



**СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

**ЧАСТИНА 3
ОПТИКО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ
З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ ТА ТОКСИКОЛОГІЧНОЇ ХІМІЇ

**СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

**ЧАСТИНА 3
ОПТИКО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ
З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для здобувачів третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти
спеціальності ЕЗ Хімія, ОНП Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2025

**УДК 544.6:541.64:544.723
С714**

Укладачі:

Д. В. Снігур, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Жуковецька, доктор філософії, старший викладач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

І. В. Чиж, здобувач вищої освіти за третім (освітньо-науковим) рівнем вищої освіти.

Рецензенти:

Т. О. Кіосе, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

С. В. Топоров, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 7 від 24 квітня 2025 р.*

С714 **Спектральні методи визначення слідових кількостей неорганічних речовин [Електронний ресурс] : електрон. метод. вказівки для здобувачів третього (освіт.-наук.) рівня вищ. освіти спец. ЕЗ Хімія, ОНП Хімія / уклад.: Д. В. Снігур, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, І. В. Чиж. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2025. – Ч. 3 : Оптико-емісійна спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою. – 48 с. – 1,3 МБ.**

Пропоновані методичні вказівки містять теоретичні основи оптико-емісійної спектрометрії, принципи роботи обладнання з індуктивно-зв'язаною плазмою, а також методики визначення слідових концентрацій неорганічних елементів у різних зразках. Матеріал спрямований на підготовку здобувачів вищої освіти і фахівців до виконання точних та високочутливих спектральних аналізів у галузі аналітичної хімії, екологічного контролю та суміжних напрямках.

УДК 544.6:541.64:544.723

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. АТОМНІ ЕМІСІЙНІ СПЕКТРИ	5
1.1. Теорія будови атома та виникнення спектральних ліній	5
1.2. Отримання та види атомних емісійних спектрів	7
1.3. Основні вузли спектрального приладу	13
1.4. Джерела збудження атомних емісійних спектрів	13
1.5. Способи диспергування випромінювання та реєстрації атомних емісійних спектрів	22
2. ЯКІСНИЙ І КІЛЬКІСНИЙ АТОМНО-ЕМІСІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ	28
2.1. Відбір та підготовка проби для АЕСА	28
2.2. Якісний АЕСА.....	30
2.3. Напівкількісний та кількісний АЕСА.....	31
3. АНАЛІТИЧНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ АТОМНО- ЕМІСІЙНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ	34
4. МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА АНАЛІТИЧНІ МОЖЛИВОСТІ МЕТОДУ АТОМНО-ЕМІСІЙНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ	42
Контрольні питання	46
Список літератури	47

ВСТУП

Відповідно до існуючих класифікацій аналітичного контролю складу речовин і матеріалів метод *атомно-емісійного спектрального аналізу (АЕСА)* відноситься до фізичних методів аналізу, а саме до методів атомної спектроскопії. Традиційно цей метод аналізу часто називають спектральним.

Метод АЕСА дозволяє визначати до 70 елементів Періодичної системи Д. І. Менделєєва. Головною перевагою АЕСА являється те, що це багатоелементний аналіз: з однієї проби при її одноразовому збудженні можна визначати макро- і мікрокомпоненти. Однак цей метод є *відносним*, тобто необхідно мати функціональну залежність інтенсивності аналітичного сигналу (АС) від вмісту елемента, що визначається для конкретних експериментальних умов аналізу проби.

Метод АЕСА є одним із найважливіших та найефективніших сучасних методів аналітичного контролю, а також основним методом промислового аналізу металопродукції та матеріалів металургійного виробництва, об'єктів навколишнього середовища.

Можливості методу АЕСА реалізовані у сучасному аналітичному обладнанні, створеному на основі сучасних досягнень фізики, електроніки, хімії та приладобудування. Сучасне аналітичне обладнання для АЕСА являє собою складний інструмент контролю якості продукції, речовин і матеріалів, що оснащені комп'ютерами з відповідним програмним забезпеченням. Поєднання таких приладів із автоматизованими засобами відбору, доставки, підготовки проби дає *системи контролю*, які застосовуються на промислових підприємствах.

1. АТОМНІ ЕМІСІЙНІ СПЕКТРИ

Метод АЕСА – це метод якісного та кількісного визначення елементного складу речовин та матеріалів, заснований на дослідженні спектра випромінювання (емісії) атомів елементів, що утворюють пробу, а саме *атомного емісійного спектра*, який є аналітичним сигналом методу, його якісною характеристикою, а інтенсивність емісії – кількісною характеристикою.

Залежно від поставленого завдання АЕСА поділяють на якісний, напівкількісний та кількісний.

Чутливість і точність АЕСА залежать, головним чином, від фізичних характеристик джерел емісійного випромінювання (джерел збудження спектрів) – температури, концентрації електронів, часу перебування атомів у зоні збудження спектрів, стабільності режиму джерела тощо.

Для вирішення конкретної аналітичної задачі необхідно обрати відповідне джерело збудження випромінювання атомів елементів проби, що аналізується (спосіб отримання аналітичного сигналу), досягти оптимізації характеристик джерела збудження за допомогою різних прийомів (використання інертної атмосфери, накладання магнітного поля, введення спеціальних речовин, що стабілізують температуру розряду). Вибирають спосіб диспергування (розкладання) отриманого електромагнітного випромінювання на монохроматичні складові та спосіб його реєстрації.

1.1. Теорія будови атома та виникнення спектральних ліній

Згідно з теорією Бора, атом складається з ядра та електронів, що обертаються навколо ядра по орбітах з певною енергією. При цьому, чим далі орбіта від ядра, тим вищий рівень енергії.

Найбільш бажаним (*стійким*) станом атома є основний (*незбуджений*) стан, при якому електрони обертаються по орбітах з найменшою енергією (E_0), не поглинаючи та не випромінюючи енергію.

Перехід електронів на більш високі енергетичні рівні можливий при отриманні атомом енергії. Зворотний перехід електронів на рівні з нижчою енергією супроводжується *емісією (випромінюванням) енергії*.

Якщо атом отримує енергію в результаті поглинання електромагнітного випромінювання або зіткнення з іншою частинкою (електроном, атомом, іоном, молекулою), або за рахунок значного збільшення температури, можуть мати місце одне або декілька явищ. У двох

найбільш вірогідних випадках енергія витрачається на збільшення кінетичної енергії атома (тобто збільшується швидкість атома) або атом поглинає енергію і переходить у *збуджений стан*, а процес називається *збудженням атома*.

Збудження атома відбувається при переході одного із зовнішніх електронів (валентних електронів) у стан з вищою енергією під впливом зовнішнього високотемпературного джерела збудження. Для збудження атомів їм необхідно передати певну енергію, яка називається *потенціалом збудження*.

У збудженому (нестійкому) стані атом знаходиться $\sim 10^{-8}$ с і, повертаючись у вихідний незбуджений (або менш збуджений) стан, втрачає надлишкову енергію ΔE або при зіткненні з іншою частинкою (безвипромінювальний перехід), або випромінюючи частинки електромагнітного випромінювання (фотони). Відповідно до рівняння Планка

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h(c/\lambda), \quad (1.1)$$

де E_1 та E_0 – відповідно енергії рівнів збудженого та основного стану; ν – частота випромінювання; h – постійна Планка; c – швидкість світла; λ – довжина хвилі випромінювання.

Кожен елемент має власний характеристичний ряд енергетичних рівнів і, таким чином, *свій власний унікальний ряд довжин хвиль поглинання та емісії*.

Якщо поглинена атомом енергія досить висока, то електрон може покинути атом, який стає в цьому випадку *іоном* з загальним позитивним зарядом. Найменша енергія, необхідна для такого процесу іонізації, тобто для відриву від незбудженого атома його зовнішнього валентного електрона називається *потенціалом іонізації* і є різною для кожного елемента.

Іони також мають основний і збуджений стан, внаслідок чого вони можуть поглинати або випромінювати енергію у таких же, як у атома, процесах збудження і переходу в стан з нижчою енергією.

Переходами електронів із станів вище за рівня енергії іонізації визначається поява суцільного спектра (фону) в АЕСА.

Схема на рис. 1.1 ілюструє та пояснює можливі електронні переходи в атомі між різними енергетичними станами – рівнями (0 – основним рівнем з E_0 та рівнями 1 та 2 з E_1 та E_2 відповідно).

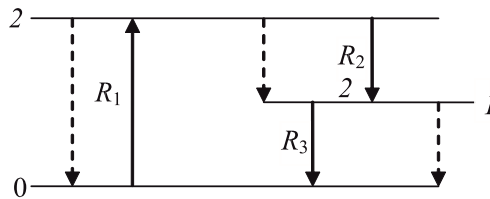


Рис. 1.1. Схема, що пояснює електронні переходи в атомах

R_1 – перехід, що відповідає збудженню (суцільна стрілка); R_2 , R_3 – випромінювальні переходи (емісія) (суцільні стрілки); пунктирні стрілки – можливі безвипромінювальні переходи (втрата енергії при зіткненнях частинок)

Спектральна лінія – це випромінювання певної довжини хвилі, що відповідає певному переходу атома зі збудженого стану до основного або проміжного стану при його релаксації. Довжина хвилі спектральної лінії, що відповідає переходу електрона з одного стану до іншого, визначається за рівнянням (1.1).

Лінії, що відповідають переходам електронів в атомі зі збуджених станів в основний, утворюють *головну серію ліній* у спектрі, що називають *резонансними спектральними лініями*. Їх також називають *останніми*, оскільки вони зникають *останніми* із зменшенням вмісту елемента у пробі. Переходам електронів між збудженими станами відповідають *побічні лінії* спектру.

