

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ
В НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ
АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ**

Практикум

Рекомендовано методической комиссией химического факультета для студентов химического факультета ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия»

Нижегород
2014

УДК 543.42(077)

ББК 461.31.р

О60

О60 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ: Составители: Лебедева Р.В., Машин Н.И. Практикум. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 9 с.

Рецензент: к.х.н. **И.И. Евдокимов**

В настоящем пособии изложен процесс проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа и определения количественного состава неорганических материалов. Пособие предназначено для студентов химического факультета ННГУ им. Н. И. Лобачевского», обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия».

Ответственный за выпуск:

председатель методической комиссии д.х.н., профессор **А.В. Маркин**

УДК 543.42(077)

ББК 461.31.р

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	5
АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ	7
ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ.....	7
ЛИТЕРАТУРА.....	9

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: приобретение навыков работы с оборудованием для получения и регистрации атомных спектров, анализ по готовой методике, обучение приемам количественного спектрального анализа.

ВВЕДЕНИЕ

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) – самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поисках и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, является возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных этапов:

1. Пробоподготовка;
2. Испарение анализируемой пробы;
3. Диссоциация – атомизация молекул пробы;
4. Возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы;
5. Разложение возбужденного излучения в спектр;
6. Регистрация спектра;
7. Идентификация спектральных линий – с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ);
8. Измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;
9. Нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.

Испарение и возбуждение осуществляют в *источниках излучения*, в которые вводится анализируемая проба. В качестве источников излучения используют различные типы электрического разряда в газах: *дуга* и или *искра*. *Плазма постоянного тока* образуется при наложении постоянного потенциала на электроды. Для получения электрического разряда служат *генераторы*. Под действием высокой температуры в источниках излучения молекулы большинства веществ распадаются на атомы и ионы. Разложение излучения атомов в спектр производят в *спектральных аппаратах* (монокроматорах, спектрографах, спектрометрах и т.д.), диспергирующими элементами которых являются либо призмы из прочных материалов (стекло, кварц), либо дифракционные решётки.

Регистрацию спектра осуществляют фотографическим путём, фотоэлектрическими методами или с использованием многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС). МАЭС представляет собой компактный фотоприёмный блок, содержащий термостабилизированную микросборку из кремниевых фотодиодных линеек в герметичном корпусе и высокоинтегрированную плату управления для считывания сигналов с фотоячеек и передачи данных в компьютер. Фотоприёмный блок устанавливается в кассетной части спектрографа. В процессе регистрации спектра фототоки с диодов поступают в зарядовые интеграторы, накапливающие сигнал, пропорциональный освещённости и времени экспозиции, которое может меняться от 0,1 до 3 сек. Далее сигнал преобразуется из аналогового в цифровой вид и передаётся в компьютер. Количество накоплений в одном измерении ограничено только особенностями методики анализа и возможностями компьютера.

Атомные спектры элементов состоят из отдельных *линий*. Излучение любого источника содержит сплошной спектр. Он образует *фон*, на котором виден линейчатый спектр. Сплошное излучение образуется от твердых неиспарившихся кусочков пробы и раскаленных концов электродов, в процессе

образования молекул из атомов и нейтрализации ионов, от молекулярных полос с близкими линиями.

Качественный и количественный анализ производят обычно по так называемым *аналитическим линиям*, являющимися в случае определения малых содержаний элементов наиболее интенсивными в спектре излучения данного элемента. Под *интенсивностью* понимается та часть энергии излучения линии в источнике света, которая регистрируется приёмником. Интенсивность спектральных линий растёт с увеличением концентрации элемента в пробе.

Количественный анализ может быть выполнен только при наличии образцов того же или максимально близкого состава и свойств, что и анализируемые образцы, но содержащие разные известные количества определяемого элемента – *стандартов*, позволяющих установить зависимость между содержанием элемента в пробе и регистрируемой интенсивностью аналитической линии. Эта зависимость представляется в виде *градуировочного графика*, пользуясь которым можно по интенсивности аналитической линии элемента в анализируемой пробе найти его содержание. Обычно эти графики удовлетворительно описываются эмпирическим *уравнением Ломакина-Шайбе*:

$$I_l = ac^b, \quad (1)$$

где I_l – средняя интенсивность аналитической линии, установленная по нескольким спектрам данного образца; c – концентрация (или абсолютное количество) элемента в пробе; a и b – постоянные, значения которых могут быть различными для разных спектральных линий, содержаний элементов, а также в зависимости от некоторых параметров метода анализа.

В области малых содержаний определяемых элементов постоянная b , как правило, равна единице, то есть связь между регистрируемой интенсивностью линии и содержанием элемента в пробе оказывается линейной. В общем случае, в соответствии с уравнением (1), линейная зависимость имеет место между логарифмом содержания определяемого элемента.

