сульфат–ионов, а также солей титана и алюминия.

* В соответствии с разной чувствительностью определения натрия, калия и кальция, концентрации этих элементов по оси абсцисс откладывают в разных масштабах.

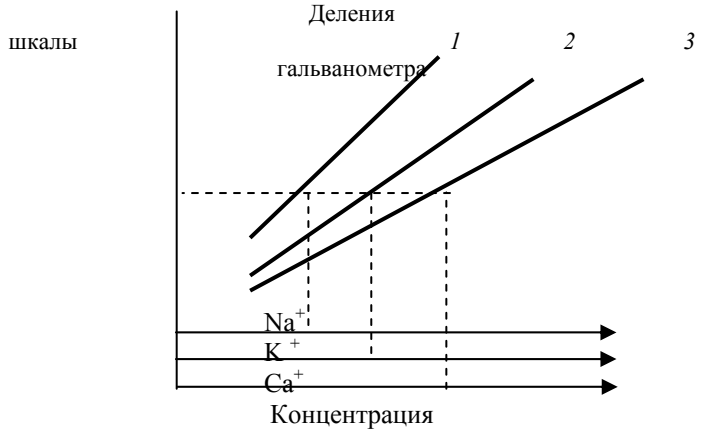


Рис. 2.6. Калибровочный график для определения:
1 – натрия; *2* – калия; *3* – кальция

Необходимые приборы и материалы:
1. Пламенный фотометр.
2. Мерные колбы емкостью 100 мл – 7 шт.
3. Фарфоровые чашки (или стаканы) – 7 шт.
4. Пипетка, градуированная на 1 мл и на 10 мл.
5. Промывалка с бидистиллированной водой.
6. Хлорид натрия, 0,005 н. раствор.
7. Хлорид калия, 0,005 н. раствор. 8
8. Хлорид кальция, 0,005 н. раствор.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий 0,4…0,5 мг натрия, 4…5 мг калия и 40…50 мг кальция, помещают в мерную колбу, разбавляют бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В мерных колбах приготавливают стандартные растворы, содержащие 2…8 мкг/мл натрия, 20…80 мкг/мл калия и 0,2…0,8 мг/мл кальция.

Фотометрируют стандартные растворы натрия и сразу же после этого определяют содержание натрия в исследуемом растворе. Затем точно так же фотометрируют растворы, содержащие ионы калия и кальция.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотометрирования растворов; 3) градуировочные графики для определения натрия, калия и кальция.

Практическая работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦАХ

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

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

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

Выполнение работы

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

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

Для приготовления стандартных растворов в мерных колбах емкостью 100 мл смешивают основные стандартные растворы натрия хлорида (500 мкг/мл Na) и калия хлорида (500 мкг/мл K) с 2,5 мл концентрированной соляной кислоты, доводят объемы раствора до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Содержание Na и K в стандартных растворах по 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 40,0 мкг/мл. После приготовления стандартных растворов приступают к фотометрированию. Сначала определяют один элемент (Na) во всех растворах, а затем другой (K). По результатам фотометрирования строят градуировочные графики, по которым находят содержание натрия и калия в образце почвы. Вычисления производят по формуле

$$\%\ Na_2O = \frac{C \cdot 1{,}3478 \cdot 250}{H} 100; \quad \%\ K_2O = \frac{C \cdot 1{,}2046 \cdot 250}{H} 100,$$

где C – найденная концентрация натрия (калия), г/мл; H – навеска образца почвы, г.

Примечание. 1. Мешающее влияние кальция и других щелочноземельных металлов можно устранить добавлением к раствору соли алюминия (см. работу 3). 2. При использовании в работе спектрофотометра (на основе монохроматора) натрий определяют по дублету 589,0…589,9 нм, а калий – по резонансным линиям 766,5 и 769,9 нм.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотометрирования растворов; 3) результаты определения натрия и калия в данном растворе; 4) расчеты относительной ошибки определения калия и натрия; 5) рабочие градуировочные графики для определения натрия и калия.

Практическая работа 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В СТЕКЛАХ

Цель работы: определение содержания натрия и калия в стеклах. Определение щелочных металлов в стеклах [4] не представляет больших трудностей, если образцы разлагаются кислотами. Реже применяют спекание с окисью кальция и аммония хлоридом по методу Лоуренса–Смита.

Необходимые приборы и материалы:

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

Выполнение работы

Разложение кислотой. Мелко измельченную пробу (0,1 г) смачивают в платиновой чашке с 1 мл воды, добавляют 1 мл 72 %-ной хлорной кислоты или разбавленной (1:1) серной кислоты и 5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты. Смесь нагревают на песочной бане. Остаток после выпаривания смачивают пятью каплями разбавленной (1:1) соляной кислоты, сливают в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят объем до метки. Концентрация соляной кислоты не должна превышать 0,02 н. Полученный раствор фотометрируют, сравнивая со стандартными растворами натрия хлорида. Фотометрирование следует проводить в области концентраций натрия до 15 мкг/мл.

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

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

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

По результатам фотометрирования строят градуировочные графики, по которым находят содержание натрия и калия в образце стекла. Вычисления производят по формулам, приведенным в описании работы 5. Силикатные минералы, растворимые в кислотах (после обработки пробы фтористоводородной кислотой), анализируются так же, как стекла.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотометрирования растворов; 3) результаты определения натрия и калия в данном веществе; 4) расчеты относительной ошибки определения калия и натрия; 5) рабочие градуировочные графики для определения натрия и калия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Цель работы: определение содержания кальция методом добавок.

Измеряют интенсивность излучения атомов кальция в исследуемом растворе, затем в этот раствор добавляют известное количество соли кальция и измеряют интенсивность излучения, снова добавляют измеренное количество этой соли и измеряют интенсивность излучения. Полученные данные записывают по следующей форме.

Форма записи результатов наблюдений
(концентрации *C* выражают в мкг/мл)

№ измерения	Отсчет по гальванометру для растворов с добавками соли кальция					Отсчет по гальванометру для исследуемого раствора, *a*	Концентрация исследуемого раствора, *C*	Содержание определяемого элемента, мкг	Окончательный результат, мкг
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5				
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5				

По полученным данным строят график зависимости $I = f(c)$.

Значения интенсивности излучения калия в исследуемом растворе графически откладывают по оси ординат (отрезок *OA*, рис. 2.7). Значения интенсивности излучения калия после добавок откладывают на перпендикулярах к оси абсцисс, восстановленных из точек C_1 и C_2, соответствующих концентрациям добавленного количества соли кальция в исследуемом растворе в пересчете на кальций. Через полученные три точки *A*, *B* и *D* проводят прямую линию, которая на продолжении оси абсцисс отекает отрезок *OE*. Абсолютное значение величины отрезка *OE* выражает неизвестную концентрацию ионов кальция в исследуемом растворе.

Неизвестную концентрацию ионов калия C_x, мкг/мл можно определить и расчетным путем, используя для этого формулы:

$$C_x = \frac{C_1 a}{b - a} \text{ или } C_x = \frac{C_2 a}{c - a},$$

где C_1 и C_2 – концентрации добавленной соли кальция в исследуемом растворе в пересчете на кальций, мкг/мл; *a* – отсчет по гальванометру для раствора пробы; *b* и *c* – отсчет для пробы с добавками.

Метод очень удобен для определения кальция в сложных смесях, так как он позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования стандартного и исследуемого растворов.

Кальций определяют по резонансной линии 422,7 нм и по молекулярной полосе 622,0 нм в оранжевой части спектра.

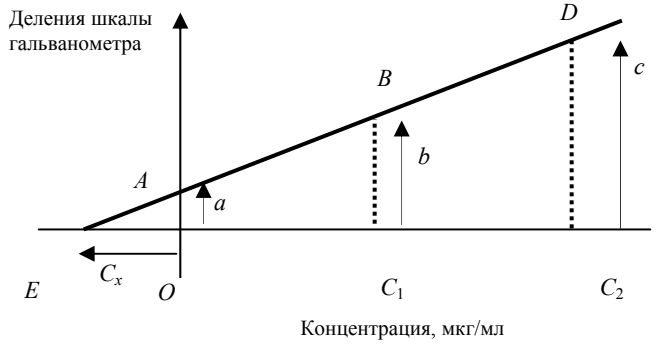
В пламени светильного газа кальций определяют по молекулярной полосе 622,0 нм, потому что в этих условиях она ярче, чем резонансная линия 422,7 нм.

Необходимые приборы и материалы:

1. Пламенный фотометр.
2. Мерные колбы емкостью 100 мл – 5 шт.

Рис. 2.7. Калибровочный график для определения кальция методом добавок

3. Пипетки, градуированные на 1мл и на 5 мл.
4. Пипетка на 20 мл.
5. Стакан из термостойкого стекла емкостью 150 мл.



6. Платиновый тигель.
7. Промывка с бидистиллированной водой.
8. Серная кислота, 20 % раствор.
9. Фтористоводородная кислота, 40 % раствор.
10. Аммиак, 20 % раствор.

11. Хлорид кальция. Стандартный раствор, приготовленный на бидистиллированной воде, 0,05 н.

Выполнение работы

Навеску 0,1г образца разлагают нагреванием в платиновом тигле с 5 мл серной и 5 мл фтористоводородной кислот до полного удаления серного ангидрида. Затем тигель охлаждают и помещают в стакан, содержащий 50 мл воды. Воду нагревают до кипения, затем тигель вынимают и продолжают кипячение до просветления раствора, охлаждают и разбавляют в мерной колбе до метки. В центрифужную пробирку помещают 20 мл раствора, осаждают ионы кальция аммиаком в присутствии метилового красного, центрифугируют несколько минут и прозрачный раствор сливают. Остаток растворяют 5 мл серной кислоты, раствор разбавляют 15 мл бидистиллированной воды и повторяют осаждение аммиаком. Растворы и промывные воды соединяют вместе, разбавляют в мерной колбе до метки и перемешивают.