Поява спектральних ліній пов'язана з переходами електронів атома з одного енергетичного стану до іншого. Причому зі збільшенням заряду ядра атомів елемента і числа зовнішніх електронів (зі збільшенням порядкового номера елемента в Періодичній системі елементів) спектри стають більш складними, вони складаються з багатьох спектральних ліній, що відповідають дозволеним переходам електронів. Однак практично збуджується велика, але досить обмежена кількість ліній.

Кожному виду атомів (тобто хімічному елементу) відповідає характеристичне випромінювання з λ , тобто набір спектральних ліній різної інтенсивності.

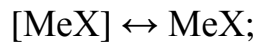
1.2. Отримання та види атомних емісійних спектрів

При внесенні аналізованої проби в джерело високої температури (джерело збудження), приблизно від півтори тисячі до декількох тисяч °С, відбувається нагрівання проби, потім випаровування розплавленої проби та утворення атомної пари (атомізація) елементів, що утворюють пробу (переведення в стан плазми). В атомній парі можуть перебувати в різному

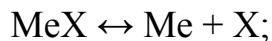
співвідношенні збуджені та незбуджені атоми елемента, його іони та інші частинки.

Те, що відбувається в джерелі збудження, можна пояснити спрощеною схемою багатадійного процесу випаровування, дисоціації, збудження компонентів проби, де Me – елемент; MeX – сполука елемента:

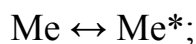
1) випаровування проби



2) дисоціація на атоми сполук елемента у газовій фазі



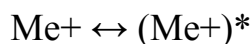
3) збудження атомів елемента



4) іонізація незбуджених атомів елемента



5) збудження іонів



В отриманій атомній парі лише деяка частина атомів (N_1) переходить у збуджений стан, а частина (N_0) залишається в основному, незбудженому стані.

Рівноважне відношення між ними описується рівнянням Больцмана:

$$N_1/N_0 = A \exp(-\Delta E/kT), \quad (1.2)$$

де A – константа, яка залежить від властивостей атомів та умов їх збудження; ΔE – різниця між енергіями збудженого та основного стану; k – стала Больцмана; T – рівноважна температура плазми джерела збудження.

Емісійний спектр проби – це сукупність спектральних ліній елементів, що становлять пробу.

Емісійні спектри можна поділити на три групи:

1) безперервні (або суцільні) спектри – випромінюються розпеченими твердими тілами, окремих ліній у таких спектрах не спостерігається, відповідають переходам електронів зі станів вище за рівень іонізації та являється фоном в АЕСА;

2) смугасті спектри – випромінюються збудженими молекулами, містять групи ліній;

3) лінійчасті спектри – випромінюються збудженими атомами та іонами, містять окремі лінії.

В АЕСА отримують та використовують переважно лінійчасті спектри, при цьому фоном є безперервний (суцільний) спектр.

Оптичний спектр електромагнітного випромінювання включає *інфрачервону, видиму та ультрафіолетову області.*

Довжини хвиль та характеристики зазначених областей оптичного спектра наведено у табл. 1.1. Зазначені діапазони не мають чітких меж, тобто їх слід розглядати лише як орієнтовні.

Таблиця 1.1

Області оптичного спектра електромагнітного випромінювання

Область	Довжина хвилі, нм
Ультрафіолетова з ділянками:	
вакуумний ультрафіолет (УФ)	~ 5...85
дальній УФ	~185...230
ближній та середній УФ	~ 230...400
Видима	~ 400...800
Інфрачервона	від 800 до декількох мм

Ультрафіолетова область примикає до фіолетової ділянки видимої області і продовжується у бік коротких хвиль аж до рентгенівських променів. Видима область є вузькою ділянкою спектра. Це випромінювання сприймається оком людини як *видиме світло різних кольорів залежно від довжин хвиль.*

Інтенсивність спектральної лінії визначається, головним чином, числом атомів у збудженому стані (N_1), що залежить від температури T (див. формулу (1.2)). З підвищенням температури інтенсивність будь-якої атомної лінії швидко збільшується, проходить через максимум, а потім починає зменшуватися внаслідок зростання іонізації атомів та зниження концентрації нейтральних атомів.

Зі збільшенням ступеня іонізації зменшується число нейтральних атомів, здатних до збудження, і, як наслідок, знижується інтенсивність атомних спектральних ліній, а інтенсивність іонних спектральних ліній зростає.

Ступені іонізації атомів залежать від температури та природи елемента: для К та Zn при $T > 3000$ К ступінь іонізації зростає у різному ступені (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Ступінь іонізації К та Zn в залежності від температури

Елемент	Ступінь іонізації, %		
	Температура		
	3000 К	6000 К	8000 К
Калій	2	40	85
Цинк	10^{-8}	0,5	4

Для пригнічення іонізації атомів, щоб не зменшувалась кількість збуджених атомів елемента, здатних до релаксації, та отримання необхідної температури плазми при АЕСА до складу проби *вводять буферні компоненти*, які містять елементи з відповідними потенціалами іонізації.

У табл. 1.3 наведено потенціали збудження та іонізації деяких елементів при відповідній довжині хвилі (λ) емісії.

Таблиця 1.3

Потенціали збудження та іонізації деяких елементів

Елемент	Довжина хвилі, нм	Потенціал, еВ	
		збудження	іонізації
Гелій	58,43	21,2	24,46
Неон	74,38	16,59	21,56
Аргон	106,67	11,57	15,76
Криптон	123,59	9,98	13,94
Ксенон	146,99	8,39	12,08
Радон	178,61	6,91	10,76
Водень	121,57	10,2	13,6
Хлор	134,72	9,2	12,6
Тантал	271,267	5,05	7,88
Ніобій	309,418	4,52	6,88
Залізо	302,064	4,11	7,90
Нікель	305,082	4,09	7,63
Титан	308,803	4,07	6,83
Молибден	313,26	3,96	7,10
Вольфрам	400,875	3,45	7,98
Марганець	403,096	3,08	7,43

Елемент	Довжина хвилі, нм	Потенціал, еВ	
		збудження	іонізації
Хром	425,435	2,91	6,76
Стронцій	460,733	2,69	5,69
Барій	553,555	2,24	5,21
Натрій	589,096	2,10	5,14
Калій	766,599	1,60	4,34

Підвищення потенціалу збудження атомів призводить до зменшення інтенсивності спектральних ліній. Найбільш яскравими в емісійному спектрі є лінії атомів елементів із низькими потенціалами збудження.

Інтенсивність спектральної лінії значною мірою залежить від температури джерела збудження емісійних атомних спектрів.

При зміні температури джерела збудження спектра значно змінюється інтенсивність спектральних ліній, тому як аналітичні пари спектральних ліній (лінія шуканого елемента і лінія порівняння) використовують *гомологічні спектральні лінії*.

Спектральні лінії, які зі зміною параметрів збудження змінюються однаково, називають *гомологічними спектральними лініями*.

Відносна інтенсивність (R) двох гомологічних ліній різних елементів не залежить від температури, а визначається лише їх концентрацією C_1 та C_2 .

Цей фактор використовують у кількісному АЕСА:

$$R = \frac{I_1}{I_2} = B \frac{C_1}{C_2}, \quad (1.3)$$

де B – стала величина.

Лінію порівняння (внутрішній стандарт) вибирають так, щоб вона належала найчастіше макрокомпоненту проби.

Залежно від вмісту елемента для його визначення можна використовувати спектральні лінії різної інтенсивності. Діапазон концентрацій, що визначаються в АЕСА, зазвичай складається з декількох окремих піддіапазонів, кожен з яких окремо має лінійний характер. Зазвичай кожен піддіапазон перекриває не більше 1 порядку, а разом не більше 2-3 порядків. Виняток становить метод індуктивно-зв'язаної плазми (ІЗП), для якого діапазон лінійності може досягати 5 порядків величин концентрації.

У реальних умовах на залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації елемента впливають різні чинники, тобто проявляються різноманітні побічні ефекти, які мають як оптичну, так і фізико-хімічну природу.

Оптичні (спектральні) перешкоди пов'язані зі взаємодією речовини з випромінюванням, фізико-хімічні перешкоди – зі взаємодією речовин між собою, неповнотою випаровування проби та рядом інших фізичних та хімічних причин.

Насамперед, з-поміж спектральних перешкод слід відзначити такі процеси, як *самопоглинання, випромінювання і поглинання фону, накладання атомних спектральних ліній*.

Самопоглинання проявляється в тому, що частина випромінювання збуджених атомів може поглинатися незбудженими атомами того ж елемента, що знаходяться в периферійній, більш холодній частині атомізатора-джерела збудження. Ступінь самопоглинання зростає із збільшенням концентрації атомної пари елемента.

Зі збільшенням концентрації елемента в плазмі джерела збудження поряд із випромінюванням енергії збудженими атомами помітно зростає поглинання цієї енергії збудженими атомами. В результаті, *зростання інтенсивності спектральної лінії при збільшенні концентрації елемента сповільнюється*. Це явище називається «самопоглинання». Воно має місце більшою чи меншою мірою у всіх джерелах збудження. У кількісному АЕСА переважно використовувати лінії, що не схильні до самопоглинання.

При аналізі об'єктів, що мають складний хімічний і фазовий склад, поведінка досліджуваного *аналіту* визначається переважно характеристиками самого об'єкта (*матриці*), його здатністю до підтримки різноманітних побічних процесів. Через протікання цих *процесів результат аналізу може визначатися складом матриці набагато більшою мірою, ніж вмістом у ній аналіту* (два об'єкти з однаковим вмістом аналіту, але різним складом матриці, можуть давати аналітичні сигнали різної величини). Таке явище називається «*матричний ефект*».

