

**А.И. Дробышев, С.С. Савинов**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИКУМУ  
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ II ФИЗИЧЕСКИЕ И  
ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

**Качественный атомно-эмиссионный цифровой  
спектрографический анализ**

Санкт-Петербург  
2014

*Рекомендовано Ученым советом Института химии СПбГУ  
Утверждено на заседании Кафедры аналитической химии  
Института химии в качестве учебно-методического пособия*

УДК 543.42

Рецензенты:

проф., д. т. н. В.М. Немец (Физический факультет СПбГУ),  
проф., д. ф.-м. н. В.Г. Семенов (Институт химии СПбГУ)

Методические указания к практикуму Аналитическая химия  
II Физические и физико–химические методы анализа.  
Качественный атомно–эмиссионный цифровой  
спектрографический анализ / А.И. Дробышев, С.С. Савинов.  
СПб, 2014. -20 с.

Методические указания написаны преподавателями Группы  
оптической атомной спектрометрии Кафедры аналитической химии в  
соответствии с программой лекций и лабораторных занятий студентов  
2 курса Института химии СПбГУ в рамках курса «Аналитическая  
химия II Физико-химические методы анализа».

В указаниях в сжатой и доступной форме изложены теоретические  
основы атомно–эмиссионного спектрального анализа, описаны  
спектральная установка и источник возбуждения спектра и пояснены  
особенности цифровой регистрации спектра с помощью фотодиодных  
линеек, а также даны необходимые указания для расшифровки  
получаемых с их помощью цифровых изображений спектра при  
проведении качественного анализа твердых порошковых и жидких  
образцов.

Методические указания предназначены для студентов химических  
факультетов.

© Авторы, 2014

## ВВЕДЕНИЕ

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) является одним из наиболее широко применяемых методов определения содержаний элементов в самых разнообразных природных и искусственных материалах. С его помощью можно анализировать твердые, жидкие и газообразные вещества на содержание практически всех химических элементов, начиная с щелочных металлов и кончая инертными газами. **Многоэлементность** метода, а также достаточно **низкие пределы обнаружения** элементов в сочетании с относительно **низкой себестоимостью** элементопределений и **высокой надежностью** получаемых результатов ставят его в число наиболее востребованных методов элементного анализа, необходимого для любой аналитической лаборатории, претендующей на решение широкого круга разнообразных аналитических задач.

Наибольшее признание и применение АЭСА получил в геологии при анализе **порошковых образцов горных пород, руд и минералов**. Из навески пробы **20 – 50 мг** он позволяет определять до **40 элементов** в интервале концентраций  **$10^{-4}$  –  $10^1$  % масс** с погрешностью **10 – 20 % отн.** В **металлургической** промышленности этот метод широко используется для контроля состава и сортировки сталей и сплавов, а также для экспресс-анализа по ходу плавки. В последнее время АЭСА достаточно успешно применяется для анализа **объектов окружающей среды и биообъектов**.

По способу регистрации атомных спектров АЭСА подразделяется на два вида: спектрографический и спектрометрический. В спектрографическом анализе вначале производится регистрация изображения спектра, а затем

фотометрирование (измерение интенсивности) выбранных в нем спектральных линий. Получение изображения спектра в свою очередь может быть осуществлено либо на фотопластинке, либо с помощью многоканального полупроводникового твердотельного детектора (фотодиодной линейки) путем компьютерной записи цифрового изображения спектра. Таким образом, атомно-эмиссионный спектрографический анализ дополнительно подразделяется на классический с фоторегистрацией спектра и цифровой спектрографический соответственно.

В спектрометрическом анализе с помощью фотоэлектрического приемника света (фотоэлектронного умножителя), установленного за выходной щелью монохроматора, осуществляется регистрация интенсивности отдельной спектральной линии. Поэтому многоэлементный спектрометрический анализ проводится либо с использованием сканирующего монохроматора для записи всего спектра, либо с использованием полихроматора, который имеет набор выходных щелей, за каждой из которых установлен фотоэлектронный умножитель.

