

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Проректор-директор ФТИ

_____ О.Ю. Долматов
« __ » _____ 2014 г.

С.И. Ивлев, В.И. Соболев

Атомно-эмиссионный анализ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса,
обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов
современной энергетики»

Издательство
Томского политехнического университета
2014

УДК 535-15:543.421/424
ББК 22.346

Ивлев С.И., Соболев В.И.

Атомно-эмиссионный анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / С.И. Ивлев, В.И. Соболев Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 26 с.

УДК 543.423.1

ББК 22.46

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ
«__»_____ 2014 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
кандидат технических наук

_____ *А.Н. Дьяченко*

Председатель учебно-методической
комиссии

_____ *А.В. Вильнина*

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ
Н.Б. Егоров

Введение

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), или атомно-эмиссионный спектральный анализ – совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм. Для регистрации спектров в области <200 нм требуется применение вакуумной спектроскопии, чтобы избавиться от поглощения коротковолнового излучения воздухом. Для регистрации спектров в области >1000 нм требуются специальные инфракрасные или микроволновые детекторы.

АЭС – способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и другие.

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, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Исторически первые наблюдения испускания излучения с использованием спиртового пламени были сделаны в начале XIX века Брюстером, Гершелем, Талботом и Фуко; Талбот даже предположил, что эмиссионная спектрометрия пламени сможет заменить «трудоемкие методы химического анализа». Их результаты послужили основой дальнейшей работы Бунзена и Кирхгофа и могут рассматриваться как действительное начало эмиссионной спектроскопии.

Во второй половине XIX века работы Грукса, Райха и Рихтера, Янсена, Чемпиона, Пелле и Гренье подтвердили растущий интерес к спектроскопии пламени. В 1877 г. Ги сконструировал пневматический распылитель для контроля за количеством пробы, вводимой в пламя, и показал, что интенсивность излучения пропорциональна количеству

пробы. Началом спектроскопии в ее современном виде можно считать работу Ландергарда 1928 г. Он использовал пламя ацетилен-воздух и пневматический распылитель и смог построить градуировочные графики для количественного анализа. Первый коммерчески доступный пламенный эмиссионный спектрометр был выпущен Сименсом и Цейсом в середине 1930-х. В 1955 г. вышла в свет первая монография на эту тему – «Фотометрия пламени» – написанная Рамиресом Муньосом. Пламенная фотометрия все еще изменяется, хотя с начала 1960-х широко используют новые источники излучения, такие, как плазма.

Ранние исследования искры и дуги были выполнены Уитстоном в 1834 г. Примерно в 1850 г. искру стали получать, используя индукционную катушку Румкорфа. Дуговой и искровой разряды для эмиссионной спектроскопии применяли с 1920-х; с их помощью стало возможным определять большинство элементов периодической таблицы в твердой пробе. Детектирование проводили при помощи фотопластинок, а позднее их заменили фотоумножителями. Коммерчески доступные приборы впервые были выпущены в конце второй мировой войны, а первый современный спектрометр прямой регистрации был выпущен в конце 1940-х. Следует отметить, что несмотря на значительную модернизацию различных приборов, основной принцип прямой регистрации не менялся вплоть до недавнего выпуска многоканальных детекторов.

В начале 1960-х появились сообщения об аналитическом применении различных типов плазм, а в 1970-х появились первые коммерческие эмиссионные спектрометры, использующие плазменные источники излучения. В настоящее время плазма является наиболее широко используемым источником излучения, свидетельством ее популярности служит большое число производителей, серийно выпускающих плазменные атомно-эмиссионные приборы.

Успехи АЭС можно объяснить ее универсальностью и многоэлементностью. АЭС применима для качественного и количественного анализа в широком интервале концентраций. Изучено большое число источников излучения, в настоящее время они доступны для анализа твердых и жидких проб.

1. Теоретические основы атомно-эмиссионной спектроскопии

1.1. Происхождение атомных спектров

Если к атому подвести достаточное количество энергии (например, термической), то один или несколько электронов данного атома могут перейти с низкоэнергетического уровня (основное состояние) на более высокоэнергетический уровень (возбужденное состояние). Такое явление называется *абсорбцией*. Однако нахождение электрона в возбужденном состоянии не является устойчивым, поэтому через какое-то время он

переходит обратно в основное состояние с выделением избыточной энергии в виде излучения. Такой переход называется *эмиссией*. Поскольку у атома имеется только дискретный набор электронных энергетических уровней, то абсорбции и эмиссии соответствуют только конкретные значения энергий, частот и длин волн излучения (рисунок 1).

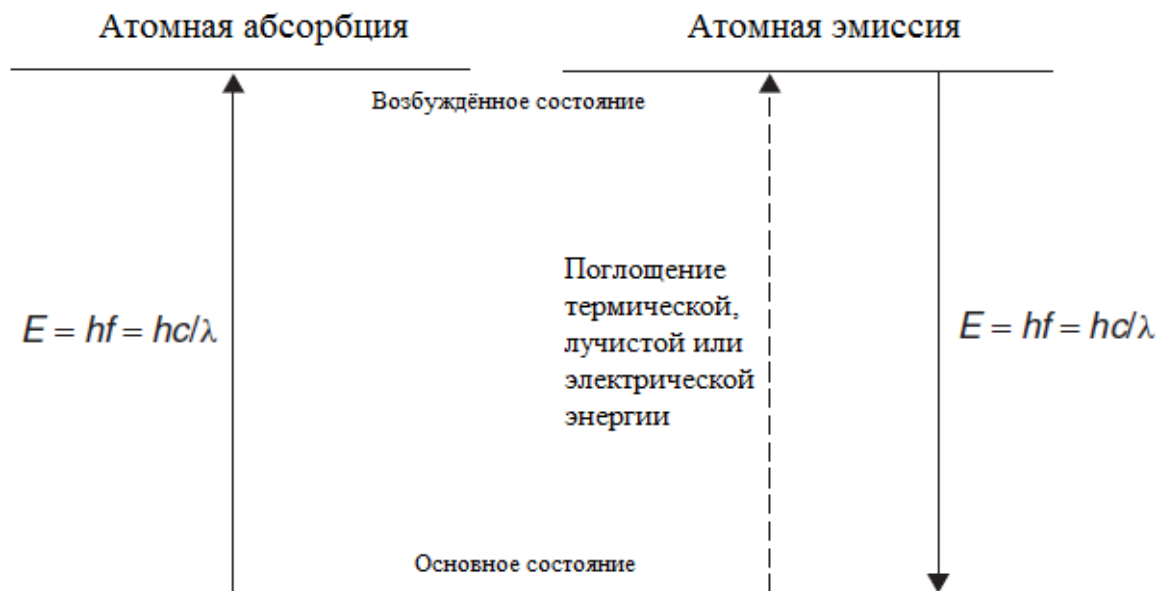


Рис. 1. Схематическое изображение электронных переходов при абсорбции и эмиссии излучения

При комнатной температуре все атомы, как правило, находятся в основном состоянии. Например, в случае натрия его единственный валентный электрон занимает 3s-орбиталь (полная электронная конфигурация атома натрия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$). В высокотемпературной среде (например, в плазме) атомы натрия могут поглощать излучение с соответствующим переходом электрона с 3s-уровня на более высокоэнергетические возбуждённые состояния. Такие электронные переходы могут происходить только при определённых длинах волн. Экспериментальные наблюдения показывают, что максимальное поглощение излучения атомами натрия происходит только в том случае, если поглощаемая энергия соответствует излучению с длинами волн 589,0; 589,6; 330,2 или 330,3 нм. Принимая во внимание диаграмму, показывающую возможные энергетические переходы валентного электрона в атоме натрия (рисунок 2), можно сделать вывод, что указанные длины волн соответствуют переходу электрона либо с 3s- на 3p-уровень (589,0/589,6 нм), либо с 3s- на 4p-уровень (330,2/330,3 нм). Наличие двух возможных близлежащих длин волн, называемых дублетом и соответствующих одному и тому же переходу, объясняется так называемой *слабой связью Рассела-Саундерса*, которая упрощённо заключается в том, что электрон может иметь два спиновых состояния (+1/2, -1/2), незначительно различающихся по энергии.

