

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

**«КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В.П. Астафьева»**

Институт математики, физики и информатики

Кафедра физики

Специальность 050203.65 «Физика» с дополнительной специальностью
050202.65 «Информатика»

ДОПУСКАЮ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой физики

_____ А.М. Баранов

«__» июнь 2015г.

Выпускная квалификационная работа

РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ:

**«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВА
МЕТОДОМ ЭММИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С
ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ СПЕКТРА»**

Выполнил студент группы 57

Д.И. Логунов _____

Форма обучения очная

Научный руководитель:

д.т.н., профессор кафедры физики

Г.Н. Чурилов _____

Рецензент:

к.т.н., научный сотрудник лаборатории аналитических методов исследования
вещества Института Физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Н.Г. Внукова _____

Дата защиты «__» июня 2015г.

Оценка _____

Красноярск

2015

Оглавление

Введение

1. Виды и методы спектроскопии:

- 1.1. атомная спектроскопия
- 1.2. молекулярная спектроскопия

2. Классификация методов регистрации спектров в атомно-эмиссионном спектральном анализе:

- 2.1. Фотографический метод регистрации спектров
- 2.2. Фотометрический метод регистрации спектров на основе ПЗС

линейки

3. Источники возбуждения спектров:

- 3.1. Пламя
- 3.2. Электрическая дуга
- 3.3. Искра
- 3.4. Высокочастотная индуктивно-связанная плазма

4. Установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрографа PGS-2:

- 4.1. Спектрограф с плоской дифракционной решеткой PGS 2
- 4.2. Фотографический метод
- 4.3. Фотометрический метод
- 4.4. Сравнение методов регистрации при работе на спектрографе

PGS-2

5. Разработка лабораторной работы «Определение элементного состава вещества методом эмиссионной спектроскопии с электронной регистрацией спектра»

Выводы по выполненной работе.

Список используемой литературы.

Введение

Актуальность темы

Атомно-эмиссионный анализ является одним из наиболее эффективных средств изучения элементного состава вещества. Это связано с высокой чувствительностью метода достигающей по некоторым элементам 10^{-7} %. В основе метода лежит способ перевода вещества в плазменное состояние и анализ излучения плазмы спектральными приборами. Для перевода вещества в плазменное излучающее состояние обычно используются разряда разного типа: дуговые, искровые и разряды с индуктивно связанной плазмой.

Многочисленные исследования показали, что дуговой разряд хорошо подходит для целей аналитики. Наиболее распространенным в атомно-эмиссионной спектроскопии остается дуговой разряд при атмосферном давлении вследствие его простоты, доступности и наибольшей универсальности. Плазма дуги обладает свойством локального термодинамического равновесия и позволяет анализировать практически любые вещества в твердом состоянии. Недостатком самой популярной дуги на угольных электродах является высокий уровень фона, низкая воспроизводимость результатов и наличие молекулярных полос циана, что не позволяет использовать видимую, наиболее насыщенную область спектра.

Источники света на основе плазматронов отличаются большим расходом плазмообразующего газа, особенно, в случае попытки совместить плазмообразующий и транспортный потоки. Также плазматроны, разработанные ранее, отличает высокая эрозия металлических электродов, что неблагоприятно сказывается на точности проведения анализов.

Установки на основе индуктивно связанной плазмы широко применяются во всем мире. Они дают возможность использовать как ультрафиолетовую, так и видимую области оптического диапазона излучения. Разряд на основе индуктивно связанной плазмы стабилен и

воспроизводим. Тем не менее, эти установки имеют ряд недостатков, таких как, высокая стоимость, трудоемкость выполнения анализов, а самое главное – невозможность эффективного перевода вещества из твердого состояния в плазму.

Для элементного анализа на сегодняшний день разработано и применяется большое количество методов и аппаратуры. Однако, для обучения студентов основам атомно-эмиссионного анализа необходим прибор простой в управлении, доступный по расходным материалам и обладающий наибольшей универсальностью. В условиях кризиса и сокращения бюджетного финансирования развитие экспериментальной и физической базы возможно с привлечением старого приборного парка, не уступающего по своим основным техническим параметрам современным аналогам. Оптимальным инструментом в этом случае является спектрограф PGS-2 с дуговым разрядом при атмосферном давлении, который был передан КГПУ с любезного согласия фирмы «Эком». Поэтому актуальным является разработка лабораторной работы «Определение элементного состава вещества методом эмиссионной спектроскопии с электронной регистрацией спектра»

Цели и задачи: целью данной дипломной работы является оснащение установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа PGS-2 ПЗС-линейкой TCD 1304AD и разработка лабораторной работы «Определение элементного состава вещества методом эмиссионной спектроскопии с электронной регистрацией спектра». В соответствии с целью, были поставлены следующие задачи:

1. Разработать и изготовить механизм крепления ПЗС-линейки TCD 1304AD к спектрографу PGS-2
2. Зарегистрировать спектры дугового графитового разряда с добавлением атомов меди. Выполнить сравнительный анализ полученных спектров.

3. Разработать лабораторную работу «Определение элементного состава вещества методом эмиссионной спектроскопии с электронной регистрацией спектра».

Новизна работы:

Подготовлено пособие по лабораторной работе «Определение элементного состава вещества методом эмиссионной спектроскопии с электронной регистрацией спектра».

Практическая ценность работы:

Установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа PGS-2 оснащена ПЗС-линейкой TCD 1304AD фирмы Toshiba и подготовлена для выполнения лабораторных работ.

Разработана лабораторная работа по основам изучения атомно-эмиссионной спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту:

Методика регистрации спектров с помощью ПЗС-линейкой TCD 1304AD.

Лабораторная работа «Определение элементного состава вещества методом эмиссионной спектроскопии с электронной регистрацией спектра».

1. Виды и методы спектроскопии

По объектам исследования обычно выделяют виды спектроскопии, каждый из которых использует набор методов:

1.1. Атомная спектроскопия

Атомно-абсорбционная спектроскопия — метод изучения энергетических состояний квантовых систем путём исследования спектров поглощения электромагнитного излучения. В абсорбционной спектроскопии используют излучение непрерывного спектра. Через слой исследуемого вещества пропускают излучение непрерывного спектра, часть которого поглощается. Поглощаются волны с длинами, характерными для энергетических состояний исследуемого вещества. Применяется для определения концентрации веществ в растворах. Обладает рядом ценных качеств: возможность одновременного получения качественных и количественных данных, большая информация о химической природе вещества, высокая скорость анализа, высокая чувствительность метода, возможность анализа веществ во всех агрегатных состояниях, возможность анализа смесей без их разделения на компоненты, возможность многократного использования пробы для повторного исследования, позволяет исследовать микроскопические объекты, возможность применения ЭВМ для обработки данных.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм. АЭС — способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму

электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и др.

АЭС — самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поисках и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных звеньев:

1. Пробоподготовка (подготовка образца)
2. Испарение анализируемой пробы (если она не газообразная);
3. Диссоциация — атомизация её молекул;
4. Возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы;
5. Разложение возбужденного излучения в спектр;
6. Регистрация спектра;
7. Идентификация спектральных линий — с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ);
8. Измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;
9. Нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.

Пламенная фотометрия — один из видов атомно-эмиссионной спектроскопии. Применяется для определения щелочных, щёлочноземельных и некоторых других элементов по атомным спектрам или молекулярным полосам. Источником возбуждения служит пламя водорода, ацетилен, светильного газа. Метод обладает высокой чувствительностью, быстротой, точностью, позволяет определять элементы в солях, смесях, растворах, минералах, биологических объектах.

1.2. Молекулярная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия — метод изучения строения вещества, основанный на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии.

Согласно второму закону фотоэффекта, постулированному А. Г. Столетовым и теоретически объясненному в 1905 г. А. Эйнштейном сумма энергии связи вылетающего электрона (работы выхода) и его кинетической энергии равна энергии падающего фотона $h\nu$ (h — постоянная Планка, ν — частота падающего излучения). По спектру электронов можно определить энергии связи электронов и их уровни энергии в исследуемом веществе. В фотоэлектронной спектроскопии применяются монохроматическое рентгеновское или ультрафиолетовое излучения с энергией фотонов от десятков тысяч до десятков эВ. Метод фотоэлектронной спектроскопии применим к веществу в газообразном, жидком и твёрдом состояниях, и позволяет исследовать как внешние, так и внутренние электронные оболочки атомов и молекул, уровни энергии электронов в твёрдом теле (в частности, распределение электронов в зоне проводимости). Для молекул энергии связи электронов во внутренних оболочках образующих их атомов зависят от типа химической связи (химические сдвиги), поэтому фотоэлектронная спектроскопия успешно применяется в аналитической химии для определения состава вещества и в физической химии для исследования химической связи.

Оптическая спектроскопия — спектроскопия в оптическом диапазоне длин волн с примыкающими к нему ультрафиолетовым и инфракрасным диапазонами (от нескольких сотен нанометров до единиц микрон). Этим методом получено подавляющее большинство информации о том, как устроено вещество на атомном и молекулярном уровне, как атомы и молекулы ведут себя при объединении в конденсированные вещества.

