

К. Н. МОЧАЛОВ и Е. Л. РАФФ

## ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РАЗРЯДЕ В АРГОНЕ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 17 VI 1953)

Обычно применяемая методика спектрального анализа металлов и сплавов посредством дугового разряда в воздухе страдает рядом существенных недостатков. Одним из них является плохая воспроизводимость интенсивностей линий, даже при строгом соблюдении постоянства электрического режима. Количественные оценки этих интенсивностей, приводимые в литературе, имеют сугубо ориентировочное значение, что обычно и подчеркивается авторами-составителями соответствующих таблиц.

Дуговой разряд между металлическими электродами в воздухе сопровождается интенсивными химическими процессами — образованием окислов, нитридов, а также цианистых соединений и окиси азота. Расплавленные окислы, находящиеся на поверхности электродов, создают механическое препятствие для стабильного поступления паров металлов в зону разряда.

Твердые частицы продуктов реакций, находясь в светящемся облаке, становятся источником сплошного излучения, вызывающего возникновение более или менее сильного фона.

Наконец, теплота процессов окисления, присоединяясь к энергии разряда, повышает температуру газоразрядной области, что влечет за собой изменение относительных интенсивностей спектральных линий. Если учесть, что все эти процессы при анализе сплавов различного состава неминуемо будут протекать по-разному, соответственно химическому характеру компонентов и их количественным соотношениям, становится очевидным, что стандартизовать возбуждение спектра при разряде в воздухе крайне трудно, а литературные данные по интенсивностям относятся к условиям, которые в указанном смысле являются довольно случайными.

С этой точки зрения несомненный интерес представляет разработка такой методики возбуждения спектра в разряде, которая исключала бы осложняющие химические явления. Нами выполнено изучение спектров некоторых металлов и сплавов при возбуждении их в атмосфере аргона. Источником служила дуга переменного тока ( $i = 3-4a$ ), активизированная по Свентицкому. Металлические электроды заключались в вертикально расположенную кварцевую трубку, через которую пропускался чистый аргон или атмосферный воздух. Спектрограммы снимались на кварцевом спектрографе ИСП-22 при обычном расположении его частей.

Спектры в аргоне сопоставлялись со спектрами в воздухе, полученными на той же пластинке (диапозитивная, 2°) без перемещения кассеты. Сила тока поддерживалась одинаковой. Время экспозиции для аргона и воздуха было несколько различным и подбиралось таким, чтобы обеспечивало возможность выявления перераспределения интенсивностей линий.

В результате работы обнаружено следующее. В спектре железа, снятом в аргоне, по сравнению со снятым в воздухе коротковолновая область значительно усилилась при одновременном значительном ослаблении длинноволновой области. Наряду с этим во всех участках спектра наблюдается как усиление отдельных линий и появление новых, отсутствующих в спектре, снятом в воздухе, так и ослабление некоторых линий вплоть до их полного исчезновения.

Систематическое сопоставление интенсивностей 150 линий в обоих спектрах показало, что во всех случаях усиливаются линии ионов железа и ослабляются линии нейтральных атомов.

Это правило оказалось настолько строгим, что позволило нам в отношении ряда линий, принадлежность которых нейтральным атомам или ионам была до недавнего времени неизвестна, сделать правильный вывод по этому вопросу на основании поведения линий в аргоне.

Например, линии Fe  $\lambda$  2439, 744 Å; 2440, 107; 2453, 474; 2457, 595; 2468, 878; 2485, 985; 2486, 371; 2486, 693; 2496, 533; 2496, 991, обозначенные в известных таблицах Гаррисона символом «о», в аргоне ослабились и, следовательно, должны принадлежать нейтральным атомам. Линия Fe  $\lambda$  2384, 386 Å усилилась и потому должна быть ионной. Сделанное заключение полностью подтвердилось новейшими литературными данными (1).

Указанное закономерное перераспределение интенсивностей наблюдается в спектрах всех исследованных нами элементов, а именно: Li, Cu, Ag, Mg, Ca, Zn, Al, Ce, Si, Ti, Sn, Pb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Pt.

Особенно рельефно оно выражено у молибдена, ванадия и марганца. Коротковолновая область спектра этих металлов при разряде в аргоне получается на снимках много более яркой и длинной, чем при разряде в воздухе, тогда как длинноволновая значительно более слабой и короткой при одинаковой экспозиции. Такое соотношение интенсивностей как раз отвечает распределению атомных и ионных линий вдоль спектра этих металлов. Для ванадия, например, согласно таблицам (1), область от красного конца до  $\lambda$  4065 Å состоит почти только из атомных линий, а область от  $\lambda$  3167,44 до  $\lambda$  2000 Å — почти исключительно из ионных.

У церия в интервале от 5512 до 3063 Å (и, вероятно, далее) излучаются исключительно ионные линии (среди них 5 неизвестной принадлежности), в соответствии с чем вся эта область при разряде в аргоне получена на спектрограммах резко усиленной.

Перераспределение интенсивностей не меняет своего характера от изменения концентрации данного элемента. Закономерность остается той же и выступает одинаково четко, когда металл для получения спектра применяется в виде сплава, даже в очень малой концентрации, как, например, в виде примеси железа в платине.

Обращает на себя внимание тот факт, что перераспределение интенсивностей не находится в прямой связи с потенциалами возбуждения индивидуальных линий. Ослабление претерпевают все атомные линии как низких, так и относительно высоких потенциалов, например Fe I 3719,935 Å 3,32 эв и Fe I 2457,595 Å 5,90 эв. Равным образом усиление испытывают все ионные линии, независимо от потенциалов, например Fe II 2598,369 Å 4,82 эв и Fe II 2417,866 Å 8,37 эв.