Реальные градуировочные графики (построенные в координатах $lgI_l - lgc$) непрямолинейны в области очень малых содержаний элементов, если стандарты загрязнены неучтёнными количествами определяемых элементов или на аналитическую линию накладывается какая-либо посторонняя линия (в том числе полоса молекулярного спектра).

Количественные определения проводят по *относительной интенсивности линии*, которая практически не зависит от условий возбуждения и испарения. Относительная интенсивность линии – это отношение ее интенсивности к интенсивности *линии сравнения*. В качестве линии сравнения может быть использован элемент *основы* или специально введенный в пробу в одних и тех же количествах элемент – *внутренний стандарт*, а также *сплошной фон*. В последнем случае для количественных определений используется уравнение

$$lg(I_l/I_\phi) = b lgc + lga, \quad (2)$$

где I_ϕ – интенсивность фона около аналитической линии.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Спектрограф СТЭ-1

Система регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров (фотоэлектронная кассета производства ООО «МОРС»).

Генератор дуговой Прима-АСД (ОАО «ИВС»).

Весы аналитические.

Стандартные образцы состава порошка графитового.

Образец порошковой пробы.

Электроды графитовые диаметром 6 мм: с каналом глубиной и диаметром 4 мм и заточенные на конус.

Подставка для электродов из кварцевого стекла.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Получение спектра стандартов и проб

На аналитических весах взвесить одинаковое количество стандартного образца, аналитической пробы, и образца, не содержащего определяемые элементы для контрольного опыта. Контрольный и анализируемый образец смешивается графитовым порошком в соотношении 1:1. Число параллельных образцов не менее трех. Загрузить образцы в электроды и установить на подставку.

Переместить электрод в штатив источника излучения. Электрод с пробой используют в качестве нижнего электрода. Проверить параллельность установки электродов. Установить межэлектродное расстояние 2 мм. Установить заданный режим работы генератора: силу тока и время экспозиции (зависит от вида пробы и согласуется с внутрिलाбораторной методикой).

Включить регистрирующий блок для прогрева.

Загрузить на компьютере программу регистрации. Задать параметры регистрации спектра. Измерить уровень темного фона (при выключенном генераторе и закрытой щели спектрографа).

Создать рабочую папку и задать имя пробы. Перевести программу в режим измерения. Открыть щель спектрографа. Включить источник излучения. Получить спектр образцов в следующем порядке: контрольные образцы, стандартные образцы, образцы пробы.

2. Изучение спектров.

Выводить на экран зарегистрированные спектры в областях, где содержатся аналитические линии определяемых элементов. Выбрать линии, пригодные для обработки по визуальной оценке их формы и высоты пика. Провести процедуру выбора области под пиком («закраски») для измерения интенсивности линий и области измеряемого фона около линии. Если линия

элемента отсутствует в спектре, то обрабатывается участок спектра на месте расположения линии.

3. Количественное определение содержания металлов.

Загрузить методику для обработки результатов в соответствии с видом анализируемой пробы. Загрузить в таблицу ввода данных файлы спектров стандартного образца. Провести проверку градуировочного графика методики. Для этого сравнить расположение точек на графике методики с полученными результатами. При необходимости провести корректировку графика.

Загрузить в таблицу ввода данных файлы контрольных образцов и проб и провести определение концентрации элементов по выбранным линиям. Сформировать файл протокола и распечатать.

Массовую долю C , %, вычислить по формуле

$$C = c - c_1, \quad (3)$$

где c – массовая доля определяемого элемента в анализируемом образце, %;
 c_1 – в контрольном образце, %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атомно-эмиссионная спектроскопия[Электронный ресурс]/ Энциклопедия m-protect.ru. URL:<http://m-protect.ru/wiki/index.php>.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т.: Пер. с англ./ Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир, 2004. – Т. 2. – 728 с.
3. Кустанович И. М. Спектральный анализ. М.: Высш. школа, 1972. – 352 с.
4. Орешенкова Е. Г. Спектральный анализ. М.: Высш. школа, 1982. – 375 с.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство/ Под. ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. Шк., 2001. – 463 с.
6. Шелпакова, И. Р. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров в спектральном анализе// Аналитика и контроль. – 1998 г. – №1. – С. 33-40.
7. Система регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров. Инструкция по эксплуатации. ООО «МОРС». Троицк. 2004. 95 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

Составители:
Регина Валерьевна **Лебедева**
Николай Иванович **Машин**
Практикум

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского».

603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.

Заказ № . Тираж экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского

603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37