

Содержание

1. Цель работы.....	4
2. Теоретическая часть.....	4
2.1.Эмиссионные спектры атомов.....	5
2.2.Качественный спектральный анализ сплавов.....	7
2.3. Визуальный полуколичественный спектральный анализ сплавов.....	9
3.Экспериментальная часть.....	10
3.1.Приборы и принадлежности.....	10
3.2. Назначение и устройство стилоскопа.....	10
4. Требования к технике безопасности.....	12
5. Выполнение работы.....	12
5.1. Качественный анализ.....	12
5.2. Полуколичественный анализ.....	14
6. Контрольные вопросы.....	14
Список литературы.....	14

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 77

КАЧЕСТВЕННЫЙ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ

1. Цель работы

1.1. Ознакомиться с визуальным методом качественного спектрального анализа сплавов.

1.2. Определить процентное содержание химического элемента в сплаве.

2. Теоретическая часть

Спектральный анализ – физический метод определения химического состава вещества, основанный на изучении спектров излучения или поглощения атомов или молекул, комбинационного рассеяния света твердых, жидких и газообразных проб, люминесценции вещества. В зависимости от применяемых методов спектральный анализ делится на:

1) эмиссионный анализ, использующий оптические спектры излучения атомов;

2) абсорбционный (спектры поглощения);

3) комбинационный, использующий спектры комбинационного рассеяния веществ, возбужденных монохроматическим излучением;

4) люминесцентный, использующий излучение флуоресценции и фосфоресценции веществ, возбужденных ультрафиолетовым излучением или катодными лучами;

5) рентгеновский, использующий спектры излучения, возникающие при переходах внутренних электронов в атомах или дифракцию рентгеновских лучей при прохождении их через исследуемое вещество;

6) радиоспектроскопический, использующий спектры поглощения молекул в микроволновом диапазоне длин волн.

Эмиссионный спектральный анализ применяется для изучения элементного состава сплавов.

Важными характеристиками спектрального анализа являются точность и чувствительность, быстрота и документальность (при фотографической или фотоэлектрической регистрации),

производительность и универсальность. Именно благодаря спектроскопии стал возможным экспресс-анализ в металлургическом производстве, оттеснив химический анализ. Спектральный анализ обеспечивает быструю сортировку сплавов, контроль проб и продукции литейного производства, определение состава незначительных примесей (с содержанием до 0,0001 %), является мощным методом анализа руд и минералов.

2.1. Эмиссионные спектры атомов

В эмиссионном спектральном анализе используются спектры испускания атомов и ионов, находящихся в свободном парообразном состоянии. Эти спектры появляются в результате электронных переходов внутри атомов или ионов и носят линейчатый характер. Спектр каждого элемента является строго его индивидуальной характеристикой и поэтому может быть использован для анализа вещества.

Линейчатый характер атомных спектров связан со строением атомов, дискретным (прерывным) распределением энергии, соответствующим стационарным состояниям атомов.

Атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена практически вся его масса, и отрицательно заряженных электронов, число которых в нейтральном атоме совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе Менделеева. Внутренняя энергия атомного ядра очень велика ($10^5 - 10^6$ эВ, что соответствует энергии квантов γ – излучения), энергия же связи внешних электронов с ядром составляет 1–10 эВ. Поэтому при использовании обычных источников возбуждения (дуга, искра) ядра атомов остаются в обычном невозбужденном состоянии, а появление линейчатых спектров в оптической области связано с дискретностью энергии электронов, находящихся в атомах.

В отличие от свободно движущегося электрона, имеющего непрерывный спектр энергий, электрон, находящийся в атоме, может иметь лишь дискретный ряд значений энергии.

На энергетических схемах возможные значения энергии атома изображаются горизонтальными линиями, причем все атомы одного и того же элемента имеют одинаковые уровни энергии. На рис. 2.1 графически изображена система уровней атома водорода, в которой

наиболее низкий уровень энергии соответствует атому, находящемуся в невозбужденном состоянии.