Перед фотометрированием исследуемый раствор делят в мерных колбах на три–четыре части. Берут аликвотную часть исследуемого раствора и разбавляют в мерной колбе бидистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и определяют интенсивность излучения. Затем к другой аликвотной части исследуемого раствора добавляют измеренный объем стандартного раствора хлорида кальция, разбавляют в мерной колбе бидистиллированной водой до метки, перемешивают и фотометрируют. Стандартные растворы хлорида кальция приготавливают на бидистиллированной воде в мерных колбах с концентрацией по ионам кальция от 0,1 до 1 мг/мл, приблизительно 0,5 н по серной кислоте.

Вычисляют ошибки анализа и составляют отчет.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотометрирования растворов; 3) результаты определения кальция в данном веществе; 4) расчеты относительной ошибки определения кальция; 5) рабочие градуировочные графики для определения кальция.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 2

1. Составьте схему основных физико-химических процессов, происходящих в пламени.
2. Перечислите факторы, влияющие на результаты пламеннофотометрических определений.
3. Какими приемами можно подавить ионизацию атомов в пламени?
4. Назовите состав горючей смеси, применяемой для пламенно-фотометрического определения щелочных и щелочноземельных металлов.
5. Какие элементы периодической системы Д.И. Менделеева можно определять в пламени с высокой чувствительностью? Для ответа используйте таблицы спектральных линий.
6. Какие элементы можно определить косвенными, пламенно-фотометрическими методами?
7. Изложите основы метода флуориметрии пламени.
8. Какие элементы можно определять методом гашения излучения другого элемента в пламени?
9. Перечислите области применения фотометрии пламени, и для определения каких элементов этот метод используется?
10. Назовите основные типы приборов, применяемых в фотометрии пламени.
11. Перечислите основные характеристики фотометра со светофильтрами и спектрофотометра для пламени.
12. Составьте схему подготовки пробы к анализу и пламенно-фотометрического определения калия, натрия и кальция в данном образце силикатной породы, представленной в грубоизмельченном виде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 2

1. Барсуков, В.И. Атомный спектральный анализ / В.И. Барсуков. – М. : Изд-во Машиностроение-1, 2005.
2. Брицке, М.Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени / М.Э. Брицке. – М. : Металлургия, 1969.
3. Брицке, М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / М.Э. Брицке. – М. : Химия, 1982.
4. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н.С. Полуэктов. – М. : Химия, 1967.
5. Тарасевич, Н.И. Руководство к практикуму по спектральному анализу / Н.И. Тарасевич. – М. : Изд-во Московского университета, 1977.
6. Тарасевич, Н.И. Методы спектрального и химико-спектрального анализа / Н.И. Тарасевич, К.А. Семененко, А.Д. Хлыстова. – М. : Изд-во МГУ, 1973.

Глава 3

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

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

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

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

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

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

При температуре пламени 2000…3000 ºС число возбужденных атомов многих элементов незначительно и мало изменяется с температурой. В эмиссионном спектральном анализе небольшое изменение температуры значительно изменяет концентрацию возбужденных атомов и интенсивность спектральных линий. В абсорбционном методе анализа число атомов, способных поглощать в пламени резонансные линии, практически равно общему числу атомов определяемого элемента и мало изменяется при изменении температуры. В этом одно из преимуществ атомно-абсорбционного метода, по сравнению с эмиссионным анализом.

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

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

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

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

$$D = \lg I_0 / I = k_\nu lC.$$

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

Прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации сохраняется при отсутствии влияния посторонних элементов на поглощение, а также при низких концентрациях определяемых элементов. Линейная зависимость оптической плотности от концентрации может нарушаться вследствие неоднородности пламени. Если I_0 и *I* – интенсивность света до и после поглощения в пламени, а *i* – интенсивность света, прошедшего через неабсорбируемую зону пламени, то при измерении поглощения мы получим $\lg\frac{I_0 + i_0}{I + i_0}$ вместо $\lg\frac{I_0}{I}$, и градуировочный график будет асимптотически приближаться к величине $\lg(I_0 + i_0)/i_0$, т.е. график будет искривлен к оси абсцисс.

Аналитические линии

В атомно-абсорбционном анализе используют наиболее чувствительные линии, соответствующие переходам в нижнее невозбужденное состояние. Коэффициент поглощения *k*, характеризующий линию при поглощении монохроматического пучка света, должен быть пропорционален силе осциллятора *f* для данного перехода и концентрации поглощающих атомов на нижнем уровне перехода N_i

$$k_\nu \sim N_i f.$$

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

Получение поглощающего слоя атомов

Наиболее важным звеном в атомно-абсорбционном анализе является "атомизация" анализируемого образца, т.е. переведение вещества в состояние, при котором определяемые элементы находятся в виде свободных атомов, способных поглощать свет. Известные способы получения поглощающих слоев можно разделить на две группы; к первой группе относятся

равновесные методы (пламя и разряд в полом катоде), ко второй группе – импульсные методы (графитовая кювета, графитовые стержни, вольфрамовые спирали, импульсная лампа и лазерный испаритель).

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

Графитовая кювета. Из импульсных методов атомизации проб представляет больший интерес для исследователей высокотемпературная печь, которую сконструировал Львов. Она состоит из небольшой цилиндрической графитовой печи (трубки), внутренняя часть которой покрыта танталовой фольгой. Проба помещается на торцовую поверхность электрода. Нагрев графитовой кюветы (печи), работающей в атмосфере аргона, осуществляется электроконтактным способом. Поскольку проба испаряется в бескислородную среду, образование термостойких окислов в этом случае не происходит. Графитовая кювета, по Львову, позволяет определять многие элементы с высокой чувствительностью порядка $n \cdot 10^{-11}$ – $n \cdot 10^{-12}$ г при 1 % абсорбции. Метод позволяет анализировать растворы и твердые порошкообразные материалы.

Факторы, влияющие на результаты атомно-абсорбционного анализа

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

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

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

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

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

Методы определения концентрации вещества в растворе

Метод градуировочного графика (метод интерполяции). Графический метод интерполяции отличается точностью и широко применяется в практике.

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

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

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

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

$$D_x = k_\nu l C_x \,. \qquad (1)$$

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

$$D_{x+a} = k_\nu l (C_x + C_a) \,. \qquad (2)$$

Решая уравнения (1) и (2) относительно неизвестной концентрации C_x, находят расчетную формулу для метода добавок

$$C_x = C_a \cdot \frac{D_x}{D_{x+a} - D_x}. \quad (3)$$

Величину C_x в мкг можно найти и графическим способом – экстраполяцией. Для этого строят график в координатах: оптическая плотность (на оси ординат), концентрация (на оси абсцисс). На график наносят точки 0, D_x и C_a, D_{x+a}, соответствующие оптическим плотностям растворов пробы без добавки и с добавкой.

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

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

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

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

Из приведенного соотношения вычисляют искомую концентрацию элемента

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

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

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

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общие указания к практическим работам по атомно-абсорбционному спектральному анализу

Перед выполнением работы необходимо:

1. Ознакомиться с описанием и порядком работы на атомно-абсорбционном приборе.
2. Внимательно ознакомиться с описанием предложенной работы.
3. Приготовить стандартные растворы и раствор образца для данной работы.
4. Включить прибор. При накале лампы с полым катодом избегать тока, превышающего оптимальный режим, указанный в паспорте для данной лампы. При питании ФЭУ избегать подачи тока выше предельного напряжения.
5. Приступая к работе с ацетиленом, необходимо предварительно ознакомиться с правилами работы с горючими газами (прил. 1).
6. По окончании работы на приборе необходимо промыть системы распыления раствора и атомизации, а затем выключить прибор.

Аппаратура и техника работы

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

К простым атомно-абсорбционным приборам выпускаются приставки для автоматической подачи растворов, обработки результатов измерений и выдачи их в единицах оптической плотности или непосредственно в единицах концентрации на цифровые устройства. На рис. 3.1 приводятся принципиальная схема и основные компоненты однолучевой атомно-абсорбционной установки.

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

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

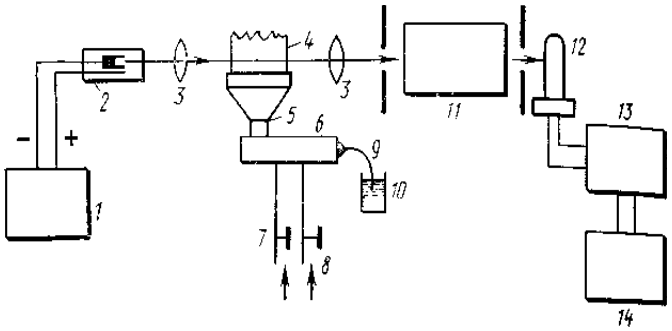


Рис. 3.1. Однолучевой спектрофотометр для атомно-абсорбционных измерений:
1 – источник питания лампы; *2* – лампа с полым катодом; *3* – линзы; *4* – пламя; *5* – щелевая горелка; *6* – распылитель; *7* – подача горючего газа; *8* – сжатый воздух; *9* – капиллярная трубка; *10* – анализируемый раствор; *11* – монохроматор; *12* – фотоэлектронный умножитель; *13* – усилитель; *14* – отсчетное устройство

На рис. 3.2 показан общий вид спектрофотометра AAS-1N.