Особенность оптической спектроскопии по сравнению с другими видами спектроскопии состоит в том, что большинство структурно организованной материи (крупнее атомов) резонансно взаимодействует с электромагнитным полем именно в оптическом диапазоне частот. Поэтому именно оптическая спектроскопия используется в настоящее время очень широко для получения информации о веществе.

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), — раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр — функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной

интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца. Такой подход стал возможен благодаря большому количеству накопленной экспериментальной информации: существуют специальные таблицы, связывающие частоты поглощения с наличием в образце определённых молекулярных фрагментов. Созданы также базы ИК-спектров некоторых классов соединений, которые позволяют автоматически сравнивать спектр неизвестного анализируемого вещества с уже известными и таким образом идентифицировать это вещество.

Инфракрасная спектроскопия является ценным аналитическим методом и служит для исследования строения органических молекул, неорганических и координационных, а также высокомолекулярных соединений.

Ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия — раздел оптической спектроскопии, который включает получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области.

Энергия фотонов ультрафиолетового и видимого диапазонов спектра достаточно высока (1,7—100 эВ или примерно от 10 до 730 нм), чтобы перевести электроны органических молекул из основного состояния в возбужденное — со связывающей на разрыхляющие орбитали. Разность энергий между этими состояниями квантована, поэтому молекулы поглощают фотоны только строго определенной энергии.

В УФ-области поглощают все органические вещества. Как правило, «рабочая» область составляет интервал 190—730 нм, главным образом от 200 до 380 нм. В этих областях прозрачны оптические материалы для изготовления призм и кювет. Длины волн менее 190 нм (вакуумный ультрафиолет) менее удобен для работы, так как в этой области поглощают компоненты воздуха — кислород и азот. Поэтому для работы в этой области используются специальные вакуумные камеры, что усложняет

лабораторную практику, однако часто бывает незаменимым, например, при исследовании диэлектриков с большой величиной запрещенной зоны.

Рентгеноспектральный анализ — инструментальный метод элементного анализа, основанный на изучении спектра рентгеновских лучей прошедших сквозь образец или испущенных им.

Рентгеновское излучение — электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением, что соответствует длинам волн от 10^{-2} до 10^2 Å .

При облучении у атома удаляются электроны из внутренних оболочек. Электроны из внешних оболочек перескакивают на вакантные места, высвобождая избыточную энергию в виде кванта рентгеновского диапазона или передавая её другому электрону из внешних оболочек. По энергиям и количеству испущенных квантов судят о количественном и качественном составе анализируемого вещества.

В качестве источников возбуждения применяют рентгеновское излучение (первичное излучение) или электронный пучок.

Для анализа спектра вторичного излучения применяют либо дифракцию рентгеновских лучей на кристалле (волновая дисперсия), либо используют детекторы, чувствительные к энергии поглощенного кванта (энергетическая дисперсия).

Микроволновая спектроскопия (МС) — методика определения геометрического строения молекул по микроволновым спектрам, обусловленным переходами между вращательными энергетическими уровнями.

Определение таких параметров молекул, как дипольный момент и моменты инерции относительно главных осей методом микроволновой спектроскопии производится в подавляющем большинстве случаев путем анализа спектров поглощения электромагнитного излучения

в диапазоне 10^{-40} ГГц, обусловленных переходами молекулы с одного вращательного энергетического уровня на другой.

Метод микроволновой спектроскопии является очень точным для сравнительно простых молекул, но с ростом молекулярной массы на точность метода начинает влиять колебательно-вращательное взаимодействие. Метод плохо применим для неполярных молекул и используется для исследования веществ только в газовой фазе.

Метод ядерного гамма-резонанса (Мёссбауэровская спектроскопия) — основан на эффекте Мёссбауэра, который заключается в резонансном поглощении без отдачи атомным ядром монохроматического γ -излучения, испускаемого радиоактивным источником. В абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии (наиболее часто применяемой разновидности метода) образец-поглотитель просвечивается гамма-квантами, излучаемыми возбуждённым железом-57 (^{57}Fe), иридием-191 (^{191}Ir) или другим мёссбауэровским изотопом. За поглотителем располагается детектор, с помощью которого измеряется коэффициент поглощения γ -квантов образцом. Образец должен содержать такие же ядра (^{57}Fe , ^{191}Ir и т. д.). Возбуждённые ядра в источнике создаются при распаде соответствующего радиоактивного изотопа (например, ^{57}Co , превращающийся в возбуждённое состояние ^{57}Fe)

В обычных условиях ядро, излучающее гамма-квант, приобретает импульс отдачи (что приводит к некоторому уменьшению энергии γ -кванта); поглощающее ядро, захватив гамма-квант, также приобретает импульс отдачи. Как следствие, взаимная «точная настройка» источника и поглотителя сбивается на сотые доли электронвольта, что очень мало по сравнению с типичной энергией гамма-кванта (от десятков кэВ до МэВов), но чрезвычайно много по сравнению с естественной шириной уровня (микроэлектронвольты). Однако ядра всё-таки можно настроить в резонанс друг с другом, поместив их в кристаллическую решётку при достаточно низкой температуре. Импульс отдачи ядра воспринимается

кристаллической решеткой образца и источника (т. е. макроскопическими объектами), в результате доплеровский сдвиг гамма-линий становится пренебрежимо малым (значительно меньшим, чем естественная ширина гамма-линии). Благодаря этому обстоятельству, небольшое изменение относительной скорости источника и поглотителя (порядка см/с) позволяет сканировать тонкую структуру уровней ядра, которая зависит от его химического окружения. Зависимость коэффициента поглощения образца от относительной скорости движения источника и образца (т. е. от энергии поглощаемого гамма-кванта) называется мёссбауэровским спектром поглощения. Этот спектр позволяет судить об электронной структуре атома в исследуемом веществе, окружающих группах и о характере их взаимодействий.

Масс-спектрометрия — метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации представляющих интерес компонентов пробы. Один из мощнейших способов качественной идентификации веществ, допускающий также и количественное определение. Можно сказать, что масс-спектрометрия — это «взвешивание» молекул, находящихся в пробе. Особенно широкое применение масс-спектрометрия находит в анализе органических веществ, поскольку обеспечивает уверенную идентификацию как относительно простых, так и сложных молекул. Единственное общее требование — чтобы молекула поддавалась ионизации. Однако к настоящему времени придумано столько способов ионизации компонентов пробы, что масс-спектрометрию можно считать практически всеохватным методом.

Почти все масс-спектрометры — это вакуумные приборы, поскольку ионы очень нестабильны в присутствии посторонних молекул. Однако существуют некоторые приборы, которые можно условно отнести к масс-спектрометрам, но в которых используется не вакуум, а поток особого чистого газа.

Масс-спектр — это зависимость интенсивности ионного тока (количества вещества) от отношения массы к заряду (природы вещества). Поскольку масса любой молекулы складывается из масс составляющих её атомов, масс-спектр всегда дискретен, хотя при низком разрешении масс-спектрометра пики разных масс могут перекрываться или даже сливаться. Большинство небольших молекул при ионизации приобретает только один положительный или отрицательный заряд. Чем больше молекула, тем больше вероятность того, что во время ионизации она превратится в многозарядный ион. Поэтому особенно сильно данный эффект проявляется в отношении крайне больших молекул, например, белков, нуклеиновых кислот и полимеров. При некоторых видах ионизации (например, электронный удар) молекула может распадаться на несколько характерных частей, что даёт дополнительные возможности идентификации и исследования структуры неизвестных веществ.

Точное определение массы анализируемой молекулы позволяет определить её элементный состав. Масс-спектрометрия также позволяет получить важную информацию об изотопном составе анализируемых молекул.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте ν (называемой частотой ЯМР), обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер.

Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения.

2. Классификация методов регистрации спектров в атомно-эмиссионном спектральном анализе:

После получения спектра следующей операцией является его аполитическая оценка, которую можно проводить объективным либо субъективным методом. Объективные методы можно подразделить на не прямые и прямые. Первая группа охватывает спектрографические, а вторая - спектрометрические методы. В спектрографическом методе фотоэмульсия позволяет получить промежуточную характеристику интенсивности линии, в то время как спектрометрический метод основан на прямом измерении интенсивности спектральной линии с помощью фотоэлектрического приемника света. В субъективном методе оценки чувствительным элементом является человеческий глаз.

2.1. Спектрографический анализ

Спектрографический метод состоит в фотографировании спектра и.ч. подходящих пластинках или пленке с помощью соответствующего спектрографа. Полученные спектрограммы можно использовать для качественного, полуколичественного и количественного анализов. При возбуждении и фотографировании спектров проб различных материалов необходимо строго придерживаться соответствующих инструкций. Спектрографические методы спектрального анализа имеют особое значение. Это обусловлено главным образом высокой чувствительностью фотоэмульсии и ее способностью интегрировать интенсивность света, а также огромным объемом информации, заложенным в спектре, и возможностью сохранять эту информацию в течение длительного времени. Необходимые приборы и другое оборудование относительно недороги, стоимость материалов низка, метод несложен и легко поддается стандартизации. Спектрографический спектральный анализ пригоден для рутинного анализа и научных исследований. Его недостаток заключается в том, что вследствие трудоемкости фотографических операций он не

пригоден для экспрессных анализов, и его точность ниже, например, точности спектрометрического или классического химического анализа. Это не всегда имеет место при определении следов элементов.