Очевидно, что спектрографический анализ позволяет получить информацию о наличии или отсутствии в спектре анализируемой пробы **спектральных линий всех химических элементов**, в то время как спектрометрический анализ дает информацию только о спектральных линиях, на которые настроены выходные щели спектрального прибора и, следовательно, лишь о тех элементах, которым эти линии принадлежат.

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Атомно-эмиссионный спектрографический анализ - это метод определения элементного состава веществ, основанный на регистрации атомного спектра излучения анализируемой пробы после ее атомизации и возбуждения атомов в источнике света. Эмиссионный спектр любого химического элемента представляет собой множество разноинтенсивных спектральных линий, излучаемых его атомами при переходе электронов, находящихся во внешней электронной оболочке, из возбужденных электронных состояний в состояния с меньшей энергией, включая основное – невозбужденное состояние. При таком переходе эмиттируется квант света, энергия которого  $h\nu$  равна разности энергий  $\Delta E$  тех двух уровней, между которыми произошел переход:

$$\Delta E = h\nu$$

Соответствующее этому переходу электромагнитное излучение имеет частоту  $\nu$  и длину волны  $\lambda$ :

$$\lambda = c/\nu$$

где  $c$  - скорость света. **Положение линий в спектре** по шкале  $\nu$  или  $\lambda$  является характеристическим (уникальным) для каждого элемента и служит основанием для его идентификации, то есть представляет собой информацию для качественного анализа. Указанные характеристические, или аналитические, линии искомого элемента имеют строго **определенный порядок по величине интенсивности**, что является дополнительным источником информации о присутствии этого элемента в пробе. Значительное отклонение соотношения интенсивностей от этого порядка свидетельствует о том, что эти линии не принадлежат искомому элементу или имеет место наложение линий.

## 2. СПЕКТРАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

На рис. 1 изображена блок – схема установки для проведения качественного атомно-эмиссионного цифрового спектрографического анализа., в состав которой входит блок источника возбуждения спектра, состоящий из генератора дуги переменного тока ИВС-28 и штатива дугового разряда, находящегося в камере с вытяжной вентиляцией, блок цифрового спектрографа с осветительной системой его входной щели и фотодиодной регистрирующей системой МАЭС, а также компьютер с программным обеспечением “Атом”.

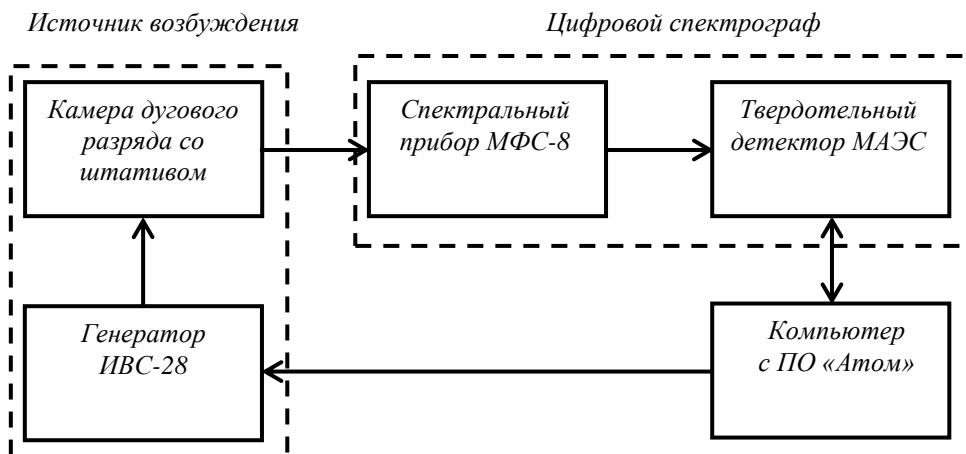


Рис. 1. Блок-схема спектральной установки МФС – МАЭС.

### 2.1. ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА

При проведении качественного атомно-эмиссионного спектрографического анализа наиболее часто в качестве источника возбуждения спектра используется дуговой электрический разряд переменного тока в воздухе. Этот разряд может применяться как для анализа порошковых диэлектрических проб (стекла, горные породы, минералы и т.п.),

металлических материалов (стали, сплавы, чугуны), так и для анализа жидкостей.