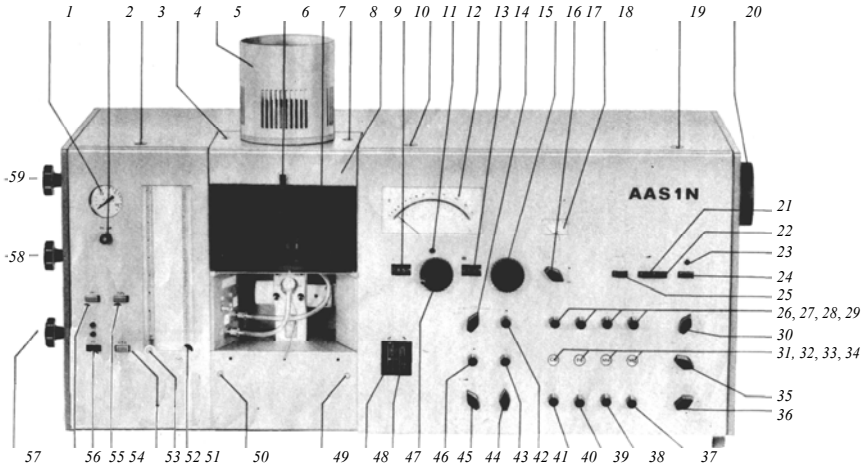


Рис. 3.2. Атомно-абсорбционный спектрофотометр AAS – IN:
1 – манометр для контроля давления окислителя; *2* – установочный винт для игольчатого клапана "дополнительный воздух"; *3*, *11*, *19* – стопорный винт для крышки прибора; *4*,*8* – винт для крепления насадки дымовой трубы; *5* – защитная труба, съемная; *6* – рычаг защитного фильтра; *7* – ультрафиолетовый защитный фильтр; *9* – насадка дымовой трубы; *10* – индикация длин волн, нм; *12* – отверстие для регулировки механической нулевой точки измерительного прибора; *13* – измерительный прибор; *14* – индикация ширины щели, нм; *15* – переключатель диапазонов измерения; *16* – ручка настройки ширины щели; *17* – переключатель для системы автоматического уравновешивания (нулевого, сотового или любого другого деления шкалы); *18* – микроамперметр (диапазон регулирования для системы автоматического уравновешивания); *20* – переключатель ламп; *21* – клавиша для индикации тока лампы в рабочей цепи I; *22* – клавиша для индикации тока лампы в рабочей цепи II; *23* – сетевая контрольная лампочка; *24* – сетевой выключатель; *25* – клавиша для системы автоматического уравновешивания; *26*, *27*, *28*, *29* – регулятор тока лампы в рабочей цепи I; *30* – многопозиционный переключатель для ламп в рабочей цепи I; *31*, *32*, *33*, *34* – сменные символы элементов для установленных ламп с полым катодом; *35* – ступенчатый переключатель для напряжения ФЭУ; *36* – многопозиционный переключатель для ламп в рабочей цепи II; *37*, *38*, *39* ,*40* – регулятор тока лампы в рабочей цепи II; *41* – потенциометр для набора автоматически уравновешивающегося корректирующего значения; *42* – рукоятка для установки 100 % при измерениях по эмиссионному способу; *43* – переключатель для ступенчатого регулирования постоянной времени; *44* – переключатель для ступенчатого регулирования усиления; *45* – рукоятка для установки нуля по эмиссионному методу; *46* – рукоятка для установки длины волны; *47* – рукоятка для горизонтального перемещения горелки; *48* – рукоятка для вертикального перемещения горелки; *49*, *50* – винты для зацепления столика для проб; *51* – реометр для ацетилена; *52* – реометр для окислителя; *53* – клавиша для запала пламени; *54* – клавиша для предварительной установки ацетилена; *55* – клавиша для включения напряжения сети для блока газового питания; *56* – клавиша для предварительной установки окислителя; *57* – регулятор для точной регулировки редуктора второй ступени ацетилена; *58* – регулятор точной установки редуктора второй ступени для закиси азота; *59* – регулятор точной установки редуктора второй ступени для воздуха

Подготовка прибора к работе

Студенты допускаются к работе на приборе после предварительного ознакомления с ним и методикой проведения работы и только в присутствии преподавателя.

1. Убедиться в том, что рукоятки регулирования тока лампы в рабочей цепи I *26*, *27*, *28* и *29* и в рабочей цепи II *37*, *38*, *39* и *40* повернуты влево до упора; в таком положении при включении прибора в сеть на лампу с полым катодом будет подан минимальный ток.
2. Ступенчатый переключатель напряжения ФЭУ *35* перевести в положение I (минимальное напряжение)
3. Убедиться, что переключатель *25* чувствительности измерений установлен в положение "0".
4. Ступенчатый переключатель *43* установки постоянной времени поставить в положение "0,5 с".
5. Ступенчатый переключатель *44* коэффициентов усиления поставить в положение "1".
6. Переключатель *15* диапазонов измерения установить на интервал "0 – 100".
7. Вращением рукоятки ширины щели *16* установить щель равной приблизительно 0,1 мм по показаниям в окошке индикатора ширины щели *14*.
8. Лампу с полым катодом, необходимую для анализа, установить в держателе ламп.
9. Выбрать рабочую цепь прибора, на которой предполагается выполнять работу, при этом при работе на цепи I ее переключатель *30* установить на номер, соответствующий выбранной лампе, а переключатель рабочей цепи II *36* поставить в положение "0"; при работе на цепи II – наоборот.

В таком положении прибор готов к работе.

Порядок работы на спектрофотометре AAS-1N

1. Подключить прибор к сети напряжением 220 В и нажать клавишу *24* "сеть"; при этом над клавишей *24* загорится красная сигнальная лампочка *23*.
2. При работе на I-ой рабочей цепи нажать клавишу *21* и с помощью рукояток *26*, *27*, *28* и *29* довести ток в лампе с полым катодом до рабочего значения, указанного в паспорте (по показаниям на нижней шкале гальванометра *13*). Если предполагается работать на II-ой рабочей цепи, то нажать клавишу *22* и выполнить ту же операцию с помощью рукояток *37*, *38*, *39* и *40*.
3. Вращением рукоятки *16* установить требуемую в соответствии с методикой проведения анализа ширину щели по индикатору *14*.
4. Ступенчатым переключателем *35* установить напряжение на ФЭУ таким, чтобы отклонение стрелки гальванометра *13* составляло приблизительно 100 делений по средней шкале (шкала пропускания *T*). Выждать 20…25 минут для прогревания установки.
5. Вращением рукоятки подачи воздуха *2* открыть редуктор и подать в установку сжатый воздух от компрессора, а рукояткой *59* отрегулировать подачу воздуха так, чтобы показания реометра воздуха *52* соответствовали приблизительно делению 600.

Во избежание взрыва запрещается подавать на установку горючий газ до подачи воздуха!

6. Плавным движением открыть редуктор на баллоне с ацетиленом, установить давление газа около 1 атмосферы по манометру выходного редуктора.
7. Вращением по часовой стрелке рукоятки *54* открыть запорный клапан подачи газа и поворотом рукоятки точной регулировки подачи ацетилена *57* установить расход газа равным приблизительно 100 л/ч, что соответствует 60…80 делениям реометра ацетилена *51*.
8. Закрыть запорный клапан *54* на 1…2 мин, чтобы газ, попавший в камеру распылителя и горелки во время наладки, мог улетучиться через отводящее устройство.
9. Снова открыть запорный клапан рукояткой *54* и зажечь пламя горелки спичкой или зажигалкой.
10. Закрыть спереди камеру распылителя и горелки специальной экранирующей решеткой.
11. Капилляр распылителя опустить в стаканчик с дистиллированной водой и распылять ее в течение 5…10 мин, промывая горелку.
12. Нажать клавишу автоматического нулевого уравновешивания *25* и тем самым привести оптическую плотность пламени к нулю.
13. Извлечь капилляр распылителя из стаканчика с водой и погрузить его в стаканчик со стандартным раствором наименьшей концентрации и распылять его в течение 2…3 с. Когда стрелка гальванометра *13* остановится, снять отсчет по шкале оптических плотностей (верхняя шкала) и прекратить подачу раствора в пламя.
14. Аналогично замерить оптические плотности пламени при распылении других стандартных растворов, последовательно переходя от меньшей концентрации к большей.
15. После завершения измерений стандартных растворов опустить капилляр в стаканчик с дистиллированной водой и промыть горелку в течение 5…10 мин, пока стрелка гальванометра *13* не установится на значение "0" по шкале оптической плотности.
16. Опустить капилляр распылителя в стаканчик с исследуемым раствором, распылить его в пламя и измерить оптическую плотность пламени, как указано выше.
17. После завершения работы промыть горелку дистиллированной водой в течение 5…10 мин.
18. Закрыть подачу газа поворотом вентиля на баллоне и повернуть рукоятку подачи газа против часовой стрелки до упора.
19. После угасания пламени вращением рукоятки против часовой стрелки закрыть редуктор и прекратить подачу на прибор сжатого воздуха от компрессора.
20. Нажать клавишу *24* и отключить прибор от сети, при этом красная контрольная лампочка *23* над клавишей *24* гаснет.

21. Удалить сетевую вилку из розетки и все рукоятки на панели прибора поставить в положение "влево" – "отключено".

22. Зарегистрировать выполненный анализ в специальном журнале.