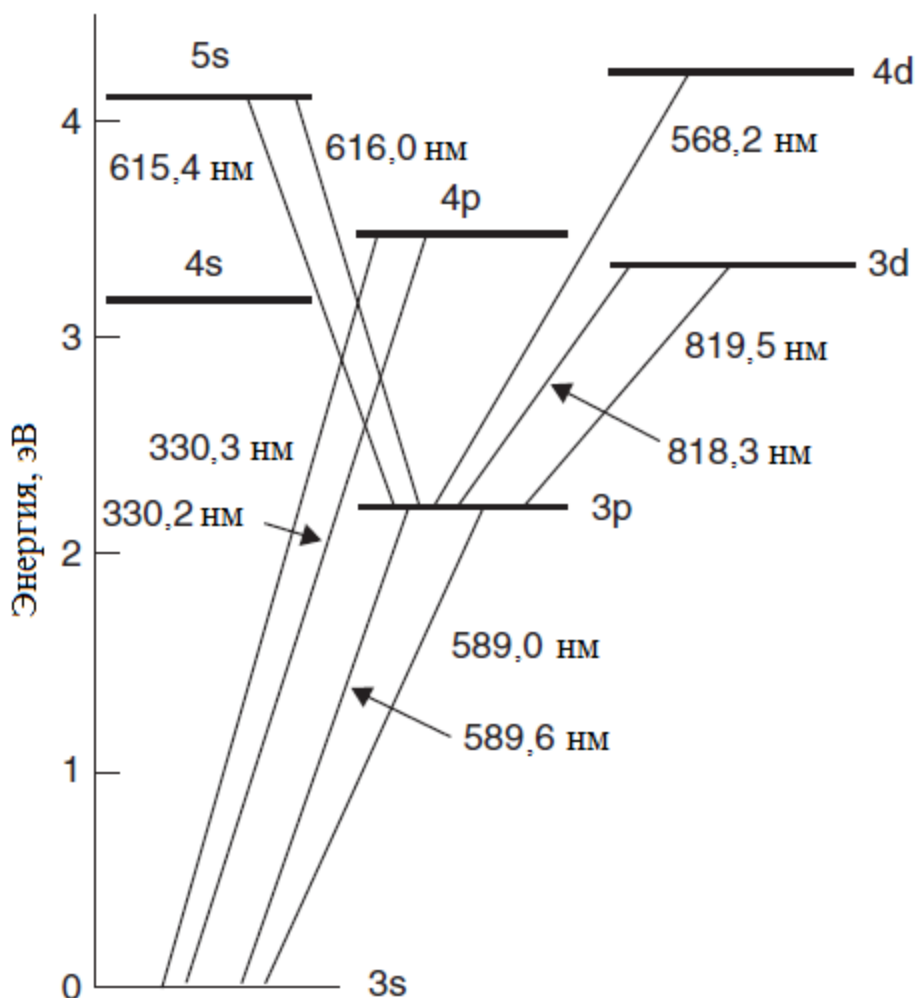


Рис. 2. Схема возможных электронных переходов в атоме натрия (показаны только переходы валентного 3s-электрона)

Следует отметить, что исходя из рисунка 2, в атоме натрия возможны и другие электронные переходы, однако именно переходы $3s \rightarrow 3p$ и $3s \rightarrow 4p$ вызывают наиболее сильное поглощение энергии, или другими словами дают наиболее интенсивные пики на спектре абсорбции. Длины волн, соответствующие указанным переходам, называются *резонансными линиями*.

Как отмечалось выше, в высокотемпературной среде плазмы электрон достаточно легко возбуждается с переходом на уровень с более высокой энергией. Однако время нахождения электрона в таком состоянии очень мало (в среднем, 10^{-8} с). По прошествии этого времени электрон переходит в основное состояние с излучением кванта света. Так, например, показанный на рисунке 3 дублет при 590 нм (переходы при 589,0 и 589,6 нм на рисунке 2) соответствует наиболее интенсивной линии в эмиссионном спектре натрия и отвечает за появление жёлтой окраски при внесении образца натрия в пламя.

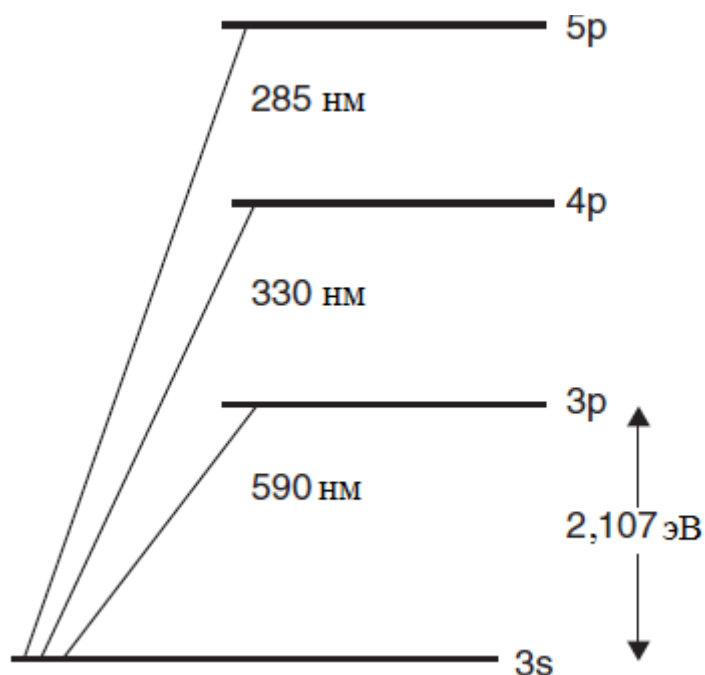


Рис. 3. Упрощённая диаграмма электронных уровней атома натрия (показаны только переходы в основное состояние)

Задание для самопроверки:

Убедитесь, что разность энергий 3p- и 3s-уровней, показанная на рисунке 3, соответствует длине волны эмиссионного излучения при электронном переходе 3p→3s ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$)

Важно отметить, что линии в эмиссионном и абсорбционном спектрах соответствуют излучению с одними и теми же длинами волн, поскольку переходы, отвечающие эмиссии и абсорбции, происходят между одними и теми же энергетическими уровнями. Спектры, включающие в себя весь набор таких линий, называются *линейчатыми спектрами*.