Для врахування впливу матричного ефекту на результат АЕС слід використовувати стандартні зразки складу (еталони), аналогічному за якісним, кількісним і структурним складом аналізованої проби. Використання стандартних зразків складу дозволяє оцінити аналітичний сигнал з урахуванням різних (явних та неявних) ефектів та процесів в АЕСА.

1.3. Основні вузли спектрального приладу

Спектральний прилад відноситься до аналітичного обладнання для АЕС.

Основними вузлами спектрального приладу є:

- джерело збудження;
- диспергуючий елемент;
- реєструючий пристрій.

Крім цього в будь-якому спектральному приладі є оптична система (лінзи, дзеркала, діафрагми), що призначена для отримання паралельного пучка світла, його фокусування, зміни променів і т. д.

Пробу досліджуваної речовини вводять у джерело збудження, де відбуваються її випаровування, дисоціація молекул і збудження атомів (іонів), що утворилися. Збуджені атоми (іони), що утворилися, випромінюють характерне випромінювання, яке після його розкладання в спектр (диспергування) надходить у реєструючий пристрій спектрального приладу.

1.4. Джерела збудження атомних емісійних спектрів

Ступінь та інтенсивність збудження атомів елементів залежать від енергії джерела збудження (ДЗ).

Найбільш поширеними ДЗ є газове полум'я, дугові та іскрові розряди, ІЗП. Їхньою енергетичною характеристикою можна вважати *температуру*.

Порівняльна характеристика різних ДЗ наведена у табл. 1.4.

Методом АЕСА можна дослідити проби у будь-якому агрегатному стані, але найпоширенішим є АЕСА твердих та рідких проб. Приклади способів введення речовин ІВ наведені в табл. 1.5.

Таблиця 1.4

Характеристика різних джерел збудження для АЕСА

Джерело збудження	Температура, °С	Елементи, що аналізують
Полум'я:		
метан/пропан-бутан-повітря	до 2000	Лужні метали
ацетилен-повітря	~2200	Лужні та лужноземельні метали
ацетилен-кисень або ацетилен-динітроксид	~3100...3200	Практично всі метали
Дуга постійного струму	3500...7000	Метали, вуглець, азот

Джерело збудження	Температура, °С	Елементи, що аналізують
Дуга змінного струму	5000...8000	Метали, вуглець, азот та деякі металоїди (елементи з високими потенціалами іонізації)
Високовольтна іскра	~10000	Практично всі елементи
ІЗП	~7000...10000	Практично всі елементи

Таблиця 1.5

Способи введення проб у джерела збудження для АЕСА

Джерело збудження	Агрегатний стан проби	Спосіб введення проби
Полум'я	Рідина	Розпилення
Дуга	Рідина	Нанесення на торець графітового електрода
	Порошок	Нанесення на графітовий електрод або внесення в кратер або порожнистий канал графітового електрода
	Металевий злиток	Виготовлення електродів із аналізованого зразка
Іскра	Рідина	Вприскування в іскровий проміжок колесиком, що обертається
	Порошок	Виготовлення пресованих брикетів
	Металевий злиток	Виготовлення електродів із аналізованого зразка
ІЗП	Рідина	Розпилення
	Тверді та газоподібні речовини	Переведення проби в розчин та розпилення

Як джерело збудження можна використовувати *полум'я*.

Полум'я виникає при горінні (окисленні) *газоподібних палив* (водню, метану, пропану, бутану, ацетилену), при цьому *окислювальними газами* служать повітря (зміст кисню O_2 – 20,95 % за об'ємом) або динітроксид (закис азоту) N_2O . Якісний та кількісний газовий склад вихідної горючої суміші (паливо та окиснювач) визначає термохімічні властивості полум'я. *Окислювальне полум'я* характеризується надлишком окиснювача, *відновлювальне полум'я* – надлишком відновника.

Для аналітичних цілей найкращим є ламінарний тип полум'я. Ламінарне полум'я (рівномірне поширення горіння) горить безшумно і має

досить стабілізовану у просторі форму конуса. По висоті цього конуса різні зони полум'я мають різний склад та температуру.

У зоні внутрішнього конуса полум'я переважають негативно заряджені радикали і молекули, що мають відновну дію (C_2^* , CN^* , CO^* , CH^* , H_2 , NH^*). Температура цієї зони близька до максимальної для даної газової суміші. У зоні полум'я, що контактує з навколишнім повітрям, окислення горючих газів йде до кінця, тобто для вуглеводнів – до утворення CO_2 та H_2O . У цій зоні переважають радикали з окислювальною дією (H_3O^+ , CO^* , O^* , HSO^* , OH^* , NO^*) і вона найкраще підходить для спостережень емісії елементів, що не утворюють термостійких оксидів. Вимірювання у цій зоні характеризуються найбільшою стабільністю та найменшими шумами. Полум'я як джерело збудження використовують для отримання емісійних спектрів елементів з низькими потенціалами збудження, наприклад, лужних металів.

У спектральних приладах із полум'яними джерелами збудження спектрів застосовують специфічні пальники для полум'я складної конструкції із системою введення рідкої проби у високотемпературну зону. При цьому перетворення аналізованого розчину на аерозоль – найбільш ефективний і доступний спосіб введення в полум'я, який характеризується досить високою стабільністю в часі.

Дуга (дуговий розряд) – самостійний квазістаціонарний електричний розряд у газі, що виникає між двома електродами (катодом і анодом), один з яких містить пробу, що аналізується, при тисках більше $10^{-2} \dots 10^{-4}$ мм рт. ст. (1,33 ... 0,0133 Па). При дуговому розряді температура поверхні в катодній плямі досягає величини температури кипіння (або сублімації) матеріалу катода. У просторі між електродами нагрітий до високої температури та іонізований газ перебуває у стані плазми. Джоулева теплота¹, що виділяється, відшкодовує всі втрати енергії з плазми, підтримуючи незмінним її стан.

Для аналітичних цілей переважно використовують *дугу постійного струму* низької напруги між вугільними (графітовими електродами) (рис. 1.2).

¹Джоулева теплота – це кількість теплоти, що виділяється у твердому або рідкому провіднику при проходженні через нього струму, що дорівнює (Дж) $Q = UIt$, де U – напруга, В; I – сила струму, А; t – час проходження струму, с.

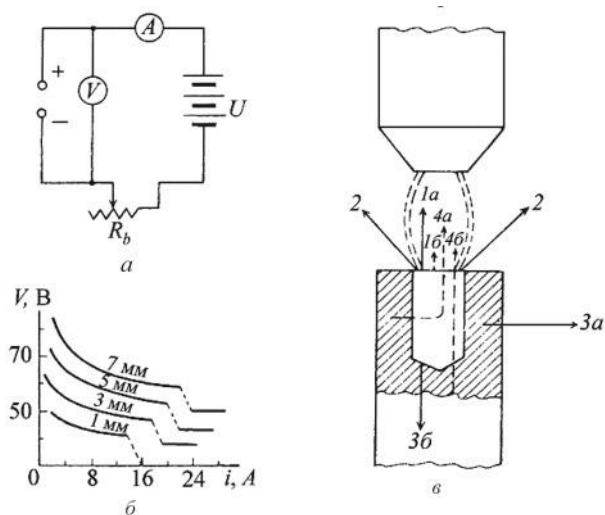


Рис. 1.2. Дуга постійного струму як джерело збудження спектрів: а – схема живлення дуги постійного струму; б – вольт-амперна характеристика дугового розряду постійного струму (для відстаней між електродами 1-7 мм); в – схема перенесення атомів з каналу вугільного електрода: 1 – частка атомів, що беруть участь в формуванні аналітичного сигналу (1а – винос у вільному стані, 1б – винос у зв'язаному стані в конденсованій фазі); 2 – вихід речовини окрім зони збудження; 3а, 3б – дифузія речовини в стінки та дно відповідно; 4а, 4б – перехід речовини в зону збудження у вигляді атомів або сполук зі стінок та дна електрода

У вугільній дузі постійного струму збуджуються спектри майже всіх елементів за винятком деяких газів і неметалів, що характеризуються високими потенціалами збудження.

Дуговий розряд забезпечує зниження межі виявлення елементів приблизно на порядок величини, а також суттєве зниження *матричного ефекту* порівняно з вимірюваннями емісії або абсорбції полум'я. Завдяки хорошему випаровуванню досліджуваних речовин у дузі постійного струму може досягатися висока чутливість визначення з гарною відтворюваністю результатів вимірювань.

Порошкові проби поміщають у канал графітового або вугільного електрода (рис. 1.2, в), а рідкі проби в плазму дуги можна вводити у вигляді аерозолі.

Цей спосіб збудження застосовують для якісного та кількісного АЕСА порошкоподібних матеріалів – руд, мінералів, особливо чистих речовин.

Крім традиційного варіанту дуги з вертикально розташованими електродами при аналізі порошкових проб (наприклад, руд і мінералів) застосовується дуга в так званому варіанті *просипки (вдування)* (рис. 1.3), коли дрібнодисперсна проба не випаровується з каналу вугільного електрода, а просипається (вдувається) через плазму дугового розряду між

двома (або трьома – при трифазному живленні) горизонтально розташованими вугільними електродами.