Дуговой разряд, электрическое питание которого осуществляется от генератора ИВС-28, горит между торцами вертикально расположенных друг под другом угольных электродов диаметром 6 мм и длиной 3 — 4 см (рис. 2). Нижний электрод имеет либо просверленный с торца цилиндрический канал диаметром 3 мм и глубиной до 2 мм, в который помещается навеска 3 – 5 мг анализируемой порошковой пробы, либо лунку, на которой выпаривается анализируемая жидкая проба. При анализе монолитных металлических материалов образец устанавливается в качестве нижнего электрода. Торец верхнего электрода (не содержащего пробы) имеет обычно конусообразную форму. Оба электрода закрепляются в зажимах штатива, который находится в разрядной камере, подсоединенной к вытяжной вентиляции. Конструкция штатива обеспечивает возможность перемещения электродов для установки межэлектродного промежутка (3 мм) на оптической оси спектрографа.

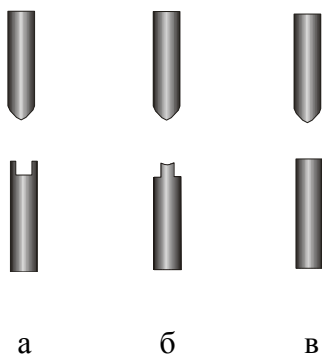


Рис. 2. Угольные электроды для анализа порошковых проб (а), жидких проб (б) и металлических образцов (в).

В дуговом источнике возбуждения спектра температура угольных электродов достигает 2000 °С. Такой температуры достаточно для испарения как сухих остатков жидких проб, так и порошковых, и монолитных металлических проб. Температура плазмы дугового разряда составляет 5000 - 6000 К. При такой температуре обеспечивается атомизация испарившейся пробы, а также возбуждение атомов большинства элементов Периодической системы Д.И.Менделеева, за исключением инертных газов и галогенов.

## 2.2. ЦИФРОВОЙ СПЕКТРОГРАФ

Спектральный прибор представляет собой модернизированный полихроматор квантометра МФС-8, в котором установлена вогнутая дифракционная решетка с 1800 штр/мм, создающая обратную линейную дисперсию 0,55 нм/мм. Модернизация заключалась в том, что вместо блока выходных щелей и фотоэлектронных умножителей была установлена фотодиодная регистрирующая система МАЭС-10, производимая ООО “ВМК-Оптоэлектроника” (г. Новосибирск).

Вогнутая дифракционная решетка и входная щель спектрального прибора расположены на окружности круга Роуланда, диаметр которого равен радиусу кривизны нарезной поверхности решетки и составляет 1 м, благодаря чему спектр в диапазоне от 198 до 343 нм фокусируется на этой же окружности (рис. 3). На этой же окружности расположена и фотодиодная система регистрации МАЭС в том месте, где фокусируется спектр. Такая компоновка спектрального прибора с вогнутой дифракционной решеткой, которая используется и как диспергирующий элемент, и как фокусирующий объектив (т.е. не требует применения коллиматорного и камерного объективов), носит название схемы Пашена – Рунге.



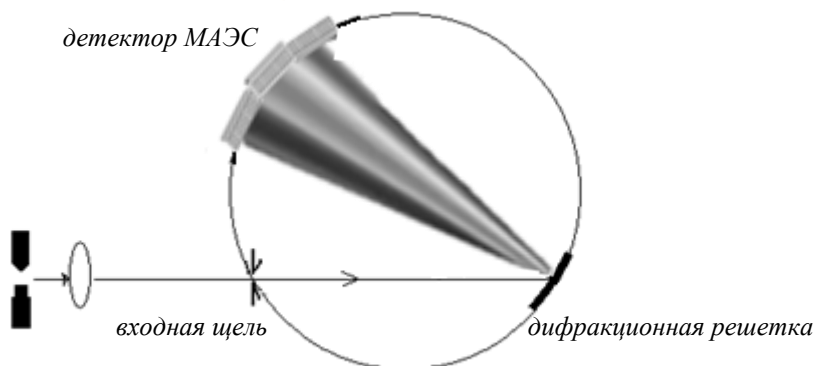


Рис. 3. Оптическая схема установки для эмиссионного спектрографического анализа МФС-МАЭС.