Однако, в целом, эмиссионные спектры имеют более сложный вид по сравнению с абсорбционными вследствие возникновения так называемых *полосатых спектров*, а также наложения фона, представляющего собой *непрерывный спектр*. Возникновение полосатых (или молекулярных) спектров, представляющих собой не отдельные линии эмиссии, а целые непрерывные полосы излучения, объясняется возможностью присутствия не только атомов, но и молекул некоторых веществ в плазме. Наиболее типичными источниками полос в спектрах являются присутствующие в плазме молекулы C_2 (в случае использования органических растворителей) и радикалы ОН. Их присутствие в некоторых случаях может быть нежелательным вследствие возникновения наложения эмиссионных полос молекул с линиями исследуемых веществ.

Что касается возникновения непрерывных спектров при эмиссии, то они возникают вследствие рекомбинации ионов и электронов, присутствующих в плазме, с образованием атомов. Поскольку ионы и

электроны могут иметь любую энергию, то спектр излучения, выделяющегося при рекомбинации, имеет непрерывный характер и проявляется в виде фонового излучения при измерении эмиссионных спектров.

1.2. Правила отбора

Атомный спектр по большому счету определяется всей системой валентных электронов, представленной набором квантовых чисел, среди которых: главное квантовое число n , орбитальное, или побочное, квантовое число L , спиновое квантовое число S , или просто спин, и внутреннее квантовое число J . При этом внутреннее квантовое число формируется из внутриатомной связи спинового и орбитального моментов. Благодаря этой связи (известной как схема слабой связи Рассела-Саундерса) спиновой и орбитальный моменты при сложении векторов ($J = L + S$) могут находиться относительно друг друга либо параллельно, либо антипараллельно. Это приводит к дальнейшему расщеплению энергетических уровней.

У всех атомов с нечетным числом электронов магнитные моменты внутриатомной связи не могут компенсироваться полностью, остается еще, как минимум, один спиновой момент. Так, у атома натрия спиновой и орбитальный моменты внутренних электронных оболочек компенсируются до нуля. Внешний электрон может ориентировать свой спиновой момент относительно орбитального момента двояким образом – параллельно или антипараллельно. Тогда происходит расщепление на два энергетических уровня, именуемых дублетом (рисунок 4).

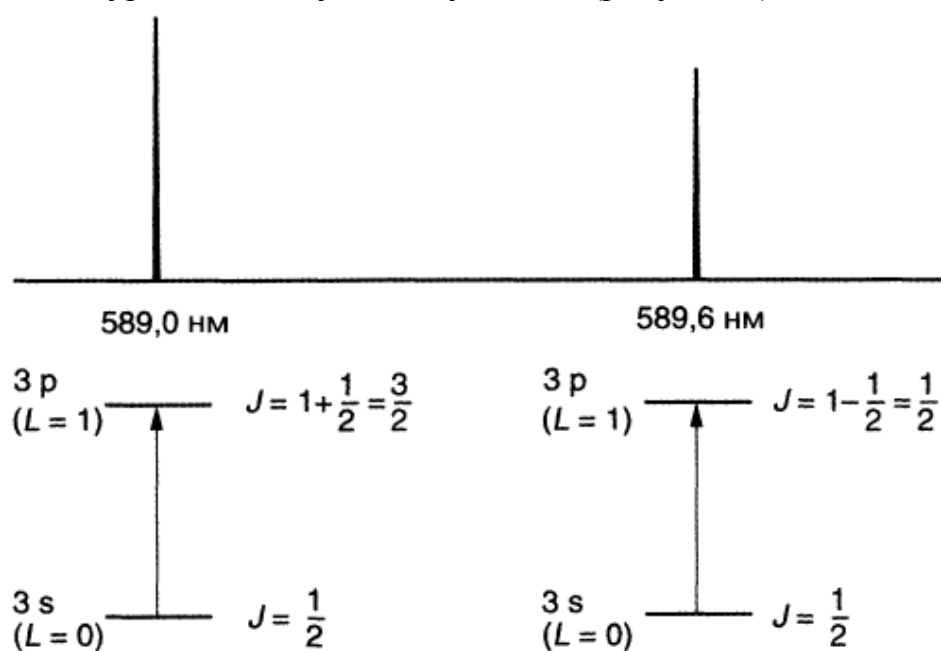


Рис. 4. Расщепление D-линий натрия

В основном состоянии внешний электрон находится на s -орбитали, орбитальный момент которой равен нулю и поэтому не расщеплен. В первом возбужденном состоянии неспаренный электрон находится на p -орбитали при орбитальном квантовом числе, равном 1. В результате связи со спиновым квантовым числом $S = 1/2$ внутреннее квантовое число может равняться сумме либо разности с результатом $J = 1/2$ или $J = 3/2$. Переходы из основного состояния в это состояние возбуждения приводят поэтому к двум тесно прижатым друг к другу линиям, которые в случае «D-линии натрия» располагаются при 589,0 и 589,6 нм, как видно на рисунке 4.

В отношении переходов электронов при поглощении света действуют следующие правила отбора: $\Delta L = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$, $\Delta J = 0$ (за исключением $J = 0 \rightarrow J = 0$).

1.3. Интенсивность спектральных линий

Интенсивность спектральных линий зависит от относительных заселённостей основного и возбуждённых электронных уровней. Отношение таких заселённостей описывается законом распределения Больцмана:

$$I \sim \frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{kT}},$$

где N_1 – число атомов, находящихся в возбуждённом состоянии;

N_0 – число атомов, находящихся в основном состоянии;

g_1 – число энергетических уровней, имеющих одинаковые энергии с возбуждённым состоянием;

g_0 – число энергетических уровней, имеющих одинаковые энергии с основным состоянием;

ΔE – разность энергий возбуждённого и основного состояний;

k – постоянная Больцмана ($1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

T – температура.

Для примера рассмотрим атом натрия, в котором имеются два вырожденных $3p$ -уровня (возбуждённое состояние) и один $3s$ -уровень (основное состояние). Таким образом, значения g_1 и g_0 равны 2 и 1, соответственно. После упрощения выражения выше получаем:

$$I \sim \frac{N_1}{N_0} = 2e^{\frac{-\Delta E}{kT}}.$$

Задание для самопроверки:

Рассчитайте соотношение числа атомов натрия, находящихся в возбуждённом и основном энергетических состояниях, для перехода, соответствующего линии 589 нм в плазме при температуре 7000 К.

1.4. Уширение спектральных линий

Поскольку каждому электронному переходу в атоме соответствует определённая длина волны излучения, то идеальный эмиссионный спектр представляет собой набор линий бесконечно малой ширины. Однако в реальных условиях в системе происходит ряд процессов, неизбежно приводящих к уширению спектральных линий в наблюдаемом спектре. Типичная форма реальной спектральной линии представлена на рисунке 5.

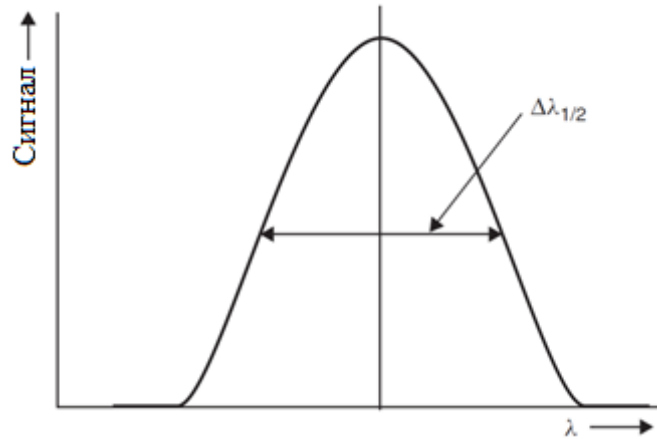


Рис. 5. Типичная форма линии в эмиссионном спектре

Как правило, для количественной характеристики спектральных линий используется величина, которая называется *полушириной*, или *шириной на половине высоты* ($\Delta\lambda_{1/2}$).

