

Качественный атомно- эмиссионный анализ

Качественный атомно-эмиссионный спектральный анализ основан на том, что каждый химический элемент имеет в спектре свой набор спектральных линий.

Линии одного элемента отличаются от линий другого элемента длиной волны. Кроме того, в спектрах одних элементов — линий мало, в спектрах других элементов — много.



Классификация методов качественного АЭСА.

1. Полный качественный анализ – обнаружение всех элементов, присутствующих в пробе. Применяется для анализа образцов неизвестного происхождения

Анализ метеорита.



Анализ образца лунного грунта



Луноход «Луна-20»,
доставивший на
Землю образцы
лунного грунта



Химический состав лунной породы.

По химическому составу лунные породы близки к земным. Близкое сходство пород Земли и Луны указывает на то, что оба небесных тела образовались на сравнительно небольшом расстоянии друг от друга примерно 4,66 млрд. лет назад. Небольшая масса Луны удерживает очень разреженную атмосферу, состоящую из гелия и аргона. Атмосферное давление 10^{-7} атм. в дневное и $\sim 10^{-9}$ атм. в ночное время. Температура поверхности - от -130 до 180°C

Химический состав (в процентах) образцов лунного грунта, доставленных на Землю

Элементы (окислы)	«Морские» районы		«Материковые» районы	
	«Луна-16» (Море Изобалния)	«Аполлон-15» (Море Дождей)	«Луна-20» (Горный район между Морем Изобалния и Морем Кризисов)	«Аполлон-17» (Тавр-Литров)
SiO ₂	42,95	45,0	44,2	48,5
TiO ₂	5,5	2,54	0,32	0,95
Al ₂ O ₃	13,88	8,9	19,1	17,2
FeO	20,17	22,21	6,91	14,4
MgO	6,05	9,08	13,37	8,94
CaO	10,8	10,27	13,3	11,6
Na ₂ O	0,23	0,28	0,48	0,40
K ₂ O	0,16	0,03	0,47	0,25
Сумма	99,74	98,31	98,15	99,24

Состав вещества лунной поверхности в «материковых» районах и в переходной зоне (в процентах)

Элемент	Кратер Тихо («Сервейер-7»)	Кратер Аполлоний С («Луна-20»)	Переходная зона (Кратер Лемонье)	
			морская часть маршрута	материковая часть маршрута
Алюминий	11	11,4	8,8	11,6
Кремний	21	21,4	24	22
Калий	—	0,08	<1	<1
Кальций	13	10,6	8,0	9,1
Железо	4	5,5	6,1	4,0

Состав вещества лунной поверхности в «морских» районах (в процентах)

Элемент	Море Спокойствия («Сервейер-5»)	Океан Бурь («Аполлон-12»)	Море Изобалния («Луна-16»)	Море Дождей («Луноход-1»)
Алюминий	8	7	8	7
Кремний	21	20	20	20
Калий	—	0,3	0,08	<1
Кальций	10	7	9	8
Железо	9	13	13	12

Проанализировано 2200 образцов из девяти различных мест Луны.

2. Анализ на заданные элементы – обнаружение одного или нескольких заданных элемента пробы.

При определении заданных элементов, зная происхождение образца, можно предположить о его составе и выбрать условия проведения анализа. Чаще всего АЭСА используют для обнаружения легко- и средневозбудимых элементов (их около 70) в сплавах и в образцах, не проводящих электрический ток, - керамике, горных породах, минералах, рудах, строительных материалах и др. В этом случае техника спектрального анализа по сравнению с полным анализом заметно проще.



Руда, содержащая марганец

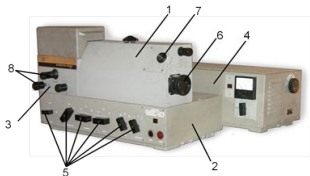
Основная задача качественного анализа руды – обнаружить наличие заданного металла и оценить примерное его содержание.



Анализ ювелирных изделий необходим для выявления подделок.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА В СООТВЕТСТВИИ С МЕТОДОМ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРА.

Существуют визуальные, фотографические и фотоэлектрические методы качественного анализа.



Визуальные (стилюскопические) методы качественного анализа.

Визуальные методы анализа применяются для обнаружения щелочных и щелочноземельных металлов при малом содержании в пробе, так как наиболее интенсивные их линии лежат в видимой области спектра. Другие металлы можно обнаружить лишь при достаточно высокой концентрации в пробе, так как их наиболее интенсивные линии находятся в ближнем УФ.



Наибольшее распространение получили фотографические (Спектрографические) методы анализа.

Преимущества фотографической регистрации.

- **одновременно регистрируется большая часть спектра,**
- **спектрограмма является документом, ее можно детально изучать.**
- **пластинки долго хранятся и при необходимости можно проверить правильность анализа и получить дополнительные сведения о составе образца.**

Фотоэлектрический метод качественного анализа в настоящее время используется редко.

Условия проведения качественного анализа.

Все условия проведения анализа стараются подобрать так, чтобы для большинства элементов предел обнаружения был как можно ниже.