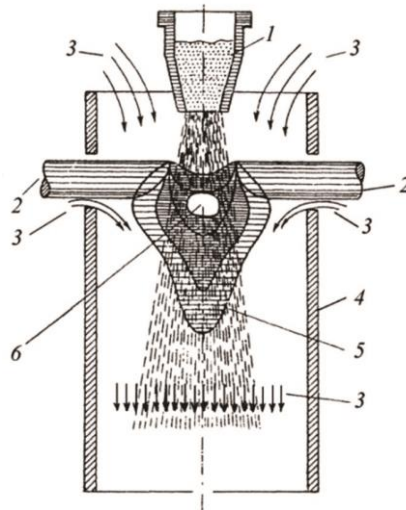


Рис. 1.3. Принципова схема введення порошкової проби в дуговий розряд методом просипки-вдування

1 – порошкова проба у вібруючій воронці; 2 – електроди дуги; 3 – охолодний та плазмоутворюючий потоки повітря; 4 – циліндричний повітропровід; 5 – плазма дуги; 6 – вікно у повітропроводі для спостереження випромінювання з робочої області дугової плазми

Основні проблеми АЕСА із введенням порошкової проби методом просипання-вдування пов'язані з неповним випаровуванням частинок порошку внаслідок короткочасності їх перебування в плазмі ($3 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ с), що обумовлює залежність інтенсивності спектральних ліній від розмірів та складу частинок порошкоподібних проб.

Однак дуга постійного струму є нестабільним джерелом випромінювання. Для її стабілізації використовують різні прийоми. Одним з прийомів стабілізації дугового розряду є внесення спектроскопічних буферів та добавок, що дозволяє змінювати температуру та швидкість випаровування окремих компонентів проби. Стабілізовані дугові розряди можна використовувати для кількісного визначення складно-збуджуваних елементів.

У дузі змінного струму (дуговому розряді змінного струму) відбувається зміна напрямку струму з частотою 50 Гц. Цей спосіб збудження емісійних спектрів знайшов широке застосування в якісному та кількісному аналізі металів та сплавів, при аналізі мінеральної сировини та різних струмопровідних матеріалів.

Слід зазначити, що стабільність умов розряду в дузі змінного струму є значно вищою, ніж у дуговому розряді постійного струму, що дає кращу відтворюваність результатів аналізу.

У дузі змінного струму температура електродів нижче, ніж у дузі постійного струму, швидкість надходження досліджуваної речовини в плазму менша, тому *цей спосіб рідко застосовують для визначення слідів елементів*. Температура в розряді та електронна густина залежать від складу плазми та режиму генератора. Наприклад, збільшення сили струму в дузі призводить до підвищення температури, і в спектрах посилюються іонні лінії.

Дуга змінного струму займає проміжне положення між дуговим розрядом постійного струму та іскрою. Механізм надходження проби на дугу різний і залежить від полярності електрода з пробєю.

Для дуги змінного струму характерні вищі межі виявлення, ніж дуги постійного струму. При цьому завдяки більшій стабільності розряду вище відтворюваність результатів аналізу.

Для зниження меж виявлення елементів та поліпшення відтворюваності результатів аналізу при роботі з дуговими розрядами широко використовуються добавки деяких реагентів (спектроскопічних буферів) в аналізовані проби з метою ініціювання різного роду термохімічних реакцій безпосередньо у каналах електродів дуги. Ці реакції дозволяють переводити домішки, що визначаються, в легколеткі сполуки, а елементи матриці, що заважають визначенню домішок, у важколеткі сполуки.

Для поліпшення умов збудження спектрів застосовують *контрольовані атмосфери* (наприклад, аргон або інші газові середовища), стабілізацію положення плазми в просторі магнітним полем (зокрема обертовим) або потоком газу. Застосування контрольованої атмосфери дозволяє позбутися смуг ціану, що спостерігаються в області 340...420 нм і перебивають багато чутливих ліній різних елементів.

Іскра (іскровий розряд) – електричний розряд, що не встановився в газі, який виникає в результаті електричного пробєю газів зазвичай при тисках порядку атмосферного.

Високовольтну конденсовану іскру можна розглядати як нестационарний дуговий розряд. Він виникає лише у момент нетривалого замикання аналітичного іскрового проміжку внаслідок розряду конденсатора (рис. 1.4).

Під час проведення аналізу використовують серію однакових іскрових розрядів, які одержують під час управління розрядами в коливальному контурі. Тому іскра завжди виникає у момент найбільшої напруги на конденсаторі.

Іскровий розряд за механізмом випаровування твердої проби різко відрізняється від дугових розрядів, надходження речовини проби в розряд відбувається під час коливальних стадій у вигляді пароподібних струменів, факелів, за рахунок ерозійних процесів.

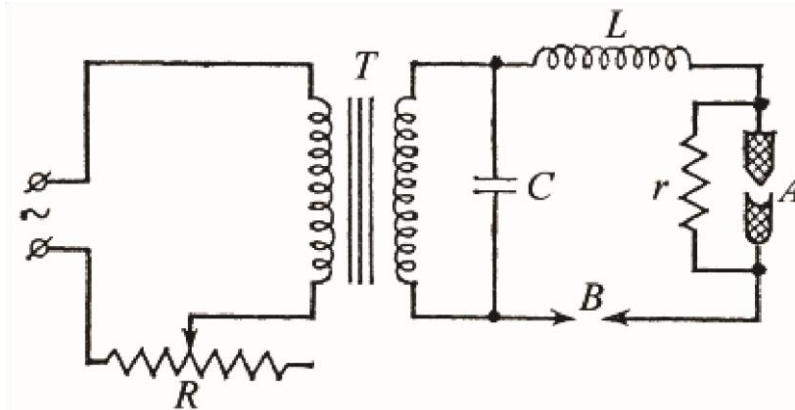


Рис. 1.4. Схема для отримання конденсованої високовольтної іскри

T – підвищуючий трансформатор на 15000 В; C – конденсатор; L – змінна індуктивність; r – блокуючий опір; A – робочий проміжок; B – сталий допоміжний проміжок; R – регульований опір

У іскровому розряді температура значно вища, ніж у дуговому. Елементи, що визначаються, перебувають здебільше у вигляді іонів, тому спектр іскрового розряду складається з іонних ліній. Усі фактори, що впливають на температуру іскри та швидкість пароутворення, впливають і на інтенсивність спектральних ліній.

Випромінювання іскри суттєво змінюється за час від пробою іскрового проміжку до повного його зникнення. Це пов'язано зі зміною складу і температури газу, що знаходиться в іскровому проміжку. І те, що випромінювання іскри є різним в різних фазах розряду, використовується для поліпшення метрологічних характеристик АЕСА, тому що для дослідження спектра можна вибрати такий момент горіння розряду, при якому умови проведення конкретного визначення найбільш сприятливі.

При АЕСА металів і сплавів зазвичай визначення середніх концентрацій елементів (наприклад, легуючих елементів) використовують іскрове джерело збудження емісійних спектрів. АЕСА з іскровим збудженням характеризується дуже гарною відтворюваністю та широко використовується в аналітичному контролі металургійного виробництва.

Нині широко використовують АЕСА з *високочастотною аргонною ІЗП* – джерелом збудження емісійних спектрів. У джерелах такого типу (безелектродні високочастотні розряди при атмосферному тиску) виключаються процеси на електродах та інших поверхнях, що обмежують розрядний об'єм, ефективно збуджуються спектри практично всіх елементів, полегшується введення речовини в плазму.

Для отримання ІЗП використовують розряди тороїдальної форми, що збуджуються потужним високочастотним полем у потоці плазмоутворюючого газу, що рухається вздовж осі розряду. Пальники ІЗП відрізняються за формою, розмірами та конфігурацією, а також за способом охолодження стінок пальника, за видом робочого газу тощо.

На рис. 1.5 наведено фотографію пальника у дії індуктивно зв'язаної плазми.

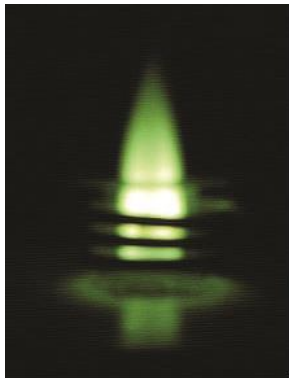


Рис 1.5. Вид плазмового розряду в пальнику ІЗП, що спостерігається через темно-зелене скло (як в окулярах для зварювання)

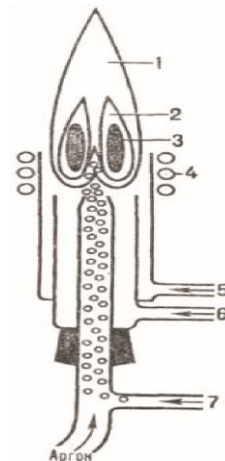


Рис. 1.6. Схема виникнення плазмового розряду

1 – факел газів, що відходять; 2 – зона збудження спектрів; 3 – зона поглинання ВЧ енергії; 4 – нагрівальний індуктор; 5 – вхід охолоджуючого газу (азот, аргон); 6 – вхід плазмоутворюючого газу (аргон); 7 – вхід розпиленої проби (газ-носії – аргон)

На рис. 1.6 схематично показано, як виникає тривалий плазмовий розряд з температурою 7000...10000 К в газорозрядному пристрої (плазмовому генераторі).

Спочатку під дією високочастотної іскри відбувається іонізація плазмоутворюючого газу, потім автоматично включається високочастотний (ВЧ) генератор і створюється розряд за рахунок взаємодії електромагнітного поля з поточним газом, електропровідність якого

забезпечується за рахунок високого ступеня іонізації. Горіння плазми підтримується з допомогою індукційного розігріву газу.

