

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт химии
Кафедра аналитической химии

С.С. Савинов

**КАЧЕСТВЕННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ
АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОБ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ**

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург
Издательство «ВВМ»
2017

Рецензенты:

доц., к. х. н. Н.М. Якимова (Институт химии СПбГУ)

доц., к. х. н. М.Ю. Скрипкин (Институт химии СПбГУ)

к. т. н. А.О. Дьяков (Санкт-Петербургский горный университет)

Савинов С.С.

Качественный атомно-эмиссионный спектральный анализ порошковых проб в дуговом разряде. Учебно-методическое пособие. – СПб: ВВМ, 2017. - 25 с.

Учебно-методическое пособие написано в соответствии с программами лабораторных работ и практических занятий студентов, осваивающих курсы по аналитической химии (физико-химическим методам анализа) и методам атомной спектроскопии.

В пособии в сжатой и доступной форме изложены теоретические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа, описаны источник возбуждения спектра, спектральный прибор и система регистрации на основе фотодиодных линеек. Приведена методология общего и частного качественного спектрального анализа, даны необходимые указания по расшифровке получаемых цифровых изображений спектра при проведении качественного анализа твердых порошковых образцов, содержится описание техники выполнения лабораторной работы.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов химических и нехимических специальностей.

УДК 543.423.1

ББК 24.46

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Атомный спектральный анализ — группа методов аналитической химии, основанных на регистрации электромагнитного излучения, испускаемого или поглощаемого атомами пробы в результате изменения конфигурации (энергетического состояния) их внешних электронных оболочек. Аналитическим сигналом в данных методах является электромагнитная энергия в оптическом диапазоне длин волн (50–1000 нм).

Представление о спектре основано на строении атома. Для примера на рис. 1 изображена схема энергетических уровней атома Na и разрешенные переходы между ними. Каждый уровень характеризуется своим индивидуальным набором квантовых чисел: n (главное квантовое число; определяет оболочку, принимает целочисленные значения, минимальное n , соответствующее основному состоянию внешнего электрона, равно номеру периода элемента), l (орбитальное квантовое число; определяет характеристику электрона на оболочке, при заданном n принимает значения от 0 до $n-1$), j (суммарное орбитальное квантовое число; характеризует полный момент количества движения валентного электрона, равно $l \pm 1/2$, при $l=0$ j вырождено).

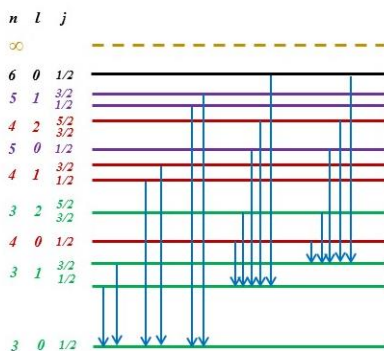


Рисунок 1. Схема энергетических уровней атома Na и разрешенные переходы между ними

Если же электрону сообщить достаточно большую энергию, что его можно полностью оторвать от атома. Такое значение энергии называется энергией ионизации, ей соответствует уровень $n=\infty$ (верхний уровень на рис. 1). Таким образом, это – граница, ниже которой энергия связи электрона может принимать дискретные значения, а выше – не квантуется. В случае, когда электрон располагается на начальном (нижнем) уровне, атом находится в основном состоянии. Когда электрон переходит на один из вышележащих уровней, состояние атома называется возбужденным. При этом, переходы (как с нижележащего уровня на вышележащий, так и наоборот) возможны лишь между определенными уровнями (разрешенные переходы), что определяется правилами отбора.

Возбужденное состояние является нестабильными, электрон стремится перейти с вышележащего уровня на нижележащий (т.е. уровень с меньшей энергией). Избыточная энергия при этом будет эмитирована в виде фотона с энергией:

$$E = h\nu,$$

где ν — частота соответствующего электромагнитного излучения,
 h — постоянная Планка.

В оптической атомной спектроскопии электромагнитное излучение принято характеризовать не частотами, а длинами волн λ , для перехода к которым используется формула:

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

где c — скорость света.

Переход между основным и первым возбужденным уровнем называется резонансным, спектральная линия, соответствующая данному переходу, также называется резонансной (обычно является самой чувствительной). Поскольку каждый атом имеет набор возбужденных уровней, то его излучение состоит из набора спектральных линий, называемых аналитическими. Поскольку спектральные линии разных атомов различаются по длинам волн, такое излучение называют характеристическим.

На регистрации излучения, испускаемого атомами в возбужденном состоянии, основан атомно-эмиссионный спектральный анализ. Уменьшение интенсивности внешнего излучения при поглощении атомами в основном состоянии лежит в основе атомно-абсорбционного спектрального анализа. Атомно-флуоресцентный анализ основан на регистрации излучения испускаемого атомами в возбужденном состоянии, которые перешли в данное возбужденное состояние за счет поглощения кванта света от внешнего источника. Последние два метода требуют использования внешнего источника света, зачастую отдельного для каждого определяемого элемента. По этой причине данные методы обычно позволяют за один анализ определять только один элемент. Атомно-эмиссионный спектральный анализ в свою очередь является многоэлементным, что обуславливает его широкое использование.

Возбуждение атомного спектра — процесс взаимодействия атомных частиц между собой и с элементарными частицами (электронами и фотонами), который приводит к переходу атомов из основного состояния в возбужденное. В атомном спектральном анализе для возбуждения спектра используются источники света. Возбуждение происходит только с элементами в атомарном состоянии, поэтому для реальных объектов необходимы предварительные испарение и атомизация образца.

Атом каждого элемента обладает набором энергетических уровней. При переходе атома из состояния k в состояние i (рис. 2) частота электромагнитного излучения будет определяться как:

$$\nu_{ki} = (E_k - E_i)/h,$$

где E_k — энергия k -уровня,
 E_i — энергия i -уровня.

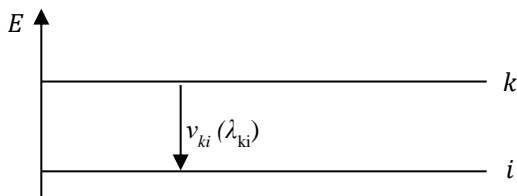


Рисунок 2. Переход атома между энергетическими состояниями

Интенсивность I излучения определяется как произведение числа фотонов n на их энергию:

$$I = nh\nu.$$

В случае, когда каждый переход электрона сопровождается испусканием кванта света, то число эмитированных фотонов равно числу переходов.

Поскольку для любого элемента энергии различных уровней атома индивидуальны, то и разница этих энергий так же будет индивидуальна. Следовательно, частота (или длина волны) испускаемого кванта света является характеристичной для каждого элемента. На этом основан качественный спектральный анализ, позволяющий по эмиссионному спектру пробы определить наличие или отсутствие в ней тех или иных элементов. Интенсивность спектральной линии пропорциональна концентрации частиц в плазме, и, как следствие, концентрации соответствующего элемента в пробе. На этом основан количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ, позволяющий при заранее установленной аналитической зависимости определить концентрацию элементов.

СПЕКТРАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Спектральная установка для атомно-эмиссионного анализа включает в себя следующие элементы (рис. 3):

- источник света, в котором осуществляется испарение вводимой пробы и ее последующая атомизация, а также возбуждение атомов, которые излучают спектральные линии;
- спектральный прибор, который с помощью диспергирующего элемента раскладывает свет от источника света в спектр;
- регистрирующее устройство (детектор).

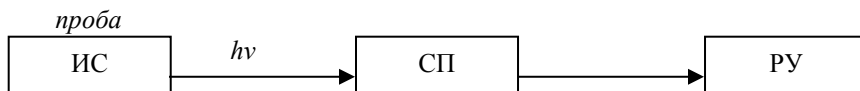


Рисунок 3. Блок-схема установки для атомно-эмиссионного анализа (ИС – источник света, СП – спектральный прибор, РУ – регистрирующее устройство)

В настоящее время применяется большое число различных источников света (пламя, дуговой, искровой и тлеющий разряды, дуговой плазмотрон, лазерная искра, индуктивно-связанная и микроволновая плазмы), обладающих различными характеристиками и областями использования. Выбор конкретного источника обуславливается поставленной аналитической задачей.

Для разложения света в спектр используются два типа диспергирующих элементов: спектральные призмы и дифракционные решетки, а также их комбинации. При этом возможна как регистрация всего спектра целиком, так и предварительное выделение из спектра интересующей линии (в этом случае спектральный прибор называется монохроматором). Для последней задачи также используются светофильтры, способные выделять узкие участки спектра.

Детекторы, в зависимости от конструкции, способны регистрировать либо весь спектр (зависимость интенсивности излучения от длины волны) целиком, либо интенсивность одной предварительно выделенной спектральной линии (в случае монохроматора).

ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА

В практике атомно-эмиссионного анализа твердых проб используется дуговой разряд между торцами вертикально расположенных друг под другом электродов (обычно угольных диаметром 6 мм и длиной 3–4 см), один из которых (нижний) содержит анализируемую пробу. Торцы не содержащего пробу электрода обычно имеет форму конуса (или усеченного конуса), а форма пробосодержащего электрода может быть различной и обусловлена свойствами анализируемой пробы и определяемых элементов (рис. 4). Изготовление электродов из специальных угольных стержней, предназначенных для спектрального анализа, производится на станках для заточки электродов.



Рисунок 4. Сечения угольных электродов различных форм

Для возбуждения спектра анализируемой пробы, помещенной в канал или на торец одного из электродов, оба электрода закрепляются в зажимах штатива, который находится в небольшом шкафу (разрядной камере), оборудованном вытяжной вентиляцией (для удаления продуктов горения пробы и электродов). Конструкция штатива обеспечивает возможность перемещения электродов как по отдельности, так и вместе для установки межэлектродного промежутка на оптической оси спектрального прибора.

При подаче необходимого напряжения на электроды происходит пробой воздушного межэлектродного промежутка – создается плазма. В результате протекания электрического тока через электроды они нагреваются до ≈ 2000 °С. Такой температуры достаточно для испарения как сухих остатков жидких проб, так и порошковых проб, а также монолитных металлических образцов. Испаренная проба поступает в плазму, температура которой в случае дугового разряда составляет 5000-8000 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.

Метод характеризуется высокой скоростью испарения пробы и относительно высокой температурой плазмы. Недостатки: значительный фон, наличие молекулярных полос, невысокая стабильность источника света. Наибольшее признание и применение дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ получил в геологии при анализе порошковых образцов горных пород, руд и минералов. Из навески пробы 5–50 мг он позволяет определять до 40 элементов в

интервале концентраций 10^{-5} – $10^1\%$ масс с погрешностью 5–20% отн. В металлургической промышленности метод широко используется для контроля состава и сортировки сталей и сплавов, а также для экспресс-анализа по ходу плавки. В последнее время метод успешно применяется для анализа объектов окружающей среды и биопроб.

В данном практическом курсе для создания плазмы используется генератор ИВС–28 в режиме дуги переменного тока, электроды устанавливаются в штативе УШТ–4 (рис. 5). Установка пары электродов предполагает выполнение описанных ниже операций.



Рисунок 5. Вид штатива УШТ-4 изнутри(слева) и снаружи (справа)

- 1 – сигнальная лампочка*
- 2 – зажим верхней лапки*
- 3 – выдвигаемая подставка*
- 4 – зажим нижней лапки*
- 5 – лапки удерживания верхнего электрода*
- 6 – лапки удерживания нижнего электрода*
- 7 – дверца камеры*
- 8 – растровый конденсор (оптическая система)*
- 9 – кнопка открытия двери камеры*
- 10 – смотровое окно для наблюдения разряда*
- 11 – маховик переключения лапок удерживания нижнего электрода*
- 12 – кнопки выбора осей перемещения лапок удерживания нижнего электрода*

Открытие дверцы камеры (7 на рис. 5) осуществляется нажатием на кнопку (9 на рис. 5), при этом важно не изменить положение регулировочных винтов растрового конденсора (8 на рис. 5), т.к. это приведет к разюстировке системы и невозможности получения качественных спектров. Затем необходимо выдвинуть до упора подставку для верхнего электрода (3 на рис. 5). После этого следует аккуратно с небольшим усилием потянуть на себя зажим верхней лапки (2 на рис. 5), вставить верхний электрод конусом вниз между лапками (5 на рис. 5), и вернуть в исходное положение зажим. Верхний электрод считается установленным правильно, когда он опирается на выдвигающую подставку, для чего необходимо несколько ослабить лапки

удерживания электрода (потянуть на себя зажим лапки) так, чтобы электрод упал на подставку, после чего закрепить его лапками в данном положении. Загорание сигнальной лампочки (1 на рис. 5) свидетельствует о правильном расположении верхнего электрода, после чего следует вернуть выдвижную подставку (3 на рис. 5) в исходное положение.

Для установки нижнего электрода следует разъединить лапки удерживания нижнего электрода (6 на рис. 5) с помощью аккуратного медленного вращения зажима нижней лапки (4 на рис. 5). В образовавшееся пространство между лапками необходимо поместить нижний электрод и зажать его, вращая зажим нижней лапки. Помещение электрода с пробой следует производить, не наклоняя (и тем более не переворачивая) электрод, в противном случае часть пробы из него может высыпаться. Следует учитывать, что при установке над лапками должно находиться не менее 1 см электрода, поскольку в противном случае разряд может опираться не на электрод, а на лапки, что приведет к поступлению в плазму материала лапки (и, следовательно, к искажению получаемых данных). Если расстояние между лапками удерживания верхнего и нижнего электрода недостаточно для корректного установления электродов, то лапки удерживания нижнего электрода можно опустить, вращая маховик перемещения (11 на рис. 5).