В настоящее время доказано существование трёх факторов, приводящих к уширению спектральных линий:

- естественное уширение;
- эффект Доплера;
- давление газа.

Так называемое *естественное* уширение линий в эмиссионном спектре является следствием короткого времени нахождения ($\sim 10^{-8}$ с) атомов в возбуждённом состоянии. В 1927 году Вернер Гейзенберг постулировал следующий принцип: «Природа накладывает ограничения на точность, с которой могут быть проведены одновременные измерения двух физических величин». Вследствие этого *принципа неопределённости* естественная ширина эмиссионной линии ($\Delta\lambda_N$) определяется следующим выражением:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2 \Delta\nu}{c},$$

где λ — длина волны излучения, соответствующего данной линии;

$\Delta\nu$ — неопределённость частоты эмиссионного излучения ($\Delta\nu = 1/\tau$, где τ — время нахождения атома в возбуждённом состоянии);

c — скорость света.

Задание для самопроверки:

Рассчитайте естественное уширение эмиссионной линии атома натрия, соответствующей переходу с излучением 589 нм. Время нахождения атома в возбуждённом состоянии равно $2,5 \cdot 10^{-9}$ с.

Следует отметить, что реально наблюдаемое уширение спектральной линии натрия с длиной волны 589 нм примерно в 10 раз больше, чем значение, рассчитанное по формуле выше. Следовательно, естественное уширение вносит лишь небольшой вклад в общую картину.

Тепловое движение атомов в газе или плазме ответственно за следующий тип уширения спектральных линий: уширение Доплера ($\Delta\lambda_D$). Количественно данный фактор можно рассчитать по следующей формуле:

$$\Delta\lambda_D = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}},$$

где λ – длина волны эмиссионного излучения;

c – скорость света;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

M – молярная масса излучающего вещества.

Задание для самопроверки:

Рассчитайте уширение Доплера для спектральной линии натрия при 589 нм в плазме с температурой 7000 К.

В случае натрия уширение Доплера вносит наибольший вклад в значение реальной ширины спектральных линий.

Последний фактор, ответственный за уширение линий, вызван давлением газа и по сути является следствием столкновений излучающих частиц с другими атомами или ионами в плазме. Такие столкновения вызывают небольшие изменения в энергиях основных состояний атомов, что влияет на длину волны излучения при переходе атомов из возбуждённых состояний в основное. В типичных плазмах наиболее частыми столкновениями являются столкновения излучающих частиц с атомами аргона (такой частный тип уширения обычно называется уширением Лоренца). В целом, уширение вследствие столкновений также вносит значительный вклад в наблюдаемую картину (хоть и несколько меньше, чем уширение Доплера).

1.5. Проблема интерференции в АЭС

Причины интерференции в атомно-эмиссионных спектрах подразделяются на две основных категории: *спектральные наложения* и *матричные эффекты*.

Наиболее изученной группой являются *спектральные наложения*, т.е. взаимные перекрывания линий на эмиссионных спектрах. Можно выделить три типа спектральных наложений:

1. полное совпадение длин волн интересующей и мешающей спектральных линий (рисунок 6а);
2. частичное перекрывание интересующей эмиссионной линии мешающей линией, лежащей в непосредственной близости (рисунок 6б);
3. локальное повышение или понижение уровня фона (рисунок 6в).

Типы (1) и (2) вызваны интерференцией линии интересующего элемента с линиями другого элемента, газа-носителя (аргона или гелия) или примесей в газе-носителе (молекулы N₂, радикалы OH и др.). Поиску совпадающих линий различных элементов, т.е. решению проблемы (1), посвящено большое количество работ. Например, известные совпадающие линии Cd (228,802 нм) и As (228,812 нм); Zn (213,856 нм) и Ni (213,858 нм). Этот тип наложения чаще всего решается выбором других, свободных от интерференции линий этих элементов для анализа.

Устранение интерференции типа (2) возможно путём увеличения разрешающей способности прибора. В связи с тем, что это далеко не всегда возможно, разработаны специальные математические модели, позволяющие во многих случаях внести корректирующие поправки. При невозможности применения таких моделей единственным решением остаётся выбор других аналитических линий.

Для учёта наложения типа (3) обычно достаточно измерить фон по обе стороны от интересующей спектральной линии и путём интерполяции внести корректирующую поправку в расчёт. Этот метод даёт удовлетворительные результаты при условии отсутствия у фона тонкой структуры.

Другая причина интерференции – *матричные эффекты* – обычно связаны с процессом ввода пробы в плазму (матрицей называется совокупность веществ, входящих в состав исследуемого раствора, включая сам растворитель, но за исключением анализируемого вещества). Например, в некоторых случаях различия между матрицами стандартного и анализируемого растворов настолько велики, что начинают влиять на эффективность ввода пробы в прибор. Такие различия на получаемом спектре проявляются в виде интерференции, поскольку одинаковые концентрации анализируемого вещества в разных растворах дают разные интенсивности аналитического сигнала.