В основном состоянии атом может находиться неограниченное время. Все остальные состояния атома обладают большей энергией, представляют возбужденные состояния атомов с конечным временем жизни. Чтобы атом был способен излучать, его необходимо перевести в более высокое энергетическое состояние. При возбуждении атомов переход совершает обычно один из внешних (валентных) электронов.

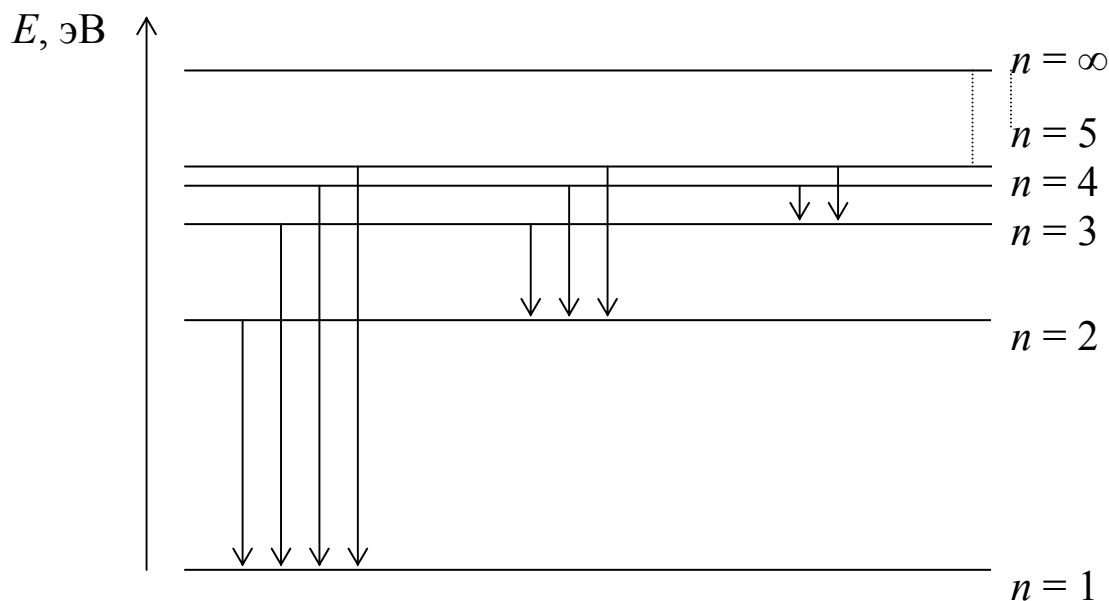


Рис. 2.1

В возбужденном состоянии атом находится около 10^{-8} секунд, после чего электрон самопроизвольно переходит на более низкие энергетические уровни, испуская кванты света. Некоторые из таких переходов показаны на рис. 2.1 стрелками. Энергия испускаемого при переходе фотона равна

$$h\nu = E_k - E_i,$$

где E_i, E_k – энергия атома в начальном и конечном состояниях; ν – частота излучения; h – постоянная Планка.

Спектральная линия с длиной волны $\lambda = \frac{c}{\nu}$ появляется при переходе атома из одного энергетического состояния в другое. При увеличении энергии возбужденного атома электрон переходит на более высокие уровни, его связь с ядром уменьшается. Если атому

сообщить достаточно большую энергию, то можно удалить электрон из атома, ионизовать его. На рис. 2.1 граница ионизации невозбужденного атома водорода соответствует переходу на уровень $n=\infty$. Энергия, необходимая для ионизации невозбужденного атома, т.е. работа отрыва внешнего электрона, называется потенциалом ионизации. Потенциал ионизации выше потенциала возбуждения любой спектральной линии в нейтральном атоме. Система энергетических уровней однократно ионизированного атома такая же, как у нейтрального атома предыдущего элемента в периодической системе Менделеева, так как они имеют одинаковое число электронов. Но у иона все линии смещены в коротковолновую сторону, так как заряд у иона на единицу больше, чем у нейтрального атома с тем же числом электронов. Для данного элемента могут наблюдаться спектральные линии нейтрального атома (так называемый дуговой спектр) и спектральные линии ионизованных атомов (так называемые искровые спектры). Спектр нейтральных атомов обозначается цифрой I, линии однократно, двукратно и т.д. ионизированных атомов – цифрами II, III и т.д. Уровни энергий электронов различных атомов отличаются, поэтому каждый атом излучает фотоны вполне определенных длин, присущих только этому элементу.