2.2. Спектрометрический анализ

Спектрометрический аналитический метод отличается от спектрографического метода по существу только способом измерения спектра. В то время как в спектрографическом анализе интенсивность спектра измеряют через промежуточную стадию фотографирования, спектрометрический анализ основан на прямом фотометрировании интенсивности спектральных линий. Прямое измерение интенсивности имеет два практических преимущества: из-за отсутствия продолжительной операции обработки сфотографированных спектров и связанных с ней источников погрешностей существенно возрастает как скорость анализа, так и воспроизводимость его результатов. Оптическая установка, используемая и спектрометрическом методе, включая источник излучения, его отображение, всю диспергирующую систему и получение спектра, практически идентична спектрографической установке. Однако существенное различие, заслуживающее отдельного обсуждения, состоит в способе подведения световой энергии спектральных линий к фотоэлектрическому слою фотоумножителя. Конечная операция анализа, а именно измерение, совершенно отличается от соответствующей операции спектрографического метода.

Визуальный анализ

Третья группа методов эмиссионного спектрального анализа включает визуальные методы, которые отличаются от спектрографического и спектрометрического методов способом оценки спектра и, за исключением редких случаев, используемой областью спектра. Способ оценки спектра субъективный в противоположность объективным способам двух других

методов. В визуальной спектроскопии приемником света является человеческий глаз и используется видимая область спектра примерно от 4000 до 7600 А *.

Это означает также, что из трех методов спектрального анализа визуальный обладает наименьшей точностью.

3. Источники возбуждения спектров

В практике атомно-эмиссионного спектрального анализа в качестве источников возбуждения спектров применяют пламя, электрические дуги постоянного и переменного тока, низко- и высоковольтную конденсированную искру, низковольтный импульсный разряд, различные формы тлеющего газового разряда и др. За последние годы распространение получили различные виды высокочастотных разрядов: высокочастотная индуктивно-связанная плазма (ИСП) в атмосфере инертных газов при атмосферном давлении, сверхвысокочастотный (микроволновый) разряд и др.

3.1. Пламя

Пламя используют как атомизатор и источник возбуждения спектров в методе фотометрии пламени, а также как один из основных способов атомизации веществ в методе атомно-абсорбционного анализа. Наиболее часто используются пламена смеси воздух-ацетилен ($T=2100-2400$ К) и оксид азота(I)-ацетилен ($T=3000-3200$ К), реже - пламена смесей воздух-пропан ($T=2000-2200$ К) и оксид азота(I)-пропан ($T=3000$ К).

Температура пламени обеспечивает достаточно низкий предел обнаружения элементов, энергии, возбуждения резонансных линий которых не превышают 5 эВ; их соединения в достаточной мере атомизируются в пламени. Особое значение метод фотометрии пламени имеет для определения микроколичеств соединений щелочных и щелочно-земельных металлов, для которых предел обнаружения этим методом находится в

диапазоне 0,0001-0,01 мг/л. Высокая пространственно-временная стабильность пламен обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов, получаемых этим методом.

Основными ограничениями метода фотометрии пламени являются: необходимость переведения анализируемых проб в раствор, сравнительно высокий уровень матричных эффектов и, как правило, одноэлементность анализа.

3.2. Электрическая дуга

Электрическая дуга постоянного тока - более высокотемпературный источник, чем пламя. Анализируемый образец в измельченном виде помещают в углубление (канал) в нижнем электроде, который, как правило, включают анодом в цепь дуги.

Температура плазмы дуги зависит от материала электродов и ионизационного потенциала газа в межэлектродном промежутке. Наиболее высокая температура плазмы (~7000 К) достигается в случае применения угольных электродов. Для дуги между медными электродами она составляет ≈5000 К. Введение солей щелочных элементов (например, калия) снижает температуру плазмы дуги до 4000 К.

Под действием дуги торец анода разогревается примерно до 3500 К (для угольных электродов), благодаря чему обеспечивается испарение твердых проб, помещенных в кратер анода. Однако температура электрода в направлении от торца очень быстро падает и уже на расстоянии 10 мм составляет всего ≈1000 К. Придавая электроду специальную форму, можно уменьшать отвод тепла и тем самым увеличивать до некоторой степени температуру электрода.

В угольной дуге постоянного тока возбуждаются спектры почти всех элементов, за исключением некоторых газов и неметаллов, характеризующихся высокими потенциалами возбуждения. По сравнению с измерениями эмиссии или абсорбции пламени, дуговой разряд обеспечивает

снижение предела обнаружения элементов примерно на порядок величины, а также существенное снижение уровня матричных эффектов.

Дуговой разряд отличается неустойчивостью, одной из причин этого является непрерывное перемещение катодного пятна, которое собственно и обеспечивает термоэлектронную эмиссию, необходимую для поддержания разряда. Для устранения неустойчивости дуги в ее цепь включают большое балластное сопротивление.

Для улучшения условий возбуждения спектров применяют контролируемые атмосферы (например, аргон или другие газовые среды), стабилизацию положения плазмы в пространстве магнитным полем (в частности, вращающимся) или потоком газа. Применение контролируемой атмосферы позволяет избавиться от полос циана, наблюдающихся в области 340-420 нм и перекрывающих многие чувствительные линии разных элементов.

Дуговой разряд можно питать и переменным током, однако такой разряд не может существовать самостоятельно. При изменении направления тока электроды быстро остывают, термоэлектронная эмиссия прекращается, дуговой промежуток деионизируется и разряд гаснет, поэтому для поддержания горения дуги используют специальные поджигающие устройства: дуговой промежуток пробивают высокочастотным импульсом высокого напряжения, но малой мощности.

Стабильность электрических и оптических параметров дуги переменного тока зависит от стабильности напряжения, при котором происходит пробой. Управление поджогом по пробое вспомогательного промежутка нужной точности не дает из-за окисления и других изменений рабочих поверхностей разрядника во времени. Более стабильную работу дуги можно обеспечить, регулируя фазу поджога разряда с помощью электронных устройств. Такие схемы управления используют в большинстве современных генераторов.

До некоторой степени импульсный характер дуги переменного тока

приводит к тому, что температура разряда становится несколько больше, чем в дуге постоянного тока, а измерения интенсивностей спектральных линий характеризуются лучшей воспроизводимостью. В то же время схема управления может быть настроена таким образом, чтобы пробой промежутка осуществлялся не каждый полупериод, а через один, два, четыре и т.д. Это позволяет регулировать нагревание электродов, что может быть необходимым, например, при анализе легкоплавких сплавов.

3.3. Искра

Увеличение емкости шунтирующего конденсатора приводит к тому, что запасенная в нем энергия будет играть заметную роль в общем балансе разряда. Такой тип разряда получил название низковольтной искры. В зависимости от параметров контура низковольтной искры можно получать различные режимы разряда: колебательный ($CR^2/4L < 1$), критический ($CR^2/4L > 1$), апериодический ($CR^2/4L \approx 1$).

Напряжение на конденсаторах разрядного контура обычно варьируют в интервале 450-1000 В. Изменяя емкость конденсаторов, сопротивление реостатов в силовой цепи и индуктивность вторичной обмотки трансформатора, можно регулировать соотношение между силой тока разряда конденсаторов и силой тока, проходящей через силовую цепь, и тем самым плавно менять температуру разряда в нужном направлении (от мягкого дугового режима до чисто искрового). Современные электронные средства позволяют стабилизировать энергию единичных импульсов с точностью не хуже 0,1%.

При спектральном анализе металлов и сплавов наиболее часто в качестве источника света используют высоковольтную конденсированную искру. Повышающий трансформатор заряжает конденсатор C до напряжения 10÷15 кВ. Значение напряжения определяется сопротивлением вспомогательного промежутка, которое в свою очередь выбирают всегда большим сопротивления рабочего промежутка. В момент пробоя

вспомогательного промежутка одновременно происходит также и пробой рабочего промежутка, конденсатор C разряжается, а затем заряжается. В зависимости от параметров схемы и скорости деионизации промежутка следующий пробой может произойти или в этом же, или в другом полупериоде. Простота и надежность этой схемы обеспечили ее успешную эксплуатацию.

В момент пробоя в узком искровом канале происходит возбуждение, а также высвечивание атомов и молекул азота и кислорода воздуха; это бесполезное и даже мешающее излучение (фон). Однако его длительность невелика (10^{-8} с). В следующий момент ток (до 50 А), проходящий через канал, разогревает малую площадку (0,2 мм) электрода. Плотность тока достигает 10^4 А/см², и материал электрода выбрасывается в разрядный промежуток в виде факела раскаленных паров, причем, как правило, не вдоль искрового канала, а под некоторым случайным углом к нему.

