Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Щекина Вера Витальевна
Должность: Ректор
Дата подписания: 05.03.2026 08:19:15
Уникальный программный ключ:
a2232a55157e57c551ab929b1190892af53989420420336ffbf573a434e57789

	МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Благовещенский государственный педагогический университет»
	ОСНОВНАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА **Рабочая программа дисциплины**

УТВЕРЖДАЮ
Декан естественно-географического факультета ФГБОУ ВО «БГПУ»

_____ И.А. Трофимцова
«26» марта 2025 г.

Рабочая программа дисциплины
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Направление подготовки
04.03.01 ХИМИЯ

Профиль
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Уровень высшего образования
БАКАЛАВРИАТ

Принята на заседании кафедры химии
(протокол № 6 от «26» марта 2025 г.)

Благовещенск 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Ошибка! Закладка не определена.

2 УЧЕБНО-ТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ……Ошибка! Закладка не определена.

7

4 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ (УКАЗАНИЯ) ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫОшибка! Закладка не определена.

5 ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ……...……54

6 ДИДАКТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ Ошибка! Закладка не определена……..…55

7 ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ7171

8 ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ ИНВАЛИДАМИ И ЛИЦАМИ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯОшибка! Закладка не определена..72

9 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВОшибка! Закладка не определена…72

10 МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БАЗА……73

11 ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ……..…..75

1 ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

1.1 Цель дисциплины: подготовка высококвалифицированного специалиста химика в области спектрального анализа.

Задачи: изучить отбор и подготовку проб к анализу, методы разделения и концентрирования элементов, спектральные методы анализа: атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный и методы молекулярной спектроскопии.

1.2 Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Спектральный анализ природных объектов» относится к дисциплинам по выбору части, формируемой участниками образовательных отношений предметного модуля по профилю «Аналитическая химия» Б1.В.ДВ.04 (Б1.В.ДВ.04.02).

Для освоения дисциплины «Спектральный анализ природных объектов» студенты используют знания, умения, навыки, сформированные в курсе аналитической химии.

Дисциплина «Спектральный анализ природных объектов» тесно связан с другими дисциплинами: математикой, физикой (оптика), химической метрологией, физическими методами исследования в химии, физической химией, химической технологией.

1.3 Дисциплина направлена на формирование следующих компетенций: ПК - 4, ПК -5:

ПК-4. Способен решать технологические задачи, поставленные специалистом более высокой квалификации, и выбирать технические средства и методы их испытаний, **индикаторами** достижения которой является:

- **ПК-4.1.** Проводит поиск и систематизацию информации для выбора оптимальных методов и методик синтеза и характеризации функционального материала (вещества).
- **ПК-4.2.** Осуществляет подбор веществ и выбор оптимальных условий для синтеза функционального материала (вещества).
- **ПК-4.3.** Проводит характеризацию полученного функционального материала (вещества) физико-химическими методами с использованием типового научного оборудования.

ПК-5. Способен осуществлять контроль качества сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения под руководством специалистов более высокой квалификации, **индикаторами** достижения которой является:

- **ПК-5.1.** Выбирает методы и средства контроля качества, сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения на соответствие требуемой нормативной документации.
- **ПК-5.2.** Выполняет стандартные операции на типовом оборудовании для характеристики сырья, промежуточной и конечной продукции химического производства.
- **ПК-5.3.** Составляет протоколы испытаний, отчеты о выполненной работе по заданной форме.
- **ПК-5.4.** Осуществляет контроль точности аналитического оборудования на соответствие требуемой нормативной документации.

1.4 Перечень планируемых результатов обучения. В результате изучения дисциплины студент должен

- знать:

- стандартные операции по предлагаемым методикам;
- основные правила владения базовыми навыками использования современной аппаратуры при проведении научных исследований;
- основные методы исследования, и математической обработки данных химического эксперимента;

- уметь:

- выбирать методы диагностики веществ и материалов, проводить стандартные измерения;
- применять стандартное программное обеспечение при проведении научных исследований;
- использовать различные подходы, применяемые для обработки экспериментальных данных;

- владеть:

- навыками планирования, анализа;
- базовыми навыками использования современной аппаратуры при проведении научных исследований по аналитической химии;
- методами регистрации и компьютер- ной обработки результатов химического эксперимента.

1.5 Общая трудоемкость дисциплины «Спектральный анализ природных объектов» составляет 3 зачетные единицы (108 ч.).

Программа предусматривает изучение материала на лекциях и лабораторных занятиях. Предусмотрена самостоятельная работа студентов по темам и разделам. Проверка знаний осуществляется фронтально, индивидуально.

1.6 Объем дисциплины и виды учебной деятельности

Объем дисциплины и виды учебной работы

Вид учебной работы	**Всего часов**	**Семестр 7**
Общая трудоемкость	108	108
Аудиторные занятия	66	66
Лекции	32	32
Лабораторные работы	34	34
Самостоятельная работа	42	42
Вид итогового контроля:	-	зачет

2 УЧЕБНО – ТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ

Учебно-тематический план

№	**Наименование тем (разделов)**	**Всего часов**	**Аудиторные занятия**		**Самостоятельная работа**
			Лекции	**Лабораторные занятия**	
1.	Введение в анализ природных материалов	1	1		
2.	Пробоотбор. Виды проб. Генеральная проба и её разделка	1	1		
3.	Пробоподготовка. Методы вскрытия проб. Пробоподготовка твёрдых полезных ископаемых на первой стадии. Пробоподготовка цеолитов к ионному обмену. Определение количественного содержания	2 3 3	2	 2 2	 2 2

	цеолитов в породах. Кислотное вскрытие для определения N_2O, K_2O, P_2O_5 методом АЭСА с индуктивно связанной плазмой.	4 4		2 2	2 2
4.	Методы разделения и концентрирования элементов	2	2		
5.	Основные теоретические положения спектрального анализа. Физические основы спектрального анализа	2	2		
6.	Источники возбуждения атомных спектров	1	1		
7.	Спектральные приборы	1	1		
8.	Способы регистрации и детекторы излучения	1	1		
9.	Методы атомно-эмиссионной спектроскопии. Определение содержания N_2O, K_2O в горных породах и рудах методом АЭСА с индуктивно связанной плазмой. Определение содержания золота методом АЭСА с испарением Полуколичественный анализ геохимических проб атомно-эмиссионным методом с просыпкой	1 3 3 4	1	2 2 2	1 1 2
10.	Атомно-абсорбционный анализ: физические основы, источники резонансного излучения. Атомизация пробы в пламени Определение массовых долей серебра в пробах золотосодержащих руд методом пламенной атомной абсорбции	1 4	1	2	2
11.	Атомно-абсорбционный анализ с электротермическими способами атомизации пробы. Определение Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru в горных породах, рудах, продуктах их переработки, почвах методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией пробы	1 4	1	2	2
12.	Регистрация аналитических сигналов и способы градуировки атомно-абсорбционных спектрометров. Аппаратура в атомно-абсорбционном анализе	1	1		
13.	Рентгенофлуоресцентный анализ: физические основы. Спектрометры и источники возбуждения рентгеновской флуоресценции	1	1		
14.	Детекторы, система регистрации и аппаратура для РФА. Способы РФА, подготовка проб к анализу Определение массовой концентрации Fe, Ti, V в горных породах и рудах рентгенофлуоресцентным методом	1 3	1	2	1

15.	Молекулярная спектроскопия. Основы абсорбционной спектрофотометрии в УФ и видимой областях. Определение содержания хрома в сточной воде спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-46. Определение содержания Mn^{2+} в природных и сточных водах методом спектрофотометрии на КФК -3М. Определение кинетики ионного обмена Fe^{3+} на цеолитах методом спектрофотометрии на КФК-3М. Исследование равновесия катионов Pb^{2+} на цеолитах спектрофотометрическим методом	1 4 4 4 4	1	2 2 2 2	2 2 2 2
16.	Молекулярная спектроскопия: ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния. Определение строения неизвестного органического вещества методом ИК-спектроскопии.	2 5	2	2	3
Итого		**108**	**32**	**34**	**42**

Интерактивное обучение по дисциплине

№	Наименование тем (разделов)	Вид занятия	Форма интерактивного занятия	Количество часов
1	Введение в анализ природных материалов	ЛК	Просмотр и обсуждение видеофильма «Добыча металлов»	1
2	Пробоотбор. Виды проб. Генеральная проба и её разделка	ЛК	Просмотр и обсуждение учебного видеофильма «Пробоотбор»	1
3	Пробоподготовка. Методы вскрытия проб	ЛК	Просмотр и обсуждение учебного видеофильма «Пробоподготовка»	2
4	Основные теоретические положения спектрального анализа. Физические основы спектрального анализа	ЛК	Просмотр и обсуждение учебного видеофильма «Операция Гелий. Открытие спектрального анализа»	2
5	Спектральные приборы. Способы регистрации и детекторы излучения	ЛК	Просмотр и обсуждение учебного видеофильма «Спектральные приборы»	2

6	Методы разделения и концентрирования	ЛК	Лекция-дискуссия	2
7	Методы атомно-эмиссионной спектроскопии.	ЛК	Лекция с ошибками	1
8	Атомно-абсорбционный анализ: физические основы, источники резонансного излучения	ЛК	Лекция-дискуссия	1
9	Молекулярная спектроскопия: ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния	ЛК	Лекция-дискуссия	2
10	Атомно-абсорбционный анализ с электротермическими способами атомизации пробы	ЛК	Просмотр и обсуждение учебного видеофильма «Электротермический способ атомизации пробы»	1
11	Регистрация аналитических сигналов и способы градуировки атомно-абсорбционных спектрометров. Аппаратура в атомно-абсорбционном анализе	ЛК	Просмотр и обсуждение учебного видеофильма «Аппаратура в атомно-абсорбционном анализе»	1
12	Рентгенофлуоресцентный анализ: физические основы. Спектрометры и источники возбуждения рентгеновской флуоресценции. Детекторы, система регистрации и аппаратура для РФА. Способы РФА, подготовка проб к анализу	ЛК	Лекция с ошибками	2
13	Определение кинетики ионного обмена Fe^{3+} на цеолитах методом спектрофотометрии на КФК	ЛБ	Работа в малых группах	2
14	Определение строения неизвестного органического вещества методом ИК-спектроскопии.	ЛБ	Работа в малых группах	2
ИТОГО				22

3 СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ (РАЗДЕЛОВ)

Тема 1

Цели и задачи курса. Понятие «спектральный анализ», классификация его типов. Основные положения. Основные характеристики уровней энергии. Основные характеристики спектральных линий. Естественное уширение. Лорентцевское уширение. Доплеровское уширение. База опорных спектральных данных.

Тема 2

Пробоотбор. Этапы аналитического исследования. Понятие проба. Виды проб: генеральная, промежуточная, готовая, лабораторная (паспортная), контрольная. Общие способы консервирования и хранения проб. Рабочий план пробоотбора. Протокол пробоотбора.

Пробоотбор сыпучих материалов. Причины неоднородности сыпучих материалов. Генеральная проба и её разделка: измельчение, перемешивание, сокращение, сушка. Сокращение пробы методом квартования.

Пробоотбор металлов, шлаков и технологических растворов. Условия правильного отбора пробы жидкого металла по ходу плавки. Изложницы и «скрапина». Автоматизированный зондовый способ отбора. Правила отбора пробы твердого металла. Сверление, вырубание, распиливание.

Пробоотбор металлосодержащего вторичного сырья, ювелирных сплавов и изделий, твердого топлива.

Особенности пробоотбора газов. Отбор больших и небольших проб газа. Отбор проб в эвакуированные сосуды.

Пробоотбор жидкости, полужидких материалов, реактивов и особо чистых веществ. Отбор проб при определении «следов».

Пробоотбор объектов окружающей среды.

Пробоотбор воздуха. Особенности пробоотбора атмосферного воздуха и производственной воздушной среды. Аспирационный и вакуумный методы отбора. Характеристика твердых адсорбентов при пробоотборе промышленного воздуха. Конструкции сорбционных устройств. Способы извлечения адсорбированных веществ.

Пробоотбор природных и сточных вод. Главные принципы при отборе проб вод разных типов. Виды отбора проб воды: разовый, периодический, регулярный. Особенности отбора проб сточных вод и питьевой воды. Правила оформления отобранных проб воды. Консервирование и хранение проб воды.

Пробоотбор почв, растений, пыли, бытовых и индустриальных отходов.

Тема 3

Пробоподготовка. Методы вскрытия проб. Разложение (развал) анализируемых проб. «Мокрые» способы разложения: обработка минеральными кислотами, обработка органическими кислотами, обработка водными растворами солей и оснований. «Сухие» способы разложения: сплавление со щелочными плавнями, сплавление с кислотными плавнями, разложение спеканием, разложение при нагревании с солями аммония. Специальные методы: термическое разложение, разложение с использованием ионитов. Специальные методы разложения: автоклавная и микроволновая пробоподготовка. Разрушение органических веществ (минерализация пробы): «сухие» способы, «мокрые» способы.

Тема 4

Методы разделения и концентрирования элементов. Индивидуальное и групповое концентрирование. Абсолютное и относительное концентрирование. Удаление матрицы и выделение микрокомпонентов. Количественные характеристики концентрирования.

Методы осаждения. Методы соосаждения: явление адсорбции и окклюзии, соосаждение с коллектором.

Метод экстракции: понятие о коэффициенте распределения, степени извлечения, факторе разделения, типы экстракционных систем: молекулярные соединения, внутрикомплексные соединения, ионные ассоциаты; методы колоночной экстракционной хроматографии; преимущество экстракции расплавами; аппаратура экстракции.

Сорбционные методы концентрирования: физические сорбция и хемосорбция; разные способы осуществления сорбции: статический, динамический,

хроматографический; характеристика сорбентов: неорганические и органические; природные и синтетические полимеры, иониты.

Метод селективного растворения матрицы.

Дистилляция, сублимация и родственные методы: простая отгонка (выпаривание), ректификация, молекулярная дистилляция (дистилляция в вакууме), сублимация (возгонка), метод термической отгонки основы, вакуумная плавка с помощью электронного пучка, перегонка при помощи химических транспортных реакций.

Пирометаллургические методы: пирометаллургическое шлакование, метод концентрирования, пробирная плавка; пробирный анализ (определение Au и Ag): шихтование, плавка (тигельная, шерберная), купелирование, разваривание, определение Au и Ag.

Кристаллизационные методы: направленная кристаллизация и зонная плавка.

Методы фильтрации, диффузии и термодиффузии.

Разделение и очистка в гравитационном поле: фильтрация и центрифугирование (перекристаллизация в центробежном поле). Выбор метода концентрирования. Техническое оформление концентрирования. Особенности концентрирования в разных методах анализа.

Тема 5

Основные параметры электромагнитного излучения: частота, скорость распространения света в вакууме, длина волны, волновое число, спектр, энергетический поток, освещенность, яркость источника в данном направлении, интенсивность спектральных линий, ширина спектральных линий: естественная ширина линий, доплеровская ширина линий и ударное (лорентцевское) уширение, экспозиция.

Энергетические уровни. Энергетические уровни ядер, конденсированных систем, электронные энергетические уровни, колебательные, вращательные уровни молекул, уровни тонкой структуры, уровни сверхтонкой структуры.

Систематика атомных спектров: одно - и двухэлектронные спектры элементов с внешней s-оболочкой, спектры элементов с заполняющимися и заполненными p-оболочками, спектры элементов с достраивающимися d- и f-оболочками.

Физические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа: интенсивность спектральной линии, диссоциация химических соединений, ионизация атомов, уравнение баланса свободных атомов, принцип внутреннего стандарта, математические модели градуировочной кривой, матричные эффекты.

Классификация спектроскопических методов: по типу оптических явлений, в соответствии с диапазонами энергии электромагнитного излучения, по изучаемым объектам. Методы оптической спектроскопии: атомно-эмиссионный (АЭС), атомно-флуоресцентный (АФС), атомно-абсорбционный (ААС). Методы рентгеновской спектроскопии: рентгеноэмиссионный анализ (РЭА), рентгенофлуо-ресцентный анализ (РФА), рентгеноабсорбционный (РАА). Методы электронной спектроскопии: рентгеновский фотоэлектронный (РФЭС) и оже-электронный (ОЭС) методы.

Тема 6

Электрическая дуга постоянного тока. Электрические характеристики дугового разряда. Основные параметры плазмы дуги постоянного тока. Испарение пробы. Атомизация вещества.

Низковольтная активизированная дуга переменного тока. Высоковольтная конденсированная искра. Интенсивность спектральной линии в искровом разряде.

Плазмотрон. Принцип работы плазмотрона. Температура и электронная концентрация. Влияние некоторых параметров на интенсивность спектральных линий.

Искровые источники. Генератор ИВС-28.

Электроды. Два способа их применения: «точка к точке» и «точка к плоскости».

Пламена. Структура пламени. Температура и состав. Излучение пламен. Факторы, влияющие на парообразование и атомизацию вещества.

Газоразрядные трубки пониженного давления. Полый катод. Испарение пробы.

Высокочастотная индуктивно связанная аргоновая плазма. Схема горелки высокочастотной индуктивно связанной аргоновой плазмы. Испарение, атомизация пробы и возбуждение спектров испускания. Диагностика плазмы. Аналитические зоны в ИСП.

Сверхвысокочастотный микроволновый разряд.

Лазерные источники возбуждения. Тлеющий разряд. Аналитическое применение источников атомизации.

Тема 7

Основные части спектрального прибора: входная щель, объектив коллиматора, диспергирующий элемент, фокусирующий объектив.

Диспергирующий элемент. Призма. Показатель преломления и теоретическая разрешающая способность призмы. Дифракционные решетки. Угловая дисперсия, свободная область дисперсии и разрешающая способность решетки. Элемент-отражающая дифракционная решетка для ИК области. Эшелле-отражательная дифракционная решетка, обеспечивающая концентрацию дифрагированного измерения в спектрах высоких порядков (К = 70÷150). Неклассические дифракционные решетки.

Стилоскопы и стилометры .Стилоскоп дифракционный стационарный и переносной стилоскоп.

Спектрографы. Призменные спектрографы. Дифракционные спектрографы. Спектрографы со скрещенной дисперсией.

Спектрометры. Многоканальные спектрометры. Сканирующие (последовательные) спектрометры. Комбинированные спектрометры. Мобильные и переносные спектрометры.

Тема 8

Визуальные способы регистрации. Фотографические способы регистрации. Гомохромная фотометрия. Гетерохромная фотометрия. Фотоэлектрические способы регистрации: фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, электронно-оптические преобразователи, многоэлементные твердотелые фотоэлектронные детекторы (диодные и ПЗС – линейки и матрицы). Основные преимущества многоэлементных твердотелых фотоэлектронных детекторов.

Тема 9

Спектрографические методы анализа. Качественный спектрографический анализ. Полуколичественный анализ: способ сравнения спектров, способ последних линий, способ гомологических пар линий, способ ступенчатого ослабления линий, способ измерения ширины линий. Количественный анализ: способ трех эталонов, способ постоянного графика, способ «нулевого образца сравнения», способ элементных добавок, способ опорных образцов сравнения, способ внешнего стандарта (способ В. В. Хохлова); учёт изменения содержания элемента сравнения. Полуколичественный анализ.

Комплекс автоматизированный для возбуждения эмиссионных спектров АКВЭС (просыпка): назначение, технические данные, состав изделия, структурная схема, устройство и работа составных частей изделия, конструкция. Техника безопасности. Оценка соотношения интенсивности спектральных линий визуально.

Источник возбуждения спектров ИВС-28: назначение, технические данные, структурная схема источника, состав изделия, устройство и принцип работы составных частей изделия, конструкция. Программное обеспечение изделия. Обработка результатов. Правила техники безопасности.

Спектрометрические методы анализа. Основные положения спектрометрического анализа. Принципы работы спектрометрических приборов: фотометров со светофильтрами (пламенные фотометры) и спектрофотометров, построенных на базе монохроматора. Выбор оптимальных экспериментальных условий и применение приборов для фотометрии пламени.

Методы оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС).Общая характеристика ИСП-ОЭС: ИСП-разряд, детектирование эмиссии, извлечение информации, рабочие характеристики, роль ИСП в аналитической лаборатории. Приборы ИСП-ОЭС. Основные компоненты и схема типичного прибора ИСП-ОЭС: распылители, распылительные камеры, альтернативные методы ввода пробы; генерация эмиссии: горелки, радиочастотные генераторы; сбор и детектирование эмиссии: предающая оптика, устройство диспергирования по длинам волн, детекторы, приборное обеспечение ИСП-ОЭС с эшелле-решетками, современные матричные детекторы; обработка сигналов и управление прибором: обработка сигналов, компьютеры и процессоры, программное обеспечение; дополнительные приставки ИСП-ОЭС: автодозаторы, приставки ввода пробы. Обзор методологии ИСП-ОЭС.

Тема 10

Физические основы атомно-абсорбционного метода. Способы измерения атомного поглощения. Различие методов атомной абсорбции и атомной эмиссии. Источники резонансного излучения: лампы с полым катодом, безэлектродные высокочастотные лампы, источники сплошного спектра.

Схемы атомно-абсорбционных спектрометров: однолучевой спектрометр, двухлучевой спектрометр, схемы учёта неселективного поглощения.

Метод атомно-абсорбционного анализа с атомизацией пробы в пламени. Характеристика некоторых пламен горения с предварительным смешиванием газов: воздушно-ацетиленовое пламя, пламя оксида азота (I) с ацетиленом, пламя воздух-пропан/бутан. Устройства для получения аэрозолей: пневматический распылитель, горелка с системой предварительного смешивания. Способы повышения дисперсности аэрозоля. Схема атомизации в пламенах. Спектральные характеристики и некоторые особенности определения отдельных элементов атомно-абсорбционными методами в пламени. Атомно-абсорбционные спектрометрыAAnalyst 200, AAnalyst 400. Компоненты системы: система подачи газов, распылительная камера, оптическая система, узел обработки результатов. Меры предосторожности при работе с пламенными атомизаторами.

Тема 11

Атомно-абсорбционный анализ с электротермическими способами атомизации пробы. Типы электротермических атомизаторов. Атомизация в графитовой печи. Комплексная оптимизация условий атомно-абсорбционного анализа. Модификация матрицы. Режим «газ-стоп». Интегрирование сигнала поглощения. Трубчатые атомизаторы из тугоплавких металлов. Открытые электротермические атомизаторы.

Атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst 800. Особенности конструкции: графитовый атомизатор THGA с автодозатором AS-800, камера для сжигания (горелка ААспектрометра), распылительная камера, оптическая система с множеством ламп, компьютерный узел.

Тема 12

Регистрация аналитических сигналов и способы градуировки атомно-абсорбционных спектрофотометров. Способы регистрации аналитических сигналов. Основные этапы разработки методики анализа. Способы градуировки: стандартный способ градуировки, способ ограничивающих растворов, способ добавок, способ опорного элемента (элемента сравнения).

Аппаратура для методов атомно-абсорбционного анализа.

Тема 13

Методы рентгеновской спектроскопии (рентгенофлуоресцентный анализ). Физические основы метода: тормозное излучение, синхронное излучение, характеристическое излучение, дефиниции в рентгеновской спектроскопии, взаимодействие рентгеновского излучения с веществом, закон Мозли, выход флуоресценции, зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от химического состава. Природа фона в РФА. База опорных спектроскопических данных.

Спектрометры. Кристалл-дифракционные спектрометры: дифракция рентгеновского излучения на кристаллической решетке, уравнение Брегга; принципиальная схема кристалл-дифракционного спектрометра; сканирующие спектрометры, многоканальные и энергодисперсионные спектрометры.

Источники возбуждения рентгеновской флуоресценции: рентгеновские трубки, радиоизотопные источники.

Разложение рентгеновского излучения в спектр: схема разложения, кристаллы – анализаторы.

Тема 14

Детекторы и система регистрации рентгеновского излучения: газоразрядные пропорциональные детекторы, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы. Фильтры для выделения аналитических сигналов. Система регистрации и обработки аналитических сигналов.

Способы рентгенофлуоресцентного анализа. Традиционные способы анализа. Способ внешнего стандарта. Способ разбавления пробы. Способ добавок. Способ внутреннего стандарта. Способ стандарта-фона. Многокомпонентный анализ.

Подготовка проб к анализу. Подготовка порошкообразных проб: прессование, сплавление. Подготовка жидких проб: растворение, высаливание, осаждение. Подготовка проб металлов и сплавов. Совокупность приемов подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу. Техническая характеристика и принципы работы спектрометров марки «Эра», «OPTIMX», «ADVANT′ X».

Тема 15

Молекулярная спектроскопия. Абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой областях. Основы абсорбционной спектрофотометрии. Способы представления спектрофотометрических величин. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Физико-химические и инструментальные причины отклонения от закона. Закон аддитивности оптических плотностей. Оптимальные условия фотометрических измерений. Селективность.

Аппаратура. Источники излучения. Кюветы. Приёмники излучения. Фотоколо-риметры. Спектрофотометры.

Основные приемы фотометрических измерений. Метод градуировочного графика. Метод молярного коэффициента поглощения. Метод добавок. Метод дифференциальной фотометрии. Анализ многокомпонентных систем (метод Фирорда). Фотометрическое титрование.

Особенности конструкции фотометра КФК-3М, спектрофотометра СФ-46 и спектрофотометра фирмы Perkin-Elmer Lambda 25. Методика определения концентрации веществ.

Тема 16

Инфракрасная спектроскопия. Общие сведения о природе колебательных спектров многоатомных молекул. Характер молекулярных спектров. Нормальные колебания
молекул и их свойства. Характеристичность частот и интенсивности в колебательном спектре молекул.

Аппаратура. Источники излучения. Монохроматоры. Приемники инфракрасного излучения.