После установки пары электродов их необходимо свести (поворачивая маховик перемещения) до визуального соприкосновения верхней и нижней частей электродов. Затем, вращая маховик в обратную сторону, следует выставить необходимое межэлектродное расстояние (один полный оборот маховика равен перемещению лапок удерживания нижнего электрода на 1 мм). В случае, когда после сведения электродов они не находятся друг под другом, положение нижнего электрода нужно подкорректировать с помощью маховика перемещения и выбора необходимой оси перемещения (с помощью кнопок 12 на рис. 5).

После этого необходимо закрыть дверцу камеры (7 на рис. 5) и запустить регистрацию спектра через соответствующее программное обеспечение. Наблюдение за горением разряда можно проводить через смотровое окно (10 на рис. 5), там же можно оценить правильность установки электродов (с помощью нанесенных на окно шкал).

По окончании горения разряда использованные электроды необходимо извлечь из лапок зажимов. Очередность извлечения может быть любой. Необходимо помнить, что в процессе горения достигается высокая температура электродов, поэтому их извлечение из штатива необходимо производить только с помощью пинцета (брать электроды руками запрещается).

СПЕКТРАЛЬНЫЙ ПРИБОР

В атомно-эмиссионной спектрометрии спектральный прибор с помощью диспергирующего элемента должен разложить в спектр свет от источника света, который затем регистрируется целиком (или, в случае монохроматора, происходит регистрация предварительно выделенной спектральной линии). Оптическая схема спектрального прибора МФС-8, используемого в работе, изображена на рис. 6.

С помощью осветительной системы на входной щели спектрального прибора фокусируется свет от источника света. Входная щель служит для создания

гомоцентрического пучка, который, попадая на дифракционную решетку, разлагается в спектр и фокусируется на детекторе.

Спектральные приборы, позволяющие разлагать оптическое излучение в спектр с помощью диспергирующего элемента, используются в различных методах аналитической спектрометрии. При этом, поскольку для разложения света в УФ, видимом и ИК диапазонах используются одни и те же диспергирующие элементы, то конструктивное исполнение спектральных приборов будет схожим, хотя аналитические задачи, решаемые с их помощью, могут сильно различаться.

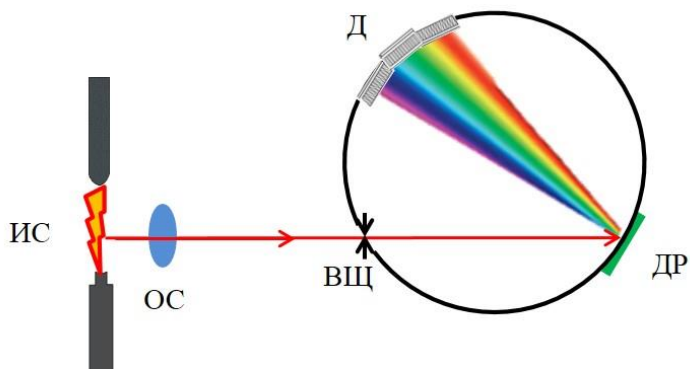


Рисунок 6. Оптическая схема спектрального прибора МФС-8

ИС – источник света

ОС – осветительная система

ВЩ – входная щель

ДР – дифракционная решетка (диспергирующий элемент)

Д – детектор

РЕГИСТРИРУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО

В атомно-эмиссионном спектральном анализе используются три способа регистрации: визуальный, фотографический и фотоэлектрический. Последний осуществляется, в частности, с помощью твердотельных полупроводниковых детекторов, представляющих собой большой массив элементарных регистрирующих ячеек-фотодиодов. Регистрация такими устройствами основана на внутреннем фотоэффекте – при попадании светового потока на фотодиод в нем возникает пропорциональный электрический заряд, который и детектируется. Полупроводниковые детекторы чувствительны во всем оптическом диапазоне длин волн, рабочая область выбирается исходя из конструктивных особенностей спектрального прибора и размеров регистрирующей системы. В данной работе используется полупроводниковый детектор МАЭС, состоящий из 8 фотодиодных линеек, каждая из которых содержит 2580 фотодиодных элементов, имеющих высоту 1 мм и ширину 12,5 мкм. Рабочий диапазон длин волн составляет 198-343 нм.

Регистрируемый сигнал складывается из полезного сигнала, возникающего при попадании света, и темнового сигнала, самопроизвольно генерируемого детектором. Поэтому во время эксперимента необходимо периодически

регистрировать темновой ток, который затем автоматически вычитается системой обработки данных.

Информация, получаемая с помощью твердотельных детекторов, представляет собой большой массив чисел, каждое из которых является результатом измерения интенсивности света на очень малом участке спектра, соответствующем фоточувствительному элементу. Таким образом регистрируется цифровое изображение спектра – зависимость интенсивности излучения от длины волны (рис. 7).

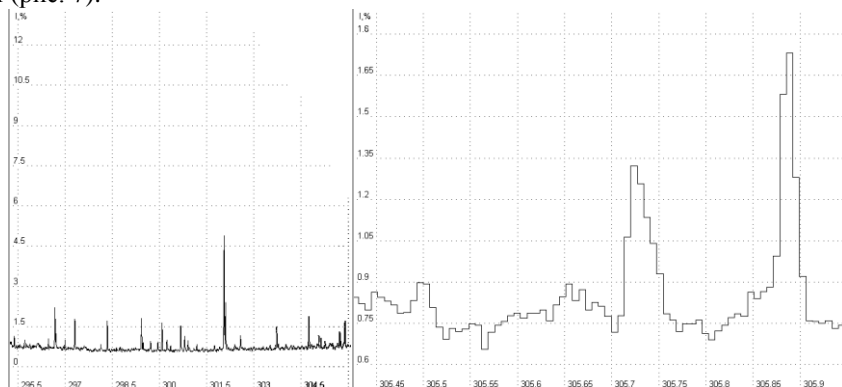


Рисунок 7. Участок спектра в различном масштабе, зарегистрированный с помощью твердотельного детектора (каждый выступ – сигнал от отдельной ячейки детектора)

Подготовка спектрального прибора к работе осуществляется инженерами и не входит в данный курс. Ход работы включает в себя следующие действия (выполняемые в присутствии преподавателя или инженера):

- Включение прибора и управляющего программного обеспечения. Настройка параметров регистрации спектра и генератора дуги. Регистрация сигнала темнового тока (при продолжительном эксперименте темновой ток необходимо регистрировать каждые 15 минут).
- Последовательная попарная установка угольных электродов в штативе камеры разряда, выставление подходящего межэлектродного расстояния. Подача напряжения на электроды для генерации плазмы (осуществляется через программное обеспечение), регистрация эмиссионного спектра для всех анализируемых образцов.
- Расшифровка полученного спектра и обработка спектральных данных, по результатам чего делается заключение об элементном составе образцов.
- Выключение спектрального прибора.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В качественном анализе можно выделить несколько типов задач:

- общий качественный анализ (определение компонентного состава пробы);
- частный качественный анализ (определение наличия или отсутствия интересующих элементов).