Каждый новый пробой воздействует на разные участки поверхности образца, и после обыскривания в течение всего выбранного времени экспозиции на образце возникает пятно обыскривания диаметром до 3÷5 мм, но незначительной глубины (при работе с угольным противозлектродом - всего 20÷40 мкм). Общее количество испаряющейся за время экспозиции твердой пробы весьма невелико: например, для сталей оно обычно составляет около 3 мг.

Факел выброшенных паров имеет температуру порядка 10000 К, т.е. достаточную не только для возбуждения спектров металлов, но также неметаллов и ионов. Температура непосредственно в начале искры достигает 30000÷40000 К.

3.4. Высокочастотная индуктивно-связанная плазма

Благодаря появлению нового способа возбуждения спектров с помощью источника высокочастотной индуктивно-связанной плазмы (ИСП), работающей при атмосферном давлении, произошел резкий скачок в

развитии физики, техники и практики атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Для возбуждения разряда необходима предварительная ионизация газа, поскольку напряжение на индукторе значительно меньше напряжения пробоя рабочего газа. С этой целью чаще всего используют высоковольтную искру (катушку Тесла). В ионизированном газе возникает разряд, питаемый магнитным полем. Ток высокой частоты, протекающий через катушку-соленоид, создает переменное магнитное поле. Под его воздействием внутри катушки индуцируется вихревое электрическое поле. Вихревой электрический ток нагревает и ионизирует поступающие снизу порции газа за счет джоулевого тепла. Токопроводящая плазма аналогична короткозамкнутой вторичной обмотке трансформатора, магнитное поле которой сжимает кольцевой ток в тор (скин-эффект).

Поток аргона, подаваемый в зазор между промежуточной и внешней трубками, с одной стороны, служит плазмообразующим газом, а с другой - отжимает раскаленную плазму от стенок горелки, предохраняя их от перегрева и разрушения. Аэрозоль анализируемой пробы распространяется вдоль центрального канала разряда, практически не задевая электропроводящего скин-слоя и не влияя на его характеристики; в этом заключается одна из главных особенностей ИСП-разряда, отличающая его, например, от дуговых плазмотронов.

Обычно в плазму вводят аэрозоль, образованный раствором пробы в водном или органическом растворителе. Наряду с этим применяется введение проб в виде конденсатов, образующихся при испарении пробы в электротермическом атомизаторе, дуге, искре, плазме лазерного факела, а также в виде тонкодисперсных порошков, взвешенных в потоке газа или жидкости. Для ввода жидких проб используются различные конструкции пневматических распылителей, а также ультразвуковых распылителей. Во всех типах распылителей используется принудительная подача раствора пробы с помощью перистальтического насоса.

В ультразвуковых распылителях распыление происходит за счет энергии акустических колебаний, а газовый поток служит только для переноса аэрозоля в горелку. Эти распылители образуют тонкий аэрозоль с узким распределением частиц по размерам. Эффективность их генерации, по крайней мере, в десятки раз больше, чем у пневматических распылителей, что позволяет получать лучшее отношение сигнал /фон и снижать предел обнаружения.

Можно выделить следующие безусловные достоинства источника ИСП применительно к задачам атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА):

1. благодаря возможности эффективного возбуждения как легко-, так и трудновозбудимых линий ИСП является одним из наиболее универсальных источников света, в котором можно определять (детектировать) почти все элементы периодической системы. ИСП наиболее универсальный источник не только по числу определяемых элементов, но и по типу содержащих эти элементы соединений;

2. в ИСП можно анализировать как большие массы растворов, подавая их в плазмотрон непрерывным потоком, так и микрообъемы (порядка сотен микролитров) при их импульсном введении в транспортирующий газ и импульсной регистрации спектров;

3. диапазон определяемых концентраций для большинства элементов составляет 4-5 порядков, т.е. в ИСП можно определять как малые и средние, так и большие концентрации того или иного элемента, что затруднительно для других источников возбуждения спектров. Градуировочные графики для многих элементов прямолинейны, параллельны друг другу и имеют угол наклона около 45° , что упрощает градуировку и снижает вероятность появления систематических погрешностей анализа;

4. благодаря высокой эффективности возбуждения и малому фону, пределы обнаружения большинства элементов на 1-2 порядка ниже, чем в

других источниках возбуждения спектров. Средний предел обнаружения при анализе растворов по всем элементам составляет примерно 0,01 мг/л, снижаясь для некоторых из них до 0,001-0,0001 мг/л;

5. при стабилизации и оптимизации всех рабочих условий факел ИСП обладает хорошей пространственно-временной стабильностью, что обеспечивает высокую инструментальную воспроизводимость аналитических сигналов, иногда на уровне 0,5-1%.

К недостаткам метода спектрометрии ИСП относится сравнительно высокая стоимость эксплуатации спектрометров, связанная с большим расходом аргона (15÷20 л/мин). Определение следовых содержаний металлов вблизи предела обнаружения осложняется наличием в спектре молекулярных полос -NO и -OH в области 200-260 и 280-340 нм, которые возникают на периферии разряда, в месте контакта его с атмосферой. Для снижения интенсивности этих полос применяют горелки с удлиненной на 40-50 мм внешней трубкой с прорезанным окном для вывода излучения.

Для ИСП-разряда характерны очень развитые спектры, с большим числом линий, принадлежащих атомам, а также одно- и двухзарядным ионам. В связи с этим применение данного источника возбуждения осложнено эффектами спектральных помех, что обуславливает более высокие требования к разрешающей силе спектральных приборов. Из-за меньшей яркости источника возрастает роль рассеянного света в приборе.

4. Установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрографа PGS-2

4.1. Спектрограф с плоской дифракционной решеткой PGS 2.

Спектрограф с плоской дифракционной решеткой, предназначен для проведения эмиссионного спектрального анализа в промышленности и в области научно-исследовательских работ. Благодаря большой варьированности дисперсии, возможности применения прибора для исследований как в ультрафиолетовой так и в видимой области спектра и благодаря целесообразной конструкции, прибор можно использовать для самых различных целей, например, для качественных и количественных серийных анализов, для исследования многолинейных спектров (например: высоколегированных сталей, вольфрама, редких земель, урана и др.), для анализа микроэлементов, для исследования профиля линий, сверхтонкой структуры, эффектов самопоглощения

Особые преимущества прибора:

- большая дисперсия, однородная во всех областях спектра от самой далекой ультрафиолетовой до инфракрасной области
- высокая разрешающая способность
- возможность удвоения дисперсии за счет двукратного прохождения лучей
- увеличение дисперсии путем использования спектров более высоких порядков
- простая регулировка диапазоном длин волн
- удобная сиена дифракционной решетки
- стигматическое изображение для спектров всех порядков по всему спектральному диапазону
- плоский спектр и прямые спектральные линии
- шкала длин волн
- автоматическая транспортировка кассеты

- удобное обслуживание прибора

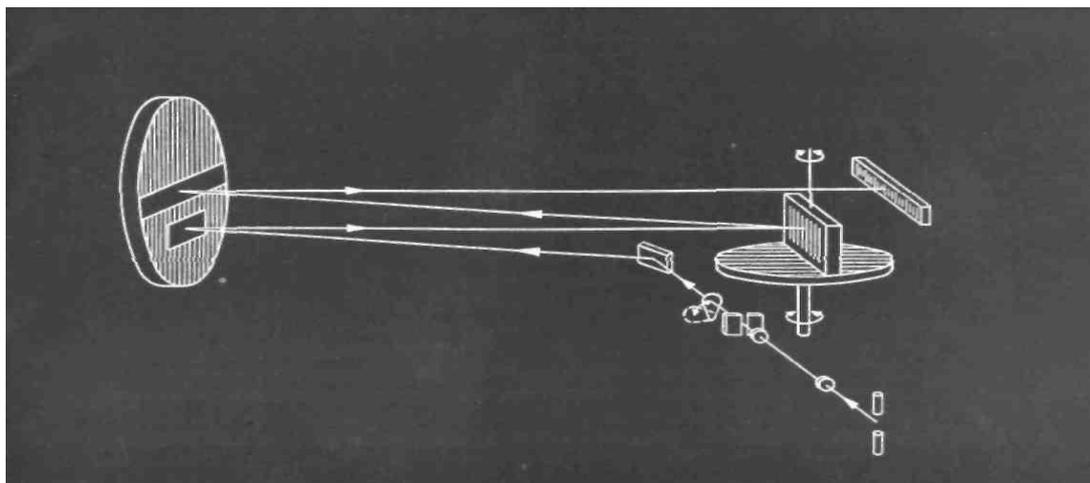


Рис.1 Схема хода лучей

Ход лучей

Выбранная схема по Эберту использует для проекции спектра большое сферическое вогнутое зеркало. На рис.1 изображена схема хода лучей. Пучок лучей, идущих от щели, отражается от нижней части вогнутого зеркала и направляется в виде параллельных лучей на решетку. Верхняя часть вогнутого зеркала собирает отраженные и диспергированные на решетке параллельные лучи; таким образом в плоскости пластинки, расположенной над решеткой, образуется спектр.

Схема Эберта отличается рядом замечательных оптических свойств. Лучи, исходящие из одной точки щели, собираются опять в одной точке (стигма). Стигматическое изображение является предпосылкой для получения четко ограниченных спектров в случае использования диафрагм, диафрагм для спектра сравнения, ступенчатых светофильтров и т. п. Благодаря применению ахроматической зеркальной системы можно снимать весь диапазон спектра от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной области без дополнительной установки на резкость. Спектр получается плоским. Можно применять фотопластинки любой толщины, так

как не требуется прогиба пластинок. В отличие от спектра, получаемого при помощи призмы, в первом случае спектральные линии не искривлены.

Цена деления барабана щели равна 1 мкм. Перед щелью расположена насадка, содержащая систему „лестничных“ диафрагм, „лестничных“ диафрагм для спектра сравнения, ступенчатых диафрагм, а также трехступенчатый шестиступенчатый светофильтры. Ширину щели можно изменять для установки на резкость. Кроме того, щель может поворачиваться в своей плоскости с целью компенсации возникающего при работе в более ВЫСОКИХ спектральных порядках наклона линий.

Регулировка решетки

Установка решетки на различные диапазоны длин волн производится поворотом решетки. Любую длину волны можно установить в середину пластинки. Положение решетки можно отсчитывать по барабану с ценой деления 0,01.

Электрический привод для перемещения кассеты и затвор

Перемещение кассеты, осуществляемое с помощью электрического привода, включается вручную с помощью выключателя или при соответствующем переключении электрической схемы автоматически после закрытия затвора.

Спектрограф оснащен встроенным электромагнитным затвором, а также двумя розетками для присоединения блока реле времени и миниатюрной лампы 6 в, служащей для юстировки электродов.

Технические данные:

рабочий диапазон	200 до 800
	нм
длина волны прямого зрения УФ-призмы Амичи	275 нм
дисперсия при 275 нм	17 нм/мм
общая длина спектра (200 до 800 нм)	15,5 мм
длина спектра между -15 и 700 нм	12 мм

точность установки при изолировании порядков в среднем УФ	< 10 нм
фокусное расстояние встроенного УФ-ахромата	150 мм
масштаб изображения	1:1,15
относительное отверстие (со стороны спектрографа)	1:23
пропускание в среднем УФ	> 80%
высота оптической оси над рельсом	185 мм
длина прибора	350 мм



Рис. 2 Внешний вид спектрографа PGS-2

Описание и принцип действия предварительного диспергирующего устройства. Предварительное диспергирующее устройство является спектроскопом прямого зрения. Который устанавливают в ход лучей между

источником света и щелью спектрографа и который на щели спектрографа образует спектр небольшой дисперсии.

Назначение генератора ДГ-2

Генератор ДГ-2 со штативом ШТ-9 предназначен для возбуждения спектра при качественном и количественном анализах и других спектрально-аналитических работах.

Основные данные

Генератор рассчитан для работы от сети переменного тока 220 в, 50 гц. В дуговом режиме генератор работает при токе от 2 до 20 а. Конструкция и схема установки предусматривают подавление радиопомех, создаваемых генератором. Высоковольтный трансформатор повышает напряжение до 3800 в. Ток в цепи первичной обмотки — от 0 до 1 А. Габарит генератора 645 x 560 x 1150 мм. Габарит штатива 390 x 270 x 350 мм. Вес генератора 105 кг. Вес штатива 8,5 кг.

Генератор может работать в дуговом, искровом и высокочастотном режимах (рис.3).



Рис.3 Внешний вид панели управления генератора ДГ-2

Генератор соединяется со штативом высоковольтным экранированным кабелем

Методика работы с генератором ДГ-2

Перед включением генератора в сеть необходимо установить главный переключатель в положение «искра» или «дуга» и проверить правильность установки перемычек на панели переключений.

Реостаты должны быть полностью введены поворотом маховиков до отказа в направлениях, указанных стрелками с надписью «меньше».

Далее нужно присоединить к штативу кабель, укрепить электроды, установить требуемый межэлектродный промежуток и подключить провод питания к сети переменного тока напряжением 220 в; затем нажатием кнопочного выключателя включить генератор для работы в выбранном режиме.

Генератор позволяет получать различные условия возбуждения спектров. Чаще всего для обычных задач спектрального анализа применяют дуговой режим.

Дуговой режим обеспечивает диапазон токов от 2 до 20 а. Это позволяет использовать дугу для качественного и количественного анализов различных материалов: легкоплавких металлов и сплавов, как, например, сплавов на алюминиевой основе (свинец и др.), руд и минералов.

Анализы стали, чугуна и сплавов на медной основе производятся при токах дуги около 3÷5 а. При обнаружении малых содержаний примесей в металлах необходимо ток дуги увеличить до 10÷15 а, при анализе гнеупорных порошкообразных проб в угольных электродах ток дуги следует доводить до 18÷20 а. При работе с током от 3 а и выше промежутки в разряднике устанавливаются 0,5÷0,7 мм.

После включения генератора ДГ-2 устанавливается ток 0,1 а. После возникновения разряда в межэлектродном промежутке маховиком реостата дуги устанавливается ток требуемой величины от 2 до 6 а. Если нужно увеличить ток дуги свыше 6 а, необходимо установить в правое положение переключатель.

При анализе алюминиевых и цинковых сплавов ток дуги снижают до $1 \div 2$ а. Промежуток в разряднике в этом случае устанавливают таким образом, чтобы через разрядник в каждый полупериод тока проходил один или два разряда (обычно этим условиям отвечает промежуток $0,8 \div 1,1$ мм). Уменьшение промежутка приводит к появлению беспорядочного количества разрядов в каждый полупериод тока, а это при малых токах дуги снижает стабильность горения. Ток в цепи питания трансформатора не должен превышать $0,25$ а. Чтобы ослабить воздействие дуги большого тока на металлические электроды и уменьшить их нагревание (что особенно важно при анализе легкоплавких проб, например свинца), в некоторых случаях необходимо включать прерыватель дуги, для которого в генераторе имеются гнезда.

При анализах сверхчистого и чистого алюминия ток дуги должен быть 5 а.

Если необходимо возбудить искровые спектральные линии, например, линии кремния или спектры металлоидов (хлор, бром, сера и т. п.), генератор переводят на режим низковольтной искры переключателем.

При искровом режиме промежуток в разряднике устанавливают от $0,9$ до $1,2$ мм. Ток питания трансформатора устанавливают $0,1$ а; ток дуги не должен превышать 5 а.

4.2. Фотографический метод регистрации:

Метод регистрации спектров применяется при выполнении обзорных работ, а также при точных измерениях длин волн, при изучении детальной структуры профилей линии, исследовании пространственной и временной зависимости интенсивности излучения. На рис.4 показан внешний вид фотокассеты и крышки держателя для PGS-2. На рис.5 показано рабочее состояние крышки держателя фотокассеты. Сторона, показанная на рис. 5, прикладывается к спектрографу PGS-2



Рис. 4 Фотография крышки крепления пленки к PGS-2 в разборе



Рис. 5 Фотография крышки крепления пленки к PGS-2 в рабочем состоянии

Метод фотографической регистрации позволяет накапливать и постоянно хранить большое количество информации. Применение специальных фотоэмульсий дает возможность изучать различные области спектра, от рентгеновской до инфракрасной. Поэтому фотографическая

пленка или пластинка является наиболее универсальным детектором полихроматического излучения. Недостатком данного метода является использование дополнительных материалов, значительное время затрачивается на получение результатов, использование реактивов работа с которыми требует соответствующей подготовки.

Методика работы с пленкой на спектрографе PGS-2

1. В фотокассету вставляется две пленки (рис.5)
2. Что бы пленки не засветить, это надо делать в темном помещении
3. Крепим крышку на спектрограф PGS-2
4. Из крышки выдвигается заслонка
5. Устанавливаем настройки спектрографа PGS-2 в стартовый режим
6. В нужном диапазоне длин волн
7. Учитывая что измерения производится сверху вниз
8. Перед началом измерений вытаскиваем заслонку
9. Для первых пяти спектров меди интервал времени был 1 сек.
10. Для вторых пяти спектров меди интервал составлял 0,5 ссек.
11. Для пленки с медью №1 измерения проводились с 70 мм и до 51 мм
12. Для пленки с медью №2 измерения проводились с 35 мм и до 11 мм
13. На каждую пленку наносится шкала в нм
14. Перед тем как снять крышку надо установить заслонку на место, чтобы не засветить пленку
15. Выключить спектрограф
16. В крышку вдвигается до упора заслонка
17. Крышка с пленкой уносится на проявку

Проявка пленки:

1. Приготовить раствор для проявки фотопленки согласно таблице 1, подготовить фиксаж согласно таблице 2.
2. Проявить полученный спектр.
3. В полной темноте достать пленку из кассеты и зарядить в фотобачок.
4. Залить в бачок проявитель. Время проявления - 5 минут.
5. Слить проявитель. Промыть пленку в проточной воде в течение 3 минут.
6. В бачок залить фиксаж. Время обработки фотопленки - 15 минут.
7. Слить фиксаж. Промыть пленку в проточной воде в течение 10 минут
8. Достать пленку из бачка и просушить.

Таблица 1 Состав проявителя

Раствор А		Раствор Б	
Метол		Сода	
Сульфат		Поташ	
Гидрохинон		Бромистый	
Вода		Вода	

Растворы А и Б сливаются в соотношении 1:1

Таблица 2 Состав фиксажа

Сульфит	50г
Гиперсульфит	250 г
Вода	1000 см ³

На Рис. 6 показан участок проявленной пленки оцифрованный сканером лазер J-1200

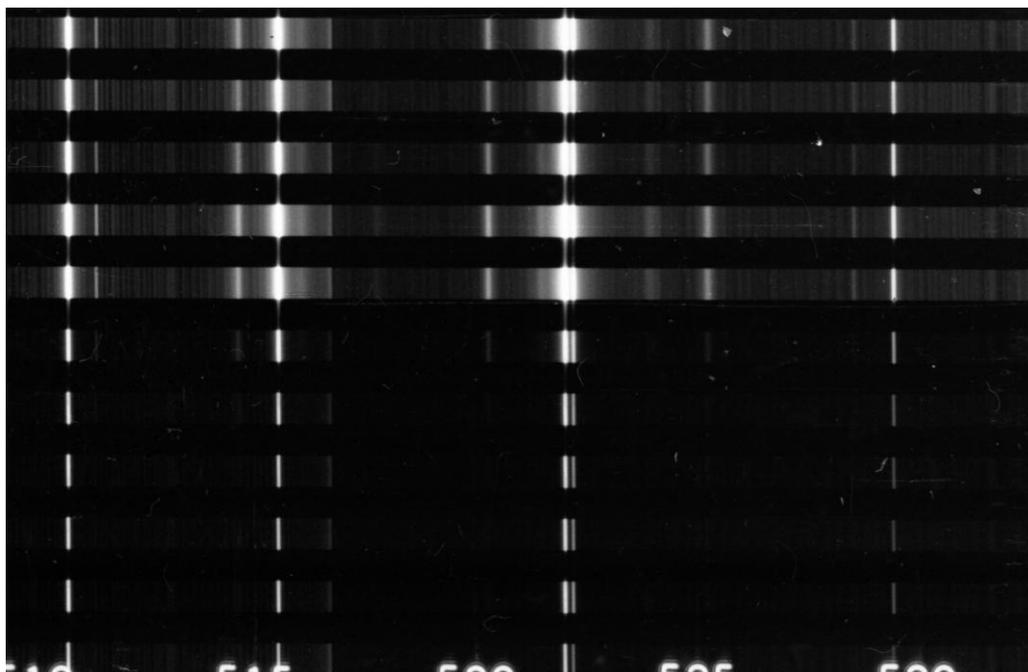


Рис. 6 Участок пленки с линиями меди в диапазоне с 510-530 нм

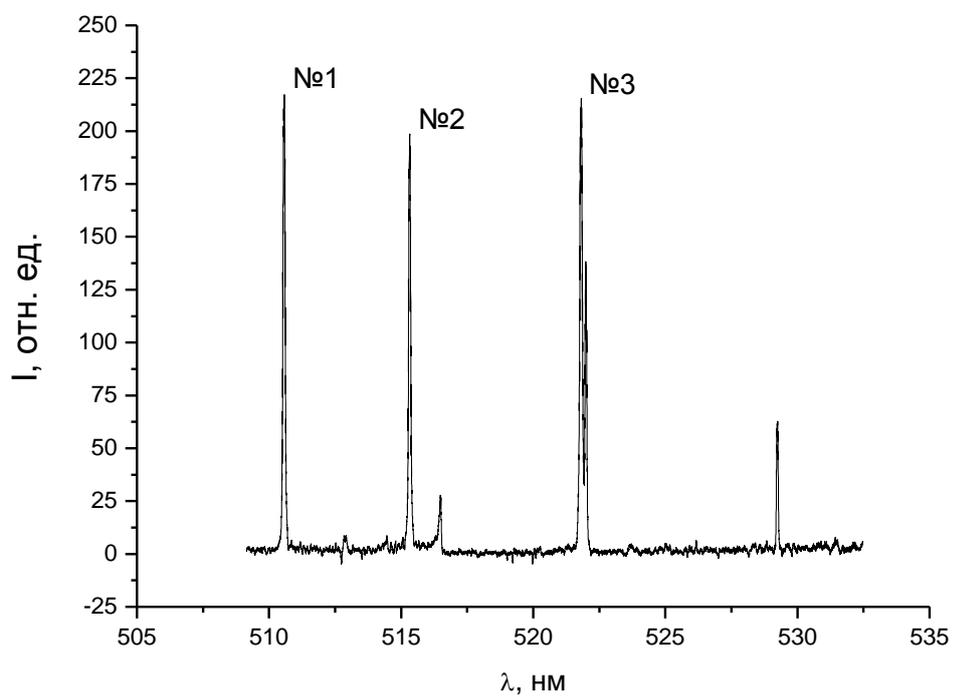


Рис. 7 Участок спектра обработанного на компьютере и, содержащего линии меди

4.3. Фотометрический метод



Рис. 8 Внешний вид фотоприемного устройства на основе ПЗС-линейки

Фотоприемное устройство на основе ПЗС-линейки (ФПУ ПЗС) предназначено для регистрации фотометрического сигнала на протяженных участках спектра выделяемых монохроматором в плоскости выходной щели. ФПУ ПЗС состоит из установленной в корпусе высокочувствительной ПЗС-линейки TCD1304AD фирмы Toshiba и платы управления. Устройство устанавливается вместо выходной щели монохроматора и работает под управлением внешней ЭВМ через USB порт. При этом на индикаторе на передней панели монохроматора отображается длина волны в нанометрах, соответствующая центральному элементу ПЗС-линейки.

В комплект поставки ФПУ ПЗС входит специальное программное обеспечение.

Приблизительные значения общей длины изображаемого на ПЗС-линейке участка спектра и дисперсии (числа нанометров, приходящихся на один элемент ПЗС-линейки) для разных дифракционных решеток для монохроматоров МДР-204 и МДР-206 приведены в таблице. Точные значения зависят от фокусировки ПЗС-линейки и получаются при калибровке.

Технические характеристики:

Количество элементов, шт.	36
Размер элемента, мкм	48
Общая длина элементов, мм	8 х
Диаметр элемента, мкм	200
Общая длина элементов, мм	29
Диапазон чувствительности, мкм	спектральной - 1.1
Габаритные размеры, мм	70 х90х90
Масса, кг, не более	0,5

На рис. 9 показано устройство крепежа ПЗС матрицы к спектрографу PGS-2



Рис. 9 Крышка для крепления ПЗС матрицы к спектрографу PGS-2

Масса: 425г.

Габаритные размеры: 352х122х7 мм



Рис. 10 Рабочее положение ПЗС матрицы на спектрографе PGS-2

Методика работы на PGS-2(ПЗС матрица):

- Закрепляем ПЗС матрицу на крышке
- фиксируем крышку на PGS-2
- Подключаем ПЗС матрицу к компьютеру
- Запускаем программу Shortcut to CCD_tools32.exe (рис. 11)

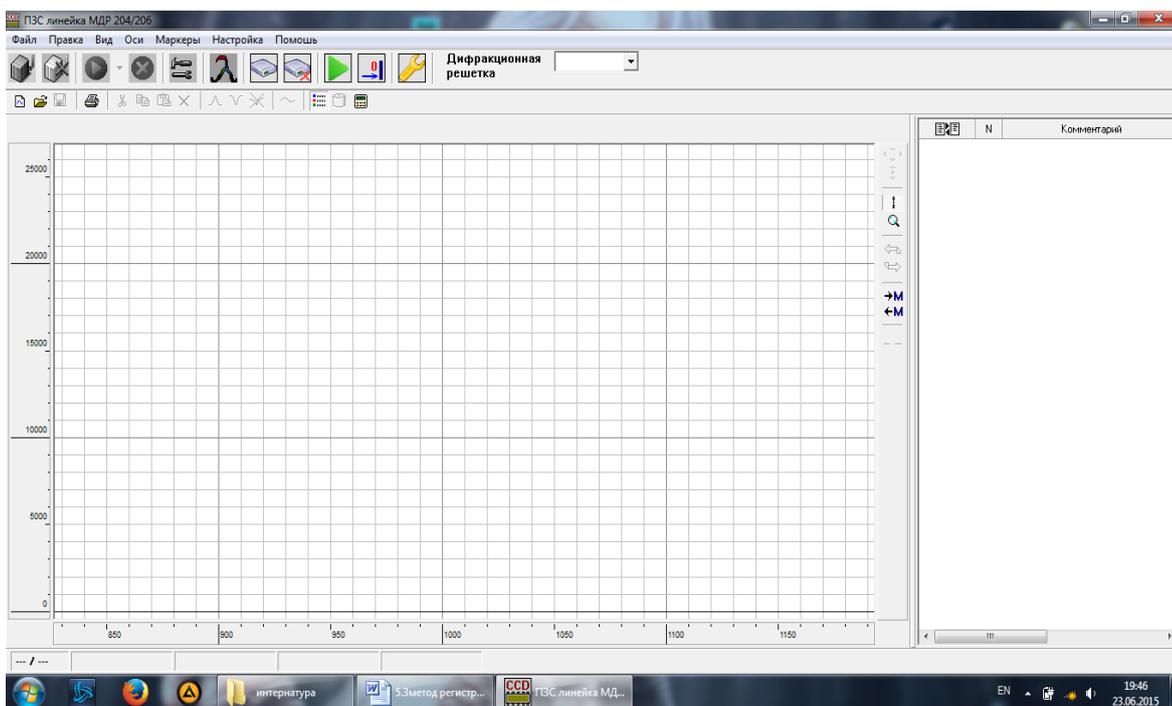


Рис.11 Рабочее окно программы ПЗС линейки для спектрографа PGS-2

- Проверяем подключение устройства, индикатор в левом верхнем углу
- Подается разряд
- Излучаемый свет должен попадать на линзу спектрографа PGS-2
- производим калибровку, устанавливаем ПЗС матрицу в верхнем положении линейки спектрографа PGS-2
- В программе нажимаем кнопку «Начать выбранную операцию»
- Заполняем появившиеся поля: «Объект», «Оператор», «Комментарий»
- Полученные данные сохраняем на компьютер, они отображаются в правом окне «Комментарии»
- Выключаем питание источника.

После обработки полученных данных, получился график спектра меди для ПЗС линейки.

На графике видны три пика меди (рис. 12)

- Пик №1 на 510,5541 нм
- Пик №2 на 515,3235 нм
- Пик №3 на 521,8202 нм

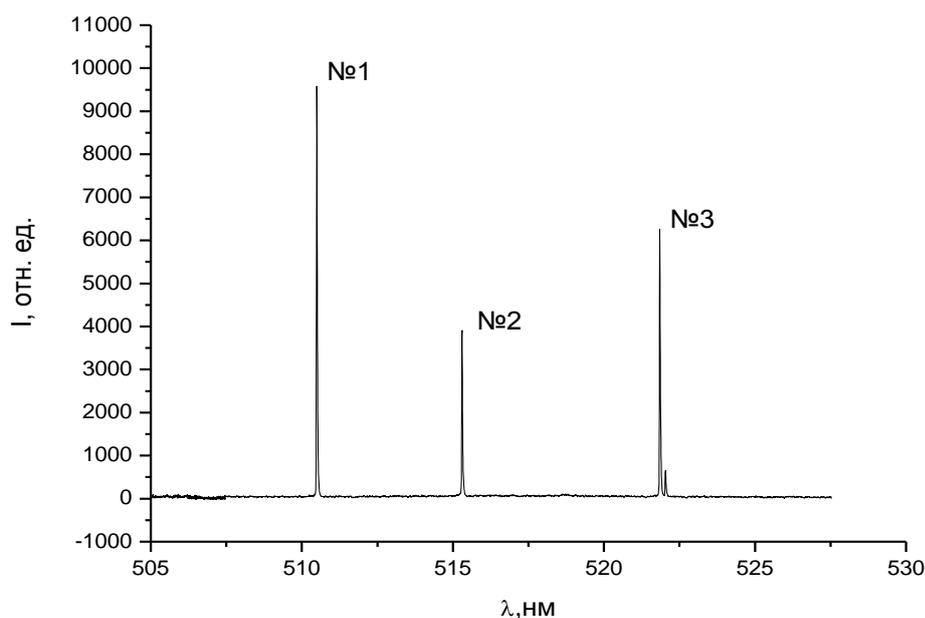


Рис. 12 Спектр меди с применением ПЗС матрицы

4.4. Сравнение методов регистрации при работе на спектрографе PGS-2

По рис. 7 и рис. 12 с известными пиками, делаем расчеты получившихся сигналов к получившемуся фону.

- Пик №1 на 510,5541 нм
- Пик №2 на 515,3235 нм
- Пик №3 на 521,8202 нм

Расчет отношения сигнала меди к качеству пленки:

$$I_{\max}(\text{нашего пика})/I_{\max}(\text{фона})=217,227056/8,81537131=24,6418$$

Это характерное число качества сигнала для пленки

Расчет отношения сигнала меди к помехам:

$$I_{\max}(\text{нашего пика})/I_{\max}(\text{фона})=9582,87474/102,834579=93,1872$$

Отношение нашего сигнала к помехам, на полученном результате

Вывод:

Отношение сигнала пиков к сигналу фона на ПЗС матрице, выше чем отношение сигнала пиков к сигналу фона на пленки превышает в **3,7816674** раза.

5. Разработка лабораторной работы

Порядок включения генератора ДГ-2 (рис.3) и PGS-2 (рис.2)

Перед включением генератора в сеть необходимо установить главный переключатель в положение «искра».

Реостаты должны быть полностью выведены поворотом маховиков до отказа в направлениях, указанных стрелками с надписью «меньше».

Далее нужно укрепить электроды, установить требуемый межэлектродный промежуток и подключить провод питания к сети переменного тока напряжением 220 в; затем нажатием кнопочного выключателя включить генератор для работы в искровом режиме.

Если необходимо возбудить искровые спектральные линии, например, линии кремния или спектры металлоидов (хлор, бром, сера и т. п.), генератор переводят на режим низковольтной искры. Если необходимо возбудить дуговые спектральные линии, например, линии меди, железа, алюминия генератор переводят на режим низковольтной дуги.

2. Получение спектра на компьютер, используя ПЗС матрицу

Закрепляем ПЗС матрицу в установке

Установку вставляем в приемный блок. Включаем питание PGS-2. устанавливаем необходимое положение высоты спектра. Оно может варьироваться от 0 до 75 мм. Необходимо также установить угол поворота дифракционной решетки в интересующую нас оптическую область.

Устанавливаем стержни которые необходимо проанализировать. Включаем охлаждение. На генераторе ДГ-2 рукоятку маховика ставим в положение «искра» и на реле времени нажимаем кнопку пуск, после чего поворачиваем ручку маховика в положение дуга и снимаем спектры

3. Лабораторная работа

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВА
МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С

ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ И КОМПЬЮТЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ СПЕКТРА.

Цель работы: познакомиться с работой на спектрографе PGS-2, научиться проводить фотометрическую регистрацию спектра. В работе используется источник света (Генератор ДГ-2), спектрограф с плоской дифракционной решеткой PGS-2, ПЗС матрица TCD 1304AD.

В качестве источника света в данной лабораторной работе применяется Генератор ДГ-2. Этот разряд возбуждается между двумя электродами, в качестве которых могут выступать либо два угольных электрода, либо один из угольных электродов заменяется на металлический. Высокочастотный искровой разряд, возникающий в колебательном контуре генератора, накладывается на основной ток дуги, так как дуговой разряд переменного тока не может поддерживаться самостоятельно между металлическими электродами. Высокочастотные искры, проскакивая между электродами, ионизируют промежуток и зажигают дугу после каждого погашения при прохождении тока через нулевое значение.

Дуга, активизированная высокочастотным током, поддерживается достаточно устойчивой, хотя горение ее прерывается 100 раз в секунду.

Регистрация спектра излучения разряда осуществляется на фотопластинку с помощью спектрографа PGS-2 с плоской дифракционной решеткой 651 штр./мм (рис. 2). Линейная дисперсия прибора составляет 7,4 А/мм. При выбранной схеме установки решетки по Эберту для проекции изображения используется большое сферическое вогнутое зеркало. Пучок лучей, выходящий из щели, нижней частью вогнутого зеркала направляется параллельно и отражается на решетку. Верхняя часть вогнутого зеркала собирает отраженные от решетки и диспергированные параллельные пучки лучей так, что в плоскости пластинки над решеткой образуется спектр. Схема Эберта отличается замечательными оптическими характеристиками. Лучи, исходящие из одной точки щели, снова собираются в одной точке (стигма). Получение стигматического изображения является предпосылкой

для достижения резко ограниченных спектров, например, при применении диафрагм и ступенчатых светофильтров. Всю область спектра от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной части можно снимать без дополнительной наводки на резкость. Спектр является плоским.

При регистрации спектров используется фотоприемное устройство на основе ПЗС-линейки TCD 1304AD (рис. 9).

Фотоприемное устройство на основе ПЗС-линейки (ФПУ ПЗС) предназначено для регистрации фотометрического сигнала на протяженных участках спектра выделяемых монохроматором в плоскости выходной щели. ФПУ ПЗС состоит из установленной в корпусе высокочувствительной ПЗС-линейки TCD1304AD фирмы Toshiba и платы управления. Устройство устанавливается вместо выходной щели монохроматора и работает под управлением внешней ЭВМ через USB порт. При этом на индикаторе на передней панели монохроматора отображается длина волны в нанометрах, соответствующая центральному элементу ПЗС-линейки.

Приблизительные значения общей длины изображаемого на ПЗС-линейке участка спектра и дисперсии (числа нанометров, приходящихся на один элемент ПЗС-линейки) для разных дифракционных решеток для монохроматоров МДР-204 и МДР-206 приведены в таблице. Точные значения зависят от фокусировки ПЗС-линейки и получаются при калибровке.

Ход работы

1. Подготовка исследуемого образца:

- берутся графитовые стержни диаметром 6мм и, длиной 80-100мм
- на токарном станке в сердцевине сверлится отверстие, под наши образцы, так что графитовые стержни будут похожи на гильзы

- в процессе сверления образуется порошковый графит, который пойдет на образование наших образцов
- образец состоит из смеси графита и металла в пропорции 1:1
- засыпаем наши образцы в подготовленные гильзы из графита
- маркируем наши гильзы с образцами
- устанавливаем гильзы с образцами в камеру сгорания, зазор между образцом и электродом 4-5 мм

2. Получение спектров:

- Закрепляем ПЗС матрицу на крышке
- фиксируем крышку на PGS-2
- Подключаем ПЗС матрицу к компьютеру
- Запускаем программу Shortcut to CCD_tools32.exe (рис. 11)
- Проверяем подключение устройства, индикатор в левом верхнем углу
- Подается разряд
- Излучаемый свет должен попадать на линзу спектрографа PGS-2
- производим калибровку, устанавливаем ПЗС матрицу в верхнем положении линейки спектрографа PGS-2
- В программе нажимаем кнопку «Начать выбранную операцию»
- Заполняем появившиеся поля: «Объект», «Оператор», «Комментарий»
- Полученные данные сохраняем на компьютер, они отображаются в правом окне «Комментарии»
- Выключаем питание источника.

После обработки полученных данных, получился график спектра меди для ПЗС линейки.

3. Техника безопасности

3.1. Техника безопасности при работе на спектрографе PGS-2

Исходя из того, что человеческое тело обладает собственным сопротивлением, безопасное напряжение, воздействующее на человека не должно превышать 12 В. Следовательно, раз напряжение холостого хода при дуговом разряде достигает 80 В, а при искровом разряде 2000 В, обеспечение норм техники безопасности заключается в надежной изоляции токоподводящих кабелей и надежном заземлении источников тока. С целью избежания поражения электрическим током, оборудование должно комплектоваться автоматическими системами отключения электроэнергии в случае обрыва дуги. Строго запрещается осуществлять контакт, с клеммами цепей высокого напряжения. Место, в котором находится электрическое оборудование, должно быть огорожено перегородкой из негорючего материала. Стены рекомендуется красить в матовые цвета для уменьшения эффекта отражения света. При дуговом разряде могут появляться брызги расплавленного металла, что является опасностью для оборудования и персонала. Следовательно, в месте расположения оборудования не допускается осуществлять складирование любых смазочных и легковоспламеняющихся материалов. При возникновении возгорания, оно может быть замечено не сразу, поэтому по окончании работ следует подождать полчаса и тщательно осмотреть место проведения работ на предмет возможного возгорания.

3.2. Противопожарная безопасность

Наибольшую пожарную опасность представляет дуговой электрический разряд с открытой дугой, при которой от дуги в разные стороны разлетаются раскаленные частицы металла. Известны случаи возгорания от искр электродуговой сварки промасленных или пропитанных бензином тряпок, обтирочной ветоши, бумаги, опилок, находящихся на расстоянии 3—4 м от места сварки: при сварке на высоте искры отлетают от дуги на 5 м в более. Поэтому категорически запрещается работать с дуговым и искровым разрядом при открытых дверцах источника света.

Пожароопасные различные виды разряда не только из-за отлетающих раскаленных металлических частиц, но и по причине возможности возникновения пожара из-за неисправности электрического оборудования. Так, при неправильном устройстве обратного провода, соединяющего генератор с изделием, его сопротивление прохождению тока может оказаться выше, чем сопротивление других обходных путей, и тогда часть дугового тока (так называемый блуждающий ток) протекает по этим новым путям, что приводит к искрению и нагреву мест со значительным переходным сопротивлением. В результате этого может произойти воспламенение горючих материалов, расположенных в зоне прохождения обратного провода.

Возгорание может происходить от электродуговых работ, устраиваемых в плохо защищенных от пожара помещениях, вблизи легковоспламеняющихся материалов и веществ.

Каждый оператор должен помнить о том, что в пожаро- и взрывоопасных местах электродуговые работы можно проводить лишь после тщательной уборки взрыво- и пожароопасной продукции, очистки генератора и помещения, полного удаления взрывоопасных пылен и веществ, легковоспламеняющихся и горючих жидкостей и их паров. Помещение необходимо непрерывно вентилировать и установить тщательный контроль за состоянием воздушной среды путем проведения экспресс-анализов и применения для этой цели газоанализаторов.

Место, отведенное для проведения электродуговых работ и установки генераторов и трансформаторов должны быть очищены от легковоспламеняющихся материалов в радиусе не менее 5 м.

При проведении электродуговых работ в зданиях, сооружениях и других местах при наличии вблизи или под местом этих работ легковоспламеняющихся конструкций последние должны быть надежно защищены от возгорания металлическими экранами или другими

защитными устройствами, при этом должны быть приняты меры, уменьшающие образование искр и попадание их на сгораемые конструкции.

При проведении электродуговых работ запрещается пользоваться одеждой и рукавицами со следами масел и жиров, бензина, керосина и других горючих жидкостей. Перед началом работы оператору надо проверить исправность генератора, подготовленность рабочего места в противопожарном отношении: наличие средств пожаротушения, внутренних пожарных кранов, песка, огнетушителей. Если рабочее место не подготовлено, к работам приступать нельзя. Во время работы не следует допускать попадания искр расплавленной металла и разбрасывания электродных огарков на горючие конструкции и материалы, а после работы надо тщательно осмотреть рабочее место.

Выводы по выполненной работе

1. Разработан и изготовлен механизм крепления ПЗС-линейки TCD 1304AD к спектрографу PGS-2, позволяющий производить измерения спектров в интервале 200 нм.

2. Зарегистрированы спектры на дуговом графитовом разряде с добавлением атомов меди фотографическим и фотометрическим методами. Показано что время получения результата для фотометрического метода сокращается до 20 минут. При этом соотношение сигнала-фон увеличивается по сравнению с фотографическим методом в 4 раза.

3. Разработана методика проведения лабораторной работы: «Определение элементного состава вещества методом эмиссионной спектроскопии с электронной регистрацией спектра».

Список используемой литературы:

1. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // М. –ВИНИТИ. –1990. –251 с.
2. Г.Н. Чурилов, П.В. Новиков, Н.Г. Внукова, А.Е. Хисамеев. Структура и спектральные характеристики дугового разряда килогерцевого диапазона частот в синфазном поперечном магнитном поле // Материалы пятого международного симпозиума по радиационной плазмодинамике, Москва, 2000, с. 34.
3. Г.Н. Чурилов, Н.Г. Внукова. Исследование источника света для спектрального анализа // Материалы Международного научного семинара «Инновационные технологии – 2001: проблемы и перспективы организации наукоемких производств», Т2, Красноярск, 2001, с.57.
4. Внукова Н.Г., Чурилов Г.Н., Новиков П.В. Источник света для эмиссионного спектрального анализа. // Материалы II Межрегиональной научно-практической конференции "Продукция Красноярья: история, настоящее, перспективы", Красноярск, 2001, с.103-104.
5. Бабко А.К. , Пилипенко А.Т. , Пятницкий И.В. , Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа // М., Высшая школа, -1968
6. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ, М. 1966.
7. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. // М. Недра, - 1978
8. Игнатъев Г.Ф, Чурилов Г.Н. // Источник света для спектрального анализа. а.с. N 1654677, 1989.
9. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // М. –ВИНИТИ. –1990. –251 с.
10. А.Н. Зайдель, Н.И. Калитеевский, Л.В. Липис, М.П. Чайка. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Ленинград. Государственное издательство физико-математической литературы. 1960

11. Спектральный анализ чистых веществ. Под ред. Х.И. Зильберштейн. Издательство «Химия», 1971
12. Зайдель А.Н. и др. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. // Физматгиз, -1960
13. Грим Г. Спектроскопия плазмы. // М. Атомиздат., - 1969, - 452 с.
14. И.М. Нагибина, В.К. Прокофьев. Спектральные приборы и техника эксперимента.//Москва, Машгиз. – 1963 г
15. Диагностика низкотемпературной плазмы/ А.А.Овсянников, В.С.Энгельшт, Ю.А.Лебедев и др. – Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1994. – 485 с.
16. Грим Г. Спектроскопия плазмы. // М. Атомиздат.- 1969.- 452 с.