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

Перед включением прибора в сеть необходимо проверить заземление корпуса прибора, высоковольтного выпрямителя и фотоумножителя, а также проверить прочность присоединения шлангов, подводящих горючие газы и воздух, и наличие воды в гидрозатворах.

Практическая работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ И СВИНЦА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МЕДИ (ЛАТУНЬ, БРОНЗА) МЕТОДОМ ИНТЕРПОЛЯЦИИ

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

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

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Атомно-абсорбционный однолучевой спектрофотометр.
2. Воздушно-ацетиленовое пламя.
3. Мерные колбы емкостью 100 мл – 5 шт.
4. Стакан емкостью 200–250 мл – 1 шт.
5. Стандартные растворы, содержащие 1 мг/мл определяемого элемента.
6. Раствор нитрата меди х.ч., содержащий 14–15 мг/мл меди.
7. Кислота азотная о.с.ч., разбавленная 1:1.
8. Длина волн аналитических линий, нм: Fe – 248,3; Mn – 279,48; Ni – 232,0; Pb – 217,00.

Выполнение работы

Графический метод интерполяции. Для приготовления эталонных растворов в четыре мерные колбы емкостью 100 мл вводят вычисленные объемы растворов солей определяемых элементов, содержащие 10, 20, 40, 60 мкг/мл каждого металла. Эти растворы получают разбавлением дистиллированной водой головных растворов, содержащих 1 мг/мл определяемого элемента. Затем в каждую из четырех мерных колб вводят раствор нитрата меди х.ч. из расчета содержания ее в анализируемом сплаве меди (~70 %). Раствор нитрата меди в эталонные растворы вводят для того, чтобы исключить влияние вязкости на результаты анализа из-за большого количества солей в растворе пробы. После этого объемы эталонных растворов в мерных колбах доводят до метки дистиллированной водой.

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

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

Градуировочный график строят в координатах "оптическая плотность – концентрация". По полученному градуировочному графику находят концентрацию элемента в растворе пробы.

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

Неизвестную концентрацию элемента находят по расчетной формуле или графическим способом – экстраполяцией (см. "Метод стандартных добавок").

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия и результаты фотометрирования; 3) рабочий градуировочный график.

Практическая работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ СВИНЦА, МЕДИ И ЦИНКА В СОЛЯХ КАДМИЯ РЕАКТИВНОЙ ЧИСТОТЫ

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр.
2. Воздушно-ацетиленовое пламя.
3. Мерные колбы емкостью 100 мл – 12 шт.
4. Стандартные водные растворы солей хлоридов: Cu(II), Pb(II) и Zn(II) квалификации х. ч. или ч. д. а., содержащие 1 мг/мл металла.
5. Образец анализируемой соли кадмия $CdSO_4 \cdot {}^{8}\!/_{3}\, H_2O$ или $CdCO_3$, или $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$.
6. Длины волн аналитических линий, нм: Cu 324,75; Pb 217,00; Zn 213,86.

Выполнение работы

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

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

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

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

По найденным содержаниям примесей меди, свинца и цинка определяют квалификацию реактива – соли кадмия. Для оценки качества анализируемых реактивов $CdSO_4 \cdot {}^{8}\!/_{3}\, H_2O$, $CdCO_3$ и $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ пользуются табл. 3.1.

3.1. Наибольшие количества допустимых примесей, % в препаратах кадмия различных квалификаций

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

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотометрирования; 3) величины оптических плотностей; 4) найденные значения концентраций определяемых элементов; 5) квалификация данной соли кадмия; 6) рабочий градуировочный график.

Практическая работа 3

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

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

Метод экстракции для атомной абсорбции дает следующие преимущества.

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Атомно-абсорбционный однолучевой спектрофотометр.
2. Воздушно-ацетиленовое пламя.
3. Делительные воронки емкостью 800…1000 мл – 4 шт.

4. Мерные колбы емкостью 50 мл – 5 шт.

5. Гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония (ГМДТК ГМА).

6. Бутилацетат.

7. Буферная смесь – 0,2 н. уксусная кислота +0,2 н. ацетат натрия.

8. Стандартные водные растворы солей хлоридов металлов: Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) и Cu(II), содержащие 1 мг/мл металла.

9. Морская вода. Морскую воду можно легко синтезировать путем растворения в дистиллированной воде определенного количества соответствующих солей макро- и микроэлементов.

Выполнение работы

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

После подготовки атомно-абсорбционного прибора к работе распыляют в пламя ацетилен – воздух подготовленные растворы и измеряют последовательно оптические плотности пламени при распылении экстрактов-эталонов и проб. Условия атомно-абсорбционного определения на спектрофотометре "Техтрон АА-4" фирмы Вариан приведены в табл. 3.2.

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

3.2. Условия атомно-абсорбционного определения микроэлементов в экстракте (растворитель – бутилацетат)

Условия	Fe	Co	Ni	Zn	Cu	Pb
Аналитическая линия, нм	248,3	240,7	232,0	213,8	324,8	217,0
Ширина щели, мкм	50	50	50	150	100	300
Высота прохождения пучка света над горелкой *h*, мм	2	4	4	6	4	4
Ток питания лампы с полым катодом *i*, мА	6	10	8	6	3	4
Чувствительность определения, мкг/мл	0,055	0,025	0,030	0,010	0,008	0,130

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия экстракции микропримесей; 3) условия фотометрирования; 4) результаты определения микропримесей; 5) рабочие градуировочные графики.

Практическая работа 4

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОСФАТА НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

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

Определение щелочноземельных металлов в воздушно-ацетиленовом пламени часто сопровождается химическими помехами. Например, при определения кальция или стронция присутствие фосфата в исследуемом растворе приводит к образованию в пламени термостойких малолетучих фосфатов кальция или стронция. Эти соединения трудно разлагаются при температуре пламени, и абсорбция окажется меньшей, чем при использовании легкодиссоциирующих солей.

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

Необходимые приборы и материалы:

1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр.

2. Воздушно-ацетиленовое пламя.

3. Мерные колбы емкостью 100 мл – 12 шт.

4. Стандартные растворы: а) кальция хлорид, содержащий 100 мкг/мл кальция, готовят, растворяя $CaCO_3$ в небольшом количестве 6М соляной кислоты, и затем разбавляют дистиллированной водой; б) диаммония фосфат $(NH_4)_2HPO_4$, содержащий 100 мкг/мл фосфата; стронция хлорид $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, содержащий 10,0 мг/мл стронция. (Длина волны аналитической линии кальция Са 422,7 нм.)

Выполнение работы

Готовят три серии эталонных водных растворов, состав которых приведен в табл. 3.3. После введения рассчитанных количеств солей элементов в мерные колбы их объемы доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и приступают к фотометрированию по линии Са 422,7 нм. Перед фотометрированием отсчетное устройство атомно-абсорбционного прибора устанавливают на нуле при распылении в пламя дистиллированной воды.
По результатам фотометрирования трех серий эталонных растворов строят градуировочные графики для определения кальция в координатах: оптическая плотность – концентрация кальция в эталоне. Совпадение градуировочных графиков первой и второй серий эталонных растворов будет служить доказательством подавления стронцием влияния фосфата на определение кальция (рис. 3.3).

3.3. Химический состав эталонных водных растворов для определения кальция

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

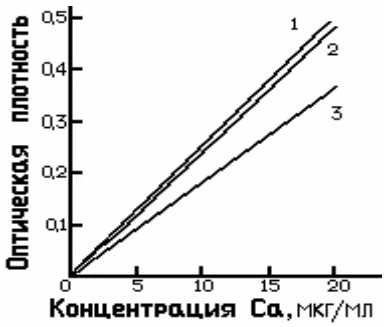


Рис. 3.3. Градуировочный график для определения кальция в присутствии фосфата:
1 – 20 мкг/мл P+2500 мкг/мл Sr;
2 – 2500 мкг/мл Sr; *3* – 20 мкг/мл P

Затем получают у руководителя занятий контрольную работу – раствор соли кальция, содержащей фосфат. В полученный раствор в мерной колбе вводят вычисленное количество стандартного раствора хлорида стронция (табл. 3.3, серия I), доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фотометрируют одновременно с эталонным раствором I серии (см. табл. 3.3). По результатам фотометрирования строят градуировочный график, по которому определяют содержание кальция в контрольном растворе.

Полученные результаты сравнивают с результатами, которые могут быть получены при использовании градуировочного графика, построенного по III серии эталонных растворов (см. табл. 3.3) и вычисляют относительную ошибку.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) условия фотометрирования растворов, 3) результаты определения кальция в данном растворе; 4) расчет относительной ошибки при определении кальция в присутствии фосфата без устранения его помех; 5) рабочие градуировочные графики.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ

Цель работы: прямое определение легирующих элементов (Mn, Ni, Cr, Mo и W) в сталях методом атомно-абсорбционной пламенной фотометрии.

Необходимые приборы и материалы:

1. Атомно-абсорбционный однолучевой спектрофотометр типа ААС-1N или С-302.
2. Воздушно-ацетиленовое пламя или пламя закись азота – ацетилен.
3. Трехщелевая горелка.
4. Стандартные растворы.
5. Раствор анализируемой пробы.

Выполнение работы

Растворение и растворители для сталей. Для приготовления эталонных растворов и рабочих растворов для анализа образцов стали используются три типа растворителей. Универсальный растворитель первого типа – (I) состоит из хлорной кислоты (уд. вес 1,54 г/см^3), ортофосфорной кислоты (уд. вес 1,75 г/см^3), серной кислоты (уд. вес 1,84 г/см^3) и воды в соотношении 1:1:1:3. Кислоты вливают в воду в указанной последовательности и объемном соотношении. Универсальный растворитель может удерживать в растворе до 19 % вольфрама.