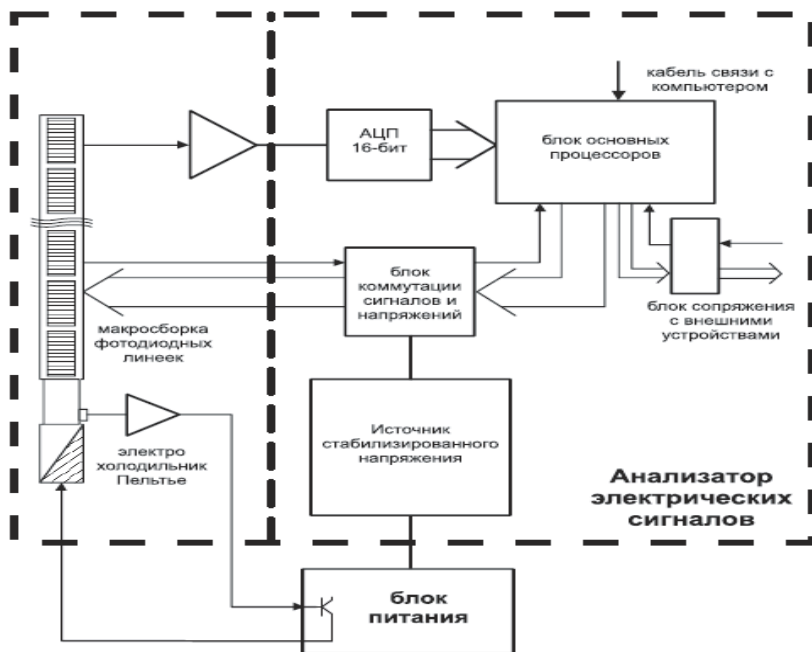


Рис. 4. Блок-схема детектора МАЭС и принцип действия.

МАЭС (рис. 4) состоит из фотоприемного блока, представляющего собой линейную макросборку из фотодиодных линеек, термостатированных с помощью полупроводникового холодильника Пельтье, аналогово-цифрового преобразователя (АЦП), интерфейса связи с персональным компьютером и блока питания. Светочувствительная сборка длиной 26 см состоит из 8 фотодиодных линеек, каждая из которых содержит 2580 фотодиодных элементов, имеющих **высоту 1 мм** и **ширину 12,5 мкм**.

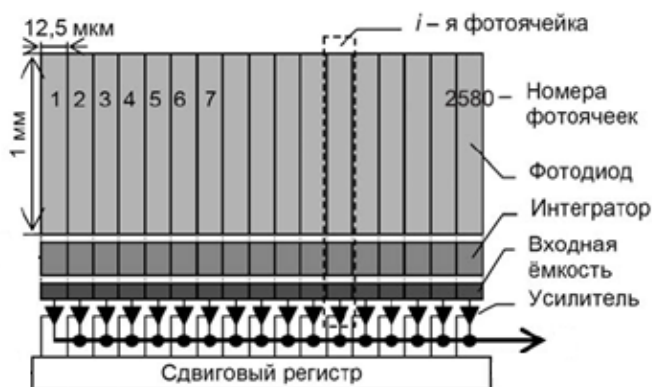


Рис. 5. Схема фотодиодного линейного детектора.

При попадании светового потока на фотодиод (рис. 5) в нем, благодаря внутреннему фотоэффекту, возникает электрический заряд, который перетекает в интегратор, где происходит накопление этого заряда за время базовой экспозиции спектра  $T_0$ . По истечении времени  $T_0$  накопленные заряды одновременно со всех интеграторов переносятся на входные емкости усилителей, после чего начинается новый очередной цикл накопления заряда в интеграторах. За время этого цикла производится считывание зарядов из емкостей через усилители и передача с помощью сдвигового регистра в аналого-цифровой