Методы усиления и регистрации сигналов в инфракрасной области спектра. Современные модели инфракрасных спектрометров. Градуировка призменных инфракрасных спектрометров. Техника приготовления образцов для анализа.

Качественный и количественный анализ по инфракрасным спектрам. Качественный анализ. Техника проведения качественного анализа. Количественный анализ по инфракрасным спектрам поглощения.

Фурье спектрофотометры инфракрасные ФСМ: назначение, технические данные, устройство и работа Фурье спектрофотометра; устройство и работа основных частей: оптический блок, электронная часть. Система обработки данных. Программное обеспечение: программа FSpee для Windows 95/98. Работа на Фурье спектрометре.

Молекулярный анализ по спектрам комбинационного рассеяния света. Источники возбуждения спектров комбинационного рассеяния. Общие сведения об измерении основных параметров линий комбинационного рассеяния. Измерение частот линий комбинационного рассеяния. Измерение интенсивности линий комбинационного рассеяния в их максимуме. Спектральная аппаратура. Молекулярный качественный и количественный анализ по спектрам комбинационного рассеяния.

4 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ (УКАЗАНИЯ) ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Рабочая программа призвана помочь студентам естественно-географического факультета в организации самостоятельной работы по освоению курса «Спектральный анализ природных объектов». Спектральный анализ – один из основных разделов аналитической химии, который является составной частью физико-химических и физических методов исследования. «Спектральный анализ природных объектов» изучается как дисциплина специализации по аналитической химии в седьмом семестре после освоения основных курсов химии.

Рабочая программа дисциплины, составлена в строгом соответствии с учебным планом.

Учебно-методические материалы по подготовке лабораторным занятиям представлены отдельно по каждой теме в соответствии с программой дисциплины и последовательностью изучения курса: «Введение в анализ природных материалов», «Пробоотбор, пробоподготовка, методы разделения и концентрирования элементов», «Спектроскопические методы: общие положения; атомная спектроскопия – атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный анализ; молекулярная спектроскопия – абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях, ИК спектроскопия, молекулярная спектроскопия по спектрам комбинационного рассеяния».

В каждом разделе даны:

1) учебно-методические материалы лекционного курса, включающие подробный план лекции по каждой изучаемой теме, вопросы и задания для самоконтроля, список основной и дополнительной литературы с указанием конкретных страниц;

2) учебно-методические материалы по подготовке лабораторных и практических занятий, содержащие планы проведения занятий с указанием последовательности рассматриваемых тем, задания для самостоятельной работы, краткие теоретические и учебно-методические материалы по теме, систему вопросов для самопроверки (см. «Практикум»). Выполнение заданий даст возможность студентам глубже усвоить теоретический материал, применить полученные знания на практике, выработать прочные умения и навыки спектрального анализа.

Представлены также контрольные работы, вопросы коллоквиумов по всем разделам изучаемой дисциплины, которые позволят проверить уровень усвоения изученного материала.

Прежде чем приступить к выполнению заданий для самоконтроля, студентам необходимо изучить рекомендуемую по каждой теме литературу. Общий список учебной, учебно-методической и научной литературы представлен в отдельном разделе пособия. Кроме того, в лекционном курсе по каждой теме указана основная и дополнительная литература.

Рабочая программа содержит краткие рекомендации по выполнению курсовых работ по спектральным методам анализа.

Изучение дисциплины завершается зачётом. Программа включает список практических вопросов к зачёту по изучаемой дисциплине. В процессе освоения дисциплины необходимо постоянно обращаться к рекомендуемой литературе, к практикуму «Аналитические методы в исследовании природных объектов», ч. I-III, автор Л. Г. Колесникова.

При работе с рабочей программой особое внимание следует обратить на методы пробоотбора, пробоподготовки, разделения и концентрирования элементов, на физические основы атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, рентгенофлуоресцентного анализов, а также на физические основы методов молекулярной спектроскопии.

Специфика в изучении тем № 2-4 настоящего комплекса проявляется в многообразии видов проб, каждый из которых характеризуется рядом отличительных особенностей.

Специфика в изучении тем № 5-16 настоящего комплекса проявляется в первоначальном изучении общих положений методов спектрального анализа, к которым относится классификация, характеристика основных параметров электромагнитного излучения, энергетические уровни, систематика атомных спектров, спектральные приборы и их основные узлы. На основе общих положений далее изучаются детально методы атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной, рентгенофлуоресцентной и молекулярной спектроскопии.

Описание последовательности изучения УМК:

1. Изучение содержания учебной программы «Спектральный анализ природных объектов».
2. Изучение теоретического материала: работа с текстом лекций, основной и дополнительной литературой, подготовка к семинарскому занятию в соответствии с планом, написание конспекта ответов на вопросы семинарского занятия, выступление на семинарском занятии.
3. Изучение содержания текста лабораторной работы, сдача допуска к выполнению лабораторной работы, выполнение лабораторной работы и написание отчёта, защита лабораторной работы.
4. Подготовка и сдача коллоквиума.
5. Подготовка и сдача зачёта.

Прежде чем приступить к выполнению заданий для самоконтроля, Вам необходимо изучить теоретическую часть каждой из 17 лабораторных работ по практикуму «Аналитические методы в исследовании природных объектов», рекомендуемому учебному пособию. На основании полученных знаний подготовить краткие ответы на поставленные вопросы.

В процессе освоения дисциплины необходимо регулярно обращаться к списку рекомендованной (основной и дополнительной) литературы, журнальным статьям по современным спектральным методам исследования, изучить устройство аппаратуры, методику пробоподготовки, разделения и концентрирования элементов, ход анализа и тщательно выполнять экспериментальную часть работы.

Рекомендации к изучению отдельных тем курса

При изучении темы № 1 «Введение в анализ природных материалов» особое внимание следует обратить на цели и задачи курса, на понятие «спектральный анализ», достижения отечественных и зарубежных учёных в области теории и практики спектрального анализа.

При изучении темы № 2 «Пробоотбор, виды проб. Генеральная проба и её разделка» особое внимание следует обратить на этапы аналитического исследования, виды проб, общие способы консервирования и хранения проб, причины неоднородности сыпучих материалов, на разделку генеральной пробы.

При изучении темы № 3 «Пробоподготовка. Методы вскрытия проб» особое внимание следует обратить на сущность и значимость предварительной химической подготовки проб (вскрытие, разложение). Изучая «мокрые способы» разложения, рассмотрите обработку пробы минеральными и органическими кислотами, водными растворами солей и оснований. Усвойте, что кислоты разделяют на две группы: кислоты, не оказывающие окислительного действия, и кислоты, действующие как сильные окислители.

При изучении «сухих» способов разложения особое внимание следует обратить на различие между сплавлением и спеканием, на сплавление со щёлочными и кислотными плавнями, разложение спеканием, разложение при нагревании с солями аммония.

При изучении специальных методов разложения обратите внимание на сущность термического разложения, пирогидролиза и пиролиза, а также разложение с использованием ионитов, на особенности пробоподготовки в автоклавах и микроволновых печах.

При изучении темы № 4 «Методы разделения и концентрирования элементов» особое внимание следует обратить на классификацию методов и количественные их характеристики: степень извлечения, коэффициент концентрирования, коэффициент разделения.

При изучении методов осаждения, соосаждения, экстракции обратите внимание на условия проведения осаждения и экстрагирования, на сущность адсорбции и окклюзии, на положительную и отрицательную роль соосаждения, выбор коллектора. При изучении метода экстракции определите количественные характеристики метода: коэффициент распределения, степень извлечения, фактор разделения, а также: типы экстракционных систем: молекулярные соединения, внутрикомплексные соединения, ионные ассоциаты.

При изучении методов селективного растворения, дистилляции, сублимации, пирометаллургических и кристаллохимических методов необходимо усвоить сущность процесса испарения, который лежит в основе простой отгонки, молекулярной дистилляции и сублимации. К отгонке после химических превращений относятся также сухая и мокрая минерализация. Немаловажное значение имеет метод перегонки при помощи химических транспортных реакций. Особый вид предварительного концентрирования – пробирная плавка, которая является основным методом концентрирования благородных металлов, содержащихся в рудах, горных породах и продуктах их переработки. При изучении этого метода разложения и концентрирования микроколичеств благородных металлов особое внимание обратите на процесс шихтования, тигельную и шерберную плавку, купелирование и разваривание. Необходимо усвоить понятия «веркблей», «королёк», «корточка».

При изучении темы № 5 «Основные теоретические положения спектрального анализа. Физические основы спектрального анализа» необходимо усвоить основные параметры электромагнитного излучения: частоту, скорость распространения света в вакууме, длину волны, волновое число, энергию, вероятность спонтанного излучения, вероятность вынужденного излучения, энергетический поток, освещённость, яркость источника, интенсивность спектральных линий, экспозиция. При изучении

классификации спектроскопических методов обратите внимание на классификацию в соответствии со свойствами электромагнитного излучения и свойствами атомных систем, обоснуйте систематику атомных спектров. Важно усвоить понятия: интенсивность спектральной линии, применение закона действующих масс к процессу диссоциации химических соединений, ионизации атомов; характеристику уравнения баланса свободных атомов и моделей градуировочной кривой.

Изучение темы № 6 «Источники возбуждения атомных спектров в АЭСА» следует начать с характеристики пламен и процессов, протекающих в пламени при введении раствора анализируемой пробы. Далее рассмотреть электрическую дугу переменного и постоянного тока как более высокотемпературный источник, чем пламя (~7000 К). Обратить внимание на схему ввода пробы методом просыпки и методом испарения. При характеристике источников возбуждения спектров (ИВС) изучить ИВС-28, который позволяет работать в режимах дуги переменного тока и низковольтной искры и используется в лабораториях группы компаний «Петропавловск». Особого внимания заслуживает изучение электродов, которые при работе с электроразрядными ИВС применяются в виде двух основных способов: «точка к точке» и «точка к плоскости». Атомы анализируемого вещества могут поступать в разряд не только в процессе термического испарения, но и под действием бомбардировки поверхности анализируемой пробы ионами. В связи с этим необходимо обратить внимание на тлеющий разряд постоянного тока при пониженном давлении инертного газа, осуществляемый в специальных разрядных трубках с катодом или анодом в виде полого цилиндра. Обратите также внимание на то, что условием возникновения разряда является весьма малое расстояние между краем цилиндрического анода и поверхностью пробы (катода) – порядка 0,1-0,5 мм. Необходимо детально изучить метод высокочастотной индуктивносвязанной плазмы как источника возбуждения спектров. Этот метод является одним из основных в атомно-эмиссионной спектроскопии. Обратите внимание на то, что важнейшим узлом в схеме получения высокочастотного индукционного разряда является горелка. Для возбуждения разряда необходима предварительная ионизация газа. С этой целью используют высоковольтную искру (катушка Тесла).

При изучение темы № 7 «Спектральные приборы АЭСА» необходимо усвоить, что основными частями спектрального прибора являются: входная щель, освещаемая исследуемым излучением; объектив коллиматора, в фокальной плоскости которого расположена входная щель; диспергирующий элемент, работающий в параллельном пучке света; фокусирующий объектив, создающий в своей фокальной поверхности монохроматическое изображение входной щели, совокупность которых и образует спектр. В качестве диспергирующего элемента используют призмы и дифракционные решётки различных типов. Особое внимание обратите на отличие обычной дифракционной решётки от решёток с профилированным штрихом (эшелле), в которых используется сочетание решётки и призмы или двух решёток, направления дисперсии в них взаимно перпендикулярны. Эшелле-решётка разлагает полихроматическое излучение на длины волн и создаёт спектр, состоящий из перекрывающихся спектров многих дифракционных порядков, а другой диспергирующий элемент (призма или решётка) разделяет порядки. В результате в фокальной плоскости прибора образуется двумерная спектрограмма (эшеллеграмма), состоящая из набора строк, каждая из которых относится к определённому порядку дифракции. Существуют призменные спектрографы с кварцевой оптикой, дифракционные спектрографы с плоской дифракционной решёткой и зеркальной фокусирующей оптикой, а также спектрографы со скрещенной дисперсией – эффективная комбинация призменной и дифракционной диспергирующих систем. Спектральные приборы с фотоэлектрической регистрацией (спектрометры) подразделяются на два вида: многоканальные и сканирующие (последовательные). Обратите внимание на то, что основой многоканальных

спектрометров является полихроматор с вогнутой дифракционной решёткой, построенной по схеме Пашена – Рунге; основой сканирующих спектрометров чаще всего являются монохроматоры с плоской дифракционной решёткой.

При изучении темы № 8 «Способы регистрации и детекторы излучения в АСЭА» важно понять, что измерение интенсивности спектральных линий может осуществляться визуальным, фотографическим и фотоэлектрическим способами. Визуальные способы регистрации спектров используют при стилоскопических и при стилометрических определениях состава материалов, главным образом металлов. Фотографические способы регистрации до недавнего времени применялись в методе АЭСА наиболее широко. В автоматизированном варианте этот способ регистрации приобретает новое качество – огромную информативность: никакими другими способами пока невозможно одновременно определять по 300-500 линиям до 70 элементов в пробе. Возрастающие требования к скорости и точности анализа обусловили внедрение в практику АЭСА фотоэлектрических способов регистрации и фотометрии спектров, которые непосредственно преобразуют световой поток или яркость изображения нужной спектральной линии в электрический сигнал. Мерой интенсивности линии служит значение этого сигнала (сила тока или напряжение). К устройствам такого рода относятся фотоэлементы (ФЭ), фотоэлектронные умножители (ФЭУ), электронно-оптические преобразователи (ЭОП), многоэлементные твердотельные фотоэлектронные детекторы (диодные и ПЗС-линейки и матрицы). Для измерений в УФ- и видимой областях спектра наибольшее распространение до недавнего времени имели ФЭ и ФЭУ. Обратите внимание на устройство, основные характеристики и принцип работы ФЭ и ФЭУ. Особое внимание обратите на материал для изготовления окна ФЭУ: ФЭУ с окном из боросиликатного стекла применяются для регистрации излучений в интервале длин волн от 300 нм до ближней ИК области. Ультрафиолетовое стекло прозрачно до 185 нм, ещё более коротковолновую границу прозрачности имеет синтетический кварц (~160 нм), однако его непосредственное применение плохо сочетается с материалом корпуса ФЭУ по коэффициенту термического расширения. Наиболее коротковолновой границей светопропускания обладают кристаллы галогенидов щёлочноземельных металлов. По механическим характеристикам наиболее пригоден для изготовления окон фторид магния MgF_2 ($\lambda_{min} \approx 115$ нм). Для целей спектрального анализа важна высокая чувствительность ФЭУ в интервале длин волн 200-300 нм, где расположено большинство чувствительных спектральных линий. Однако ФЭУ в щелевых спектральных приборах используются неоптимальным образом: площадь выходной щели обычно не превышает 0,1-0,2 мм^2, а площадь рабочей части фотокатода ФЭУ, которой пропорционален темновой ток, примерно в 10^4 раз больше. Лучшими возможностями уменьшить площадь катода до размеров изображения щели обладают многоэлементные твёрдотельные фотоэлектронные детекторы, основанные на внутреннем фотоэффекте – переносе заряда. К настоящему времени разработано несколько типов такого рода детекторов: фотодиодная матрица (PDM), детектор с зарядовой связью (CCD), детектор с инжекцией заряда (CID), детектор с сегментированной матрицей и зарядовой связью (CCD – SCD). Все они основаны на светочувствительных свойствах сверхчистого кристаллического кремния и различаются способами получения и считывания заряда. Поэтому особое внимание обратите на механизм возникновения внутреннего фотоэффекта в полупроводниковых устройствах.

При изучении темы № 9 «Методы атомно-эмиссионной спектроскопии» обратите внимание на назначение, технические данные, составные части, структурную схему, устройство и работу автоматизированного комплекса для возбуждения эмиссионных спектров (АКВЭС). Научитесь оценивать визуально соотношения интенсивности спектральных линий. При проведении качественного анализа методом

АЭС решаются три вида задач: общий качественный анализ с целью установления элементного состава пробы; частный качественный анализ с целью выявления присутствия или отсутствия одного или нескольких элементов в данной пробе; качественный анализ с целью выявления следов элементов. Полуколичественный анализ позволяет сделать промежуточные оценки содержания элементов в анализируемых пробах. При проведении полуколичественного анализа применяют способ сравнения спектров (на одну пластинку вместе со спектром анализируемой пробы фотографируют спектры одного или нескольких образцов сравнения); способ последних линий, т. е. для каждой линии имеется концентрация, при которой эта линия сливается с фоном; это значит, что по исчезновению из спектров тех или иных линий- можно делать выводы о концентрации искомого элемента. Применяют также способ гомологических пар линий, в котором, просматривая полученные спектрограммы, находят пару линий элементов, интенсивности которых равны. Имея набор таких линий, можно делать полуколичественные оценки содержания искомого элемента. Кроме вышеуказанных способов применяют способ ступенчатого ослабления линий и способ измерения ширины линий. Последний способ основан на том, что с ростом концентрации элемента увеличивается не только высота, но и ширина контура спектральных линий. Таким образом, при некоторых условиях по ширине линий можно судить о содержании искомого элемента. Количественный анализ предполагает объективное измерение плотности почернений аналитических линий с помощью микрофотометра. Обратите внимание на то, что почернение фотопластинки зависит не только от интенсивности действовавшего света, времени экспозиции и длины волны спектральной линии, но и от состава проявителя. Количественный АЭСА основан на том, что теоретически существует линейная корреляция между логарифмом отношения интенсивностей линий аналитической пары и логарифмом относительной концентрации определяемого элемента и элемента сравнения. Однако линейная корреляция между почернением S и логарифмом интенсивности I соблюдается только для участка нормальных почернений. Поэтому уравнение $\Delta S = \gamma b_1 \lg c_1 + \gamma \lg a$ корректно применять лишь в пределах этого линейного участка. Для определения численных параметров выше приведённой зависимости или для её представления в графическом виде необходимы образцы с известным содержанием определяемого элемента. Основные варианты их использования для построения градуировочных зависимостей: способ трёх эталонов (для определения наиболее вероятного положения прямой требуется не менее трёх образцов сравнения: два для определения параметров прямой и один для проверки гипотезы линейности); способ постоянного графика (при строгом постоянстве всех условий анализа параметры градуировочного графика $\lg \frac{I_1}{I_2} = f(\lg c)$ должны оставаться неизменными во времени).При $\Delta S = 0$ выполняется равенство $\lg c^{\Delta S=0} = -\frac{\lg a}{b}$ (способ нулевого образца сравнения). Концентрацию, удовлетворяющую этому равенству, обозначают как c_0, а соответствующий образец сравнения называют нулевым. Положение точки с координатами ($\lg c_0$, 0) на градуировочной прямой не зависит от свойств фотоэмульсии. Другим образцом, с помощью которого построенный один раз градуировочный график корректируется для каждой фотопластинки, служит в этом способе так называемый контрольный образец: им может быть одна из ранее проанализированных проб. При выполнении анализа единичных образцов неизвестного состава применяют способ элементных добавок. Для этого готовят образцы сравнения на основе анализируемой пробы, делят её на n порций и в каждую из (n – 1) вводят определяемый элемент в последовательно возрастающем количестве. Построив зависимость интенсивности аналитической линии (отношения

интенсивностей) от содержания добавки $c_{доб.}$, экстраполируют эту зависимость к нулю и находят содержание элемента в исходной пробе (рис. 1).

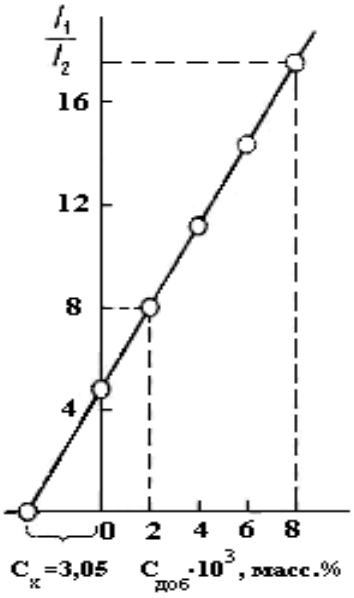

Рис. 1. Определение содержания элемента способом элементных добавок.

Иногда в одной и той же пробе необходимо определить содержание большого числа элементов (несколько десятков). В этой ситуации применяют способ внешнего стандарта В. В. Хохлова, когда в качестве аналитической пары используют одну и ту же спектральную линию в двух спектрах, полученных от анализируемой пробы и от некоторого образца сравнения. Для получения спектров применяют их синхронное возбуждение в двух последовательно соединённых источниках излучения. Спектры фиксируются на фотопластинке встык с помощью специального оптического приспособления.

трической энергии питающей сети в импульсы разрядного тока заданной формы, амплитуды, полярности и частоты, возбуждающие между электродами аналитического промежутка низкотемпературную плазму, излучающую характеристический спектр исследуемого вещества.

Поджиг основного разряда в аналитическом промежутке осуществляется принудительно высоковольтной высокочастотной искрой малой энергии, генерируемой схемой поджига. Источник соединён с камерой разряда силовым кабелем, передающим напряжение поджигающего импульса и тока основного разряда от источника к аналитическому промежутку. В камере разряда находятся верхний и нижний электроды. Камера разряда снабжена специальной оптической системой, проектирующей на экран увеличенное в 3,5 раза изображение рабочих концов электродов или разряда между ними. Это позволяет контролировать правильность установки противоэлектрода или степень обгорания электродов, устанавливать аналитический промежуток между электродами по их теневой проекции на экран. Режим работы источника круглосуточный с паузами 3 мин. после 3-х мин. работы. Источник является стационарным устройством, может применяться с приборами как с фотографическим, так и с фотоэлектрическим способами регистрации спектра и работать с различными типами камер разряда. Запомните основные технические данные источника: напряжение питания – однофазная сеть переменного тока $220 \pm 5\%$, 50 Гц; максимальная потребляемая мощность с внутренним реостатом – 3 кВт, с дополнительным реостатом – 5 кВ; электрические режимы возбуждения спектра; источник может работать в режиме дуги переменного тока и в режиме низковольтной искры; источник обеспечивает регулярный высоковольтный пробой аналитического промежутка не менее 3 мм на медных полированных электродах диаметром 6 мм, заточенных на полусферу; максимальный ток дуги с внутренним реостатом – 10 А, с внешним – 20 А; частота разряда в режиме дуги переменного тока – 100, 33,3, 20 разрядов в секунду, в режиме униполярной дуги 50 и 25 разрядов в секунду.

При изучении метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой» надо помнить, что плазма является особым источником атомизации/ возбуждения в атомно-эмиссионной спектроскопии. Плазма – это любая форма материи, содержащая кроме нейтральных атомов, радикалов и молекул заметную долю электронов и положительно заряженных ионов. Два характерных свойства плазмы – это способность проводить электричество и испытывать действие магнитного поля. Используемые в аналитической АЭС плазмы являются ионизированными газами с высокой энергией. Плазменные разряды значительно горячей пламен и печей и используются не только для диссоциации образцов фактически любого типа, но также возбуждения и (или) ионизации атомов для атомной и ионной эмиссии. Современным достижением среди плазменных источников в аналитической оптической эмиссионной спектрометрии является аргоновая индуктивно связанная плазма (ИСП). Стэнли Гринфилд (Бирмингем, Англия) первый опубликовал (1964) работу об использовании индуктивно связанной плазмы при атмосферном давлении для элементного анализа в АЭС. Газ аргон пропускается через горелку, состоящую из трёх концентрических трубок, выполненных из кварца. Медная катушка, называемая катушкой индуктора, окружает верхний конец горелки и соединяется с генератором радиочастоты (РЧ). Когда энергия генератора РЧ (обычно 700-1500 Ватт) прикладывается к катушке индуктора, в ней возникает ток переменных направлений или колебаний с частотой, соответствующей частоте генератора. В большинстве ИСП приборов эта частота составляет 27 или 40 МГЦ. Такое РЧ колебание тока в катушке вызывает появление в верхней зоне горелки РЧ электрического и магнитного полей. При прохождении через горелку аргона пропускается искра, срывающая с атомов аргона несколько электронов. Эти электроны захватываются магнитным полем и ускоряются. Увеличение энергии электронов таким использованием катушки называется индуктивным связыванием. Эти электроны высокой энергии сталкиваются затем с другими атомами аргона, срывая дополнительные электроны. Ударная ионизация газа аргона продолжается в виде цепной реакции, превращая газ в плазму, состоящую из атомов аргона, электронов и ионов аргона с формированием, так называемого, разряда с индуктивно связанной плазмой. Разряд затем поддерживается в пределах горелки и катушки нагрузки с постоянной передачей им энергии РЧ посредством процесса индуктивного связывания. Разряд ИСП появляется в виде очень интенсивного бриллиантно-белого в виде капли разряда. В основании разряд имеет вид тороида, или форму «пончика», так как несущий пробу поток распылителя буквально протыкает отверстие в центре разряда. Тело «пончика» называется областью индукции (ОИ), так как это область, в которой имеет место индуктивная передача РЧ энергии от катушки к плазме. Это также область, в которой испускается большая часть белого света, называемого аргоновым континуумом. Пробы, как правило, первоначально в виде жидкости для ввода в ИСП распыляются в виде аэрозоля – мельчайшего тумана из капелек образца. Аэрозоль затем переносится в центр плазмы внутренним потоком аргона (или распыляющим). Функции разряда на этом этапе многозначны: десольватация, испарение твёрдых частиц соли, атомизация (эти процессы происходят в зоне преднагрева), возбуждение и ионизация (происходят в зоне начального излучения и нормальной аналитической зоне – НАЗ – это область плазмы , в которой обычно измеряется эмиссия аналита).

Одним из важных преимуществ ИСП над пламенами и печами является наличие высокой температуры внутри плазмы: в то время, как верхний предел температур пламен и печей находится в районе 3300 К, температура газа в центре ИСП составляет около 6800 К. Важной особенностью ИСП является ввод аэрозоля через центр ИСП и вследствие этого окружение его высокотемпературной плазмой сравнительно продолжительное время (2 миллисекунды). Для получения информации о пробе

измеряется свет, испускаемый в плазме возбуждёнными атомами и ионами. Эмиссия плазмы является полихроматической. Разделение света по длинам волн осуществляется при помощи моно- или полихроматора. Фактическое детектирование света после выделения длин волн выполняется с использованием светочувствительного детектора, например фотоумножителя (ФЭУ) или современных методов детектирования, таких как устройства инжекции заряда (УИЗ) или устройства связанного заряда (УСЗ). Получение качественной информации включает идентификацию наличия эмиссии на длинах волн, характерных для определяемых элементов. Для этого исследуются, по крайней мере, три спектральные линии элемента. Определение количества элемента в пробе может быть реализовано с использованием графиков зависимости интенсивности эмиссии от концентрации, называемых кривыми градуировки. В ИСП вводятся растворы с известными концентрациями искомого элемента, называемые стандартными растворами, и измеряется интенсивность характеристической эмиссии для каждого элемента. По этим интенсивностям затем строятся графики зависимости их от концентраций стандартов с построением для каждого элемента градуировочной кривой. После измерения интенсивности аналита по градуировочной кривой этого элемента находится соответствующая этой интенсивности концентрация. С использованием в приборах ИСП-АЭС компьютеров и программного обеспечения эти градуировочные кривые находятся в памяти компьютера. Пределы обнаружения элементов находятся в диапазоне мкг/л. Для точных количественных результатов (± 2 %) концентрация должна в 100 раз превышать пределы обнаружения.

Обратите внимание на преимущества метода ИСП-АЭС перед другими методами: для получения градуировочной кривой достаточно провести анализ только двух растворов – фонового и стандартного; малое требуемое разбавление образца; одновременное определение большого числа элементов в широком диапазоне концентраций; погрешность анализа находится в области 1 % и меньше при концентрациях более чем в 100 раз превышающих предел обнаружения; метод, возможно, испытывает наименьшее число помех среди обычно используемых методов аналитической атомной спектроскопии.

Особое внимание обратите на приборное обеспечение метода ИСП-АЭС: распылители аналита, насосы, распылительные камеры, дренажная система, альтернативные методы ввода пробы, горелки, радиочастотные генераторы, передающая оптика, устройства диспергирования по длинам волн, детекторы, устройство для обработки сигналов – компьютеры и процессоры, программное обеспечение, автодозаторы.

К приборам для ввода проб относятся распылители – приборы, преобразующие жидкость в аэрозоль, который переносится в плазму. Большинство промышленных ИСП – распылителей – пневматического типа: концентрические, распылители с поперечным потоком, распылитель Бабингтона, распылитель Бабингтона с V-канавкой. При ультразвуковом распылении жидкая проба накачивается на колеблющийся пьезоэлектрический преобразователь. Его колебания диспергируют пробу в виде тонкого аэрозоля, так что образование аэрозоля не зависит от течения газа распылителя. Необходимо знать достоинства каждого вида распылителей. Так как для инжекции в плазму подходят лишь очень мелкие капли аэрозоля (около 10 μ м и меньше), между распылителем и горелкой помещается распылительная камера, основной функцией которой является удаление из аэрозоля крупных капель (до 95-99 % пробы). Вынос излишков пробы выполняет дренажная система, которая может быть в виде петель, блоков, U-образных трубок или даже соединенной с перистальтическим насосом трубки.

Альтернативные методы ввода пробы – генерация гидридов: проба в разбавленной кислоте смешивается с агентом-восстановителем, обычно с раствором

борогидрида натрия в разбавленном гидроксиде натрия. В реакции борогидрида с кислотой образуется атомарный водород, который реагирует с Hg, Sb, As, Bi, Ge, Pb, Se, Te и Sn в растворе с образованием летучих гидридов этих элементов. Эти газообразные соединения затем отделяются от реакционной смеси и транспортируются в плазму (уменьшение пределов обнаружения в 1000 раз).

Другой альтернативный метод – распыление с прямой инжекцией – использует микроконцентрический распылитель, который помещается в ИСП горелку на место обычной инжекторной трубки.

Необходимо помнить, что ввод пробы в горелку – одна из самых ответственных операций. Центральной частью приборного обеспечения метода ИСП-АЭС является горелка, которая состоит из трёх концентрических трубок для потока аргона и инжекции аэрозоля. Промежуток между двумя наружными трубками поддерживается узким, чтобы вводимый между ними газ выходил с большой скоростью. Конструкция наружной камеры заставляет газ двигаться тангенциально вокруг камеры. Одна из функций этого газа – охлаждение кварцевых стенок горелки; этот газовый поток называется внешним газовым потоком (расход его 7-15 л/мин.). Камера между внешним и внутренним потоком выносит газ прямо под плазменный тороид; этот поток называется промежуточным и расход его составляет около 1 л/мин. Поток газа, несущий аэрозоль пробы, инжектируется в плазму через центральную трубку или инжектор. Скорость потока газа такова, что он в состоянии пробить отверстие в плазме; этот поток называется внутренним, или потоком распылителя пробы.

Эмиссия области плазмы, называемой нормальной аналитической зоной (НАЗ), отбирается для спектрометрического измерения либо со стороны плазмы в вертикальной ориентации, либо горизонтальной. Независимо от типа конфигурации ИСП, излучение обычно собирается фокусирующей оптикой, например выпуклыми линзами или вогнутым зеркалом. Эта оптика затем фокусирует изображение плазмы на входную щель диспергирующего устройства или спектрометра.

Следующий шаг ИСП-АЭС различение эмиссии одного элемента от эмиссии других элементов. Оно может быть реализовано дифракционной решёткой или Эшелле решёткой. Отражательная дифракционная решётка – это просто зеркало с близко расположенными линиями, расчерченными или вытравленными на поверхности. Плотность линий или канавок составляет от 600 до 4200 на 1 мм. При падении света на такую решётку имеет место его дифракция на угол, зависящий от длины волны света и плотности линий решётки. Чем больше длина волны и выше плотность линий, тем больше угол дифракции. Эшелле решётка сочетает в себе две диспергирующие системы, которые располагаются друг по отношению к другу перпендикулярно. Обычные дифракционные решётки оптимизированы на определённую длину волны и для определённого порядка, обычно – первого. Эшелле решётка имеет отличное разрешение, так как в ней используются обычно более высокие спектральные порядки, что приводит к уменьшению габаритов прибора.

Для предсказуемого разделения полихроматического света решётка включается в прибор, называемый спектрометром. Функция спектрометра: формирование пучка света, разложение его решёткой по длинам волн, фокусирование диспергированного света на плоскость или круг на выходе. Другими словами, спектрометр получает белый свет или полихроматическое излучение и диспергирует его в монохроматическое. Одна или более щелей на плоскости или на круге на выходе затем пропускают определённые длины волн к детектору и блокируют другие длины волн. Монохроматическое излучение после дифракции от решётки состоит первоначально из длин волн, представляющих свет, испускаемый данным видом элементов. Так же, как музыкальный инструмент создаёт гармоники звука, решётка создаёт гармоники света, называемые спектральными порядками.

Многоэлементный анализ – измерение качества и количества нескольких элементов в одном образце – реализуется с обычными диспергирующими устройствами двумя основными способами: при помощи полихроматора (в одном и том же спектрометре используются на выходе множество щелей и детекторов; для обычных полихроматоров самой популярной конструкцией является узел Пашена-Рунге; такой спектрометр состоит из выходной щели, вогнутой решётки и множества щелей на выходе, расположенных по окружности, называемой кругом Роуланда) или монохроматора, который используется в многоэлементном анализе с применением быстрого сканирования от одной линии эмиссии к другой. Этот процесс реализуется либо изменением угла дифракционной решётки её вращением, или ли перемещением детектора в плоскости щели монохроматора при фиксированном положении решётки. В обычных монохроматорах, как правило, используются узлы Черны-Тернера и Эберта. Эти компактные спектрометры имеют входную щель, плоскую решётку, одно (Эберта) или два (Черны-Тернера) зеркала для коллимирования и фокусирования света и одну выходную щель; коллиматор – устройство, формирующее узкий параллельный пучок лучей или частиц. Большинство полезных аналитических линий эмиссии ИСП-АЭС лежит в диапазоне 190-450 нм.

После выделения спектрометром надлежащей линии эмиссии для измерения её интенсивности используется детектор с соответствующей электроникой. Детектор – устройство в измерительном приборе, служащее для различного рода преобразований электромагнитных колебаний. До сих пор наиболее широко используемым детектором в ИСП-АЭС является ФЭУ. ФЭУ – это вакуумная трубка, которая содержит светочувствительный материал, называемый фотокатодом, выбрасывающий электроны при ударе по нему фотона света. Эти электроны ускоряются по направлению к диноду и выбивают от двух до пяти вторичных электронов. Вторичные электроны ударяют по следующему диноду с дополнительной инжекцией электронов, вызывающих на своём пути множественный эффект. Типичный ФЭУ содержит от 9 до 16 динодных каскадов. На конечном этапе вторичные электроны собираются анодом, может быть собрано до 10^6 вторичных электронов. Затем измеряется электрический ток анода, который представляет относительную меру интенсивности излучения, достигшего ФЭУ.

В 60-е годы появились матричные детекторы. Было установлено, что датчики на основе кремния отвечают на воздействие света, после чего они стали быстро внедряться в линейные и двумерные матрицы, называемые твердотельными фотоприёмниками или детекторами. Для спектроскопии были разработаны три характерные для этого вида улучшенные твердотельные детекторы с высокой чувствительностью и разрешением – фотодиодная матрица (ФДМ – PDA), устройство с инжекцией заряда (УИЗ – CID) и устройство связанного заряда (УСЗ – CCD). Устройства УИЗ и УСЗ основаны на светочувствительных свойствах кремния и принадлежат широкому классу устройств с переносом заряда (УПЗ – CTD). Блок сверхчистого кремния состоит из кремниевой подложки, на которой выращивается изолирующий слой диоксида кремния. Каждый атом кремния в подложке связан с соседним атомом кремния в трёхмерной решётке. Связь кремний-кремний может быть разорвана достаточной величины энергией, например, фотонами оптического или ультрафиолетового диапазона. Когда связь разрывается, из решётки испускается электрон с последующим образованием в кристаллической структуре дырки, Это пара – электрон-дырка. Если к блоку кремния прикладывается напряжение, свободные электроны начинают двигаться в направлении, противоположном приложенному полю или к поверхности раздела кремний-диоксид кремния, тогда как дырки начинают двигаться в другом направлении, или в направлении электрического поля, и оставляют область, обеднённую положительными зарядами. Это передвижение электронов в пределах кристаллической решётки создаёт ток, пропорциональный

количеству попавших в структуру фотонов. То есть, чем большее количество света поглощается кремнием, тем больше электронов захватывается слоем диоксида кремния. Элементы УПЗ, называемые пикселами, могут иметь размеры от 6 до 30 микрон и выстраиваются обычно в конфигурацию двумерных кремниевых фотоприёмников от 512 х 512 до 4096 х 4096 пикселов. Каждый из этих пикселов способен сохранять заряд, генерированный фотоном. Именно способ получения, опрашивания и сохранения зарядов отличает один тип устройств от других. Имеются спектрометры ИСП с детектором УИЗ. В нём используется эшелле решётка и детектор УИЗ с более чем 250000 пикселов, способных определять спектральные линии ИСП в широком диапазоне длин волн. В методе создаётся «моментальный снимок» всех детектируемых линий подобно тем, которые наблюдаются на фотопластинке в оптической эмиссионной спектроскопии. Заряд, аккумулированный пикселами в устройствах связанного заряда (УСЗ), должен считываться последовательно и в процессе чтения заряда он разрушается. Следовательно, УСЗ называется последовательной разрушающей системой чтения. В последнее время появился новый тип детектора – детектор с сегментированной матрицей и устройством связанного заряда (ССД – SCD) для эшелле прибора ИСП. Вместо использования массивных УСЗ с сотнями тысяч соприкасающихся пикселов, в ССД имеется индивидуальная совокупность небольших субматриц от 20 до 80 пикселов в каждой. Имеется свыше 200 такихсубматриц, расположенных на небольшом кремниевом фотоприёмнике в двумерной структуре, связанной с получаемой эшелле спектрометром эшеллеграммой. Эти субматрицы соответствуют 236 или большей части самых важных линий ИСП, наблюдаемых ИСП спектрометрией 70 элементов. Субматрица состоит из трёх областей: фоточувствительной области, области памяти и выходной электронной схемы. Информация, хранящаяся в небольшихсубматрицах ССД, может быть быстро запрошена в любой последовательности. Кроме того, детектор с сегментированной матрицей обладает хорошим откликом к свету от 160 до 782 нм.

Обработка сигналов: электрический ток, измеренный на аноде ФЭУ, преобразуется в информацию, которая может быть использована компьютером или аналитиком. Первый этап – преобразование анодного тока, представляющего интенсивность эмиссии, в сигнал напряжения. Так как во всех коммерческих приборах ИСП-АЭС используется цифровая обработка, сигнал напряжения преобразуется аналого-цифровым, или А/Ц конвертером в цифровую информацию. Эта цифровая информация используется для дальнейшей обработки компьютером и конечным результатом будет информация, передаваемая главному компьютеру или аналитику в виде числа, представляющего интенсивность эмиссии или концентрацию. С улучшенными детекторами УИЗ и УСЗ создаётся «моментальный снимок» области длин волн и все интенсивности в пределах этой области преобразуются в цифровую информацию и могут быть записаны в память для постоянного хранения. Важная часть любой ИСП-АЭС системы – встроенный в прибор управляющий компьютер. Во всех приборах ИСП-АЭС, однако, используется внешний компьютер, взаимодействующий со встроенным компьютером и действующим в качестве интерфейса между аналитиком и прибором. В современных ИСП-АЭС каждая функция прибора автоматизирована и находится под управлением компьютера, который действует в соответствии с программным обеспечением.

Важное значение в АЭС имеют дополнительные приставки: автодозаторы и приставки ввода пробы. Типичные автодозаторы имеют вместимость до 100 проб, модели побольше – до 300-500 проб. Главная функция автодозатора – освободить аналитика от переключения вручную трубок ввода пробы от одного раствора к другому. Последней разработкой является автодозатор для работы с малыми объёмами проб (□1 мл и меньше). С приборами ИСП-АЭС также широко используются

разнообразные приставки ввода проб, такие как ультразвуковые распылители, распылители прямой инжекции, генераторы гидридов, графитовые печи и системы лазерной абляции, второй блок десольватации и т. д.

Собрание методов, параметров и инструментария, используемых для проведения анализа, называется методологией. В любом анализе существует несколько характерных черт, общих для методологии ИСП-АЭС: 1) приготовление проб и стандартов для ввода в ИСП; 2) выбор метода ввода пробы и используемой для этого аппаратуры; 3) программирование прибора с использованием программного обеспечения для сбора данных и их обработки; 4) проверка правильности настройки и функционирования прибора; 5) ввод в плазму раствора первого стандарта и нажатие клавиши компьютера; 6) ввод следующих стандартов (если они используются) и фонового раствора; 7) ввод проб; 8) контроль качества анализа при помощи эталонных растворов; 9) обработка результатов анализа.

Уместно обратить внимание на помехи в методе ИСП-АЭС, что приводит к отличию сигнала от аналита в пробе от сигнала аналита такой же концентрации в градуировочном растворе: помехи спектрального происхождения и помехи, обусловленные высокими концентрациями некоторых элементов в пробе. Процедура контроля качества анализа – анализ проб известного состава вместе с исследуемыми пробами; для этого используются эталонные материалы. Подавляющее большинство образцов вводятся как растворы, которые необходимо стабилизировать, довести концентрацию аналита до пределов рабочего диапазона прибора, обеспечить воспроизводимость распыления раствора. Твёрдые образцы переводят в раствор кислотным разложением, иногда растворению предшествует сплавление. Другие методы приготовления проб включают экстракцию, реакции нейтрализации предварительное концентрирование путём выпаривания или ионного обмена.

Важным понятием, связанным с приготовлением образцов и коррекцией помех является согласование матриц. В случае, когда матрицы стандартов и образцов совершенно различны и не поддаются согласованию и имеет место помеха, используется метод, называемый внутренним стандартом. Внутренний стандарт (внутренний эталон) служит для того, чтобы показать, какое количество образца переносится в плазму. Внутренний стандарт – это элемент, присутствующий в одинаковой концентрации во всех анализируемых растворах как часть матрицы, или элемент, добавляемый к стандартам, фонам и образцам в ходе приготовления пробы. В последнем случае элемент внутреннего стандарта не должен присутствовать в пробе. Важным для любой методологии ИСП-АЭС являются режим работы и измерения эмиссии. Каждый прибор ИСП-АЭС имеет два стандартных режима работы – один для водных растворов, другой – для органических растворов (табл. 1).

Важным параметром анализа может оказаться время интегрирования, или время, расходуемое на измерение интенсивности эмиссии для каждой длины волны. При выборе длин волн для измерения эмиссии элементов аналита руководствуются несколькими критериями: длины волн должны быть доступны для используемого прибора; должны соответствовать концентрациям определяемых элементов; природе происхождения линии эмиссии; длины волн должны быть свободны от спектральных помех. Метод, используемый для измерения эмиссии, обычно встроен в сам прибор и не может быть легко модифицирован пользователем. Самые обычные способы измерения эмиссии: сканирование спектрометром в области, окружающей ожидаемые линии эмиссии, с измерениями на каждом шаге, или установкой спектрометра на определённую длину волны и выполнение измерений только на этой длине волны. Существует третий способ, который основан на использовании улучшенных детекторных систем на основе эшелле, УИЗ, ССД. Эти приборы измеряют и записывают одновременно эмиссию большинства спектральных линий и связанный с ними фон, испускаемый ИСП.

Таблица 1

Рабочий параметр	Водные растворы	Органические растворы
ВЧ мощность (кВт)	1,0	1,5
Внешний поток аргона (л/мин.)	12,0	15,0
Промежуточный поток аргона (л/мин.)	1,0	2,0
Внутренний поток аргона (л/мин.)	1,0	0,7
Скорость распыления (мл/мин.)	1,0	0,7
Высота обзора (мм над витком катушки)	15,0	15,0

Немаловажное значение имеет устранение помех в ИСП-АЭС. Помехи подразделяются на четыре категории: простой дрейф фона, дрейф наклона фона, прямое спектральное наложение, сложный дрейф фона. Простой дрейф фона определяется как дрейф интенсивности фона, который постоянен в данном диапазоне по обеим сторонам линии аналита. Причиной дрейфа наклона фона обычно является наличие очень интенсивной атомной или ионной линии эмиссии, уширяющейся или высокой концентрацией элемента в пробе или наличием электрических полей в плазме. Другой причиной дрейфа наклона фона являются молекулярные зоны эмиссии, иногда присутствующие в разряде ИСП. Прямое спектральное наложение обусловлено тем, что каждая спектральная линия имеет конечную спектральную ширину, и тем, что измерительные системы не совершенны. Измеряемый детектором свет фактически исходит из малой области длин волн. Следовательно, не существует известного способа наблюдать одну и только одну длину волны света. Из-за этого ограничения может оказаться, что две линии перекрываются, если они находятся в спектральном диапазоне спектрометра. Сложный дрейф фона представляется дрейфом интенсивности фона, значительно изменяющимся по обеим сторонам линии аналита. Эта помеха обычно вызывается появлением ряда интенсивных, тесно расположенных линий вблизи длины волны аналита и, возможно непосредственно её перекрывающих. Кроме того, существуют ещё и абсорбционные помехи: часть эмиссии аналита поглощается, перед тем как попасть в детектор. Существует две причины абсорбционных помех: поглощение эмиссии ниже 190 нм кислородом при отсутствии вакуума или в спектрометре без продувки; самопоглощение, когда концентрация элемента с сильной эмиссией высока.

<u>При изучении темы № 10</u> «Атомно-абсорбционный спектральный анализ: физические основы, источники резонансного излучения. Атомизация пробы в пламени» надо усвоить, что атомно-абсорбционный анализ (ААА) – метод элементного анализа и исследования веществ и материалов по атомным спектрам поглощения. Для наблюдения этих спектров через атомный пар пробы пропускают видимое или ультрафиолетовое излучение. В результате поглощения квантов излучения электроны атомов переходят с нижних энергетических уровней на возбуждённые. Этим переходам в атомном спектре соответствуют так называемые резонансные линии, характерные для данного элемента. Обратите внимание на достоинства метода: высокая избирательность. Низкие пределы обнаружения (10^{-4}-10^{-1} мкг/мл для разных типов атомизаторов), хорошая воспроизводимость (относительное стандартное отклонение < 1%), высокая степень автоматизации, большая производительность (до 500 определений в час).

В результате селективного поглощения света на частоте резонансного перехода интенсивность проходящего пучка света на этой частоте экспоненциально убывает по

закону Бугера – Ламберта – Бера: $I = I_0 \exp(-k_\nu l)$, где I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего излучений соответственно; k_ν – коэффициент поглощения света свободными атомами; l – толщина поглощающего слоя. Помните, что для практических целей пользуются значением оптической плотности атомного пара: $A = \lg I_0/I = k_\nu \ell \lg e = aN$, где a – коэффициент пропорциональности, N – концентрация свободных атомов, ℓ - толщина поглощающего слоя. Далее формируется представление о факторах уширения спектральных линий: естественное, лорентцевское (обусловливается столкновением частицы с другими частицами) и доплеровское (обусловливается хаотическим тепловым движением атомов) уширения.

Важно усвоить, что атомное поглощение (в отличие от молекулярного) наблюдается в очень узкой области спектра (ширина линий поглощения составляет всего 0,001-0,01 нм). Поэтому для измерения абсорбции в центре линии слой атомных паров просвечивают монохроматическим пучком света с длиной волны, соответствующей центру линии. Для этого используют источники линейчатого спектра того же элемента, концентрацию которого определяют. В качестве источника света используют газоразрядные лампы низкого давления (тлеющий разряд в полом катоде, высокочастотный безэлектродный разряд). Поглощающий слой атомов создают за счёт испарения навески пробы при атмосферном или даже повышенном давлении. Фактически применение линейчатых источников света позволяет повысить чувствительность атомно-абсорбционных измерений не менее чем на два порядка по сравнению с источниками сплошного спектра. Особо следует отметить, что при использовании линейчатого источника отпадает необходимость в применении спектрального прибора с высокой разрешающей способностью. Максимумы эмиссионной и абсорбционной линий по возможности должны совпадать (что бывает очень редко), а ширина эмиссионной линии много меньше ширины абсорбционной линии. Обратите внимание на принципиальное отличие методов атомной абсорбции от атомной эмиссии:

1. Для атомизации пробы, т. е. превращения её в пар достаточна температура 2500-3500 К. В этом температурном интервале почти все атомы находятся в основном состоянии. Заселённость основного уровня, а следовательно, и сигнал абсорбции слабо зависят от температуры. В абсорбции наблюдаются главным образом резонансные переходы, т. е. атомные спектры поглощения содержат гораздо меньше линий, чем спектры эмиссии. Этим обеспечиваются высокая селективность метода и возможность использования сравнительно простых монохроматоров в качестве спектрального прибора.

2. Для ламп с полым катодом и высокочастотных ламп также характерны весьма простые спектры, имеющие к тому же малый фон. Это дополнительно снижает требования к разрешающей способности спектрального прибора.

3. В атомной абсорбции измеряется относительное изменение сигнала от источника света до и после его прохождения через поглощающий слой, а не абсолютное значение сигнала. Благодаря этому снижаются требования к регистрирующей аппаратуре, а также отпадает необходимость учёта таких параметров, как светосила, ширина щели и дисперсия спектрального прибора, чувствительность приёмника света.

Центральный вопрос этой изучаемой темы: источники резонансного излучения. Как уже было сказано, для измерения сигнала абсорбции необходим внешний источник излучения. Лучше всего для этой цели подходит источник линейчатого спектра – разрядные трубки, или лампы с полым катодом (ЛПК), и безэлектродные лампы с высокочастотным возбуждением, характеризующиеся узкими линиями испускания (~0,001 нм). Источники сплошного спектра чаще используются в системах учёта неселективного поглощения (в корректорах фона). Необходимо знать устройство выше названных источников резонансного излучения и механизм возникновения

эмиссионного спектра нужного элемента. Обратите внимание, что для ряда элементов (As, Rb, Cs, P) безэлектродные лампы являются лучшими источниками резонансного излучения.

При изучении вопроса «Атомизация пробы в пламени» прежде всего, обратите внимание на принципиальную схему однолучевого и двухлучевого спектрофотометра. В однолучевом спектрофотометре свет от источника резонансного излучения, питаемого импульсным током, пропускают через пламя, в которое впрыскивается мелкодисперсный аэрозоль раствора пробы. В пламени частички аэрозоля испаряются и диссоциируют, образуя свободные атомы, способные поглощать свет на резонансных длинах волн. В результате атомного поглощения начальная интенсивность светового пучка I_0 снижается до некоторой величины I, зависящей от концентрации данного элемента в пробе. Монохроматор выделяет узкую область спектра (доли нанометра), в которую попадает нужная аналитическая линия. Приёмник света (обычно ФЭУ) превращает световой поток в электрический сигнал, который после усиления воспринимается регистрирующим устройством. В качестве последнего применяют самописец, цифровой вольтметр или стрелочный прибор. Интенсивность резонансного излучения измеряют дважды – до распыления пробы в пламя и в момент её распыления. Разность этих двух отсчётов и определяет значение аналитического сигнала. В двухлучевом спектрофотометре первичный пучок резонансного излучения делится на два, один из которых далее проходит через атомизатор, а второй – направляется в обход него. Затем оба пучка попеременно направляются на входную щель монохроматора и поочерёдно (благодаря сдвигу по фазе) детектируются, усиливаются и сравниваются друг с другом. На выходе такого прибора отсчитывается непосредственно значение оптической плотности $A = lg\frac{I_0}{I}$. Главным преимуществом двухлучевого спектрофотометра считается лучшая долговременная стабильность.

Далее изучаются типы пламен и их структура: состав смеси и соотношение компонентов, оптимальный расход топлива и окислителя, приблизительную температуру пламени, скорость горения, строение ламинарного пламени. Пламя – единственный тип атомизатора, в котором образование свободных атомов происходит в результате экзотермических окислительно-восстановительных реакций, с участием газообразных топлива и окислителя. Помните, что воздушно-ацетиленовое пламя бесполезно применять к элементам, у которых энергия связи металл-кислород выше 5 эВ (Al, Ta, Ti, Zr и др.). Пламя «воздух-ацетилен» обладает высокой прозрачностью в области длин волн более 200 нм, слабой собственной эмиссией и обеспечивает высокую эффективность атомизации более чем 30 элементов.

Центральным вопросом темы является «Устройства для получения аэрозолей». В настоящее время разработаны десятки конструкций распылительных устройств, основными из которых являются пневматические и ультразвуковые диспергаторы, обеспечивающие преобразование жидкости в облако мелких аэрозольных частиц размером в несколько микрометров. Все эти устройства работают в комплексе с соответствующей горелкой. Система распылитель – горелка является центральной частью установки для пламенного атомно-абсорбционного анализа. От качества работы этого узла зависит качество аналитических измерений.

Наиболее широко применяемой является горелка с предварительным смешением горючего газа и окислителя. Раствор пробы засасывается через гибкий капилляр и распыляется потоком окислителя. Для распыления раствора пробы используется стандартный концентрический пневматический распылитель. Образующийся аэрозоль поступает в камеру, где смешивается с топливом и окислителем. Скорость распыления раствора регулируется потоком газа-окислителя, поступающего через щтуцер. Облако капелек аэрозоля на своём пути в горелку сталкивается с крыльчаткой, на лопастях которой они либо осаждаются и затем стекают в дренаж, либо дополнительно

диспергируются на ещё более мелкие капли. Крыльчатка также формирует поток газовой смеси, поступающей в горелку.

Обратите внимание, что стабильность пламен в системах с предварительным смешением обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов измерений. Такой способ транспортировки растворов в пламя используется в подавляющем большинстве атомно-абсорбционных спектрофотометров, хотя технических решений системы распылитель – смесительная камера – горелка – пламя предложено более десятка. Максимум абсорбции наблюдается при расходе раствора ~ 2 $см^3$/мин. Однако эффективность распыления при этом составляет не более 5%. Остальная часть раствора не используется для анализа и уходит в дренаж.

Для эффективнойдесольватации аэрозоля, испарения твёрдых частиц и атомизации необходимо, чтобы размер капелек, поступающих в пламя, был достаточно малым (≤10 мкм). Способы повышения дисперсности аэрозоля: применение перистальтических насосов для принудительной подачи раствора пробы в капилляр в сочетании с распылителем Бабингтона; распыление через капилляр с выходным отверстием диаметром 10-30 мкм, в котором раствор находится под высоким гидравлическим давлением (10-40МПа); использование различных проточно-инжекционных устройств; применение ультразвуковых распылителей.

Распылитель и смесительная камера находятся в постоянном контакте с растворами, которые чаще всего являются агрессивными. Поэтому они должны быть изготовлены из коррозионно-стойких материалов: центральный капилляр выполняют из платино-иридиевого сплава, остальные детали из тантала; используют также тефлоновое покрытие внутренних стенок смесительной камеры.

Наиболее часто в практике атомно-абсорбционного анализа используются щелевые горелки, позволяющие получать тонкие плоские пламена с большой длиной поглощающего слоя (прямоугольная щель длиной 12 см, шириной менее 1 мм и высотой около 1 см). Ограничения однощелевой горелки: недостаточная толщина пламени, засорение щели отложениями солей и подсос в пламя пылинок из лабораторного воздуха. Все эти недостатки во многом устраняются применением трёхщелевых горелок, у которых боковые пламена экранируют основное пламя от конвективных потоков воздуха, тем самым обеспечивая более восстановительный характер центрального пламени.

Образование свободных атомов в пламени является следствием целой совокупности процессов: а) получение аэрозоля из раствора анализируемой пробы; б) испарение растворителя из раствора анализируемой пробы; в) испарение твёрдых частичек аэрозоля и диссоциация молекул на атомы; г) процессы возбуждения и ионизации атомов, а также образование новых соединений в результате реакций с радикалами, анионами, атомами кислорода и углерода, имеющимися в пламени и т. п.

Помните также, что пределы обнаружения многих элементов при использовании пламени в качестве атомизатора изменяются от 1 до 20 мкг/л. Относительная ошибка измерения абсорбции на однолучевом приборе составляет 1-2 %. Специальными приёмами (двухлучевая схема) это значение можно снизить до нескольких десятых долей процента. В целом пламенный вариант атомно-абсорбционного метода успешно применяется для количественного определения более чем 60 элементов. При распылении растворов в пламя выделяется ряд вредных и токсичных веществ. Поэтому над горелкой должна быть обустроена система местного отсоса отходящих газов. Баллоны с газом следует располагать вне помещения. Они закрепляются в вертикальном положении. Температура баллонов с газами не должна превышать 40^0С, а их удаление от источников тепла должно составлять не менее 2 м. На баллоне, в котором хранится ацетилен, основной клапан должен открываться не полностью, а только на 1,5 оборота. Вторичное давление ацетилена не должно превышать 0,1 МПа (1

кг/см^2), расход ацетилена менее 3 л/мин. Нельзя использовать трубы из меди или из материалов, содержащих серебро или ртуть.

Атомизация в пламенах имеет ряд серьёзных ограничений, обусловленных побочными реакциями в пламени и малой продолжительностью пребывания в нём частиц (~ 10^{-3} с). Кроме того, пламена не безопасны в работе и требуют расхода довольно больших объёмов газообразных топлива и окислителя.

При изучении темы № 11 «Атомно-абсорбционный анализ с электротермическими способами атомизации пробы» обратите внимание на то, что электротермические атомизаторы более безопасны и эффективны во многих отношениях. К настоящему времени они разработаны в нескольких вариантах: графитовая кювета Львова, печь Массмана, печь с платформой из пирографита, трубчатые атомизаторы из тугоплавких металлов, открытые электротермические атомизаторы и т. д. Следует рассмотреть более подробно кювету Львова, печь Массмана и печь с платформой. Графитовая трубка (кювета) имеет длину 50 мм, внутренний диаметр 4-5 мм. Анализируемая проба в виде капли раствора наносится на торец угольного электрода и после её высушивания электрод вводят в предварительно разогретую до температуры 2800^0 С графитовую трубку (через поперечное отверстие в её центре). При соприкосновении электрода с телом трубки проба в течение нескольких секунд испаряется внутрь кюветы и почти полностью локализуется в ней. Атомизатор и электроды с пробами размещают внутри камеры, заполняемой инертным газом до давления, большего или равного атмосферному. Световому пучку, проходящему через кювету от ЛПК или от безэлектродной лампы, обычно придают форму двойного конуса с вершиной в центре кюветы. Далее он проецируется на входную щель монохроматора с диаметром пятна 3-4 мм.

Печь Массмана представляет (графитовый трубчатый атомизатор) собой открытый с обоих концов цилиндр длиной 40 мм с внутренним диаметром 6 мм и толщиной стенок не более 1,5 мм. В центре атомизатора имеется небольшое поперечное отверстие для ввода пробы. Атомизатор закреплён между двумя графитовыми кольцами. Печь постоянно обдувается потоком Ar, что предохраняет её от обгорания и способствует удалению испаренной пробы из атомизатора. Температура внутри печи может достигать 3000^0 С. Вода, протекающая через держатели атомизатора, охлаждает его наружные части, а после завершения цикла работы достаточно быстро, в течение минуты, охлаждает до комнатной температуры и сам атомизатор.

Температура графитовой печи, изготовленной из поликристаллическогоэлектрографита повышенной плотности, регулируется специальным электронным устройством с программным управлением. Обычно температурную программу по времени делят на несколько этапов: а) высушивание пробы (испарение растворителя, при температуре 100-105^0 С для водных растворов); б) озоление; в) атомизация (2-5 с); г) отжиг, т. е. подъём температуры до более высокой, чем температура атомизации (необходим для устранения «памяти» атомизатора по определяемому элементу и удаления неиспарившихся матричных компонентов пробы). Весь цикл измерения, включая и время на охлаждение, не превышает 1,5-2,0 мин. Обратите внимание на принципиальное различие между графитовой кюветой Львова и печью Массмана: испарение пробы в кювете осуществляется в изотермических условиях, в печи Массмана - в неизотермических, приводящих к многочисленным и трудно интерпретируемым эффектам. Благодаря печи с платформой из пирографита, на которую и наносилась анализируемая проба, был устранён главный недостаток печи Массмана. Внутрь трубчатого атомизатора была введена платформа, нагревание которой происходит в основном под действием излучения от стенок печи. Т. е. с некоторым запаздыванием и испарение пробы начинается в момент, когда температура газа внутри атомизатора уже достигла нужного значения. В настоящее время печи с

платформой изготавливаются из единого куска графита, причём платформа контактирует с телом печи посредством тонкой ножки.

Обобщая результаты многочисленных исследований, У. Славин сформулировал так называемую концепцию стабилизированной по температуре печи с платформой для устранения зависимости результатов анализа в графитовых печах от состава анализируемых проб. Она включает: а) применение платформы Львова; б) модификацию матрицы (к числу наиболее часто применяемых модификаторов относятся смесь нитратов магния и палладия), в) скоростной нагрев печи (не менее 1500^0 С/с); г) применение безынерционной системы регистрации сигнала поглощения; д) использование режима «газ-стоп» в момент регистрации сигнала; е) интегрирование сигнала поглощения; ж) использование зеемановского корректора неселективного поглощения.

Наряду с графитовыми атомизаторами используются также трубчатые атомизаторы, изготовленные из фольги тугоплавких металлов, чаще всего Mo и W (внутренний диметр 1,5-2 мм, длина 20-25 мм). Главная область их применения – определение элементов, склонных к карбидообразованию. Основное преимущество – возможность быстрого нагрева атомизатора (до 10000^0 С), однако это приводит к снижению точности измерения. Открытые электротермические атомизаторы представляют собой электрически нагреваемые испарители, над которыми пропускают пучок света.

Особое внимание обратите на то, что метод ААА с использованием графитовых печей обеспечивает рекордно низкие пределы обнаружения многих элементов: от десятых до тысячных долей микрограмма в литре раствора пробы, в абсолютном выражении – от 10^{-14} до 10^{-12} г. В целом этим методом можно определять примерно 70 элементов.

<u>При изучении темы № 12</u> «Регистрация аналитических сигналов и способы градуировки атомно-абсорбционных спектрофотометров. Аппаратура в атомно-абсорбционном анализе» обратите внимание на то, что для регистрации аналитических сигналов применяют пиковый (амплитудный) и интегральный способы. Первый из них больше подходит для пламенных атомизаторов: в настоящее время сигнал детектора преобразуют в цифровую форму, что повышает правильность и воспроизводимость отсчётов, а также обеспечивает лучшую защиту схемы от внешних шумов.

Воспроизводимость измерений сигналов с применением как пламенных, так и электротермических атомизаторов значительно улучшается при интегрировании (накоплении) сигнала в течение определённого времени. Для пламенных атомизаторов вместо интегрирования используется также суммирование или усреднение многократных измерений мгновенных значений сигналов (например, усреднение мгновенных значений сигнала, измерявшегося с интервалом 0,1 с в течение 10 с). Применение интеграторов позволяет в качестве меры сигнала принимать площадь, ограниченную пиком абсорбции. Это даёт возможность устранять помехи, связанные с нерегулярным характером испарения определяемого элемента и матрицы; нередко улучшается также линейность градуировочных графиков.

Промежуточное положение занимает способ измерения аналитического сигнала по ширине пика абсорбции, что позволяет расширить область применения графитовых печей в сторону повышенных концентраций определяемых элементов.

Изучая основные этапы разработки методики анализа, помните, что во всех случаях следует обеспечить полное извлечение определяемого элемента из взятой навески; выбор реактивов должен учитывать требования последующих этапов анализа, в частности устойчивость анализируемых растворов при хранении, минимум помех на стадиях испарения и атомизации, низкий сигнал холостой пробы и др.

При выборе условий ААА основными критериями являются минимум влияний и максимум отношения сигнал/шум. Хорошим ориентиром для определения

оптимальной рабочей области измерений могут служить данные о характеристических концентрациях элементов. Под характеристической в методе ААС понимается концентрация элемента в растворе, соответствующая оптической плотности А= 0,0044 (или пропусканию 99%). Обычно нижняя граница измерений должна, по крайней мере, на порядок превышать значение характеристической концентрации. Исходя из ожидаемого содержания определяемого элемента в твёрдой пробе и значения характеристической концентрации, легко оценить допустимую степень разбавления пробы при её растворении.

Существенным этапом разработки конкретной методики является проверка наличия матричных эффектов и неселективного поглощения. Оба эти явления должны быть сведены к минимуму.

Количественный анализ атомно-абсорбционным методом выполняется с помощью градуировочных графиков, являющихся графической иллюстрацией функциональной зависимости между концентрацией (содержанием) или массой (количеством) определяемого элемента и значением аналитического сигнала (амплитудным или интегральным). Эта зависимость устанавливается при помощи растворов сравнения (стандартных растворов). Процедура градуировки включает в себя изготовление и измерение этих растворов в рабочем интервале и установление вида градуировочной функции A = f (c). В оптимальном рабочем интервале эта зависимость должна быть линейной. Конкретный вид градуировочной функции устанавливается для конкретной процедуры анализа и конкретного спектрофотометра (индивидуальная градуировка прибора по месту его применения). Параметры градуировочной функции подвержены флуктуациям «ото дня ко дню» и даже в течение более или менее продолжительной серии измерений, Поэтому они должны регулярно проверяться. Известно довольно много способов градуировки в ААС, к важнейшим из них относятся: стандартный способ (с согласованием или без согласования анализируемых и градуировочных растворов по основным компонентам матрицы), способ ограничивающих растворов и способ добавок. Иногда используется способ опорного элемента. Наилучшие условия для линейности существуют в интервале оптической плотности от 0,5 до 0,8. Измерение интегральных сигналов абсорбции несколько расширяет линейный участок градуировочного графика. Стандартный способ градуировки вам известен, поэтому следует рассмотреть способ ограничивающих растворов – укороченный вариант предыдущего способа. Градуировочную функцию устанавливают с помощью двух градуировочных растворов, выбираемых так. Чтобы содержание определяемого элемента в одном из них было немного больше, в другом – немного меньше, чем концентрация c_x в анализируемом растворе, т. е. $c_2<c_x< c_1$. Тогда концентрация определяемого элемента c_x может быть найдена из соотношения

$$c_x = c_2 + \frac{C_1 - C_2}{A_1 - A_2}(A_x - A_2).$$

Фактически в этом способе искомым является очень узкий участок градуировочной кривой. Такой способ градуировки может обеспечить более высокую точность результатов, чем предыдущий; более того, он может применяться и на нелинейном участке градуировочного графика. Естественно, и в этом случае должна приниматься во внимание «поправка холостого опыта». Проблемы согласования матрицы анализируемых и градуировочных растворов здесь те же самые, что и в предыдущем способе.

В способе добавок анализируемая проба используется для согласования её состава с составом градуировочных образцов. С этой целью раствор пробы делят на ряд аликвот и вводят в них последовательно возрастающее количество определяемого элемента. Желательно, чтобы при этом обеспечивалось эквидистантное расположение точек на градуировочном графике. Одну аликвоту оставляют без добавки. Далее все аликвоты доводят до одинакового объёма.

Измеряя сигнал абсорбции от всех аликвот, строят градуировочный график и экстраполируют его до пересечения с осью абцисс (А = 0). Отрезок по оси абцисс даёт значение искомой концентрации. Параллельно должна быть проделана аналогичная процедура с «холостым «раствором, поскольку для него наклон графика может быть иным из-за различий состава. Далее найденная «поправка холостого опыта» вычитается из концентрации, найденной по первому графику.

Способ добавок позволяет компенсировать различного рода помехи, связанные, например, с транспортировкой пробы в атомизатор, однако он не учитывает такие факторы, как спектральные наложения, сдвиг ионизационного равновесия, образование в атомизаторе новых соединений и пр.

Главное условие применимости способа добавок – идентичность поведения определяемого элемента в пробе и в добавке; для некоторых вариантов ААС важно также, чтобы в них была обеспечена одинаковая химическая форма элемента. Кроме того, способ успешно работает только в пределах линейного участка градуировочной функции.

Особое внимание обратите на аппаратуру метода атомно-абсорбционного анализа. В последней модели серии «Спектр» с учётом накопленного опыта реализованы основные технические решения, необходимые для проведения повседневных определений микросодержаний металлов: а) автоматическая коррекция фона; б) четырёхламповая турель, позволяющая экономить время оператора при проведении многоэлементного анализа; в) четыре вида пламени, охватывающие весь температурный диапазон; г) возможность работать в режиме эмиссии, что необходимо для определения щёлочных и щёлочноземельных элементов; д) высоконадёжная газовая автоматика; е) компьютерное управление; ж) возможность работы с приставками (ртутно-гидридной системой, проточно-инжекционным блоком и т. п.), значительно расширяющими аналитические возможности прибора.

Среди зарубежных фирм, импортирующих в Россию спектрофотометры, первое место занимает американская фирма «PerkinElmerCorp.». Начиная с 2002 года фирма осуществила поставку спектрофотометров серии «AAnalyst» («AAnalyst 200», «AAnalyst 400», «AAnalyst 600», «AAnalyst 700», «AAnalyst 800»). В приборах этой серии устранены многие недостатки, выявленные в процессе эксплуатации приборов предыдущих поколений. К числу основных достоинств новых приборов относятся: интуитивный интерфейс, восемь языков по выбору, новый дизайн системы распыления, новая эшелле-оптическая система с многоэлементным твёрдотельным детектором излучений, встроенный блок питания безэлектродных ВЧ-ламп, новый подход к сервисному обслуживанию.

В приборах новой серии реализована двухлучевая схема измерения сигналов абсорбции, которая компенсирует возможные изменения яркости источников резонансного излучения (ламп) и любой дрейф сигнала во время анализа и между измерениями. Типичная длительность полного цикла разложения, включая охлаждение, составляет 20-45 мин.

Второе место по объёму импорта атомно-абсорбционных спектрофотометров в Россию занимает корпорация «ThermoElektron» (США), являющаяся правопреемником фирмы «Unicam». В настоящее время она выпускает атомно-абсорбционные спектрофотометры серий «SolarM» и «SolarS». Приборы обеих серий снабжены универсальной горелкой, коррозионностойким платино-иридиевым распылителем и камерой распыления, пригодной для работы с любыми типами растворителей.

Продукция компании «ShimadzuCorp.» известна в нашей стране более 40 лет. Только за последнее десятилетие установлено более 1500 аналитических комплексов в лабораториях научно-исследовательских институтов, промышленных

предприятий, инспекций различного профиля и др. Атомно-абсорбционные спектрометры в этих поставках представлены приборами АА-6800 и АА-6650. Они оснащены двумя атомизаторами – пламенным и электротермическим, смена которых осуществляется автоматически. Пламенный атомизатор выполнен на основе титановой горелки, платино-иридиевого капилляра и керамического импактора; графитовая печь GFA-EX7 снабжена цифровым управлением температурой и газовыми потоками.

При изучении темы № 13 «Рентгенофлуоресцентный анализ: физические основы. Спектрометры и источники возбуждения рентгеновской флуоресценции» для начала необходимо усвоить, что методы эмиссионной рентгеновской спектроскопии, как и другие эмиссионные спектроскопические методы, включают в себя три обязательных стадии: 1) возбуждение спектра, содержащего эмиссионные линии, характерные для элементов, присутствующих в пробе, – характеристические линии; 2) измерение интенсивностей этих линий; 3) конверсию измеренных интенсивностей в концентрации определяемых элементов с помощью различных калибровочных процедур, включающих в себя также введение поправок на матричные эффекты и др. Как известно, характеристические рентгеновские спектры возникают в результате переходов между уровнями внутренних электронов с разностями энергий ~ (10^3 – 10^4) эВ. Структуры энергетических уровней внутренних электронов для веществ в атомарном и конденсированном состояниях очень близки. Поэтому в рентгеновских методах не требуется атомизация проб. Рентгеновские спектры возникают при бомбардировке поверхности анализируемого вещества пучками частиц высокой энергии (десятки килоэлектроновольт) – электронов, рентгеновских квантов, протонов, ионов. Далее необходимо усвоить классификацию методов рентгеноспектрального анализа (РСА): 1) анализ по первичным эмиссионным спектрам с фотографической регистрацией (РСА); 2) анализ по вторичным эмиссионным спектрам – рентгенофлуоресцентный (РФА); 3) абсорбционный рентгеноспектральный анализ (АРСА), основанный на зависимости ослабления рентгеновского излучения, проходящего через слой анализируемого материала, от химического состава материала и энергии излучения; 4) микроанализ с помощью электронного зонда – рентгеноспектральный микроанализ (РСМА); 5) лучшими аналитическими возможностями для определения лёгких элементов обладает Оже – электронный спектральный анализ – анализ по спектру Оже-электронов (ОЭСА).

Наибольшее распространение для определения элементного состава анализируемых материалов получил метод РФА, для которого к началу 1960 гг. была создана аппаратурная база и организовано серийное производство приборов различных типов.

Обратите внимание на то, что метод РФА относится к группе неразрушающих методов и пригоден для определения содержания примерно 84 элементов Периодической системы в широком диапазоне их массовых концентраций. Предел обнаружения для многих элементов находится на уровне 10^{-4} масс. % (для лёгких элементов он значительно выше), и в то же время возможно определение высоких содержаний (~100 масс %) с достаточной точностью (в пределе – до 0,1% на современных полностью автоматизированных приборах). Анализируемые пробы могут быть монолитными, порошковыми, жидкими, проводящими или непроводящими электричество. Возможен прямой анализ плёнок, покрытий, паст. Во многих случаях подготовка проб к анализу крайне проста (иногда её не требуется вовсе). Особое преимущество метода обусловлено малым количеством линий в спектрах, что очень важно при анализе сложных по составу проб, содержащих элементы с близкими свойствами.

Метод РФА позволяет определять свыше 30 элементов одновременно. На современных приборах процесс полностью автоматизирован, поддаётся автоматизации и подготовка проб к анализу. Продолжительность анализа одной пробы составляет 1-5 мин.

Изучая физические основы метода РФА, обратите внимание на то, что исследуемая проба располагается в непосредственной близости от окна рентгеновской трубки, и её поверхность бомбардируется первичными рентгеновскими лучами. Под воздействием первичного рентгеновского излучения в пробе возникает вторичное (флуоресцентное) рентгеновское излучение, которое далее разлагается спектрометром на характеристические составляющие. Каждый элемент имеет свою индивидуальную систему характеристических пиков (спектральных линий), что даёт возможность осуществлять качественный и количественный анализы элементного состава различных материалов.

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитное излучение такой же природы, что и световое излучение. Но характеризуется много меньшей длиной волны λ (соответственно – много большей энергией фотонов E) В качестве единицы длины волны λ часто используется ангстрем (Å):

$$1 \text{ Å} = 0{,}1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}.$$

Интервал длин волн рентгеновских лучей соответствует 0,1 –100 Å. Диапазон длин волн, используемых в методе РФА, составляет 0,4 – 67 Å. В этот интервал попадают все характеристические линии элементов от B (Z = 5) до U (Z – 92) включительно.

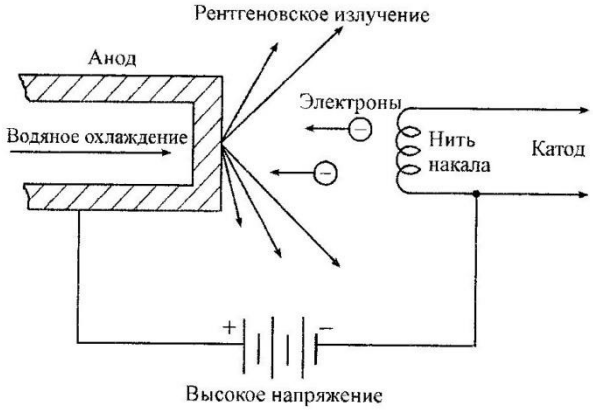

Рис. 2. Схема генерации рентгеновского излучения.

Источником первичного излучения в методе РФА, как правило, служит рентгеновская трубка (рис. 2), в которой в пространстве между нагретым катодом (например, спиральная нить накала) и анодом из подходящего материала создаётся сильное электрическое поле.

Электроны, испускаемые катодом, ускоряются электрическим полем с напряжением U (напряжение трубки) и бомбардируют массивный металлический анод, где они тормозятся. Вследствие торможения электронов в материале анода некоторая часть их энергетических потерь испускается в виде рентгеновских квантов, т. е. в виде непрерывного (тормозного) спектра рентгеновского излучения, описываемого формулой Крамерса (поглощение излучения в материале анода и окне трубки при этом не учитывается):

$$I\,(\lambda d\lambda = K\left(\frac{\lambda}{\lambda_{min}} - 1\right)\frac{1}{\lambda^2}d\lambda,$$

где K – константа; λ_{min}– коротковолновая граница тормозного излучения.

Кривая этого распределения характеризуется: 1) наличием коротковолновой границыλ_{min}(Å (соответствует максимальной энергии электронов, бомбардирующих мишень):

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU} = \frac{12{,}35}{U};$$

2) резким возрастанием кривой в сторону больших длин волн вплоть до максимума, соответствующего $\lambda_{max} \approx 1{,}5\lambda_{min;}$3постепеннымснижением интенсивности тормозного излучения по мере увеличения длины волны.

Спектральную интенсивность тормозного излучения характеризуют величиной $I_\lambda(\text{фот.}/(c \cdot \text{Å}))$ или $I_E(\text{фот.}/(\text{с} \cdot \text{эВ}))$. В измеренные значения I_λ или I_E должны вводиться поправки на отражательную способность кристалла-анализатора и эффективность детектора.

С увеличением напряжения U интенсивность тормозного излученияI_T растёт, а максимум спектральной кривой и её коротковолновая граница смещаются в сторону малых длин волн (рис. 3 а).

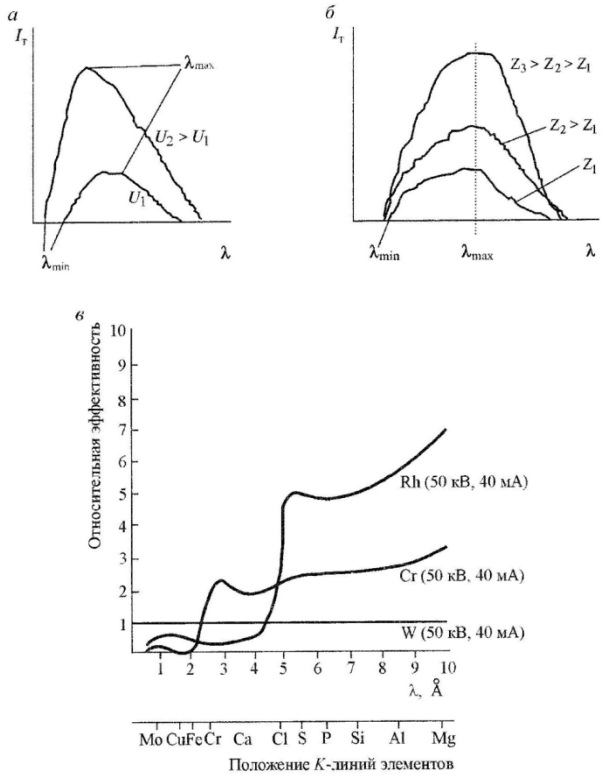

Рис. 3. Зависимость интенсивности тормозного излучения I_Tотнапряжения между электродами U (а) и от атомного номера элемента Z (б), а также зависимость относительной эффективности возбуждения флуоресценции рентгеновскими трубками от материала их анода (в).

Для того чтобы наиболее интенсивная часть тормозного излучения приходилась на нужный спектральный интервал, электроны необходимо разгонять достаточно высоким ускоряющим напряжением. Например, для достижения $\lambda_{min} = 1$Åнапряжение на трубке должно быть 12,4 кВ, а для достижения максимума на длине волны 0,2 Å – 62 кВ.

Непосредственно в характеристическое рентгеновское излучение (рис. 4) преобразуется менее 1 % кинетической энергии электронов (1 столкновение из 10^3), а остальная энергия преобразуется в тепло – тратится на разогрев анода. Поэтому трубки нуждаются в предварительном охлаждении.

Например, в трубке с медным анодом, работающей при напряжении 40 кВ непосредственно в рентгеновское излучение превращается всего 0,2 % потребляемой энергии.

Интенсивность тормозного спектра возрастает с увеличением атомного номера металла, из которого выполнен анод (рис. 3 б), при этом коротковолновая граница и положение максимума интенсивности остаются неизменными. Например, для трубки с

вольфрамовым анодом (Z = 74) испускаемое тормозное излучение в 3 раза интенсивнее, чем для трубки с анодом из хрома (Z = 24) при прочих равных условиях.

Выход рентгеновского излучения осуществляется через тонкое бериллиевое окно.

Кроме тормозного излучения в работе рентгеновской трубки различают синхротронное излучение, которое возникает в результате ускорения заряженных частиц, движущихся по круговой орбите, сильными электрическим и магнитным полями. Достигаемый при этом абсолютный предел обнаружения элементов составляет 10^{-10} – 10^{-12} г, а диаметр возбуждающего пучка может быть уменьшен до 10 мкм. Тормозное и синхронное излучение являются источниками сплошного спектра в рентгеновской спектроскопии.

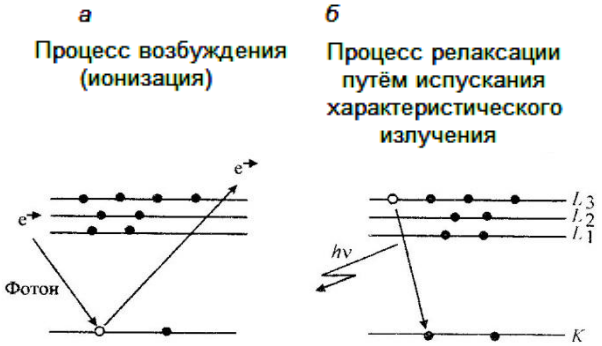

Рис. 4. Схема возникновения характеристического рентгеновского излучения: а) в результате выбивания электрона на К – уровне образуется вакансия; б) дырка на К – уровне заполняется электроном с L_3- подуровня, что приводит к выделению энергии E_K – E_{L_3}, котораяуносится рентгеновским квантом hυ.

При бомбардировке анода потоком ускоренных электронов малая их доля (~ 1 или менее столкновений из 10^3) вызывает ионизацию атомов мишени, что, в свою очередь, может закончиться испусканием квантов характеристического рентгеновского излучения, обусловленным заполнением образовавшихся вакансий электронами с более удалённых оболочек (рис. 3). Вероятность этого процесса характеризуется величиной поперечного сечения ионизации Q_i в соответствии с уравнением $\frac{di}{dx} = qQ_i n_i$, где q – число электронов, падающих на единицу поверхности мишени (эл./см^2), содержащей n_i атомов элемента i в единице объёма (ат./см^3), и вызывающих di в в слое толщиной dx. Величина Q_i концептуально и математически связана с коэффициентом фотоэлектрического поглощения.

Энергия кванта характеристического излучения равна разности энергетических состояний электронов на уровнях до перехода и после него (разности энергий связи начального и конечного состояний атома). Поскольку в атоме такие состояния дискретны и индивидуальны для каждого элемента, то и характеристическое излучение представлено дискретными по длине волны линиями.

Излучение, вызываемое электронами, называется первичным. Излучение, вызываемое фотонами, называется вторичным, или флуоресцентным.

Высоковозбуждённые электронные состояния могут распадаться также в результате безызлучательных переходов с удалением дополнительных электронов. Переходы такого рода известны как переходы Оже. Схема энергетических уровней атома, разрешённые переходы и систематика наименований характеристических линий показаны на рис. 4.

Безызлучательный механизм заключается в том, что избыточная энергия передаётся другому электрону, находящемуся на том же или более высоком уровне,

вследствие чего электрон покидает атом (рис. 6). В результате возникает дважды ионизированное состояние.

Таким образом, важно усвоить, что излучение, вызываемое электронами, называется первичным, а излучение, вызываемое фотонами, называется вторичным, или флуоресцентным. Кроме того, надо знать механизм Оже-переходов.

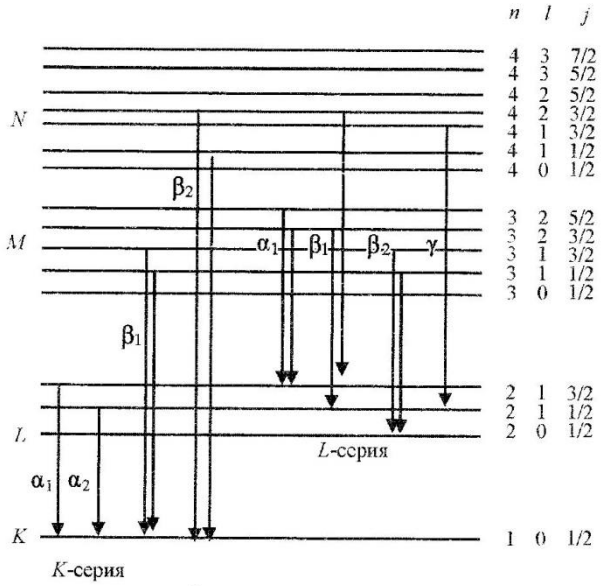

Рис. 5. Полная схема энергетических уровней и разрешённые переходы вплоть до N-оболочки.

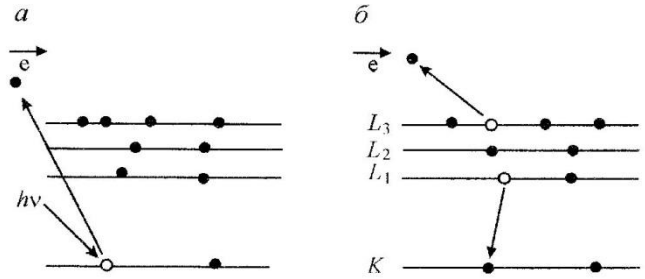

Рис. 6. Схема Оже-эмиссии:
а) фотон hυc энергией, достаточной для ионизации К-оболочки, выбивает электрон. В результате на К-уровне образуется вакансия; б) дырка на К-уровне заполняется электроном L_1-подуровня, выделившаяся энергия передаётся другому электрону с L_3-подуровня. Этот второй электрон может испускаться с энергией $E(L|\ \ |3) = E(L_1) - E_K$.В результате возникает дважды ионизированное состояние.

Электронные состояния, соответствующие начальному и конечному состояниям процессов абсорбции или эмиссии рентгеновского излучения, называются рентгеновскими уровнями. Нормальные рентгеновские уровни (или диаграммные уровни) описываются удалением одного из электронов из конфигурации, соответствующей нейтральному основному состоянию. Эти уровни образуют спектр, подобный одноэлектронным или «водородоподобным» атомам, однако смысл их различен. В рентгеновской спектроскопии символ К означает состояние атома, из которого удалён один из 1s-электронов, в то время как все остальные находятся на своих прежних местах. Аналогично символ L_{II} означает состояние атома, из которого удалён один из электронов $2p_{1/2}$ и т. д. Значение энергии, соответствующее удалению электрона за пределы атома (предел, к

которому стремятся термы), условно полагается равным нулю. Поскольку для разбора спектров имеет значение лишь относительное расположение уровней, схемам рентгеновских уровней можно придавать тот же вид, что и оптическим, а именно К-состоянию сопоставлять наиболее глубокий уровень и т. д.

Рентгеновские уровни имеют различную степень ионизации – однократную, двукратную, и т. д., а в некоторых случаях могут быть электрически нейтральными. Электрически нейтральным является возбуждённый уровень, что соответствует разрыву электронной связи в области вакансии остовных электронов. Такие уровни могут давать начало возникновению серий Ридберга. Многократно ионизированные и возбуждённые уровни могут возникать в результате многоэлектронных процессов, которые ведут к электронному встряхиванию, или к вторичной ионизации (электронная перестройка, переходы Оже и Костера – Кронига).

Рентгеновские эмиссия и абсорбция подчиняются правилам отбора.

Характеристическое рентгеновское излучение состоит из серий рентгеновских спектральных линий с дискретными частотами, характеризующими излучающий атом. Другой характерной чертой эмиссионного спектра является наличие эмиссионных полос, соответствующих переходам на валентные уровни. В спектрах, возбуждаемых электронами или фотонами, наиболее интенсивные линии называются диаграммными, или нормальными, рентгеновскими линиями. Они соответствуют разрешённым переходам между нормальными (диаграммными) уровнями.

Излучательный распад возбуждённого уровня может заканчиваться переходом атома в нейтральное основное состояние и, таким образом, иметь ту же энергию, что и соответствующая линия в абсорбционном спектре. Такие линии называются резонансными, а сам процесс обозначается как резонансное излучение. Кроме того, выделяют рентгеновские сателлитные линии (недиаграммные), большинство их которых обусловлено переходами из многократно ионизированных или возбуждённых состояний. К другим механизмам, приводящим к появлению слабых эмиссионных линий, относятся резонансное излучение, излучательныйОже-эффект, магнитные дипольные и электрические квадрупольные переходы, в металлах ещё и плазменное возбуждение.

Для атомов с открытыми электронными оболочками, т. е. переходных металлов, лантаноидов, актиноидов, наблюдается расщепление ряда линий, обусловленное взаимодействием электронов в этой открытой оболочке. Линии, соответствующие многократной ионизации, часто имеют большую интенсивность, чем диаграммные линии. В этом случае обозначение их как сателлитов лишено смысла.

Рентгеновские уровни определяются как начальное и/или конечное состояние электронной оболочки атома, соответствующее данному рентгеновскому переходу. Соответственно к диаграммным относятся уровни, с помощью которых может быть описан процесс удаления одного электрона из замкнутой электронной конфигурации. В таблице 2 показана связь между диаграммными уровнями и электронными конфигурациями. Обозначение уровней относится к многоэлектронным системам и вакансиям, а не к электронам, удаляемым из этих систем. Все линии, вызванные переходами электронов, оканчивающимися на К-уровне, относятся к К-серии. Из переходов, оканчивающихся на L-уровне, образуются линии серии L и т. д. Таким образом, рентгеновские спектры состоят из серий, обозначаемых буквами K, L, M, N, O и т. д. Появление К-серии линий в спектре какого–либо элемента обязательно сопровождается появлением остальных серий. Каждая серия состоит из линий, обозначаемых в порядке возрастания частоты излучения как α, β, γит.д. Наиболее интенсивными являются линии К-серии, затем идут линии L-серии т. д. Относительная интенсивность линий в серии определяется вероятностью переходов между уровнями и правилами отбора для радиационных переходов:

$$\Delta n \neq 0; \Delta l = +1; \Delta j = +1; 0; -1.$$

Таблица 4

Длины волн и энергии фотонов Мα – линий

Z	Элемент	λ, Å	E, кэВ	Z	Элемент	λ, Å	E, кэВ
62	Sm	11,47	1,081	74	W	6,983	1,775
63	Eu	10,96	1,131	75	Re	6,729	1,842

L_1	$2s^{-1}$	N_1	$4s^{-1}$	O_2	$5p_{1/2}^{-1}$
L_2	$2p_{1/2}^{-1}$	N_2	$4p_{1/2}^{-1}$	O_3	$5p_{3/2}^{-1}$
L_3	$2p_{3/2}^{-1}$	N_3	$4p_{3/2}^{-1}$	O_4	$5d_{3/2}^{-1}$
M_1	$3s^{-1}$	N_4	$4d_{3/2}^{-1}$	O_5	$5d_{5/2}^{-1}$
M_2	$3p_{1/2}^{-1}$	N_5	$4d_{5/2}^{-1}$	O_6	$5f_{5/2}^{-1}$
M_3	$3p_{3/2}^{-1}$	N_6	$4f_{5/2}^{-1}$	O_7	$5f_{7/2}^{-1}$
M_4	$3d_{1/2}^{-1}$	N_7	$4f_{7/2}^{-1}$		

Таблица 2

Связь между рентгеновскими диаграммными уровнями и электронными конфигурациями (по Зигбану)

По Зигба-ну	Рекомендуется ИЮПАК	По Зигбану	Рекомендуется ИЮПАК	По Зигбану	Рекомендуется ИЮПАК	По Зигбану	Рекомендуется ИЮПАК
$K\alpha_1$	K→ L_3	$L\alpha_1$	$L_3 \to M_5$	$L\beta_{10}$	L→ M_4	$L\gamma_8'$	$L_2 \to N_{6(7)}$
$K\alpha_2$	K→ L_2	$L\alpha_2$	$L_3 \to M_4$	$L\beta_{15}$	L→ N_4	$L\eta$	$L_2 \to M_1$
$K\beta_1$	K→ M_3	$L\beta_1$	$L_2 \to M_4$	$L\beta_{17}$	L→ M_3	Ll	$L_3 \to M_1$
$K\beta_2'$	K→ N_3	$L\beta_2$	$L_3 \to N_5$	$L\gamma_1$	L→ N_4	L s	$L_3 \to M_3$
$K\beta_2''$	$K \to N_2$	$L\beta_3$	$L_1 \to M_3$	$L\gamma_2$	L→ N_2	L t	$L_3 \to M_2$
$K\beta_3$	K→ M_2	$L\beta_4$	$L_1 \to M_2$	$L\gamma_3$	L→ N_3	L u	$L_3 \to N_{6(7)}$
$K\beta_4'$	K→ M_2	$L\beta_5$	$L_3 \to O_{4,5}$	$L\gamma_4$	L→ O_3	L υ	$L_2 \to N_{6(7)}$
$K\beta_4''$	K → N_5	$L\beta_6$	$L_3 \to N_1$	$L\gamma_4'$	L→ O_2	$M\alpha_1$	$M_5 \to N_7$
$K\beta_{4x}$	K→ N_4	$L\beta_7$	$L_3 \to O_1$	$L\gamma_5$	L→ N_1	$M\alpha_2$	$M_5 \to N_6$
$K\beta_5'$	K→ M_5	$L\beta_7'$	$L_3 \to N_{6(7)}$	$L\gamma_5$	L→ O_4	M β	$M_4 \to N_6$
$K\beta_5''$	K→ M_4	$L\beta_9$	$L_1 \to M_5$	$L\gamma_8$	L→ O_1	M γ Mζ	$M_3 \to N_5$ $M_{4,5} \to N_{2,3}$

Таблица 3

Связь между обозначениями Зигбана и ИЮПАК

64	Gd	10,46	1,185	76	Os	6,478	1,914
65	Tb	10,00	1,240	77	Ir	6,262	1,980
66	Dy	9,590	1,293	78	Pt	6,047	2,050
67	Ho	9,200	1,347	79	Au	5,840	2,123
68	Er	8,820	1,405	80	Hg	5,648	2,195
69	Tm	8,480	1,462	81	Tl	5,460	2,270
70	Yb	8,149	1,521	82	Pb	5,286	2,345
71	Lu	7,840	1,581	83	Bi	5,118	2,422
72	Hf	7,539	1,644	92	U	3,910	3,170
73	Ta	7,252	1,709				

Поэтому тонкая структура Кαизлучениясостоитиздвухлиний –Кα_1и Кα_2, а не из трёх, так как переход $L_1 \rightarrow K$ запрещён, и т. д. Соотношение интенсивностей наиболее интенсивных линий составляет $I_{K_{\alpha_1}} : I_{K_{\alpha_2}} : I_{K_\beta} = 100 : 50 : 20$.Это наиболее интенсивных линий составляет $I_{K_{\alpha_1}} : I_{K_{\alpha_2}} : I_{K_\beta} = 100 : 50 : 20$.Это соотношение выполняется в равной мере для всех элементов.

Вместо принятой до сих пор системы обозначений уровней, серий и линий, которая была введена Зигбаном, Комиссия ИЮПАК в настоящее время предлагает новую, более чёткую систему (табл. 3).

Напряжение на трубке, которое должно ускорять электроны для возбуждения линий определённой серии, называется напряжением возбуждения $U_{пор}$. Значения напряжения возбуждения М α - линий приведены в таблице 4.

Таблица 5

Отношение интенсивностей K_β и K_α – линий для элементов в интервале Z = 20÷30

Z	$I\frac{(K\|\ \ \|\beta)}{I(K\|\ \ \|\alpha)}$	Z	$I\frac{(K\|\ \ \|\beta)}{I(K\|\ \ \|\alpha)}$
20	0,129	26	0,136
21	0,130	27	0,137
22	0,131	28	0,139
23	0,132	29	0,140
24	0,134	30	0.142
25	0,135		

От вида спектрального распределения зависит эффективность возбуждения флуоресценции тех или иных элементов. На рис. 3 *в* приведены данные об относительной эффективности возбуждения флуоресценции трубками с вольфрамовым, хромовым и родиевым анодами, причём эффективность первой принята равной единице. Наибольшая эффективность возбуждения флуоресцентной линии в длинноволновой области достигается трубкой с родиевым анодом. Важной характеристикой трубки является соотношение интенсивностей характеристического и тормозного компонентов (рис. 7).

Это соотношение используется при расчётах по методу фундаментальных параметров. В качестве иллюстрации приведены данные для трубок с хромовым и вольфрамовым анодами (табл. 6).

При прохождении пучка рентгеновского излучения через слой гомогенного вещества его интенсивность ослабевает в направлении распространения за счёт процессов поглощения и рассеяния по закону:

$$I = I_0 \exp(-\mu d),$$

гдеμ – линейный коэффициент ослабления (см$^{-1}$), учитывающий характеристики вещества (плотность и атомный номер); d – толщина слоя вещества.

Единицей линейного коэффициента ослабления является сантиметр в минус первой степени (см$^{-1}$). Этот коэффициент зависит от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов и от плотности ρ того материала, через который проходит излучение.

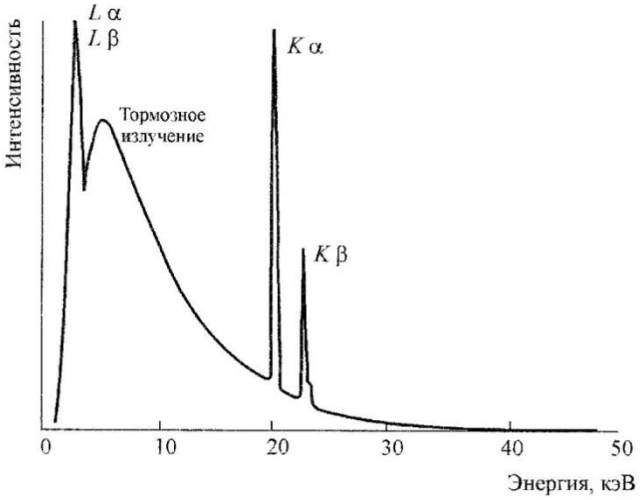

Рис. 7. Спектр тормозного излучения с характеристическими линиями материала анода.

Когда рассматривается прохождение рентгеновского излучения через многокомпонентную пробу, целесообразно пользоваться понятием «массовый коэффициент ослабления»μ/ρ (см^2/г). Он зависит лишь от атомного номера поглощающего элемента и от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов. Его обозначают $\mu_{i\lambda}$.

Таблица 6

Доля характеристического излучения (%)
для трубок с разными анодами

Напряжение на трубке, кВ	Хром	Вольфрам
Трубка EA % Cr/W		
20	67,6	26,5
30	71,3	35,6
40	72,6	38,3
50	72,8	38,7
Трубки FAQ60/1 Cr; FAAQ 60/3,5 W		

Полное ослабление происходит в виде двух процессов – фотоэлектрического поглощения и рассеяния. Поэтому коэффициент ослабления представляет собой сумму двух коэффициентов:

$$\mu = \tau + \sigma,$$

где τ – линейный коэффициент поглощения; σ - линейный коэффициент рассеяния. Ионизация атомов зависит только отτ и может быть описана уравнением:

$$-\frac{di}{dx} = \tau q_i,$$

где q_i- число фотонов, падающих на пробу, фот./см^2; $-\frac{di}{dx}$ - число фотонов, теряемых на единице длины пути в результате фотоэлектрического поглощения. Относительный вклад τ и σ в общий коэффициент ослабления μ зависит от длины волны рентгеновского излучения и от атомного номера поглощающих элементов (табл. 7).

Важно то, что доля τ возрастает с увеличением Z и λи что эта составляющая доминирует над σ в области длин волн, типичной для РФА.

Поэтому можно принять, что в практике РФА ослабление идентично поглощению. Рентгеновские кванты при поглощении в веществе способны ионизировать внутренние электронные оболочки.

Таблица 6

Значения доли τ в коэффициенте ослабления
μдлянекоторых элементов в интервале длин волн 0,2-2,0 Å

Z	Элемент	λ, Å		
		0,2	0,7	2,0
6	C	0,10	0,71	0,98
12	Mg	0,60	0,95	0,99
29	Cu	0,90	0,99	0,99
47	Ag	0,95	0,99	0,99

Это явление носит название фотоэффекта. Фотоэффект возникает тогда, когда энергия рентгеновского кванта $E \geq E_{пор}$. В результате электрон покидает атом, а избыток энергии выделяется в виде рентгеновского кванта. Получаемое вторичное рентгеновское излучение называется флуоресцентным (рис. 4).

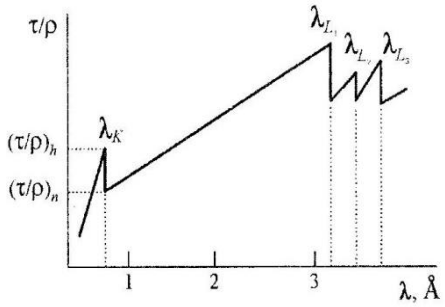

Рис. 8. Зависимость массового коэффициента поглощения τ/ρ от длины волны падающего рентгеновского излучения.

Процесс возбуждения рентгеновской флуоресценции аналогичен процессу возбуждения характеристического рентгеновского излучения электронами. Спектры рентгеновской флуоресценции содержат информацию, необходимую для анализа элементного состава веществ и материалов.

При качественном анализе определяют длины волн флуоресцентных линий, а затем с помощью таблиц устанавливают принадлежность зарегистрированных линий тем или иным элементам. Фотоэффект существенно влияет на процессы поглощения. С увеличением длины волны при достиженииλ_K, когда энергия кванта E становитсяравнойE_K, фотоэффект с К-оболочки прекращается и при этом коэффициент поглощения скачкообразно уменьшается (рис. 8).

Длину волныλ_Kназывают краем *K* поглощения данного элемента. Скачок обозначают как S (для К-оболочки – S_K) и вычисляют из соотношения:

$$S_K = ,$$

где)- массовый коэффициент поглощения на коротковолновой стороне пика (верхняя точка на рис.8); $(\tau/\rho)_n$- массовый коэффициент поглощения на длинноволновой стороне пика (нижняя точка на рис. 8).

Чем сильнее поглощается излучение элемента в материале пробы, тем меньше толщина слоя пробы, из которого выходит наружу измеряемое флуоресцентное излучение. Проба считается бесконечно толстой для компонента излучения, если её толщина достаточно для того, чтобы практически полностью поглотить излучение от обратной стороны пробы. Слой пробы толщиной, достаточный для поглощения основной доли излучения (например, 90%), называется насыщенным слоем. При анализе жидких проб, нанесённых на фильтровальную бумагу, эффект поглощения практически исключён. В этом случае говорят о бесконечно тонкой пробе.

Взаимодействуя с электронами разных оболочек, квант рентгеновского излучения может изменить направление своего движения. При этом возможны два случая: либо фотон при столкновении с атомом сохраняет свою энергию, либо передаёт часть своей энергии одному из электронов атома. В первом случае длина волны рассеянного излучения не изменяется, а во втором – несколько возрастает. Первый вид рассеяния называется когерентным, или рэлеевским, рассеянием (упругое рассеяние, классическое рассеяние), второй – некогерентным, или комтоновским, рассеянием (неупругое рассеяние).

Интенсивность рассеянного излучения зависит от состава пробы: для проб, в состав которых входят в основном лёгкие элементы (лёгкая матрица), доля рассеянного излучения велика. Для проб, которые состоят преимущественно из тяжёлых элементов (тяжёлая матрица), доля рассеянного излучения относительно невелика.

Хотя рассеяние невелико по сравнению с поглощением, оно происходит во всех случаях, являясь помехой, образующей фон в спектрометре, поэтому желательно иметь его на возможно более низком уровне Для снижения фона рассеянного излучения применяют первичные фильтры, устанавливаемые между окном рентгеновской трубки и пробы.

Обратите внимание на то, что разность энергий электронных уровнейΔE атома индивидуальна для любого элемента, поэтому по положению рентгеновских линий в спектре можно выполнять качественный анализ. Связь длины волны (энергии) рентгеновской линии с атомным номером элемента описывается законом Мозли:

$$\Delta E = h\nu = 2\pi^2 m_e e^4$$

гдеν - частота рентгеновской линии; σ - постоянная экранирования; n_0 и n_1 – главные квантовые числа начального и конечного состояний.

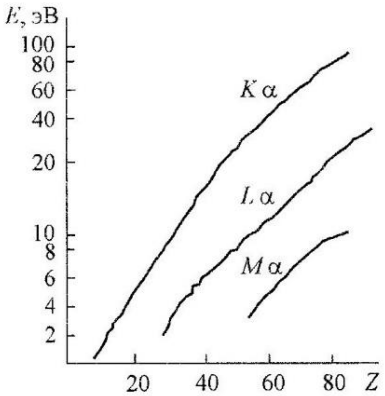

Рис. 9. Зависимость энергии основных линий рентгеновского спектра от атомного номера.

Постоянная экранирования$\sigma > 1$. Например, для L-оболочки σ= 7,4. Зависимость энергии основных линий рентгеновского спектра от атомного номера приведена на рис. 9.

Рентгеновская флуоресценция – это механизм освобождения атома от избыточной энергии, полученной при ионизации, путём испускания рентгеновского фотона. Существует также безызлучательный механизм снятия возбуждения – путём испускания Оже-электронов (см. выше).

Вероятность радиационного перехода на *К*-уровень определяется выходом флуоресценции *К*-уровня:

$$\omega_K = \frac{n_K^p}{n_K},$$

гдеn_K^p - число ионизаций, сопровождающихся излучательным переходом; n_K – общее число ионизаций *К*-уровня.

Вероятность безрадиационного перехода на *К*-уровень характеризуется выходом Оже-эмиссии$\alpha_{\text{К}}$, причём

$$\omega_{\text{К}} + \alpha_{\text{К}} = 1.$$

На рис. 10 представлена зависимость выхода рентгеновской флуоресценции и Оже-эмиссии *К*-уровня от атомного номера элемента.

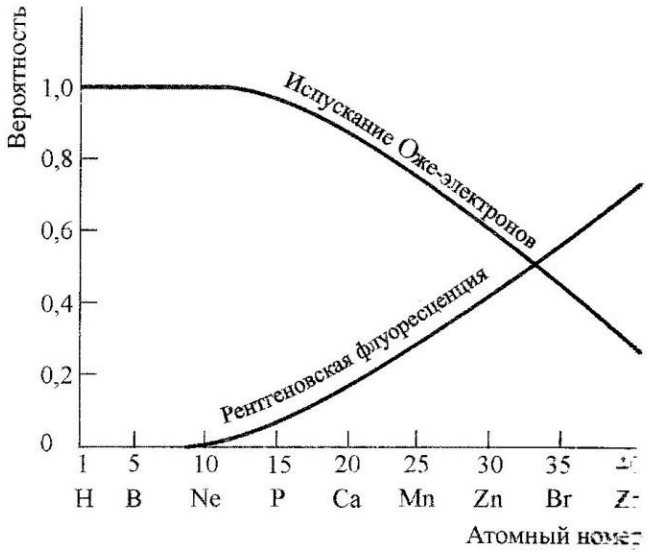

Рис. 10. Вероятность испускания Оже-электронов и рентгеновской флуоресценции в зависимости от атомного номера элемента.

Выход флуоресценции растёт с увеличением атомного номера Z. Для лёгких элементов (Z 10) преобладает Оже-эмиссия. Поэтому метод РФА позволяет идентифицировать элементы, начиная в лучшем случае с бора (Z = 5), а проводить надёжные количественные определения элементов – с натрия (Z = 11). Для более высоких L- и M-уровней определение выхода флуоресценции осложняется безызлучательными радиационными переходами Костера – Кронига, т. е. переходами электронов с одного подуровня на другой в пределах одной оболочки. В общем случае выход флуоресценции растёт с увеличением как атомного номера, так и с глубины оболочки (табл. 10).

Важнейшим понятием в рентгенофлуоресцентной спектроскопии яв-ляется понятие об интенсивности рентгеновской флуоресценции.Общепринятая, хотя иидеализированная, схема возбуждения рентгеновской флуоресценции представлена на рис. 11.

Таблица 9

Значения выхода флуоресценции М-оболочек

Z	Элемент	ω_{LM}	$\omega_{M(\text{среднее})}$
76	Os	0,013	-
79	Au	0,024	0,023
82	Pb	0,026	0,029
83	Bi	0,030	0,035
92	U	-	0,06

Однородный пучок первичного излучения, выходящий из окна рентгеновской трубки и состоящий из характеристического и тормозного компонентов, падает под углом φ на плоскую и идеально ровную поверхность полубесконечного гомогенного анализируемого образца и поглощается в нём. В результате атомы образца, участвующие в поглощении, ионизируются, вакансия во внутренней оболочке заполняется электроном с внешних оболочек, а энергия этого перехода выделяется в виде фотона характеристического флуоресцентного излучения.

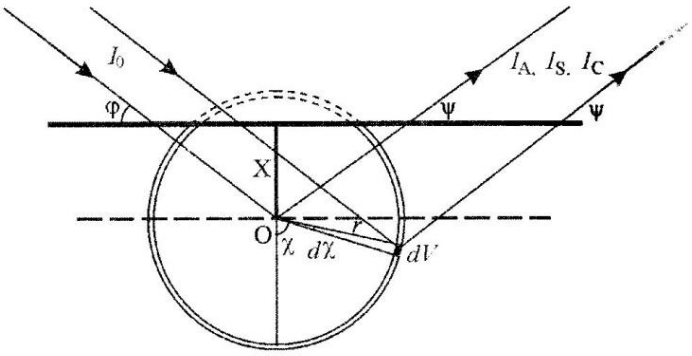

Рис. 11. Схема возбуждения рентгеновской флуоресценции.

Флуоресцентное излучение при выходе из пробы частично по-глощается, а частично выходит наружу; определённая доля его отбирается (под угломψ) коллиматором спектрометра, разлагается в спектр и регистрируется детектором спектрометра. При изменении состава пробы меняется его поглощательная способность как фильтра, а следовательно, и интенсивность выходящего флуоресцентного излучения, что приводит к так называемому эффекту матричного ослабления.

Флуоресцентное излучение элементов, энергия которых превосходит энергию возбуждения аналитической линии $\lambda_J < \lambda_{K_A}$, где λ_{K_A}– длина волны *K*-края поглощения элемента А), способно дополнительно возбуждать флуоресценцию элемента А (вторичная флуоресценция, избирательное возбуждение). Из рис. 10 видно, что излучение элемента S, возбуждённое в объёме*dV*шарового слоя *r, r + dr,* распространяясь во всех направлениях, возбуждает излучение атомов элемента Ав центре Огипотетической сферы. Общий вклад избирательного возбуждения получим суммированием отдельных вкладов по всему объёму пробы. Вторичная флуоресценция имеет важное значение для элементов с Z≥ 20, когда анализируемая проба содержит элементы с близкимиZ. Приращение интенсивности, обусловленное эффектом избирательного возбуждения, может достигать в некоторых случаях 30-50%.

Существуют также эффекты третьего порядка, когда, например, излучение элемента С возбуждает излучение элемента А. Обычно эти эффекты невелики, но в отдельных случаях могут достигать 2-3%.

В большинстве практических случаев эффектами возбуждения третьего порядка можно пренебречь. С учётом сделанных допущений выражение интенсивности флуоресценции элемента А можно записать в виде

$$I_A = I_{Ap} + \sum_s I_{2S}^A = I_{AP}\left(1 + \sum_s \frac{I_{2S}^A}{I_{AP}}\right),$$

где I_{AP} – доля интенсивности флуоресценции, возбуждённой непосредственно первичным излучением трубки; I_{2S}^A– доля интенсивности, обусловленная процессами избирательного возбуждения за счёт элементов S. Суммирование производится по всем линиям элементов S, способных подвозбуждать аналитическую линию элемента А.

Из этого выражения следует, что интенсивность линии флуоресценции зависит не только от концентрации определяемого элемента А, но и от общего химического состава пробы. Эта зависимость отражается в массовых коэффициентах поглощения и особенно проявляется в присутствии переменных количеств элементов, вызывающих эффекты избирательного поглощения и возбуждения рентгеновского излучения.

Эффект избирательного поглощения излучения аналитической линии (например, спектральной Кα – линииэлементаА) заключается в уменьшении её интенсивности вследствие способности атомов других элементов избирательно поглощать излучение с данной длиной волны. К таким элементам В относятся те, у которых длины волн q-краев поглощения (λ_q^B несколько больше, чем длина волны *К*- края поглощения элемента А, т. е.$\lambda_{K\alpha}^A < \lambda_q^B$.

Таким образом, вариации общего химического состава пробы (его матрицы) существенно усложняют зависимость интенсивности аналитических линий элемента А от его содержания в пробе. Фоновое излучение имеет сложную структуру и в общем случае состоит из следующих компонентов: 1) рассеянного пробой излучения трубки (с интенсивностью); 2) рассеянного деталями прибора излучения пробы ($I_ф^п$); 3) диффузно рассеянного кристаллом-монохроматором излучения пробы ($I_ф^д$); 4) тормозного излучения фото- и Оже-электронов, которые образовались в пробе под действием излучения рентгеновской трубки ($I_ф^э$; 5) флуоресцентного излучения элементов, из которых состоит кристалл-монохроматор ($I_ф^к$); 6) аппаратурного компонента ($I_ф^а$, включающего излучение трубки, рассеянное деталями прибора, космическое излучение и фоновые импульсы, имеющие электрическую природу.

Таким образом, $I_ф = k_1 I_ф^p + k_2 I_ф^п + k_3 I_ф^д + k_4 I_ф^э + k_5 I_ф^k + k_6 I_ф^а$,

где коэффициенты k отражают относительный вклад каждого компонента в общую интенсивность фона, причём $\sum_i k_i = 1$.

Интенсивности первых пяти компонентов зависят от химического состава пробы; эти зависимости, по существу, представляют собой дополнительные матричные эффекты. Относительный вклад каждого из компонентов фона зависит от конкретных аппаратурных условий проведения анализа.

В коротковолновой области спектра (0,4-2,5 Å) составляющая $I_ф^k$, как правило, равна нулю, т. е используемые кристаллы-монохроматоры обычно не содержат в своём составе элементов, имеющих спектральные линии в указанной области.

При изучении вопроса «Спектрометры и источники возбуждения рентгеновской флуоресценции» необходимо сначала изучить классификацию и схему спектрометров, а затем источники возбуждения рентгеновской флуоресценции.

Существуют различные способы выделения нужных аналитических линий из суммарного флуоресцентного излучения. Для этого применяют кристалл-дифракционные и энергодисперсионные спектрометры. Кристалл-дифракционные спектрометры используют волновые свойства электромагнитного излучения (спектрометры с волновой дисперсией, ВД), а именно способность электромагнитного излучения к интерференции и дифракции. Спектрометры с ВД могут быть сканирующими и многоканальными.

В качестве диспергирующего элемента в рентгеновских спектрометрах применяют природные или синтетические кристаллы. Кристалл представляет собой твёрдое тело, состоящее из атомов (молекул), которые образуют периодическую структуру в трёх измерениях. В таком расположении частиц имеется много плоскостей различного направления, через которые проходят узлы кристаллической решётки (атомы, молекулы). Эти плоскости называются плоскостями кристаллической решётки. Все плоскости равноудалены друг от друга на межплоскостное расстояние d.

Когда параллельные рентгеновские лучи падают на плоскость кристаллической решётки, каждая расположенная на ней частица действует как центр рассеяния и испускает вторичную волну. Все вторичные волны собираются вместе в отражённую волну. То же самое происходит и на других параллельных плоскостях кристаллической решётки, поскольку в пределах межплоскостного расстояния d рентгеновские волны поглощаются незначительно. При отражении рентгеновских лучей, имеющих длину волны λ , от двух соседних плоскостей, находящихся друг от друга на межплоскостном расстоянии d, разность хода отражённых лучей составит $2d\sin\theta$(рис.12).

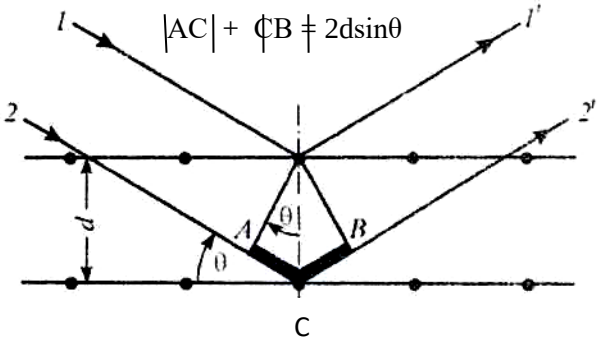

Рис. 12. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах.

Если эта разность равна целому числу длин волн ($n\lambda$, отражённые лучи будут усиливать друг друга вследствие интерференции. Это условие для конкретных значений длины волны λ и межплоскостного расстояния dвыполняется только при определённом угле θ: AC ∨ $\frac{}{d} = sin\theta$ или |AC| = d$\sin\theta$; уравнение Брэгга имеет вид: |AC| + |CB| = $n\lambda$ = 2$d\sin\theta$.

Обратите внимание на фундаментальные различия между дифракцией рентгеновских лучей и отражением света: дифрагированный кристаллом пучок образуется рассеянием первичного пучка всеми атомами кристалла, встречающимися на его пути; дифракция монохроматических рентгеновских лучей имеет место только под углом, удовлетворяющим уравнению Брэгга; интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка значительно меньше интенсивности падающего пучка. Условие дифрагированного отражения для излучения с длиной волны λ выполняется для ряда значений n и θ, т. е. полное отражение делится на различные порядки отражения (1,2, , n). Чем выше порядок отражения, тем слабее интенсивность соответствующей части отражённого излучения. Максимально возможная величина порядка отражения зависит от длины волны, типа используемого кристалла, а также углового диапазона спектрометра. Из уравнения Брэгга следует: излучение с длиной волны, равной половине, трети, четверти и т. д. соответствующей длины волны, отражается под одним и тем же углом θ при использовании кристалла того же самого типа.

Основными узлами кристалл-дифракционных спектрометров являются:

- источник первичного рентгеновского излучения для возбуждения флуоресценции пробы;
- устройство подачи и установки проб;

- спектрометрическое устройство для выделения и детектирования спектральной линии с длиной волны λ;
- быстродействующая регистрирующая и вычислительная аппаратура для определения интенсивности аналитической линии и расчёта соответствующей концентрации определяемого элемента;
- устройство управления (рис. 13).

Кроме того, необходим комплекс средств подготовки проб к анализу.

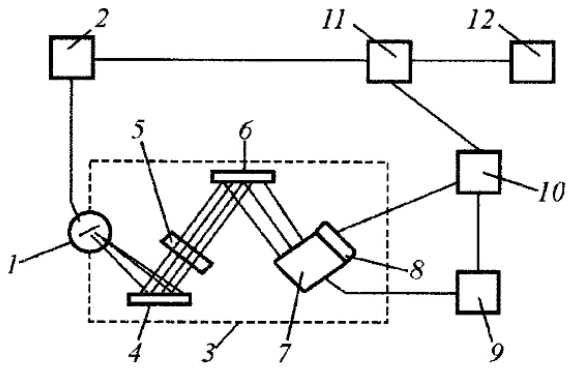

Рис. 13. Блок-схема рентгеновского спектрометра по Соллеру: 1 – рентгеновская трубка; 2 – высоковольтный источник питания рентгеновской трубки; 3 – спектрометрическое устройство; 4 – проба; 5 – первичный коллиматор; 6 – кристалл-анализатор; 7 – блок детектирования; 8 - предусилитель; 9 – источник питания детектора; 10 – электронные блоки обработки и представления информации; 11 – система автоматического управления; 12 – компьютерный комплекс.

Анализируемая проба располагается непосредственно перед выходным окном рентгеновской трубки.

Рентгеновская трубка, облучая пробу, возбуждает в её поверхностном слое характеристическое рентгеновское излучение атомов элементов. Излучение от пробы через первичный коллиматор попадает на кристалл- анализатор с постоянной решётки dпод углом θ, обеспечивающим выполнение условия дифракционного отражения $n\lambda = 2d\sin\theta$, где n – порядок дифракции, равный 1, 2, 3.

Коллиматор состоит из ряда параллельных пластинок и служит для формирования параллельного пучка флуоресцентного излучения, падающего на кристалл. Дифрагированное от кристалла излучение попадает в детектор, преобразующий кванты рентгеновского излучения в электрические импульсы, амплитуда которых пропорциональна энергии квантов. После усиления и амплитудной селекции, позволяющей исключить компоненты фона, обусловленные высшими порядками дифракции и рассеянием постороннего излучения, импульсы поступают в пересчётное устройство, регистрирующее их количество за время экспозиции. Количество зарегистрированных импульсов может быть выведено на табло, цифропечать или передано или передано в ЭВМ для последующей обработки и расчёта содержаний элементов.

Необходимо помнить, что каждый химический элемент имеет свою индивидуальную систему характеристических пиков (спектральных линий). Что даёт возможность осуществлять качественный и количественный анализы элементного состава различных материалов. Для этого применяемыё прибор должен обладать достаточной разрешающей способностью, т. е. возможностью различать близко расположенные друг к другу спектральные линии. Дисперсия определяется формулой

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2dcos\theta}.$$

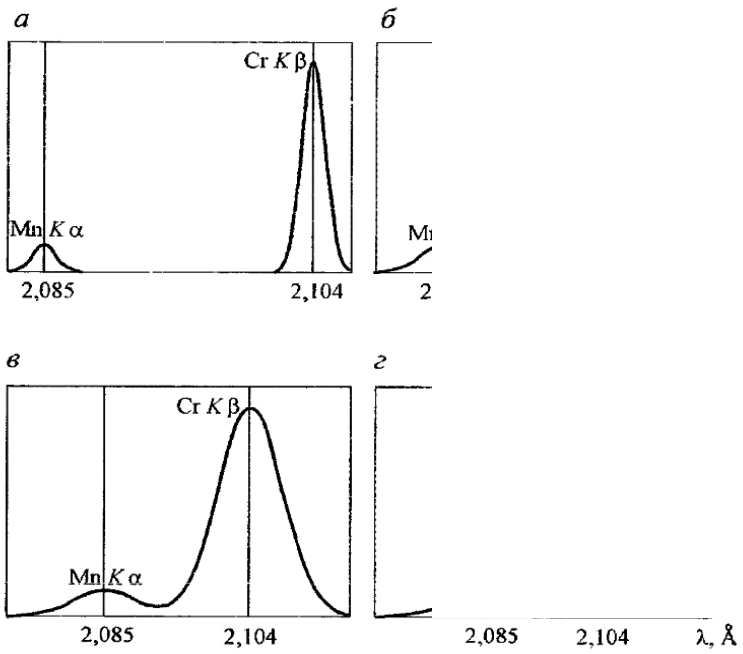

Рис. 14. Зависимость качества выделения линий Cr$K\beta$и Mn$K\alpha$от спектрального разрешения прибора: а) 0,001Å; б) 0,005Å;в) 0,010Å; г) 0,015 Å.

Из этого уравнения следует, что дисперсия (или разрешение линий) увеличивается с уменьшением межплоскостного расстояния dилипри использовании высоких порядков дифракции. При недостаточном разрешении прибора линии могут накладываться, что приводит к искажению формы линий, смещению положения максимумов, взаимному увеличению интенсивностей и вносит дополнительные погрешности в результат анализа (рис. 14).

Видно (рис. 14), как по мере ухудшения разрешения линии деформируются, «наезжают» друг на друга и с какого-то момента становятся неразличимыми.

В состав спектрометра входят также устройства для вывода пробы, вакуумирования рабочего объёма спектрометра, регулирования и контроля температуры спектрометрических каналов и т. п. Управление спектрометром может осуществляться вручную, от системы автоматического управления, от микропроцебссора или непосредственно от компьютера.

Рентгенооптическая схема спектрометров серии «Спектроскан», обладающих высокой светосилой, показана на рис. 15. Спектрометры с ВД могут быть сканирующими и многоканальными. Сканирующие спектрометры имеют один настраиваемый кристалл-монохроматор, многоканальные спектрометры имеют несколько спектрометрических каналов, каждый из которых состоит из собственных монохроматора, детектора и комплекса регистрирующей аппаратуры для измерения интенсивностей линий. Каждый канал в многоканальном спектрометре настроен на определённую аналитическую линию.

Поскольку характеристическое рентгеновское излучение лёгких элементов (Z20 сильно поглощается воздухом, механизм гониометра вакуумирован. Входное окно вакуумной камеры максимально приближено к поверхности пробы (расстояние 2мм, что позволяет выделять аналитические линии лёгких элементов (от Na) при расположении анализируемой пробы на воздухе.

Спектрометры с волновой дисперсией (ВД) – наиболее традиционный тип приборов. Как правило, эти приборы обладают более высоким спектральным разрешением и обеспечивают лучшие результаты для лёгких элементов.

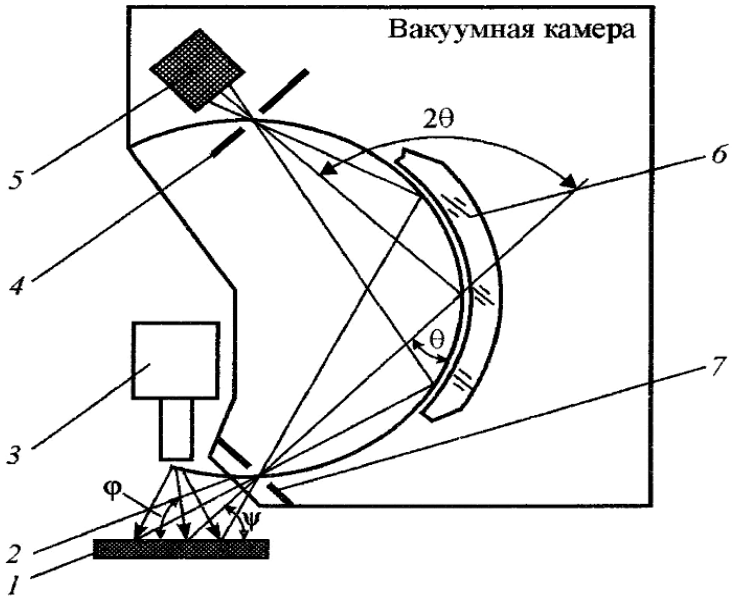

Рис. 14. Рентгенооптическая схема спектрометров серии «Спектроскан»:
1 – анализируемая проба; 2 – окно вакуумной камеры; 3 – рентгеновская трубка; 4 – приёмная (выходная щель); 5 – блок детектирования; 6 – кристалл-анализатор; 7 – входная щель.

Энергодисперсионные спектрометры используют квантово-энергетические свойства электромагнитного излучения. К ним относятся спектрометры с полупроводниковым детектором – ППД-спектрометры, способные различать излучения с различными длинами волн; спектрометры, работающие по принципу дифференциального детектора, и др.

Энергодисперсионные спектрометры отличаются малыми габаритами и массой, значительно дешевле (примерно в 5-10 раз) и в отдельных случаях могут обеспечить более высокую чувствительность измерений, чем ВД-спектрометры.

Центральный вопрос изучаемой темы – источники возбуждения рентгеновской флуоресценции.

При изучении темы № 14 «Детекторы, система регистрации и аппаратура для РФА. Способы РФА, подготовка проб к анализу» обратите внимание на то, аналитическим сигналом в количественном РФА является интенсивность характеристического рентгеновского излучения элемента, измеренная в относительных единицах. В детекторе энергия рентгеновского излучения преобразуется в удобную для обработки и регистрации форму электрических сигналов. В методе РФА обычно используют детекторы, на выходе которых средняя амплитуда импульсов пропорциональна энергии поглощённого фотона. В связи с этим необходимо знать устройство, принцип действия и схему газоразрядных пропорциональных детекторов (проточные и отпаянные), а также сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов.

Принцип действия пропорционального детектора: рентгеновское излучение попадает внутрь детектора через тонкое прозрачное окно, расположенное посередине его цилиндрической стенки. Влетевший фотон, взаимодействуя с атомами инертного газа, вызывает их ионизацию, в результате чего образуются электрон-ионные пары.

Количество образующихся пар пропорционально энергии поглощённого фотона (отсюда название детектора). Между катодом и анодом приложено напряжение ~2 кВ. Под влиянием этого напряжения образовавшиеся электроны и ионы, двигаясь к своим электродам, приобретают энергию, достаточную для дополнительной ионизации атомов инертного газа. В результате число ионов значительно возрастает и через высокоомное сопротивление, включённое последовательно со счётчиком, протекает ток, вызывающий на этом сопротивлении импульс напряжения.

Обратите внимание, сцинтилляционные детекторы состоят из двух частей: ФЭУ и люминесцирующего кристалла (иодид натрия, активированный таллием), который преобразует рентгеновское излучение в видимый свет (его помещают перед фотокатодом). Световой поток далее попадает на ФЭУ, где преобразуется в электрический ток. Полупроводниковый детектор представляет собой пластинку активированного монокристалла Si или Ge. На её поверхность напылен слой AU толщиной не более 20 нм, образующий контакт, к которому прикладывают отрицательное напряжение смещения. Под действием рентгеновских квантов электроны из валентной зоны переходят в зону проводимости. Каждый переход сопровождается появлением дырки в валентной зоне, которая в электрическом поле ведёт себя как свободный электрический заряд. Поскольку к полупроводнику приложена разность потенциалов, электроны и дырки будут перемещаться к электродам, вызывая кратковременный импульс тока, который после усиления может быть зарегистрирован электрической схемой.

Необходимо также усвоить основные характеристики детекторов: эффективность, энергетическое разрешение, форма амплитудного распределения, также фильтры для выделения аналитических сигналов. Для того чтобы слабые электрические импульсы, вызванные поглощением рентгеновских квантов в детекторе, могли быть зарегистрированы, детектор подключают к электронной схеме, состоящей из предусилителя, усилителя, дискриминатора, пересчетной схемы, таймера и управляющего вычислительного комплекса.

Изучая способы РФА, помните, что все виды количественного анализа основаны на том, что существует функциональная зависимостьмежду измеренной интенсивностью аналитической линии и концентрацией соответствующего элемента в пробе. Для практического применения метода необходимо:

- отработать пригодную для анализируемых материалов процедуру подготовки проб к анализу;
- выбрать оптимальные условия возбуждения и регистрации спектров рентгеновской флуоресценции применительно к решаемой аналитической задаче;
- установить связи между измеренными интенсивностями аналитических линий и содержаниями определяемых элементов с помощью градуировочных проб.

Для перехода от измеренной интенсивности аналитической линии к содержанию определяемого элемента разработан ряд приёмов: способ внешнего стандарта, способ разбавления пробы, способ добавок, способ внутреннего стандарта, способ стандарта-фона; для многокомпонентного анализа используют уравнения связи на основе физических моделей. Существует три класса уравнений связи, основанных на физической модели возбуждения: метод фундаментальных поправок, метод - коррекции, метод α-коррекции.

Рентгенофлуоресцентный метод позволяет напрямую определять почти все химические элементы Периодической системы в порошкообразных, жидких и твёрдых пробах. В связи с этим необходимо усвоить измельчение, прессование, сплавление твёрдых проб; подготовку к анализу жидких проб: растворение, высушивание, осаждение из растворов; газообразные вещества анализируют непосредственно после предварительной очистки.

При изучении темы № 15 «Молекулярная спектроскопия: основы абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой областях» **и темы № 16** «Молекулярная спектроскопия: ИК спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния» руководствуйтесь учебным пособием: Колесникова, Л. Г. Аналитические методы в исследовании природных объектов: учебное пособие для студентов 5 курса специальности «020101-Химия»: в 2 ч. / Л. Г. Колесникова. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2008. – С. 33-79, 137-156.

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов по дисциплине

№	Наименование раздела (темы)	Формы/виды самостоятельной работы	Количество часов, в соответствии с учебно-тематическим планом
3	Пробоподготовка	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Конспектирование изученных источников	8
9	Методы атомно-эмиссионной спектроскопии	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Оформление лабораторной работы Подготовка отчета по лабораторной работе Решение расчетных задач	4
10	ААА: физические основы метода	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Оформление лабораторной работы Подготовка отчета по лабораторной работе Решение расчетных задач	2
11	ААА с электротермическим способом атомизации пробы	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Оформление лабораторной работы Подготовка отчета по лабораторной работе Решение расчетных задач	2

14	Детекторы, система регистрации и аппаратура для РФА	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Оформление лабораторной работы Подготовка отчета по лабораторной работе	1
15	Молекулярная спектроскопия	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Конспектирование изученных источников Подготовка рефератов и презентаций Оформление лабораторной работы	8
16	Молекулярная спектроскопия: ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния.	Изучение основной литературы Изучение дополнительной литературы Оформление лабораторной работы	3
ИТОГО			**42**

5 ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Колесникова, Л. Г. Аналитические методы в исследовании природных объектов: учебное пособие для студентов 5 курса специальности «020101-Химия»: в 2 ч. / Л. Г. Колесникова. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2008. – 173 с.

2. Колесникова, Л. Г. Аналитические методы в исследовании природных объектов: учебное пособие: в 3-х ч. / Л. Г. Колесникова. – Благовещенск, 2010. – Ч. 2. – 200 с.

3. Колесникова, Л. Г. Аналитические методы в исследовании природных объектов: учебное пособие: в 4-х ч. / Л. Г. Колесникова. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2011. – Ч. III. – 201 с.

Примерный план лабораторных работ

№	Тема лабораторной работы	Всего часов
1.	Кислотное вскрытие для определения N_2O, K_2O, P_2O_5 методом АЭСА с индуктивно связанной плазмой.	2
2.	Определение содержания N_2O, K_2O в горных породах и рудах методом АЭСА с индуктивно связанной плазмой.	4
3.	Определение массовых долей серебра в пробах золотосодержащих руд методом пламенной атомной абсорбции	4

4.	Определение Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru в горных породах, рудах, продуктах их переработки, почвах методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией пробы	4
5.	Определение массовой концентрации Fe, Ti, V в горных породах и рудах рентгенофлуоресцентным методом	4
6.	Определение содержания хрома в сточной воде спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-46.	4
7.	Определение содержания Mn^{2+} в природных и сточных водах методом спектрофотометрии на КФК -3М.	4
8.	Определение кинетики ионного обмена Fe^{3+} на цеолитах методом спектрофотометрии на КФК-3М.	4
9.	Исследование равновесия катионов Pb^{2+} на цеолитах спектрофотометрическим методом	4
ИТОГО		**34**

6 ДИДАКТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ (САМОКОНТРОЛЯ) УСВОЕННОГО МАТЕРИАЛА

6.1 Оценочные средства, показатели и критерии оценивания компетенций

Индекс компетенции	Оценочное средство	Показатели оценивания	Критерии оценивания сформированности компетенций
ПК-4, ПК - 5	Отчет по лабораторной работе	Низкий – неудовлетворительно	ставится, если допущены существенные ошибки (в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении работы, по технике безопасности, в работе с веществами и приборами), которые не исправляются даже по указанию преподавателя.
		Пороговый – удовлетворительно	ставится, если допущены одна-две существенные ошибки (в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении работы, по технике безопасности, в работе с веществами и приборами), которые исправляются с помощью преподавателя.
		Базовый – хорошо	а) работа выполнена правильно, без существенных ошибок, сделаны выводы; б) допустимы: неполнота проведения или оформления эксперимента, одна-две несущественные ошибки в проведении или оформлении эксперимента, в правилах работы с веществами и приборами

		Высокий – отлично	а) работа выполнена полно, правильно, без существенных ошибок, сделаны выводы; б) эксперимент осуществлен по плану с учетом техники безопасности и правил работы с веществами и приборами; в) имеются организационные навыки (поддерживается чистота рабочего места и порядок на столе, экономно используются реактивы).
	Коллоквиум	Низкий – неудовлетворительно	- незнание программного материала; - при ответе возникают ошибки; - затруднения при выполнении практических работ.
		Пороговый – удовлетворительно	- усвоение основного материала; - при ответе допускаются неточности; - при ответе недостаточно правильные формулировки; - нарушение последовательности в изложении программного материала; - затруднения в выполнении практических заданий.
		Базовый – хорошо	- знание программного материала; - грамотное изложение, без существенных неточностей в ответе на вопрос; - правильное применение теоретических знаний; - владение необходимыми навыками при выполнении и практических задач.
		Высокий – отлично	- глубокое и прочное усвоение программного материала; - полные , последовательные , грамотные и логически излагаемые ответы при видоизменении задания; - свободно справляющиеся с поставленными задачами, знания материала; - правильно обоснованные принятые решения; - владение разносторонними навыками и приемами выполнения практических работ.

	Контрольная работа	Низкий – неудовлетворительно	допустил число ошибок и недочетов превосходящее норму, при которой может быть выставлена оценка «3»
		Пороговый – удовлетворительно	если студент правильно выполнил не менее половины работы или допустил: не более двух грубых ошибок; или не более одной грубой и одной негрубой ошибки и одного недочета; или не более двух-трех негрубых ошибок; или одной негрубой ошибки и трех недочетов; или при отсутствии ошибок, но при наличии четырех-пяти недочетов.
		Базовый – хорошо	студент выполнил работу полностью, но допустил в ней: не более одной негрубой ошибки и одного недочета или не более двух недочетов
		Высокий – отлично	работа выполнена без ошибок, указаны все расчетные формулы, единицы измерения, без ошибок выполнены математические расчеты

6.2 Промежуточная аттестация студентов по дисциплине

Промежуточная аттестация является проверкой всех знаний, навыков и умений студентов, приобретённых в процессе изучения дисциплины. Формой промежуточной аттестации по дисциплине является зачёт.

Для оценивания результатов освоения дисциплины применяется следующие критерии оценивания.

Критерии оценивания устного ответа на зачете

Оценка «зачтено» выставляется студенту, если:

1. Вопросы раскрыты, изложены логично, без существенных ошибок;
2. Показано умение иллюстрировать теоретические положения конкретными примерами;
3. Продемонстрировано усвоение ранее изученных вопросов, сформированность компетенций, устойчивость используемых умений и навыков.
4. Допускаются незначительные ошибки.

Оценка «не зачтено» выставляется, если:

1. Не раскрыто основное содержание учебного материала;
2. Обнаружено незнание или непонимание большей или наиболее важной части учебного материала;
3. Допущены ошибки в определении понятий, которые не исправлены после нескольких наводящих вопросов;
4. Не сформированы компетенции, умения и навыки.

ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

I часть

1. Общие представления о цеолитах.
2. Сущность метода количественного определения содержания цеолитов в породах термохимическим методом.
3. Ход выполнения работы при определении количества цеолитов в породе термохимическим методом.
4. Сущность гидростатического метода определения плотности природных цеолитов. Виды плотности. Ход выполнения работы. Расчеты.
5. Устройство и работа фотоэлектроколориметра (фотометр КФК-3). Принцип его действия.
6. Структурная схема фотометра КФК-3. Оптическая схема фотометра. Порядок работы на фотометре при измерении коэффициента пропускания или оптической плотности.
7. Выбор длины волны, выбор кюветы, построение градуировочного графика и определение коэффициента факторизации при определении концентрации анализируемого раствора методом молекулярной спектроскопии в УФ и видимой области.
8. Основы методов абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой областях. Законы светопоглощения в спектрофотометрии.
9. Спектрофотометр СФ-46. Устройство и работа спектрофотометра. Структурная схема спектрофотометра. Оптическая и принципиальная электрическая схемы.
10. Порядок работы на спектрофотометре СФ-46 при определении концентрации анализируемого вещества.
11. Сущность гидростатического метода определения ионообменной емкости цеолитов. Виды ионообменной емкости. Порядок выполнения работы при определении ионообменной емкости цеолитов.
12. Методика изучения равновесия катионов металлов на модифицированных цеолитах. Расчет равновесия катионов свинца на Na^+ цеолитах. Расчет термодинамических параметров ионного обмена на высококремнистых природных цеолитах.
13. Методика изучения кинетики ионного обмена катионов металлов на цеолитах спектрофотометрическим методом. Кинетическая кривая гетерогенного ионообменного процесса и ее характеристика.
14. Методы расчета кинетических параметров обмена катионов металлов на цеолитах на основе спектрофотометрических измерений.
15. Методика устранения жесткости воды при помощи реакций ионного обмена на цеолитах. Ход выполнения работы. Расчеты жесткости воды. Ионообменная емкость цеолитов по отношению к ионам жесткости воды.
16. Основы методов инфракрасной спектроскопии. Характеристика ИК спектра.
17. Приборы и методика регистрации ИК спектров. Устройство сканирующих спектрометров и фурье спектрометров. Анализаторы частоты диспергирующего и модулирующего типов. Интерферометр Майкельсона.
18. Идентификация и структурно-групповой анализ в ИК спектрометрии.
19. Методика снятия ИК спектров на фурье спектрометре и их идентификация.
20. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния. Регистрация спектров комбинационного рассеяния.

II часть

1. Что такое оптический электрон?
2. Почему атомные спектры имеют линейчатый характер?
3. Что такое резонансная линия?

4. Почему по интенсивности эмиссионной линии можно измерить концентрацию элемента?
5. В чем заключается эффект самообращения линий?
6. В чем достоинства и недостатки фотопластинки?
7. Почему пламена не могут быть использованы для определения труднолетучих элементов?
8. Почему для получения плазмы используют аргон?
9. В чем заключается метод внутреннего стандарта?
10. Опишите два метода пробоподготовки, используемые обычно для анализа геологических проб методом АЭС-ИСП.
11. Какие способы коррекции фона в атомно-абсорбционном анализе вам известны? Каковы их преимущества и ограничения?
12. Почему в атомно-абсорбционной спектрометрии нет необходимости использовать диспергирующие системы с высоким разрешением?
13. Почему в атомно-абсорбционной спектрометрии используют понятие оптической плотности?
14. Что такое модификатор пробы и модификатор матрицы?
15. Как устроена лампа с полым катодом?
16. Почему печи для электротермической атомизации выполнены из пиролитического графита?
17. Опишите различные стадии электротермической программы.
18. Каково различие между монохроматором и полихроматором?
19. Что такое дифракционная решетка? Что такое решетка эшелле?
20. Почему важно, чтобы анод рентгеновской трубки был изготовлен из очень чистого материала?
21. Объясните происхождение характеристического и непрерывного рентгеновского излучения в рентгеновской трубке.
22. Опишите два метода пробоподготовки, используемых обычно для рентгенофлуоресцентного анализа геологических проб.
23. Что такое К серия? Для решения каких задач используется уравнение Вульфа-Брэгга?
24. Приведите закон Бера и основные его ограничения.
25. Какую информацию можно получить, изучая оптические свойства веществ в УФ- и видимом диапазоне?

6.3 ОЦЕНОЧНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ПРОВЕРКИ УРОВНЯ СФОРМИРОВАННОСТИ КОМПЕТЕНЦИЙ, ПК-4, ПК-5.

Тесты содержат следующие типы заданий

Тип задания	**№ задания**	**Вес задания (балл)**	**Результат оценивания (баллы, полученные за выполнение задания / характеристика правильности ответа)**
задания закрытого типа с выбором одного правильного (1 из 4)	1, 2, 3	1 балл	1 б - полное правильное соответствие; 0 б - остальные случаи
задания закрытого	4, 5, 6, 7	2 балла	2 б – полное правильное соответствие

типа с выбором нескольких правильных ответов (3 из 6)			(последовательность вариантов ответа может быть любой); 1 б – если допущена одна ошибка / ответ правильный, но не полный; 0 б – остальные случаи
задания закрытого типа на установление соответствия (4 на 4)	8, 9	2 балла	2 б – полное правильное соответствие; 1 б – если допущена одна ошибка / ответ правильный, но не полный; 0 б – остальные случаи
задание закрытого типа на установление последовательности	10, 11	2 балла	2 б – полное правильное соответствие; 1 б – если допущена одна ошибка / ответ правильный, но не полный; 0 б – остальные случаи
задания открытого типа с кратким ответом	12, 13	3 балла	3 б – полное правильное соответствие; 0 б – остальные случаи.
задания открытого типа с развернутым ответом	14, 15	5 баллов	5 б – полное правильное соответствие; если допущена одна ошибка/неточность / ответ правильный, но не полный - 3 балла; если допущено более одной ошибки / ответ неправильный / ответ отсутствует – 0 баллов

Формируемая компетенция	**Индикаторы сформированности компетенции**
ПК-4. Способен решать технологические задачи, поставленные специалистом более высокой квалификации, и выбирать технические средства и методы их испытаний	**ИД-1 пк-4- Знает** как проводить поиск и систематизацию информации для выбора оптимальных методов и методик синтеза и характеризации функционального материала (вещества). **ИД-2 пк-4- Умеет** осуществлять подбор веществ выбор оптимальных условий для синтеза функционального материала (вещества). **ИД-3 пк-4- Имеет практический опыт** проводить характеризацию полученного функционального материала (вещества) физико-химическими методами с использованием типового научного оборудования.

Тест по дисциплине «Спектральный анализ природных объектов»

Задания с выбором одного правильного ответа

1. Какой этап пробоподготовки твёрдых полезных ископаемых следует сразу после отбора генеральной пробы и её сокращения?
а) Просеивание
б) Представительное усреднение и разделка на лабораторные пробы
в) Вскрытие пробы кислотой
г) Спектральный анализ
Ответ: б
2. Что является физической основой атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС)?
а) Поглощение света атомами в основном состоянии
б) Испускание фотонов атомами при переходе с возбуждённого уровня на более низкий
в) Рассеяние рентгеновского излучения
г) Колебания молекул в ИК-диапазоне
Ответ: б
3. Какой источник атомизации используется в классическом варианте атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) с пламенем?
а) Электрическая дуга
б) Высокочастотная индукционно-связанная плазма (ICP)
в) Воздушно-ацетиленовое или закись-азота-ацетиленовое пламя
г) Искровой разряд
Ответ: в

Задание типа «Верно/Неверно»

4. Утверждение: Генеральная проба — это часть лабораторной пробы, взятая непосредственно для анализа.
Верно
Неверно
Ответ: Неверно.
5. Утверждение: В методе рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для возбуждения спектра образца используются первичные рентгеновские лучи.
Верно
Неверно
Ответ: Верно

Задание с несколькими вариантами ответов

6. Какие методы можно отнести к *методам разделения и концентрирования элементов* на этапе пробоподготовки? (Выберите два правильных ответа)
а) Спектральное градуирование
б) Экстракция органическими растворителями
в) Осаждение и соосаждение
г) Возбуждение спектра в дуге постоянного токад) Фотометрическое измерение
Ответ: б, в
7. Какие из перечисленных источников возбуждения используются в атомно-эмиссионной спектрометрии? (Выберите два правильных ответа)
а) Пламя
б) Полый катодная лампа

в) Электрическая дуга или искра

г) Гравиметрическая печьд) Лазер

Ответ: а, в

Задание на соответствие

8. Установите соответствие между методом анализа и его ключевым процессом или устройством:

1. Атомно-абсорбционный анализ (ААС)
2. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)
3. Инфракрасная спектроскопия (ИКС)
4. Атомно-эмиссионный анализ с индукционно-связанной плазмой (ICP-AES)

А) Возбуждение внутренних электронных оболочек атома.

Б) Поглощение резонансного излучения свободными атомами.

В) Колебательно-вращательные переходы в молекулах.

Г) Возбуждение и ионизация в высокотемпературной плазме аргона.

Ответ: 1-Б, 2-А, 3-В, 4-Г

9. Установите соответствие между типом пробы и её определением:

1. Генеральная (общая) проба
2. Лабораторная проба
3. Аналитическая проба

А) Проба, полученная в результате обработки лабораторной пробы и непосредственно используемая для анализа (порошок, раствор).

Б) Исходная представительная проба, отобранная от всего объекта исследования.

В) Проба, полученная в результате сокращения и обработки генеральной пробы, направляемая в лабораторию.

Ответ: 1-Б, 2-В, 3-А

Задание на установление последовательности

10. Установите правильную последовательность этапов подготовки твердой геологической пробы к атомно-эмиссионному анализу:

а) Измельчение и истирание до заданной крупности

б) Отбор генеральной пробы

в) Вскрытие (сплавление с бурой, растворение в кислоте и т.д.)

г) Высушивание и квартование

д) Сокращение (разделка) до лабораторной пробы

Ответ: б, д, а, г, в

11. Установите логическую последовательность процессов при проведении атомно-абсорбционного анализа:

а) Регистрация ослабления интенсивности резонансного излучения

б) Атомизация пробы в пламени или графитовой кювете

в) Подача излучения от источника (полой катодной лампы) через атомный пар

г) Перевод анализируемого элемента в свободные атомы в основном состоянии

Ответ: б, г, в, а

Задание с коротким ответом

12. Назовите одно из основных преимущество использования электротермической атомизации (графитовой печи) в ААС по сравнению с пламенной атомизацией.

Ответ: Более высокая чувствительность

13. Почему при подготовке проб для РФА часто используют методы прессования в таблетки или сплавление со стеклообразующими реагентами (боросиликатными флюсами)?

Ответ: Для получения ровной и репрезентативной поверхности

Задание с развернутым ответом

14. Вам, как технологу, поставлена задача определить малые (следовые) содержания тяжелых металлов (Pb, Cd) в образце донных отложений. Объясните логику выбора метода анализа (например, ААС с электротермической атомизацией или ICP-MS) и связанные с этим особенности пробоподготовки. Какие факторы (прецизионность, предел обнаружения, стоимость, скорость) вы будете учитывать?

Ответ: Для определения следовых количеств Pb и Cd в сложной матрице (донные отложения) наиболее подходят высокочувствительные методы. ААС с графитовой печью (электротермическая атомизация) обладает очень низкими пределами обнаружения для этих элементов и относительно невысокой стоимостью оборудования, но он последовательный (медленный). ICP-MS имеет ещё более низкие пределы обнаружения, высокую скорость и возможность многокомпонентного анализа, но оборудование дороже и требует более квалифицированного обслуживания. Пробоподготовка в обоих случаях должна включать полное вскрытие матрицы, обычно «мокрым» способом с использованием сильных кислот (HNO3, HF, HClO4) в системе высокого давления (микроволновое разложение), для полного перевода элементов в раствор и устранения органической и силикатной матрицы. Выбор между методами будет зависеть от требуемой точности, бюджета, количества образцов и доступности оборудования.

15. Опишите физические основы молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой областях. Какие типы переходов в молекулах при этом происходят? Как этот метод может быть использован в анализе природных объектов (приведите пример)?

Ответ: Физической основой метода является поглощение электромагнитного излучения в УФ и видимой области (длины волн ~ 190-800 нм) молекулами или ионами в растворе. Поглощение кванта света приводит к электронным переходам: валентные или неподелённые электроны молекулы переходят с основного энергетического уровня на возбуждённый. Интенсивность поглощения подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера и используется для количественного анализа. В анализе природных объектов метод часто применяется в виде фотометрических методов с использованием цветных реакций. Например, определение фосфатов в природных водах: фосфат-ионы реагируют с молибдатом аммония в кислой среде с образованием гетерополикислоты, которая затем восстанавливается до интенсивно окрашенного «молибденового синего», концентрацию которого измеряют при длине волны ~ 880 нм.

Формируемая компетенция	Индикаторы сформированности компетенции

ПК-5. Способен осуществлять контроль качества сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения под руководством специалистов более высокой квалификации, **индикаторами** достижения которой является:	**ИД-1 пк-5- Знает** методы и средства контроля качества, сырья, компонентов и выпускаемой продукции химического назначения на соответствие требуемой нормативной документации. **ИД-2 пк-5- Умеет** составлять протоколы испытаний, отчеты о выполненной работе по заданной форме **ИД-3 пк-5- Осуществляет контроль** точности аналитического оборудования на соответствие требуемой нормативной документации

Тест по дисциплине Спектральный анализ природных объектов

Задания с выбором одного правильного ответа

1. Какой метод атомного спектрального анализа характеризуется наименьшими пределами обнаружения для большинства элементов при использовании электротермической атомизации?

а) Атомно-эмиссионный анализ с дуговым возбуждением

б) Атомно-абсорбционный анализ с пламенной атомизацией

в) Атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией

г) Рентгенофлуоресцентный анализ

Ответ: в

2. Какой из перечисленных этапов пробоподготовки твердого природного объекта является первым и обязательным для обеспечения репрезентативности?

а) Просеивание

б) Озоление

в) Правильный пробоотбор и формирование генеральной пробы

г) Сплавление с боратом лития

Ответ: в

3. Принцип какого метода основан на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами аналита в основном состоянии?

а) Атомно-эмиссионная спектроскопия

б) Атомно-абсорбционный анализ

в) Рентгенофлуоресцентный анализ

г) ИК-спектроскопия

Ответ: б

Задания типа «Верно/Неверно»

4. Утверждение: Для анализа макроэлементного состава твердых проб методом РФА часто используют методы прессования порошковых таблеток со связующим, что является примером подготовки проб без их химического вскрытия.
Ответ: Верно.

5. Утверждение: При разделке генеральной пробы методом квартования основная цель — увеличить массу пробы для удобства последующего анализа.
Ответ: Неверно.

Задания с несколькими правильными ответами

6. Какие из перечисленных методов относятся к методам вскрытия (разложения) твердых проб для последующего элементного анализа?

а) Кислотное разложение в открытых или закрытых системах

б) Сплавление с щелочными плавнями (Na_2CO_3, NaOH)

в) Просеивание на ситах
г) Квартование
д) Микроволновое разложение
Ответ: а, б, д
7. Какие из перечисленных факторов критически важны для обеспечения правильности результатов спектрального анализа на этапе пробоотбора?
а) Репрезентативность пробы (соответствие среднему составу объекта)
б) Отсутствие загрязнения пробы извне и потерь аналита
в) Скорость отбора пробы
г) Использование правильного инструмента и схемы отбора (точечные, объединенные пробы)
Ответ: а, б, г

Задания на соответствие

8. Установите соответствие между методом спектрального анализа и типом используемого в нем источника излучения/возбуждения.
1. АЭС с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES)
2. ААС с пламенной атомизацией
3. РФА
4. ААС с электротермической атомизацией

А) РЧ-катушка (индуктор) для создания высокотемпературной плазмы аргона
Б) Газовое пламя (воздух-ацетилен, закись азота-ацетилен)
В) Рентгеновская трубка с анодом из Mo, Rh, Ag
Г) Графитовая кювета, нагреваемая электрическим током
Ответ: 1-А, 2-Б, 3-В, 4-Г
9. Установите соответствие между видом пробы и ее определением.
1. Генеральная проба
2. Лабораторная проба
3. Аналитическая проба
4. Архивная проба

А) Проба, доставленная в лабораторию и предназначенная для анализа
Б) Часть лабораторной пробы, непосредственно подвергаемая пробоподготовке и измерению
В) Совокупность всех точечных проб, отобранных от объекта
Г) Часть лабораторной пробы, сохраняемая для возможного повторного или арбитражного анализа
Ответ: 1-В, 2-А, 3-Б, 4-Г

Задания на установление последовательности

10. Установите правильную последовательность этапов подготовки твердой пробы полезного ископаемого к элементному анализу методом ICP-OES после ее доставки в лабораторию.
А) Разделка лабораторной пробы (дробление, истирание, сокращение массы методом квартования)
Б) Химическое вскрытие (например, кислотное разложение)
В) Высушивание и усреднение генеральной пробы, отбор лабораторной пробы
Г) Растворение полученного продукта в подходящем растворителе (часто разбавленной кислоте)
Д) Просеивание для контроля крупности частиц
Ответ: В → А → Д → Б → Г
11. Установите последовательность процессов, происходящих в атомно-абсорбционном спектрометре с графитовой печью.
А) Регистрация аналитического сигнала (минимум пропускания) детектором
Б) Пиролиз (удаление матрицы)

В) Атомизация (образование свободных атомов)
Г) Инжекция дозы пробы в графитовую кювету
Д) Испарение растворителя
Ответ: Г → Д → Б → В → А

Задания с коротким ответом

12. Как называется оптический элемент спектрального прибора, предназначенный для пространственного разделения излучения по длинам волн?
Ответ: Диспергирующий элемент
13. Какой основной закон лежит в основе количественного абсорбционного анализа (УФ-Видимая, ИК, ААС)?
Ответ: Закон Бугера-Ламберта-Бера

Задания с развернутым ответом

14. Опишите роль и основные этапы пробоподготовки в обеспечении качества результатов спектрального анализа при контроле сырья. Какие ошибки на этом этапе могут привести к некорректному заключению о качестве партии материала?
Ответ:

Роль: Пробоподготовка — самый критичный этап, определяющий правильность (accuracy) результата. Неправильная подготовка делает бессмысленным даже самый точный анализ.

Основные этапы: Отбор репрезентативной генеральной пробы → ее разделка (сушка, дробление, сокращение массы) → получение лабораторной и аналитической пробы → вскрытие/перевод в форму, пригодную для анализа (растворение, сплавление, прессование) → при необходимости — концентрирование или разделение мешающих элементов.

Возможные ошибки:

На этапе пробоотбора: Непредставительная проба (ошибка опробования) → результат не отражает состав всей партии.

На этапе разделки: Загрязнение от мелющего оборудования, потеря летучих компонентов, неоднородное измельчение.

На этапе вскрытия: Неполное разложение пробы, потери аналита за счет летучести или сорбции, загрязнение из реактивов.

Последствие: Лаборант под руководством специалиста получит точный цифровой результат, но он будет относиться не к реальной партии сырья, а к неправильно подготовленной пробе. Решение о браковке или приемке партии будет ошибочным.

15. Сравните принципы атомно-эмиссионного (АЭС) и атомно-абсорбционного (ААС) анализа. В чем ключевое физическое различие? Как это различие влияет на выбор метода для решения конкретной аналитической задачи (например, определение примесей или макрокомпонентов) при контроле качества?
Ответ:

Физическое различие:

АЭС: Измеряет интенсивность излучения, испускаемого атомами, переходящими с возбужденных уровней на более низкие. Сигнал пропорционален числу *возбужденных* атомов.

ААС: Измеряет поглощение резонансного излучения атомами, находящимися в основном состоянии. Сигнал пропорционален числу *невозбужденных* атомов.

Влияние на выбор метода:

АЭС (особенно ICP-OES): Позволяет определять множество элементов (до 70) одновременно или последовательно. Хорош для многокомпонентного анализа, определения макро- и микрокомпонентов. Высокая температура ICP-плазмы уменьшает химические помехи.

ААС: Обычно последовательный метод (1 элемент за измерение). Обладает исключительно высокой чувствительностью для многих элементов (особенно с графитовой печью). Меньше спектральных помех (высокая селективность из-за узких линий источника). Часто предпочтителен для рутинного определения одного-двух ключевых микрокомпонентов или примесей (например, контроль токсичных элементов Pb, Cd, As в сырье). Проще и часто дешевле в эксплуатации, что важно для цеховых лабораторий контроля качества.

Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки результатов освоения дисциплины

ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Контрольная работа № 1
Тема: «Спектрографические методы анализа»
Вариант № 1

1. Назовите количество основных линий в атомном спектре серебра, урана.
2. Какова масса навески порошкообразной пробы для качественного спектрографического метода анализа?
3. На сколько этапов рекомендуется разбивать время экспозиции спектра элементов при спектрографическом методе анализа?
4. Какой способ используют при поиске следовых содержаний элементов в металлических пробах?
5. Какое оборудование используется при расшифровке спектра? Что собой представляет атлас спектральных линий элементов?
6. Что собой представляет спектр железа? Почему при решении задач качественного анализа спектр железа играет роль опорного для отождествления спектральных линий других элементов?
7. Каким образом можно определить положение спектральных линий искомых элементов в сфотографированном спектре?
8. Какие задачи решают при проведении качественного атомно-эмиссионного спектрального анализа?
9. В чём заключается способ гомологических пар линий при полуколичественной оценке содержания элементов в анализируемой пробе?
10. Назовите основные компоненты проявителя для фотопластинок при количественном атомно-эмиссионном спектральном анализе. От чего зависит почернение фотопластинки при проведении количественного спектрографического анализа?
11. Изобразите графически определение концентрации элемента в анализируемой пробе способом «трёх эталонов». Дайте описание способа.
12. Дайте описание способа опорных образцов сравнения при количественном определении содержания элемента в анализируемой пробе спектрографическим методом анализа.
13. Способом элементных добавок удобно определять неизвестный состав при выполнении анализа единичных образцов. Какое уравнение необходимо использовать при расчёте для проб с произвольным соотношением добавок:

$$\text{ас}\quad {}_x = \frac{I_1 c_1}{I_1 - I_x};\ \text{б}c\quad {}_x = \frac{(2I|\quad |1 - I_2)c_1}{I_2 - I_1};\ \text{в}c_x = \frac{I_1 c_2 - I_2 c_1}{I_2 - I_1}?$$

Контрольная работа № 1
Тема: «Спектрографические методы анализа
Вариант № 2

1. Назовите количество основных линий в атомном спектре золота, железа.
2. На какие группы по содержанию могут быть подразделены обнаруженные элементы при качественном спектрографическом методе анализа?
3. В виде чего описывается последовательность появления линий спектров элементов и их соединений?
4. Какие спектрографы более удобны для качественного спектрального анализа?
5. Какими фотоэмульсиями лучше пользоваться при обнаружении следов элементов, для общего качественного анализа?
6. В каком диапазоне длин волн находятся некоторые характерные линии в спектре железа?
7. Назовите способы полуколичественного анализа, которые позволяют сделать промежуточные приближённые оценки содержания элементов в анализируемых пробах.
8. В чём состоит способ сравнения спектров при полуколичественной оценке содержания элемента в анализируемой пробе?
9. Каково назначение способа последних линий при полуколичественной оценке содержания элемента в анализируемой пробе?
10. Назовите основные компоненты фиксажа для фотопластинок и условия фиксирования при количественном атомно-эмиссионном спектральном анализе.
11. Как выглядит основное градуировочное уравнение, применяемое в фотографическом количественном анализе:

а) $S = \gamma lgI - i'$; б) $\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma lg\frac{I_1}{I_2}$;

в) $\Delta S = \gamma b_1 lgc_1 + \gamma lga$; г$lgI = \alpha_1 S^{b_1}$?

12. В чём заключается способ постоянного графика при количественном определении содержания элемента в анализируемой пробе спектрографическим методом анализа?
13. Изобразите графически определение содержания элемента способом элементных добавок в атомно-эмиссионном спектральном анализе. В каком случае удобно применять этот способ?

Контрольная работа № 2
Тема: «Подготовка проб к анализу»
Вариант № 1

1. В каком агрегатном состоянии должен находиться материал анализируемой пробы в методах пламенной и электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии, а также атомно-эмиссионной спектрометрии с источником ИСП и в пламени?
2. Почему нельзя посуду из плавленого кварца использовать для приготовления проб с участием HF и H_3PO_4? Ответ подтвердите уравнениями химических реакций. При каких условиях можно использовать кварцевую посуду?
3. Что собой представляет стеклоуглерод? Каковы его особенности по сравнению с химической посудой, изготовленной из других материалов? При каких условиях можно использовать посуду из стеклоуглерода?
4. Каково главное преимущество фарфоровой посуды перед другими видами?
5. Какие материалы растворяются в концентрированной и разбавленной азотной кислоте? При каких условиях проводят процесс растворения? Приведите примеры химических реакций.
6. Какими правилами руководствуются при выборе кислот для переведения анализируемых проб в раствор?
7. В каком виде хлорная кислота проявляет окислительные свойства? Какие меры безопасности надо проявлять при работе со 100% хлорной кислотой?

8. Приведите примеры реагентов, в присутствии которых разложение веществ в результате химических реакций происходит без изменения степени окисления.

9. В чём заключаются преимущества применения автоклавов при пробоподготовке? Какие задачи решаются с применением автоклавов при пробоподготовке? Приведите одного из автоклавов.

10. Какова последовательность процесса разложения органических и органоминеральных веществ в микроволновых печах? Что собой представляют системы открытого и закрытого типов при микроволновом нагревании анализируемой пробы?

Контрольная работа № 2
Тема: «Подготовка проб к анализу»
Вариант № 2

1. В каком агрегатном состоянии должен находиться материал анализируемой пробы в методах рентгенофлуоресцентной спектрометрии?

2. Назовите вещества, в присутствии которых нельзя использовать для пробоподготовки платиновую посуду? Приведите некоторые уравнения химической реакции. Какие методы очитки платиновой посуды Вы знаете?

3. Назовите полимерные материалы, используемые в настоящее время при пробоподготовке. При каких условиях их можно применять?

4. Каково главное достоинство химической посуды из графита?

5. Для растворения каких соединений применяется фтористоводородная кислота? Ответ подтвердите уравнением реакции.

6. Приведите примеры реагентов на основе пероксида водорода в порядке введения в пробу. Составьте уравнения реакций пероксида водорода с восстановителями в кислой и щёлочной среде.

7. Как называется смесь соляной и азотной кислот в соотношениях 3:1 и 1:3? Приведите примеры реакций анализируемых проб со смесью кислот.

8. Приведите примеры реагентов, в присутствии которых разложение веществ в результате химических реакций происходит с изменением степени окисления.

9. Какова физическая сущность и условия процесса растворения анализируемой пробы в микроволновых печах? Назовите преимущества микроволнового нагревания растворяемых проб.

10. Назовите источники погрешностей при разложении веществ при пробоподготовке.

КОЛЛОКВИУМЫ

1. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

1. Физические основы атомно-абсорбционного спектрального анализа. Различия методов атомной абсорбции и атомной эмиссии.
2. Источники резонансного излучения: лампы с полым катодом;
безэлектродные высокочастотные лампы; источники сплошного спектра.
3. Схемы атомно-абсорбционных спектрофотометров.
4. Атомизация в пламенах. Типы пламен и их структура. Схема основных процессов, протекающих в пламени.
5. Формирование поглощающего слоя в электротермических атомизаторах: печь Г. Массмана, печь Б. В. Львова, атомизация в графитовой печи.
6. Регистрация аналитических сигналов и способы градуировки атомно-абсорбционных спектрофотометров.
7. Аппаратура для метода атомно-абсорбционного анализа.

8. Подготовка проб к анализу: материалы для изготовления химической посуды; окислители; растворение веществ различными реагентами; разложение веществ в автоклавах; разложение веществ в микроволновых печах; концентрирование и разделение веществ.

Литература

1. Дробышева, А. И. Основы атомного спектрального анализа: учебное пособие / А. А. Дробышева. – СПб.: СПбГУ, 1997. – 200 с.
2. Кингстон, Г. М. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практи-ка / Г. М. Кингстон, Л. Г. Царицына; под ред. Н. М. Кузьмина. – М.: Мир, 1991. – 336 с.
3. Колесникова, Л. Г. Аналитические методы в исследовании природных объектов: учебное пособие: в 4-х ч. / Л. Г. Колесникова. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2011. – Ч. III. – 201 с.
4. Кузьмин, Н. М. Микроволноваяпробоподготовка / Н. М. Кузьмин, И. В. Кубракова // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. – № 1. – С. 44-49.
5. Львов, Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Б. В. Львов. – М.: Наука, 1966. – 322 с.
6. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроско-пии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуо-ресцентный анализ: справочник / В. И.Мосичев, Г. И. Николаев, Б. Д. Калинин; под ред. В. И. Мосичева. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 716 с.
7. Москвин, Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
8. Орлова, В. А. Современные возможности автоклавной химической подготовки аналитических проб / В. А. Орлова, С. А. Шерстнякова, Ю. А. Карпов // Завод.лаб. – 1993. – Т. 59. – № 9. – С 1-7.
9. Основы аналитической химии: учебник для вузов: в 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / Ю. А. Золотов [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова.– 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 503 с.: ил. – (Серия «Классический университетский учебник»).
10. Физико-химические методы анализа. Спектральные методы анализа: учеб-ное пособие / А. О. Дьяков [и др.]. − СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1999. – 163 с.

2. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

1. Физические основы рентгенофлуоресцентного метода анализа: тормозное излучение; синхронное излучение; характеристическое излучение; дефиниции в рентгеновской спектроскопии; взаимодействие рентгеновского излучения с веществом – поглощение и рассеяние; закон Мозли как теоретическая основа метода; выход флуоресценции; интенсивность рентгеновской флуоресценции; природа фона в РФА; база опорных спектроскопических данных.

2. Спектрометры рентгенофлуоресцентного метода анализа.

1. Источники возбуждения рентгеновской флуоресценции: рентгеновские трубки с боковым и торцевым окном; радиоизотопные источники.
2. Разложение рентгеновского излучения в спектр: схема разложения; кристаллы-анализаторы.
3. Детекторы и система регистрации рентгеновского излучения: газоразрядные пропорциональные, проточные, отпаянные, сцинтилляционные, полупроводниковые; основные характеристики детекторов; фильтры для выделения аналитических сигналов; система регистрации и обработки аналитических сигналов.
4. Аппаратура для рентгенофлуоресцентного анализа.

5. Способы рентгенофлуоресцентного анализа: традиционные способы; способ внешнего стандарта; способ разбавления пробы; способ добавок; способ внутреннего стандарта; способ стандарта-фона; многокомпонентный анализ.
6. Подготовка проб к анализу в рентгенофлуоресцентном методе: подготовка порошкообразных проб; подготовка жидких проб; подготовка проб металлов и сплавов
7. Метрологические характеристики.

Литература

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учебник для студ. вузов, обучающихся по хим.-технол. спец.: в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.: ил.
2. 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; под ред. В. И. Мосичева. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 716 с.
3. Основы аналитической химии: учебник для вузов: в 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / Ю. А. Золотов [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 503 с.: ил. – (Серия «Классический университетский учебник»).
4. Першин, Н. В. Рентгенофлуоресцентный анализ состава многокомпонентных материалов с использованием постоянных теоретических поправок в динамических уравнениях связи /Н. В. Першин // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39. – Вып. 2. – С. 204-214.
5. Ревенко, А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов / А. Г. Ревенко. – Новосибирск: Наука, Сиб. изд. фирма, 1994. – 264 с.
6. Рентгенофлуоресцентный анализ / В. П. Афонин [и др.]. – Новосибирск: Наука, 1991. – 173 с.
7. Симаков, В. А. Метод фундаментальных параметров в рентгеноспектральном анализе. Использование внутреннего стандарта при расчете матричных поправок / В. А. Симаков // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54. – № 7. – 695-698.
8. Франк-Каменецкая, Г. Э. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ: учебное пособие / Г. Э. Франк-Каменецкая. – СПб.: Изд-во гос. технол. ин-та (Технологический ун-т), 1998. – 226 с.

ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Правила оформления лабораторного журнала

Лабораторная работа оформляется в тетради каждым студентом самостоятельно. Указывается название работы, формулируются цель. Далее описывается ход работы, приводятся (если требуется) формулы, расчетные соотношения и результаты расчетов (экспериментов) в виде таблиц, схем, рисунков и графиков. В соответствии с ожидаемыми и полученными результатами делаются выводы об успешном (неудачном) выполнении задания, производится анализ допущенных ошибок и предлагаются варианты их устранения, а также предлагаются способы получения наиболее оптимальных результатов.

7 ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ

Информационные технологии – обучение в электронной образовательной среде с целью расширения доступа к образовательным ресурсам, увеличения

контактного взаимодействия с преподавателем, построения индивидуальных траекторий подготовки, объективного контроля и мониторинга знаний студентов.

В образовательном процессе по дисциплине используются следующие информационные технологии, являющиеся компонентами Электронной информационно-образовательной среды БГПУ:

- Официальный сайт БГПУ;
- Система электронного обучения ФГБОУ ВО «БГПУ»;
- Система тестирования на основе единого портала «Интернет-тестирования в сфере образования www.i-exam.ru»;
- Система «Антиплагиат.ВУЗ»;
- Электронные библиотечные системы;
- Мультимедийное сопровождение лекций и практических занятий.

8 ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ ИНВАЛИДАМИ И ЛИЦАМИ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ

При обучении лиц с ограниченными возможностями здоровья применяются адаптивные образовательные технологии в соответствии с условиями, изложенными в разделе «Особенности реализации образовательной программы для инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья» основной образовательной программы (использование специальных учебных пособий и дидактических материалов, специальных технических средств обучения коллективного и индивидуального пользования, предоставление услуг ассистента (помощника), оказывающего обучающимся необходимую техническую помощь и т. п.) с учётом индивидуальных особенностей обучающихся.

Для обучающихся с ограниченными возможностями здоровья предусмотрены следующие формы организации педагогического процесса и контроля знаний:

- для слабовидящих:

обеспечивается индивидуальное равномерное освещение не менее 300 люкс;

для выполнения контрольных заданий при необходимости предоставляется увеличивающее устройство;

задания для выполнения, а также инструкции о порядке выполнения контрольных заданий оформляются увеличенным шрифтом (размер 16-20);

- для глухих и слабослышащих:

обеспечивается наличие звукоусиливающей аппаратуры коллективного пользования, при необходимости обучающимся предоставляется звукоусиливающая аппаратура индивидуального пользования;

- для лиц с тяжелыми нарушениями речи, глухих, слабослышащих все контрольные задания по желанию могут проводиться в письменной форме.

Основной формой организации педагогического процесса является интегрированное обучение инвалидов, т.е. все обучающиеся учатся в смешанных группах, имеют возможность постоянно общаться со сверстниками, легче адаптируются в социуме.

9 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ

9.1 Литература

Основная литература

1. Ганеев, А. А. Атомно-абсорбционный анализ: учебное пособие / А. А. Ганеев [и др.]. – СПб.: Изд-во «Лань», 2011. – 304 с. ЭБС «Лань» (2 экз.)

2. Карпов, Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 243 с. (10 экз).

Дополнительная литература

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учебник для студ. вузов, обучающихся по хим.-технол. спец.: в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.: ил. (5 экз)

2. Оптика: инфракрасная фурье-спектрометрия : учебное пособие для вузов / А. И. Ефимова, В. Б. Зайцев, Н. Ю. Болдырев, П. К. Кашкаров. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, 2022. – 143 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-09143-4. – Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: https://urait.ru/bcode/492470

3. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: учебник для вузов / Ю. А. Золотов [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 503 с.: ил. – (Серия «Классический университетский учебник»). (34 экз)

4. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика): учебник для вузов: в 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю. А. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2001. – 558 с.: ил. (16 экз)

9.2 Базы данных и информационно-справочные системы

1. Сайт о химии http://www.xumuk.ru
2. Сайт содержит техническую и нормативную информацию по металлургии www.markmet.ru
3. Электронная библиотека по химии http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/
4. Портал научной электронной библиотеки http://elibrary.ru/defaultx.asp

9.3 Электронно-библиотечные ресурсы

1. Polpred.com Обзор СМИ/Справочник https://polpred.com/news
2. ЭБС «Юрайт» https://urait.ru

10 МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БАЗА

Для проведения занятий лекционного типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации используются аудитории, оснащённые учебной мебелью, аудиторной доской, компьютером(рами) с установленным лицензионным специализированным программным обеспечением, коммутатором для выхода в электронно-библиотечную систему и электронную информационно-образовательную среду БГПУ, мультимедийными проекторами, экспозиционными экранами, учебно-наглядными пособиями (таблицы, мультимедийные презентации). Для проведения лабораторных занятий также используется:

Ауд. 445 «А». Лаборатория физической химии

- Стол лабораторный 2-мест. (10 шт.)
- Стул (20 шт.)
- Стол преподавателя (1 шт.)
- Стул преподавателя (1 шт.)
- Пюпитр (1 шт.)
- Аудиторная доска (1 шт.)
- Компьютер с установленным лицензионным специализированным программным обеспечением (3 шт.)
- 8 - портовый коммутатор D-Link для выхода в электронно-библиотечную систему и электронную информационно-образовательную среду БГПУ (1 шт.)
- Мультимедийный проектор SHARP -10 X (1 шт.)

- Принтер лазерный «CANON» (2 шт.)
- Экспозиционный экран (навесной) (1 шт.)
- ЯМР-спектрометр низкого разрешения «Спин Трэк» (1 шт.)
- Аквадистиллятор ДЭ-10 (1 шт.)
- Весы GF-300 (1 шт.)
- Весы торсионные ВТ-100 (1 шт.)
- Вискозиметр (4 шт.)
- Иономер (3 шт.)
- Кондуктометр анион-4120 (3 шт.)
- КФК-2 (1 шт.)
- Люксмер (1 шт.)
- Мешалка магнитная П-Э-6100 (2 шт.)
- Модуль «Термический анализ» (3 шт.)
- Модуль «Термостат» (3 шт.)
- Модуль «Универсальный контроллёр» (3 шт.)
- Модуль «Электрохимия» (3 шт.)
- Модуль универсальный (6 шт.)
- Набор сит КП-131(1 шт.)
- Поляриметр (1 шт.)
- Потенциометр (1 шт.)
- Центрифуга лабораторная ОПН-8 (с ротором) (1 шт.)
- Штатив для электродов (2 шт.)
- Эксикатор с краном (1 шт.)
- Модуль «Общелабораторный» (1 шт.)
- Спектрофотометр (1 шт.)
- Спектрофотометр КФК-3КМ (1 шт.)
- Комплект ариометров (1 шт.)
- Метроном (1 шт.)
- Мост реохордный с сосудом
- Термостат ТС-1/80 СПУ (1 шт.)
- Учебно-наглядные пособия - слайды, таблицы, мультимедийные презентации по дисциплине «Спектральный анализ природных объектов»
- Штативы для пробирок, нагревательные приборы, лабораторная посуда
- Химические реактивы по тематике лабораторных работ

Самостоятельная работа студентов организуется в аудиториях оснащенных компьютерной техникой с выходом в электронную информационно-образовательную среду вуза, в специализированных лабораториях по дисциплине, а также в залах доступа в локальную сеть БГПУ.

Лицензионное программное обеспечение: операционные системы семейства Windows, Linux; офисные программы Microsoft office, Libreoffice, OpenOffice; Adobe Photoshop, Matlab, DrWeb antivirus и т.д.

Разработчик: Панова Л.П.., кандидат химических наук, доцент кафедры химии.

11 ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

Утверждение изменений и дополнений в РПД для реализации в 2026/2027 уч. г.

РПД пересмотрена, обсуждена и одобрена для реализации в 2026/2027 уч. г. на заседании кафедры химии (протокол № 8 от 28 мая 2026 г.).