Также иногда в отдельный тип выделяют качественный анализ следов элементов (определение примесей в анализируемом материале).

Из всех методов атомной спектроскопии для проведения качественного анализа наиболее предпочтителен атомно-эмиссионный анализ. Для качественного анализа порошковых проб удобно использовать дуговой источник света, позволяющий возбуждать резонансные линии большинства элементов; дуговой спектр многих элементов хорошо изучен.

Суть качественного анализа состоит в поиске в анализируемом спектре определенных спектральных линий, принадлежащих искомому элементу. Естественно, что для этой цели наиболее удобны регистрирующие системы, позволяющие фиксировать широкий спектральный диапазон (фотопластинки или полупроводниковые детекторы). При этом осуществляется идентификация только тех спектральных линий, которые находятся в выделяемом интервале длин волн. Поскольку каждый спектральный прибор работает в определенной области спектра (что обусловлено его конструктивными особенностями и расположением детектора), то чувствительность определения различных элементов будет различна.

Следует также учитывать тип источника света и внешние условия. Например, в дуговом разряде возможно эффективное возбуждение большинства элементов, за исключением инертных газов и галогенов. При работе в воздушной атмосфере определение O, N и H лишено смысла, т.к. данные элементы поступают в плазму из внешней среды. При использовании угольных электродов также невозможно определение C.

Цифровая обработка спектральной информации существенно упрощает процесс идентификации в связи с использованием баз данных линий элементов. Поскольку размер одного фотодиода мал, то на него падает достаточно узкий спектральный диапазон, а сама спектральная линия при этом имеет ширину в несколько фотодиодов. Таким образом, имеется возможность определить положение максимума спектральной линии с достаточной точностью и, путем сравнения с табличной длиной волны интересующей спектральной линии удостовериться в ее принадлежности (или не принадлежности) искомому элементу (рис. 8). При корректно настроенном детекторе разность между теоретическим и реальным положением линий не превышает полутора пикселей (пикселей). При наличии неучтенного сдвига спектра для всех корректно установленных спектральных линий будет наблюдаться смещение реального положения в одну и ту же сторону и на одинаковое количество пикселей от теоретического положения.

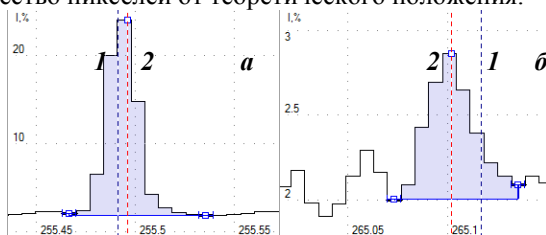


Рисунок 8. Пример совпадения (а) и несовпадения (б) теоретического (1) положения максимума спектральной линии с практическим (2)

Возможность наблюдения контура спектральной линии позволяет по профилю оценить наличие/отсутствие неразрешенных спектральных линий. В отсутствие спектральных наложений контур линии должен быть симметричным относительно центра с четко выраженным максимумом (рис. 9).

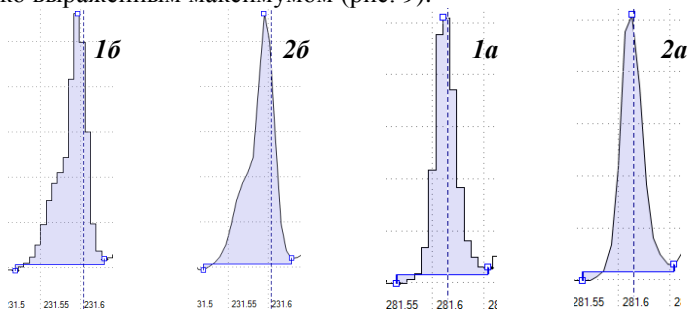


Рисунок 9. Пример симметричной (а) и несимметричной (со спектральными наложениями) линии (б) при наблюдении спектра в «пиксельном» (1) и «сглаженном» (2) виде

Регистрируемая интенсивность представляет собой сумму интенсивностей спектральной линии и фонового излучения. Когда спектральная линия обладает малой интенсивностью и/или фон имеет значимые флуктуации, это вносит определенные трудности в процесс идентификации (рис. 10). Для корректного учета данных факторов за линию элемента принимается только та спектральная линия, значение интенсивности которой больше суммы значения интенсивности линии в холостом опыте и 3-х кратных флуктуаций (среднеквадратичного отклонения) сигнала холостого опыта.

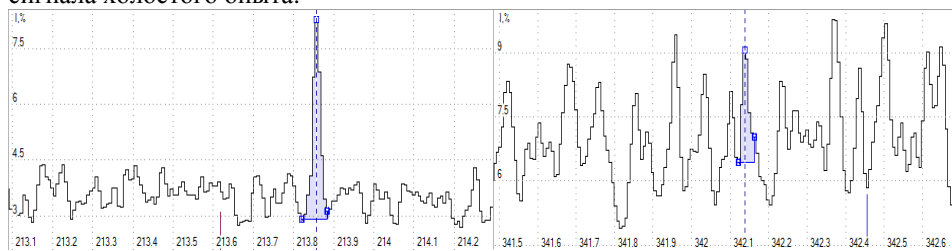


Рисунок 10. Вид корректно (слева) и некорректно (справа) определенной спектральной линии

Для каждого элемента известны наиболее сильные («последние») спектральные линии, а также ориентировочные наименьшие концентрации этого элемента (пределы обнаружения), при которых линии появляются в спектре пробы. Эти данные приводятся в справочной литературе, для ряда элементов представлены в табл. 1. Для одного и того же элемента линии, имеющие меньший предел обнаружения (большую относительную интенсивность), должны быть интенсивнее линий с большим пределом обнаружения (меньшей относительной интенсивностью), но это справедливо только для линий в одном состоянии (атомном или ионном). 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.

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

элемент	аналитические линии λ , нм	предел обнаружения, $10^{-4}\%$	мешающие линии элемент λ , нм	минимальная концентрация мешающего элемента, %
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		
V	318,398	1		
	318,340	30		
	242,012	3000		
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		

Для надежного выявления присутствия какого-либо элемента в составе анализируемой пробы необходимо убедиться в соответствии соотношения интенсивностей этих линий в спектре пробы с соотношением пределов обнаружения для этих же линий, приведенных в справочниках. Несовпадение свидетельствует о наличии спектральных наложений на некоторые линии. Однако, следует помнить, что при крайне малом содержании элемента в пробе в спектре может наблюдаться только самая сильная (с наименьшим пределом обнаружения) спектральная линия данного элемента.