У каждого элемента есть линии, наиболее интенсивные в данных условиях анализа. Они появляются в спектре при наименьшей концентрации элемента в пробе, и при уменьшении концентрации исчезают из спектра **последними**. Их принято называть "**последними**" линиями.

Теоретически самые интенсивные - **первые резонансные линии, разрешенные правилами отбора**. Практически интенсивность линий элемента при данном составе пробы зависит от способа возбуждения и регистрации спектра.

Например, первая резонансная линия фосфора будет "**последней**" только при использовании фотографических пластинок, чувствительных к дальнему УФ (214,91 нм). На пластинках с обычной эмульсией эта линия не появится или будет очень слабой.

Правильный выбор аналитических линий - обязательное, но недостаточное условие достижения наименьшего предела обнаружения элемента. Кроме них, надо выбрать оптимальный метод атомизации и возбуждения, наиболее подходящий спектральный прибор и метод регистрации спектра.

Введения образца в источник света

Металлические монолитные образцы, чаще всего исследуют в виде электродов дуги или искры.

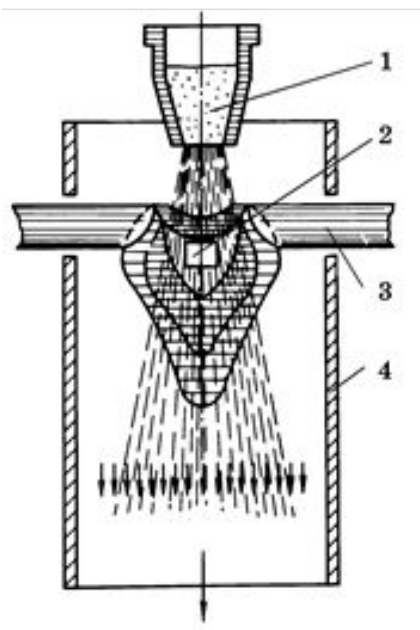
Для всех легирующих металлов, в дуге достигаются более низкие пределы обнаружения. Неметаллы следует обнаруживать в искре.

Для анализа готовых изделий (например – ювелирных), используют маломощный искровой разряд.

Металлическую стружку или опилки, анализируют в дуге постоянного тока из отверстия угольного электрода.

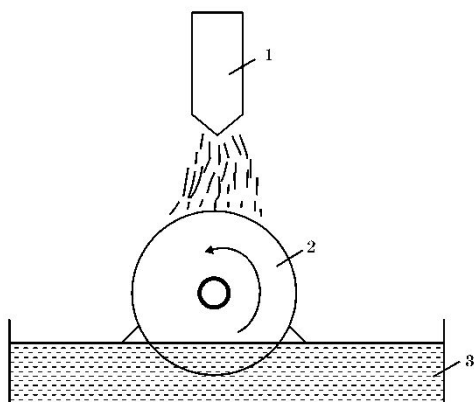
Твердые органические вещества, осторожно озоляют, прокаливают и вводят из отверстия электрода.

Твердые материалы, не проводящие электрический ток, растирают в мелкий порошок, смешивают с порошком чистого угля и вводят в источник из отверстия электрода или вдувают в межэлектродный промежуток.



Введение порошков в дугу в струе воздуха (стрелками показаны потоки воздуха): 1 - анализируемый порошок; 2 - зона возбуждения; 3 - электроды; 4 - камера

Небольшие количества раствора можно предварительно испарить на торце угольного или металлического электрода и использовать этот электрод как электрод дуги или искры. Можно для анализа растворов использовать вращающийся дисковый электрод.



Вращающийся дисковый электрод:

- 1 - подставной электрод;
- 2 - вращающийся диск;
- 3 - анализируемая жидкость в стеклянной или пластиковой кювете

Нижнюю часть диска помещают над кюветой так, чтобы она погрузилась в раствор на глубину 1 мм.. Вращающийся с помощью электромотора диск, непрерывно захватывает жидкость и подает ее в газоразрядный промежуток между диском и подставным электродом. Скорость вращения диска подбирается экспериментально, в зависимости от материала, из которого он изготовлен (графит, уголь, медь), и химического состава анализируемой жидкости.

Метод вращающегося диска применяют, например, для анализа отработанного масла в двигателях внутреннего сгорания (автомобины, тепловозы, самолеты) на содержание металлов. Этот анализ необходим для ранней диагностики износа двигателя.

**Качественный
спектрографический
анализ.**

Выбор спектрографа.

Для качественного анализа применяют спектрографы с кварцевой оптикой и средней линейной дисперсией (ИСП-28, ИСП-30). Они позволяют одновременно регистрировать широкую область спектра. Но дисперсия этих приборов в видимой области значительно меньше чем в УФ. Поэтому не всегда удается обнаружить элементы, последние линии которых лежат в видимой части спектра. Лучше пользоваться дифракционным прибором.

Для анализа проб со сложными спектрами (руды лантаноидов, их сплавы) применяют приборы с большой линейной дисперсией и разрешающей способностью.

Светосильные приборы используют, если образец маленький или его мало и испаряется он быстро.

Когда вещества много, увеличивают время экспозиции. Щель спектрографа должна быть близка к **нормальной**.

Выбор фотографических пластинок

Пластинки для качественного анализа подбирают так, чтобы максимум их спектральной чувствительности соответствовал области, в которой лежат последние линии большинства элементов.

Целесообразно использовать пластинки **высокой чувствительности** (крупнозернистые).

Но если проба имеет сложный спектр, лучше использовать **контрастные** пластинки.

Все требования, которые предъявляются к пластинкам, одновременно удовлетворить невозможно.

Например, в маленькой пробе необходимо обнаружить микропримеси - используют чувствительные пластинки.

При значительных концентрациях определяемых элементов лучше пользоваться контрастными пластинками.

Выбор времени экспозиции

Время экспозиции выбирают в зависимости от характера пробы и способа введения ее в источник света.

Если проба вводится в виде одного из электродов, вдувается или просыпается в межэлектродный промежуток, то компоненты пробы непрерывно поступают в зону возбуждения. Экспонируют спектр **до появления фона на длинах волн аналитических линий**. Если линия слабее фона, то увеличение времени экспозиции не приведет к ее появлению на спектрограмме.

При испарении пробы из отверстия нижнего электрода компоненты пробы поступают в зону возбуждения **фракционно**. Чтобы не потерять ни одного элемента, экспонируют спектр до полного испарения пробы. При этом не всегда удастся достичь низких пределов обнаружения, так как одновременно с увеличением почернения линий увеличивается почернение фона

Поэтому иногда спектр пробы фотографируют несколько раз с разным временем экспозиции. Легколетучие компоненты определяют в спектрограммах, полученных с малым временем экспозиции, труднолетучие - в спектрограммах с большим временем экспозиции.

Более надежен другой способ фотографирования спектров:

первую спектрограмму получают с малым временем экспозиции, затем быстро перемещают кассету, **не выключая генератора**, и на чистом месте пластинки фотографируют еще одну спектрограмму той же пробы.

Так как генератор не был выключен, во второй спектрограмме в основном появляются линии труднолетучих компонентов, а фон при этом будет занижен.

Может оказаться, что время полного испарения элементов пробы недостаточно для достижения порога чувствительности фотографической пластинки - фон не появляется совсем. В этом случае, располагая большим количеством пробы, следует экспонировать спектры нескольких отдельных порций пробы **на одно и то же место пластинки**.

В атласе приняты следующие обозначения :

I - нейтральный атом;

II - однократно ионизованный атом;

III - двукратно ионизованный атом;

R - сильное самообращение;

r - слабое самообращение;

Шкала интенсивности линий

Интенсивность	Концентрация элемента, при которой появляется линия в спектре эталона, %
1	≥ 10
2 - 3	10 - 1
3 - 5	1 - 0,1
5 - 7	0,1 - 0,01
7 - 9	0,01 - 0,001
10	$< 0,001$

Предел обнаружения элементов на кварцевом спектрографе средней дисперсии (концентрация в %)

<0,0003	0,001	0,01	0,1	1
Ag, Ba, Be, Cu, Mg, Na, Yb, Mg, Pd	Al, Au, B, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Ge, In, Li, Lu, Mo, Ni, Pb, Pt, Rh, Re, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Y, Zr	As, Gd, Dy, Hg, Hf, Eu, Ir, La, Nb, Os, Ru, Sb, Th, Te, W, Zn	C, Ce, F, Ho, Er, K, Nd, P, Pr, Sm, Ta, Tb, Tm, U	Cl, Cs, Rb, Se

Вопросы к зачету по лабораторной работе – «Изучение конструкции спектрографа ИСП-28»

1. Спектрограф имеет сменные камерные объективы с разными фокусными расстояниями. Какие изменения произойдут в спектре, если объектив камеры с фокусным расстоянием $f_2 = 270$ мм заменить на объектив $f_2 = 1300$ мм?
2. Почему объектив камеры?
3. Какие требования предъявляют к щелям спектрального прибора?
4. Какова должна быть разрешающая способность прибора, чтобы линии $\lambda_1 = 348,15$ нм и $\lambda_2 = 348,18$ нм были видны раздельно?
5. Определите нормальную ширину щели стилоскопа СЛ-12, если $f = 276$ мм, $D = 35$ мм, рабочая область 390 -700 нм. Прибор собран по автоколлимационной схеме.
6. На спектрографе ИСП-28 нужно сфотографировать спектр сразу всей рабочей области (230 -700 нм). Какие фотографические пластинки нужно взять для этой цели и при каком освещении их можно обрабатывать?
7. Какое отверстие диафрагмы Гартмана надо поставить перед щелью спектрографа ИСП-28, чтобы на одной пластинке 9012 см сфотографировать 30 спектров? Расстояние между соседними спектрами должно быть не меньше 1 мм; $F_1 = 380$ мм, $f_2 = 450$ мм.0