В АЕСА з ІЗП у пальник подається розчин аналізованої речовини, що розпилюється у вигляді аерозолу в плазмовому пальнику потоком аргону. Коли в плазму аргонного пальника потрапляють крапельки аерозолу, вони миттєво випаровуються та розпадаються на атоми та іони. Можливе введення проби і у газоподібному вигляді. Необхідно перетворити елементи, що визначаються в аналізованому матеріалі, на молекули газу, наприклад, легколеткі гідриди. Існують варіанти та відповідні пристрої введення газоподібних гідридів для визначення миш'яку, телуру, селену, олова та ін.

ІЗП характеризується не тільки вкрай високою температурою плазми, але й особливим способом нагрівання проби, що розігрівається плазмою. Незважаючи на високу температуру факела, у методі АЕСА з ІЗП мало виражені ефекти самообернення та самопоглинання, які характерні для дугових джерел. Це підтверджується тим, що лінійність градувальних графіків зберігається у великому інтервалі концентрацій.

Основним механізмом виникнення перешкод в ІЗП є електронний удар. За рахунок великої концентрації електронів з високою кінетичною енергією на ступінь іонізації та утворення збуджених частинок можуть впливати і зіткнення атомів речовин, що аналізуються, з атомами аргону в збуджених метастабільних станах, концентрація яких на кілька порядків вища за рівноважну.

Введені в ІЗП речовини з низькими потенціалами іонізації впливають на температуру та концентрацію електронів меншою мірою, порівняно з їх впливом на параметри дугового розряду.

Високочастотна ІЗП має переваги різних видів полум'я та високотемпературних дугових розрядів. Велика протяжність факела і відносно мала швидкість потоку газу створюють умови збільшення часу перебування частинок елемента в зоні збудження. *У той же час на інтенсивність лінії елемента, що визначається, може впливати зростання фонового сигналу в результаті розсіювання світла або внаслідок процесів іон-електронної рекомбінації.*

Можна відзначити, що при визначенні лужних металів метод АЕСА з ІЗП поступається полум'яним джерелам атомізації та збудження.

До основних переваг методу АЕСА з ІЗП можна віднести *можливість визначення практично всіх елементів* (одночасно – кілька десятків

елементів), а також *малу витрату аналізованого розчину проби*. При цьому для АЕСА з ІЗП характерні високі точність та відтворюваність. Лінійність градувальних графіків до п'яти порядків також відноситься до переваг цього методу спектрального аналізу.

1.5. Способи диспергування випромінювання та реєстрації атомних емісійних спектрів

Випромінювання, обумовлене введеною в джерело збудження аналізованою пробою, несе в собі інформацію про її елементний склад. Отримати цю інформацію можна тільки після диспергування (розкладання в спектр) та виділення вузького спектрального діапазону (монохроматичної складової), відповідного аналітичній лінії елемента, що визначається.

У спектральних приладах використовують два види диспергуючих елементів: *призму та дифракційну ґратку*.

Диспергуючі елементи перетворюють пучок нерозкладеного випромінювання, що падає на них, в сукупність пучків монохроматичних складових, причому в залежності від довжини хвилі монохроматичні складові розходяться під різними кутами один щодо одного.

Принцип дії *призми* (рис. 1.7) заснований на тому, що показники заломлення деяких матеріалів, наприклад, скла, кварцу, деяких солей (NaCl, NaBr), залежать від довжини хвилі випромінювання, що падає на них. З таких матеріалів виготовляють призми, які відхиляють випромінювання різних довжин хвиль на різний кут щодо кута падіння, тобто відбувається поділ монохроматичних складових випромінювання у просторі. Потім за допомогою спеціальних об'єктивів монохроматичні складові фокусуються на певну площину, яка носить назву *фокальної площини спектрального приладу*, а об'єктиви, що фокусують монохроматичні пучки, називаються камерними. *Увесь пристрій від диспергуючого елемента до фокальної площини називається камерою*.

Монохроматичні складові нерозкладеного випромінювання повинні утворювати паралельні пучки променів, які формуються за допомогою *коліматора*, що складається з об'єктива і вузької щілини, яка має висоту від 1 до 10 мм і ширину від 0,001 до 4 мм. Величину висоти та ширини щілини обирають залежно від поставленого аналітичного завдання, з урахуванням конструкційних особливостей спектрального приладу.

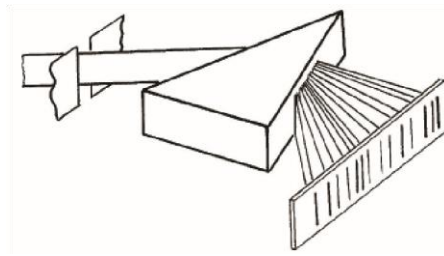


Рис. 1.7. Принцип дії призми

Щілина розташовується у фокальній площині об'єктива коліматора на його оптичній осі. При освітленні щілини світлом джерела випромінювання з об'єктива коліматора виходить *паралельний пучок світла від кожної точки щілини*. Сама щілина має бути певним чином орієнтована по відношенню до диспергуючого елемента.

Так, при використанні *диспергуючого елемента призми* щілина (по довжині) має бути паралельна заломлюючому ребру призми, а при використанні *дифракційної ґратки* – штрихам ґратки. Таке розташування дає кращу якість зображення діапазону.

Дифракційна ґратка – це ряд прозорих щілин (виступів), точно нанесених на деяку поверхню, розділених однаковими непрозорими смугами (штрихами). Відстань d між штрихами називається сталою решіткою.

Основна властивість дифракційної ґратки – здатність розкласти пучок світла, що падає на неї, по довжинах хвиль, тому вона використовується в якості диспергуючого елемента в спектральних пристроях.

Для просторового розкладання випромінювання на монохроматичні складові використовується властивість дифракційних ґраток інтерферувати різні монохроматичні складові під різними кутами щодо кута падіння всього нерозкладеного випромінювання.

Дифракційні ґратки мають низку переваг перед призмами. Область довжин хвиль, у яких можуть застосовуватися призми, обмежується наявністю прозорих матеріалів, придатних до їх виготовлення. ґратки можуть працювати в більш широкому діапазоні довжин хвиль.

На рис. 1.8 наведено спрощену схему спектрометра.

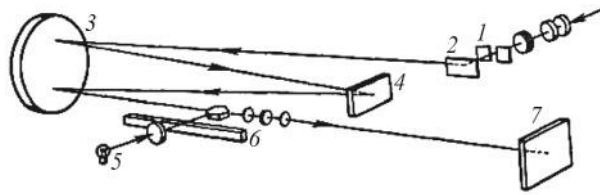


Рис. 1.8. Оптична схема спектрографа

1 – вхідна щілина; 2 – поворотне дзеркало; 3 – сферичне дзеркало; 4 – дифракційні ґратки; 5 – лампочка освітлення шкали; 6 – шкала; 7 – ФЕП та електрична система підсилення та реєстрації

Світло від джерела випромінювання проходить через щілину, об'єктивом коліматора перетворюється на паралельний пучок і після проходження диспергуючого елемента трансформується в сукупність монохроматичних складових, кожна з яких фокусується об'єктивом камери на фокальну площину. Отже, щілину можна розглядати як джерело світла всього приладу, й у фокальній площині формується сукупність монохроматичних зображень щілини. Ця сукупність називається *спектром*.

Монохроматичні складові спектра будуть таким чином розташовуватися вздовж фокальної площини. Залежно від типу спектрального приладу, спектр, що спостерігається, має кінцеві розміри, а фокальна площина – свій масштаб, що показує, який діапазон довжин хвиль спектра припадає на кожен її міліметр.

В АЕСА використовуються кілька способів реєстрації спектра.

Візуальний спосіб реєстрації спектра (спектроскопи, стилоскопи, стилметри) заснований на візуальній реєстрації та фотометрії спектральних ліній емісійного спектра проби за допомогою очей, які є приймачем випромінювання та засобом оцінки порівняльної інтенсивності спектральних ліній.

Використання цього способу можливе *лише* для дослідження спектрів з довжинами хвиль 400...700 нм. Для аналізу частіше використовують лінії у середині видимої області спектру, де є яскраві лінії багатьох елементів.

Середня спектральна чутливість ока максимальна для жовто-зеленого світла із довжиною хвилі ~ 550 нм. При зміні довжини хвилі чутливість ока різко зменшується.

Порівнювати візуально інтенсивність ліній різного кольору (різних довжин хвиль) дуже важко. Тому як аналітичну пару ліній вибирають спектральні лінії з близькими довжинами хвиль. *Візуально можна з*

достатньою точністю визначити рівність інтенсивностей ліній або встановити, яка з ліній яскравіша.

При *стилоскопічному* аналізі візуально порівнюють інтенсивності спектральних ліній елемента, що визначається, та прилеглих ліній спектра основного елемента (макрокомпонента) проби. Наприклад, при аналізі сталей зазвичай порівнюють інтенсивності спектральних ліній домішки та ліній спектра заліза. При цьому використовують заздалегідь відомі стилоскопічні ознаки, в яких рівності інтенсивності ліній відповідає певна концентрація елемента.

При *стилометричному* аналізі яскравішу лінію аналітичної пари послаблюють за допомогою спеціального пристрою фотометра (клиноподібного фільтра або поляризатора) до встановлення рівності інтенсивностей обох ліній.