Кроме того, по справочным данным известны длины волн спектральных линий других элементов (мешающие линии), которые совпадают с аналитическими линиями определяемых элементов. Появление мешающих линий обычно имеет место 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.

Также следует иметь в виду, что даже относительно далеко расположенные спектральные линии третьих элементов пробы могут налагаться на аналитическую линию определяемого элемента. Обычно это проявляется при больших концентрациях мешающих элементов, когда их спектральные линии имеют как значительную интенсивность, так и ширину. Такие спектральные линии не приводятся в справочниках, однако, наличие наложения можно легко выявить при наблюдении контура спектральной линии. Естественно, что в случае, когда мешающая линия целиком накладывается на аналитическую, использование последней для качественного анализа невозможно. При частичном же наложении следует учитывать, что рассчитываемая интенсивность может не отражать реальное значение (невозможно сопоставлять интенсивности различных линий одного элемента и/или в разных пробах, проводить количественный анализ); тем не менее, использование такой линии для качественного анализа возможно с некоторыми ограничениями.

Поскольку указанные пределы обнаружения являются ориентировочными концентрациями, при которых линии появляются в спектре пробы, то по наличию (или отсутствию) спектральных линий можно сделать заключение и об интервале концентраций, в котором находится определяемый элемент в пробе. Кроме этого, возможно осуществить сравнительную оценку содержания элементов (на уровне больше/меньше) в различных пробах путем сравнения интенсивностей аналитических линий этих элементов. Естественно, используемые спектральные линии должны быть свободны от наложений линий других элементов, присутствующих в пробах.

Однако, возможности полупроводниковой регистрации ограничены в связи с существующим верхним порогом фотозаряда, который может быть накоплен каждым фотодиодом детектора. В случае, когда проба содержит какой-либо элемент в большом количестве, то его сильные спектральные линии обладают крайне большой интенсивностью, зарегистрировать которую полностью фотодиоды не способны. На практике это выявляется в «зашкаливании» значений интенсивности (т.е. значение интенсивности, регистрируемое фотодиодом, равно его верхнему порогу) и «отсекании» верхней части контура спектральной линии (рис. 11). Кроме этого, при больших концентрациях элемента в пробе может возникнуть

самопоглощение сильных спектральных линий. Следует иметь в виду, что при «зашкаливании» и самопоглощении изменяется регистрируемая форма контура спектральной линии, вследствие чего возможно несоответствие реального и теоретического положения максимумов. Однако, обычно элементы излучают несколько спектральных линий, как «сильных», так и «слабых», вследствие чего качественное и количественное определение данных элементов не является проблемой (рис. 11).

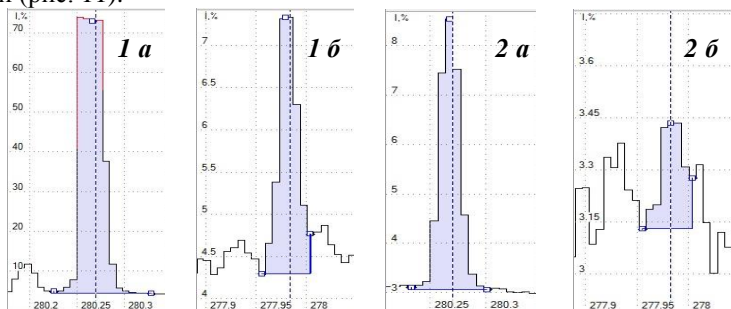


Рисунок 11. Вид аналитических линий Mg 280,2704 нм (а), Mg 277,9831 нм (б) при большом (1) и малом (2) содержании элемента в пробе

При определении следовых содержаний рекомендуется перед анализом электроды (в случае использования дугового или искрового разряда) предварительно обжечь, систему подачи пробы (в случае пламени, индуктивно-связанной или микроволновой плазмы) тщательно отмыть, чтобы удалить возможные загрязнения и, таким образом, повысить надежность результатов. Особое внимание при этом следует уделять чистоте используемых реактивов.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ

В данном практическом курсе работы выполняются с использованием детектора МАЭС, регистрация и обработка спектральных данных производится в программном обеспечении «Атом», вид рабочего окна которого представлен на рис. 12. Перед началом регистрации необходимо установить настройки системы детектирования в специальном меню (вызываемом кнопкой 13 на рис. 12), данная операция выполняется преподавателем или инженером. Затем следует зарегистрировать темновой ток, воспользовавшись соответствующей кнопкой (12 на рис. 12). Далее необходимо установить электроды в разрядной камере, после чего следует сгенерировать плазму и начать процесс регистрации (с помощью кнопки 11 на рис. 12). По окончании горения разряда в программном обеспечении появится окно, в котором следует ввести название пробы и сохранить полученный спектр.

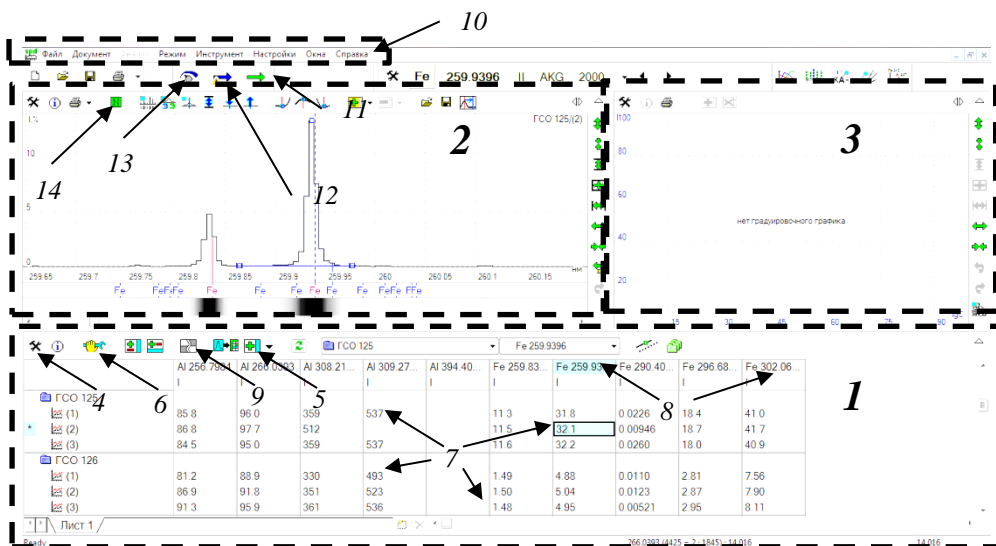


Рисунок 12. Вид рабочего окна программы «Атом»

- 1 – окно таблицы данных
- 2 – окно спектра
- 3 – окно градуировочного графика
- 4 – кнопка вызова окна настроек таблицы данных
- 5 – кнопка вызова окна добавления спектральных линий
- 6 – кнопка вызова окна настройки расчета интенсивностей аналитических линий
- 7 – ячейки интенсивностей аналитических линий
- 8 – длины волн выведенных в таблицу спектральных линий
- 9 – кнопка включения/выключения ячейки
- 10 – панель инструментов
- 11 – кнопка запуска регистрации спектров
- 12 – кнопка запуска регистрации темного тока
- 13 – кнопка вызова окна настроек системы регистрации
- 14 – кнопка изменения режима отображения спектра

Добавление спектральных линий

При открытии нового (необработанного) файла со спектрами в программе представлены три окна: таблица данных (1 на рис. 1.4.1), спектр (2 на рис. 1.4.1), градуировочный график (3 на рис. 1.4.1), которые будут пустыми.