Необходимо отметить, однако, что некоторые линии в изучавшихся спектрах ведут себя аномально. Те из них, которые в литературе приписываются нейтральным атомам, усиливаются, а приписываемые ионам — ослабляются. Таковыми оказались в спектре железа 2560, 559 5,85 эв и 2498, 894 5,01 эв (усилились), а также 2511, 370; 2466, 818; 2455, 560 10,59 эв; 2441, 546 (ослабели). Эти линии являются вообще слабыми (кроме 2498) и, повидимому, плохо изученными, о чем говорит отсутствие для половины из них значений потенциала возбуждения.

В спектре платины все ионные линии в количестве 40 из общего числа просмотренных 120 ведут себя «законно». Из остальных атомных линий 7 линий вместо ослабления усиливаются. Опять-таки все они, кроме одной (2440, 057), являются весьма слабыми с неизвестными значениями энергии возбуждения. В связи с этим мы склонны предположить, что принадлежность указанных линий платины и железа определена неправильно и нуждается в пересмотре.

Кроме того, для ряда линий железа, указанных ниже, принадлежность их атомам или ионам в настоящее время еще вообще не установлена, как и не определены потенциалы возбуждения. Наблюдая их поведение при разряде в аргоне и основываясь на общей закономерности, мы решаемся указать, что следующие из них должны быть атомными: 2431, 024; 2505, 62; 2546, 874; 2548, 080; 2551, 092; 2553, 185; 2582, 299; 2925, 791; 3174, 96, а следующие должны быть ионными: 2469, 512; 2852, 13 и 2896, 96.

Таким образом, совершенно несомненно, что условия возбуждения спектра в дуговом разряде при замене воздуха аргоном становятся более «жесткими», приближаясь к условиям искрового режима.

Применяя дугу постоянного тока, мы наблюдали еще более рельефное перераспределение интенсивностей, но лишь для того металла, который являлся катодом.

Причина описанного явления, вероятно, заключается в том, что ионизационный потенциал аргона 15,7 эв значительно выше, чем эффективный ионизационный потенциал воздуха 12 эв (азот 15,7 в, кислород 12,5 в, окись азота 9,5 в). Поскольку в дуге и искре между частицами всех родов имеет место термическое равновесие, электроны, находящиеся в термическом равновесии с ионами газа, при разряде в аргоне должны обладать большей энергией, вследствие чего они в состоянии возбуждать более высокие энергетические уровни. Исходя из этого, следует ожидать, что замена воздуха неоном или гелием (потенциалы ионизации 21,6 и 24,6 в) приведет к возбуждению еще более высоких уровней, а при использовании искрового разряда — может быть, и таких наиболее трудно возбудимых линий неметаллов, которые для обычной методики (без аргона) являются вообще практически недоступными.

Мы провели также наблюдения спектров тех же металлов в водороде, азоте, аммиаке и кислороде. Перераспределение интенсивностей в кислороде приближается к таковому в аргоне.

Описанное явление открывает широкие возможности управления процессом возбуждения подобно тому, как это осуществляется путем изменения электрических параметров разряда. Само по себе, а также в сочетании с изменениями электрического режима оно позволяет, с одной стороны, вызывать появление трудно возбудимых и слабых линий как металлов, так и неметаллов, а с другой, позволяет подавлять появление линий, мешающих своим наложением.

Замена воздуха аргоном сопровождается еще некоторыми явлениями, имеющими важное значение для спектрального анализа. На примерах спектров вольфрама, молибдена, ванадия, алюминия обнаруживается, что применение аргона совершенно устраняет мешающий фон, не только присутствующий около отдельных линий, но и очень сильный, покрывающий, например, большую часть спектра вольфрама и не допускающий какие-либо измерения. При этом яркие диффузные линии алюминия А II 3944, 032 и 3961, 527 делаются резкими и ослабленными, в результате чего становятся пригодными для фотометрирования. Само собой разумеется, что при работе с угольными электродами предотвращается возникновение фона полос CN.

Применение аргона устраняет самообращение линий, как это обнаружено на примерах спектров магния, алюминия и серебра. Линии Mg I 2852, 129, А II 2367, 0,62 и Ag I 3280, показывающие сильное само-

обращение в воздухе, становятся «нормальными». Это позволяет, очевидно, использовать подобные линии, обычно легко возбудимые и чувствительные, а потому весьма ценные, в качестве аналитических.

Резюмируя все изложенное, мы полагаем, что исследование спектров в инертных и других газах, начатое в настоящей работе, открывает новые пути в изучении процессов возбуждения и в создании более совершенных методик для практики спектрального анализа.

После выполнения настоящей работы нам стали известны статьи Валле, Адельштейна и Питти<sup>(2)</sup>, в которых описывается изучение испарения соединений различных элементов в дуге постоянного тока между графитовыми электродами в атмосфере инертных газов. Попутно авторы делают замечание, что атмосфера гелия благоприятствует возбуждению линий ионов и может подавлять линии нейтральных атомов, а также, что работа с дугой постоянного тока в атмосфере гелия решающим образом меняет испарение проб и интенсивность линий. Какого-либо специального исследования, посвященного вопросу перераспределения интенсивностей, авторами не описывается.

Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
20 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, Таблицы спектральных линий, 1952. <sup>2</sup> В. L. Vailee, R. W. Peattie, Anal. Chem., 29, No. 3, 434 (1952).