Растворитель второго типа – (II) состоит из 15 % ортофосфорной кислоты и 15 % серной кислоты, взятых в соотношении 1:1. Применяют для растворения сталей с малым и средним содержанием вольфрама.

Растворитель третьего типа – (III) состоит из смеси хлористоводородной кислоты (уд. вес 1,18 г/см^3), азотной кислоты (уд .вес 1,42 г/см^3) и хлорной кислоты (уд. вес 1,54 г/см^3), взятых в соотношении 2:1:2. Применяют для растворения сталей с малым содержанием вольфрама.

Растворение сталей с большим содержанием вольфрама. Навеску стали 0,500 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в коническую колбу на 50 мл, добавляют 25 мл растворителя (I) и осторожно нагревают. По окончании растворения в горячий раствор вводят по каплям концентрированную азотную кислоту для окисления и осторожно нагревают до появления белых паров хлорной кислоты. Затем раствор охлаждают, разбавляют, фильтруют и доводят объем до 100 мл дионизированной водой.

Растворение сталей с малым и средним содержанием вольфрама. Навеску стали 0,500 г помещают в коническую колбу на 50 мл, добавляют 30 мл растворителя (II), осторожно нагревают. После растворения добавляют концентрированную азотную кислоту по каплям (приблизительно 5…20 капель) для окисления. Затем раствор охлаждают и доводят объем до 100 мл водой.

Растворение сталей с малым содержанием вольфрама. Навеску стали 0,500 г помещают в коническую колбу на 50 мл, добавляют растворитель (III) в следующей последовательности: первоначально 10 мл хлористоводородной и 5 мл азотной кислот, а после окончания реакции – 10 мл хлорной кислоты. Раствор постепенно упаривают до полного окисления пробы и начала появления белых паров хлорной кислоты. После растворения цвет раствора должен быть от светло-соломенного до соломенно-зеленого.

Растворение сталей с большим содержанием вольфрама и сплавов на основе вольфрама. Навеска стали или сплава 0,100…0,500 г помещается в платиновый или фторопластовый стакан на 100 мл, добавляют 10…40 мл фтористоводородной кислоты (40 %-ная) и 2…10 мл азотной кислоты, осторожно нагревают до 120 °С и упаривают до влажных солей, охлаждают, добавляют 4…8 мл ортофосфорной кислоты и нагревают до выделения паров. Охлаждают, омывают стенки стакана и еще раз нагревают до появления легких паров SO_2. Охлаждают и переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют воду до метки, перемешивают.

Приготовление стандартных растворов и фотометрирование

Определение марганца – Mn.

I. Взвесить 1,000 г металлического марганца, поместить в химический стакан на 150 мл, добавить 50 мл хлористоводородной кислоты (уд. вес 1,18 г/см^3). После растворения довести объем до 1 л в мерной колбе дионизированной водой. Хранить в полиэтиленовой посуде.

II. Взвесить 3,6077 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (дихлорид марганца), поместить в химический стакан на 150 мл, добавить 50 мл хлористоводородной кислоты. После растворения довести объем до 1 л в мерной колбе водой. Хранить в полиэтиленовой посуде.

Полученные растворы содержат 1000 мг/л марганца.

Инструментальные данные. Входная щель – 5 дел, высота прохождения луча над горелкой – 20 дел, тип пламени – воздушно-ацетиленовое, стехиометрическое (расход воздуха –7,2 л/мин, ацетилена – 1,5 л/мин).

Основная резонансная линия (длина волны) …….279,48 нм.

Резонансные линии (ослабление аналитического сигнала
в 1,3 раза) …….. 279,83 нм
(ослабление в 2,0 раза) ……. 280,11 нм
(ослабление в 10 раз) ……..…. 403,08 нм
(ослабление в 2000 раз) …… 321,70 нм

Проверка неселективного поглощения для линии 279,48 нм проводится по линии 280,1 нм (свинец) или 282,4 нм (медь).

Возможно определение марганца по эмиссионной линии 403,08 нм в пламени закиси азота-ацетилена.

Определение никеля – Ni.

I. Взвесить 1,000 г металлического никеля, поместить в химический стакан на 100 мл, добавить 20 мл азотной кислоты. После растворения перенести раствор в мерную колбу на 1 л и довести деионизированной водой до метки. Хранить в полиэтиленовой посуде.

II. Взвесить 4,953 г $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (никель нитрат), растворить в 100 мл деионизированной воды, перенести в мерную колбу на 1 л и довести водой до метки. Хранить в полиэтиленовой посуде.

Полученные растворы содержат 1000 мг/л никеля.

Инструментальные данные. Входная щель – 5 дел, высота прохождения луча над горелкой – 20 дел, тип пламени – воздушно-ацетиленовое, обедненное (расход воздуха – 7,3 л/мин, ацетилена – 1,2 л/мин).

Основная резонансная линия (длина волны) …….. 232,00 нм
Резонансные линии (ослабление аналитического сигнала
в 2 раза) …….…... 231,10 нм
(ослабление в 4 раза) …….…….. 234,55 нм
(ослабление в 4,5 раза) ……. 305,08 нм
(ослабление в 8 раз) ……..……... 346,17 нм
(ослабление в 8 раз) ……...….. 351,51 нм
(ослабление в 12 раз) …… 303,79 нм
(ослабление в 30 раз) …… 234,75 нм
(ослабление в 40 раз) …….……... 339,11 нм
(ослабление в 300 раз) …….. 247,69 нм

Возможно определение никеля по эмиссионной линии 341,48 нм в пламени закись азота – ацетилен.

Определение хрома – Cr

I. Взвесить 1,000 г металлического хрома, поместить в химический стакан на 150 мл, добавить 50 мл хлористоводородной кислоты и 2 мл азотной кислоты. После растворения перенести раствор в мерную колбу на 1 л и довести до метки деионизированной водой. Хранить в полиэтиленовой посуде.

II. Взвесить 7,696 г нитрата хрома $Cr(NO_3)_3.9H_2O$, растворить в 250 мл деионизированной воды. Перенести в мерную колбу на 1 л и довести до метки водой. Хранить в полиэтиленовой посуде.

Полученные растворы содержат 1000 мг/л хрома.

Инструментальные данные. Входная щель – 5 дел, высота прохождения луча над горелкой – 20 дел, тип пламени – воздушно-ацетиленовое, обогащенное или закись азота – ацетилен, обогащенное.

Основная резонансная линия ……..…… 357,87 нм
Резонансные линии (ослабление аналитического сигнала
в 1,5 раза) ……..…. 359,35 нм
(ослабление в 3 раза) ……. 360,53 нм
(ослабление в 4 раза) ……. 425,44 нм
(ослабление в 6 раз) ……... 428,97 нм

Проверка неселективного поглощения для линии 357,9 нм проводится по линии 352,0 нм (неон) и 357,9 – 358,1 нм (железо).

Возможно определение хрома по эмиссионной линии 425,44 нм в пламени закись азота – ацетилен.

Определение молибдена – Mo

I. Взвесить 1,000 г металлического молибдена, поместить в химический стакан на 100 мл, добавить 10 мл хлористоводородной кислоты и 10 мл деионизированной воды, добавить 1 мл азотной кислоты и растворить при нагревании. После растворения перенести раствор в мерную колбу на 1 л и довести до метки водой.

II. Взвесить 1,8403 г молибдата аммония $(NH_4)_6.Mo_7O_{22}.4H_2O$, растворить в 500 мл деионизированной воды. Раствор довести до 1 л в мерной колбе водой. Хранить в полиэтиленовой посуде.

III. Взвесить 1,500 г трехокиси молибдена MoO_3, поместить в химический стакан на 100 мл, добавить 25 мл хлористоводородной кислоты (уд. вес 1,18 г/см^3). После растворения перенести в мерную колбу на 1 л и довести до метки деионизированной водой.

Полученные растворы содержат 1000 мг/л молибдена.

Инструментальные данные. Входная щель – 5 дел, высота прохождения луча над горелкой – 20 дел, тип пламени – воздушно-ацетиленовое, обогащенное или закись азота – ацетилен, обогащенное (меньше влияний, чувствительность в 2 раза лучше).

Основная резонансная линия ……..…… 313,26 нм
Резонансные линии (ослабление аналитического сигнала
в 1,5 раза) …….. 317,04 нм
(ослабление в 1,8 раза) …….…… 379,83 нм
(ослабление в 2,0 раза) …… 319,40 нм
(ослабление в 2,2 раза) …… 386,41 нм
(ослабление в 3,8 раза) ……...……. 390,30 нм
(ослабление в 4,0 раза) ……...…. 315,82 нм
(ослабление в 10 раз) ……... 320,88 нм
(ослабление в 20 раз) ……... 311,21 нм

Проверка неселективного поглощения для линии 313,26 нм проводится по линии 311,2 нм (молибден).

Определение вольфрама – W

I. Взвесить 1,7941 г вольфрамата натрия $Na_2WO_4.2H_2O$, растворить в 200 мл деионизированной воды, добавить 15 мл 10 % гидроокиси натрия NaOH. Довести до 1 л в мерной колбе деионизированной водой. Хранить в полиэтиленовой посуде.

II. Взвесить 1,4472 г вольфрамата аммония $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.5H_2O$, растворить в 250 мл деионизированной воды. Довести объем в мерной колбе до 1 л деионизированной водой. Хранить в полиэтиленовой посуде.

Полученные растворы содержат 1000 мг/л вольфрама.