Недоліками візуальних способів є те, що вимірювання інтенсивностей ліній обмежені видимою областю спектра, утомливі, і, *крім того, відсутня об'єктивна документація щодо проведення аналізу.*

Разом з тим аналіз із візуальним способом реєстрації та оцінки спектральних ліній не вимагає застосування складної апаратури, простий та виконується досить швидко. Його застосовують і в даний час, якщо потрібна велика швидкість аналізу при не дуже високих вимогах до точності та чутливості. Цей вид аналізу можна вважати *напівкількісним.*

У *фотографічному способі реєстрації емісійного спектра* використовують *фотопластинки* як приймачі випромінювання.

Прилад, який використовує такий спосіб реєстрації називають *спектрографом*. На ньому проводять фотографування емісійних спектрів. Отримані на фотопластинці спектри досліджують:

у *якісному* АЕСА – ідентифікують спектральні лінії, використовуючи *спектропроектор* та відповідні атласи спектральних ліній; у *кількісному* АЕСА – вимірюють відносний ступінь почорніння досліджуваних аналітичних пар ліній. Для цього використовують мікроденситометр (мікрофотометр) – прилад для вимірювання оптичних густин на малих ділянках фотографічних зображень – спектрограм, рентгенограм тощо.

Інтенсивність випромінювання, що відповідає спектральній лінії, визначається величиною щільності почорніння зображень ліній на пластинці.

Почорніння фотоемульсії на фотопластинці, що виникає при дії світла на галоїдні солі срібла, характеризується щільністю почорніння S :

$$S = \lg(I_0/I), \quad (1.4)$$

де I_0 – інтенсивність світлового потоку, що пройшов через незасвічену частину фотопластинки; I – інтенсивність світлового потоку, що пройшов через зачорнену частину фотопластинки.

Щільність почорніння спектральних ліній залежить від інтенсивності світла, що падає на фотопластинку, а також тривалості експозиції, властивостей фотографічної емульсії, умов прояву фотопластинки.

Отримані на фотопластинці *спектрограми* можна використовувати для *якісного, напівкількісного та кількісного аналізів*. Перевагою аналізу з фотографічною реєстрацією є об'єктивність та документальність. Недоліком способу є те, що через трудомісткість фотографічних операцій спосіб фотографічної реєстрації не придатний для експресних аналізів, а його точність поступається точності спектрометричного аналізу. На сьогоднішній день практично не застосовується.

У фотоелектричному способі реєстрації та фотометрії спектра аналізованої проби світловий потік, що відповідає аналітичній спектральній лінії елемента, який визначається, після відділення його монохроматором від решти спектра перетворюється за допомогою ФЕП (фотоелектронного помножувача) в електричний сигнал (струм або напруга). Для виділення потрібної лінії у фокальній поверхні приладу перед ФЕП розташовують вихідну щілину.

Прилад, який використовує такий фотоелектричний спосіб реєстрації та фотометрію емісійних спектрів, називають *спектрометром*.

При використанні спектрометра виключено процеси фотографування, обробки фотоматеріалів та вимірювання почорнінь спектральних ліній. Тому при використанні цього способу час повного циклу аналізу, наприклад металопродукції, може бути приблизно вдвічі меншим, ніж при використанні фотографічного способу.

Крім цього перевагами фотоелектричного способу реєстрації та фотометрії емісійних спектрів є:

- лінійність залежності фотоструму від величини падаючого світлового потоку в дуже широких межах і ширша спектральна область випромінювання;
- спектральна чутливість фотоелектричних приладів дозволяє реєструвати світлові потоки в близькій інфрачервоній, недоступній поки що фотоемульсіям області;

– висока точність вимірювань середніх величин інтенсивностей спектральних ліній – основна перевага.

Спектрометри поділяються на *монохроматори та поліхроматори*.

Монохроматори призначені для виділення випромінювання в межах заданого спектрального інтервалу. Оптична система монохроматора включає *вхідну щілину, коліматорний об'єктив* (сферичне дзеркало, у фокусі якого знаходиться вхідна щілина, воно формує паралельний пучок променів, що падають на диспергувальний пристрій, наприклад, на дифракційну ґратку), *фокусуючий об'єктив і вихідну щілину*, що виділяє випромінювання, яке належить вузькому інтервалу довжин хвиль. У монохроматорах завжди є можливість сканування спектра шляхом повороту дифракційної ґратки.

Застосування монохроматорів, що сканують, дозволяє забезпечувати багатоелементний аналіз зі швидкістю сканування по спектру відповідно до заданої програми.

На відміну від монохроматорів, у фокальній площині фокусуючого об'єктива замість вихідної щілини може встановлюватися *багатоелементний приймач – поліхроматор*, який дозволяє реєструвати оптичне випромінювання в межах певного діапазону, наприклад, фотодіодна лінійка – лінійний світлоприймальний пристрій.

Наявні в даний час приймачі багатоелементного випромінювання (190...2600 нм) різних типів дозволяють отримувати та досліджувати спектри в ультрафіолетовій (УФ), видимій та ближній інфрачервоній (ІЧ) областях спектра, що розширює можливості АЕСА.

2. ЯКІСНИЙ І КІЛЬКІСНИЙ АТОМНО-ЕМІСІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Розрізняють якісний, напівкількісний та кількісний АЕСА.

Для будь-якого виду АЕСА аналізована проба має бути, передусім, представницькою, *тобто середній склад та властивості проби та всієї партії досліджуваного об'єкта мають бути ідентичними.*

Існують і регламентовані певні правила та особливості відбору, підготовки проби для будь-якого виду АЕСА залежно від фізичних, хімічних властивостей аналізованого об'єкта та джерела збудження емісійних спектрів, що використовується.

Основні етапи аналітичного контролю під час використання методу АЕСА:

- 1) відбір та підготовка проби;
- 2) збудження атомів елементів у джерелах збудження атомів та отримання випромінювання;
- 3) диспергування отриманого випромінювання та отримання емісійних атомних спектрів аналізованої проби;
- 4) реєстрація емісійних атомних спектрів;
- 5) вивчення зареєстрованих спектрів.

Залежно від поставленого завдання для АЕС розрізняють:

- Якісний аналіз – ідентифікація елементів в аналізованому зразку проби.
- Кількісний аналіз – визначення елементів в пробі, що аналізується.

2.1. Відбір та підготовка проби для АЕСА

Проба для АЕСА має бути усередненою. Причому у разі використання АЕСА для визначення складу проби вимоги до усереднення та однорідності в більшості випадків навіть вищі, ніж в інших методах аналізу, оскільки кількість речовини, що піддається впливу з метою отримання аналітичного сигналу, дуже мала. Крім цього, *проба для АЕСА повинна мати високу однорідність за структурою.*

При визначенні хімічного складу сталі та сплавів по ходу плавки (експрес-аналіз) пробу відбирають зачерпуванням рідкого металу та заливають у металевий кокіль. Затвердіння металу має відбуватися швидко, щоб структура твердого зразка була однорідною. Затверділа проба є

невеликим зливком (не більше 0,5 кг). Форма зливка – штабик, пруток, брусок, стрижень тощо.

Таким чином, перед відбором проби, наприклад, з ванни плавильної печі або з ковшів, необхідно ретельне перемішування металу. Підготовка металеві твердої проби для дугового та іскрового АЕСА полягає в обробці її поверхні.

Обробку поверхні (торцевої) проби, що аналізують, (з метою отримання плоского майданчика з гладкою поверхнею) проводять з використанням абразивних матеріалів, наприклад, наждачного кола, іноді на токарному верстаті. При цьому необхідно ретельно стежити, щоб поверхня проби не була забруднена металом, залишеним попередньою пробую на інструменті для обробки. На обробленій поверхні металевого зразка не повинно бути раковин, тріщин та сторонніх включень, оскільки вони можуть потрапити в поле дії електричного розряду та значно викривити результати аналізу.

У камері джерела збудження приладу для АЕСА встановлюють у спеціальних тримачах для електродів пробу (робочий електрод) і на певній відстані від обробленої поверхні проби встановлюють підставний (допоміжний) електрод у вигляді стрижня діаметром 6 ...10 мм і довжиною до 150 мм. Матеріалом допоміжного електрода може бути чистий метал, який не визначається у пробі, наприклад, мідь, залізо, нікель, алюміній, цинк, срібло, а також графіт спеціальної очистки (спектрально чистий графіт), вугілля. Поверхню допоміжного електрода обробляють перед АЕСА на спеціальному верстаті для заточування електродів.

Для аналізу руд, мінералів, шлаків, вогнетривів, а іноді для аналізу металу, пробу піддають подрібненню різними способами. Отримані порошки – складніший об'єкт для АЕСА, ніж металеві тверді проби. Методи введення порошків в ДЗ різноманітні. Зазвичай випаровування проби здійснюють з отвору (каналу) вугільного або графітового електрода при горінні дуги. У дузі графітові чи вугільні електроди внаслідок низької теплопровідності сильно розігріваються. Температура на поверхні електродів виявляється достатньою для випаровування практично будь-яких речовин.

2.2. Якісний АЕСА

Довжина хвилі (енергія квантів) випромінювання, що випромінюється термічно збудженими атомами проби при їх релаксації, визначається будовою зовнішніх електронних оболонок атомів. Оскільки будова електронної оболонки унікальна для кожного хімічного елемента, реєстрація та дослідження випромінювання певної довжини хвилі дозволяє визначити, атоми якого елемента містяться в аналізованій пробі.

Завданням якісного АЕСА є ідентифікація спектральних ліній на підставі отримання, реєстрації, дослідження емісійного спектра проби, тобто визначення, з яких конкретних елементів складається аналізована проба. Розшифрування емісійного спектра проби дозволяє визначити, яким елементам відповідають його спектральні лінії.