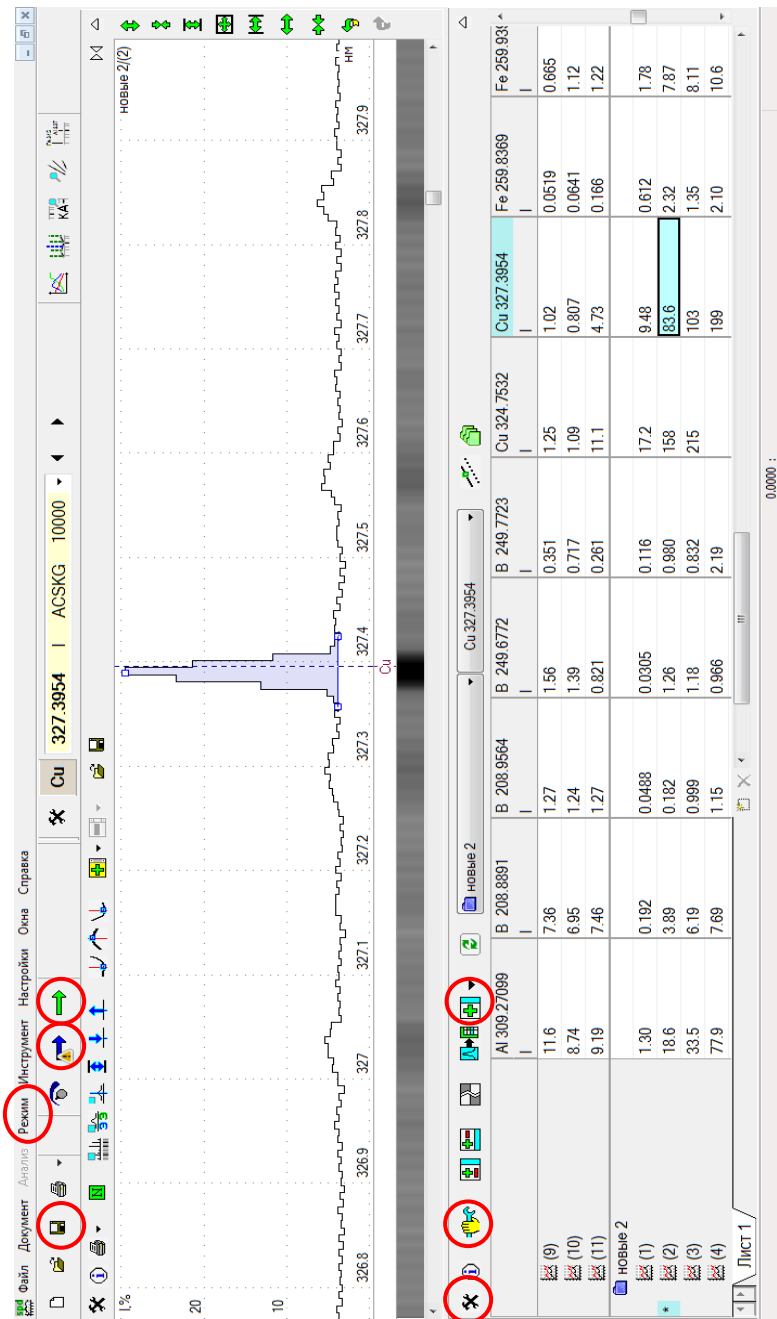


Рис. 6. Окно программы «Атом» для качественного анализа (с выделением кнопок, используемых в работе)

преобразователь (АЦП). Переданные таким образом данные о накопленных зарядах на каждой из фотоячеек (пикселей) преобразуются с помощью АЦП (рис. 4) в цифровое изображение спектра, которое передается в компьютер.

Управление работой МАЭС, включая оцифровку изображения спектра, измерение интенсивностей линий в спектре и многое другое осуществляется программой "Атом", которой комплектуется эта система регистрации. На рис. 6 представлено окно программы "Атом", которое используется при проведении качественного анализа. Оно состоит из двух окон:

- окно спектра расположено сверху;
- окно таблицы анализа расположено внизу.

Для проведения качественного анализа в окне таблицы анализа должны быть выведены интенсивности аналитических линий тех элементов, присутствие которых в пробе требуется определить.