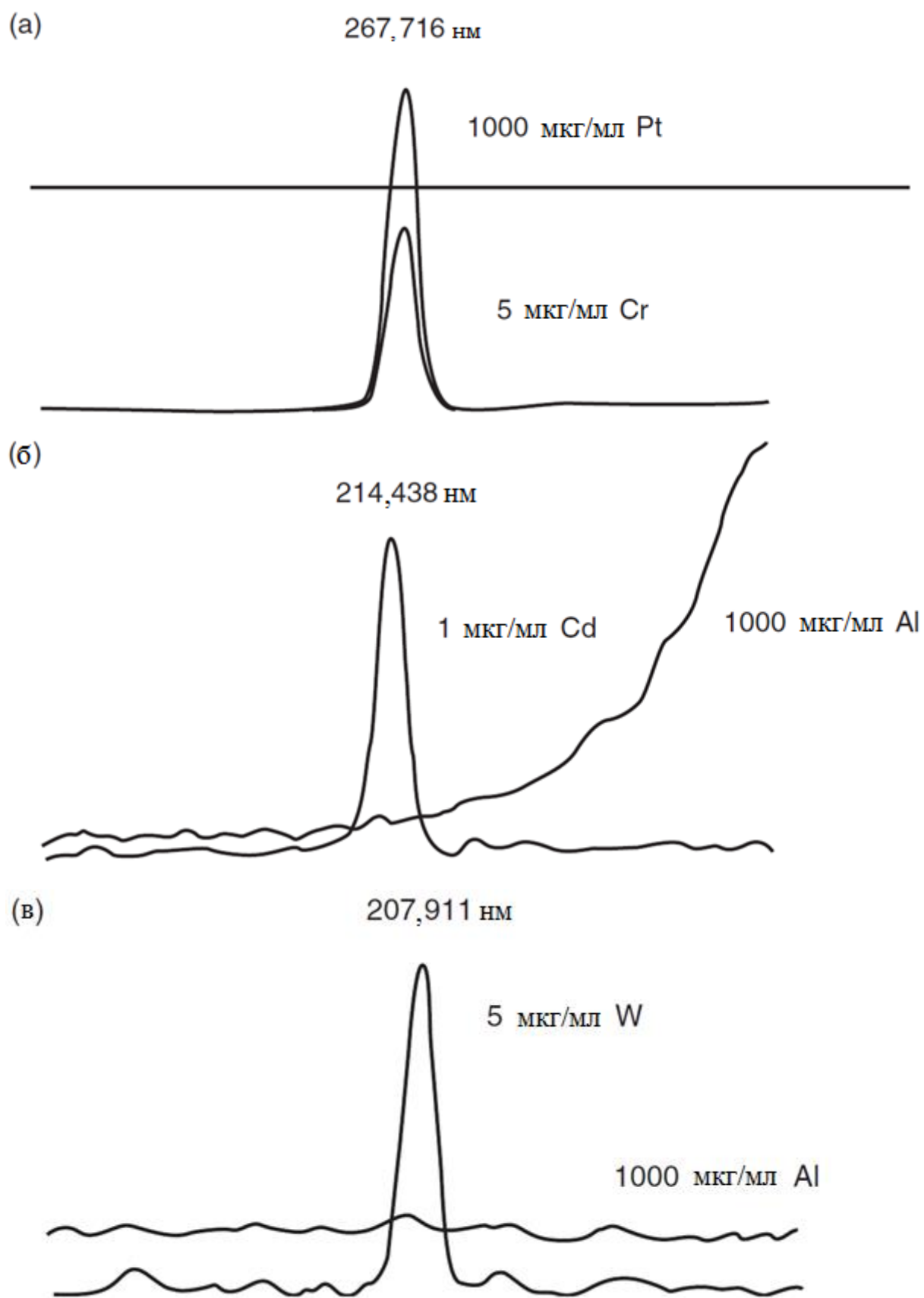


Рис. 6. Типы спектральных наложений
 а – полное совпадение; б – частичное наложение; в – влияние уровня фона

Для устранения особо сложных случаев матричной интерференции могут применяться специальные методики. Один из наиболее распространённых методов корректировки – применение внутреннего стандарта. Внутренний стандарт – это элемент, присутствующий в одинаковых концентрациях во всех растворах: стандартных, холостых и анализируемых. Этим элементом может выступать либо один из элементов, изначально присутствующих в матрицах каждого из растворов, либо добавленный специально на стадии пробоподготовки. В последнем случае элемент, выступающий внутренним стандартом, не должен присутствовать ни в одном из растворов в концентрациях, превышающих предел обнаружения. Эмиссионный сигнал внутреннего стандарта затем используется для математической корректировки эффективности ввода растворов в прибор.

2. Плазма как источник возбуждения атомов

2.1. Понятие плазмы

Плазмой называется состояние вещества, в котором в замкнутом пространстве одновременно существуют положительно заряженные ионы, электроны и нейтральные частицы инертного газа (обычно аргона или гелия). Наиболее часто используемыми в атомно-эмиссионной спектроскопии типами плазмы являются:

- индуктивно-связанная плазма;
- электродуговая плазма;
- СВЧ-плазма;
- плазма в тлеющем разряде.

Каждая плазма характеризуется собственной температурой, однако понятие температуры плазмы отличается от общепринятого понятия температуры. Несмотря на то, что в целом плазма является электронейтральной, вещество плазмы не находится в термодинамическом равновесии и, как следствие, её нельзя охарактеризовать какой-то одной температурой. Для описания плазмы используются 4 типа температур:

- температура возбуждения;
- температура ионизации;
- температура электронов;
- температура газа.

Температура возбуждения – это мера относительной заселённости атомных энергетических уровней, применяемая для расчёта интенсивностей эмиссионных линий (см. раздел 1.3); по аналогии *температура ионизации* характеризует заселённость ионных энергетических уровней. *Температура электронов* и *температура газа* – величины, характеризующие кинетические энергии электронов и атомов в

плазме, соответственно. В случае индуктивно-связанной плазмы каждая из указанных температур обычно лежит в диапазоне от 7000 до 10000 К. Также следует отметить, что все эти температуры не являются гомогенными, т.е. в любом направлении внутри объёма, занимаемого плазмой, существуют температурные градиенты.

В нормальной ситуации в плазме параллельно присутствуют электроны, ионы и нейтральные частицы. Носители положительных и отрицательных зарядов притягиваются под действием электростатических сил и при соударениях нейтрализуются с высвобождением энергии. В ходе таких процессов рекомбинации любая плазма бы очень быстро «умерла», если бы в силу постоянных диссоциаций не появлялись все новые и новые носители зарядов, компенсируя потери вследствие рекомбинации.

Возбуждение подобных плазм происходит по причине передачи электрической энергии. Важным условием удерживания плазмы является наличие достаточного числа электронов, которые, перемещаясь в электрическом поле, сообщают энергию своего движения посредством столкновений с другими частицами в плазме (молекулами, атомами). При этом достигаются высокие температуры, необходимые для атомизации и ионизации. Для ионизации атома требуется выполнение двух условий: наличие определенной энергии ионизации и ее приложение к атому. Такая энергия ионизации измеряется в электронных вольтах (эВ) и составляет для большинства элементов от 4 до 25 эВ.

На роль плазменных газов выбираются относительно легко ионизируемые инертные газы – гелий или аргон. Гелий обладает очень высокой энергией ионизации порядка 24,6 эВ, а у аргона она составляет всего 15,8 эВ. При необходимости достаточно большого расхода газа используют, из соображений экономии, чаще всего аргон; гелий, как правило, по той же причине отвергают. Но энергии ионизации аргона для многих неметаллов не хватает, чтобы возбудить линии спектра излучения выше легко доступного интервала длин волн 190 нм. Гелий с его очень высокой энергией ионизации подошел бы для этой цели несравненно лучше, поскольку все элементы периодической системы возбуждаются для излучения в обычном диапазоне длин волн от 190 до 800 нм.

2.2. Индуктивно-связанная плазма

Индуктивно-связанная плазма (ИСП) создаётся внутри трёх концентричных стеклянных трубок плазменной горелки (рисунки б).