2.2. Качественный спектральный анализ сплавов

Задачей качественного спектрального анализа является установление химического состава анализируемого образца. Анализ основан на том, что каждый элемент имеет присущий только ему спектр излучения. Критерием наличия элемента в анализируемом образце является присутствие в спектре излучения характерных линий этого элемента. Полная расшифровка спектра и идентификация всех его линий – задача трудоемкая, связанная с большим числом измерений длин волн спектральных линий. Для проведения качественного спектрального анализа на заданные элементы выбирают характерные линии данного элемента, обычно это самые чувствительные спектральные линии. Их называют «последними» так как они исчезают в спектре последними при уменьшении концентрации элемента в пробе. Чувствительные линии

всех элементов хорошо изучены и приводятся в справочниках для спектрального анализа и в таблицах спектральных линий.

Многие линии различных элементов обладают близкими длинами волн, так что в спектрограмме накладываются друг на друга и становятся неразличимыми. Поэтому для получения надежных результатов следует убедиться в наличии нескольких характерных линий, принадлежащих данному элементу и находящихся в разных областях спектра.

Для проведения визуального качественного анализа с помощью стилоскопа следует предварительно ознакомиться со спектром железа или меди, которые являются основой многих сплавов. При первом знакомстве со спектром железа или меди, кажется, что он очень сложен из-за большого количества линий в эмиссионном спектре. Однако при внимательном рассмотрении становится заметным, что отдельные области спектра различаются между собой по цвету, линии отличаются друг от друга по яркости, некоторые линии располагаются в характерные группы, которые легко запоминаются.

Для примера на рис.2.2 представлен спектр меди. Идентификация «последних» линий того или иного химического элемента производится по специальным атласам спектра железа и меди.

Кроме линий основы (т.е. железа или меди), в таких атласах указаны «последние» линии химических элементов, по которым и производится качественный анализ образцов.