### **3. РАСШИФРОВКА СПЕКТРОГРАММЫ**

Одним из наиболее важных и ответственных этапов проведения атомно-эмиссионного спектрографического анализа является расшифровка зарегистрированного спектра пробы. Расшифровка спектра сводится к идентификации спектральных линий по длинам волн и соотношений интенсивностей для установления их принадлежности искомому элементу. На основании результатов расшифровки делается вывод о наличии или отсутствии в составе пробы соответствующих элементов.

При определении принадлежности спектральных линий какому-либо элементу следует учитывать известные ориентировочные наименьшие концентрации этого элемента (пределы обнаружения), при которых линии появляются в


спектре пробы (табл. 1). Для одного и того же элемента линии, имеющие меньший предел обнаружения, должны быть интенсивнее линий с большим пределом обнаружения. Учет ориентировочных пределов обнаружения позволяет избежать ошибочного вывода о присутствии элемента в пробе в том случае, когда имеет место наложение спектральных линий разных элементов друг на друга. В табл. 1 приведены наиболее интенсивные аналитические линии 14-ти химических элементов. Для надежного определения присутствия какого-либо элемента в составе анализируемой пробы необходимо убедиться в наличии в ее спектре аналитических линий этого элемента, а также убедиться в соответствии соотношения интенсивностей этих линий в спектре пробы с соотношением пределов обнаружения этих же линий, приведенных в таблице. Кроме того, в табл. 1 приведены длины волн спектральных линий других элементов (мешающие линии), которые совпадают с аналитическими линиями определяемых элементов. Появление мешающих линий в спектре пробы происходит при концентрациях соответствующих элементов, превышающих указанные в табл. 1 в последнем столбце. Как следует из таблицы, мешающие линии обычно появляются в спектре проб при больших ( $\approx 1\%$ ) концентрациях элементов, которым они принадлежат. Окончательное заключение о присутствии искомого элемента в анализируемой пробе делается с учетом возможного наложения мешающих линий.

Поскольку, как уже было сказано, указанные пределы обнаружения являются ориентировочными концентрациями, при которых линии появляются в спектре пробы, то по наличию (или отсутствию) указанных в табл. 1 спектральных линий можно сделать заключение и об интервале концентраций, в котором находится определяемый элемент в пробе.

Таблица 1. Спектральные линии для проведения качественного атомно-эмиссионного анализа

Элемент	Аналитические линии $\lambda$ , нм	Предел обнаружения, $10^{-4}$ %	Мешающие линии элемент $\lambda$ , нм	Минимальная концентрация, %
Al	309,27099	3	Fe 309,28	1
	308,21529	3		
	266,0393	10	Fe 266,040	10
As	234,984	50	Ti 234,994	10
	228,812	100	Cd 228,802	0,01
	278,022	300	Mg 277,983	5
Cd	228,8022	10	As 228,812	0,01
	214,441	30		
	326,1055	100	Ti 326,160	0,1
Co	340,5117	1		
	340,9175	1		
	242,4932	10		
Fe	302,064	3		
	259,9396	10		
	296,6898	30		
Mg	280,2704	3		
	285,2127	3	Na 285,283	1
	277,9831	30	As 278,019	0,3
Mn	260,5684	3		
	279,4817	3		
	293,3055	10		
Mo	317,0343	0,5	Fe 317,035	1
	319,3978	1	Fe 319,398	10
	315,8166	3	Fe 315,798	10
Na	330,2978	30	Zn 330,294	0,03
	285,2811	1000	Mg 285,212	1
	268,0341	3000	Fe 268,045	10
Pb	283,3053	3		
	287,3311	10		
	261,4175	300	Fe 261,38	10
Sn	283,999	1	Mn 284,000	0,3
	242,949	3		
	317,5035	3	Co 317,490	0,5
Ti	323,4516	3		
	324,1994	3		
	308,8037	10		
Zn	213,8573	1	Fe 213,859	1
	334,5015	10	Mo 334,475	0,01
	330,2584	100	Na 330,232	0,1
Zr	339,198	3	Fe 339,20	10
	327,305	10		
	283,723	200		