На первом этапе рекомендуется произвести внесение интересующих спектральных линий с помощью кнопки вызова окна добавления спектральных линий (5 на рис. 12). В появившемся окне слева (1 на рис. 13) следует выбрать интересующий элемент, справа (2 на рис. 13) – его спектральную линию из предлагаемого перечня (перемещение по перечню осуществляется с помощью ползунка (3 на рис. 13)). Римская цифра после длины волны обозначает степень ионизации (I – атомная линия, II – однократно ионизированная, III – двукратноионизированная и т.д.), латинские буквы обозначают особенности линии (A – аналитическая, C – калибровочная, S – стандартная, K – линия пригодна для

выполнения качественного анализа, G – линия может быть использована для выполнения количественного анализа), цифра в конце строки обозначает относительную интенсивность данной спектральной линии. Следует учитывать, что длины волн в перечне могут незначительно (в пределах 0.002 нм) отличаться от табличных значений, что обусловлено использованием спектральных приборов с различной точностью для составления разных баз данных спектральных линий. Добавление выбранной линии в таблицу осуществляется нажатием на кнопку добавления (4 на рис. 13). Далее необходимо по аналогичной схеме добавить спектральные линии остальных элементов, затем закрыть окно добавления спектральных линий.

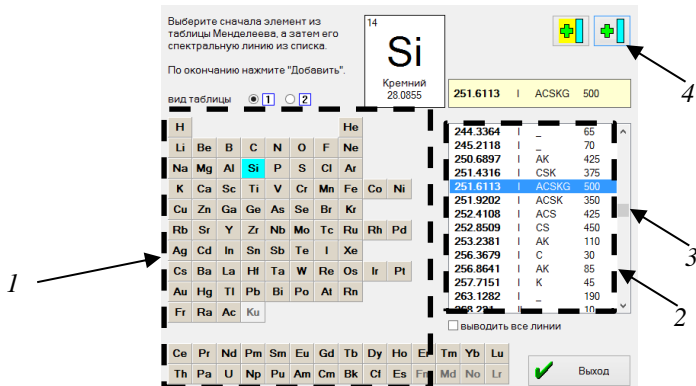


Рисунок 13. Окно добавления спектральных линий

- 1 – область выбора элемента
- 2 – перечень спектральных линий для выбранного элемента
- 3 – ползунок перемещения по перечню спектральных линий
- 4 – кнопка добавления выбранной в перечне спектральной линии в таблицу данных

В случае, если какие-либо линии были выведены в таблицу ошибочно, их можно удалить, нажав правой кнопкой мыши на обозначение данной линии в таблице данных (1 на рис. 12) и выбрав в выпадающем меню опцию «удалить». В случае, если какую-либо линию следует исключить из рассмотрения (но не удалить полностью), то следует выделить данную линию (нажав на ее обозначение в таблице данных) и воспользоваться кнопкой включения/выключения ячеек (9 на рис. 12).

Наполнение таблицы данных

В таблицу данных следует внести интересующие спектры проб (в случае их отсутствия). Для этого необходимо нажать на кнопку вызова окна настроек таблицы данных (4 на рис. 12) и в появившемся окне в левой нижней части (1 на рис. 14) выбрать интересующие спектры (активные, т.е. выводимые в таблицу спектры подсвечены синим).

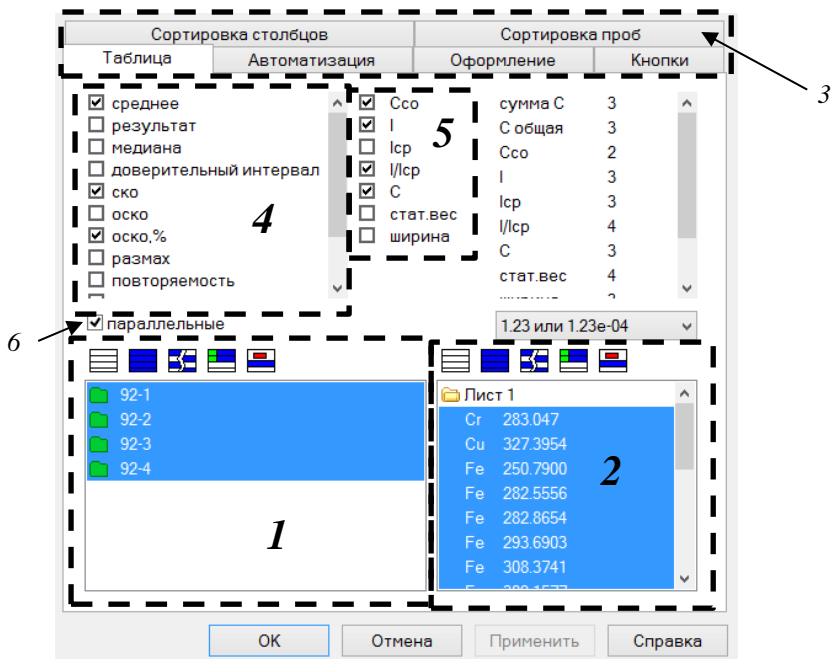


Рисунок 14. Окно настроек таблицы данных

- 1 – область выбора спектров проб
- 2 – область выбора выведенных спектральных линий
- 3 – область вкладок
- 4 – перечень выводимых величин
- 5 – перечень значений величин
- 6 – кнопка включения/выключения параллельных измерений спектров проб

В этом же окне в перечне величин (5 на рис. 14) с помощью галочек следует выбрать, какую информацию (например, интенсивность I , концентрация C , концентрация стандартного образца C_{co}) выводить в таблицу данных. Затем нужно выбрать, какие значения для данных величин выводить из перечня значений (4 на рис. 14), например, среднее, среднеквадратичное отклонение СКО, относительное среднеквадратичное отклонение ОСКО и т.д. Если для работы необходимы только значения интенсивностей спектральных линий, то для удобства с ненужных пунктов следует убрать галочки (для ненагромождения таблицы данных). Если для проб нужно получать значения параллельных определений, то следует поставить галочку у пункта «параллельные» (6 на рис. 14). После этого в таблице появятся значения, соответствующие выведенным спектральным линиям.