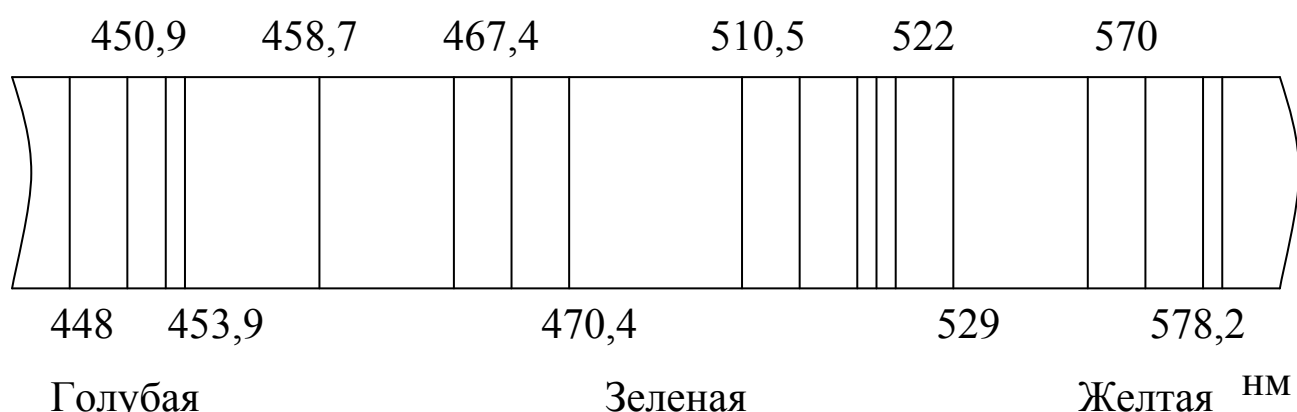


Рис.2.2

2.3. Визуальный полуколичественный спектральный анализ сплавов

Количественное содержание химического элемента в анализируемой пробе может быть установлено по измерениям интенсивностей спектральных линий. Эмпирически установлено, что интенсивность излучения спектральной линии монотонно возрастает с увеличением содержания определяемого элемента в пробе. Однако интенсивность спектральных линий зависит не только от процентного содержания анализируемого элемента, но и от условий возбуждения спектра, процессов поступления пробы в разряд, скорости испарения и ряда других факторов. Поэтому для установления количественного содержания элемента в сплаве пользуются оценкой относительной интенсивности двух спектральных линий – линий определенного элемента и линии сравнения. Глаз, как измерительный прибор, не может точно определить отношение интенсивностей спектральных линий, но может установить равенство или неравенство яркостей спектральных линий.

При анализе в качестве линий сравнения обычно выбирают спектральные линии основы сплава. Например, для сталей линиями сравнения являются линии железа.

В той области спектра, в которой находится анализируемая линия, всегда можно найти линию основы, интенсивность которой равна интенсивности линии примеси при данной концентрации. При изменении концентрации, интенсивность линии примеси может быть больше или меньше интенсивности линии сравнения. Поэтому для проведения измерения приходится выбирать несколько линий определяемого элемента и линий сравнения, расположенных в разных областях спектра, например группы Cr_1 , Cr_2 , Cr_3 , Cr_4 , Cr_5 , Cr_6 , при анализе содержания хрома в сплаве, группы Mn_1 , Mn_2 , Mn_3 , Mn_4 при определении содержания марганца и т.д.

Используя таблицы стилоскопических признаков, которые приводятся в атласах рядом со спектром соответствующих групп определяемых элементов, производят оценку содержания химического элемента в сплаве. В качестве примера в таблице 2.1 приведены стилоскопические признаки для определения концентрации хрома в сплаве по группе Cr_1 .

Таблица 2.1

Содержание хрома в %	Оценка интенсивностей линий в группе
0,05	$I = 4$
0,1	$I < 3$
0,2	$I \geq 3$

При стилоскопическом анализе допускается средняя погрешность 20 %.

3. Экспериментальная часть

3.1. Приборы и принадлежности

- 1) стилоскоп СЛ - 13 с фотометрическим клином;
- 2) набор электродов из различных сплавов;
- 3) дисковой медный электрод;
- 4) шаблон для установки межэлектродного промежутка;
- 5) атлас спектральных линий.

3.2. Назначение и устройство стилоскопа

Стилоскоп СЛ-13 предназначен для эмиссионного визуального качественного и полуколичественного спектрального анализа сталей, сплавов, цветных металлов в видимой области спектра (390–700 нм).

Стилоскоп используется в экспресс лабораториях литейных цехов, на складах при контроле материала, в научно-исследовательских и учебных лабораториях.

Оптическая схема стилоскопа показана на рис.3.1.

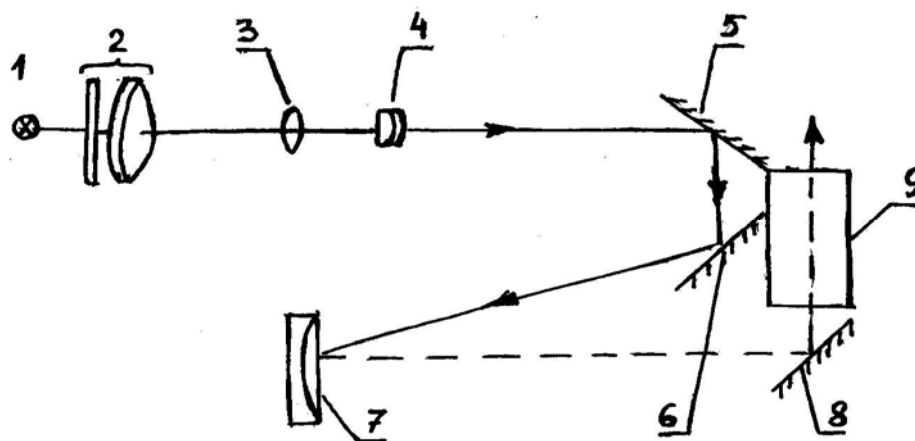


Рис. 3.1

Свет от дугового или искрового разряда 1, с помощью трехлинзовой системы 2, 3, 4 и зеркал 5 и 6 проектируется на дифракционную решетку 7, равномерно заполняя ее. Дифракционная решетка выполняет роль фокусирующего и диспергирующего элемента.