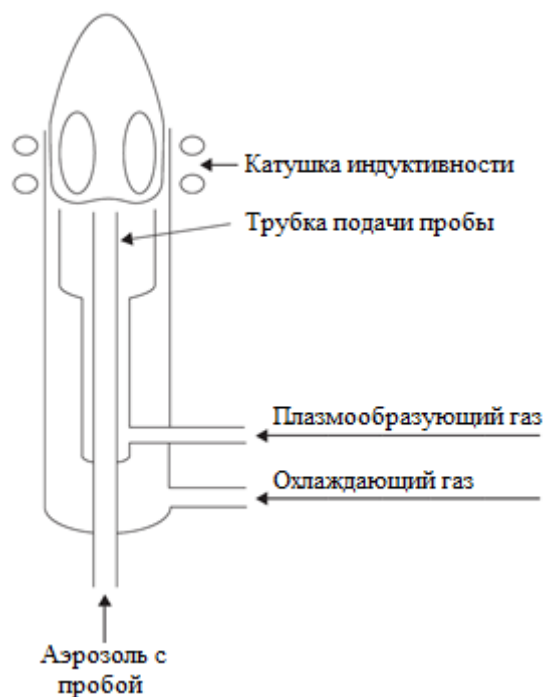


Рис. 6. Плазменная горелка с ИСП

По внутренней трубке-капилляру в плазму подаётся аэрозоль, содержащий исследуемое вещество. По средней трубке в систему подаётся аргон, служащий средой для создания плазмы; аргон, подаваемый по внешней трубке, предназначен для охлаждения системы. Вокруг внешней трубки намотана катушка из медной трубки, по которой циркулирует охлаждающая вода. Одновременно эта медная катушка является проводником переменного тока, подаваемого для создания плазмы. Мощность тока обычно лежит в диапазоне 0,5–1,5 кВт при частоте 27–40 МГц. Переменный ток, проходя по указанной катушке, создаёт осциллирующее магнитное поле с силовыми линиями, ориентированными внутрь плазменной горелки (рисунок 7).

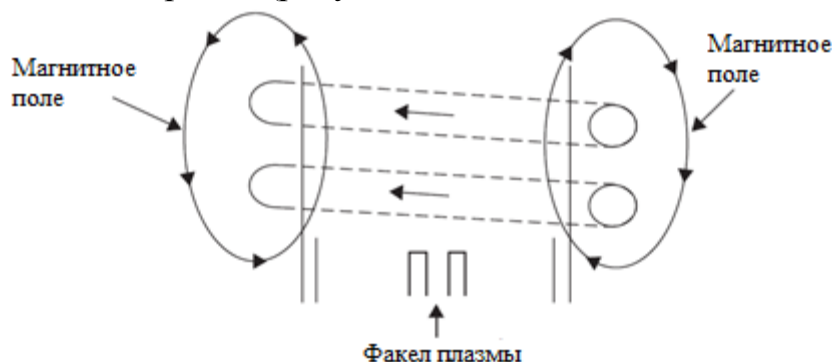


Рис. 7. Схематичное представление линий магнитного поля в ИСП

В начальный момент плазменная горелка заполнена газообразным аргонном. Для создания плазмы в системе отключается поток газа-носителя и в тот же момент создаётся искровой пробой аргона с помощью катушки Тесла. Искра вызывает ионизацию аргона – самоподдерживающийся

процесс благодаря наличию магнитного поля. После стабилизации для введения пробы в горячую плазму (7000–10000 К) включается поток газа-носителя.

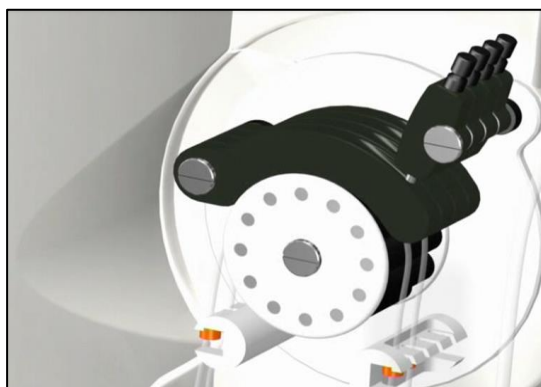
3. Общие сведения о спектрометре ICAP 6300 DUO

Общая компоновка прибора показана на рисунке 8.

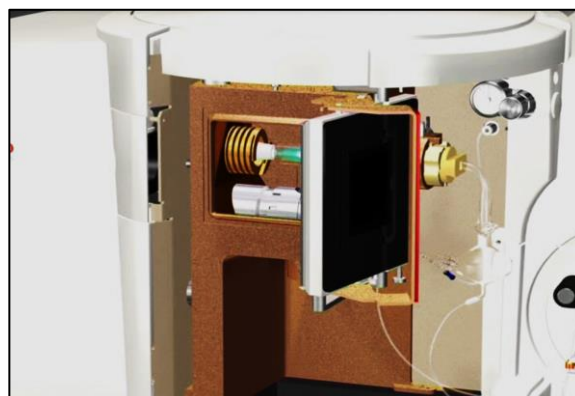


Рис. 8. Общая компоновка прибора

Ввод пробы осуществляется с помощью перистальтического насоса (рисунок 9а). Подача пробы в плазму осуществляется с помощью специальной распылительной системы (рисунок 9б).



а) перистальтический насос



б) распылительная система

Рис. 9. Элементы система ввода пробы в спектрометр

Горелка представляет собой 3 соосные кварцевые трубки, во внутреннюю часть которых подается проба, в межтрубное пространство подаётся аргон для создания плазмы, а наружная служит для охлаждения системы. Необходимый подвод газа осуществляется с помощью специальной системы клапанов газового блока. Атомы распыленной пробы, попадая в плазму, переходят в возбуждённое состояние. Покинув горелку, атомы вещества переходят в основное состояние, что сопровождается испусканием излучения, которое детектируется

оптической схемой прибора и в конечном итоге через систему зеркал попадает на чувствительную матрицу.

Принципиальная оптическая схема прибора показана на рисунке 10.

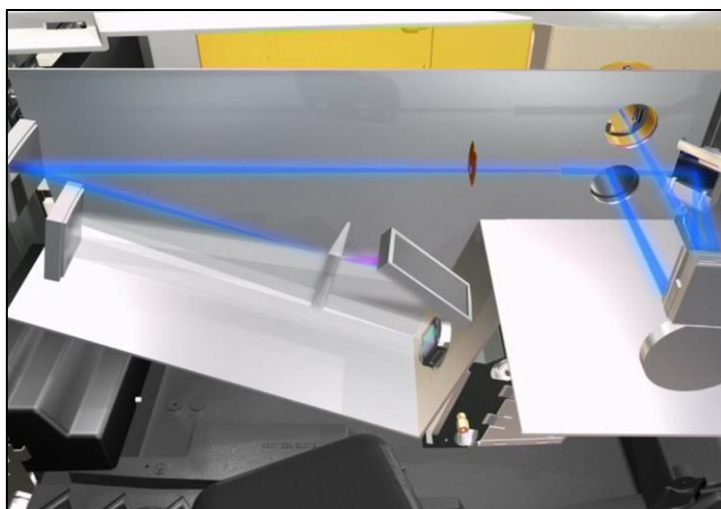


Рис. 10. Оптическая схема прибора

4. Общие указания к лабораторным работам

1. Перед выполнением работы внимательно ознакомиться с устройством спектрометра, расположением его органов управления и соответствующим программным обеспечением.

2. Включить вытяжную вентиляцию. Эксплуатация спектрометра при отсутствии вытяжной вентиляции запрещена.

3. Убедиться, что остаточное давление в баллоне с аргоном больше, чем 2 МПа. Если давление меньше указанного значения – прекратить выполнение работы и обратиться к преподавателю. Включить подачу аргона, открыв вентиль на баллоне и установив редуктором выходное давление на уровне не менее 0,2 МПа.

4. Включить рециркулятор воды не менее, чем на 5 минут до начала анализа. По прошествии этого времени установить давление аргона в линии на уровне 0,6 МПа.

5. Открыть программу «iTEVA Control Center» под профилем «Students». Убедиться в отсутствии ошибок, дождаться инициализации спектрометра.