## 4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

1. Получить у преподавателя (или лаборанта) образец для анализа и тщательно перемешать его чистой стеклянной палочкой.
2. «Испачкать» кальку для взвешивания анализируемым образцом для учета массы пробы, которая остается на кальке при ссыпании (что особенно важно при работе с малыми количествами пробы).
3. На аналитических весах взять одну навеску ( $3 \pm 0,2$ ) мг анализируемой пробы и поместить ее с помощью специальной воронки в выточенный на канал угольный электрод.
4. Тщательно протереть воронку чистой калькой.
5. На аналитических весах взять одну навеску ( $3 \pm 0,2$ ) мг холостой пробы (угольного порошка) и поместить ее с помощью специальной воронки в выточенный на канал угольный электрод.
6. Установить в присутствии лаборанта в камеру дугового разряда пару угольных электродов (верхний – заточенный на конус, нижний – с пробой).
7. Поворотом микрометрического винта свести электроды до визуального соприкосновения острия конуса верхнего электрода с краем цилиндра нижнего электрода (не опускать конус внутрь цилиндра), затем поворотом винта в обратную сторону выставить межэлектродное расстояние 3 мм (один полный оборот соответствует 1 мм).
8. Запустить программу «Атом», выбрать пункт «Новый» (создать новый файл).
9. Вызвать окно «Режим измерения спектра» с помощью кнопки .

10. Выставить время обжига 0 сек, время экспозиции 15 сек, количество спектров 1 (как показано на рис 7).

обжиг  сек.

экспозиция  сек.

количество спектров

---

полное время измерения : 15 сек =  
обжиг : 0 сек (0 накоплений) +  
экспозиция : 15 сек (1 спектров \* 60 накоплений \* 250 мс).

единица измерения параметров  
"обжиг" и "время измерения"

---









Рис. 7. Вид диалогового окна «Режим измерения спектра»

11. Измерить сигнал темнового тока фотодиодного детектора, нажав на кнопку с изображением синей стрелки , для его автоматического учета при регистрации спектра проб.
12. Проверить установку параметров съемки пробы:  
*сила тока 16 А (положение регулирующей ручки на ИВС 10)*  
*ширина входной щели 20 мкм*  
*межэлектродное расстояние 3 мм*  
*время базовой экспозиции 250 мс*  
*количество спектров 1*  
*время полной экспозиции 15 с*
13. Произвести съемку спектра пробы, нажав на кнопку с изображением зеленой стрелки .



14. После окончания регистрации спектра в появившемся на экране диалоговом окне ввести имя пробы с указанием ее номера (например, «*проба № 15*») и выбрать опцию **«записать спектр в новую параллельную»**.
15. Вставить пару угольных электродов с холостой пробой (угольным порошком) и произвести съемку спектра холостой пробы.
16. После окончания регистрации спектра в появившемся на экране диалоговом окне ввести имя пробы «*холостая проба*» и выбрать опцию **«записать спектр в новую параллельную»**.
17. Сохранить файл, нажав на изображение дискеты в левом верхнем углу , в названии файла указать дату, номер группы, фамилию и номер пробы; скопировать файл на флеш - накопитель.
18. На рабочем компьютере открыть сохраненный файл.
19. Вывести линии определяемых элементов, нажав на кнопку  в нижней части экрана и выбирая необходимые длины волн в появившемся окне, двойным щелчком мыши вывести аналитические линии, указанные в табл. 1.
20. Вызвать окно настройки расчета интенсивностей аналитических линий, нажав на кнопку , выставить в окне настроек анализа (как показано на рис. 8): в выпадающем меню графы «*вычисление фона*» выбрать «*минимальное*»; поставить галочку «*усреднение точек фона*» и выставить слева и справа по 1 диоду; в выпадающем меню графы «*способ вычисления интенсивности линии*» выбрать «*площадь*»;

поставить галочку в опции «*вычитать фон*»;  
снять галочку с опции «*не использовать зашкаленные пики*»;

в графе «*порог интенсивности*» ввести «0.3»;  
нажать на кнопку «*все общие*» (в верхнем правом углу окна настроек расчета интенсивностей) и нажать на кнопку «*Да*» в появляющемся окне на вопрос «*Установить эти параметры для всех общими?*»

Нажать на кнопку «*ОК*» для выхода из окна настройки расчета интенсивностей.