У спектрографічному методі (спектрографічний спосіб реєстрації емісійних спектрів) для розшифровки спектра та визначення довжини хвилі досліджуваної (шуканої) лінії користуються, наприклад, спектрами порівняння, в яких відомі та зазначені довжини хвиль окремих ліній. При цьому дослідження емісійного спектра проби проводять за відносним положенням спектральних ліній у спектрі порівняння (наприклад, у добре вивченому спектрі заліза, що має характерні групи ліній з відомими λ в різних областях довжинами хвиль) і спектральній лінії елемента, що ідентифікується. Слід враховувати, що ці спектри повинні бути отримані за однакових способів збудження атомів і реєстрації емісійних спектрів.

Визначення довжин хвиль спектральних ліній зазвичай проводять методом лінійної інтерполяції, використовуючи формулу Гартмана:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{x_1 + x_2} x_1, \quad (2.1)$$

де λ_1 та λ_2 – значення довжин хвиль спектральних ліній у спектрі заліза, сусідніх зі спектральною лінією шуканого елемента з довжиною хвилі λ_x , ці значення визначають за атласом спектральних ліній заліза при відповідних (таких як і для аналізованої проби) способах збудження та реєстрації спектрів; x_1 та x_2 – значення вимірних відстаней між спектральними лініями з λ_1 та λ_x і λ_2 та λ_x відповідно.

За допомогою таблиць атласу спектральних ліній елементів для відповідного приладу, за допомогою якого були отримані спектри порівняння (наприклад, спектр спектрально чистого заліза) та аналізованої проби, за значенням λ_x визначають, якому елементу належить досліджувана спектральна лінія емісійного спектра аналізованого зразка. На сьогоднішній день цей підхід практично не використовується.

2.3. Напівкількісний та кількісний АЕСА

До напівкількісного спектрального аналізу відноситься АЕСА з використанням приладів із візуальним способом реєстрації спектра (спектроскопів, стилоскопів, стилоскопів).

Існує два основних методи кількісного АЕСА, що відрізняються способом реєстрації аналітичного сигналу (АС): *спектрографічний та спектрометричний*.

Спектрографічний метод ґрунтується на фотографічному способі реєстрації емісійного спектра.

Спектрометричний метод ґрунтується на прямому вимірі інтенсивності спектральної лінії за допомогою фотоелектричного приймача світла (випромінювання).

Вибір того чи іншого методу визначається аналітичним завданням.

Для проведення кількісного АЕСА необхідно враховувати вплив різних факторів на *інтенсивність спектральних ліній*, за якими визначають вміст елемента: частки збуджених атомів в атомній парі, ступеня іонізації атомів, самопоглинання, взаємного впливу елементів та ін.

При кількісному аналізі визначають зміст шуканого елемента в за допомогою залежності величини аналітичного сигналу – інтенсивності спектральної лінії шуканого елемента – від змісту його у пробі.

Інтенсивність спектральної лінії оцінюють як щільність почорніння або оптичної щільності лінії на фотопластинці або світловий потік на фотоелектричний приймач.

Залежність інтенсивності спектральної лінії шуканого елемента від його змісту у пробі визначається складним чином та добре описується рівнянням Шайбе–Ломакіна. Існує багато важкоконтрольованих факторів (валовий склад проб, їх структура, дисперсність, параметри джерела збудження спектрів, нестабільність реєструючих пристроїв тощо), що впливають на складний характер цієї залежності. Тому, як правило, для встановлення такої залежності (побудови *градувального графіка*) використовують *набір зразків (еталонів або стандартних зразків складу аналізованого зразка)*, які за валовим складом і структурою найбільш близькі до аналізованої речовини або адекватні їй, що містять відомі кількості визначуваних елементів.

Стандартними зразками для спектрального аналізу (або АЕСА) металів і сплавів можуть бути спеціально приготовлені металеві сплави,

суміші речовин, розчини, у тому числі стандартні зразки складу, що випускаються промисловістю.

Для усунення впливу неминучого розходження властивостей аналізованого та стандартних зразків на результати АЕСА використовують різні прийоми. Наприклад, порівнюють спектральні лінії елемента, який визначається, і так званого *елемента порівняння*, близького за хімічними та фізичними властивостями, умовами збудження спектральної лінії до елемента, що аналізується. При аналізі матеріалів, що випускаються серійно або однотипних матеріалів, можна застосовувати одні й ті ж градуювальні залежності, які періодично слід коригувати, наприклад, за зразками порівняння.

Залежність аналітичного сигналу (інтенсивності спектральної лінії елемента, який аналізується $I_{\text{л}}$) від концентрації елемента в пробі визначається рівнянням Шайбе-Ломакіна:

$$I_{\text{л}} = aC^b, \quad (2.2)$$

де $I_{\text{л}}$ – інтенсивність спектральної лінії елемента; C – концентрація елемента у пробі; a та b – сталі, значення яких залежать від змісту елементів, що визначаються, та умов збудження емісійного спектра.

Зручніше користуватися логарифмічними координатами, тоді рівняння виглядає наступним чином:

$$\lg I_{\text{л}} = \lg a - b \lg C, \quad (2.3)$$

графічно це пряма лінія в координатах $\lg I - \lg C$ (рис. 2.1).

Однак це рівняння справедливе для всіх спектральних ліній, вільних від *самопоглинання*, за строго постійних умов експерименту.

Оскільки практично неможливо підтримувати умови аналізу постійними, то в кількісному АЕСА використовують не абсолютні, а відносні концентрації та інтенсивності.

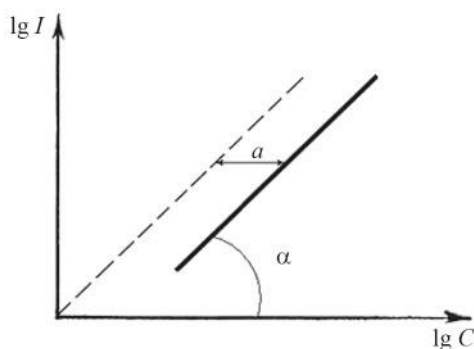


Рис. 2.1. Вид градуювального графіка в АЕСА

Тоді при використанні аналітичної пари ліній (гомологічних ліній) у вираз (2.3) замість $I_{\text{л}}$ підставляють значення відносної інтенсивності $I_{\text{л}}/I_{\text{л.ср}}$, де $I_{\text{л.ср}}$ – інтенсивність лінії порівняння (наприклад, спектральної лінії елемента – внутрішнього стандарту).

Так, при *фотографічному способі реєстрації* емісійних спектрів відношення $I_{\text{л}}/I_{\text{л.ср}}$ оцінюють у вигляді різниці густин почорніння відповідних ліній (ΔS), і зв'язок густин почорніння спектральних ліній на фотопластинці може бути представлений у вигляді

$$\Delta S/\gamma = \lg I_{\text{л}} / I_{\text{л.ср}} \quad (2.4)$$

або

$$\Delta S = \gamma \lg I_{\text{л}} / I_{\text{л.ср}}, \quad (2.5)$$

де γ – фактор контрастності фотопластинки.

Використовуючи спектрограф з фотографічним способом реєстрації емісійних спектрів, фотографують на одну фотопластинку спектри проби, що аналізується, і не менше трьох стандартних зразків складу (еталонів). Кожен спектр фотографують бажано не менше трьох разів. Потім у кожному спектрі визначають різницю густин почорніння S (за допомогою *мікроденситометра*, враховуючи густину почорніння фону) досліджуваних спектральних ліній елементів та елемента – внутрішнього стандарту. За отриманими усередненими значеннями ΔS (для кожної аналітичної пари ліній у спектрі кожного еталона) будують *градувальний графік* у координатах $\Delta S - \lg C$, де C – концентрація шуканого елемента в еталонах. Провівши визначення ΔS для шуканого елемента в емісійному спектрі проби, що аналізується, знаходять за отриманим графіком його концентрацію.

3. АНАЛІТИЧНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ АТОМНО-ЕМІСІЙНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

До аналітичного обладнання для АЕСА відносяться спектральні прилади та пристрої, що виконують функції відповідно до сутності та схеми методу АЕСА.

Основні вузли спектрального приладу розглянуті у п. 1.3.

Для АЕСА, як для інструментального методу, важливо, які характеристики має спектральний прилад.

Основні характеристики спектрального приладу

Робоча спектральна область

Кожен спектральний прилад розрахований працювати у певному діапазоні оптичного спектра. Оптичні деталі самого приладу та системи освітлення щілини мають бути прозорими у всій робочій області спектра.

Світлосила приладу

Світлосила спектрального приладу характеризує освітленість, створювану у фокальній площині фокусуєчого об'єктива, або потік випромінювання, що падає на приймач випромінювання. У застосуванні спектральних приладів світлосилу визначають як відношення освітленості або світлового потоку на виході приладу до монохроматичної яскравості на вході приладу.

Досліджуваний спектр може бути смугастим, тобто складатися з порівняно вузьких спектральних ліній чи суцільним, тобто займати значну частину спектра.

Для отримання найбільшого освітлення при фотографуванні спектральних ліній слід вибирати прилади з короткофокусною оптикою. Зі збільшенням ширини вхідної щілини освітленість, що отримується від вузьких спектральних ліній, залишається незмінною, але зростає геометрична ширина ліній.

Роздільна здатність спектрального приладу

Роздільна здатність (роздільна сила) приладу характеризує можливість роздільної реєстрації сусідніх спектральних ліній.

Може виявитися, що *спектральний прилад не в змозі передати два близьких по довжинах хвиль випромінювання у вигляді спектральних ліній, що спостерігаються окремо*. Контури таких ліній перекриватимуться. У цьому випадку говорять, що *прилад не розділяє дві спектральні лінії, що знаходяться поруч*.