6. Войти в меню «Статус плазменного разряда» (рисунок 11) и убедиться в отсутствии блокировок в меню «Статус спектрометра». Все индикаторы должны гореть зеленым, кроме индикатора «Плазма». Если какой-то из индикаторов горит красным – сообщить преподавателю и принять совместные меры устранения неисправности.

7. Закрепить капилляры, по которым подводится и отводится раствор пробы, в держателе перистальтического насоса. Для этого, предварительно вручную натянув капилляры, повернуть соответствующие ручки держателя до упора.

8. Убедиться, что капилляр, по которому осуществляется подача раствора, опущен в дистиллированную воду. После этого зайти в меню «Статус плазменного разряда» и проверить работу насоса, выставив значение скорости вращения, равное 125 об/мин.

9. Если все предыдущие условия выполнены – поджечь плазму в меню «Статус плазменного разряда». Дождаться окончания процесса оптимизации спектрометра.

10. Войти в приложение «Анализ» и выполнить дальнейшие указания согласно заданию конкретной лабораторной работы.

11. После завершения работы погрузить капилляр пробоотборника в стакан с дистиллированной водой. Дать поработать прибору 5 минут и затем погасить плазму в меню «Состояние плазмы».

12. Ослабить капилляры, закреплённые в перистальтическом насосе, и отключить вытяжную вентиляцию.

Общий вид приложения iTEVA Анализ представлен на рисунке 11.

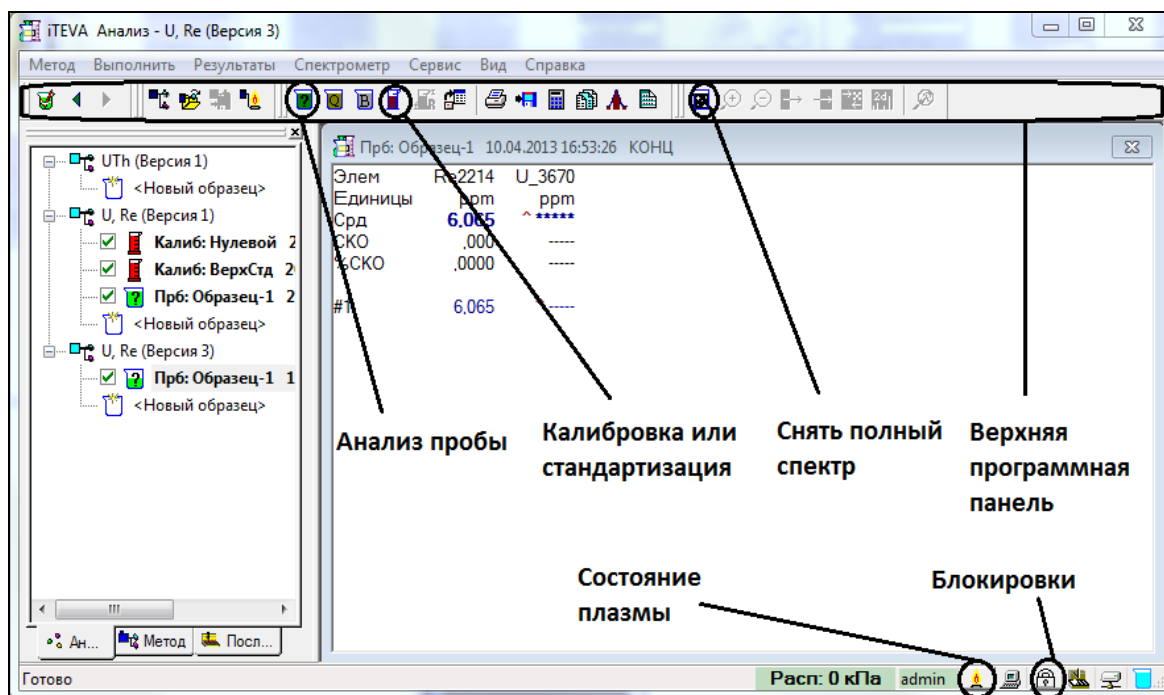


Рис. 11. Общий вид приложения iTEVA Анализ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

«Качественный атомно-эмиссионный анализ руд редких элементов»

Цель работы: Изучить устройство атомно-эмиссионного спектрометра ICAP 6300 Duo и приобрести первоначальные навыки работы с индуктивно-связанной плазмой при качественном анализе руд редких элементов.

Приборы и реактивы:

1. Атомно-эмиссионный спектрометр ICAP 6300 Duo
2. Навеска руды, содержащая оксиды редких элементов
3. 1 М раствор соляной кислоты
4. Дистиллированная вода
5. Чашка для выпаривания
6. Стеклянная палочка
7. Химический стакан
8. Стеклянная воронка
9. Фильтровальная бумага

Ход работы:

1. Выполнить все необходимые действия из раздела «Общие указания к лабораторным работам».
2. Получить у преподавателя навеску, содержащую оксиды редких элементов, и провести её вскрытие 1 М раствором HCl. Для этого перенести навеску в чашку для выпаривания, прилить 3-кратный избыток кислоты и упарить до состояния влажных солей, периодически помешивая стеклянной палочкой. Процедуру вскрытия повторить дважды.
3. К осадку хлоридов редких элементов прилить дистиллированную воду и отфильтровать раствор над осадком в химический стакан. Осадок промыть несколько раз. Опустить капилляр спектрометра в стакан с исследуемым раствором.
4. Для получения полного спектра нажать иконку «Получить полный спектр» на верхней программной панели. Дать образцу название и выбрать способ наблюдения плазмы: коаксиальный или радиальный. Выполнить эксперимент по очереди с обоими способами наблюдения плазмы.
5. Провести идентификацию элементов, входящих в состав пробы, по спектру. В отчете привести основные и примесные элементы в пробе. Объяснить различия между коаксиальным и радиальным наблюдением плазмы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

«Количественный анализ растворов солей редких элементов»

Цель работы: Приобрести навыки проведения количественного анализа на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой.

Приборы и реактивы:

1. Атомно-эмиссионный спектрометр ICP-AES 6300 Duo
2. Навеска солей редких элементов
3. Стандартные растворы МЭС-1 и МЭС-2
4. Раствор $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией скандия 100 ppm/литр
5. Автоматический микродозатор
6. Дистиллированная вода
7. Мерные колбы объемом 50 мл и 500 мл

Ход работы:

1. Выполнить все необходимые действия из раздела «Общие указания к лабораторным работам».
2. Получить у преподавателя навеску, содержащую растворимые соли редких элементов. Определить массу навески на аналитических весах с точностью 0,0001 г.
3. Количественно перенести навеску в мерную колбу объемом 500 мл и прилить дистиллированную воду до метки. После растворения пробы автоматическим дозатором перенести 1 мл раствора в колбу на 50 мл, добавить 1 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и долить дистиллированную воду до метки.
4. Руководствуясь составом выданных навесок, приготовить 3 стандартных раствора по 50 мл, взяв 1, 2 и 3 мл исходных растворов МЭС-1 или МЭС-2, а также 1 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$. Рассчитать концентрации исследуемых элементов в полученном стандартном растворе.
5. Приготовить 50 мл холостого раствора, используя 1 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и дистиллированную воду.
6. Для проведения количественного анализа провести калибровку прибора по холостому и стандартным растворам. При помощи меню «Калибровка или стандартизация» построить график зависимости интенсивности эмиссионного излучения от концентраций исследуемых элементов.
7. Провести анализ пробы с помощью меню «Анализ пробы».