Инструментальные данные. Входная щель – 5 дел, высота прохождения луча над горелкой – 20 дел, тип пламени – закись азота – ацетилен, обогащенное (расход закиси азота – 4,4 л/мин, ацетилена – 3,3 л/мин).

Основная резонансная линия ……..…… 255,13 нм
Резонансные линии (ослабление аналитического
сигнала в 1,8 раза) ……..…….. 268,14 нм
(ослабление в 1,8 раза) ……..… 272,44 нм
(ослабление в 1,8 раза) ……..… 294,44 нм
(ослабление в 1,9 раза) ……. 294,70 нм
(ослабление в 2,5 раза) ……. 400,88 нм
(ослабление в 2,5 раза) ……. 283,14 нм
(ослабление в 2,7 раза) ……. 287,94 нм
(ослабление в 4,0 раза) ……. 289,60 нм
(ослабление в 10 раз) ……... 430,31 нм

Возможно определение вольфрама по эмиссионной линии 400,88 нм в пламени закись азота – ацетилен.

Приготовление стандартного раствора, содержащего железо – Fe.

I. Взвесить 1,000 г металлического железа, поместить в химический стакан на 150 мл, добавить 20 мл 5М хлористоводородной кислоты и 5 мл азотной кислоты. После растворения перенести в мерную колбу и довести деионизированной водой до 1 л. Хранить в полиэтиленовой посуде.

II. Взвесить 10,000 г металлического железа, перенести в химический стакан на 500 мл, добавить 100 мл 5М хлористоводородной кислоты и 25 мл азотной кислоты (уд.вес 1,42 г/см^3). После растворения перенести раствор в мерную колбу и довести объем до 1 л деионизированной водой. Раствор должен быть желтого цвета. Хранить в полиэтиленовой посуде.

Полученные растворы содержат 1000 мг/л и 10000 мг/л железа.

Приготовленные растворы переносят в полиэтиленовые стаканчики или фарфоровые тигли и проводят фотометрирование с соблюдением предложенных условий. По результатам работы составляют отчет.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) методика приготовления стандартов; 3) условия фотометрирования; 4) результаты определения легирующих элементов; 5) рабочие градуировочные графики.

Практическая работа 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦАХ

Цель работы: прямое определение группы элементов в почвенных образцах методом атомно-абсорбционной пламенной фотометрии.

Необходимые приборы и материалы:

1. Атомно-абсорбционный однолучевой спектрофотометр типа ААС-1N или С-302.
2. Воздушно-ацетиленовое пламя или пламя закись азота – ацетилен.
3. Однощелевая горелка.
4. Стандартные образцы.
5. Растворы анализируемых проб.

Выполнение работы

Разложение пробы. Навеску 600 мг тонко растертой в агатовой ступке почвы прокаливают в муфеле при t = 550 °С в течение четырех часов. После этого навеску помещают во фторопластовый стакан, приливают 3 мл царской водки и 15 мл 40 %-ой HF, содержимое перемешивают тефлоновой палочкой и закрывают крышкой. Стакан ставится в металлическую обойму, плотно завинчивается крышкой и помещается в термостат, где выдерживается при 120 °С в течение 1,5…2 ч. После охлаждения в стакан добавляют 3 г борной кислоты – H_3BO_4, тщательно перемешивают, переносят в мерный цилиндр и доводят бидистиллированной водой до объема 30 мл.

Эталонные растворы готовятся, в зависимости от типа почв, путем растворения по описанной выше методике стандартных эталонов почв СП-1, СП-2 или СП-3.

Реактивы:

1. Кислота азотная "ХЧ", ГОСТ 4461-67.
2. Кислота соляная " ХЧ", ГОСТ 3118-67.
3. Кислота борная ОСЧ-14-3, ТУ 6-09-597-74.
4. Кислота плавиковая ОСЧ, МРТУ 6-09-4161-67.

Определение алюминия – Al. Фотометрирование проводят в пламени закись азота – ацетилен, высота красной зоны 10…15 мм, высота фотометрируемого участка пламени – 4 мм от верхней плоскости горелки, расход закиси азота 60 делений по ротаметру, р – 2 атм , расход ацетилена 50 делений по ротаметру, р – 2,5 атм.

Аналитическая линия (длина волны) – 390,20 нм, ширина входной щели 100 мкм.

Коэффициент вариации единичного измерения для интервала концентрации Al 50…200 мкг/мл – 1,5 %, чувствительность определения – 2 мкг/мл на 1 % поглощения.

Определение титана – Ti. Фотометрирование проводят в пламени закись азота – ацетилен, высота красной зоны 10…15 мм, высота фотометрируемого участка пламени – непосредственно над плоскостью

Горелки, расход закиси азота – 60 делений по ротаметру, р – 2 атм , расход ацетилена 50 делений по ротаметру, р – 2,5 атм.

Аналитическая линия (длина волны) – 364,30 нм, ширина входной щели 100 мкм. Чувствительность определения – 3 мкг/мл на 1 % поглощения.

Определение железа – Fe. Фотометрирование проводят в пламени ацетилен–воздух. Высота фотометрируемого участка пламени 2…3 мм.

Расход воздуха – 60 дел по ротаметру, р – 2,5 атм, расход ацетилена – 15 дел по ротаметру, р – 2,5 атм.

Аналитическая линия – 248,30 нм, ширина входной щели 100 мкм.

Чувствительность определения 0,15 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации – 1,6 %.

Определение кальция – Ca. Измерения проводят в пламени закись азота – ацетилен с высотой красной зоны 10…12 мм. Высота фотометрируемого участка пламени – 8 мм от плоскости горелки. Горелка повернута на 15^0 относительно оси (для уменьшения чувствительности).

Расход закиси азота – 60 дел, р. – 2,5 атм.; расход ацетилена – 60 дел, р. – 2,5 атм.

Аналитическая линия 422,6 нм, ширина входной щели – 100 мкм.

Чувствительность определения 0,2 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации от 1 до 2 %.

Определение магния – Mg. Измерения проводят в пламени закись азота – ацетилен с высотой красной зоны 10…12 мм. Высота фотометрируемого участка пламени – 2 мм от плоскости горелки. Горелка повернута на 90°. Расход закиси азота – 60 дел, р – 2,5 атм; расход ацетилена – 60 дел, р – 2,5 атм.

Аналитическая линия 285,2 нм, ширина щели – 100 мкм.

Чувствительность определения 0,1 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации 1…0,7 %.

Определение марганца – Mn. Фотометрирование проводят в пламени ацетилен–воздух. Высота фотометрируемой зоны – 12 мм, что устраняет влияние посторонних элементов. Расход ацетилена – 10 дел, р – 2,5 атм; расход воздуха – 60 дел, р – 2,5 атм.

Аналитическая линия 279,5 нм, ширина щели 100 мкм.

Чувствительность определения 0,5 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации 1…1,4 %.

Определение меди – Cu. Фотометрирование проводят в пламени ацетилен–воздух. Высота фотометрируемой зоны – непосредственно над горелкой. Расход ацетилена – 10 дел, р – 2,5 атм; расход воздуха – 60 дел, р – 2,5 атм.

Аналитическая линия 324,7 нм, ширина щели 100 мкм.

Чувствительность определения 0,2 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации 1,5…2 %.

Определение цинка – Zn. Измерения проводят в пламени ацетилен–воздух. Высота фотометрируемой зоны – 5 мм. Расход ацетилена – 10 дел, р – 2,5 атм; расход воздуха – 60 дел, р – 2,5 атм.

Аналитическая линия 213,9 нм, ширина щели 150 мкм.

Чувствительность определения – 0,05 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации 1,5 – 2 %.

По окончании фотометрирования составляют отчет.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) методика приготовления стандартов; 3) условия фотометрирования; 4) результаты определения элементов в образцах почв.

Практическая работа 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ

Цель работы: прямое определение группы элементов в растительных образцах методом атомно-абсорбционной пламенной фотометрии.

Необходимые приборы и материалы:

1. Атомно-абсорбционный однолучевой спектрофотометр типа ААС-1N или С-302.
2. Воздушно-ацетиленовое пламя или пламя закись азота–ацетилен.
3. Однощелевая горелка.
4. Стандартные образцы.
5. Растворы анализируемых проб.

Выполнение работы

Растворение растительных объектов. Отвешивают на аналитических весах 0,5 г высушенной пробы, помещают навеску в пробирку емкостью 20 мл, приливают шприцом-дозатором 6 мл смеси кислот азотной и хлорной. Указанные кислоты смешивают в объемном отношении 1:2.

Залитые смесью кислот пробы оставляют на ночь минерализоваться. Затем пробы постепенно нагревают на электрической плите до температуры 203^0С до полного удаления бурых паров двуокиси азота. Для нагревания пробирок используют алюминиевый коллектор на 40…200 пробирок. После охлаждения пробы фильтруют через складчатый фильтр и доводят объем фильтрата до 15 мл бидистиллированной водой.

Реактивы и растворы:

1. Вода – дистиллированная по МРТУ 688-63.
2. Азотная кислота – " ХЧ " по ГОСТу 4461-67.
3. Хлорная кислота – " ХЧ " 57 % раствор по МРТУ 6-09-6604-70.

Определение железа – Fe. Измерения выполняют в пламени ацетилен-воздух. Высота фотометрируемого участка пламени 2…3 мм над горелкой.

Аналитическая линия 248,3 нм, ширина щели – 100 мкм.

Чувствительность определения 0,15 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации – 1,6 %.