Оптическая система находится внутри корпуса 1 рис. 3.2.

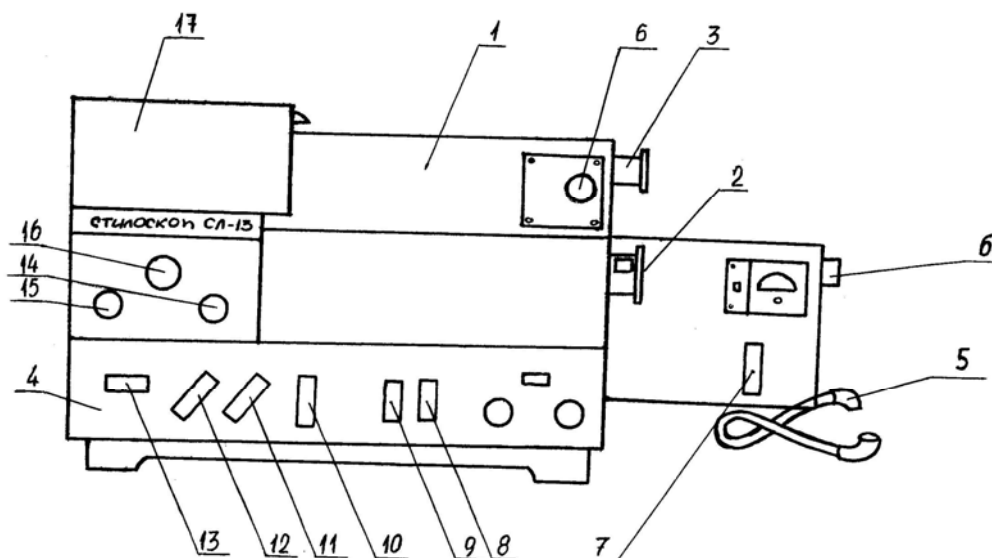


Рис. 3.2

Сканирование спектра осуществляется поворотом решетки вокруг оси, проходящей через вершину решетки с помощью маховика, соединенного с барабаном 2, на котором нанесена шкала с ценой деления 5 нм. Для удобства работы имеются два сменных окуляра с различным увеличением. Окуляр с увеличением 20^{\times} применяется при изучении спектров, богатых линиями (стали), окуляр с увеличением $13,5^{\times}$ – при анализе цветных металлов, сплавов. Установка окуляра осуществляется рукояткой 3. В левой части корпуса расположен кронштейн с держателем, в котором установлен дисковый электрод. Держатель электрода можно перемещать по высоте рукояткой 14, в направлении, перпендикулярном к оптической оси – рукояткой 15 и вращать дисковый электрод рукояткой 16.

На столике, сверху закрытым кожухом 17, можно установить образцы любых размеров и формы. Расстояние между образцом и электродом устанавливается с помощью съемных шаблонов, помещаемых вместо образца на столик. Электрод подводится к

шаблону до упора. Таким образом устанавливается межэлектродный промежуток 1,5 или 2 мм.

В качестве источника возбуждения спектра применяется специальный генератор 4. Напряжение от генератора к электроду подводится высоковольтным проводом 5 через контакт на кронштейне держателя электрода, а к образцу, установленному на столике – через заземленный корпус прибора.

4. Требования к технике безопасности

При выполнении работы необходимо:

- 1) внимательно ознакомиться с заданием и оборудованием;
- 2) проверить заземление стилоскопа и генератора, изоляцию токоведущих проводов, о замеченных неисправностях немедленно сообщить преподавателю;
- 3) без заземления приборы не включать. Менять образцы на столике стилоскопа можно только при выключенном приборе;
- 4) не загромождать рабочее место посторонними предметами;
- 5) режим работы генератора повторно-кратковременный: после трех минут непрерывной работы необходимо нажатием кнопки «СТОП» выключить прибор не менее, чем на одну минуту;
- 6) по окончании работы выключить установку, отсоединить токоведущие провода от электропитания и привести в порядок рабочее место.