8. Узнать у преподавателя массы компонентов в исходной пробе и провести расчёт погрешности.
9. В отчёте привести результаты анализа, элементный состав пробы в процентах, погрешность и объяснение возможных причин её возникновения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 **«Косвенное определение фтора методом АЭС»**

Цель работы: Приобрести навыки проведения количественного косвенного анализа на содержание фтора во фторидах редких элементов.

Приборы и реактивы:

1. Атомно-эмиссионный спектрометр ICAР 6300 Duo
2. Навеска фторидов редких элементов
3. 1 М раствор хлорида магния
4. Стандартный раствор МЭС-1
5. Раствор $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией скандия 100 ppm/литр
6. Автоматический микродозатор
7. Фильтровальная бумага
8. Стеклоанная воронка
9. Дистиллированная вода
10. Мерные колбы объёмом 50 мл и 500 мл
11. Мерный цилиндр объёмом 25 мл
12. Полимерный химический стакан объёмом 100 мл

Ход работы:

1. Выполнить все необходимые действия из раздела «Общие указания к лабораторным работам».
2. Получить у преподавателя навеску, содержащую растворимые фториды редких элементов. Определить массу навески на аналитических весах с точностью 0,0001 г.
3. Количественно перенести навеску в полимерный химический стакан и растворить её в небольшом количестве воды.
4. Прилить к полученному раствору 20 мл раствора MgCl_2 . После выпадения осадка раствор над ним отфильтровать в чистую колбу на 500 мл. После доведения объёма водой до метки автоматическим дозатором перенести 1 мл раствора в колбу на 50 мл, добавить 1 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и долить дистиллированную воду до метки.

5. Приготовить 3 стандартных раствора по 50 мл, взяв 1, 2 и 3 мл исходных растворов МЭС-1, а также 1 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$. Рассчитать концентрацию магния элементов в полученном стандартном растворе.
6. Приготовить 50 мл холостого раствора, используя 1 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и дистиллированную воду.
7. Для проведения количественного анализа провести калибровку прибора по холостому и стандартным растворам. При помощи меню «Калибровка или стандартизация» построить график зависимости интенсивности эмиссионного излучения от концентрации магния.
8. Провести анализ пробы с помощью меню «Анализ пробы».
9. Исходя из найденного содержания магния, рассчитать содержание фтора в исходной навеске. Узнать у преподавателя массы компонентов в пробе и провести расчёт погрешности определения фтора.
10. В отчёте привести уравнение реакции осаждения, результаты анализа, массовое содержание фтора в пробе, погрешность и объяснение возможных причин её возникновения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

«Определение состава промышленных сточных вод и их очистка»

Цель работы: Приобрести навыки проведения количественного анализа качества воды на содержание тяжёлых металлов и ионов, определяющих жёсткость.

Приборы и реактивы:

1. Атомно-эмиссионный спектрометр ICAР 6300 Duo
2. Проба сточной воды с промышленного предприятия
3. Стандартные растворы МЭС-1 и МЭС-2
4. Раствор $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией скандия 100 ppm/литр
5. Автоматический микродозатор
6. Фильтровальная бумага
7. Стеклянная воронка
8. Дистиллированная вода
9. Мерные колбы объёмом 50 мл

Ход работы:

1. Выполнить все необходимые действия из раздела «Общие указания к лабораторным работам».

2. Получить у преподавателя две пробирки с одинаковыми образцами воды. Отфильтровать воду из обеих пробирок в колбы на 50 мл для отделения взвешенных примесей. Промыть фильтры дистиллированной водой несколько раз.
3. В первую колбу прилить 1 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и долить дистиллированную воду до метки.
4. Образец воды из второй колбы залить в колонку с ионообменной смолой. Подождать 5 минут, после чего слить воду в чистую колбу со скоростью 1-2 капли в секунду.
5. Приготовить 3 стандартных раствора по 50 мл, взяв 1, 2 и 3 мл смеси исходных растворов МЭС-1 и МЭС-2, а также 1 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$. Рассчитать концентрацию магния, кальция, железа, алюминия, меди и свинца в полученном стандартном растворе.
6. Приготовить 50 мл холостого раствора, используя 1 мл раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и дистиллированную воду.
7. Для проведения количественного анализа провести калибровку прибора по холостому и стандартным растворам. При помощи меню «Калибровка или стандартизация» построить график зависимости интенсивности эмиссионного излучения от концентрации магния.
8. Провести анализ двух проб воды с помощью меню «Анализ пробы».
9. Определить содержание указанных выше элементов в исходной и очищенной воде. Рассчитать жёсткость воды до и после очистки, а также общий коэффициент очистки воды от металлов.
10. В отчёте привести результаты анализа, таблицу с содержанием элементов в пробах воды, а также рассчитанные значения жёсткости и коэффициента очистки. Сделать вывод об эффективности применения использованной ионообменной смолы для очистки воды данного качества.

Техника безопасности

Источниками опасности при работе на атомно-эмиссионном спектрометре являются электрический ток, ультрафиолетовое излучение, горячие поверхности и излучение радиоволнового диапазона. Конструкция спектрометра ICAP 6300 Duo исключает возможность прикосновения к не изолированным частям, находящимся под напряжением, либо нагретым до высоких температур. Конструкция оптической схемы исключает возможность попадания светового излучения в глаза наблюдателя и окружающих. Экранирование радиочастотного генератора предотвращает воздействие излучения радиоволнового диапазона на работающих с прибором.

К лабораторной работе допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности, знакомые со схемой работы атомно-эмиссионного спектрометра и получившие допуск к выполнению лабораторной работы. Перед выполнением работы обязательно одеть халат. По окончании работы необходимо привести в порядок рабочее место.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы происходят в веществе при абсорбции и эмиссии излучения?
2. Почему поглощение и излучение энергии атомами происходит только при определённых её значениях?
3. Чему равна разность энергий двух энергетических уровней атома при эмиссии излучения с длиной волны 456 нм?
4. Назовите причины возникновения полосатых и непрерывных спектров в эмиссионном анализе.
5. Чем определяется интенсивность спектральных линий?
6. Какие процессы приводят к появлению у спектральных линий конечной ширины?
7. Типы спектральных наложений и методы устранения их негативного влияния.
8. Методы устранения влияния матричных эффектов на результаты.
9. Каково назначение плазмы в эмиссионном анализе?
10. Каким образом создаётся плазма в атомно-эмиссионном спектрометре?
11. Расскажите общее устройство спектрометра ICAP 6300 Duo.

Библиография

1. Ю. Бёккер. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
2. J.R. Dean. Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. – UK: John Wiley & Sons Ltd, 2005. – 184 p.
3. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: справочник / В. И. Мосичев, Г. И. Николаев, Б. Д. Калинин. – СПб.: Профессионал, 2007. — 716 с.
4. Атомно-эмиссионный спектрометр ICAP 6300 Duo: руководство по эксплуатации.

Учебное издание

ИВЛЕВ Сергей Иванович
СОБОЛЕВ Василий Игоревич

АТОМНОЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса,
обучающихся по направлению 240501
«Химическая технология материалов современной энергетики»


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru