

669
С85
А. Р. СТРИГАНОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

ОБОРОТНИК • 1940

02 22576
669
C 85
535 ж.б. 621-7143
C-85
ТРУДЫ ЛАБОРАТОРИИ МЕТАЛЛООБРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

Выпуск 2

1938

А. Р. СТРИГАНОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

~~22576~~
~~669~~
~~C 85~~
151941
ПОД РЕДАКЦИЕЙ И. С. ВИШТЫНЕЦКОГО и С. М. ВОРОНОВА

98

Республиканская
научно-техническая
библиотека

НКАП СССР
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
МОСКВА — 1940

ПОДПИСАНО

Редактор *В. П. Афиногенов.*
Техн. редактор *А. Н. Савва.*

Сдано в набор 14/IV 1940 г.
Подписано к печати 29/VI 1940 г.
Авт. дог. № 3079, Инд. 5-3, Кол. печ.
лист. 8+1 вклейка. Учетно-авт. л. 6,47.
Формат бумаги 60×92 $\frac{1}{2}$. Заказ № 530.
Уполн. Главлита № А-25088.

Московская типография Оборонгиза.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Из многочисленных областей применения спектрального анализа следует прежде всего указать на металлургию, где и качественный и количественный спектральный анализы нашли широкое приложение для решения целого ряда практических задач.

Спектральный анализ имеет большое значение как вспомогательный метод при определении произвольных примесей в неизвестных пробах. Во многих случаях уже по одному снимку можно определить составляющие пробы. Это позволяет при выполнении химического анализа приступать к количественным определениям, экономя большую и кропотливую работу по определению неизвестных примесей. Кроме того, спектральный анализ полностью исключает ошибки, происходящие при химическом качественном анализе.

Очень ценным является применение спектрального анализа для рассортировки различных сплавов, одинаковых по своей основе и различающихся по отдельным составляющим или по концентрации тех или иных присадок. Особо следует отметить возможность рассортировки готовых изделий.

Наибольшее развитие в металлургии получал в настоящее время количественный спектральный анализ, который широко применяют для производства серийных анализов при определении примесей в самых распространенных металлах и их сплавах (контроль производства чугуна, сталей, алюминия, меди, цинка, олова, свинца и их сплавов).

Возможность быстрого выполнения спектрального анализа обеспечивает применение его, как метода экспресс-анализа, при контроле химического состава плавки до момента ее разлива (производство чугуна, алюминиевых сплавов), что не только предотвращает возможность брака по химическому составу, но и позволяет получать сплавы, более близкие к оптимальному составу. Во многих случаях уже теперь методы спектрального анализа приобретают самостоятельное значение, полностью заменяя химические анализы.

Спектральный анализ применяется также для определения чистоты металлов, что имеет не только практическое, но и научное значение. Во многих случаях чувствительность при нахождении загрязнений достигает 10^{-4} ... $10^{-5}\%$, что позволяет в химически чистых пробах обнаруживать еще многие примеси, которые нельзя найти при обычном химическом анализе. Поэтому, в отличие от термина «химически чистый металл», можно пользоваться термином «спектрально-чистый», чему соответствует более высокая степень чистоты металла.

Спектральный анализ позволяет исследовать различные участки одной и той же пробы независимо друг от друга, что дает возможность использовать результаты для выяснения различных металлографических проблем; например, для обнаружения случайных и местных загрязнений, для определения неравномерности и степени равномерности распределения отдельных компонентов сплава, для изучения процессов диффузии в металлах и т. д.

Не уступая в большинстве случаев по точности химическому анализу, спектральный анализ значительно превосходит его по скорости и дешевизне определений.

Как показали опыты, время, необходимое для определения 3—4 элементов в одной и той же пробе по методу гомологических пар, не превышает при спектральном анализе 25 мин., тогда как, например, при определении магния в сплавах алюминия химическим способом окончательные результаты получают лишь на вторые сутки.

При серийных анализах, помещая до 30 спектров на одну фотопластинку, один лаборант может проанализировать до 30 образцов в рабочий день, т. е. произвести 120—150 количественных определений. Это дает примерно в шесть раз большую производительность труда по сравнению с методами химического анализа.

При поляризационном методе фотометрирования продолжительность анализа для определения одного элемента не превышает 7—10 мин.

Ничтожные затраты на материалы и высокая производительность труда приводят к значительно меньшей стоимости определений. Полный анализ одной пробы обходится примерно в шесть раз дешевле, чем тот же анализ, выполненный химическим методом.

Применение методов спектрального анализа для контроля литья значительно сокращает время «ожидания» анализа после того, как плавка уже разлита. Это обстоятельство имеет огромное значение для производства, так как ведет к увеличению оборачиваемости металла и сокращению объема незавершенной продукции.

В настоящей работе изложены разработанные нами методы спектрального анализа, имеющие широкое практическое применение при определении химического состава алюминия и его сплавов. Эта работа является попыткой объединить в одно целое все наши исследования, частично уже опубликованные в печати, по применению спектрального анализа.

Автор выражает благодарность С. М. Воропову за помощь и содействие в проведенной работе, а также за целый ряд ценных указаний, сделанных им при просмотре рукописи. Вместе с тем автор считает своим долгом отметить большую работу А. П. Крупновой, Б. Я. Некрасова и Б. И. Симаковского, которые провели много исследований и опытов, послуживших материалом для настоящей работы.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
18	1 сверху	ава II	Глава II	тип.
24	5 "	искровой возбуждатель	искровой промежуток	ред.
32	1 снизу	изменением ширины	изменением увеличения	авт.
43	4 сверху	в помещаемых ниже таблицах	в помещаемой ниже таблице	авт.
46	22 сверху	5318,2	5218,2	авт.

Стриганов, Спектральный анализ
алюминия и его сплавов

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Спектральные аппараты делятся на спектроскопы и спектрографы. Спектроскопы предназначены для непосредственного рассматривания спектра при помощи окуляра; спектрографы снабжены специальным приспособлением для фотографирования спектров на фотопластинку.

Современные спектральные аппараты могут быть разбиты на три группы:

- 1) аппараты с призмами;
- 2) аппараты с дифракционными решетками и
- 3) интерференционные спектроскопы.

Наиболее подходящими для спектрально-аналитических целей являются спектроскопы и спектрографы с призмами. По сравнению с дифракционными аппаратами они дают более яркие спектры и значительно проще в обращении. Интерференционные спектроскопы, предназначенные для специальных задач, для спектрального анализа не применяются.

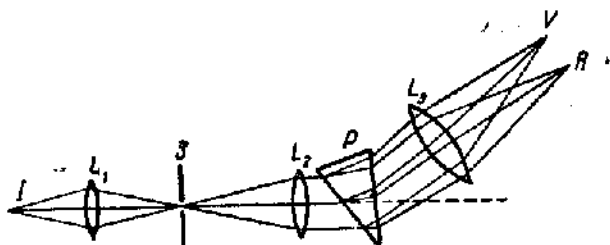


Рис. 1. Ход лучей в спектральном приборе.

Спектральные приборы с призмами имеют весьма разнообразное устройство. Принципиальное же устройство их одинаково. На рис. 1 изображен ход лучей в спектральном приборе и даны его основные части. Лучи от исследуемого источника света I направляются конденсором L_1 на щель S . Дальше лучи попадают на коллиматорную линзу L_2 , фокальная плоскость которой совпадает с плоскостью щели. За линзой L_2 расположена призма P , находя-

щаяся в таком положении по отношению к падающим лучам, что угол отклонения является наименьшим. Лучи света, разложившись в призме, попадают на вторую линзу L_2 , собирающую все монохроматические параллельные лучи в своей фокальной плоскости $R-V$. Здесь получается ряд отдельных действительных изображений щели, совокупность которых и образует спектр. В спектроскопе позади спектра помещена линза для рассматривания увеличенного изображения непосредственно глазом. В спектрографе на месте спектра помещена фотографическая пластинка для фиксирования спектра.

Таким образом основными частями спектрального аппарата являются:

- 1) коллиматор, состоящий из щели и линзы;
- 2) столик с расположенной на нем призмой и
- 3) зрительная труба с окуляром и линзой (в спектроскопе) или камерная труба с линзой и устройством для вкладывания кассеты с фотопластинкой (в спектрографе).

1. Спектроскоп ЛОМЗ

Спектроскопы служат для качественных и грубо ориентировочных количественных определений. Как показал опыт, эти приборы находят широкое применение при рассортировке различных металлов и сплавов. К таким аппаратам относится сконструированный НИИФ МГУ (Научно-исследовательским институтом физики Московского государственного университета) и выпускаемый в настоящее время ЛОМЗ спектроскоп, называемый обычно стилоскопом.

Спектроскоп ЛОМЗ изображен на рис. 2. Коллиматор 1, зрительная труба 2 и столик с призмами 3 укреплены на станине 4, снабженной тремя установочными винтами 5. Коллиматорная линза (фокусное расстояние $f = 122$ мм) закреплена неподвижно. Щель для предохранения от пыли закрыта крышкой со стеклянным окошком; перед щелью находится клинообразная диафрагма, передвигаемая которую, можно изменять высоту спектра. На столике неподвижно закреплены три призмы из тяжелого флинта, обеспечивающие достаточную дисперсию и разрешающую силу. Кроме призмы, на столике перед объективом коллиматора укреплена призма полного внутреннего отражения, которая поворачивает выходящий из коллиматора луч, обеспечивая тем самым удобный для работы угол между коллиматором и зрительной трубой. В передней части зрительной трубы, обращенной к призме, находится объектив ($f = 380$ мм); на другом конце ее находится окуляр 6, прикрепленный к планке 7, которую вместе с окуляром можно от руки перемещать вдоль спектра. Фокусировку окуляра производят, вывинчивая и вывинчивая его в оправе. Над окуляром выравнены риски и химические символы элементов, характерных для легированных сталей (Cr, Ni, W, V, Mo, Co, Mn), под окуляром —

миллиметровая шкала. Сверху и снизу у основания окуляра имеются указатели. Если установить верхний указатель на одну из рисок, соответствующую какому-либо элементу, то в поле зрения появится именно та область спектра, в которой расположены изменяемые для рассортировки стальной линии этого элемента. Миллиметровая шкала служит для быстрой установки на необходимую

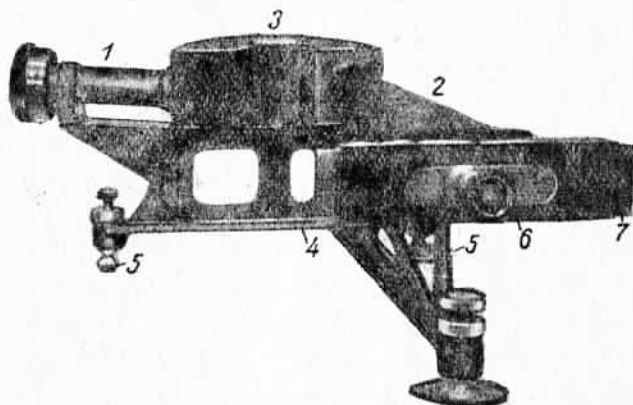


Рис. 2. Спектроскоп ЛОМЗ.

область спектра при рассортировке других металлов и сплавов (легкие и цветные сплавы); кроме того, она может быть разградуирована на длины волн, что дает возможность, хотя и грубо, промерять неизвестные линии.

Спектроскоп ЛОМЗ приспособлен для работы в трудных производственных условиях, вся его оптическая часть надежно предохранена от попадания пыли и закреплена неподвижно.

2. Спектроскоп с поляризационным фотометром

Спектроскоп в соединении с поляризационным фотометром был впервые применен для количественного спектрального анализа Шайбе и Лиммером.

Схема такого аппарата в вертикальной и горизонтальной проекциях приведена на рис. 3. Здесь S — щель спектроскопа, снабженная клинообразной диафрагмой $SB-SB$, позволяющей изменять ее длину; O_1 и O_2 — объективы коллиматора и зрительной трубы; P — призма, поворотом которой можно привести в поле зрения любую часть видимого спектра; W — призма Волластона, благодаря которой в поле зрения получаются два спектра B_1 и B_2 , поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях; L — линза окуляра; N — призма Николя, применяемая в качестве анализатора.

Общий вид спектроскопа с поляризационным фотометром конструкции НИИФ МГУ приведен на рис. 4. Спектроскоп снабжен

двумя призмами с преломляющим углом в 60° и одной призмой с постоянным углом отклонения. Призмы наглухо прикреплены к столику, который поворачивают при помощи диска B , разделенного на градусы. Поляризатор — призма Волластона W и анализатор — призма Глана A неподвижно связаны с лимбами, которые могут вращаться вокруг оптической оси трубы. Поворот призмы Волластона отсчитывают по неподвижному указателю. Лимб анализатора разделен на 360° , отсчеты по нему ведут при помощи указателя, неподвижно связанного с призмой Волластона и приводимого в движение при повороте

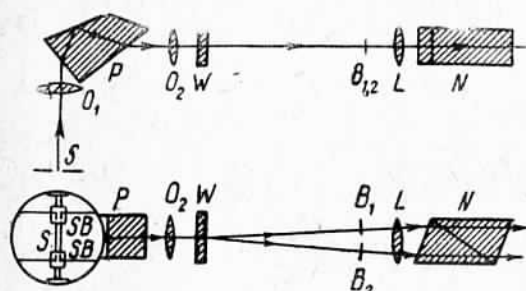


Рис. 3. Схема спектроскопа с поляризационным фотометром.

последней. Щель, снабженная клинообразной диафрагмой, закрыта эбонитовой крышкой со стеклянным окошком. Кольцо D , при помощи которого передвигают коллиматорную линзу, служит для фокусировки.

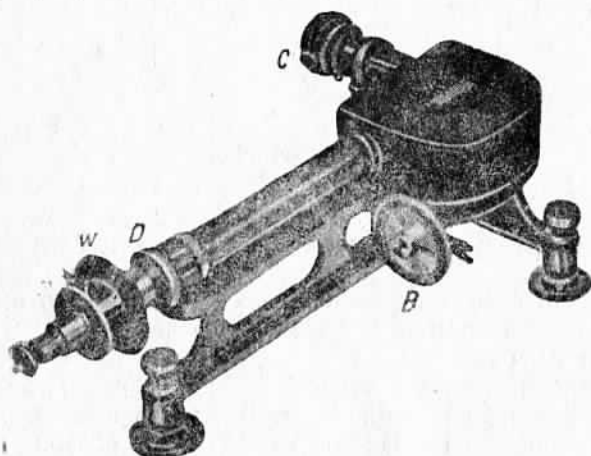


Рис. 4. Спектроскоп с поляризационным фотометром.

Пучок лучей после системы преломляющих призм попадает в призму Волластона, которая, обладая двойным лучепреломлением, дает два взаимно перпендикулярно поляризованных спектра. При вращении призмы Волластона вокруг оптической оси оба спектра смещаются относительно друг друга, и вместе с тем несколько накладываются один на другой. Если взять две спектральные

линии (одна из которых должна быть линией исследуемого элемента, другая — линией основного вещества), то можно, соответственно повернув призму Волластопа, достигнуть такого положения, когда обе выбранные линии расположатся точно друг против друга — одна будет являться продолжением другой. Если линии при этом частично перекрываются, нужно микрометрическим винтом С уменьшить длину щели и достигнуть того, чтобы обе линии только лишь соприкасались друг с другом. Вращая анализатор, можно добиться равенства интенсивностей обеих выбранных линий. Угол поворота анализатора будет при этом характеризовать соотношение интенсивностей упомянутых спектральных линий.

Описанный прибор, обладая большой дисперсией, приспособлен для работы в неблагоприятных производственных условиях. Вся его оптическая часть надежно закрыта, что устраняет возможность засорения пылью.

3. Спектрографы

Спектрографы бывают стеклянные и кварцевые; первые служат для съемки видимого участка спектра, вторые — для ультрафиолетового.

Описанный выше спектроскоп с поляризационным фотометром (рис. 4) конструкции НИИФ МГУ снабжен специальным устройством для вкладывания кассеты, которое может быть особым замком прикреплено к зрительной трубе вместо фотометра. Зрительная труба превращается тогда в камеру, а сам спектроскоп в стеклянный спектрограф для съемки видимого спектра. Камера предназначена для обычных кассет с пластинкой 6×9 см. Благодаря большой дисперсии весь спектр на одной фотопластинке не размещается. Для того чтобы снять спектр полностью, поворачивают столик с призмами и снимают спектр по частям. Весь спектр можно снять на трех отдельных фотопластинках. Положение столика с призмами, соответствующее каждой области спектра, может быть зафиксировано при помощи указателя и диска с делениями, который служит для вращения столика. Каждую область спектра фокусируют самостоятельно. Фокусировку производят передвижением объектива камеры, причем установку в каждом случае отмечают по особой шкале сверху камерной трубы.

Из стеклянных спектрографов, выпускаемых иностранными фирмами, отметим двухпризмный спектрограф Хильгера (рис. 5) и универсальный спектрограф фирмы Цейсса (модель I), который снабжают по желанию или призмой Розерфорда, или дифракционной решеткой (рис. 6).

Спектрограф со стеклянной оптической частью во многих отношениях уступает кварцевому спектрографу, так как у большинства элементов наиболее яркие и чувствительные линии лежат в ультрафиолетовой области. Кроме того, съемка видимой области требует специальных фотопластинок, чувствительных к разным цветам.

Кварцевый спектрограф Цейсса (модель III) с касетой 13×18 см представлен на рис. 7. Коллиматор, камера и столик с призмой укреплены на особой подставке, которая опирается

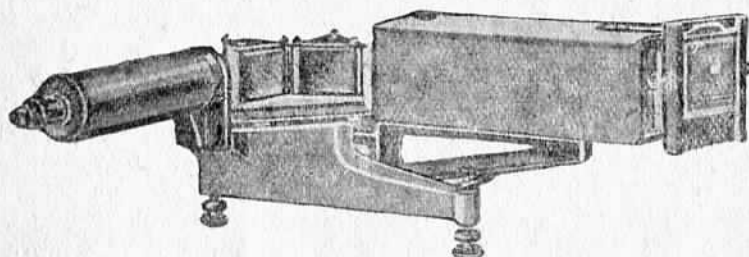


Рис. 5. Стекланный спектрограф Хильгера.

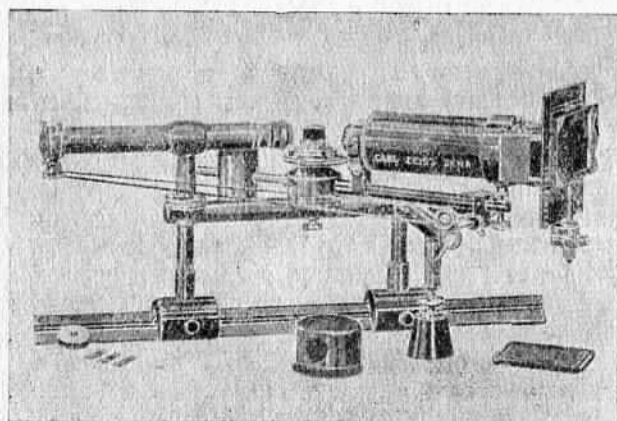


Рис. 6. Универсальный спектрограф Цейсса (модель I).

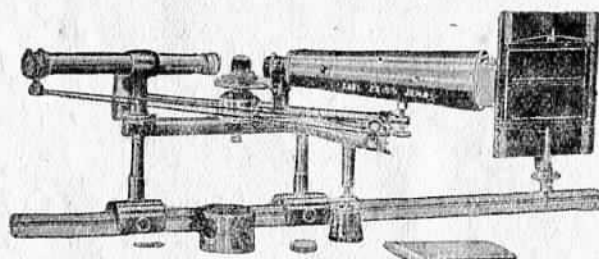


Рис. 7. Кварцевый спектрограф Цейсса (модель III).

двумя ножками на рейтеры, находящиеся на оптической скамье, третья ножка установлена на особую деревянную стойку.

При сборке аппарата рейтеры и ножки подставки необходимо расположить по имеющимся на них меткам. Призму Корню уста-

навливают на столике, где ее ориентируют при помощи шпенок и наглухо закрепляют болтом, головка которого находится снизу. Щель регулируют микрометрическим винтом, цена делений которого равна 0,01 мм. Для предохранения щели от пыли на коллиматорную трубу насажена крышечка, в круглое отверстие которой вставлено кварцевое стеклышко. Камера снабжена особым устройством для складывания кассеты, передвигающимся вверх и вниз, что дает возможность на одной и той же фотопластинке снять до 35 спектров. Фокусировку аппарата производят передвижением объектива камеры, поворотом кассеты и перемещением коллиматорного объектива.

Длина спектра в интервале от 5800 до 2000 Å равна 148 мм; дисперсия в области 4000 Å равна 53,4 Å, в области 3000 Å—21,3 Å, в области 2500 Å—11,5 Å, в области 2000 Å—4,85 Å на 1 мм.

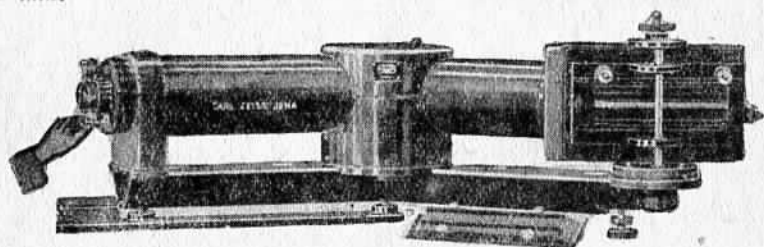


Рис. 8. Кварцевый спектрограф Цейсса Q-24.

Кварцевый спектрограф Цейсса Q-24 изображен на рис. 8. Чугунная станина, на которой установлен коллиматор, камера и столик с призмами, опирается двумя ножками на оптическую скамью, третья ножка ставится на круглую подставку. Фокусировку производят микрометрическим винтом, которым перемещают щель по направлению оптической оси коллиматора. Светосилу спектрографа можно изменять посредством диафрагмы, находящейся между призмой и объективом камеры. Аппарат выпускают с кассетами для пластинок размером 6×24 см, 9×24 см и 4×10 дюймов. Для размещения наибольшего количества спектров на одной фотопластинке наиболее удобна камера 9×24 см, для которой пластинки размером 18×24 см можно разрезать алмазом вдоль на две равные части. Так как пластинки в кассете немного выгибаются, то стекло должно быть толщиной не менее 1,3 и не более 1,7 мм.

Длина спектра в интервале длин волн 5800 до 2000 Å равна 203 мм; дисперсия в области 4000 Å равна примерно 32 Å, в области 3000 Å—13,3 Å; в области 2500 Å—7,8 Å; в области 2000 Å—3,8 Å на 1 мм.

Цельнометаллический кварцевый спектрограф Хильгера (среднего размера), приведенный на рис. 9, укреплен на особой станине. Вся его оптическая часть заключена в металлический кожух. Сверху имеется крышка, прикрывающая линзы и призму. Впереди щели на оптической скамье расположен

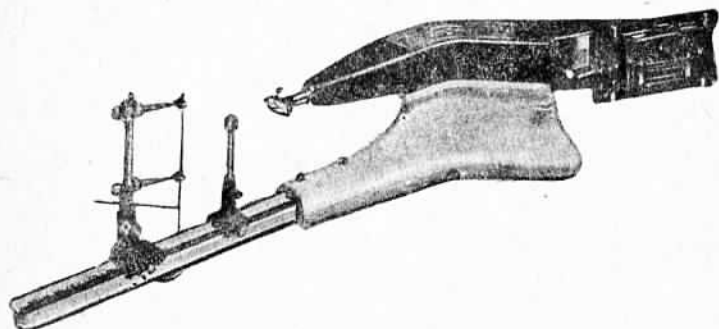


Рис. 9. Цельнометаллический кварцевый спектрограф Хильгера.

штатив для искры и конденсор. Фокусировку производят при помощи объективов коллиматора и камеры. Аппарат выпускают с камерой, предназначенной для пластинок 9×24 см, которые в касете немного выгибаются.

Длина спектра в интервале длин волн от 10 000 до 2000 Å равна 225 мм; дисперсия в области 4000 Å равна 36 Å, в области 2300 Å — 5 Å на 1 мм.

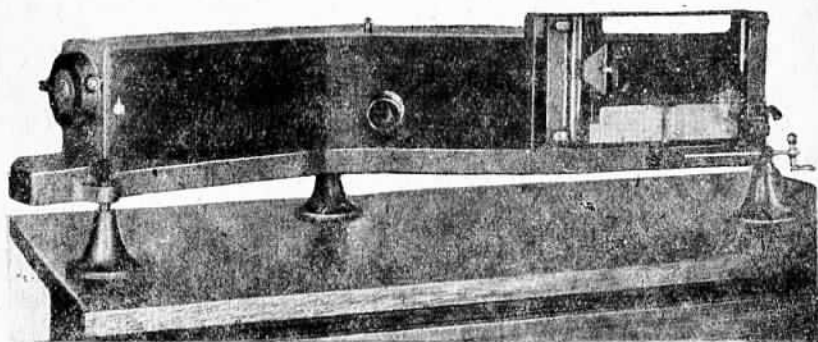


Рис. 10. Кварцевый спектрограф Бауш-Ломба.

Кварцевый спектрограф фирмы Бауш-Ломба (среднего размера) приведен на рис. 10. Перед щелью спектрографа размещены вспомогательные приспособления (конденсоры, штатив для искры).

Длина спектра в интервале длин волн от 7000 до 2100 Å равна 222 мм; дисперсия в области 4000 Å—32,3 Å, в области 3000 Å—12,3 Å, в области 2500 Å—7,0 Å, в области 2100 Å—4,2 Å на 1 мм.

4. Юстировка спектральных приборов

При юстировке спектрального аппарата необходимо добиться следующих условий:

1) призма должна стоять так, чтобы угол отклонения был наименьшим;

2) оптические оси коллиматора и зрительные трубы (или камеры) должны проходить через одно и то же главное сечение призмы;

3) щель должна быть параллельна преломляющему ребру призмы и

4) щель должна находиться в фокальной плоскости объектива коллиматора.

В некоторых спектральных приборах первые три условия уже достигнуты, а окончательную фокусировку производят: передвижением окуляра (спектроскоп ЛОМЗ), передвижением объектива зрительной трубы (спектроскоп с поляризационным фотометром), передвижением объектива коллиматора (спектрограф Хильгера), передвижением щели (спектрограф Цейсса Q-24), поворотом кассеты и передвижением объективов коллиматора и камеры вместе (спектрографы Цейсса, модели I и III).

Спектроскоп фокусируют, рассматривая спектр непосредственно глазом; фокусировку спектрографа производят фотографическим путем. Если у спектрографа кассета поворачивается около вертикальной оси, то, закрепив ее в каком-либо положении, снимают ряд знакомых спектров (например алюминия, железа, меди и т. д.), передвигая перед каждой съемкой щель или объектив коллиматора на одно деление в одном и том же направлении. Затем на фотопластинке находят спектр, у которого наилучшая резкость наблюдается посредине в том самом месте, где находится ось вращения кассеты. После этого, поворачивая кассету и снимая спектры, находят такое ее положение, при котором спектр оказывается резким в наибольшей своей части.

Если камера спектрографа закреплена наглухо, то всю фокусировку производят, снимая спектры при различных положениях щели или объектива коллиматора. При фокусировке ширина щели должна быть не более 0,01—0,02 мм.

Для получения более ярких спектров применяют конденсор, который ставят перед щелью прибора. Источник освещения должен быть расположен на оптической оси спектрального аппарата, с которой должна совпадать и оптическая ось конденсора.

В спектрографах Цейсса, имеющих оптическую скамью и подъемный винт третьей ножки, точную установку конденсора и источника освещения относительно коллиматора получают следующим образом. На щель насаживают белую крышечку с крестиком посередине, вплотную к ней подвигают конденсор на рейтере. Опуская и поднимая конденсор и действуя одновременно ножным винтом, добиваются того, чтобы при наблюдении глазом крест на белой крышке был расположен точно посередине линзы. Затем, установив перед щелью искровой штатив, располагают электроды так, чтобы разрядный промежуток по возможности точно совпадал с крестом на белой крышке. После этого штатив с электродами удаляют от щели на расстояние, равное примерно пятикратному фокусному расстоянию конденсорной линзы, а между источником освещения и щелью ставят конденсор. Вслед за этим, передвигая конденсор, наблюдают два действительных изображения искры (уменьшенное и увеличенное), которые должны проектироваться точно на середине креста крышки. В этом случае линия, связывающая середину искры и оптический центр конденсора, будет совпадать с оптической осью коллиматора.

Для такой установки рекомендуется следующий способ: при увеличенном изображении искры на белой крышке перемещают электроды так, чтобы изображение лежало точно на пересечении креста; при уменьшенном изображении, опуская и поднимая конденсор, располагают изображение на горизонтальном штрихе креста и, перемещая ножной винт под камерой, приводят изображение на вертикальный штрих. Этот прием повторяют до тех пор, пока увеличенное и уменьшенное изображения не будут находиться на одном и том же месте в середине креста белой крышки.

Подобным приемом можно достигнуть тех же результатов и на других аппаратах, где отсутствует оптическая скамья. Для этого необходимо, наблюдая глазом вдоль коллиматорной трубы, установить искровой промежуток на ее оси, а затем уже, пользуясь увеличенным и уменьшенным изображениями (вместо белой крышки можно перед щелью поместить белую бумажку), регулируя конденсор и искру, окончательно уточнить установку.

При наличии одного конденсора для освещения щели (фокусное расстояние линзы должно быть вдвое меньше фокусного расстояния коллиматорного объектива) следует пользоваться не резким изображением искры, а небольшим расфокусированным кружком диаметром в 30—35 мм. В этом случае каждая точка щели освещается светом от разных частей искры, что дает равномерное почернение спектральных линий по всей их длине.

Если же конденсор ставят так, что на щели проектируется резкое изображение искры, то неоднородность распределения паров в искре может сказаться и на линиях спектра. Для выяснения этого вопроса нами были проведены специальные опыты¹ на образцах

¹ Стриганов А. Р., Журнал „Заводская лаборатория“ № 6, 1933, стр. 31—37.

чугуна с известным содержанием кремния. Оказалось, что при одинаковых электродах в искровом промежутке максимальная относительная яркость линий кремния лежит примерно в середине. При неодинаковых электродах максимум располагается ближе к тому концу линии, который начинается от электрода с большим содержанием кремния, а разница между максимальной относительной яркостью линий кремния и наименьшей яркостью на их концах (вблизи к электродам) становится еще более заметной. Эта разница, как и следовало ожидать, увеличивается при наличии в искровом промежутке образцов, по содержанию более резко отличающихся друг от друга. Таким образом резкое изображение искры, проектируемой на щель, дает неравномерное почернение спектральных линий вдоль их длины.

При установке конденсора для фотографирования необходимо, взяв расстояние между щелью и искрой равным четырехкратному фокусному расстоянию конденсора, располагать его ближе к искре так, чтобы изображение источника света получалось в плоскости объектива коллиматора; при окулярном рассмотрении спектра выгоднее ставить конденсор ближе к щели (на расстоянии, равном фокусному расстоянию), и хотя в этом случае спектр будет несколько слабее, но зато будет отсутствовать «мерцание».

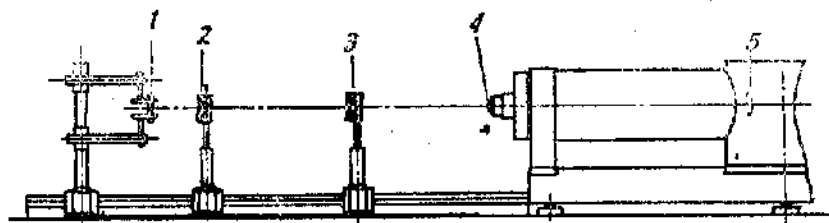


Рис. 11. Схема расположения трех конденсоров с промежуточной диафрагмой.

В целях получения линий одинакового почернения по всей длине применяют также систему трех конденсоров с промежуточной диафрагмой, которая вырезает всегда одну и ту же среднюю часть искрового промежутка, характеризующуюся наиболее равномерным распределением паров. На рис. 11 схематически представлено расположение отдельных частей такой системы.

Искровой промежуток 1 при помощи кварцевого конденсора ($f=80$ мм) 2 проектируется втрое увеличенным на диафрагму 3, находящуюся перед вторым конденсором ($f=160$ мм). При помощи этой диафрагмы вырезается определенная часть изображения источника света и кварцевым конденсором, помещенным перед щелью 4, проектируется на объектив коллиматора 5. Фокусное расстояние конденсора для спектрографа Цейсса (модель III) равно 200 мм, а для спектрографа Q-24 — 235 мм. Диафрагмы, разные по высоте, сделаны в особом вращающемся диске. Если каждый кон-

денсор правильно отъюстирован по высоте, то расстояния проектирующих линз и штатива от щели выбирают так, чтобы на промежуточной диафрагме возникало резкое изображение искры для той области спектра, в которой лежат применяемые спектральные линии, и чтобы щель возможно более равномерно была освещена светом этих волн.

При широко раскрытой щели прямоугольный вырез диафрагмы, в которой лежит изображение искры, должен быть горизонтален и по высоте центричен к объективу камеры. Это легко наблюдать, поместив глаз в правый конец выреза камеры, где находится видимая область спектра. Изображение должно по возможности точно

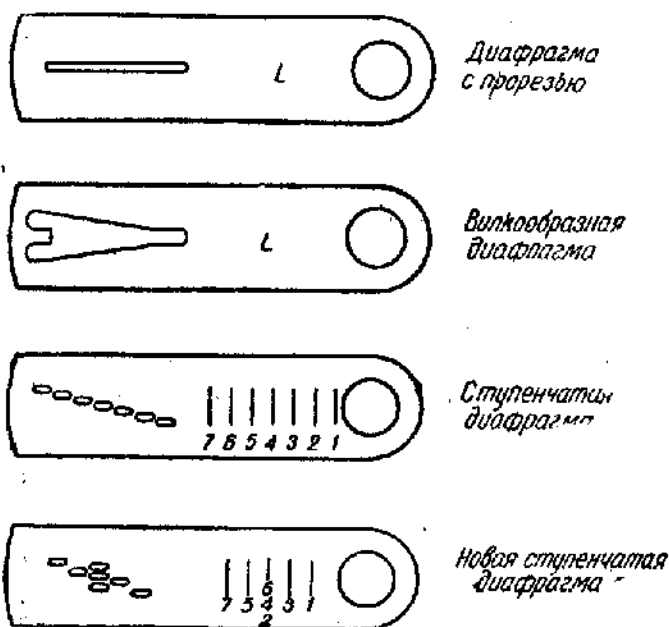


Рис. 12. Типы диафрагм.

лежать на горизонтальной оси, которую можно мысленно представить в середине объектива камеры. Если же изображение лежит выше или ниже, то это исправляют небольшим перемещением по высоте конденсора с $f=160$ мм.

При установке ширины щели надо иметь в виду, что нулевая точка может не совпадать с нулевым положением барабана микрометрического винта, при помощи которого открывают щель. Для установления нулевой точки необходимо, осветив щель сильным источником света, наблюдать в прорезь камеры спектр. Затем, закрывая и открывая ее, следует отметить то положение барабана,

при котором впервые появляется свет, — это будет действительная нулевая точка. Если она не совпадет с нулевым делением барабана, то при установке щели следует вносить в дальнейшем найденную поправку.

Для ограничения высоты щели и для получения на фотопластинке спектров, расположенных непосредственно друг под другом (в этом случае спектры снимают, не передвигая кассеты), служат передвижные диафрагмы, которые представляют собой пластинки с соответствующими отверстиями. На рис. 12 даны различные типы диафрагм, которые необходимо иметь для спектрографических работ.

151941

Республіканська
науково-технічна
бібліотека



ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Линейчатый спектр излучения, которым обычно пользуются при спектральном анализе, испускается веществом в газообразном состоянии. В качестве источников возбуждения применяют пламя, электрическую дугу и искру.

1. Пламя

Пламя есть чисто термический способ возбуждения. Энергия столкновений, вызванных интенсивным тепловым движением, оказывается достаточной не только для диссоциации молекул, но и для перевода атомов в более высокие энергетические состояния.

В пламени возбуждаются лишь те состояния атома, которым соответствует сравнительно низкая энергия возбуждения. Примерами могут служить пламя бунзеновской горелки, в котором появляются лишь немногие спектральные линии некоторых щелочных и щелочноземельных металлов, и «горячее» пламя (ацетилено-воздушное, ацетилено-кислородное, водородно-кислородное), которое, обладая более высокой температурой, пригодно для обнаружения многих элементов.

Исследуемое вещество вводят в пламя в виде растворов различных солей.

2. Процессы возбуждения в дуге и искре

Электрическая дуга и искра относятся к классу так называемых самостоятельных разрядов, которые характерны тем, что сами, без помощи постороннего ионизатора, создают необходимые для поддержания разряда ионы и электроны. Дуга и искра обладают значительно большей энергией возбуждения, чем пламя, и дают возможность получать спектры почти всех металлов и некоторых металлоидов.

Дуговым разрядом называется разряд с большой плотностью разрядного тока. Источником электронов является главным образом термоионная эмиссия от нагретого катода. Исследуемое

вещество испаряется с анода, температура которого определяется температурой плавления или возгонки материала анода. Температура плавления или возгонки, как известно, зависит от давления, под которым находится плавящееся или возгоняемое тело; это значит, что температура анода, а следовательно, и интенсивность излучения положительного кратера зависит от давления, при котором горит дуга. Образование дуги при раздвижении электродов объясняется местным нагреванием электродов вследствие плохого контакта между ними.

Возбуждение и ионизация в дуге имеют в основном термический характер. Возбуждение атомов происходит главным образом ударами первого рода, т. е. неупругими столкновениями электронов с атомами, при котором электроны отдают атомам всю или часть своей кинетической энергии. Энергия столкновений достигает в некоторых случаях величин, достаточных для ионизации атомов; при ионизации возникают многократно ионизированные атомы и позые электроны, благодаря чему образуется не только поток электронов, но и поток ионов. Наряду с ударами первого рода в дуговом разряде происходит также и удары второго рода, т. е. удары возбужденного атома с электроном и ионом или атомом. Здесь переход энергии совершается уже в обратном порядке — энергия возбужденного атома передается сталкивающейся с ним частице. При столкновении с электроном энергия передается ему в виде кинетической энергии движения. В результате же столкновения с атомом, требующим для возбуждения или ионизации меньшее количество энергии, чем то, которым обладает возбужденный атом, атом, ранее не возбужденный, станет или возбужденным или ионизированным. Помимо этого в дуге немалую роль играет возбуждение и ионизация ступенями, т. е. путем нескольких последовательных столкновений с электронами, каждое из которых происходит до момента испускания атомом энергии, воспринятой при предыдущем столкновении. Возможность таких столкновений объясняется конечным промежутком времени, в течение которого атом находится в возбужденном состоянии (10^{-8} сек.).

Искровой разряд представляет собой ряд быстро следующих друг за другом кратковременных дуговых импульсов. Здесь, как и в дуговом разряде, возбуждение возникает от ударов первого и второго рода, и наряду с этим происходит также и ступенчатое возбуждение.

Происходящие в искре процессы гораздо более сложны и менее изучены, чем в дуге. Искровой разряд возникает сам (сближения электродов не требуется) благодаря постоянному присутствию в атмосфере некоторого количества ионов. Необходимая предварительная ионизация объясняется наличием космического излучения и радиоактивного излучения земной коры.

8. Дуга

Для обнаружения ничтожных количеств примесей дуга более пригодна, чем искра. Спектр дуги проще спектра искры. Это объясняется тем, что в парах дуги преобладают нейтральные атомы, между которыми распределяется большая часть энергии возбуждения, поэтому в спектре дуги появляются почти исключительно «дуговые» линии, «искровые» же линии или очень слабы, или совсем отсутствуют. Дуговой спектр, в отличие от искрового, обычно свободен от молекулярного и атомного спектров составных частей воздуха, что дает возможность при съемке спектрограмм соответственно увеличивать экспозиции и тем самым обнаруживать слабые линии ничтожных загрязнений, которые в спектре искры сливаются с общим фоном.

Хорошие результаты в этом отношении дает обрывная дуга Герлаха¹. При продолжительном горении дуги концы электродов раскаляются настолько сильно, что начинают плавиться. Если основное вещество по сравнению с загрязнениями имеет более высокую температуру плавления, то все примеси, обладающие более высоким давлением паров, испаряются быстрее, и концентрация их в облаке в первый момент будет более высокой, чем в последующие. Это было показано Герлахом и Ридлем² на алюминиевых электродах с примесью свинца. Сняв три спектра, — первый спектр сразу же после замыкания дуги, второй — после того, как электроды достаточно сильно накалились, и третий — после охлаждения электродов, — и сравнив интенсивность линий свинца и алюминия, они обнаружили, что в первом спектре линии свинца сильнее, чем во втором, а в третьем слабее, чем в первом и во втором. То же было показано на сплаве платины со свинцом³. Это явление можно использовать для повышения чувствительности методов анализа при обнаружении следов примесей, но при количественных определениях оно даст отрицательные результаты, поскольку состав паров в дуге не отвечает в этом случае составу исследуемых электродов, и это несоответствие довольно произвольно изменяется во времени.

Кроме того, вследствие бурного парообразования электроды во время горения дуги быстро изнашиваются, что приводит к увеличению расстояния между ними и, следовательно, к большему сопротивлению и другой плотности тока.

Преимущества применения дуги заключаются в том, что ее можно довольно просто осуществить и во многих случаях широко использовать для обнаружения ничтожных количеств примесей и загрязнений. С другой стороны, дуга имеет и ряд существенных

¹ Gerlach W. und Gerlach W., Die chemische Emissions-spektralanalyse, часть II, 1933.

² Gerlach W. und Riedle E., Metallwirtschaft, 28, 1933.

³ Gerlach W. und Riedle E., Physikalische Zeitschrift, 34, Nr 13, 516—522, 1933.

недостатков, которые мешают ее применению для количественных определений. Поэтому дугу используют обычно только для качественных и полуколичественных анализов.

4. Искра

Для количественных определений лучшие результаты дает электрическая искра. В спектре искры, наряду с линиями нейтральных атомов, появляются также линии ионов. Относительная интенсивность этих линий при различной энергии возбуждения различна, так как количественное соотношение между нейтральными атомами и ионами в облаке паров искры зависит от энергии источника возбуждения. При увеличении энергии возбуждения интенсивность линий ионов («искровых» линий II) по сравнению с линиями нейтральных атомов («дуговых» линий I) возрастает; при уменьшении энергии интенсивность указанных линий падает. Это обстоятельство дает возможность непосредственно по спектру контролировать энергию источника возбуждения и воспроизводить электрические условия, принятые отдельными исследователями при разработке методов количественного спектрального анализа.

Искровой разряд, возбуждаемый колебательным контуром, представляет собой электрические колебания, период которых выражается следующим образом:

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

где T — период электрических колебаний;

C — емкость;

L — самоиндукция.

Период колебаний может оставаться неизменным и тогда, когда величины L и C сильно изменяются (если произведение остается постоянным), но при выборе электрических условий очень важно само соотношение между емкостью и самоиндукцией, так как от этого сильно зависит вид спектра. Если увеличивать C и уменьшать L , оставляя произведение их постоянным, то количество электричества ($q = Cv$), собираемое конденсатором при данном напряжении, будет увеличиваться, а период колебаний будет оставаться неизменным. Это приводит к увеличению силы тока при разряде ($I = \frac{q}{t}$), который будет более «горячим» и

облако пара будет содержать большее количество ионизированных атомов, что дает увеличение интенсивности «искровых» линий. Если же уменьшать C и увеличивать L , оставляя опять произведение их неизменным, то сила тока при разряде будет уменьшаться, температура искры падать, а линии ионов будут становиться слабее. Увеличение самоиндукции при данной емкости приводит к более длинным колебаниям, а это, при том же напряжении, дает

меньший разрядный ток; наоборот, при уменьшении самоиндукции величина разрядного тока возрастает.

Правильный выбор электрического режима искры зависит не только от емкости и самоиндукции, большое также значение имеет разрядное напряжение, сила тока, величина искрового промежутка и форма электродов.

Например, если увеличивать расстояние между электродами, то напряжение, необходимое для разряда (зависящее и от формы электродов), будет повышаться. Это приводит к тому, что количество электричества, собираемое конденсатором, а следовательно, и разрядный ток будут увеличиваться.

Постоянство условий возбуждения имеет решающее значение для количественного спектрального анализа.

Если сравнивать две спектральные линии — одну, испускаемую нейтральным атомом, и другую — ионом, то можно заметить, что соотношение их интенсивностей сильно меняется при изменении электрических условий. Так, например, при увеличении самоиндукции искровая линия становится слабее, при уменьшении, — сильнее.

Для получения искры пользуются или простой схемой, или схемой Фейснера. Первая из них дана на рис. 13. Здесь I — транс-

форматор, R — регулирующее сопротивление, A — амперметр, C — емкость, L — самоиндукция, F — искровой промежуток. При применении простой схемы для алюминиевых сплавов рекомендуется трансформатор мощностью в 0,5 кВт, повышающий напряжение до 10 000—12 000 В. Сила тока первичной цепи должна быть 3—4 А. При емкости в 0,01 μF (микрофард) наилучшие результаты получают при самоиндукции в пределах от 0,0001 до 0,0002 Н. (генри). При меньшей самоиндукции появляются яркие линии и полосы составных частей воздуха, которые, налагаясь на некоторые спектральные линии алюминия и его примесей, затрудняют или совсем исключают возможность определений. В свою очередь, чрезмерно большая само-

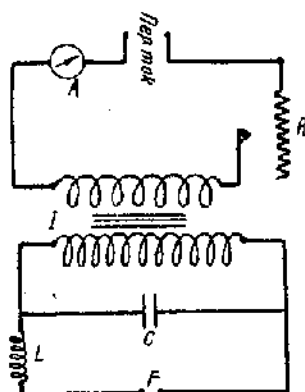


Рис. 13.
Схема простой искры.

индукция вызывает сильное нагревание электродов и образование на разрядной поверхности пленки окислов; искра при этом «обсыхает» разрядную поверхность неравномерно, очень скоро после включения она начинает бить в одно и то же место и, повидимому, это обстоятельство приводит к более быстрому пареобразованию одних примесей по сравнению с другими. При рассортировке алюминиевых сплавов выгоднее увеличивать самоиндукцию до 0,0004 Н, так как в противном случае в видимой области воздушный спектр гасит многие необходимые спектральные линии.

Схема Фейснера дана на рис. 14. Здесь Tr — трансформатор, D_1 и D_2 — дроссельные катушки, C — емкость, U — вращающийся синхронный прерыватель, L — самоиндукция, F — искровой промежуток. В отличие от обычной схемы здесь в колебательный контур включен синхронный прерыватель¹, назначение которого разряжать конденсатор через искровой промежуток только тогда, когда переменное напряжение на конденсаторе достигает определенного значения в течение полупериода.

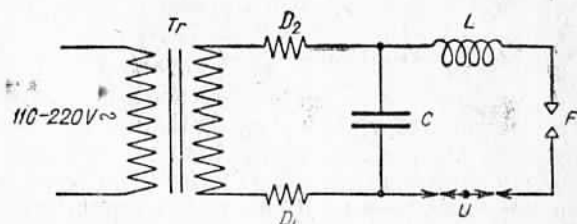


Рис. 14. Схема Фейснера.

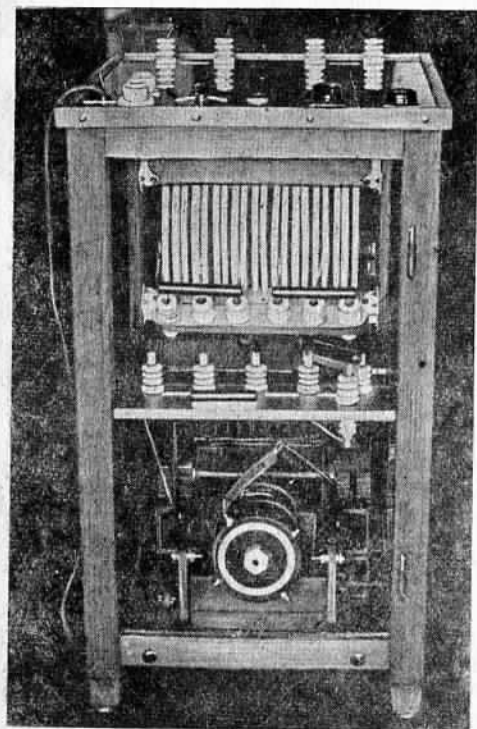


Рис. 15. Искровой возбудитель Фейснера.

Поэтому начальное напряжение и сила тока при различных разрядах остаются неизменными и разрядный процесс становится более независимым от состояния поверхности электродов и от искрового промежутка.

Рис. 15 представляет собой общий вид и внутреннее устройство искрового возбудителя Фейснера, выпускаемого фирмой Гереус (Heraeus). На рис. 16 дана его электрическая схема. Здесь T — трансформатор, N — выключатель главной сети, F — сигнальная лампа, M — синхронный мотор с прерывателем, AW — штепсельная розетка для включения сопротивления, R — переключатель секций трансформатора, K_1 и K_2 — дверные предохранительные контакты, D_1 и D_2 — дроссельные катушки, C — емкость, U — вращающийся синхронный прерыватель, L — самоиндукция, E — контакты для добавочной емкости и предохраняющего искрового промежутка.

включения искрового промежутка, C_a — контакты для добавочной емкости и предохраняющего искрового промежутка.

¹ Feussner O., Zeitschr. für techn. Phys. 11, 573—575, 1932 г.

Трансформатор имеет четыре (1, 2, 3, 4) секции, которые дают различные напряжения во вторичной цепи (8000, 9300, 10 600 и 12 000 В); специальный переключатель на распределительной доске позволяет быстро переключать трансформатор на то или иное напряжение. Искровой возбудитель при помощи особых штепселей присоединяют к двум сквозным контактам. Для того чтобы запустить возбудитель, необходимо, включив ток, повернуть переключатель главной цепи *A* направо на слово «Emission» (на рис. *Em.*), тогда синхронный мотор придет во вращение, и вспыхнет красная сигнальная лампа. Лишь после этого замыкают специальный ключ (который лучше всего поставить в цепи реостата), вследствие чего

на искровой промежуток накладывается высокое напряжение. При смене электродов достаточно выключить этот ключ, оставить все остальное неизменным; мотор при этом будет продолжать работать.

Искровой возбудитель может работать и без синхронного прерывателя. Для этого необходимо переключатель главной цепи повернуть налево на слово «Absorption» (на рис. *Abs.*) и перекрыть ножеобразной контактной пластинкой контакты высокого напряжения. В старой модели *I*, повернув переключатель главной цепи, соединяют, при

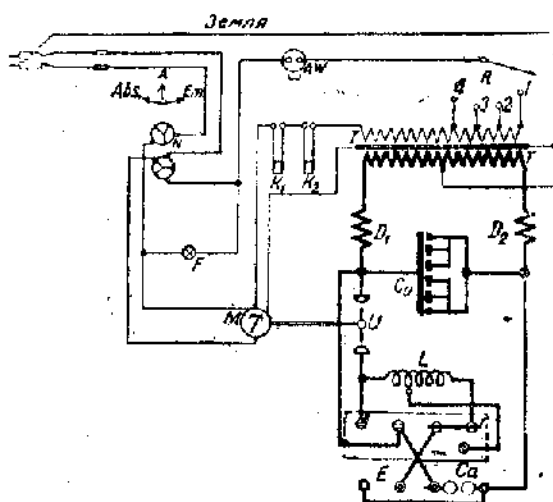


Рис. 16. Схема искрового возбудителя.

помощи специальной клеммы, проводочки, идущие от неподвижных электродов прерывателя.

При пользовании описанным возбудителем имеется возможность изменения в некоторых пределах самоиндукции и емкости. Самоиндукция может быть включена полностью (800 000 см²), кроме того, она имеет ответвление, которое составляет $\frac{1}{10}$ всей самоиндукции (80 000 см). Для таких переключений в модели *II* предусмотрены специальные контакты и ножеобразная контактная пластинка; в модели *I* это осуществляют переносом специальной проводочки с клеммой. Для изменения емкости в модели *II* пользуются тройными ножеобразными контактами. Если перекрыть все клеммы двумя такими контактами, то емкость будет включена полностью (3000 см); для того чтобы включить $\frac{1}{2}$ всей емкости, правый ножеобразный контакт передвигают на один промежуток

¹ 1 генри равняется 10⁹ см.

вправо, и он будет связывать только лишь две клеммы; для включения $\frac{2}{3}$ общей емкости совсем удаляют правый ножеобразный контакт; для включения $\frac{1}{3}$ емкости левый контакт передвигают на один промежуток влево; если удалить оба контакта, то в цепи будет работать $\frac{1}{3}$ часть всей емкости. В модели I для изменения емкости отвинчивают винты, которыми прикреплены проводники, идущие от емкости к планке. Затем проволоочки отгибают так, чтобы полностью отсутствовал контакт с планкой.

Вольфрамовые электроды синхронного прерывателя (движущиеся и неподвижные) постепенно расходуются, поэтому время от времени их необходимо регулировать. Для этого неподвижные электроды устанавливают примерно на 5 мм от особых шипов на вращающемся диске; после этого к ним подвигают подвижные электроды и закрепляют их в таком положении, чтобы искровой промежуток был равен 0,3 мм (для установки служит особая пластинка 0,3 мм толщиной). Отрегулированные электроды должны быть надежно закреплены.

При продолжительной работе концы вольфрамовых электродов окисляются. Это обстоятельство нарушает разряд и приводит к замедленным вспышкам, которые легко обнаружить по характерному треску. Поэтому концы вольфрамовых электродов рекомендуется время от времени обтачивать напильником для получения чистой, плоской поверхности, что устраняет упомянутые нарушения. Искровой промежуток между вольфрамовыми электродами не должен превышать 1,0 мм. Подшипники мотора необходимо систематически смазывать маслом.

Предохранительный искровой промежуток, находящийся между двумя контактами конденсатора, устанавливают в 8 мм. Сердечник трансформатора, соединенный с серединой его вторичной обмотки, должен быть заземлен.

Для количественного спектрального анализа алюминиевых сплавов наилучшими условиями при применении искрового возбудителя Фейснера являются: самоиндукция 80 000 см, полная емкость 3000 см, 4-я ступень трансформатора 12 000 В, добавочное сопротивление 20 Ω при аппаратуре, предназначенной для тока в 110 В и 75 Ω — для тока в 220 В.

5. Штатив для дуги и искры

Конструкции штативов для искры весьма разнообразны. Сконструированный нами штатив (рис. 17) можно применять для искры и для дуги. Он имеет дополнительные части, позволяющие устанавливать как специально отлитые образцы, так и мелкие или крупные кусочки произвольной формы.

Стержни диаметром 10 мм зажимают в специальные патроны 9 и устанавливают в качестве электродов в верхнем I и нижнем 2 держателях. Для образцов диаметром меньше 10 мм нужно иметь

вкладыши разных диаметров. При установке образцы вставляют во вкладыши, которые вместе с образцом зажимают в патроне.

Для точной установки образцов друг против друга нижний и верхний держатели можно вращать вокруг основного стержня 3. Верхний образец можно передвигать в горизонтальном направлении при помощи кремальеры 4, а при помощи кремальеры 5 можно передвигать его в вертикальном направлении и устанавливать необходимый разрядный промежуток. Так как между кремальерой 5 и цепью тока имеется изолятор, то расстояние между электродами можно изменять и после образования искры или дуги. Дугу можно получать непосредственным соприкосновением электродов.

Кремальеры 6 и 7 служат для перемещения в вертикальном и горизонтальном направлениях всего стержня с держателями и электродами, что дает возможность легко и точно устанавливать искровую промежуток на оптическую ось прибора во время действия дуги или искры. Для предварительной установки разрядного промежутка на оптическую ось предусмотрена особая рейка 8, которая должна быть заранее правильно отрегулирована.

Изображенный на рис. 17 универсальный штатив может быть при желании снабжен треногой, а особой подставкой, предназначенной для оптической скамьи.

Небольшие образцы произвольной формы толщиной до 7 мм зажимаются в специальные зажимы 10, которые устанавливают в верхний и нижний держатели.

Крупные кусочки и готовые детали зажимают между двумя платформами, одна из которых 11 дана на рис. 17. Исследуемый образец кладут на эту платформу и сверху прижимают другой платформой, шарнирно соединенной со стержнем, который закрепляют в верхнем держателе. Вспомогательный электрод в этом случае устанавливают в особый, специально приспособленный штатив (рис. 18), который приближают к исследуемому образцу так, чтобы между ним и вспомогательным образцом образовался не-

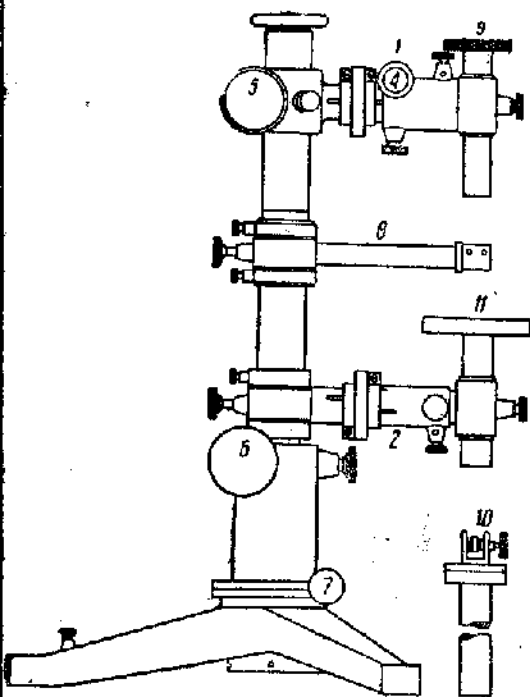


Рис. 17. Универсальный штатив.

обходимый разрядный промежуток. Для исследования очень крупных деталей нужно иметь специальную скамеечку (высота ее должна соответствовать величине исследуемых предметов), которую устанавливают на общем столе. На скамеечку кладут изоля-

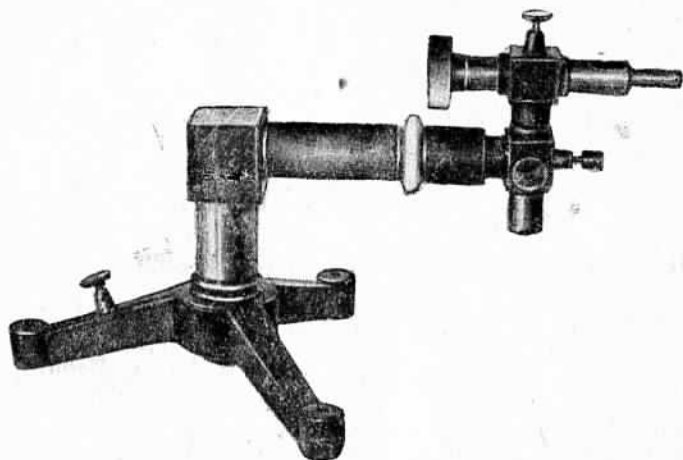


Рис. 18. Штатив для вспомогательного электрода.

ционную прокладку (мраморная доска, фибровая или пертинакс-овая пластина и т. д.) и на нее металлическую плиту с клеммой для присоединения тока. На подставку ставят анализируемые детали. Вспомогательный образец устанавливают в штатив, изображенный на рис. 18. Кроме этого для анализа крупных деталей можно применять специальные изолированные рольганги, козлы, подъемные столики и др.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА

1. Приборы для рассматривания и измерения спектрограмм

Рассматривать спектрограмму можно через простую лупу, лучше всего с увеличением в 15 раз. Для этого также употребляют так называемый окулярный столик (лупа Лейца), изображенный на рис. 19. Фотопластинку кладут на молочное стекло 1 и освещают снизу лампой, свет от которой отражается зеркальцем 2. Кремальера 3 служит для наводки на фокус.

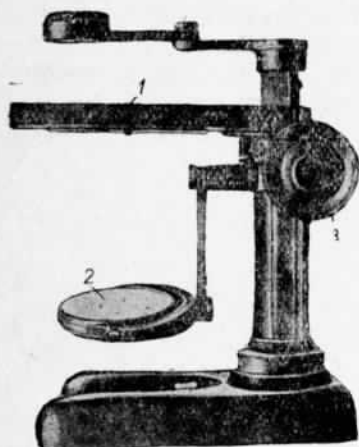


Рис. 19. Окулярный столик.

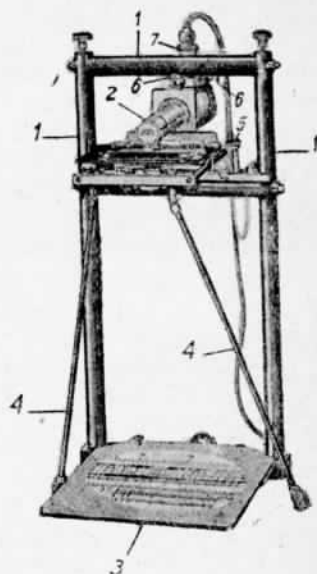


Рис. 20. Спектропроектор.

Спектрограммы удобно рассматривать, проектируя их на экран, для чего применяют спектропроектор Цейсса, представленный на рис. 20. Он состоит из рамы 1, на которой укреплена оптическая система 2 с лампой и стержнями 4 для пере-

движения столика с фотопластинкой в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Внизу находится экран 3, куда проектируют увеличенный в 20 раз спектр. В качестве источника света применяют нитролампу (6 В, 30 Вт), питаемую током от сети через трансформатор. Юстированный спектропроектор дает яркое, равномерно освещенное поле на экране.

Для юстировки в оправу проектирующего объектива снизу, вплотную к объективу, вставляют вспомогательную линзу 5. Действуя двумя винтами 6 и вращая накатанное кольцо 7, перемещают два изображения спирали лампы, полученные на экране, в двух взаимно перпендикулярных направлениях до тех пор, пока на экране не образуется маленький равномерно яркий кружок. Затем удаляют вспомогательную линзу из объектива, и на белом экране получают яркое и равномерно освещенное поле.

Фотопластинки, рассматриваемые при помощи спектропроектора, могут быть любого формата. Маленькие пластинки располагают на прозрачном стекле размером 13×18 см, укрепленном на столике.

Спектропроектор дает возможность увеличить спектры. Для этого фотобумагу кладут на экран и прижимают чистым стеклом. При необходимости силу света уменьшают, включая дополнительное сопротивление последовательно с освещающей лампой.

Спектропроектором пользуются также для измерения длины волн линий. Для этого на увеличенный спектр накладывают миллиметровый масштаб (например счетную линейку), которым измеряют расстояние между интересующими линиями, а затем измеренное расстояние делят на увеличение (на 20) и получают истинное расстояние между интересующими линиями. Ошибка при этом равна $\pm 0,01$ мм, что не превышает ошибки при промерах с помощью измерительного микроскопа.

Измерительный микроскоп (рис. 21) служит для промера спектрограмм. Фотопластинку помещают на столик 1 и освещают светом, отраженным от зеркала 3. Тубус микроскопа 2, снабженный окулярными нитями для установки на измеряемую линию, перемещают в горизонтальном направлении с помощью микрометрического винта. Головка винта имеет форму барабана, деления которого позволяют отсчитывать сотые доли миллиметра.

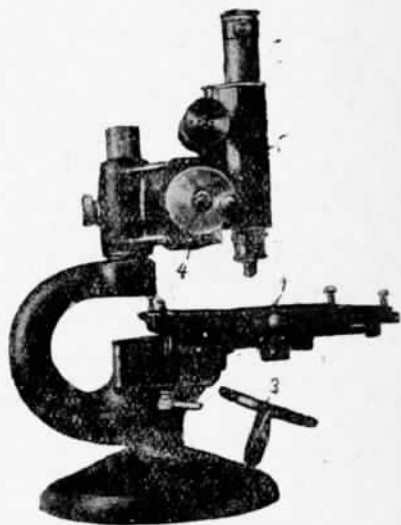


Рис. 21. Измерительный микроскоп.

Компаратор применяют для получения большей точности при промерах спектрограмм; он обычно имеет два микроскопа, один из которых служит для наводки на измеряемую линию, другой — для отсчета по шкале. В качестве примера можно указать компаратор Аббе, выпускаемый фирмой Цейсса, при помощи которого можно отсчитывать тысячные доли миллиметра.

2. Нерегистрирующий микрофотометр

Для фотометрических измерений спектральных линий выпускаются специально приспособленные нерегистрирующие микрофотометры. Один из таких приборов — микрофотометр Цейсса — представлен на рис. 22.

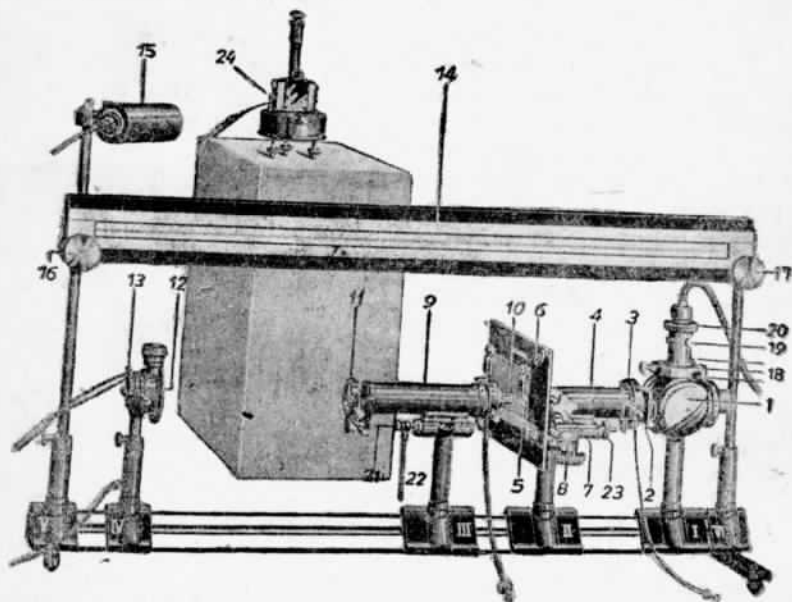


Рис. 22. Нерегистрирующий микрофотометр Цейсса.

Пучок света от низковольтной нитроламп (6 В, 5 А) при помощи конденсатора, заключенного вместе с лампой в особом кожухе 1, и объектива 2 направляют на фотографическую пластинку со спектрами, установленную в держателе 6. Другим объективом проектируют увеличенный спектр на экран, где находится прецизионная щель 12. Световые лучи проходят эту щель и попадают на фотоэлемент 13, где возникает фототок, который измеряют с помощью зеркального гальванометра и специального устройства для отсчета. Перед входом лучей в первый тубус 4 имеется щель из зеленого стекла, которая объективом 5 резко изображается на пластинке и одновременно со спектром появляется на белом экране прецизионной щели. В держателях 16, 17 на

крайних рейтерах расположена прозрачная шкала 14; на левом рейтере в особом кожухе 15 укреплен проектирующая лампа. Исходящий от нее пучок лучей отражается от зеркальца гальванометра 24 и попадает на шкалу.

При юстировке прибора зажигают лампу и вывинчивают из тубуса 4 объектив 5. Перед отверстием тубуса помещают кусочек прозрачной бумаги и, действуя винтом 18 и накатанным винтом 20, приводят два изображения спирали лампы к совпадению. Отцентрированную таким образом лампу наглухо закрепляют в этом положении винтом 19 и объектив 5 опять вставляют в свою оправу. Фотопластинку со спектрами укрепляют в специальном держателе (пластинка должна быть обращена эмульсией к фотоэлементу) и резко фокусируют спектр на экран. Грубую фокусировку производят передвижением всего тубуса 9 с рейтером по рельсе; более точную фокусировку производят винтом 21 с особым рычагом 22. После этого перед затвором 3 устанавливают две пластинки из зеленого стекла. Щель между ними винтом 23 резко фокусируют на экран. При правильной фокусировке на экране появляются одинаково резкими и щель из зеленого стекла и спектральные линии.

Фотопластинку выравнивают так, чтобы линии на белом экране располагались приблизительно вертикально. Входную и прецизионную щели, вращающиеся около оси осветительного устройства, устанавливают параллельно относительно фотометрируемой спектральной линии. Входная щель между пластинками из зеленого стекла должна быть немного шире спектральной линии. Если световое поле на экране располагается не симметрично по отношению к экрану, то регулировку производят суппортами объектива 5. Для грубой установки изображения фотометрируемой линии на средину прецизионной щели держатель фотопластинок перемещают в двух взаимно перпендикулярных направлениях при помощи особых передач 7 и 8. Для наиболее точной установки служит плоско-параллельная стеклянная пластинка 11, которую поворачивают рукой.

Гальванометр (чувствительность $5 \cdot 10^{-9}$ А на одно деление шкалы, расположенной на расстоянии 1 м) устанавливают на расстоянии 3 м от прозрачной шкалы, и так, чтобы он не подвергался каким-либо сотрясениям (столик крепится на кронштейнах к фундаментальной стене). Параллельно к клеммам гальванометра присоединяют специально подобранное большое сопротивление (10 000—20 000 Ω), поэтому световой указатель при отклонениях устанавливается без каких-либо колебаний вправо и влево (аперийно-дически). Фотоэлемент и гальванометр соединяют двухжильным кабелем, проходящим по заземленной металлической трубке. Гальванометр устанавливают на такой высоте, чтобы его зеркальце находилось по середине между шкалой и проектирующей лампой для светового указателя.



Проектирующую лампу направляют на зеркальце, причем оправу лампы устанавливают так, чтобы на зеркальце была достаточно резко сфокусирована накаливаемая спираль. После этого отыскивают отраженный луч с проектированным световым указателем. Если луч не попадает на шкалу, то, перемещая проектирующую лампу по высоте (направляя ее на зеркальце гальванометра), поворачивают черную с накаткой головку гальванометра и регулируют по высоте и шкалу. При этом необходимо добиться того, чтобы световой указатель попал на первые деления шкалы. Затем, постепенно открывая щель фотоэлемента, наблюдают, параллельно ли передвигается указатель по шкале. Если указатель отклоняется в другую сторону, то меняют проволоочки на клеммах фотоэлемента.

Высота фотометрируемых спектральных линий должна соответствовать высоте прецизионной щели. Резкость спектра на экране можно контролировать просто глазом или наблюдая отклонения гальванометра. В последнем случае установка на резкость считается окончательной, если фотометрируемая линия дает наименьшее отклонение. Этот способ установки на резкость отличается от визуального способа установки на систематическую величину.

Установку спектральной линии на щель фотоэлемента достаточно точно производят при помощи горизонтальной передачи держателя фотопластинок. Плоско-параллельная пластинка 11 должна быть установлена перпендикулярно к направлению освещения. Для этого сначала на-глаз устанавливают линию на середину прецизионной щели при помощи вертикальной и горизонтальной передач 7 и 8. Затем передвигают стеклянную пластинку и находят наименьшее отклонение гальванометра для этой линии. После этого стеклянную пластинку ставят перпендикулярно к направлению освещения, а световой указатель приводят осторожным перемещением пластинки в горизонтальном направлении к прежнему наименьшему отклонению. Снова отыскивают, вращая стеклянную пластинку, наименьшее отклонение и повторяют все операции до тех пор, пока стеклянная пластинка не станет в положение, возможно более перпендикулярное к направлению освещения.

Ширина щели должна быть такой, чтобы отклонения гальванометра для незачерненного места фотопластинки простирались на всю шкалу. Однако ширина ее должна быть меньше ширины изображения спектральной линии. Следует также иметь в виду, что при узкой щели заметны колебания, вызываемые наличием зерен пластинки.

Чувствительность микрофотометра может быть увеличена или уменьшена:

- 1) изменением расстояния между гальванометром и шкалой,
- 2) изменением напряжения лампы,
- 3) изменением ширины прецизионной щели и
- 4) изменением ширины фотометрируемых линий.

Чувствительность фотометрирования возрастает, если увеличить фотометрируемую длину линии, которая тем больше, чем меньше увеличение. Увеличение производят изменением расстояния между прецизионной щелью и фотопластинкой. Если это расстояние равно 25,5 см, то увеличение будет 15-кратное, при расстоянии в 33 см — увеличение 20-кратное, при 40,5 см — 25-кратное, при 48,4 см — 30-кратное.

Для измерения ничтожных интенсивностей при высокой чувствительности микрофотометра пользуются серым фильтром, который уменьшает отклонения гальванометра на 10% от значений, получаемых без фильтра. Серый фильтр помещен в особом кожухе. Кожух прикрепляют к тубусу 9 на место объектива 10, который привинчивают с другой стороны. Фильтр при помощи вытяжной головки устанавливают на пути лучей. Удалить фильтр можно проводочным выключателем.

Для питания лампы нужно иметь аккумуляторную батарею в 6 В, емкостью не менее 100 Ач (ампер/час) при силе тока в 10 А. При наличии батареи более высокого напряжения необходимо последовательно ввести дополнительное сопротивление. Лучшее всего для этого натянуть нихромовую проволочку длиной в 40 см и поперечным сечением в 1 мм² с подвижной, надежной клеммой. Перед началом измерений, включив лампу, нужно дождаться температурного равновесия (выдержка 15 мин.), лучшим показателем чего является неподвижность светового указателя. При фотометрировании линий после каждого отсчета фиксируют нулевую точку, т. е. отклонение, соответствующее затемненному фотоэлементу; для этого пучок лучей от освещающей лампы перекрывается при помощи затвора. Кроме того, перед началом, в середине и в конце серии измерений необходимо проверять максимальное отклонение, т. е. отклонение светового указателя, соответствующее всегда одному и тому же незачерненному месту негатива.

ОБРАЗЦЫ И ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЕ

1. Форма образцов

При количественном спектральном анализе правильный выбор формы и размера электродов, особенно для анализа алюминиевых сплавов, имеет очень важное значение; в качественном спектральном анализе форма и размеры электродов могут быть произвольны. На рис. 23 изображены наиболее употребительные формы электродов: образец клинообразной формы 1, образцы в виде стержня с шаровой 2, конической 3 и плоской 4 головками и, наконец, плоская поверхность 5 исследуемого образца с противоположным вспомогательным электродом 6.

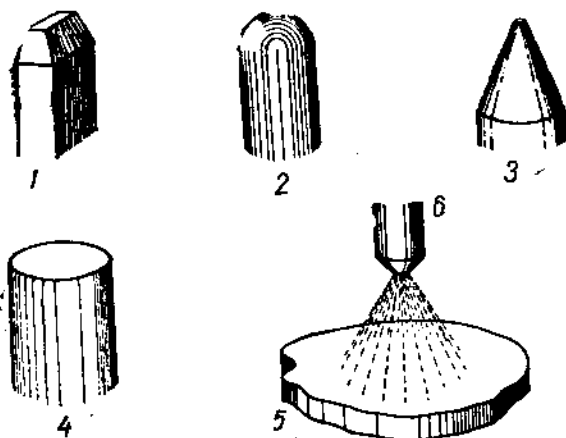


Рис. 23. Различные формы электродов.

При работе по простой схеме, если плотность тока достаточно велика, наиболее пригодны электроды клинообразной формы (разрядная поверхность указана ниже). Искра здесь «бегает» вдоль всего клина, который устанавливается параллельно оптической оси, и свет от искры используется полнее.

Искровой возбудитель Фейснера дает лучшие результаты при анализе алюминиевых сплавов, когда электроды имеют форму стержней с шаровой головкой. В этом случае при любом незначительном смещении электродов шаровые поверхности будут находиться друг против друга.

При электродах клинообразной формы малейшая непараллельность разрядных поверхностей ведет к проскакиванию искры преимущественно между наиболее близкими друг к другу точками электродов, и процесс перехода материала электродов в парообразное состояние идет до некоторой степени произвольно.

Если количественный спектральный анализ применяют для контроля химического состава алюминиевых сплавов, то пробы необходимо отливать в виде тонких стержней (5—7 мм диаметром) в чугунный кокиль с достаточно большой массой. Это обеспечивает быстрое охлаждение проб и гарантирует достаточно однородный по составу сплав. Анализ крупных образцов (иногда прошедших ту или иную термообработку) следует проводить осторожно, так как вследствие неоднородности, вызванной ликвацией и выпадением из твердого раствора различных составляющих, результаты анализов могут сильно отличаться от среднего содержания как самого образца, так и плавки.

Однако, если пренебречь возможными ошибками, можно анализировать и образцы произвольной формы в виде небольших полосок, стержней, кусочков и т. д. При этом необходимо, пользуясь напильником, придавать поверхностям, между которыми проскакивает искра, одну и ту же форму и размеры.

Перед каждым анализом образцы (эталонные и исследуемые пробы) нужно зачищать драчевым напильником.

2. Эталоны

Для проведения количественного спектрального анализа необходимо иметь набор эталонов с различным содержанием основных составляющих. Эталонные образцы могут быть приготовлены самостоятельно. Для этого из тщательно проанализированных исходных материалов (чистый алюминий, магний, лигатуры) необходимо взять навески согласно расчету. Затем весь металл, по каждому образцу в отдельности, должен быть расплавлен в печи в особых тиглях при определенной температуре. Магний следует вводить в чистом виде непосредственно перед разливкой. Для предохранения магния от сгорания рекомендуется брать кусочки этого металла, завернутые в алюминиевую фольгу. После этого металл хлорируют и разливают в специальные кокили с цилиндрическими отверстиями; тут же берут пробы на химический анализ.

Чтобы исключить ошибки химического анализа, все приготовленные эталоны рекомендуется снять по пяти раз на одной и той

же пластинке. Затем на микрофотометре следует профотометрировать выбранные пары линий и по каждому элементу найти среднюю разность почернений из пяти независимых отсчетов. После этого строят график, откладывая по оси ординат логарифм концентрации (данные химического анализа), а по оси абсцисс — разность почернений. Найдя отклонения отдельных точек в концентрациях того или иного элемента от средней прямой и повторив подобные опыты трижды, можно определить среднюю поправку, которую затем вносят в результаты химического анализа.

При использовании одних и тех же эталонов для сплавов, сильно отличающихся по своей композиции, необходимо иметь в виду, что вопрос о влиянии посторонних примесей на количественные данные спектрального анализа во всех подробностях еще не изучен. Несмотря на то, что по нашим данным отсутствие меди в сплавах авиаль и 51-S или присутствие никеля в сплавах Y и RR сильно не влияет на результаты анализа, однако лучше иметь для однотипных сплавов свои эталоны. С этой целью все алюминиевые сплавы целесообразно разбить на следующие пять групп: 1) алюминий и 3-S, 2) сплавы без присадки меди (авиаль, 51-S), 3) сплавы типа дуралюмин (дуралюмин, М-95, авиаль-3, 24-S, 25-S), 4) сплавы с никелем (Y, RR-56, RR-59), 5) силумины.

Наиболее рациональный состав эталонов для определения составляющих некоторых алюминиевых сплавов приведен в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

Состав эталонов для сплавов типа дуралюмин

№ по пор.	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
1	2,4	0,20	0,20	0,20	0,20
2	3,2	0,35	0,35	0,35	0,35
3	4,2	0,60	0,60	0,60	0,60
4	5,5	1,0	1,0	1,0	1,0
5	4,2	1,5	0,6	0,6	0,6
6	3,2	2,0	0,35	0,35	0,35
7	1,7	1,2	1,5	1,5	1,5

Примечание. 1, 2, 3, 4 — для дуралюмина, М-95, 25-S, авиаль-3; 4, 5, 6 — для 24-S; 7 — добавочный — для определения Cu и Si в сплаве авиаль-3, Mg и Mn в сплаве М-95.

Таблица 2

Состав эталонов для сплава авиаль и 51-S

№ по пор.	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
1	0,10	0,20	0,10	0,20	0,45
2	0,20	0,35	0,20	0,35	0,70
3	0,35	0,60	0,35	0,60	1,0
4	0,60	1,00	0,60	1,00	1,4

Примечание. 1, 2, 3—для сплава авиаль; 1, 2, 3, 4—для 51-S.

Таблица 3

Состав эталонов для сплавов RR и Y

№ по пор.	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ni	Ti
1	1,7	2,0	0,05	1,8	1,4	0,8	0,20
2	2,5	1,4	0,15	1,3	0,9	1,3	0,10
3	3,2	1,0	0,25	1,0	0,5	1,7	0,04
4	4,0	0,6	0,15	0,6	0,70	2,1	—
5	5,0	0,35	0,05	0,35	0,35	2,5	—

Примечание. 1, 2, 3—для сплавов RR-59 и RR-56; 3, 4, 5 — для сплава Y и для определения Mg в сплаве RR-56.

Изменение концентрации по всем элементам в наших эталонах идет в одном и том же направлении. Это обеспечивает, во-первых, получение сплавов, похожих по своей композиции на обычные производственные сплавы, если есть опасения, что посторонние примеси могут влиять на количественный спектральный анализ. Во-вторых, для каждого эталона можно подобрать такую экспозицию при съемке спектров, при которой все или почти все применяемые спектральные линии дают нормальные почернения, а поэтому при построении градуировочных графиков один и тот же спектр может быть использован сразу для четырех или пяти элементов.

Принятый нами выбор интервалов концентраций обеспечивает наиболее правильное взаимное расположение точек, соответствующих этим эталонам на градуировочных графиках. Кроме того, три или четыре таких эталона дают возможность полностью охватить весь возможный интервал концентраций каждого сплава.

КАЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

1. Основные данные и рекомендуемая аппаратура

Теоретической основой качественного спектрального анализа является установленный Кирхгофом и Бунзеном закон, что каждый химический элемент при постоянных условиях возбуждения излучает всегда одни и те же линии.

В отличие от методов химического анализа спектральный анализ обладает чрезвычайно большой чувствительностью — до 10^{-4} — $10^{-5}\%$ для металлов и некоторых металлоидов (бор, фосфор, углерод). В настоящее время методами спектрального анализа удается обнаруживать до 75 химических элементов.

Для проведения качественных анализов лучше всего применять кварцевый спектрограф, так как визуальные наблюдения не позволяют обнаруживать слабые спектральные линии ничтожных количеств примесей. Фотографируя спектр, можно, выбрав соответствующую экспозицию, зафиксировать и слабые линии. Кроме того, расшифровка спектрограмм, снятых на фотопластинку, представляет большие удобства.

Источником возбуждения при качественном анализе может служить искра и простая или обрывная дуга. Наибольшую чувствительность дает обрывная дуга, но для алюминиевых сплавов получаются вполне удовлетворительные результаты и с искрой (см. табл. 4).

Пробы для анализов произвольны как по величине, так и по форме. Следует обращать внимание на внешние загрязнения, которые могут привести к грубым ошибкам. Недопустима, например, зачистка всех проб одним и тем же напильником.

Для расшифровки спектрограмм необходимо иметь измерительный микроскоп, атлас спектров и таблицы основных и «аналитических» (или «последних») линий.

Таблица 4

**Аналитические линии для обнаружения примесей в алюминии
и его сплавах**

№ по пор.	Элемент	Длины волн линий			Обнаруживаемые концентрации в %
		I	II	III	
1	Cu	3247,5	3274,0	—	Меньше 0,01
2	Mg	2795,5	2802,7	2852,1	• 0,01
3	Mn	2593,7	2605,7	2949,2	• 0,01
4	Fe	2599,4	2382,0	2755,7	Около 0,01
5	Si	2516,1	2881,6	—	• 0,01
6	Zn	3345,5	3303,0	—	• 0,02
7	Co	3453,5	3405,1	2580,3	• 0,01
8	Ti	3349,4	3239,0	3361,2	• 0,01
9	Ni	3414,8	3524,5	3458,5	• 0,01
10	Cr	2835,6	2677,2	2843,3	• 0,01
11	Ca	3933,7	3968,5	3158,9	Меньше 0,01
12	Na	5890,0	5895,9	3302,3	• 0,01
13	Bi	3067,7	—	—	Около 0,03
14	Sb	2877,8	2311,5	—	• 0,10
15	Sn	2840,0	2863,3	—	• 0,05
16	Pb	2833,1	3683,5	—	• 0,05
17	Cd	2288,0	2265,0	—	• 0,01

В табл. 4 приведены наиболее чувствительные линии возможных примесей алюминия и его сплавов, которые рекомендуются для качественного спектрального анализа, и приблизительно указаны те наименьшие концентрации, при которых появляется самая чувствительная линия (помещенная в первой графе) в спектре простой искры при емкости в 0,01 μF и самоиндукции в 0,0002 Н.

2. Различные приемы качественного спектрального анализа

Качественный спектральный анализ требует иногда значительно большей тщательности в работе и осмоторительности в выводах. В зависимости от характера той или иной задачи при проведении качественного спектрального анализа пользуются различными методами.

1. Наиболее трудной задачей является определение составляющих исследуемого вещества, неизвестного по своему составу. В этом случае на фотопластинку снимают (несколько раз, с разными экспозициями), не передвигая кассеты (пользуясь, например, вилкообразной диафрагмой, рис. 12), спектры исследуемого вещества и какой-либо спектр хорошо известный или спектр, расшифровка которого не представляет больших трудностей (например спектры меди, алюминия, цинка, олова, свинца и т. д.).

Пользуясь измерительным микроскопом и известными линиями вспомогательного спектра, измеряют длины волн наиболее ярких линий неизвестного вещества. По полученным данным в таблицах основных линий находят элементы, которые имеют линии, близкие по длине волн к измеренным. Затем по таблицам «последних» линий находят остальные линии каждого из этих элементов и делают окончательный вывод о присутствии того или иного элемента. Если на основании этих данных задача не может быть решена окончательно, то берут подозреваемый элемент по возможности в чистом виде и снимают его спектр рядом с исследуемым спектром, не передвигая кассеты.

Для того чтобы расшифровать спектр исследуемого вещества полностью и не пропустить ничтожных примесей, рекомендуется снять исследуемую пробу рядом со всеми обнаруженными элементами (нужно иметь по возможности полный набор проб чистых элементов) и, последовательно сравнивая спектры, выяснить — нет ли еще каких-нибудь неизвестных линий. Если такие линии обнаружатся, то работу нужно продолжить.

Для грубого определения длин волн линий рекомендуется снимать шкалу, накладывая ее на спектр, не передвигая кассеты.

2. Для определения примесей в пробе, где основное вещество известно, снимают, не передвигая кассеты (пользуясь ступенчатой диафрагмой), спектры исследуемого и основного вещества и какой-нибудь хорошо известный спектр. Затем промеряют и отождествляют лишь те линии, которые отсутствуют в спектре основного (чистого) вещества.

3. Качественный спектральный анализ пробы, где основное вещество известно и указаны примеси, которые желательно исследовать, проводят следующим методом. Пользуясь новой ступенчатой диафрагмой, снимают три спектра исследуемого вещества, а рядом с ними поочередно спектр основного вещества и спектры чистых элементов, которые требуется обнаружить. Точных измерений длин волн линий при этом можно не делать, а для грубых определений вполне достаточно снять шкалу, которой снабжены спектрографы. Чтобы быть вполне уверенным в своих результатах, необходимо, пользуясь соответствующими таблицами, убедиться в наличии или отсутствии других «последних» линий данного элемента.

4. Наиболее легкой задачей является проведение качественного анализа знакомых сплавов, состоящих из элементов, спектры которых хорошо известны. В этом случае спектр исследуемой пробы сравнивают с расшифрованным спектром подобного сплава и таким образом определяют составляющие исследуемого сплава. При наличии новых неизвестных линий их промеряют и отождествляют по таблицам, как указано при описании первого приема.

При проведении качественного анализа щель спектрографа должна быть не широкой (0,01—0,02 мм). При выборе экспозиций необходимо помнить то, что хотя с увеличением экспозиций и

времени проявления интенсивность спектральных линий и растет, но вместе с этим растет и фон, который может закрывать слабые линии примесей.

Пробы чистых металлов должны быть „спектроскопически“ чистыми. Если в пробах чистых металлов имеются некоторые загрязнения, то, основываясь на линиях основного вещества, спектры таких проб необходимо предварительно расшифровать. Это может быть сделано при помощи измерения длин волн всех сомнительных линий.

3. Определение длин волн неизвестных линий

Приемы определения длин волн неизвестных линий описаны подробно в книге А. Н. Филиппова „Спектральный анализ“. Ниже кратко изложен простой метод интерполяции между двумя известными линиями.

Пусть измеряемая линия лежит между двумя близко расположенными линиями, длины волн которых известны. Если измерить расстояние между этими линиями, то можно найти дисперсию (число ангстрем на 1 мм), а зная дисперсию и расстояние между неизвестной линией и одной из известных, нетрудно определить длину волны измеряемой линии. Если же в спектре исследуемого вещества нет подходящих известных линий, то можно воспользоваться любым другим спектром, который имеет в этой области необходимые линии с известными длинами волн. Съемку исследуемого и вспомогательного спектров производят при этом на одной и той же фотопластинке, не передвигая кассеты.

РАССОРТИРОВКА ЛЕГКИХ СПЛАВОВ

1. Общие сведения

Для рассортировки алюминиевых и магниевых сплавов с помощью спектрального анализа наиболее пригоден спектроскоп ЛОМЗА. Общий вид всей установки приведен на рис. 24. Источником возбуждения может быть простая искра, питаемая током напряжением в 10 000 В от трансформатора в 0,5 kW. В колеба-

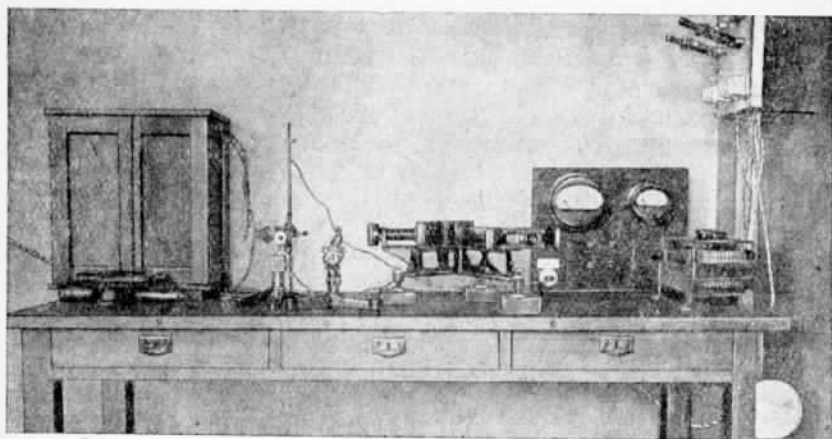


Рис. 24. Общий вид установки для рассортировки алюминиевых сплавов.

тельный контур нужно включить емкость в 0,01 μF и самоиндукцию в 0,0004 Н (катушка длиной в 17,5 см, диаметром в 8,0 см, с 110 витками звонкового провода). Сила тока в первичной цепи 3,5 А. Ширина щели 0,05 мм. Для получения более ярких спектров необходимо проектировать на щель резкое изображение искры. Форма исследуемых образцов произвольна: вполне пригодны мелкие пробы, большие готовые изделия и полуфабрикаты.

2. Характерные спектрально-аналитические признаки для различных сплавов

Спектрально-аналитические признаки, характеризующие различные сплавы, приведены в помещаемых ниже таблицах.

Таблица 5

Группа	№ по пор.	Наименование сплава	Cu	Mg	Mn	Cr	Ni	Zn	Fe	Si	Al
I	1	Дуралюмин. .	4,5	0,6	0,6	—	—	—	До 0,7	До 0,6	Остальное
	2	Авиаль-3 . .	2,0	0,65	0,6	—	—	—	• 0,6	0,8	•
	3	24-S (американский) . .	4,2	1,5	0,6	—	—	—	• 0,6	До 0,6	•
	4	25-S (американский) . .	4,4	До 0,2	0,8	—	—	—	• 0,6	0,8	•
	5	Y	4,0	0,6	До 0,2	—	2,0	—	• 0,6	До 0,6	•
	6	RR-59	2,2	1,6	До 0,2	—	1,2	—	• 1,3	1,0	•
II	7	Алюминий . .	—	—	—	—	—	—	0,2	0,3	Остальное
	8	3-S (американский) . .	До 0,2	—	1,35	—	—	—	До 0,5	До 0,5	•
	9	Авиаль (без Cr)	0,4	0,65	До 0,2	—	—	—	• 0,6	0,8	•
	10	Авиаль или 51-S (с Cr) . .	До 0,5	0,6	До 0,2	До 0,2	—	—	• 0,6	0,8	•
	11	Силумин . . .	До 0,2	0,6	До 0,2	—	—	—	• 0,6	10,0	•
	12	Альтмаг . . .	До 0,2	5—10	0,6	—	—	—	• 0,6	До 0,6	•
III	13	MA-2	—	Остальное	0,3	—	—	0,5	• 0,1	До 0,1	3,5
	14	MA-7	—	•	0,2	—	—	4,0	• 0,1	• 0,1	3,0

В табл. 5 приведены данные о химическом составе 14 сплавов. Сплавы разделены на три группы. В каждую группу входят несколько сплавов, которые можно легко различить друг от друга при помощи спектрального анализа.

В табл. 6 приведены спектрально-аналитические признаки, характеризующие каждый из этих 14 сплавов.

Данные, приведенные в табл. 6, получены при условиях, когда в искровом промежутке нижним электродом служит исследуемая проба, верхним электродом — образец чистого алюминия в виде стержня диаметром в 10 мм, с клинообразной головкой и разрядной поверхностью 3×8 мм.

Характерные спектрально-аналитические

Элемент	Длины волн ха- рактерных линий в Å	Цвет линий	Первая группа			
			1	2	3	4
			дуралюмин	авиаль-3	24-S (аме- риканский)	25-S (американ- ский)
Cu	5105,5	Зеленая	$\begin{matrix} + \\ \leq \text{Al } 5722,7 \\ > \text{Al } 5722,7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ \leq \text{Al } 5722 \\ = \text{Al } 5722 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ \leq \text{Al } 5722 \\ > \text{Al } 5722 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ + \\ + \end{matrix}$
	5153,2					
	5218,2	Светложелтая				
	5700,2					
	5782,1					
Mg	5167,3	Зеленая	$< \text{Cu } 5153$	$= \text{Cu } 5153$	$= \text{Cu } 5153$	—
	5172,7	•	$= \text{Cu } 5153$	$> \text{Cu } 5153$	$> \text{Cu } 5153$	—
	5183,6	•	$= \text{Cu } 5218$	$> \text{Cu } 5218$	$> \text{Cu } 5218$	—
	5711,3	Светложелтая	—	—	—	—
	Mn	группа	Фиолетовая Синяя " " " " " "	+	+	+
4035						
4754,0						
4761,5						
4766,4						
4783,4						
Cr	4823,5	Фиолетовая • • группа Зеленая	—	—	—	—
	4254,3					
	4274,3					
	4289,7					
	5206					
Ni	4980,1	Зеленая	—	—	—	—
	4984,1					
	5017,5	•				
	5035,3	•				
	5476,9	Светлозеленая				
Zn	4680,1	Синяя	—	—	—	—
	4722,1	"				
	4810,5	Голубая				
Si	5042,0	Зеленая	—	—	—	—
	5056,0	"				

Примечание. Для рассортировки сплавов авиаль-3 и 24-S в сплаве авиаль-3: Mg—5183,6<; Cu—5153,2; в сплаве 24-S: Mg—5183,6=

Таблица 6

признаки для различных сплавов

		Вторая группа						Третья группа	
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Y	RR-59	алюминий	3-S (американский)	авиаль (без хрома)	авиаль или 51-S (с хромом)	силумин	альмаг	МА-2	МА-7
+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
= Al 5722	< Al 5722	-	-	-	-	-	-	-	-
> Al 5722	= Al 5722	-	-	-	-	-	-	-	-
< Cu 5153	> Cu 5153	-	-	++	+	+	+	+	+
= Cu 5153	> Cu 5153	-	-	++	+	+	+	+	+
= Cu 5218	> Cu 5218	-	-	++	+	+	+	+	+
-	-	-	-	+	-	-	+	+	+
-	-	-	+	-	-	-	+	+	+
-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
+	Следы	-	-	-	-	-	-	-	-
+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	< Mg 4703	= Mg 4703
-	-	-	-	-	-	+	-	+	+
-	-	-	-	-	-	+	-	-	-

искровой промежуток вставляют исследуемую пробу и медный образец. Cu-5153,2.

Если в искровой промежутке вставить два одинаковых электрода, то все характерные признаки, приведенные в табл. 6, останутся такими же, только яркость линий несколько возрастет. К установке двух образцов исследуемого материала следует прибегать лишь в случае сомнений, возникающих при рассортировке.

Критерием при рассортировке служит, во-первых, наличие или отсутствие тех или иных спектральных линий элементов, по которым сплавы различаются друг от друга, и, во-вторых, их относительная яркость.

В табл. 6 знаками «+» и «—» отмечено наличие или отсутствие соответствующей спектральной линии, приведенной во второй графе таблицы. При равенстве интенсивности этих спектральных линий с интенсивностью линий, длины волн которых даны в графах для каждого сплава в отдельности, ставился знак «=»; если же одна линия оказывалась ярче другой, то это отмечалось в таблицах знаком «>» или «<». Равенство спектральных линий надо считать приблизительным, так как возможны некоторые отклонения от оптимального содержания составляющих, положенных в основу рассортировки, и поэтому одна из сравниваемых линий может быть немного слабее или ярче другой.

Медь. Медь обнаруживают по трем ярким зеленым линиям 5105,5; 5153,2 и 5318,2 Å и одной желтой 5782,1 Å, которые в условиях опыта появляются при содержании меди около 0,3%. Кроме этих линий брали также светложелтую линию 5700,2 Å, слабую при 4,5% и почти отсутствующую при 2,0% меди.

Магний. Магний обнаруживают по трем ярким зеленым линиям: 5167,3; 5172,7 и 5183,6 Å, которые появляются при содержании магния значительно ниже 0,5%. В альтмаге при 7—10% магния появляется дополнительно линия 5528,5 Å и, кроме нее, хорошо видны линии: 5711,3, 4703,1, 4571,1, 4481,1, 4352,1, 4167,6, 3838,3, 3832,3 Å.

Марганец. Наиболее хорошо заметными линиями марганца в спектрах дуралюмина и некоторых других сплавах оказались синие линии: 4754,0; 4761,5; 4766,4; 4783,4 и 4823,5 Å. Кроме них могут быть использованы фиолетовые линии: 4030,7; 4033,0; 4034,4; 4035,7; 4041,3 Å, лежащие отдельной группой, частью накладываясь друг на друга.

Хром. Для обнаружения присадок хрома в сплаве 51-S были использованы линии, находящиеся в зеленой и фиолетовой областях спектра. Наиболее подходящими оказались три зеленые линии: 5204,5; 5206,0 и 5208,4 Å, располагающиеся отдельной группой. Хорошо заметны при обычных концентрациях хрома (0,25%) в упомянутом сплаве фиолетовые линии: 4254,3; 4274,8 и 4289,7 Å.

Никель. Для обнаружения никеля служит светлозеленая линия 5476,9 Å, которая достаточно хорошо заметна в спектрах сплавов RR и Y. Кроме этой линии, при содержании в сплавах 2,0% никеля заметны также зеленые линии 4980,1; 4984,1; 5017,5; 5035,3 Å; в спектре сплава RR эти линии уже настолько слабы, что с трудом различаются на фоне спектра.

Кремний. При содержании кремния около 8—10% появляются зеленые линии 5042,0 и 5056,0 Å, хорошо заметные в спектре силумина. В других алюминиевых сплавах, где содержание кремния не превышает 1,0%, эти линии отсутствуют.

Цинк. Цинк, присутствующий в магниевых сплавах марок МА-2 и МА-7, обнаруживают при помощи линий 4680,1; 4722,1 и 4810,5 Å. Сравнительная яркость этих линий позволяет различать эти сплавы друг от друга.

3. Ход анализа

При рассортировке сплавов следует прежде всего обратить внимание на линии меди. Наличие достаточно ярких спектральных линий меди указывает на то, что исследуемый образец принадлежит к сплавам первой группы, каждый из которых имеет свои характерные признаки (см. табл. 6).

Далее необходимо обратить внимание на линии магния, отсутствие которых указывает, что это сплав 25-S; при наличии же магния следует убедиться, — присутствуют ли в исследуемой пробе марганец и никель, а затем уже, сравнивая относительную интенсивность линий меди и магния и пользуясь данными табл. 6, можно определить, к какому сплаву принадлежит исследуемая проба.

Из табл. 6 видно, что для сплавов авиаль-3 и 24-S относительная яркость линий меди и магния одинакова, хотя содержание магния в этих сплавах разное (0,65 и 1,5%). Объясняется это тем, что содержание меди и магния в сплаве 24-S вдвое больше, чем в сплаве авиаль-3. Это обстоятельство, повышая абсолютную интенсивность линий меди и магния (приблизительно в одинаковой степени), приводит к тому, что относительная интенсивность этих линий в сплаве 24-S приблизительно такая же, как и в сплаве авиаль-3. Поэтому при рассортировке этих сплавов рекомендуется брать в качестве верхнего вспомогательного электрода образец чистой меди, а в качестве нижнего электрода — исследуемую пробу. В этом случае при одинаковых условиях опыта абсолютная интенсивность линий меди в сплаве авиаль-3 и 24-S будет одна и та же (медь является как бы основным веществом), абсолютная же интенсивность линий магния будет разная; следовательно, и относительная яркость линий меди и магния в том и другом сплаве будет различной. Действительно, оказалось, что если исследуемая проба представляет собой образец из сплава авиаль-3, то



спектре три магниевые линии ($5167,3$; $5172,7$ и $5183,6 \text{ \AA}$) будут слабее, чем любая из медных ($5105,5$; $5153,2$ и $5218,2 \text{ \AA}$), тогда как в спектре сплава 24-S некоторые из этих линий имеют яркости, попарно равные друг другу ($5183,6 \text{ \AA} = 5153,2 \text{ \AA}$; $5172,7 \text{ \AA} = 5153,2 \text{ \AA}$; $5183,6 \text{ \AA} = 5218,2 \text{ \AA}$). Эти признаки, как показал опыт, служат надежным критерием для рассортировки сплавов авиаль-3 и 24-S.

Отсутствие в спектре исследуемой пробы линий меди указывает, что данный сплав может быть отнесен ко второй или третьей группе, а отсутствие линии магния служит указанием, что исследуемый сплав является алюминием (при отсутствии линий марганца) или сплавом 3-S (при наличии линий марганца).

Если обнаружено, что в исследуемом сплаве есть магний, то с помощью линий цинка можно отсортировать сплавы авиаль, 51-S, силумин и альтмаг от сплавов третьей группы. Имея некоторый опыт, это легко также определить или по яркости, или по числу появившихся в спектре линий магния.

При отсутствии линий цинка окончательное заключение производят по наличию или отсутствию линий хрома, марганца и кремния в спектре исследуемого образца, а также по яркости линий магния (альтмаг). Если цинк обнаружен, то рассортировку ведут по относительной яркости цинковых линий, которые сравниваются в данном случае с линией основного вещества (табл. 6).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

1. Основы количественного спектрального анализа

Основой количественного спектрального анализа является зависимость интенсивности спектральных линий от числа возбужденных атомов в источнике света, которое в свою очередь зависит от энергии источника возбуждения и от концентрации соответствующего элемента в исследуемой пробе. Эту зависимость выражают формулой:

$$I_{\nu} = N_n A_{n, m} h \nu_{n, m},$$

где N_n — концентрация атомов на соответствующем верхнем уровне, $A_{n, m}$ — вероятность испускания возбужденного атома в единицу времени, $h\nu_{n, m}$ — элементарный квант действия.

Таким образом, интенсивность различных спектральных линий определяется вероятностью испускания $A_{n, m}$ и концентрацией атомов на соответствующих верхних уровнях N_n . Но только в случае чистого электронного возбуждения соотношения концентраций атомов на различных уровнях довольно просто определяются условиями возбуждения (функциями возбуждения). При разряде же в дуге заметным образом сказываются такие вторичные процессы, как удары второго рода, ступенчатое возбуждение, реабсорбция и тушение, что не учитывается вышеприведенной формулой. Физические процессы, играющие в спектральном анализе важную роль (например процессы паробразование и возбуждения в дуге или искре, зависимость их от состава и структуры электродов и т. д.), недостаточно изучены и затрудняют количественное определение упомянутых вторичных процессов. Учесть все без исключения факторы и дать математическую связь между измеряемыми при спектральном анализе величинами и концентрацией исследуемой пробы — такова задача современной теоретической физики, до сих пор еще не разрешенная.

Абсолютная интенсивность спектральных линий не может служить мерой для определения процентного содержания примеси, так как она зависит не только от концентрации, но и от условий

возбуждения и многих других причин. Поэтому почти во всех методах спектрального анализа пользуются относительной интенсивностью. Для определения процентного содержания какого-либо элемента в испытуемой пробе сравнивают яркости спектральных линий примеси и линий основного вещества, так как интенсивность последних для данного сплава (при прочих неизменных условиях) практически остается постоянной.

Все методы количественного спектрального анализа можно разбить на две группы:

1) методы, в которых не применяют средств фотометрирования — метод «последних» линий, метод непосредственного сравнения с эталонами, метод гомологических пар с его видоизменениями (метод подстановки);

2) методы, в которых применяются те, или иные средства фотометрирования — метод поляризационного фотометрирования, метод логарифмического сектора, метод ступенчатого ослабления с градуированным ослабителем, методы с применением объективного фотометрирования.

2. Метод поляризационного фотометрирования

Как уже указывалось выше, спектроскоп с поляризационным фотометром дает возможность по углу поворота анализатора характеризовать соотношение интенсивностей двух спектральных линий (примеси и основного вещества).

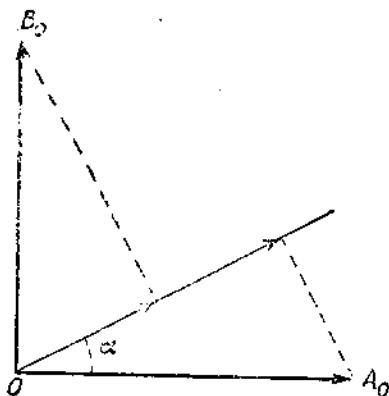


Рис. 25. Схема колебаний двух взаимно перпендикулярных поляризованных лучей.

Для более наглядного представления изобразим двумя взаимно перпендикулярными векторами (рис. 25) амплитуды колебаний двух взаимно перпендикулярных поляризованных лучей по выходе их из призмы Волластона. Пусть будет в данном случае A_0 — амплитуда колебаний луча, соответствующая линии примеси, а B_0 — амплитуда колебаний луча, соответствующая линии основного вещества. При некотором положении анализатора линия основного вещества будет погашена полностью, а линия примеси будет иметь наибольшую яркость. Если анализатор после этого повернуть на

90° , то получим обратную картину. Если же анализатор поставить под углом α к вектору OA_0 , то, разложив OA_0 и OB_0 на два взаимно перпендикулярных направления, найдем два компонента $A_0 \cos \alpha$ и $B_0 \sin \alpha$, которые будут пропущены анализатором. При

установке анализатора на равенство двух сравниваемых линий упомянутые компоненты должны быть равны:

$$A_0 \cos \alpha = B_0 \sin \alpha,$$

откуда

$$\frac{A_0}{B_0} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Так как интенсивность света пропорциональна квадрату амплитуды световых колебаний, то, обозначив через I_1 и I_2 интенсивности спектральных линий примеси и основного вещества, получим:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_0^2}{B_0^2} = \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

Из этого равенства видно, что относительная интенсивность двух сравниваемых линий пропорциональна углу поворота анализатора. Этот угол отсчитывают от некоторой нулевой точки, соответствующей такому положению анализатора, когда в поле зрения полностью погашается линия основного вещества. Нулевую точку легче всего найти по равенству сравниваемых линий в двух соседних квадрантах (при переходе через полное погашение линии основного вещества). Пусть этому соответствуют два отсчета на лимбе — α_1 и α_2 , тогда нулевая точка будет равна

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2};$$

при этом следует учитывать, не перейден ли по шкале нуль при повороте анализатора.

Практически же оказывается возможным не принимать в расчет нулевой точки ввиду того, что для построения графической зависимости между углом поворота и концентрацией важно не абсолютное значение угла, а его прирост с изменением концентрации, что непосредственно следует из отсчетов положения анализатора при установке его на равенство сравниваемых линий.

При отсчетах следует иметь в виду, что равенство сравниваемых линий наблюдается четыре раза при повороте анализатора на 360° (в четырех квадрантах), однако при работе можно ограничиться пятью отсчетами в одном каком-либо квадранте.

3. Определение составляющих алюминиевых сплавов методом поляризационного фотометрирования

Видимая область спектра алюминия чрезвычайно бедна линиями, поэтому, для того чтобы воспользоваться методом поляризационного фотометрирования, всегда необходим какой-либо вспомогательный спектр постороннего вещества.

При определении магния в качестве вспомогательного вещества рекомендуется медь, в спектре которой есть линии, сравнимые с линиями магния и по цвету и по своей структуре. В искровой промежуток помещают внизу исследуемый образец, сверху — образец меди. Тогда в дополнение ко всем линиям исследуемого образца в спектре появляются линии меди, которые могут служить для сравнения вместо линий основного вещества.

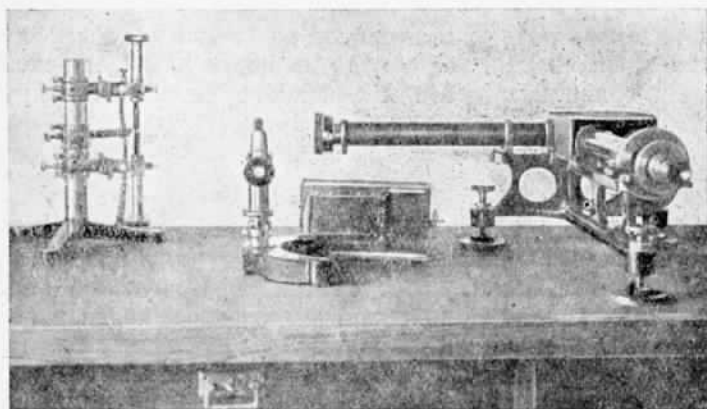


Рис. 26. Общий вид установки.

На рис. 26 дан общий вид установки, которая состоит из спектроскопа с поляризационным фотометром, конденсора и штатива для искры. Источником возбуждения служит простая искра. Электрический ток идет через трансформатор мощностью в 0,5 kW, повышающий напряжение с 110 до 10 000 V. Самоиндукцию подбирают в 0,0001 H, при емкости в 0,01 μ F. Искровой промежуток равен 3 мм. Сила тока в первичной цепи 4 A. Образцами служат стержни диаметром 10 мм с головкой клинообразной формы и разрядной поверхностью 4×8 мм. Перед каждым анализом вспомогательные и исследуемые образцы затачивают (каждый своим) напильником. Расстояние между щелью и искрой должно быть равно учетверенному фокусному расстоянию конденсора; расстояние между щелью и конденсором должно быть равно одному его фокусному расстоянию. Такое расположение дает расфокусированный пучок лучей, что очень важно для более равномерного освещения щели. Время обжига при определении магния установлено на основании специальных опытов в 1,5 мин.

Для определения магния в интервале концентрации от 0,2 до 2,0% рекомендуются линии: Mg — 5183,6 Å и Cu — 5153,2 Å.

Если фотометрировать эти линии, вставляя в искровой промежуток наряду с образцом меди эталоны с известным химическим содержанием, то можно построить градуировочный график,

изображающий зависимость угла поворота анализатора при установке его на равенство фотометрируемых линий от концентрации примеси. Если такой градуировочный график построен, то, пользуясь им, можно анализировать неизвестные пробы. На рис. 27 приведен один из таких графиков для магния. Эталоны рекомендуется фотометрировать не менее 3—5 раз и из полученных результатов брать среднее.

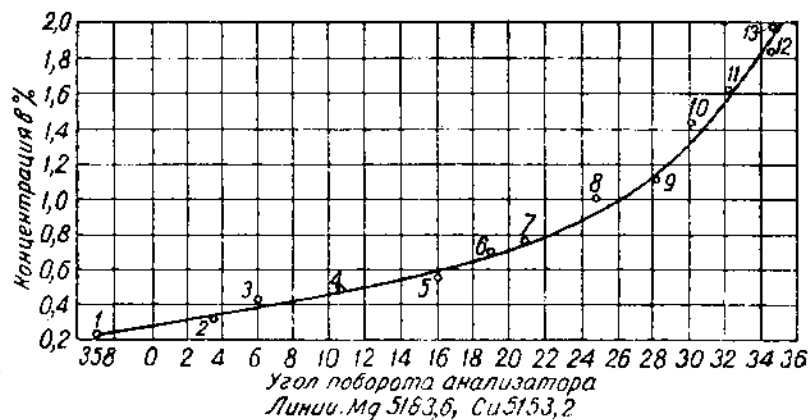


Рис. 27. Градуировочный график для магния.

Для производства анализов делают следующее. Отъюстировав установку и включив ток, устанавливают две вышеуказанные линии друг против друга (лучше взять в верхнем спектре линию магния, в нижнем — линию меди). Затем, наблюдая эти линии и передвигая конденсор вперед и назад, вверх и вниз следует правильно установить его относительно щели. При правильной установке конденсора наблюдаются более интенсивный спектр и резкие линии, яркость которых вдоль их длины должна быть равномерной.

После этого окончательно фокусируют спектр и через 1,5 мин. с момента включения искры делают один за другим пять отсчетов. Заметим, что все пять отсчетов можно легко выполнить в течение 2—3 мин.; более же продолжительное фотометрирование нежелательно, так как оно ведет к заметному ослаблению линии магния. Если в процессе измерения обнаружено, что последние отсчеты дают закономерно несколько меньшее значение угла (на 3° и более), то всю серию отсчетов следует забраковать и, заточив образец, произвести анализ заново. Из полученных пяти отсчетов находят среднее, пользуясь которым определяют неизвестную концентрацию по заранее составленной кривой.

Следует тщательно следить за тем, чтобы на разрядной поверхности не было раковин. Каждый раз перед началом работы необ-

ходимо фотометрировать не менее 2—3 эталонов с тем, чтобы убедиться в отсутствии каких-либо отклонений от установленной графической зависимости сверх обычных ошибок при отсчетах.

Для определения меди с применением в качестве вспомогательного вещества железа рекомендуется следующая пара линий: Cu — 5105,5 Å и Fe — 5107,4 Å.

Все экспериментальные условия можно оставить такими же, как и при определении магния. Конденсор в этом случае выгоднее поставить ближе к искре, для того чтобы получить более яркий спектр. Обжиг при определении меди рекомендуется в течение 2 мин. На рис. 28 приведен градуировочный график для меди.

Средняя квадратичная ошибка по магнию равна $\pm 5,0\%$ от его содержания. Опыты показали, что градуировочный график по магнию, построенный по эталонам дуралюмина, пригоден и для анализов других сплавов (RR-59, Y, 51-S и авиаль). При низких концентрациях (0,2—0,5%) меди ее линия почти не различима, поэтому анализы дают мало надежные результаты.

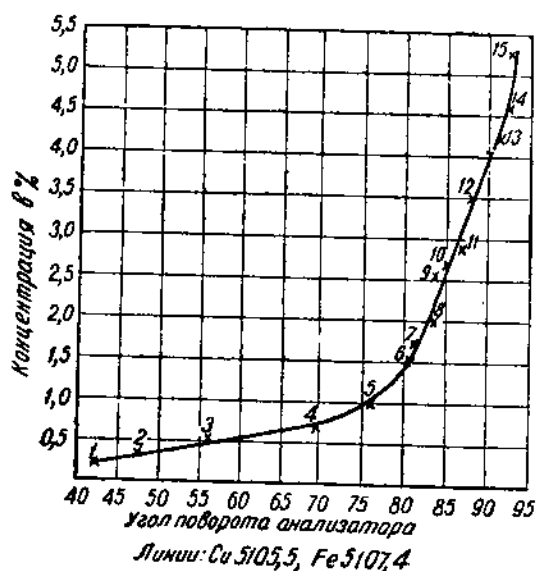


Рис. 28. Градуировочный график для меди.

При более высоких содержаниях — от 0,5 до 2,0% — получают вполне удовлетворительные результаты (средняя квадратичная ошибка равна примерно $\pm 5,0\%$). При концентрациях меди в 3,0—5,0% единичный анализ дает уже недостаточно точные результаты (это показывает и градуировочный график). Для увеличения точности в этом случае следует пользоваться средним из трех независимых определений. Продолжительность одного анализа равна примерно 7 мин. Данные об определении других составляющих алюминиевых сплавов методом поляризационного фотометрирования приведены в конце книги в обзоре литературы по спектральному анализу алюминия и его сплавов.

4. Метод гомологических пар

Метод гомологических пар, впервые предложенный Герлахом и Швайцером, заключается в следующем. Если взять пару спектральных линий (основного вещества и примеси), близких по яр-

кости, то можно, имея эталоны, определить ту концентрацию примеси в исследуемом сплаве, при которой выбранная пара линий будет одинакова по интенсивности. При достаточно большом количестве близко расположенных, подходящих спектральных линий подбирают для разных концентраций необходимое количество пар с соответственно одинаковыми по интенсивности линиями и составляют таблицы. Каждая пара составляется, как правило, или из дуговых, или из искровых линий.

Когда таблицы гомологических пар составлены, то анализ сводится к определению того, какая из подобранных пар равноинтенсивна, а соответствующую концентрацию находят по таблице. Если неизвестное содержание примеси заключается между двумя соседними концентрациями, представленными двумя парами, то определение производят по степени неравенства той и другой пары, применяя при этом обычный способ интерполяции.

При подборе пар, кроме гомологичности (достаточной устойчивости соотношения интенсивностей линий), сравниваемые линии должны быть одинаковыми по структуре и должны находиться на небольшом расстоянии друг от друга.

Для воспроизведения и контроля электрических условий возбуждения непосредственно по спектру подбирают, при данном режиме искрового разряда, равноинтенсивную пару линий (или основного вещества или примеси), одна из которых должна быть дуговой, другая — искровой. Такая пара называется «фиксирующей» парой, так как равенство интенсивностей этих двух линий фиксирует определенные условия разряда.

Спектр алюминия довольно беден линиями, поэтому в некоторых случаях для составления таблиц гомологических пар нами использован вспомогательный спектр меди. Непременным условием для сравнения линий примесей с линиями вспомогательного вещества является наличие в каждом отдельном случае вполне определенного соотношения яркостей сравниваемых спектров. Это фиксируется равенством интенсивностей двух линий, которые соответственно подбирают в спектрах основного и вспомогательного вещества. Такую пару принято называть «связывающей» парой.

При подстановке вспомогательного спектра рекомендуется следующий способ.

На одной и той же фотопластинке снимают отдельно спектры исследуемых образцов с определенной экспозицией и несколько спектров меди в начале или в конце снимка с разными экспозициями. После проявления и сушки пластинку разрезают алмазом на две части, на одной из которых оставляют все спектры анализируемых проб, на другой — спектры меди. Затем эти спектры накладывают друг на друга (эмульсия к эмульсии) и из серии спектров меди, сравнивая их поочередно с одним из исследуемых спектров, подбирают такой вспомогательный спектр, чтобы свя-

зывающая пара была равноинтенсивна. Определение же неизвестной концентрации по «связанным» спектрам (анализируемого образца и меди) производят обычным порядком.

Этот способ имеет следующие преимущества. Во-первых, можно перемещать сравнимые спектры во всех направлениях и таким образом совмещать линии (меди и примесей), расположенные на значительном расстоянии друг от друга, что очень важно при визуальном сравнении. Во-вторых, обычный способ работы по методу подстановки требует нескольких снимков с одного исследуемого образца, причем на каждый из них нужно накладывать спектр вспомогательного вещества, т. е. для анализа одного неизвестного образца всегда необходима своя серия вспомогательных спектров. Описанный выше способ дает возможность ограничиться одним снимком анализируемого образца и одной серией вспомогательных спектров для анализа нескольких неизвестных проб (на одной фотопластинке можно поместить до 35 спектров), что значительно сокращает время, необходимое для съемки, и уменьшает расход фотоматериалов.

Для определения более высоких содержаний примесей, чем те, которые могут быть определены по таблицам гомологических пар¹, можно пользоваться методом искусственного уменьшения (в известном соотношении) концентраций примеси непосредственно в облаке паров искры. Для этого берут в качестве верхнего электрода образец чистого алюминия, а в качестве нижнего — эталоны, и находят такие концентрации данной примеси, при которых соответствующие пары линий (входящие в ранее составленные таблицы гомологических пар с одинаковыми электродами) будут равноинтенсивны (при разных электродах в искровом промежутке). Затем, пользуясь этими данными, производят спектральный анализ неизвестных проб обычным порядком.

5. Определение составляющих алюминия и его сплавов методом гомологических пар

Для определения составляющих алюминия и его сплавов можно использовать любой из описанных выше кварцевых спектрографов. На рис. 29 дан общий вид установки, которая состоит из кварцевого спектрографа Цейсса (модель III), кварцевого конденсора ($f=80$ мм), затвора для отсчета экспозиций и штатива для установки электродов. Электрический ток для получения искры идет от трансформатора мощностью в 0,5 kW, повышающего напряжение с 120 до 12 000 V. Силу тока в первичном контуре, равную 3,5 А, регулируют реостатом и контролируют амперметром. Самоиндукцию подбирают в 0,0002 Н (катушка длиной в 21 см, диаметром 7,0 см, с 100 витками звонкового провода) при емкости в 0,01 мФ. Для воспроизведения таблиц гомологических пар при

¹ Расширить таблицы, не меняя принятых условий работы, не всегда возможно из-за отсутствия подходящих для этого спектральных линий.

работе с другой электрической аппаратурой необходимо подобрать такие условия (емкость, самоиндукцию, силу тока), при которых указанная ниже фиксирующая пара была бы равноинтенсивна. Расположение конденсора и искры относительно спектрографа должно быть таким, чтобы на щели получалось не резкое изображение искры, а небольшой расфокусированный светлый кружок диаметром 30—35 мм.

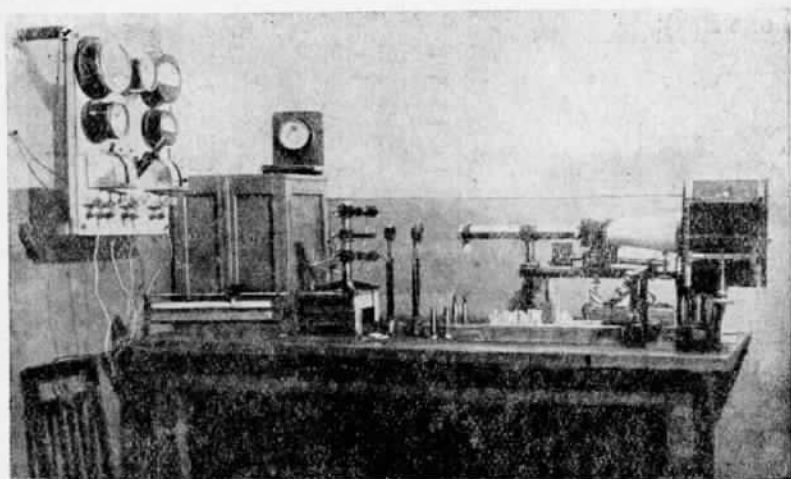


Рис. 29. Общий вид установки.

В качестве электродов берут стержни диаметром 10 мм с головкой клинообразной формы и с разрядной поверхностью 3×8 мм. Искровой промежуток в 2,5 мм регулируют стеклянной пластинкой соответствующей толщины.

Перед каждым анализом электроды нужно зачищать напильником. Предварительный обжиг установлен в 1,0 мин. Правильность установки электродов проверяют во время обжига по расположению пучка лучей на белой крышке перед щелью.

Для снимков рекомендуются фотопластинки средней контрастности и небольшой чувствительности с мелким зерном, например репродукционные фотопластинки НИКФИ с чувствительностью 50—100 по Н и Д. Для проявления рекомендуется метоло-гидрохиноновый проявитель.

Рецепт проявителя: воды 1000 см³, сульфита 52 г, кристаллической соды 54 г, метола 1 г, гидрохинона 5 г, бромистого калия 1 г.

Рецепт фиксажа: воды 1000 см³, сульфита 50 г, гипосульфита 400 г, уксусной кислоты 7 см³.

Проявленную и хорошо отфиксированную фотопластинку промывают проточной водой не менее 30 мин. Для быстрой сушки рекомендуется промытую пластинку сполоснуть водой (лучше

дистиллированной) и на 2 мин. положить в спирт. После этого пластинку сушат под обычным настольным вентилятором в течение 10 мин.

Сравнивать почернение линий по готовой спектрограмме можно при помощи окулярного столика или спектропроектора.

Ниже помещены таблицы гомологических пар (табл. 7—15) для определения наиболее важных примесей и присадок к алюминию и его сплавам в следующих интервалах концентраций (в процентах):

Cu	— 0,01 — 0,20
Mg	— 0,01 — 0,80
Mn	— 0,01 — 1,20
Fe	— 0,05 — 1,10
Si	— 0,07 — 0,80
Ti	— 0,01 — 0,25
Ni	— 0,02 — 0,50
Zn	— 0,02 — 0,10
Co	— 0,12 — 0,90

Эти таблицы можно использовать для определения примесей алюминия (Cu, Mg, Mn, Fe, Si, Zn), составляющих дуралюмина (Mg, Mn, Fe, Si), сплава Y (Mg, Mn, Fe, Si), сплава RR (Mn, Ti), авиала (Cu, Mg, Mn, Fe), сплава 24-S (Mn, Fe, Si), сплава 25-S (Mg, Mn, Fe), силумина (Cu, Mg, Mn, Fe, Co), отходов (Mg, Mn, Fe, Si, Ni, Zn) и других подобных сплавов. Возможность применения таблиц в каждом отдельном случае определяется тем, соответствует ли охватываемый таблицей интервал концентраций тому интервалу, который установлен для данного сплава, и не вносят ли каких-либо препятствий для применения таблиц другие составляющие исследуемого сплава. Например для сплавов, содержащих никель или хром, многие из линий не могут быть использованы ввиду того, что они совпадают с линиями указанных элементов.

В таблицах подобраны наиболее устойчивые комбинации линий. В некоторых случаях, однако, имеются и такие пары линий, соотношение интенсивностей которых сильно меняется при изменении электрических условий возбуждения. Подобные пары линий в последней графе таблиц отмечены буквой *b*. Кроме того, в примечаниях указаны элементы, линии которых могут создавать затруднения при анализе; более же подробные указания об этом даны в табл. 16 (см. табл. 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 и 16).

При подстановке вспомогательного спектра в качестве «связывающей» пары приняты линии: Al — 3050,1 Å и Cu — 2961,2 Å.

Для сплавов, в состав которых входит никель, сравнение этих двух линий затруднено тем, что в непосредственной близости с линией алюминия лежит линия никеля 3050,8 Å.

Поэтому для сплава Y следует пользоваться парой Al — 3066,2 Å и Cu — 2961,2 Å. Эта пара дает примерно то же со-

Таблица 7

Гомологические пары для определения меди

№ по пор.	Длины волн линий в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %	Примечания
	Cu	Al		
1	3247,5	3612,4	0,01	Ni
2	3274,0	3612,4	0,02	Ni
3	3247,5	3601,6	0,04	Ni, b
4	3247,5	3054,7	0,05	Cr, Ni
5	3274,0	3601,6	0,06	Ni, b
6	3247,5	3050,1	0,065	Cr, Ni
7	3274,0	3054,1	0,07	Cr, Ni
8	3274,0	3050,1	0,10	Cr, Ni
9	3247,5	3057,2	≈ 0,20	Ni, b

отношение яркостей связанных спектров и поэтому составленные таблицы можно применять без всяких поправок.

Чтобы получить желаемое соотношение интенсивностей связанных спектров, снимают серию вспомогательных спектров меди с экспозициями 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60 сек., экспозиция же для анализируемых образцов всех алюминиевых сплавов должна быть равна 20 сек., для алюминия — 10 сек.

Для определения цинка в алюминии в качестве «связывающей» пары приняты линии: Al — 2669,2 Å и Cu — 2824,4 Å, причем необходимая серия спектров меди остается прежней, время же освещения при съемке спектров исследуемых образцов должно быть увеличено вдвое.

Наиболее слабая линия алюминия 2669,2 Å, приведенная в таблицах для сравнения, требует вдвое большей экспозиции, чем та, которая необходима для работы с подстановкой спектра и для сравнения с другими более яркими линиями алюминия. Поэтому рекомендуется (особенно для алюминия) снимать с одного и того же исследуемого образца по два спектра с разными экспозициями (например 10 и 20 сек.).

Фиксирующей парой линий служат две линии меди: Cu I — 2492,2 Å и Cu II — 2489,6 Å, которые должны быть одинаковыми по интенсивности.

В табл. 16 дана характеристика некоторых спектральных линий, позволяющая судить о тех затруднениях, которые связаны с наличием близко расположенных линий других элементов. В первой графе таблицы приведены те из линий, которые совпадают с другими спектральными линиями, помещенными во второй графе. В третьей графе дана контрольная линия, которая появляется в спектре примерно при той же самой концентрации, как и линия,

Таблица 8

Гомологические пары для определения магния

№ по пор.	Длины волн линий в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %	Примечания
	Mg	Al		
1	2795,5	2669,2	< 0,01	Cr, Mn
2	2802,7	2669,2	≤ 0,01	Cr
3	2852,1	2669,2	0,01	Cr
4	2795,5	3050,1	0,015	Cr, Ni, Mn
5	2802,7	3050,1	0,023	Cr, Ni
6	2852,1	3054,7	0,03	Cr, Ni
7	2798,0	2669,2	0,05	Cr, Mn
8	2790,8	2669,2	0,06	Cr, 0,06
9	2852,1	3057,2	≈ 0,12	Ni, b
10	2798,0	3054,7	≈ 0,14	Cr, Ni, Mn
11	3838,4	3612,4	0,17	Ni, b, 0,17
12	2798,0	3050,1	≈ 0,18	Cr, Ni, Mn
13	2779,9	2669,2	0,20	Cr, Fe, 0,20
14	3832,4	3612,4	0,25	Ni, b, 0,25
15	3838,4	3601,6	0,30	Ni, b, 0,30
16	2936,5	3054,7	≈ 0,40	Cr, Ni Линии, разные по структуре Ti "
17	2936,5	3066,2	≈ 0,44	
18	2776,7	2669,2	0,45	
19	2778,3	2669,2	0,55	Cr, 0,60
20	2936,5	3050,1	≈ 0,55	Cr, Ni Линии, разные по структуре
21	2776,7	3059,0	≈ 0,60	
22	2936,5	3057,2	≈ 0,80	Ni, b
	Mg	Cu		
23	2776,7	2766,4	0,65	0,65
24	2778,3	2766,4	0,75	0,75
25	2779,9	2724,4	0,80	Fe 0,80

Таблица 9

Гомологические пары для определения марганца

№ по пор.	Длины волн линий в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %	Примечания
	Mn	Al		
1	2593,7	2669,2	≤ 0,01	Cr
2	2605,7	2669,2	0,012	Cr
3	2949,2	2669,2	0,04	Cr
4	2939,3	2669,2	0,07	Cr
5	2933,1	2669,2	0,10	Cr
6	2949,2	3066,2	0,12	Ti
7	2949,2	3054,7	0,15	Cr, Ni
8	2939,3	3066,2	0,18	Ti
9	2949,2	3050,1	≈ 0,20	Cr, Ni
10	2939,3	3054,7	≈ 0,20	Cr, Ni
11	2610,2	2669,2	0,23	Cr
12	2933,1	3066,2	0,28	Ti
13	2933,1	3054,7	0,40	Cr, Ni
14	2705,7	2669,2	0,43	Cr
15	2933,1	3050,1	0,50	Cr, Ni
16	2708,4	2669,2	0,52	Cr
17	2672,6	2669,2	0,57	Cr
18	2711,6	2669,2	0,70	Cr, b
19	2688	2669,2	0,75	Cr
Метод разжижения				
20	2610,2	2669,2	0,73	Cr
21	2705,7	2669,2	0,84	Cr
22	2933,1	3054,7	≈ 0,84	Cr, Ni
23	2933,1	3050,1	1,0	Cr, Ni
24	2708,4	2669,2	1,2	Cr

Гомологические пары для определения железа

№ по пор.	Длины волн линий в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %	Примечания
	Fe	Al		
1	2599,4	2669,2	< 0,05	Cr, Mn
2	2755,7	2669,2	0,07	Cr
3	2611,9	2669,2	0,08	Cr
4	2749,3	2669,2	0,08	Cr
5	2739,6	2669,2	0,09	Cr
6	2607,1	2669,2	0,13	Cr
7	2585,9	2669,2	0,15	Cr 0,10
8	2625,7	2669,2	0,23	Mn, Cr, 0,18
9	2613,8	2669,2	0,28	Cr
10	2562,5	2669,2	0,35	Cr, 0,27
11	2628,3	2669,2	0,40	Cr, 0,33
12	2743,2	2669,2	0,43	Cr, 0,36
13	2755,7	3054,7	0,45	Cr, Ni, 0,45
14	2749,3	3050,1	0,55	Cr, Ni, 0,55
15	2755,7	3050,1	0,55	Cr, Ni, 0,55
16	2749,3	3066,2	0,55	Ti
17	2727,5	2669,2	0,70	Cr, b 0,60
18	2714,4	2669,2	0,90	Cr, 0,64
19	2767,5	2669,2	0,90	Cr, b, 0,73
20	2753,7	2669,2	0,95	Cr, b, 0,85
21	2720,9	2669,2	1,10	Cr
	Fe	Cu		
22	2755,7	2766,4	0,20	
23	2739,6	2766,4	0,24	
24	2585,9	2766,4	0,34	
25	2613,8	2766,4	0,60	
26	2628,3	2766,4	0,60	
27	2755,7	2824,4	0,70	
28	2585,9	2824,4	0,76	

Таблица 11

Гомологические пары для определения кремния

№ по пор.	Длины волн линии в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %	Примечания
	Si	Al		
1	2516,1	2669,2	< 0,07	Cr
2	2881,6	2669,2	0,07	Cr
3	2506,9	2669,2	0,15	Cr
4	2514,2	2669,2	0,20	Cr
5	2519,2	2669,2	0,25	Cr
6	2881,6	3054,7	0,30	Cr, Ni
7	2881,6	3066,2	0,35	Ti
8	2881,6	3050,1	0,42	Cr, Ni
9	2881,6	3057,2	≈ 0,80	Ni, b
10	Si 2514,2	Cu 2766,4	0,35	
11	2519,2	2766,4	0,45	
12	2881,6	2824,4	0,45	
13	2506,9	2492,2	0,55	b
14	2506,9	2618,4	0,55	b
15	2506,9	2824,4	0,60	b
16	2528,5	2492,2	≈ 0,60	
17	2514,2	2492,2	0,70	
18	2514,2	2618,4	0,70	
19	2514,2	2824,4	0,80	
20	2519,2	2492,2	0,80	

Таблица 12

Гомологические пары для определения титана

№ по пор.	Длины волн линий в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %	Примечания
	Ti	Al		
1	3349,4	3059,9	≈ 0,01	
2	3349,4	2669,2	≈ 0,02	Cr
3	3361,2	2669,2	0,03	Cr
4	3349,4	3612,4	0,06	Ni
5	3088,0	3059,9	0,08	
6	3361,2	3612,4	0,10	Ni
7	3349,4	3601,2	0,13	Ni
8	3078,6	3059,9	0,15	
9	3349,4	3066,2	0,18	
10	3372,8	3059,9	≈ 0,20	Fe
11	3361,2	3066,2	≈ 0,25	
12	3685,0	3612,4	≈ 0,25	Ni

Таблица 13

Гомологические пары для определения никеля

№ по пор.	Длины волн линий в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %
	Ni	Al	
1	2316,0	2312,5	0,02
2	2316,0	2313,0	0,04
3	2316,0	2319,0	0,04
4	2320,1	2315,1	0,10
5	2320,1	2317,5	0,18
6	3414,7	3059,9	0,22
7	2320,1	2313,6	0,25
8	2316,0	2321,6	0,30
9	2310,9	2313,6	0,30
10	2320,1	2319,0	0,37
11	2320,1	2312,5	0,40
12	3414,7	3064,3	0,50

Таблица 14

Гомологические пары для определения цинка

№ по пор.	Длины волн линий в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %	Примечания
	Zn	Cu		
1	3345,0	2722,0	0,02	
2	3345,0	3010,8	0,03	
3	3345,0	3194,1	0,03	
4	3345,0	2766,4	0,05	
5	3303,0	3010,8	0,06	
6	3303,0	2766,4	0,07	Na
7	3345,0	2961,2	0,10	Na

Таблица 15

Гомологические пары для определения кобальта в силумине

№ по пор.	Длины волн линий в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %	Примечания
	Co	Al		
1	3453,5	3612,4	0,12	Ni
2	2580,3	2669,2	0,18	Cr
3	3453,5	3054,7	0,23	Ni, Cr
4	3412,3	3612,4	0,26	Ni, b
5	3502,3	3612,4	0,26	Ni, b

№ по пор.	Длины волн линий в Å		Равноинтенсивны при концентрации в %	Примечания
	Co	Al		
6	3453,5	3050,1	0,28	Cr, Ni
7	2521,4	2669,2	0,33	Cr
8	2587,2	2669,2	0,37	Cr
9	3405,1	3054,7	0,45	Cr, Ni
10	3405,1	3050,1	0,54	Cr, Ni
11	3412,3	3054,7	0,65	Cr, Ni
12	3412,3	3050,1	0,80	Cr, Ni
13	2663,5	2669,2	0,80	Cr
14	2559,4	2669,2	0,82	Cr
15	3506,3	3054,7	≈ 0,9	Cr, Ni

Характеристика спектральных линий

Таблица 16

№ по пор.	Длины волн линий в Å			Концентрация в %
	I	II	III	
1	Al — 3612,4	Ni — 3612,7	Ni — 3624,7	> 3,0
2	Al — 3601,6	Ni — 3602,3	Ni — 3624,7	> 3,0
3	Al — 3066,2	Ti — 3066,4	Ti — 3073,0	0,10
4	Al — 3064,3	Ni — 3064,5	Ni — 3019,1	0,50
5	Al — 3059,0	Fe — 3059,1	Fe — 3067,3	0,60
6	Al — 3057,2	Ni — 3057,6	Ni — 3134,1	0,05
7	Al — 3054,7	Ni — 3054,3	Ni — 3134,1	0,05
		Cr — 3054,9	Cr — 3118,7	0,20
8	Al — 3050,1	Ni — 3050,8	Ni — 3134,1	0,05
		Cr — 3050,1	Cr — 3118,7	0,20
9	Al — 2669,2	Cr — 2668,7	Cr — 2666,0	0,10
10	Al — 2652,5	Sb — 2652,6	Sb — 2682,8	> 0,10
11	Al — 2568,0	Ti — 2567,5	Ti — 2641,1	>> 0,25
12	Mg — 2852,1	Cr — 2851,4	Cr — 2855,7	0,20
13	Mg — 2798,0	Mn — 2798,3	Mn — 2801,1	0,01
14	Mg — 2795,5	Mn — 2794,8	Mn — 2801,1	0,01
15	Mg — 2790,8	Sb — 2790,4	—	He опасна
16	Mg — 2779,9	Fe — 2779,3	—	> 2,0
17	Fe — 2749,3	Cr — 2749,0	Cr — 2778,8	0,20
18	Fe — 2625,7	Mn — 2625,6	Mn — 2610,2	0,01
19	Fe — 2599,4	Mn — 2598,9	—	1,0
20	Zn — 3303,0	Na — 3302,9	—	—
21	Mn — 2933,1	Ti — 2933,5	—	>> 0,25
22	Mn — 2593,7	Sn — 2594,4	Sn — 2571,6	—
23	Ni — 2416,1	Co — 2416,9	Co — 2420,7	0,10
		Co — 2415,3	Co — 2420,7	0,10

¹ Применяют для сплавов, содержащих никель (Y и RR).

² Применяют для сплавов, в состав которых не входят никель и хром.

³ Наш аппарат разделяет.

помещенная во второй графе; отсутствие этой линии в исследуемом спектре указывает на то, что линия первой графы может быть использована без всяких опасений при анализе сплава с неизвестной концентрацией. В четвертой графе приблизительно указаны те наименьшие концентрации (в процентах), при которых впервые появляются мешающие анализу линии¹.

В приложениях даны спектрограммы, где отмечены все линии, вошедшие в табл. 7—15. На спектрограммах представлены спектры чистых элементов и спектры некоторых сплавов.

Чистый алюминий, а также сплавы алюминия, в которых нет меди (авиаль 3-S), можно анализировать, пользуясь теми же таблицами, что и для сплавов типа дуралюмин; присадка меди не оказывает существенного влияния на соотношение интенсивностей подобранных пар линий. То же относится и к сплавам Y и RR, где имеется присадка никеля. Наоборот, для силумина (где присадка кремния достигает 10,0—12,0%) обнаружены некоторые изменения, поэтому в таблицах (в примечаниях) для некоторых пар по магнию и железу указаны те концентрации, при которых эти пары в силумине оказываются равноинтенсивными.

При определении концентраций от 0,2 до 1,0% описанный метод дает среднюю квадратичную ошибку примерно в $\pm 4-7\%$ от содержания. При определении более низких концентраций, начиная от 0,01 до 0,2% (медь, магний, марганец, железо, кремний в алюминии), средняя квадратичная ошибка может достигать $\pm 10\%$. Такая ошибка вполне допустима в практике, так как она соответствует абсолютной ошибке не более чем в $\pm 0,01-0,02\%$.

Время, необходимое для определения 3—4 элементов в одной и той же пробе, не превышает 25 мин. (если не сушить фотопластинку). При серийных анализах, помещая до 30 спектров на одну пластинку, одно определение занимает примерно 3 мин.

6. Фотографический метод количественного спектрального анализа с применением микрофотометра

Фотографический метод количественного спектрального анализа с применением микрофотометрирования более удобен и дает по точности определений лучшие результаты, чем описанные выше методы.

Если заснять спектры сплава с различным содержанием какой-либо примеси, то графическая зависимость между логарифмом концентрации и разностью почернений линий примеси и основного вещества в значительном интервале концентраций выразится пря-

¹ Нами исследованы спектры: Al, Cu, Mg, Mn, Fe, Si, Ni, Ti, Cr, Zn, Co. Чтобы убедиться в отсутствии подобных помех при анализе сплавов с другими компонентами, можно воспользоваться другими таблицами линий (см. например, таблицы спектральных линий под редакцией С. Л. Мандельштама и С. М. Райского).

мой линий. Исходя из этого, при построении градуировочного графика для данного интервала концентраций можно ограничиться двумя или тремя эталонами с различным содержанием исследуемой примеси. Для определения неизвестных составляющих снимают вместе с пробами на той же самой фотопластинке спектры эталонов (для большей точности их снимают два раза — в начале и в конце съемки), по которым затем строят, отдельно для каждой пластинки, градуировочные графики.

Этот метод дает результаты анализов более независимые от сорта и качества фотопластинок и от проявителя. Фотографирование спектров эталонов и исследуемых образцов на одной и той же фотопластинке уменьшает влияние изменений контрастности и предела чувствительности пластинки.

Ошибка в анализах по данному методу, как показал Кайзер (24)¹, может возрасти при вычислении результатов по таким графикам не более чем в 1,22 раза.

7. Определение составляющих алюминиевых сплавов фотографическим методом с применением микрофотометра

Для анализов алюминия и его сплавов при работе с микрофотометром пригоден любой из средних кварцевых спектрографов. На рис. 30 дан общий вид установки, которая состоит из кварцевого спектрографа Цейсса (Q-24), двух кварцевых конденсоров на рейтерах ($f=80$ мм и $f=160$ мм), затвора для юсчета экспозиции, штатива для электродов, ртутной лампы для освещения искрового промежутка и искрового возбуждителя Фейснера.

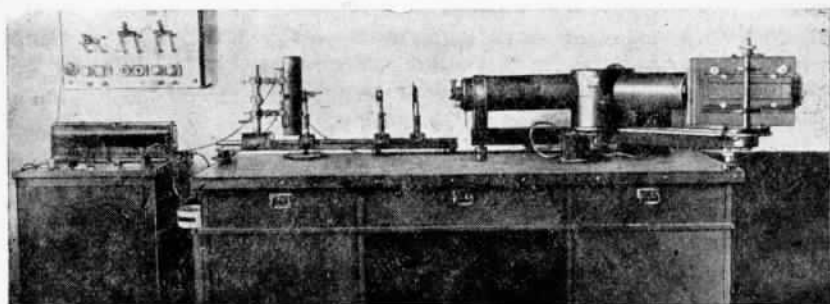


Рис. 30. Общий вид установки.

Лучшими условиями возбуждения являются следующие: самоиндукция в 80 000 см, полная емкость 3000 см, 4-я ступень трансформатора 12 000 V. Сопротивление берется 20 Ω в случае аппаратуры, предназначенной для тока в 110 V и 75 Ω — для тока в 220 V.

¹ В скобках указана литература (см. стр. 80—82).

Расстояние между источником света и поверхностью линзы конденсора ($f=80$ мм), обращенной к искре, должно равняться 94,4 мм; расстояние между тем же конденсором и конденсором с промежуточной диафрагмой ($f=160$ мм), равное по величине расстоянию между последним и плоскостью щели, должно составлять 294 мм (во всех случаях расстояние отмеряют от поверхности линз)¹.

В качестве электродов применяют образцы в виде стержней диаметром в 5 мм с шарообразной головкой. Искровой промежуток принят в 2,5 мм. Предварительный обжиг должен быть равен 2 мин. Правильность установки электродов контролируют по расположению резкого изображения электродов на белом диске промежуточной диафрагмы и регулируют передвижением держателей электродов в горизонтальном и вертикальном направлениях. Высота промежуточной диафрагмы 2,0 мм. Ширина щели спектрографа 0,05 мм.

Экспозицию подбирают так, чтобы спектральные линии, служащие для количественных определений, давали в исследуемом интервале концентрации почернения от $S=0,6$ до $S=1,8$. Эти почернения соответствуют прямолинейной части кривой почернения обычной фотопластинки. Для того чтобы проверить, правильно ли выбрана экспозиция, т. е. лежит ли почернение² спектральной линии в наиболее выгодной области кривой почернения фотопластинки, поступают следующим образом: раскрывают щель фотоэлемента и при помощи микрофотометра добиваются того, чтобы отклонение, соответствующее незасвеченному месту пластинки, было максимальным. Затем определяют отклонение, которое соответствует фотометрируемой линии. После этого из отклонений, полученных при измерении незасвеченного места пластинки и используемой линии, вычитают значение нулевой точки и первую величину делят на вторую. Логарифм этого частного дает величину почернения данной спектральной линии.

Можно и не отыскивать каждый раз логарифмы, рассчитав и установив, какой участок шкалы микрофотометра соответствует нормальным почернениям. Если, например, отклонение, соответствующее незасвеченному месту пластинки, достигает 870 делений шкалы и нулевая точка находится на 5-м делении, то область отклонений светового указателя, отвечающая нормальным почернениям, лежит в пределах от 15-го до 225-го деления.

¹ См. каталог К. Цейсса, Mess, 266.

² Почернением называется величина

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

где I_0 — интенсивность пучка лучей, проходящих через непочерненную часть пластинки, I — интенсивность лучей, проходящих через почерненную часть ее.

Эти величины пропорциональны отклонениям гальванометра при определении почернений с помощью микрофотометра.

Наиболее подходящие экспозиции для разных концентраций Cu, Mg, Mn, Fe, Si и Ni, которыми можно руководствоваться при съемке исследуемых образцов и эталонов, приведены в табл. 17.

Таблица 17

Данные о экспозициях

Определяемые элементы	Концентрация в %	Промежуточная диафрагма в мм	Экспозиция в сек.	Примечание
Cu, Mg, Mn, Fe, Si	0,2	2	90	
Cu, Mg, Mn, Fe, Si	0,35	2	60	
Cu, Mg, Mn, Fe, Si, Ni	0,7	2	45	
Mg, Mn, Fe, Si, Ni	1,5	2	30	
Cu	2,0 и выше	15	180	Только для пары Cu — 2247, Al — 2315

Почти во всех сплавах определение Mg, Mn, Fe, Si и Ni можно производить по одному и тому же спектру и лишь только для Cu при концентрациях выше 1,5% приходится снимать новый спектр с другой экспозицией. В заключение укажем, что условия съемки и проявления в каких-либо других случаях должны быть подобраны так, чтобы экспозиция была не меньше 30 сек. и не больше 2 мин. Если же при экспозиции в 30 сек. почернение фотометрируемых линий велико, то понижают интенсивность источника освещения, беря меньшую по высоте прямоугольную диафрагму. Для уменьшения экспозиции необходимо брать более высокую промежуточную диафрагму и более чувствительные фотопластинки.

Для съемки рекомендуются диапозитивные фотопластинки НИКФИ чувствительностью 3—4 по Н и Д. Рецепт проявителя указан выше. Перед проявлением диапозитивных пластинок раствор разбавляют дистиллированной водой в отношении 1:1. Проявление ведут всегда в свежем проявителе в течение 3 мин. при температуре 18°. Сушат пластинки в помещении, свободном от пыли.

Наиболее подходящие линии для определения Cu, Mg, Mn, Fe, Si и Ni в алюминиевых сплавах приведены в табл. 18. Кроме того, в таблице указано, для каких концентраций может быть использована каждая пара линий. В примечаниях указаны элементы, создающие помехи. Они могут присутствовать в исследуемой пробе или как случайные загрязнения, или в качестве специальных дополнительных присадок.

По магниту обе пары линий, приведенные в табл. 18, дают примерно одинаковую точность. Однако выгоднее пользоваться

Пары линий для определения составляющих алюминиевых сплавов

№ по пор.	Определяемый элемент	Длины волн линий в Å		Интервал концентраций в %	Примечание
		алюминия	определяемого элемента		
1	Cu	3054,7	3274,0	0,10—1,0	Ni, Cr Sb Fe
		2652,5	3274,0	0,10—1,0	
		2315,1	2247,0	1,70—5,50	
		2372,0	2369,9	1,70—5,50	
2	Mg	2652,5	2852,1	0,1—2,0	Sb, Cr Ti, Sb
		2568,0	2790,8	0,1—2,0	
3	Mn	3050,1	2949,2	0,10—2,0	Fe, Ni, Cr Ti, Ni, Ti Sn, Ti
		3050,1	2933,1	0,10—2,0	
		2568,0	2593,7	0,10—2,0	
4	Fe	2652,5	2749,3	0,3—2,0	Cr, Sb
5	Si	2652,5	2516,1	0,3—2,0	Sb
		2652,5	2514,3	8,0—10,0	Sb
6	Ni	2652,5	2416,1	0,4—2,5	Co, Sb
		2568,0	2416,1	0,4—2,5	Co, Ti

парой Mg — 2852 и Al — 2652, так как экспозиция, при которой эти линии дают нормальные почернения, больше соответствует экспозициям, необходимым для определения Mn, Fe, Si и Ni в алюминиевых сплавах.

По марганцу пара Mn — 2933 и Al — 3050 дает немного большую точность определений, но так как алюминиевые сплавы часто бывают загрязнены никелем, следует предпочесть пару Mn — 2593,7 и Al — 2568,0.

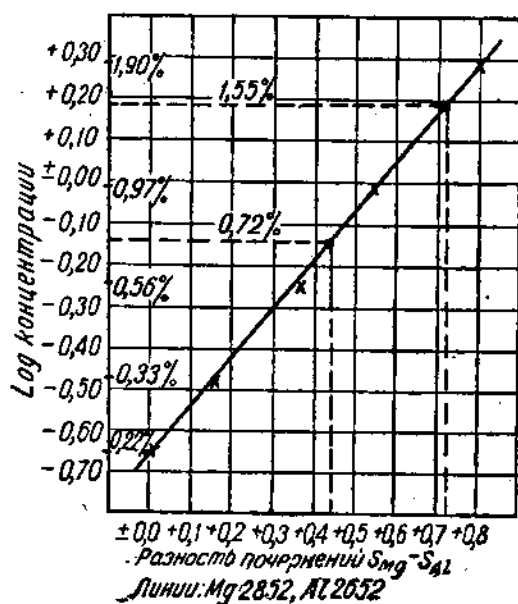
Рекомендуемые пары для определения никеля дают одинаковые по точности результаты, однако более подходящей является пара Ni — 2416 и Al — 2652, так как в исследуемом интервале концентраций по интенсивности обе эти линии близки друг к другу.

Для производства анализов на одну и ту же пластинку снимают спектры стандартных и исследуемых образцов, в точности соблюдая изложенные выше правила. При помощи микрофотометра фотометрируют линии, подобранные для определения каждого элемента. При условии достаточной емкости и полной зарядки аккумуляторной батареи можно фотометрировать сначала одну линию во всех или части спектров данной пластинки, затем другую. Ввиду того, что некоторые линии имеют по своей ширине неравномерное почернение, при фотометрировании необходимо, перемещая пластинку при помощи горизонтальной передачи, брать наименьшие отклонения светового указателя (наибольшие почернения).

Результаты обрабатывают следующим образом: прежде всего из отклонений, полученных при фотометрировании линий, вычи-

тают значение нулевой точки. Затем, пользуясь логарифмической линейкой, делят отклонение, полученное при фотометрировании линии основного вещества, на отклонение, соответствующее линии примеси, и находят логарифм этого числа. Полученная величина и будет разностью почернений¹. По результатам измерений линий в спектрах эталонов строят градуировочный график. На осях координат откладывают разности почернений и логарифмы концентраций (логарифмы с отрицательной характеристикой и положительной мантисой переводят в отрицательные). После этого, пользуясь результатами фотометрирования анализируемых образцов, определяют по градуировочному графику логарифм неизвестной концентрации, а затем находят и величину концентрации.²

В качестве примера в табл. 19 приведено фотометрирование одной фотопластины, на которой были сняты эталоны алюминиевого сплава с различным содержанием магния. По этим же результатам построен градуировочный график (рис. 31).



Чтобы не разыскивать логарифмов, можно воспользоваться для построения градуировочных графиков двойной логарифмической бумагой. В этом случае по осям координат откладывают непосредственно концентрации в процентах и частное от деления отклонений, полученных при фотометрировании линий основного вещества и примеси.

Точность фотографического метода с применением микрофотометра несколько выше точности других описанных методов. Сред-

¹ Можно исходить из выражения разности почернений двух линий:

$$\Delta S = S_{\text{пр}} - S_{\text{ос}} = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} - \lg \frac{I_0}{I_{\text{ос}}} = \lg \frac{I_{\text{ос}}}{I_{\text{пр}}},$$

где $S_{\text{пр}}$ и $S_{\text{ос}}$ почернения линий примеси и основного вещества, $I_{\text{пр}}$ и $I_{\text{ос}}$ соответствующие им отклонения гальванометра и I_0 — неизменное отклонение для одного и того же места фотопластины.

² Шкалу концентраций рекомендуется наносить на оси ординат в процентах, что дает возможность находить значения концентраций, не прибегая к логарифмированию.

няя квадратичная ошибка по Mg, Ni составляет примерно $\pm 4-5\%$ от содержания, по Cu, Mn, Si, Fe она равна $\pm 3-4\%$. Заметим, что на ошибку фотометрирования падает всего лишь $0,5\%$. При определении по одному и тому же спектру 4—5 составляющих затрата рабочего времени при серийных анализах не превышает 4 мин. на одно определение.

Таблица 19

№ образ- цов	Отклонение для линии Al—2652	Нулевая точка	Фактиче- ское откло- нение I_{Al}	Отклонение для линии Mg—2852	Нулевая точка	Фактиче- ское откло- нение I_{Mg}	Соотноше- ние откло- нений $N = \frac{I_{Al}}{I_{Mg}}$	Разность повернений $\lg N = \Delta S$	Концентра- ция магния в %	$\lg$ концен- трации
1	114,0	8,0	96,0	104,0	8,0	96,0	1,00	0,00	0,22	— 0,658
2	103,0	8,0	95,0	49,0	8,0	41,0	2,32	0,366	0,56	— 0,253
3	76,0	8,0	68,0	57,0	8,0	48,0	1,43	0,156	0,33	— 0,482
4	96,0	8,0	88,0	33,0	8,0	25,0	3,52	0,547	0,97	— 0,014
6	109,0	8,0	101,0	24,0	8,0	16,0	6,30	0,800	1,90	+ 0,279
101	122,0	8,0	102,0	31,0	8,0	23,0	5,30	0,724	x_1	$\lg x_1$
102	97,0	8,0	89,0	40,0	8,0	32,0	2,78	0,444	x_2	$\lg x_2$

$$\lg x_1 = 0,19; x_1 = 1,55\%; \lg x_2 = -0,14; x_2 = 0,72\%$$

8. Сравнение различных методов количественного спектрального анализа

Не описывая подробно всех методов, остановимся кратко на недостатках и преимуществах каждого из них.

Метод «последних» линий и метод непосредственного сравнения с эталонами служат для грубых полуколичественных определений, в случае когда требуется установить только порядок величины концентраций (например различать 0,001; 0,01; 0,1; 1,0; 10,0). В том или ином виде, иногда с некоторыми добавлениями, эти методы и теперь находят применение во многих случаях, как, например, рассортировка сплавов, грубая оценка чистоты металлов для рассортировки по сортам, геолого-поисковые работы и т. д. Недостатком метода «последних» линий, основанном на определении абсолютной интенсивности линий примесей, является сильная зависимость результатов определений от условий возбуждения, от качества и сорта фотопластинок и условий их проявления, от светосилы и дисперсии спектрографа и от условий освещения щели аппарата (экспозиция, сила света, расположение источников света).

В методе непосредственного сравнения с эталонами результаты определений не зависят от качества и сорта фотопластинок, а также от светосилы и дисперсии спектрографа, так как съемку

стандартных и исследуемых образцов производят на одной и той же фотопластинке.

Метод гомологических пар дает возможность получать более точные результаты, и им пользуются для количественного анализа. Метод гомологических пар, не требуя никаких средств фотометрирования, превосходит при серийных испытаниях все другие методы по своей производительности, а иногда не уступает некоторым из них и по точности. Однако применение этого метода ограничено отсутствием достаточного количества подходящих спектральных линий исследуемой примеси и основного вещества для составления гомологических пар, которые позволяли бы с одинаковым успехом производить определения в большом интервале концентраций. Во многих случаях недостаток линий основного вещества может быть восполнен подстановкой вспомогательного спектра, но в этом случае для производства одного анализа приходится дважды сравнивать различные пары линий (при подборе соответствующего вспомогательного спектра и при определении процентного содержания по таблицам). Это обстоятельство снижает точность определений, так как ошибка, вносимая наблюдателем при оценке равенства спектральных линий, может оказаться здесь вдвое большей.

Метод поляризационного фотометрирования не требует фотографирования спектра и дает возможность получать результаты в течение 7 мин., что позволяет применять его для быстрых определений при контроле литья. К числу недостатков этого метода следует отнести, во-первых, чрезвычайную утомительность для зрения процесса фотометрирования, что часто приводит к значительным ошибкам; во-вторых, то, что применение метода возможно лишь при наличии двух одноцветных и достаточно ярких линий (примеси и основного или вспомогательного вещества) в наиболее чувствительной для глаза области.

При анализе алюминия и алюминиевых сплавов примерно при концентрациях в 0,2% все наиболее яркие линии Cu, Mg, Mn, Fe, Si и др. в видимой части спектра или совсем исчезают или становятся столь слабыми, что фотометрирование их очень ненадежно. Кроме того, в видимой области спектра отсутствуют подходящие линии алюминия и поэтому в качестве линий сравнения приходится подбирать сообразно с условиями линии того или иного вспомогательного вещества (медь для магния, железо для меди и пр.). При отсутствии линий в чувствительных для глаза областях спектра приходится брать линии из красной, синей или фиолетовой области, в которых условия фотометрирования менее благоприятны и менее точны.

Фотографические методы с применением фотометрических средств (логарифмический сектор, ступенчатый ослабитель, микрофотометр) в отличие от метода гомологических пар позволяют ограничиться в довольно значительных интервалах концентраций одной парой линий.

Недостатком метода логарифмического сектора является сильная зависимость результатов определений от свойств пластинки и условий проявления, так как вследствие исчезновения спектральной линии с одного конца спектра работа ведется в наиболее невыгодной части кривой почернения фотопластинки, где значительному приросту интенсивности соответствует сравнительно небольшой прирост почернения. Большие трудности встречаются при оценке конца спектральной линии, которая на спектрограмме, постепенно исчезая, не дает резкого обрыва.

Метод ступенчатого ослабления применяется в двух вариантах — с градуированным и неградуированным ступенчатым ослабителем. Метод ступенчатого ослабления с применением неградуированного ослабителя имеет два существенных недостатка. Во-первых, при построении градуировочного графика каждый интервал почернений между двумя соседними ступеньками изображают по оси абсцисс равными отрезками, т.е. заранее предполагают, что пропускаемость ослабителя от ступени к ступени изменяется по определенному закону. Так как изготовить такой ослабитель трудно, то при подобном построении градуировочного графика получается не плавная кривая, а ломаная. Определить во всех деталях истинный ход такой кривой чрезвычайно затруднительно, так как для этого необходимо для каждого интервала ступенек сделать несколько фотометрических оценок различных эталонов с концентрациями, соответствующими данному участку графика. Во-вторых, применяя неградуированный ослабитель, при построении градуировочного графика приходится сравнивать всегда одну и ту же ступень линии примеси. В то же время с увеличением содержания примеси, даже в сравнительно небольшом интервале концентраций, почернение линий попадает в более пологую часть кривой почернения фотопластинки. Чтобы избежать этого, строят градуировочные графики для нескольких ступенек линий примеси, но это удлиняет работу и лишь немного улучшает результаты.

Отсюда можно сделать заключение, что метод с градуировкой ступенчатого ослабителя дает лучшие результаты.

Общим недостатком перечисленных методов количественного спектрального анализа является их субъективность. Сравнение интенсивностей линий в методе поляризационного фотометрирования, в методе гомологических пар и в методе ступенчатого ослабления и оценку исчезновения линий в методе логарифмического спектра производят на-глаз, что ведет к ошибкам. Такая оценка требует большого навыка, опытности и внимания. Поэтому следует применять метод объективного фотометрирования, которое и повышает точность определений и облегчает труд работника.

ЭФФЕКТ ОБИСКРИВАНИЯ

«Эффектом обискривания» называют изменение в процессе непрерывного образования искры соотношения интенсивностей линий, применяющихся для анализа. Это явление было обнаружено нами в 1933 г. (9) при разработке метода количественного спектрального анализа дуралюмина. По снимкам спектров, сделанным один за другим в течение 10 мин., было установлено, наряду с общим ослаблением интенсивности всех линий от спектра к спектру, более сильное, сравнительно с линиями алюминия, ослабление линий магния. Кроме того, было найдено наиболее устойчивое состояние искры и установлено время предварительного обжига.

Несколько позже это явление было обнаружено и другими исследователями (20), (23), (24).

Применение фотографического метода количественного спектрального анализа с микрофотометром дало возможность более подробно изучить «эффект обискривания». Для этого, пользуясь для возбуждения искры искровым возбудителем Фейснера, были приготовлены три пластинки, на каждой из них дважды были сняты спектры с одной и той же пробы дуралюмина при непрерывном горении искры. Первый спектр снимали в момент включения искры, второй — после первой минуты горения искры, третий — после двух, четвертый — после трех и т. д., затем образцы зачищали напильником и опыт повторяли в таком же порядке снова, причем спектры снимали на той же самой фотопластинке. Экспозиция установлена была в 45 сек. На полученных спектрограммах были профотометрированы при помощи микрофотометра наиболее подходящие для определения Cu, Mg, Mn, Fe, Si и Ni в алюминиевых сплавах спектральные линии. Для каждого элемента, по данным фотометрирования во всех спектрах выбранных пар линий, были найдены разности почернений:

$$S_{\text{пр}} - S_{\text{ос}} = \lg \frac{I_{\text{ос}}}{I_{\text{пр}}},$$

где $S_{\text{пр}}$ и $S_{\text{ос}}$ — почернения линий примеси и линии основного вещества,

$I_{\text{пр}}$ и $I_{\text{ос}}$ — отклонения зеркальца гальванометра, полученные при фотометрировании этих линий за вычетом нулевой точки.

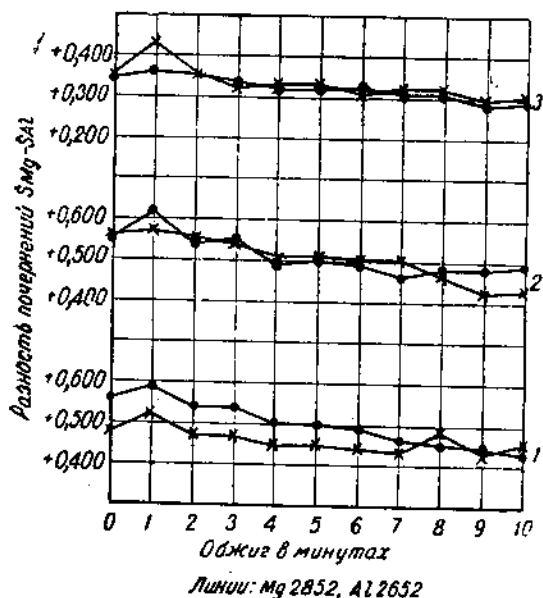


Рис. 32. Изменение разности почернений по магнию.

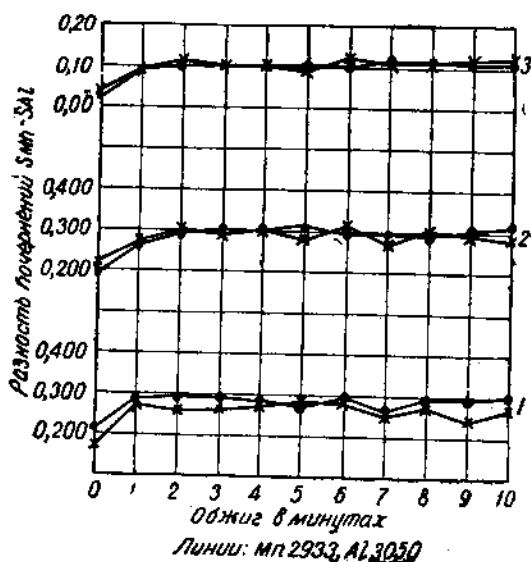


Рис. 33. Изменение разности почернений по марганцу.

Полученные результаты для каждой пары линий представлены на графиках, где по оси абсцисс отложено время горения искры в минутах, отсчитанное от момента включения тока до начала съемки соответствующего спектра (обжиг), а по оси ординат отложена разность почернений. На рис. 32 и 33 приведены такие графики по магнию и марганцу. На каждом рисунке даны три пары графиков, соответствующие трем различным пластинкам, на каждой из которых было сделано по два независимых опыта с одними и теми же электродами.

Проведенные исследования показали, что по Cu, Mn, Fe, Si, Ni наблюдается сильный прирост разности почернений в первую минуту после включения тока. Во вторую минуту разность почернений для Mn очень медленно возрастает, а для Cu, Fe, Si и Ni очень незначительно падает. После двухминутного горения искры для Cu, Mn, Fe, Si и Ni разность почернений (или соотношение интенсивностей линии алюминия и линии примеси) колеблется около какой-то средней величины (в пределах ошибок спектрального анализа) в течение 10-ми-

нутного обжига, причем эти отклонения от среднего значения носят случайный характер. По магнию, в случае пары Mg—2852 и

Al—2652 в течение первой минуты горения искры наблюдается некоторый прирост разности почернений, а после — систематическое падение. Для пары Mg — 2790,8 и Al — 2568 падение разности почернений наблюдается сразу же с момента включения тока.

Кривые «эффекта обискривания» по Mg для пары Mg—2852 и Al—2652 показывают, что в течение третьей минуты горения искры разность почернений изменяется очень медленно. Отсюда следует, что именно в этом промежутке времени находится наиболее выгодная область экспозиций для количественного определения магния по этой паре. Точно так же и по другим элементам после двухминутного горения искры устанавливается устойчивое соотношение интенсивностей линий примесей и алюминия. Кривые «эффекта обискривания» для пары Mg—2790,8 и Al—2568 показывают, что более или менее постоянное соотношение интенсивностей этих линий устанавливается лишь на четвертой минуте.

Приведенные выше графики позволяют судить лишь об изменении соотношения интенсивностей линий примесей и линий основного вещества, но не дают характеристики каждой линии в отдельности. Пользуясь результатами измерений одной первой пластинки, по каждому из упомянутых элементов были построены графики изменения абсолютной интенсивности линий алюминия и примеси в отдельности. В качестве примера приведены такие графики по магнию и марганцу (рис. 34 и 35). Здесь по оси абсцисс отложено время обжига в минутах, по оси ординат — почернение, измеренное микрофотометром.

Полученные графики показывают, что во всех случаях в первую минуту интенсивность всех спектральных линий падает, причем по сравнению с линиями примесей (за исключением линий Mg — 2790,8) падение интенсивности линий алюминия протекает более быстро. Этим и объясняется прирост разности почернений в первую минуту после включения тока.

Во вторую минуту, наоборот, по всем элементам, кроме магния, наблюдается небольшой прирост интенсивности спектральных линий. Незначительное уменьшение разности почернения в этом промежутке времени для Cu, Fe, Mn, Si и Ni связано с несколько более быстрым приростом интенсивности линий Al по сравнению с линиями упомянутых примесей. Абсолютная интенсивность линий Mn — 2933 во вторую минуту также возрастает (рис. 35), но, в отличие от Cu, Fe и Si, в данном случае прирост почернений линий Mn равен приросту почернения линий Al. Если же судить по второй и третьей фотопластинкам, почернение линий Mn растет даже быстрее, чем почернение линий Al. Эти данные вполне объясняют ход графика рис. 33 на участке между первой и второй минутой.

После двухминутного горения искры интенсивность всех линий, за исключением Mg, остается неизменной в течение 10 мин., если не считать отдельных отклонений от среднего значения,

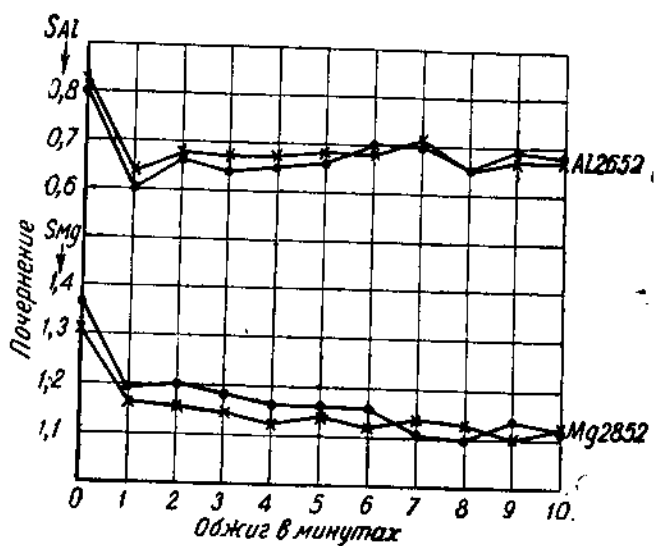


Рис. 34. Изменение абсолютной интенсивности линий по магнию.

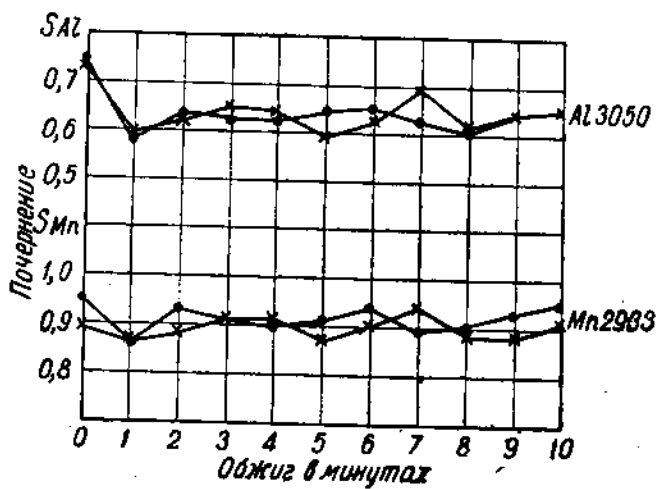


Рис. 35. Изменение абсолютной интенсивности линий по марганцу.

вызванных обычными погрешностями спектрального анализа и возможной неточностью при отсчете экспозиций.

Абсолютная интенсивность линии $Mg - 2852$ (рис. 34) во вторую минуту горения искры остается неизменной, а после двухминутного обжига начинает медленно падать. Интенсивность линии Al во вторую минуту возрастает, а затем остается неизменной. Это обстоятельство и приводит к тому, что разность почернений для пары линий Mg и Al (рис. 32) после второй минуты обжига падает более медленно, чем после первой минуты.

Что касается линии $Mg - 2790,8$, то ее абсолютная интенсивность в отличие от всех других линий быстро падает в течение 4 мин., после чего это падение несколько замедляется. Это обстоятельство объясняет факт непрерывного падения разности почернений пары $Mg - 2790,8$ и $Al - 2568$, начиная с включения искры.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Для алюминиевых сплавов равновесное состояние искры, соответствующее наиболее устойчивому соотношению интенсивностей линий примесей и алюминия, устанавливается после двухминутного горения искры. Абсолютная интенсивность тех и других линий, кроме линий Mg , остается постоянной до 10 мин. Соотношение интенсивностей линий Mg и Al после двухминутного обжига медленно изменяется за счет постепенного уменьшения интенсивности линий Mg .

2. В первую минуту действия искры интенсивность линий алюминия и примесей сильно падает, причем линии примесей (за исключением $Mg - 2790,8$) ослабевают медленнее и поэтому разность почернений $S_{np} - S_{oc}$ в этом промежутке возрастает.

3. В течение второй минуты горения искры наблюдается менее ярко выраженная область. Соотношение интенсивностей пар здесь менее определено и имеет довольно случайный характер в отдельных опытах. Абсолютная интенсивность линий в этой области во всех случаях (за исключением линии Mg) возрастает.

Проведенные опыты, не вскрывая сущности явления, указывают (если не считать первых двух минут от начала опыта) на наличие «эффекта обесквивания» для магния. Это, повидимому, связано с рядом изменений в процессе возникновения и возбуждения паров, которые в свою очередь обусловлены нагреванием электродов и образованием на разрядной поверхности пленки окислов, что приводит к фракционному парообразованию.

КРАТКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

1. Wache X., *Comptes Rendus*, 177, 39—41, 1923.
Составлена таблица „последних“ линий для определения примесей меди в алюминии. Источник возбуждения—искра между металлическими электродами.
2. Adan R., *Bull. Fed. Industr. Chim. de Belgique* 5, 447—451, 1927.
Качественный анализ чистого алюминия на примеси Cu, Pb, Sn, Fe, Si, Mg, Ni, Zn, Bi, Ag. Источник возбуждения — искра и дуга.
3. Negresco T., *Theses*, Paris, 1927; см. также *J. de Chim Physique* 25, 142, 216, 308, 343, 363, 1928.
Метод стандартов для определения Cu, Mg и Cd в алюминии. Источник возбуждения — искра.
4. Hull F. and Steel G., *Prac. Am. Soc. for test. materials* II, 284, 1927.
Рассортировка четырех сплавов алюминия. Источник возбуждения — искра и дуга.
5. Schleicher A. und Clermont J., *Z. S. für analyt. Chem.* 86, 192—216, 271—288, 1931.
Определение примесей Fe, Si и Ti в чистом алюминии методом гомологических пар с подстановкой вспомогательного спектра меди. Источник возбуждения — искра.
6. Clermont J., *Z. S. für analyt. Chem.* 90, 1—15, 321—330, 1932.
Определение Cu и Zn в алюминии и его сплавах. Метод и источник возбуждения те же, что и в предыдущей работе (5).
7. Petrey A. W. *Indust. and Eng. Chem.* 4, 265—267, 1932.
Определение Na в алюминии. Источник возбуждения — дуга с графитовыми электродами.
8. Gerlach W. und Riedl E., *Sitzungsber. bayer Akad. Wiss* (2), 227—236, 1933.
Качественный анализ чистого алюминия. Во многих сортах алюминия обнаружено до 14 элементов: Cu, Fe, Si, Mn, Cr, Ag, Ca, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn, Sc. Источник возбуждения — обрывная дуга. Чувствительность анализа достигает 0,001—0,0001%.
9. Бажулин П. А., Баскаков А. А. и Стриганов А. Р. *Журн. Тех. физ.*, т. 4, вып. 3, стр. 578—586, 1934.
Определение Mg, Mn, Fe, Si в дуралюминие методом гомологических пар с подстановкой вспомогательного спектра меди. Источник возбуждения — искра $C=0,01\mu F$, $L=0,0002$.
10. Triche H., *Compt. rend.* 199, 419—421, 1934.
Определение Si. Исследуемые пробы растворяли в соляной кислоте, затем раствор смешивали с раствором вспомогательного вещества—олова. По количеству добавленного вспомогательного вещества, соответствовавшему равенству двух спектральных линий (исследуемой примеси и вспомогательного

вещества), определяли неизвестное содержание по заранее построенной кривой. Источник возбуждения—искра (между двумя каплями раствора на двух кварцевых трубках, или между металлическим электродом и поверхностью раствора).

11. Triche H. *Bull. Soc. Chem. France* (V) I, part 4, 495—505, 1934.

Определение Mg в алюминиевых сплавах. Метод тот же, что и в предыдущей работе (10). Вспомогательное вещество — хром.

12. Von-Someren E. H. S., *J. Inst. of Metals*, 55, 265—274, 1934.

Определение Cu, Fe, Si, Mn, Mg, Zn, Ni, Sn, Cd в алюминии и его сплавах методом гомологических пар. Источник возбуждения — искра ($C=0,14 \mu F$ и $L=0,0002 H$); искровой промежуток 4 мм.

13. Стриганов А. Р. *Журн. Техн. физ.*, т. V, вып. 7, 1935, стр. 1145—1157.

Определение Cu, Mg, Mn, Fe, Si и Zn в чистом алюминии методом гомологических пар. Источник возбуждения — искра ($C=0,01 \mu F$, $L=0,0002 H$); искровой промежуток 2,5 мм.

14. Triché H., *Compt. rend.*, 200, 1665, 1935.

Определение Ca в алюминии и его сплавах. Метод указан в предыдущей работе (10). Вспомогательное вещество — барий.

15. Smith D. M. *J. Inst. of Metals* 56, 257—268, 1935.

Определение Cu, Fe, Si, Mn, Ti в алюминии методом гомологических пар с подстановкой вспомогательного спектра. Вспомогательное вещество — сплав алюминия с 1,0% никеля. Линии указанных примесей сравнивались с линиями никеля. Источник возбуждения — искра ($C=0,006 \mu F$, $L=0,00019 H$).

16. Стриганов А. Р., „Заводская лаборатория“ № 5, стр. 614—620, 1936.

Определение Mg, Fe, Co в силумине методом гомологических пар и методом логарифмического сектора. Качественный анализ на Zn, Bi, Sb, Na, Ti, Ca. Источник возбуждения — искра ($C=0,01 \mu F$, $L=0,0002 H$).

17. Введенский Л. Е. „Заводская лаборатория“ № 11, стр. 1349—1352, 1936.

Определение Si, Fe и Cu в сплаве Al—Si; определение Si, Fe и Cu в сплаве Al—Cu; Fe и Si в техническом алюминии. Метод ступенчатого ослабления с градуированным ослабителем. Источник возбуждения—искра ($C=0,01 \mu F$, $L=0,00002 H$).

18. Сухенко К. А., „Заводская лаборатория“ № 6, стр. 757—763, 1936.

Определение Si и Cr в силумине методом поляризационного фотометрирования. Вспомогательное вещество — железо. В искровой промежуток вставляли исследуемый образец и образец углеродистой стали. Источник возбуждения искра ($C=0,01 \mu F$, $L=0,000027 H$).

19. Сухенко К. А., „Заводская лаборатория“ № 11, стр. 1347—1349, 1936.

Определение Mg, Cu, Fe и Ti. Метод тот же, что и в предыдущей работе (18). Вспомогательное вещество для определения Fe — красная медь.

20. Scheibe G. und Schöntag, *Metallwirtschaft*, 6, 139—141, 1936.

1. Определение Si, Cu, Na, Mg методом поляризационного фотометрирования. Вспомогательные линии для Si, Cu, Na — линии воздуха; для Mg — линии электролитической меди. 2. Определение Si, Mg, Mn, Fe фотографическим методом с применением нерегистрирующего микрофотометра. Источник возбуждения — искра ($C=6500 \text{ см.}$, $L=6000 \text{ см.}$).

21. Стриганов А. Р., „Заводская лаборатория“ № 9, стр. 1098—1102, 1937.

Рассортировка 14 алюминиевых и магниевых сплавов методом спектрального анализа. Источник возбуждения — искра ($C=0,01 \mu F$, $L=0,0004 H$).

22. Стриганов А. Р., „Заводская лаборатория“ № 7, стр. 972—978, 1937.

Сводная статья по разработанным методам количественного спектрального анализа для определения Cu, Mg, Mn, Fe, Si, Zn, Co и Ti в алюминиевых сплавах.

23. Jeith W. und Beerwald A., Z. S. für Elektrochemie 43, 5, 342—350, 1937.

Количественный анализ четырех фаз системы Al—Mg фотографическим методом с применением нерегистрирующего микрофотометра. Источник возбуждения — искра, питаемая искровым возбудителем Фейсснера ($C=3000$ см, $L=800\,000$ см). Исследован „эффект обвискивания“. Установлено, что на результатах спектрального анализа магния (при содержании выше 3,5%) сказывается продолжительное хранение эталонов.

24. Kaiser H., Metallwirtschaft, 43, 1095—1101, 1937.

В статье подробно разобраны вопросы о возбуждении в искре, о форме электродов, об „эффекте обвискивания“ и о зависимости величин, измеряемых при спектральном анализе, от структуры сплава.

25. Стриганов А. Р. и Крупнова А. П., „Заводская лаборатория“ № 4, стр. 443—444, 1938.

Определение загрязнений никеля в алюминиевых сплавах методом гомологических пар. Источник возбуждения — искра.

26. Walbank F., Z. S. f. Metallkunde, 8, 257—261, 1939.

27. Kaiser H., Spektrochimica Acta, 1, 1—20, 1939.

28. Wilken J., Metallwirtsch., 7, 121—124, 1940.

Основные руководства

1. А. Н. Филиппов. Спектральный анализ, ОНТИ, 1937.

2. Г. Шейбе. Химический спектральный анализ, ОНТИ, 1938.

3. Таблицы спектральных линий, ГОНТИ, 1938.

4. J. M. Eder und E. Valenta. Atlas typischer spektren, Wien, 1924.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие	3
-----------------------	---

Глава I

Спектральные приборы

1. Спектроскоп ЛОМЗ	6
2. Спектроскоп с поляризационным фотометром	7
3. Спектрографы	9
4. Юстировка спектральных приборов	13

Глава II

Источники возбуждения

1. Пламя	18
2. Процессы возбуждения в дуге и искре	20
3. Дуга	21
4. Искра	25
5. Штатив для дуги и искры	25

Глава III

Дополнительная аппаратура

1. Приборы для рассматривания и измерения спектрограмм	28
2. Нерегистрирующий микрофотометр	30

Глава IV

Образцы и их приготовление

1. Форма образцов	34
2. Эталоны	35

Глава V

Качественный спектральный анализ

1. Основные данные и рекомендуемая аппаратура	38
2. Различные приемы качественного спектрального анализа	39
3. Определенные длины волн неизвестных линий	41

Глава VI

Рассортировка легких сплавов

	Стр.
1. Общие сведения	42
2. Характерные спектрально-аналитические признаки для различных сплавов	43
3. Ход анализа	47

Глава VII

Количественный спектральный анализ

1. Основы количественного спектрального анализа	49
2. Методы поляризационного фотометрирования	50
3. Определение составляющих алюминиевых сплавов методом поляризационного фотометрирования	51
4. Метод гомологических пар	54
5. Определение составляющих алюминия и его сплавов методом гомологических пар	56
6. Фотографический метод количественного спектрального анализа с применением микрофотометра	66
7. Определение составляющих алюминиевых сплавов фотографическим методом с применением микрофотометра	67
8. Сравнение различных методов количественного спектрального анализа	72

Глава VIII

„Эффект обесквивания“	75
Краткий обзор литературы по спектральному анализу алюминия и его сплавов	80

Приложения

Спектрограммы	83
-------------------------	----



22576

СПЕКТРОГРАММЫ

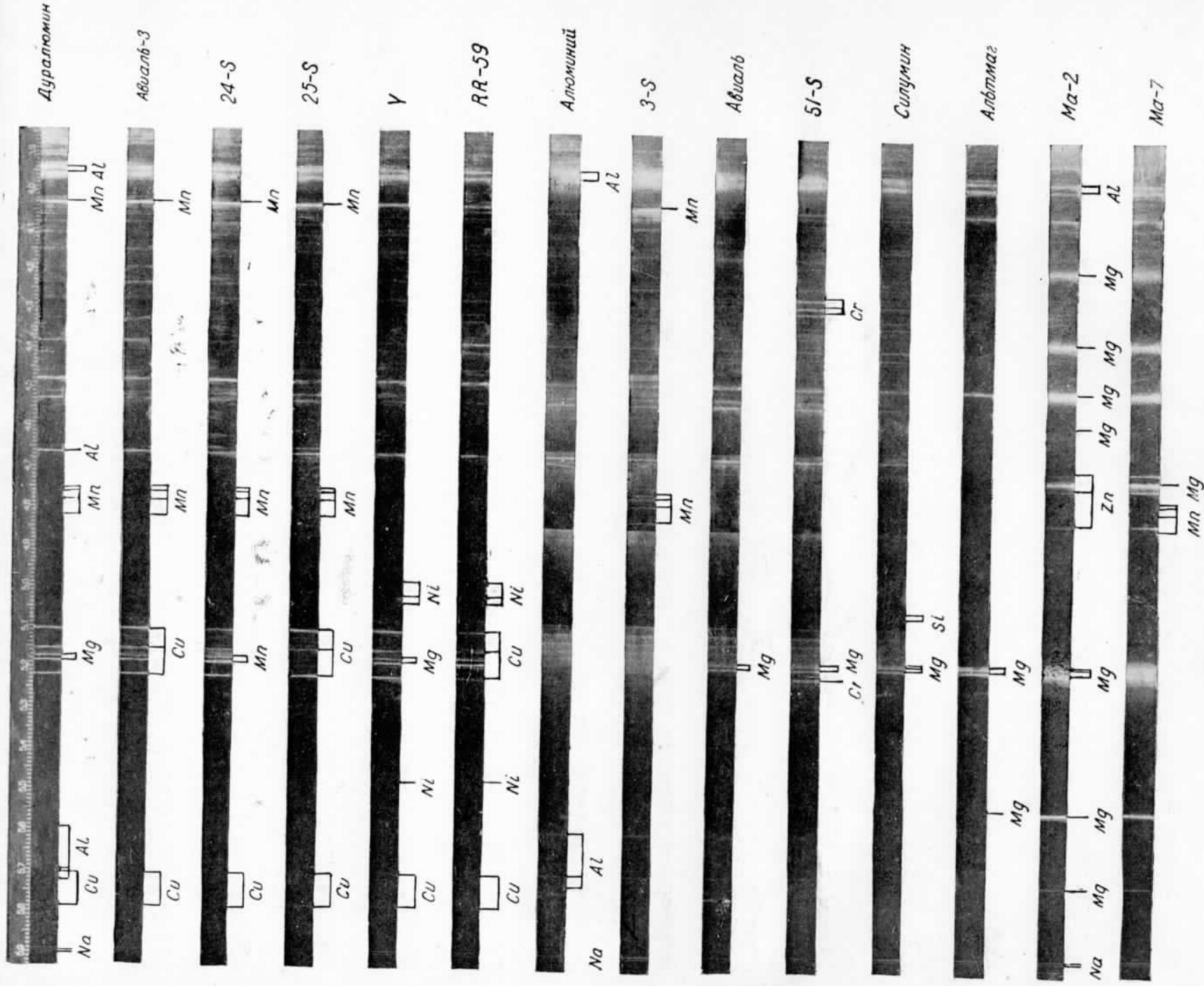
Объяснения к спектрограммам

На листе 1 представлены спектры (видимая область) различных алюминиевых и магниевых сплавов; здесь же отмечены длины волн тех линий, которые рекомендуется применять при рассортировке сплавов. Вверху помещена шкала длины волн. Спектры увеличены в 3 раза.

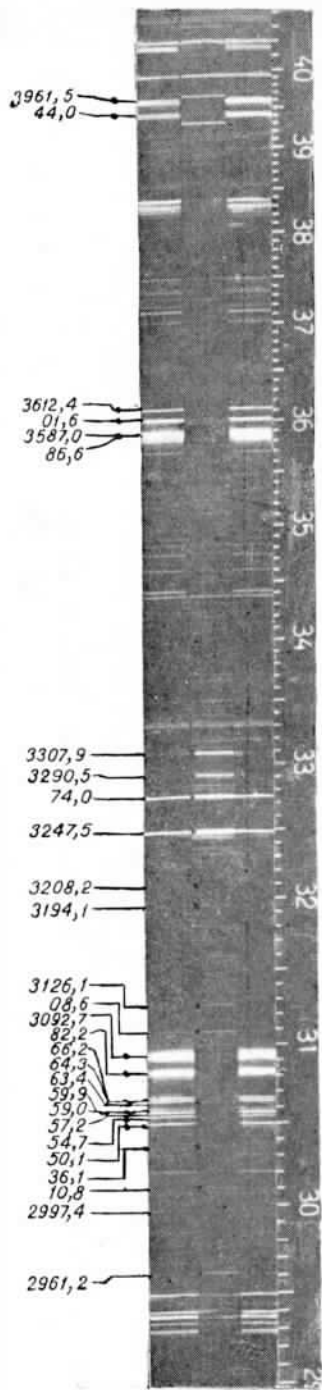
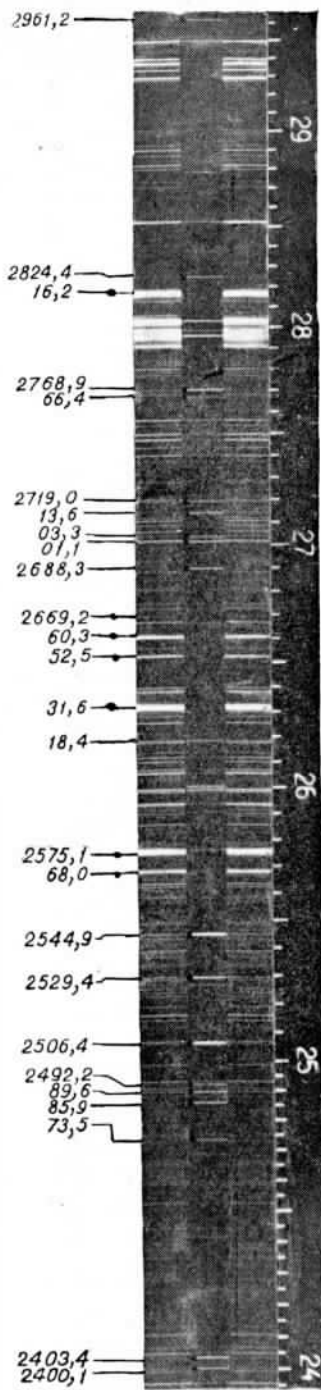
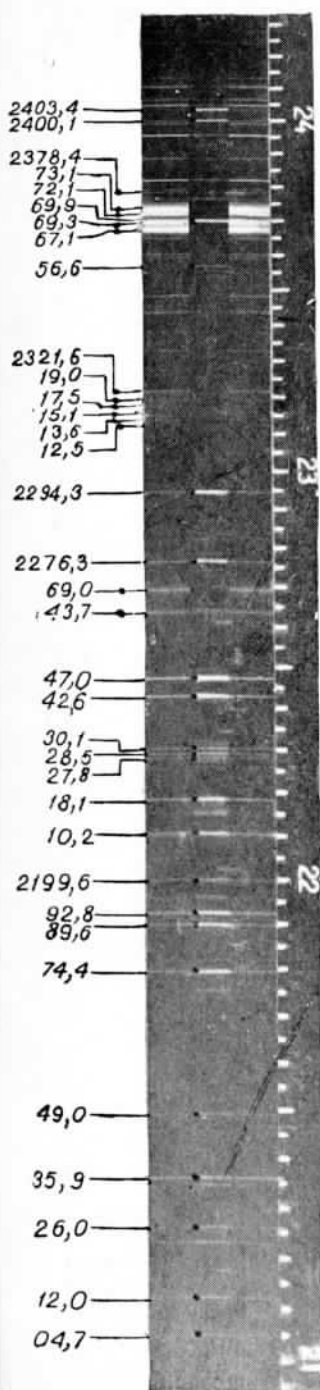
На листах II—XI даны спектрограммы ультрафиолетовой области от 4000 до 2100 Å, которая разбита на три участка. На каждом листе отмечены линии алюминия и линии одного какого-либо элемента, являющегося в данном сплаве примесью. Линии алюминия на всех листах отмечены черточкой с точкой, длины же волн этих линий приведены лишь на листе II. Для наглядности во всех случаях сверху и снизу, не передвигая кассеты, засняты спектры одного из сплавов алюминия, а между ними спектры данного чистого элемента. Взятые нами сплавы алюминия имели следующий состав:

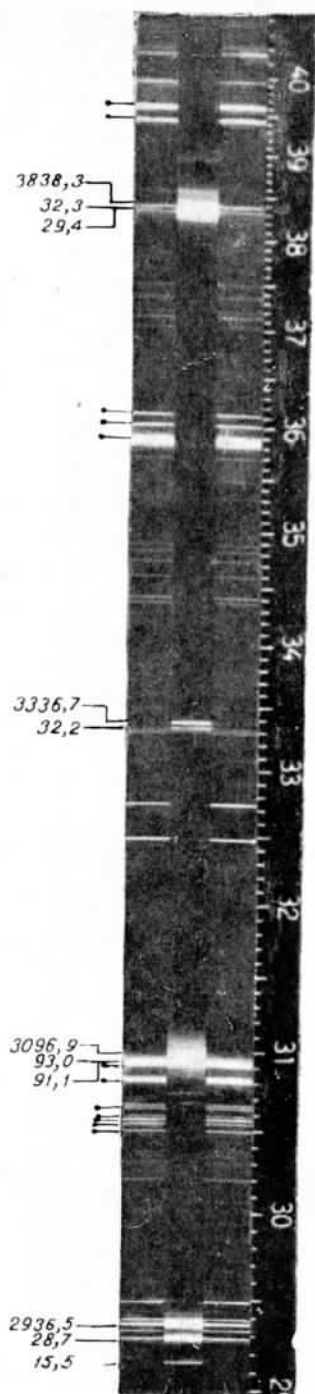
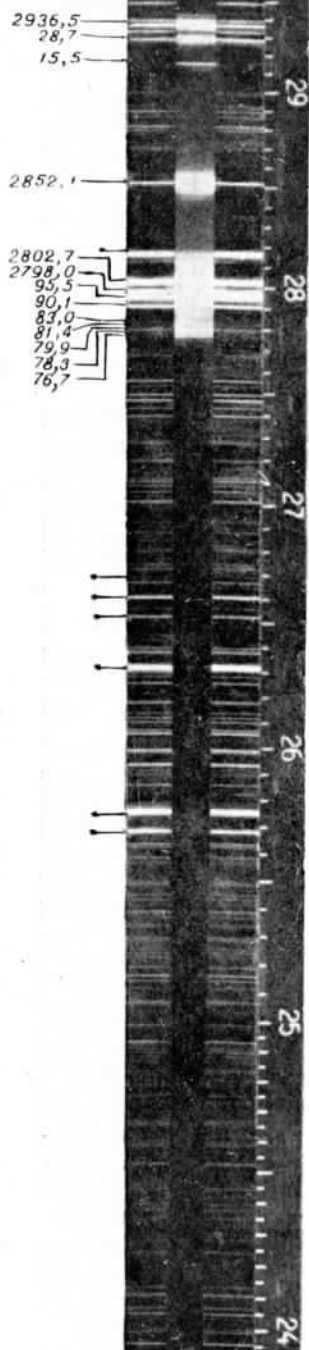
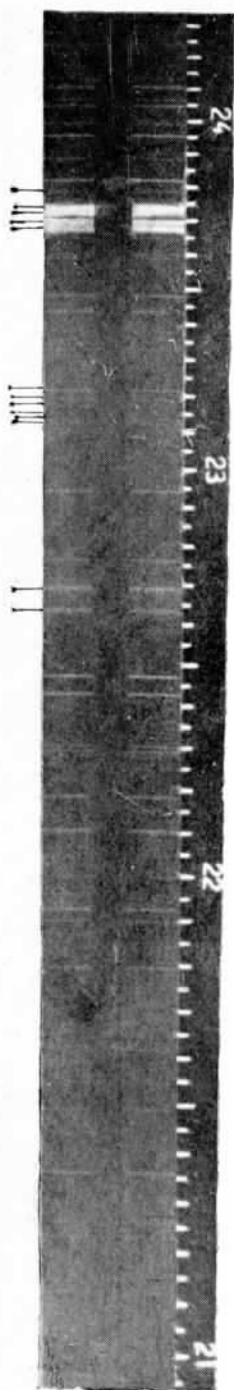
5,44% Cu, 0,97% Mg, 0,98% Mn,
1,03% Fe, 1,05% Si, 0,12% Ti, 2,0% Ni,
0,4% Zn, 0,8% Co, 0,30% Cr.



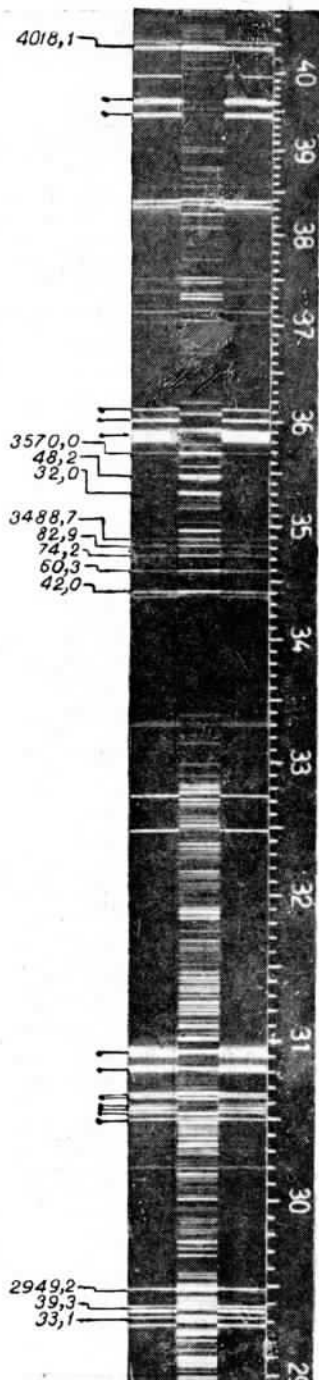
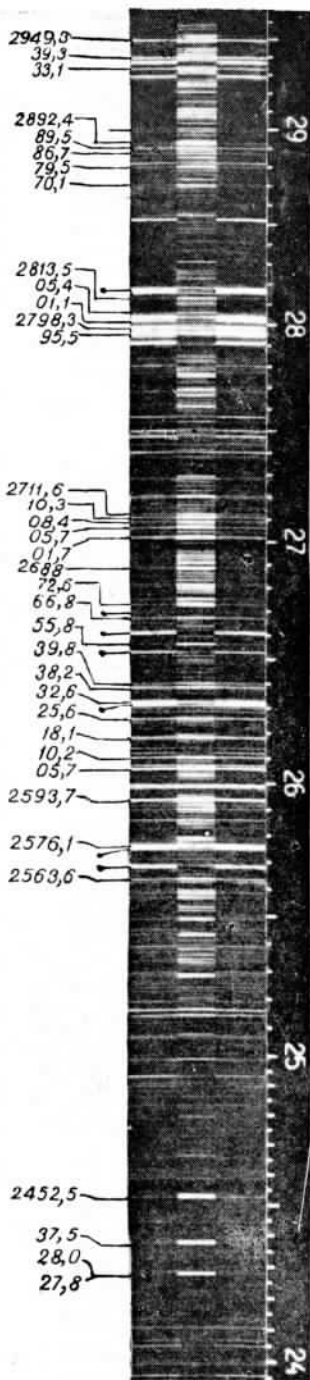
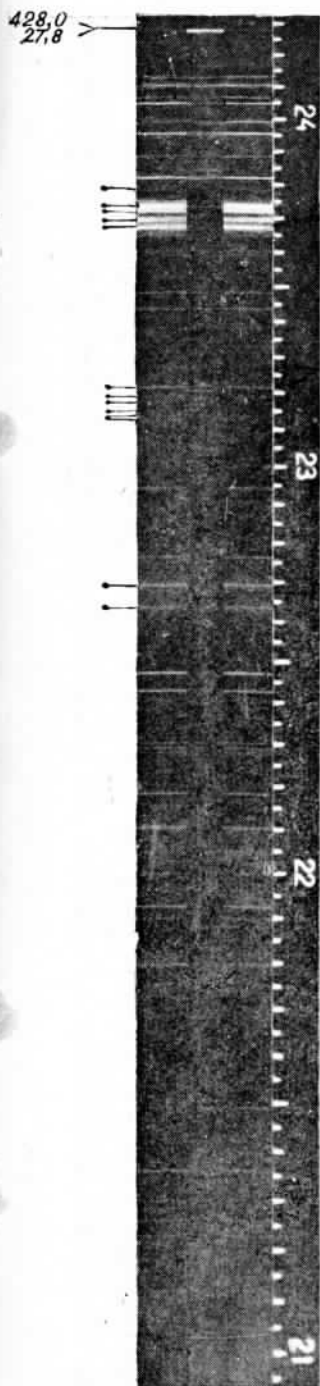


I. Спектры различных алюминиевых и магниевых сплавов.

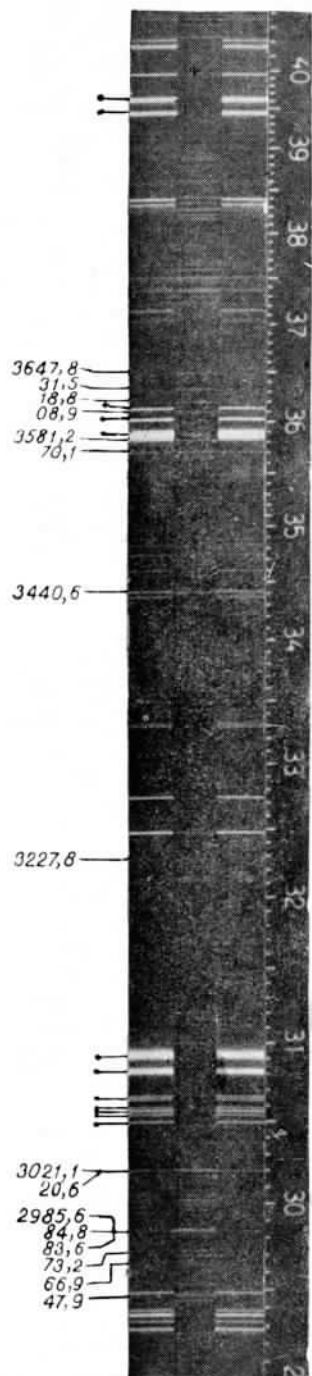
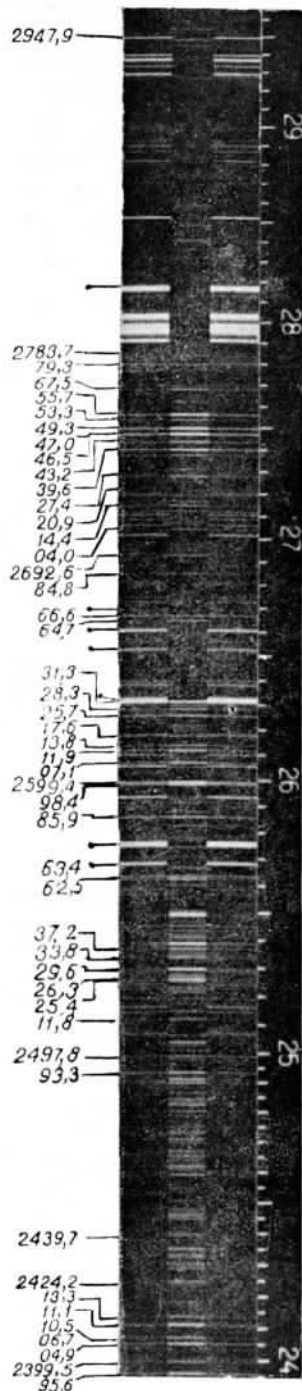
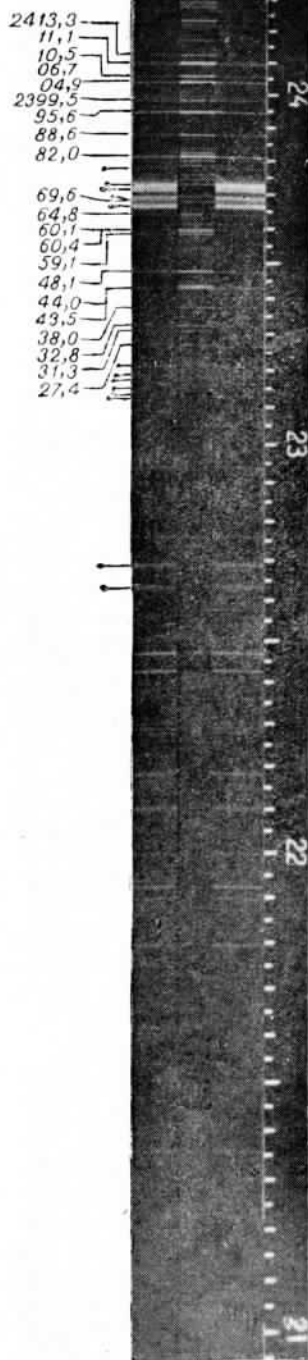




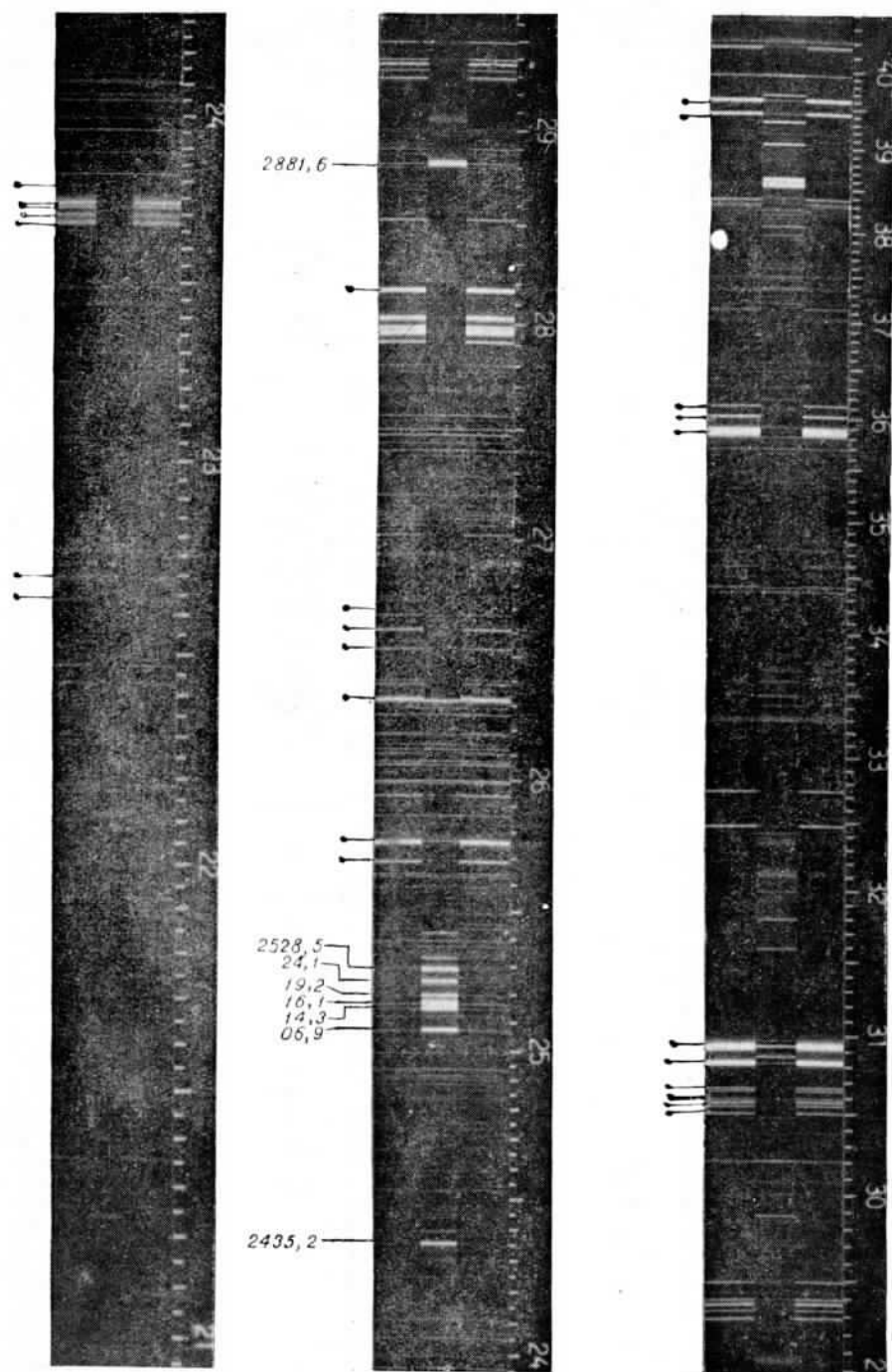
III. Линии магния



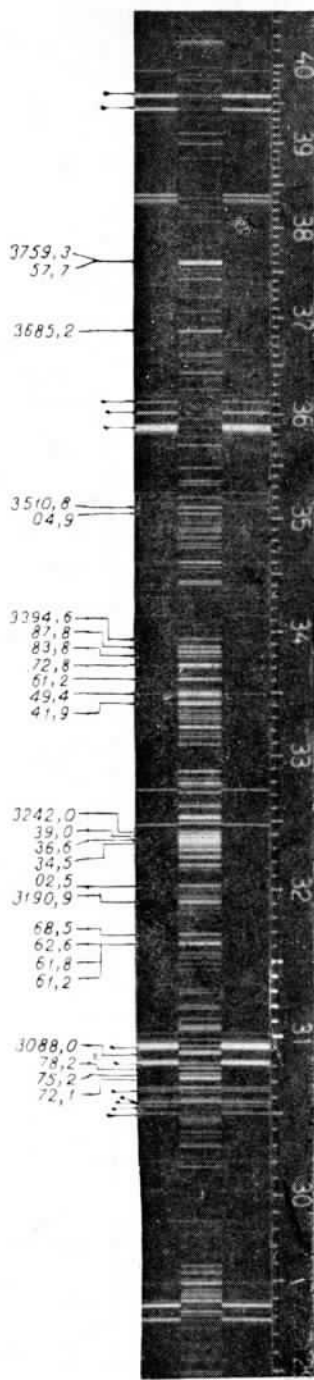
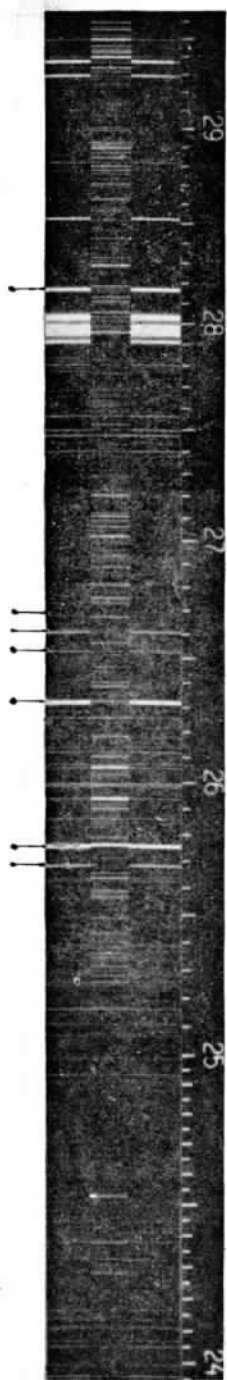
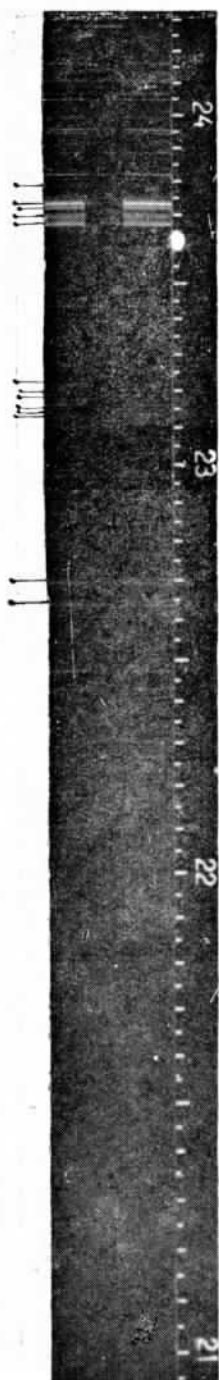
IV. Линия марганца.



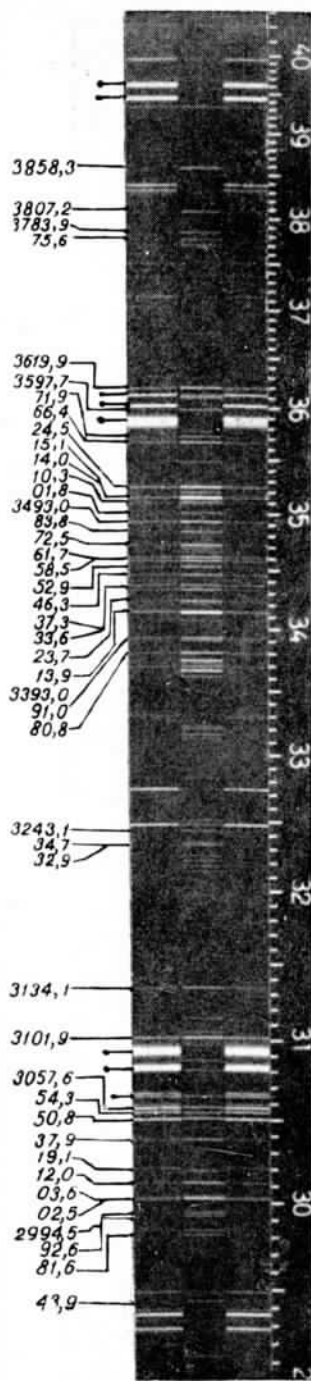
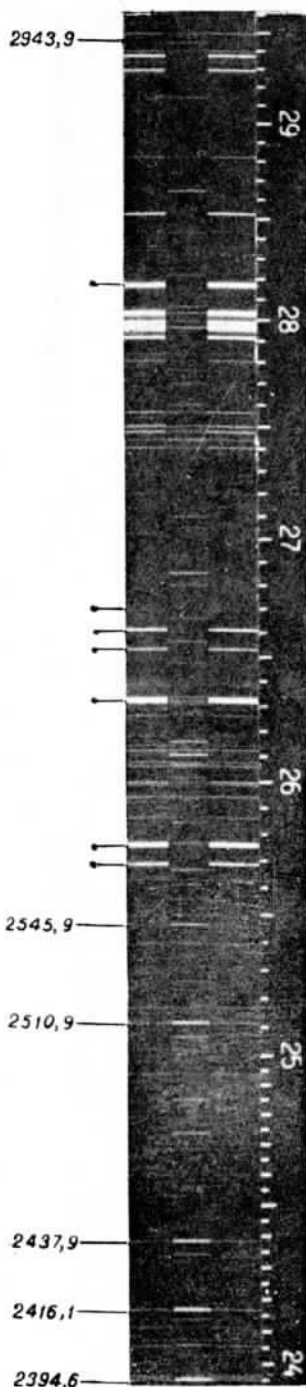
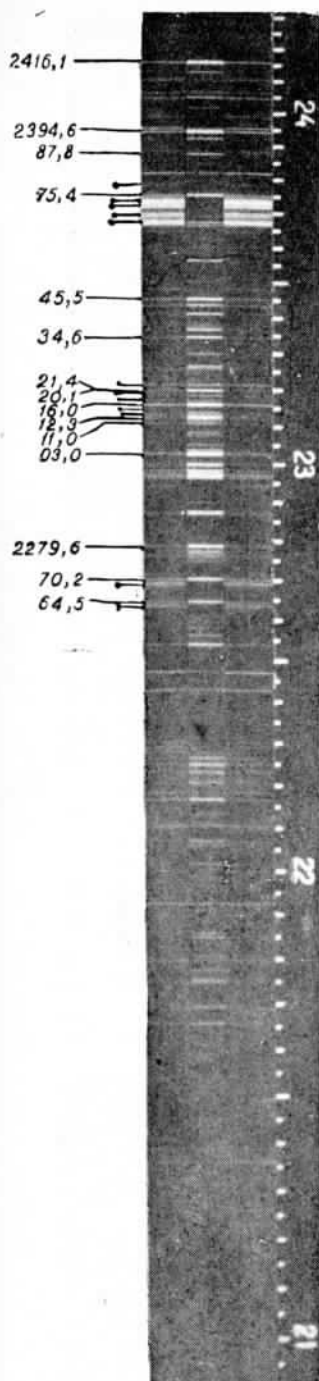
V. Линии железа.



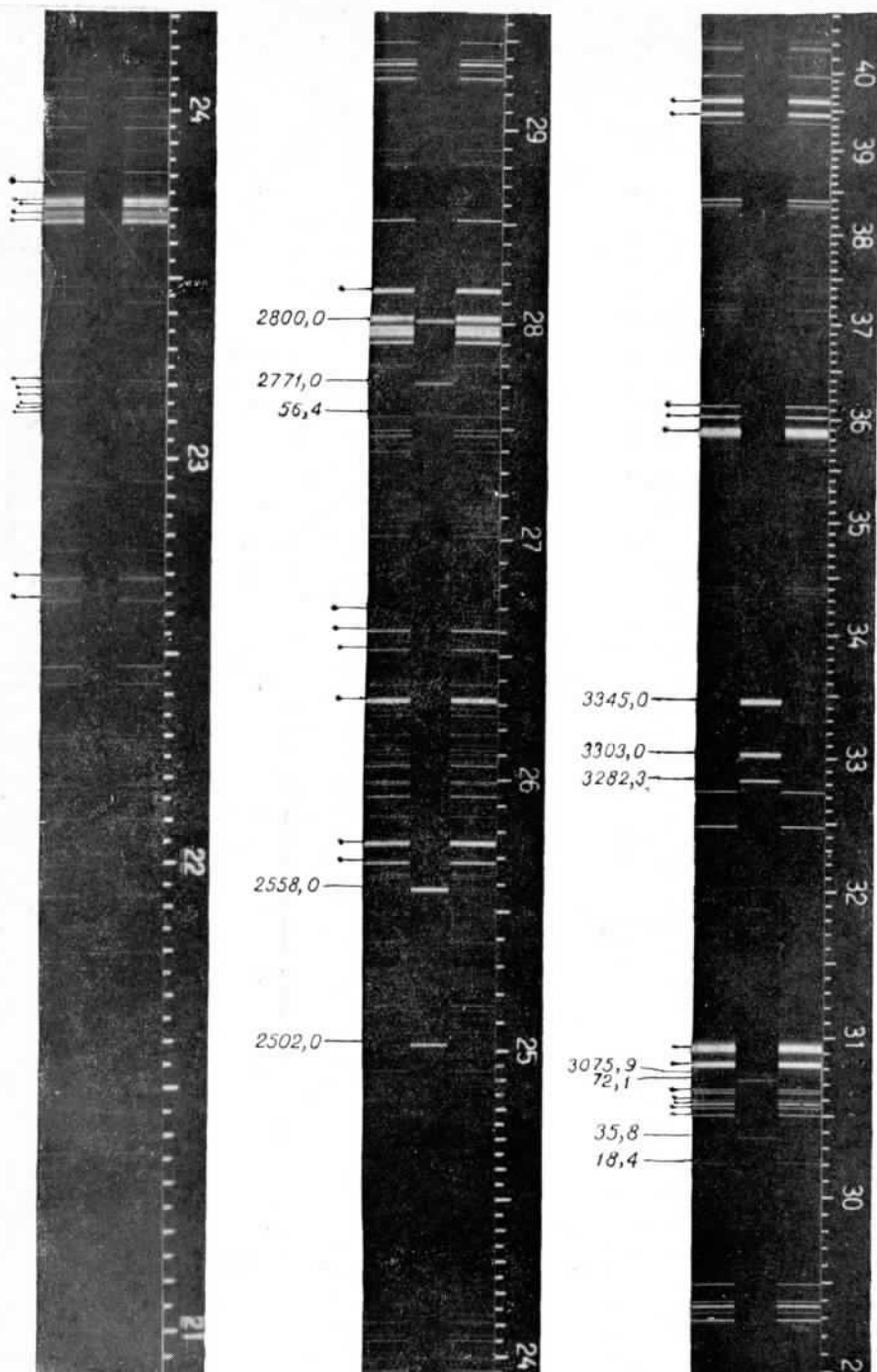
VI. Линии кремния.



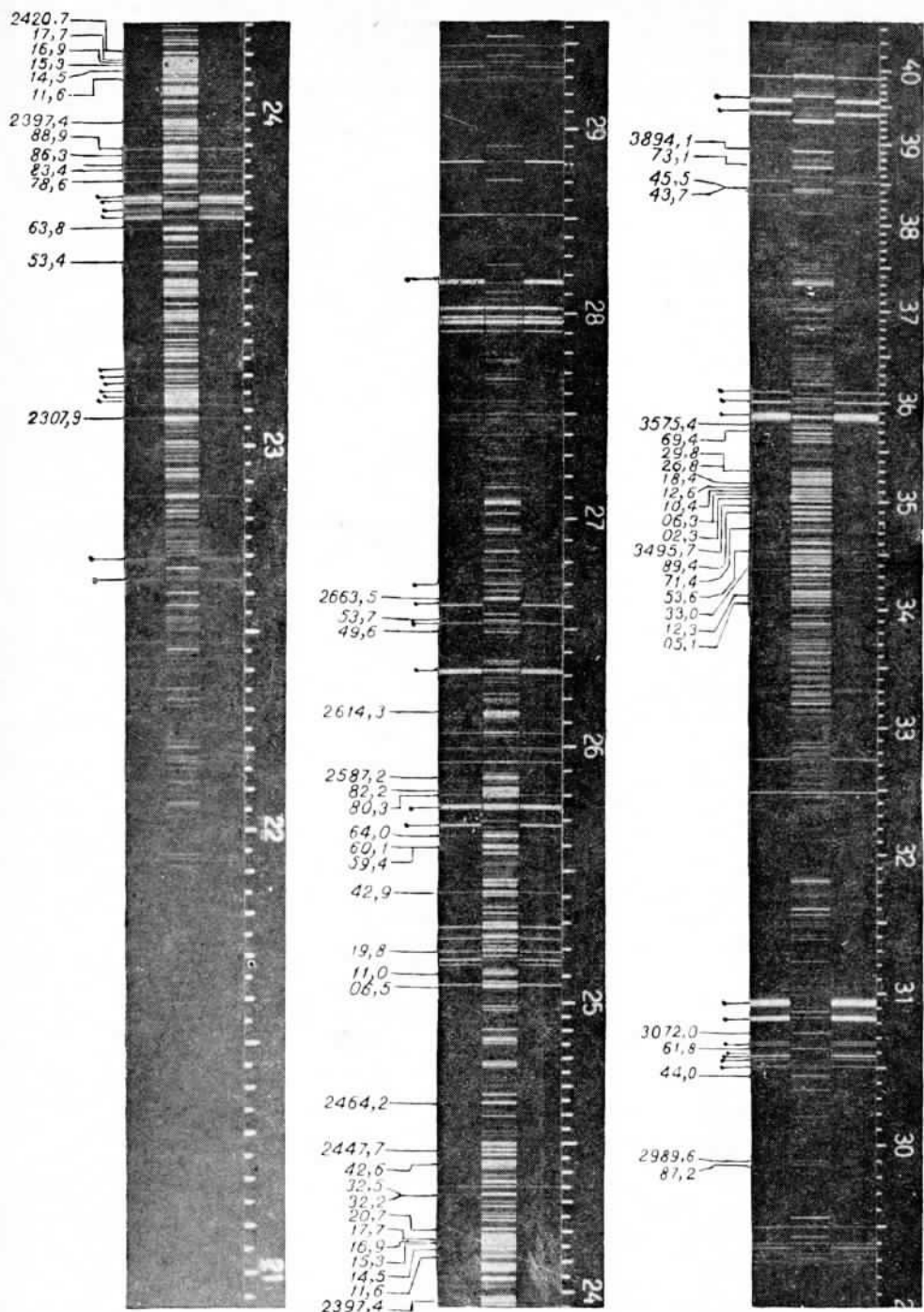
VII. Линии титана.



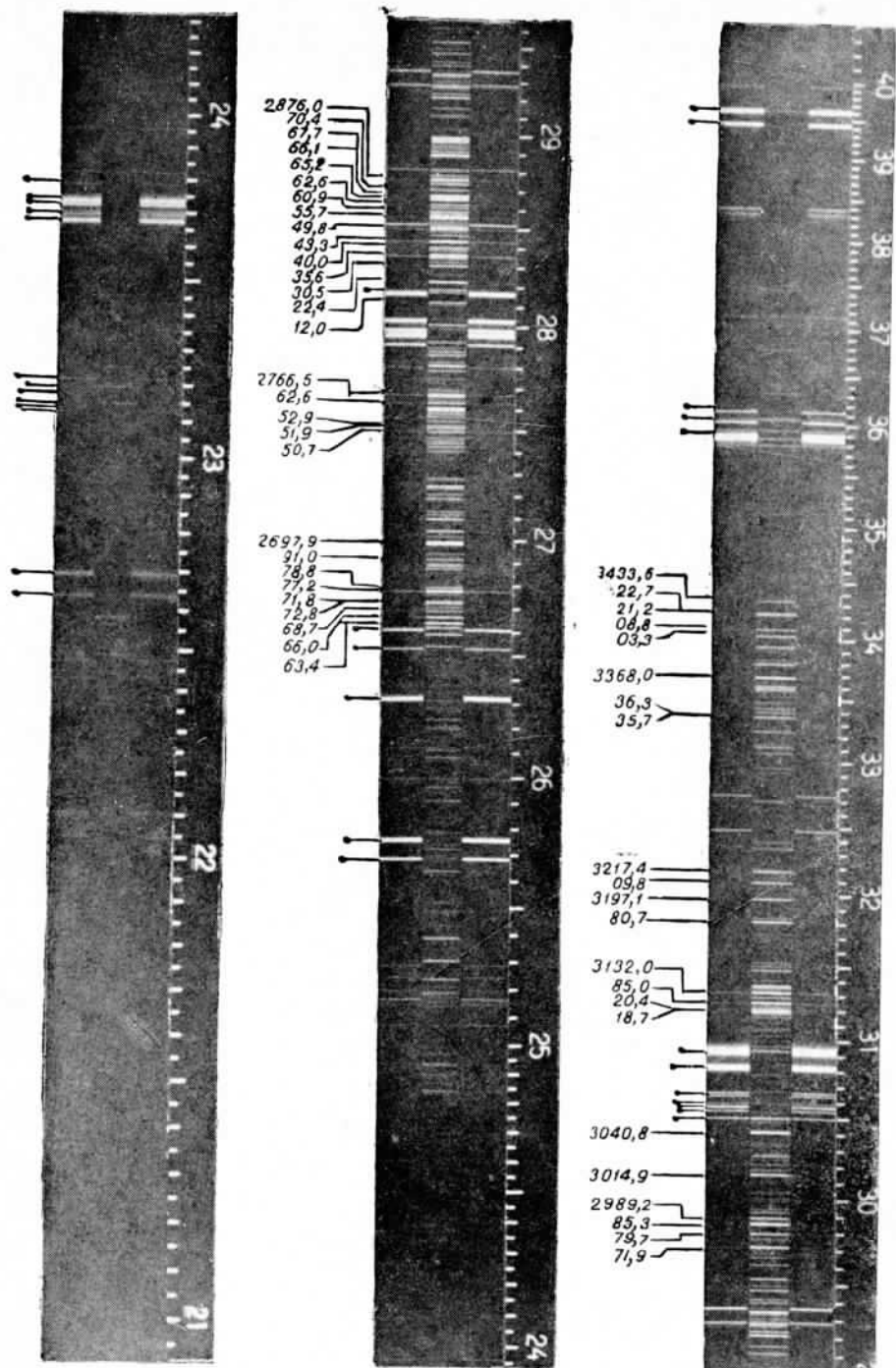
VIII. Линии никеля.



IX. Линии цинка.



Х. Линии кобальта.



XI. Линии хрома.

1940

RLST



0000000364828

-151941-
✓