5. Выполнение работы

5.1. Качественный анализ

Проведение качественного анализа сплава связано с двумя основными операциями:

- 1) получение спектра анализируемой пробы;
- 2) идентификация ряда спектральных линий, т. е. выяснение принадлежности линий определенным элементам по их длинам волн.

Анализ на те или иные элементы производится по указанию преподавателя. (Например Mg, Mn, Cr, Ni, W и т. д.) При анализе с помощью стилоскопа испытуемый образец является одним из электродов дуги, в качестве другого так называемого постоянного электрода используется дисковый железный или медный электрод.

Перед анализом поверхность образца и постоянного электрода очищается от грязи, окислы с помощью напильника.

1. Установить на столик шаблон, рукояткой 14 довести постоянный электрод до нижней поверхности шаблона так, чтобы электрод коснулся шаблона.

2. Убрать съемный шаблон, поместить анализируемый образец так, чтобы отверстие в столике перекрывалось; закрыть крышку 17.

3. Для получения режима дуги необходимо переключатель 9 рис.3.2 поставить в положение, соответствующее выбранному значению фазы (60°); переключатель 8 поставить в положение, соответствующее одному поджигающему импульсу; переключатель 10 – в положение 0, переключатель 12 – в положение II, переключатель 13 – в положение ВЫКЛ, переключатель 11 – в положение, соответствующее выбранному значению индуктивности (3 мкГн).

4. Барабаном 2 вывести на середину поля зрения требуемую область спектра. Для этого установить барабаном выбранную область длин волн (в нм) для одной из аналитических групп исследуемого элемента.

5. Включить в сеть приставку 7. Приставка соединяется с генератором соединительным шнуром 5. Ток можно изменять от 1 до 10 А с помощью рукоятки 6 в зависимости от спектроаналитической задачи (по указанию преподавателя).

6. Нажать кнопку «ПУСК» на генераторе.

7. Окуляром 6 добиться максимальной резкости спектральных линий.

8. Сравнить участок спектра, видимый в окуляре, со снимком спектра исследуемого элемента соответствующей области в атласе. Линии, подчеркнутые «=» в атласе – это «последние линии исследуемого элемента; линии, подчеркнутые «—» – линии основы.

9. Установить наличие или отсутствие в образце исследуемого элемента.

10. Проверить предполагаемое заключение по другим спектральным линиям искомого элемента, находящиеся в различных областях спектра.

11. По окончании анализа выключить стилоскоп кнопкой «СТОП».

5.2. Полукачественный анализ

Процентное содержание того или иного элемента в образце определяется после его обнаружения.

Для этого:

1) просматривают все группы спектральных линий данного элемента, сравнивают интенсивности линий для каждой аналитической пары, состоящей из линии анализируемого элемента и линии основы (например, анализируемый элемент Cr, основа – Fe);

2) по соотношению интенсивностей линий основы и примеси, пользуясь таблицами стилоскопических признаков, оценивают содержание анализируемого элемента в сплаве;

3) по окончании анализа стилоскоп отключают;

4) результаты измерений заносят в таблицу.

Табл.5.1

Исследуемый элемент	Спектральная группа	Оценка интенсивности	Содержание примеси, %

6. Контрольные вопросы

1. Что такое спектральный анализ?
2. Что такое эмиссионный спектральный анализ?
3. Что представляет собой спектры атомов?
4. Чем отличается спектр нейтрального атома от спектра ионизированного атома?
5. Что такое качественный и количественный спектральный анализ?
6. Как проводится полуколичественный спектральный анализ?
7. Какова оптическая схема стилоскопа СЛ – 13?
8. Что такое «последняя» линия?

Список литературы

1. *Кустанович И. М.* Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1972.
2. *Савельев И. В.* Курс общей физики. Кн.5. – М.: Наука, 1999.
3. *Детлаф А. А., Яворский Б. М.* Курс физики. – М.: Высшая школа, 1998.