Для удобства проведения качественного анализа бывает полезно располагать спектральные линии в таблице анализа не в порядке увеличения их длин волн (стандартный вариант), а в порядке увеличения пределов обнаружения. Для этого в окне настроек таблицы данных в области вкладок (3 на рис. 14) следует выбрать вкладку «Сортировка столбцов». В появившемся окне в перечне спектральных линий следует выделить интересующую и переместить ее по списку с помощью кнопок

переноса (расположены над перечнем). Аналогичным образом необходимо поступить со всеми спектральными линиями. После этого они появятся в таблице данных в том порядке, в каком они были отсортированы.

Настройка расчета интенсивностей спектральных линий

Задать параметры определения интенсивности можно, воспользовавшись кнопкой вызова окна настроек расчета интенсивности аналитических линий (6 на рис. 12). В области выбора спектральных линий (1 на рис. 15) следует выбрать интересующую спектральную линию, затем в области настроек границ линии (2 на рис. 15) необходимо задать условия поиска. При правильно настроенном спектральном приборе стандартные параметры (используемые по умолчанию) являются оптимальными.

Затем следует задать настройки поиска центра линии (в области 3 на рис. 15). При правильно выполненном профилировании (которое производится инженерами при настройке спектрального оборудования) в изменении указанных настроек нет необходимости. В случаях, когда реальное положение линий в зарегистрированном спектре значительно отличается от теоретического (все надежно идентифицированные спектральные линии «сдвинуты» относительно необходимого положения), можно увеличить зону поиска на требуемое количество диодов (пикселей).

Далее необходимо настроить способ вычисления интенсивностей спектральных линий (в области 4 на рис. 15). В большинстве случаев в качестве оптимального способа расчета следует использовать «площадь» («интеграл» позволяет выбрать необходимое количество диодов, используемых для расчета интенсивности, «Гаусс» предпочтителен для случаев частично перекрывающихся спектральных линий). Для сохранения возможности работы с «зашкаленными» линиями следует убрать галочку с опции «не использовать зашкаленные пики». Для получения чистой, т.е. за вычетом фонового излучения, интенсивности следует поставить галочку у опции «вычитать фон».

Затем следует настроить способ вычисления фонового излучения (в области 5 на рис. 15). Сначала следует выбрать способ определения фона в выпадающем меню и задать необходимое количество диодов, используемых для усреднения слева и справа от линии. В частности, «минимальное» рекомендуется использовать для спектров, снятых в дуговом разряде при высоких значениях силы тока, «среднее значение» позволяет усреднить флуктуации по обеим сторонам спектральной линии, «слева» и «справа» выполняют ту же функцию, но для расчета фона используют только одну область (левую или правую соответственно) от спектральной линии, что полезно, когда в непосредственной близости от аналитической линии находятся прочие спектральные линии. Затем, при необходимости, следует выбрать область усреднения фонового излучения (используя опцию «усреднение точек фона»). При первичной обработке данных можно установить зону поиска 1 диод по обеим сторонам. Для последующего уточнения результатов необходимое количество диодов выбирается в зависимости от нахождения вблизи аналитической линии прочих спектральных линий, если таковых не имеется, то усреднение можно проводить по 5-7 пикселям. Для спектров, снятых в дуговом разряде рекомендуется использование усреднения по 1 диоду слева и справа от линии.

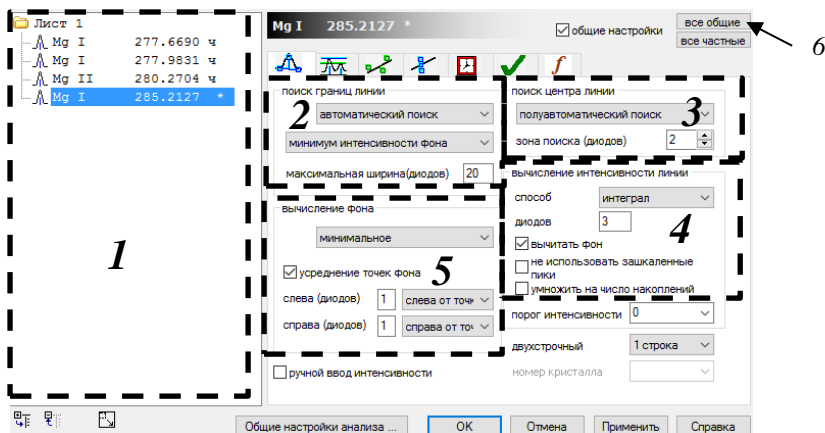


Рисунок 15. Вид окна настроек расчета интенсивностей аналитических линий
 1 – область выбора спектральной линии для настроек расчета интенсивности
 2 – область настроек поиска границ линии
 3 – область настроек поиска центра линии
 4 – область настроек вычисления интенсивности линии
 5 – область настроек вычисления фона
 6 – область применения настроек ко всем линиям

В зависимости от решаемой аналитической задачи данные настройки могут быть общими для всех спектральных линий или отличаться для каждой из них. Для того, чтобы применить выбранные параметры ко всем спектральным линиям, следует воспользоваться кнопкой «все общие» (6 на рис. 15). Применение параметров ко всем линиям можно производить на любом этапе установления параметров расчета.

Изучение спектра (спектральных линий)

После добавления спектральных линий и заполнения таблицы данных в ней появятся заполненные ячейки интенсивностей спектральных линий (7 на рис. 12) и/или другие выводимые значения. После нажатия на какую-либо ячейку в окне спектра (2 на рис. 12) появится спектральная линия, соответствующая данной ячейке. Перемещаться по спектру можно с помощью ползунка, изменять масштаб – с помощью соответствующих кнопок (расположенных в правой части окна спектра 2 на рис. 12). Таким образом можно оценить контур спектральной линии, вид фонового излучения вблизи линии, корректность способа расчета интенсивности спектральной линии и учета фонового излучения. Для удобства оценки профиля линии можно перейти из режима отображения спектра в пикселях к «сглаженному» режиму с помощью кнопки перехода (14 на рис. 12).

Для каждой добавленной спектральной линии в окне спектра отображается теоретическое положение максимума линии (синей пунктирной линией). При нажатии левой кнопкой мыши на линию отобразится положение максимума реальной линии (красной пунктирной линией), на основании чего можно сделать вывод о совпадении или не совпадении положений.

При необходимости, участок спектра можно распечатать или сохранить в формате pdf. Для этого следует воспользоваться опцией «печать» (третья сверху кнопка в окне спектра) и в появившемся окне выбрать необходимый принтер.