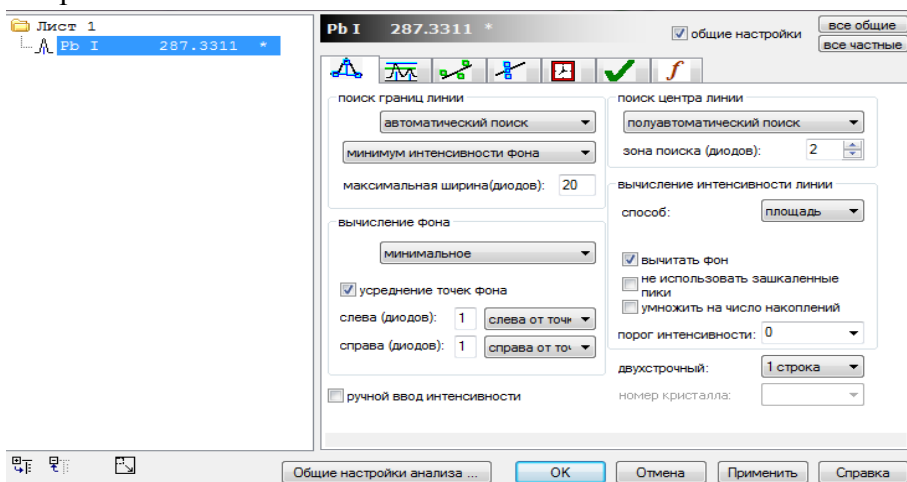



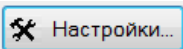


Рис. 8. Вид окна настроек расчета интенсивности

21. Вызвать окно настроек таблицы, нажав кнопку . В появившемся окне на вкладке «Сортировка столбцов» с помощью кнопок   расположить линии для каждого элемента сверху вниз в порядке уменьшения интенсивности (т.е. увеличения предела обнаружения) согласно табл. 1. Нажать на кнопку «ОК» для выхода из окна настроек таблицы.

22. В таблице данных найти ненулевые значения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов, убедиться в существенно большем (в 4 и более раз) значении интенсивностей данных линий в пробе по сравнению с холостым опытом, в отсутствии мешающего влияния спектральных линий прочих элементов и в последовательном уменьшении интенсивности линий одного элемента (согласно табл. 1). В этом случае делается заключение о наличии данного элемента.
23. Проверить результаты анализа у преподавателя (или лаборанта). В случае неверного ответа повторить действия, описанные в пункте 22. При правильном результате анализа приступить к оформлению отчета.
24. Последовательно нажать в верхнем меню программы кнопку «режим», далее «отчет».
25. Вызвать меню настроек отчета, нажав на кнопку .
26. В окне «Формат» выставить формат отчета «по элементам», колонок в одной строке не более «11», поставить галочки у опций «интенсивность».
27. В окне «Пробы» выбрать свою исследуемую пробу и холостой образец.
28. В окне «Надписи» нажать кнопку «заголовок» и ввести:  
*«Лабораторная работа по ФХМА  
Качественный атомно-эмиссионный цифровой  
спектрографический анализ»*  
Нажать на кнопку «ОК» для выхода из окна ввода текста заголовка отчета.
29. Нажать кнопку «титул» и в соответствующих графах ввести:  
в графу «организация» – номер курса и группы;  
в графу «ФИО» – фамилию и инициалы;

в графу *«прибор»* – *ИС: ИВС-28 СП: МФС-8 РУ: МАЭС-10*;  
в графу *«анализ»* – номер пробы.

Нажать на кнопку *«ОК»* для выхода из окна ввода текста.

30. Нажать кнопку *«постскрипт»* и ввести *«В пробе № \_\_\_ присутствуют элементы: \_\_\_\_\_»* (с указанием номера пробы и присутствующих элементов). Нажать на кнопку *«ОК»* для выхода из окна ввода текста.
31. Поставить галочки во всех пунктах меню вкладки *«Надписи»*, кроме *«полное название элементов»*, *«нумерация проб»*, *«номера страниц»*, *«дата»*. Нажать на кнопку *«ОК»* для выхода из окна настроек отчета.
32. Распечатать отчет.