Приготовление стандартных растворов. Стандартные растворы содержат по 1, 5, 10 и 25 мкг/мл железа. Для их приготовления 1 г металлического железа растворяют в 100 мл HCl (1:1) при нагревании, приливают 0,5 мл азотной кислоты, кипятят несколько минут, переносят в мерную колбу на 1 л и доводят водой до метки. Во все стандарты добавляют по 5 мл раствора лантана с концентрацией 10 мг/мл для устранения влияния со стороны основы пробы.

Определение марганца – Mn. Измерения выполняют в пламени ацетилен–воздух. Высота фотометрируемого участка пламени 10 мм над горелкой.

Аналитическая линия 279,5 нм, ширина щели – 100 мкм.

Чувствительность определения 0,4 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации – 1…1,4 %. В качестве буфера вводится лантан.

Стандартные растворы содержат 0,5, 1 и 2 мкг/мл марганца.

Определение меди – Cu. Измерения выполняют в пламени ацетилен–воздух. Высота фотометрируемого участка пламени непосредственно над горелкой.

Аналитическая линия 324,7 нм, ширина щели – 100 мкм.

Чувствительность определения 0,2 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации – 2…1,4 %.

Стандартные растворы содержат 0,5, 1 и 2 мкг/мл меди.

Определение цинка – Zn. Измерения выполняют в пламени ацетилен-воздух. Высота фотометрируемого участка пламени 5 мм над горелкой.

Аналитическая линия 313,9 нм, ширина щели – 150 мкм.

Чувствительность определения 0,05 мкг/мл на 1 % поглощения, коэффициент вариации – 1,5…2 %.

Стандартные растворы содержат 0,5; 1; 2,5; 5 и 20 мкг/мл цинка

Определение магния – Mg. Фотометрируют пробу в пламени ацетилен–закись азота с высотой красной зоны 10…12 мм. Высота фотометрируемого участка пламени – 8 мм от плоскости горелки.

Аналитическая линия 285,2 нм, ширина щели 100 мкм.

Анализируемые пробы разбавляются 1:10. Эталоны содержат 1; 2,5; 5 и 10 мкг/мл Mg.

Определение кальция – Ca. Фотометрируют пробу в пламени ацетилен–закись азота с высотой красной зоны 10…12 мм. Высота фотометрируемого участка пламени – 8 мм от плоскости горелки.

Аналитическая линия 422,6 нм, ширина щели 100 мкм.

Анализируемые пробы разбавляются 1:10. Эталоны содержат 5; 10; 50 и 100 мкг/мл Ca.

Форма отчета. В журнале для практических работ должны быть представлены: 1) название и цель работы; 2) методика приготовления стандартов; 3) условия фотометрирования; 4) результаты определения элементов в растительных образцах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 3

1. Перечислите источники света (излучения), применяемые в атомно-абсорбционных приборах.
2. Можно ли применять спектрографы большой разрешающей способности типа ДФС-8, ДФС-13 для атомно-абсорбционных определений с фотографической регистрацией спектров поглощения?
3. Назовите способы получения поглощающего столба атомов (способы атомизации), например пламенные, непламенные и др.
4. В каких случаях линейная зависимость оптической плотности от концентрации нарушается, и градуировочный график в координатах $D – C$ искривляется?
5. Как связаны величины оптическая плотность и пропускание среды? Напишите уравнение.
6. Перечислите помехи при атомно-абсорбционных измерениях, влияющие на результаты анализа.
7. Влияют ли посторонние элементы и физические свойства раствора на результаты атомно-абсорбционного анализа?
8. Назовите способы подавления химических помех (образование труднодиссоциируемых соединений в пламени) при атомно-абсорбционных определениях.
9. Изложите основы атомно-абсорбционного анализа с помощью графитовой кюветы.
10. Каким пользуются критерием для определения понятия "чувствительность" атомно-абсорбционных измерений и какова чувствительность метода атомной абсорбции?
11. Какими приемами и способами можно повысить чувствительность атомно-абсорбционного анализа?

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

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

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

15. Содержание марганца в образце бронзы колеблется в пределах 0,1…0,6 %. Какой величины навеску бронзы следует взять для атомно-абсорбционного определения марганца, если чувствительность определения для этого элемента 0,1 мкг/мл? Конечный объем раствора бронзы для анализа составляет 100 мл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 3

1. Барсуков, В.И. Атомный спектральный анализ / В.И. Барсуков. – М. : Изд-во Машиностроение-1, 2005.

2. Брицке, М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / М.Э. Брицке. – М. : Химия, 1982.

3. Брицке, М.Э. Атомно-абсорбционный анализ в металлургии цветных и редких металлов / М.Э. Брицке, А.Н. Савельева. – М. : Цветметинформация, 1970.

4. Львов, Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Б.В. Львов. – М. : Наука, 1966.

5. Славин, У. Атомно-абсорбционная спектроскопия / пер. с англ. ; под ред. Б.В. Львова. – М. : Химия, 1971.

6. Прайс, В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия / пер. с англ. ; под ред. Б.В. Львова. – М. : Мир, 1979.

7. Пупышев, А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа / А.А. Пупышев. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002.

Приложение 1

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Утечку горючего газа в вентиле баллона и редукторе можно обнаружить только смачиванием мыльной водой (по образованию пузырей в мыльной пленке), но нельзя применять для этого открытое пламя. Если вентиль неисправен, то пользоваться баллоном не разрешается. Неисправный баллон подлежит возврату на завод-наполнитель.

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

При работе с ацетиленовыми баллонами должны выполняться следующие правила.

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

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

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

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

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

Приложение 2

ВЫБОРКА ИЗ ТАБЛИЦ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Наиболее чувствительные линии элементов

Длины волн, А	Потенциал возбуждения, эВ
	Al – алюминий
3961,53	3,14
3944,03	3,14
3092,71	4,02
3082,16	4,02
	Ba – барий
5535,55	2,24
4934,08	2,51
4554,04	2,72
2335,00	11,20
2304,00	11,20
	Be – бериллий
3321,34	6,45
3131,07	3,95
3130,42	3,95
2348,61	5,28
2497,73	4,96
2496,78	4,96
	V – ванадий
4379,24	3,13
3185,39	3,96
3183,98	3,90
3183,41	3,91
	Bi – висмут
4722,55	4,04
3067,72	4,04
2897,98	5,60
	W – вольфрам
2946,98	4,57
2896,45	4,63
2896,00	–
2724,35	–
	Ga – галлий
4172,05	3,07

4032,98	3,07
2944,18	4,29
2943,64	4,29
Hf – гафний	
3012,90	–
2773,34	–
2641,41	–
Ge – германий	
3269,49	4,67
3039,06	4,96
2651,57	4,65
2651,18	4,83
Fe – железо	
3719,93	4,32
3581,19	4,32
3020,64	4,11
2973,24	4,22
2719,03	4,54
2598,37	4,82
In – индий	
4511,32	3,02
3256,09	4,10
3039,36	4,10
Yb – иттербий	
3289,37	3,77
2891,38	–
Y – иттрий	
3242,28	4,01
3216,68	3,99
Cd – кадмий	
3261,06	3,8
2288,02	5,41
K – калий	
7698,98	1,60
7664,91	1,60
4047,20	3,06
4044,14	3,06
Ca – кальций	
4226,73	2,93
2968,47	3,12
3933,66	3,15
3179,33	7,05
Co – кобальт	
3453,50	4,02
3449,17	4,18
3409,18	4,15
3405,12	4,07
Si – кремний	
2881,58	5,08
2528,52	4,93
2516,12	4,95
2506,89	4,95
La – лантан	
4333,73	3,03
3337,49	4,12
Li – литий	
6707,84	1,84
4602,86	4,54
3232,61	3,83
Mg – магний	
2852,13	4,34
2802,69	4,42
2795,53	4,43
Mn – марганец	

4034,49	3,08
4033,07	3,08
Mn – марганец	
4030,75	3,08
2949,20	5,37
2801,06	4,41
2798,27	4,41
2794,82	4,42
2576,10	4,81
Cu – медь	
3273,96	3,78
3247,54	3,82
2824,37	5,78
Mo – молибден	
3902,96	3,17
3170,35	3,91
3132,59	3,96
As – мышьяк	
2860,45	6,56
2349,84	6,56
Na – натрий	
5898,92	2,10
5889,92	2,11
3302,98	3,75
3302,32	3,75
Ni – никель	
3414,76	3,65
3050,82	4,09
3002,49	4,16
2994,46	4,17
Sn – олово	
3175,02	4,33
3034,12	4,30
2839,99	4,78
2429,49	5,51
Pd – палладий	
3421,24	4,58
3404,58	4,46
Hg – ртуть	
4358,35	7,73
2536,52	4,88
Rb – рубидий	
7800,23	1,58
7947,60	1,55
4201,85	2,95
Pb – свинец	
4057,82	4,38
2833,07	4,40
2802,00	5,67
Se – селен	
2413,52	6,30
2062,79	6,30
Ag – серебро	
3382,89	3,66
3280,68	3,78
Sc – скандий	
3353,73	4,01
3269,90	3,79
2552,36	4,86
Sr – стронций	
4607,33	2,69

4077,71	3,04
3464,46	6,62
Sb – сурьма	
3267,50	5,82
2877,91	5,36
2598,06	5,98
Te – теллур	
2385,76	–
2383,25	–
Ti – титан	
4981,73	3,33
3372,80	3,68
3349,40	3,74
3349,03	4,31
3088,02	4,07
2956,13	4,24
P – фосфор	
2553,28	7,14
2535,65	7,18
Cr – хром	
4274,80	2,90
4254,35	2,91
3021,55	5,13
3014,76	5,08
Zn – цинк	
3345,57	7,78
3445,02	7,78
2138,56	5,80
Zr – цирконий	
3391,97	3,82
3273,05	3,95
2722,61	4,70

П р и м е ч а н и е . В приложении приводятся интенсивности линий в дуге и искре по Гаррисону (9000–бальная шкала) со следующими обозначениями, указывающими на внешний вид линий: *R* – сильное самообращение; *r* – слабое самообращение; *W* – очень широкая или сложная линия; *w* – широкая или сложная линия; *h* – неясная диффузная линия.