Экспорт данных в сторонние программы

После выполнения всех необходимых процедур полученные данные можно экспортировать в стороннюю программу. Для этого следует воспользоваться комбинацией клавиш «Ctrl+C» (после предварительного выделения необходимых значений). Кроме того, можно последовательно нажать на кнопки «Режим» (на панели инструментов 10 на рис. 12) и «Отчет». В появившемся окне вывод информации осуществляется через меню «Настройки».

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ «КАЧЕСТВЕННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОБ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ»

Цель работы: знакомство с методологией качественного анализа, приобретение опыта работы с дуговым атомно-эмиссионным спектрометром, освоение техники анализа твердых образцов без их вскрытия, получение основ частного качественного анализа.

Используемые реактивы, вспомогательные приспособления, посуда, оборудование:

- анализируемый порошковый образец
- спирт этиловый
- вата медицинская нестерильная
- стеклянные шпатели для взвешивания
- спринцовка (груша)
- ступка фарфоровая с пестом
- обожженные графитовые электроды парами цилиндр-конус (марки "Искра" тип 0.063 класс F) на подставке
- пинцет-держатель для электродов
- щипцы-держатель с выточкой для электродов
- спектральная установка МФС-8-МАЭС с дуговым источником
- компьютер с установленным программным обеспечением для обработки спектров

Ход работы:

- Получить у преподавателя емкость с анализируемой порошковой пробой, тщательно перемешать ее.
- Перетереть анализируемую пробу со спектральным буфером (угольным порошком) для уменьшения матричного влияния пробы на результат анализа (соотношение проба:буфер задается преподавателем).
- Одной рукой при помощи пинцета вынуть электрод из подставки и перехватить щипцами у его основания другой рукой. Вкручивающими движениями с небольшим усилием погрузить электрод в порошковую смесь таким образом, чтобы

проба запрессовалась внутрь канала и заполнила его до краев. Остатки пробы с внешней стороны электрода следует стряхнуть путем аккуратного постукивания пальцем свободной руки по щипцам. Подготовленный электрод установить обратно на подставку с помощью пинцета.

- Количество пробы в электроде должно быть достаточным для заполнения всей полости (что соответствует ≈ 5 мг). Если при стряхивании проба из полости выпадает, следует повторить процесс заполнения электрода пробой. Если полость электрода не будет полностью заполнена пробой (малая навеска), то не удастся обнаружить элементы, содержащиеся в малых концентрациях. Если полость будет заполнена с горкой (большая навеска), то проба не будет полностью поступать в плазму за время экспозиции. В этом случае избыток следует удалить стеклянным шпателем.
- Протереть щипцы ватой, слегка смоченной спиртом, для удаления остатков пробы. Данную операцию следует повторять до тех пор, пока вата не будет оставаться чистой. С помощью потока воздуха, создаваемого спринцовкой, тщательно высушить щипцы. Аналогичным образом вымыть стеклянный шпатель.
- Зарегистрировать спектры четырех параллельных образцов холостой пробы (готовится преподавателем) и одной анализируемой пробы в дуговом разряде. При установке электродов соблюдать межэлектродное расстояние, равное 3 мм. Условия измерения (устанавливаются преподавателем или инженером) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Условия проведения анализа

параметр	величина
режим работы источника	Д (дуга)
сила тока, А	20
межэлектродное расстояние, мм	3
ширина входной щели, мкм	20
время базовой экспозиции, мс	250
количество спектров, шт	1
время полной экспозиции, с	15
время обжига, с	0

По окончании регистрации каждого спектра пробы их следует сохранить под своим названием (например, «холостая проба», «проба № 3») и выбрать опцию «записать спектр в новую параллельную». Итоговый файл сохранить под названием вида: ДД.ММ.ГГ-Фамилия.

- Добавить в таблицу данных все спектральные линии определяемых элементов согласно табл. 1. Отсортировать добавленные линии в порядке увеличения пределов обнаружения (отдельно для каждого элемента).
- Установить настройки расчета интенсивностей спектральных линий согласно общим рекомендациям для дугового разряда.
- Провести первичную идентификацию спектральных линий в спектрах анализируемых проб с учетом положения максимума и формы контура линий. Спектральные линии, которые достоверно не принадлежат определяемым элементам, можно «выключить» для облегчения последующей работы.

- Элементы, для корректно идентифицированных сильных линий которых значения интенсивностей в таблице данных выделены красным («зашкаленные значения») находятся в пробе в большом количестве. Такие элементы можно отнести к макроэлементам.
- Произвести сравнение аналитических сигналов в анализируемых пробах и холостых пробах. Спектральные линии, значения интенсивностей которых в анализируемой пробе достоверно не отличаются от значений в холостой пробе, можно «выключить» для облегчения последующей работы.
- Провести уточнение принадлежности оставшихся линий соответствующим элементам, основываясь на последовательном уменьшении интенсивностей линий в соответствии с пределами обнаружения. При несоблюдении данного соотношения определить возможные мешающие линии. Спектральные линии, которые достоверно не принадлежат определяемым элементам, можно «выключить» для облегчения последующей работы.
- Для оставшихся линий делается заключение о присутствии соответствующих элементов в анализируемой пробе.

Отчет должен содержать (помимо общих требований):

- блок-схему используемой спектральной установки и оптическую схему спектрального прибора с обозначением всех элементов и указанием их назначения;
- перечень всех искомых элементов и выведенных в начале работы спектральных линий (с указанием длин волн), а также указание причин, по которым линии были «выключены» в процессе работы;
- перечень «зашкаленных» спектральных линий для всех элементов, которые были определены как макроэлементы;
- таблицу данных, содержащую значения интенсивностей спектральных линий определяемых элементов в холостых и анализируемой пробе.

Итоговые результаты должны содержать шифр пробы и перечень обнаруженных в ней элементов.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

А.И. Дробышев. Основы атомного спектрального анализа. СПб.: СПбГУ, 2000. 200 с.

Аналитическая химия. Т. 1 Методы идентификации и определения веществ. Под ред. *Л.Н. Москвина.* М: Академия, 2008. 576 с.

Спектральный анализ чистых веществ. Под ред. *Х.И. Зильберштейна.* СПб.: Химия, 1994. 336 с.

А.И. Дробышев, С.С. Савинов Атомный спектральный анализ. Учебно-методическое пособие к выполнению лабораторных работ по учебной дисциплине. СПб.: СИ, 2015. 86 с.

С.С. Савинов, А.И. Дробышев, Н.А. Зверьков, А.Д. Титова Высококочувствительные инструментальные методы анализа. Учебно-методическое пособие. СПб.: ВВМ, 2016. 85 с.

База данных спектральных линий Национального института стандартов и технологий США www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database

Савинов Сергей Сергеевич, к.х.н.

Качественный атомно-эмиссионный спектральный анализ порошковых проб в
дуговом разряде
Учебно-методическое пособие

Компьютерная верстка:
С.С. Савинов