Приложение 3

Таблицы линий поглощения для атомно-абсорбционного анализа и основные методические его характеристики

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Тип пламени	Характеристическая концентрация, мкг/мл	Диапазон оптимальных содержаний, мкг/мл	Пределы обнаружения	
					Двухлучевой прибор	Однолучевой прибор
ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ						
Щелочные металлы						
Литий	670,78 323,26	Ацетилен–воздух	0,04 9,4	0,5...5,0	0,0006	0,005
Натрий	589,00 589,59 330,23 330,30	То же	0,015 2,8	0,3...3,0	0,002	0,002
Калий	769,90 766,49 404,72 404,41	Пропан–воздух Водород–воздух	0,12 0,05 25	2,0...20 1,0...10	0,005	0,05
Рубидий	794,76 780,02 421,56 420,18	То же	0,4 0,05 47 24	4,0...40 2...20	0,005	0,1
Цезий	852,11 455,54	То же	0,5 42	8...80	0,05	0,1
Подгруппа меди						
Медь	327,40 324,75 249,22 222,57 216,51	Ацетилен–воздух	0,20 0,10 7,2 1,5 0,6	2...20	0,002	0,01
Серебро	338,29 328,07	Ацетилен–воздух	0,11 0,06	2... 20	0,002	0,01
Золото	267,60 242,80		0,36 0,20	2...20	0,02	0,05
ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ						
Бериллий, магний и щелочноземельные металлы						
Бериллий	234,86	Ацетилен–воздух	0,03	0,5...5	0,001	0,01
Магний	285,21 202,58		0,007 0,17	0,1...2	0,0001	0,001
Кальций	422,67	То же (ацетилен–динитроксид)	0,07	1...10	0,001	0,01
Стронций	460,73	Ацетилен–воздух (ацетилен–динитроксид)	0,15	2...20	0,01	0,03
Барий	553,55 350,11		0,3 5,0	5...100	0,02	0,08
Подгруппа цинка						
Цинк	213,86	Ацетилен–воздух	0,015	0,2...3	0,002	0,02
Кадмий	228,80	То же	0,25	0,5...5	0,001	0,01
Ртуть	253,65	Беспламенная атомизация	–			
ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ						
Подгруппа скандия и лантаноиды						
Скандий	402,37 402,04 391,18	Ацетилен–динитроксид	0,9 1,2 0,65	10...100	0,1	0,5
Иттрий	390,75 414,29 412,83 410,24	То же	0,65 2,8 2,4 2,0	50...200	0,3	0,7
Европий	407,74		2,2			
Диспрозий	459,40 421,17 419,49 418,68		0,6 0,8 0,9 1,0	5...100 10...200	0,04 0,2	0,1 0,7

Гольмий	404,60 416,30 410,38		1,3 2,6 1,5	20...200	0,1	0,5
Эрбий	405,39 415,11 400,80 389,27		2,0 2,4 0,9 4,5	10...200	0,1	0,5
Туллий	386,28 410,58 409,42 374,41	То же	2,4 1,0 1,3 1,2	20...200	0,1	0,5
Иттербий	371,79 398,80 346,44 246,45	Ацетилен–воздух	0,7 0,2 0,7 0,9	20...200 1...20	0,2 0,04	0,6 0,1
Алюминий и элементы подгруппы галлия						
Алюминий	396,15 309,27 309,28	Ацетилен–динитроксид	1,6 1,0	10...150	0,03	0,2
Галлий	294,42 294,36 287,42	Ацетилен–воздух	2,5	20...200	0,1	0,5
Индий	451,13 410,48 325,61 303,94		2,7 2,6 0,9 0,9	10...50	0,05	0,3
Таллий	377,57 276,79		1,4 0,5	5...100	0,03	0,2
ЭЛЕМЕНТЫ IV, V и VI ГРУПП						
Кремний	251,61	Ацетилен–динитроксид	2,0	20...200	0,08	0,3
Титан	365,35 364,27		2,0 2,2	20...200	0,09	0,4
Олово	224,60	Водород–воздух Ацетилен–воздух	3,0	20...200	0,02	0,3
Свинец	283,31 216,99		0,5 0,2	4...40	0,02	0,07
Ванадий	318,31 318,40 318,54	Ацетилен–динитроксид	1,7	10...100	0,06	0,2
Сурьма	217,58 231,15	Ацетилен–воздух	0,5 0,9	10...100	0,61	0,5
Висмут	222,82 223,06		0,9 0,4	10...100 10...100	0,04	0,1
Хром	357,87 359,35	Ацетилен–воздух	0,1 0,2	1...20	0,003	0,03
Молибден	313,26	Ацетилен–динитроксид	0,5	10...100	0,03	0,12
ЭЛЕМЕНТЫ VII и VIII ГРУПП						
Марганец и элементы семейства железа						
Марганец	279,48 279,83 280,11	Ацетилен–воздух	0,05 0,07 0,10	1...10	0,002	0,01
Железо	248,32 248,82 252,74 302,06 302,11		0,10 0,17 0,46 0,37	2...20	0,01	0,03
Кобальт	240,72 241,16 242,49 243,58 252,14		0,15 0,27 0,18 0,44 0,30	4...40	0,01	0,03
Никель	232,00 341,48 352,45		0,10 0,35 0,33	2...20	0,01	0,03
Платиновые металлы						
Рутений	349,89	Ацетилен–воздух	0,5	5...50	0,3	–
Родий	434,49		0,5	4...40	0,03	0,3
Палладий	244,79		0,2	2...20	0,02	0,2
Платина	265,94		2,5	20...200	0,1	–

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ……... 3
Глава 1. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ …… 4
Практическая работа 1. Изучение дугового и искрового спектров железа …….. 6
Практическая работа 2. Измерение длин волн спектральных линий с помощью микроскопа МИР-12 или компаратора ИЗА-2 ……..... 11
Практическая работа 3. Обнаружение бария и бериллия в образцах горных пород …… 13
Практическая работа 4. Построение дисперсионной кривой для кварцевого спектрографа ИСП-30 …… 16
Практическая работа 5. Построение характеристической кривой фотопластинки …… 18
Практическая работа 6. Качественный анализ вещества ……. 21
Практическая работа 7. Определение примесей в свинце и его сплавах по методу гомологических пар ……... 28
Практическая работа 8. Определение примеси магния в нитрате стронция …….……. 30
Практическая работа 9. Определение легирующих элементов в стали методом трех эталонов по V или IX комплекту СО 31
Практическая работа 10. Определение примесных элементов в стали марки 38 ХМЮА по X комплекту СО ……..... 33
Практическая работа 11. Определение легирующих элементов в хромомарганцовистой стали по 21-А комплекту СО …….. 34
Практическая работа 12. Определение легирующих элементов в конструкционных сталях по комплектам эталонов 28, 28-А или 29 ……...……... 36
Практическая работа 13. Определение марганца, кремния, цинка, железа, никеля и олова в бронзе кремне-марганцовой марки БР.КМЦ 3-1 …….. 37
Практическая работа 14. Спектральный анализ алюминиевого сплава …..…… 38
Практическая работа 15. Анализ сплавов методом фотометрического интерполирования …… 40
Практическая работа 16. Анализ порошков двуокиси кремния … 43
Контрольные вопросы и задания к главе 1 ……..... 44
Список литературы к главе 1 …… 45
Глава 2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ЭМИССИОННОЙ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ ……... 47
Краткие теоретические сведения …… 47
Практическая часть …….. 52
Практическая работа 1. Определение натрия в растворах ……. 58
Практическая работа 2. Определение калия и натрия в присутствии марганца ……....…….. 59
Практическая работа 3. Изучение влияния кальция на определение натрия …….…….. 61
Практическая работа 4. Определение калия, натрия и кальция при их совместном присутствии в растворе …… 62
Практическая работа 5. Определение натрия и калия в почвенных образцах ……... 64
Практическая работа 6. Определение натрия и калия в стеклах 66
Практическая работа 7. Определение кальция в силикатных породах …… 67
Контрольные вопросы и задания к главе 2 …….. 70
Список литературы к главе 2 …… 70
Глава 3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ 71
Краткие теоретические сведения ……. 71
Практическая часть …… 76
Практическая работа 1. Определение железа, марганца, никеля и свинца в сплавах на основе меди (латунь, бронза) методом интерполяции …….. 81
Практическая работа 2. Определение примесей свинца, меди и цинка в солях кадмия реактивной чистоты 83

……..
Практическая работа 3. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение микроэлементов в морской воде (определение Fe, Co, Ni, Zn, Cu и Pb) …… 84
Практическая работа 4. Изучение влияния фосфата на определение кальция ……. 86
Практическая работа 5. Определение легирующих элементов в сталях ……... 88
Практическая работа 6. Определение содержания элементов в почвенных образцах ……... 93
Практическая работа 7. Определение элементов в растительных образцах …….. 96
Контрольные вопросы и задания к главе 3 …….…..... 98
Список литературы к главе 3 …… 99
Приложения …… 100
Приложение 1 …… 100
Приложение 2 ……. 103
Приложение 3 ……. 109

ДЛЯ ЗАМЕТОК