Кількісно роздільна здатність визначається співвідношенням

$$R = \lambda/\delta\lambda,$$

де величина $\delta\lambda$ називається межею розділення приладу та визначається шириною інструментального контуру лінії.

Сучасна реєструюча апаратура та методики забезпечують роздільне спостереження досить близьких спектральних ліній з невеликою різницею в їхній інтенсивності. Роздільна здатність зменшується зі збільшенням ширини вхідної спектральної щілини. Величина вхідної спектральної щілини є важливою характеристикою спектрального приладу та пов'язана з поняттям *ширини спектральної лінії* – це міра немонохроматичності спектральної лінії.

Нормальною шириною щілини є величина, коли ширина її геометричного зображення фокальної площині приладу дорівнює ширині центральної частини головного дифракційного максимуму в цій же площині. Ширина зображення щілини не може бути меншою за дифракційну межу. Якщо робити ширину щілини менше, то це не підходить для отримання дуже тонких спектральних ліній. При ширині щілини, більшої ніж нормальна, *загальна ширина спектральної лінії* визначається переважно шириною щілини. При ширині щілини менше нормальної, основний внесок у ширину лінії вносить дифракція.

Реальна роздільна здатність спектральних приладів дещо менша. Однією з основних причин зменшення роздільної здатності є різні види *аберацій*² в оптичній схемі. Іноді реальна роздільна здатність обмежена якістю виготовлення оптичних деталей або недостатньо точною установкою їх у приладі.

Лінійна дисперсія

Однією з найважливіших характеристик спектрального приладу є *лінійна дисперсія*, яка показує, як швидко змінюється відстань між спектральними лініями фокальної площині залежно від довжини хвилі. Часто використовують величину зворотної лінійної дисперсії, що визначає спектральний інтервал, який вміщується на довжині спектра, що дорівнює 1 мм.

² Аберації оптичних систем (від лат. *aberratio* – ухилення, видалення) – викривлення зображень, що даються реальними оптичними системами, які полягають у тому, що оптичні зображення неточно відповідають предмету, виявляються розмитими (монохроматична геометрична аберація оптичної системи) або забарвленими (хроматична аберація). Найчастіше аберації обох типів проявляються одночасно.

На рис. 3.1 показаний один і той самий спектр, отриманий на приладах з різною дисперсією. Спектр 2 отримано на приладі з меншою зворотною дисперсією.

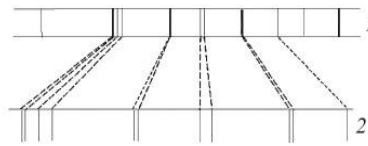


Рис. 3.1. Види спектрів (1 та 2), зареєстрованих фотографічно на приладах з різною дисперсією. Дисперсія приладу 2 менше дисперсії приладу 1

Спектрографи призначені для одночасної реєстрації щодо широкого спектра (див. рис. 1.7).

На відміну від монохроматорів, у *поліхроматорах* у фокальній площині фокусуємого об'єктива замість вихідної щілини встановлюється багатоелементний приймач (фотодіодна лінійка, ПЗС-лінійка, ПЗС-матриця³ та ін.), що дозволяє реєструвати оптичне випромінювання в межах певного поля.

Спектрографи використовуються переважно в ультрафіолетовій, видимій та ближній інфрачервоній ділянках спектру, що обумовлено багатоелементними приймачами випромінювання (190...2600 нм).

Спектри одержують за допомогою спектрографів та спектрометрів (квантометрів) (рис. 3.2). Є багато типів цих приладів, що відрізняються світлосилою, дисперсією, роздільною здатністю, робочою областю діапазону. Велика світлосила необхідна для реєстрації слабких випромінювань, велика дисперсія – для поділу спектральних ліній з близькими довжинами хвиль під час аналізу речовин з багатолінійчастими спектрами, і навіть підвищення чутливості аналізу. Як пристрої, що диспергують світло, використовують дифракційні ґратки (пласкі, увігнуті, нарізні, голографічні, профільовані), що мають від кількох сотень до кількох тисяч штрихів на міліметр, значно рідше – кварцові або скляні призми.

При якісному АЕСА використання спектрографів краще, оскільки вони дозволяють вивчати відразу весь емісійний спектр зразка (в робочій області приладу). Для кількісного аналізу спектрографи використовують із-за порівняно невисокої вартості та простоти обслуговування.

³ ПЗС-матриця – спеціалізована аналогова інтегральна мікросхема, що складається з світлочутливих фотодіодів, виконана на основі кремнію, яка використовує технологію ПЗЗ – приладів із зарядним зв'язком.

Фотопластинка або фотозображення спектра проби є документом, який можна зберегти і завжди повернутися при виникненні спірних питань для конкретної проби, що аналізується.

Почорніння спектральних ліній на фотопластинках вимірюють за допомогою мікрофотометрів (мікроденситометрів).

У спектрометрах здійснюється фотоелектрична реєстрація аналітичних сигналів за допомогою фотоелектронних помножувачів (ФЕП) з автоматичною комп'ютерною обробкою отриманих даних. Фотоелектричні багатоканальні (до 40 каналів і більше) поліхроматори в квантометрах (див. рис. 3.2) дозволяють одночасно реєструвати аналітичні лінії всіх передбачених програмою елементів, що визначаються.

Вихідні щілини поліхроматора виділяють із спектра випромінювання досліджуваної речовини аналітичні лінії та лінії порівняння, відповідні потоки посилюються на приймачі (фотопомножувачі), що встановлені в кожній щілині. Фотоструми приймачів заряджають накопичувальні конденсатори, а величини їх зарядів, накопичені за час експозиції, є мірою інтенсивностей спектральних ліній, які пропорційні концентраціям елементів в пробі.

Існуючі моделі квантометрів розрізняються робочими діапазонами спектра (всередині області 170...1000 мкм), числом одночасно працюючих каналів (від 2 до 80), ступенем автоматизації, способами збудження спектрів (дуга, іскра, ІЗП).

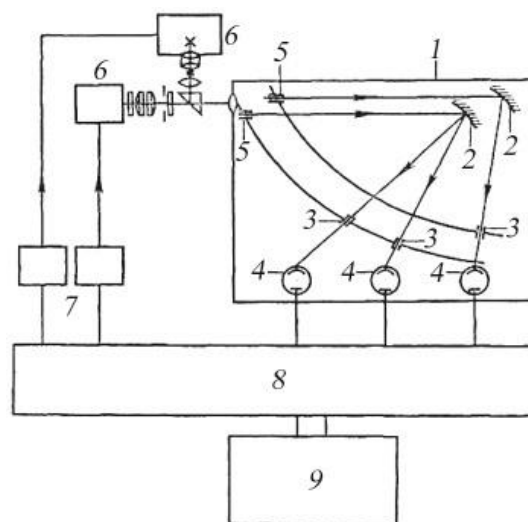


Рис. 3.2. Схема квантометра (спектрометра) (з 40 каналів реєстрації показано лише три): 1 – поліхроматор; 2 – дифракційна ґратка; 3 – вихідні щілини; 4 – фотоелектронний помножувач; 5 – вхідні щілини; 6 – штативи із джерелами світла; 7 – генератори іскрового чи дугового розрядів, чи ІЗП; 8 – електронно-реєструючий пристрій; 9 – керуючий обчислювальний комплекс

Квантометри використовують для експресного атомно-емісійного аналізу в різних галузях промисловості, зокрема й у металургії.

При використанні квантометрів тривалість аналізу визначається значною мірою етапами підготовки до аналізу вихідної речовини. Істотне скорочення часу пробопідготовки досягається автоматизацією найбільш тривалих етапів: розчинення, приведення розчинів до стандартного складу, окислення металів, розтирання та змішування порошків, відбору проб заданої маси. У багатьох випадках багатоелементний спектральний аналіз виконується протягом декількох хвилин, наприклад, як при аналізі розчинів з використанням автоматизованих фотоелектричних спектрометрів з ІЗП або при аналізі металів у процесі плавки з автоматичною подачею проб у джерело випромінювання.

Для визначення елементів (С, S, Р, As та ін.) найбільш інтенсивні аналітичні лінії, яких розташовані в УФ області спектра при довжинах хвиль менше 180...200 нм, застосовують *вакуумні спектрометри*.

На виході спектрографів замість фотопластинок і на виході спектрометрів замість ФЕП в даний час успішно встановлюють багатоканальні аналізатори емісійних спектрів (МАЕС). Вони призначені для вимірювання інтенсивностей спектральних ліній, подальшої обробки та представлення результатів якісного, напівкількісного та кількісного елементного аналізу речовини.

Принцип дії спектрального приладу з МАЕС заснований на вимірюванні інтенсивності ліній емісійного спектра атомів аналізованих елементів, що генерується джерелом збудження спектрів. Зміст елементів у зразку визначається за градувальними залежностями між інтенсивністю ліній у спектрах атомної емісії елементів та їх вмістом у аналізованих пробах.

Спектральний прилад з МАЕС включає наступні основні вузли:

- джерело збудження спектра;
- диспергуючий пристрій;
- МАЕС з відповідним програмним забезпеченням, що дозволяє управляти аналізатором, введення атомно-емісійних спектрів у комп'ютер, вимірювання інтенсивностей спектральних ліній з подальшою обробкою результатів вимірювання та обчисленням масової частки елементів, що визначаються.

На рис. 3.3 наведено структуру спектрального приладу з МАЕС, який включає багатокристалъну збірку, блок електронної реєстрації, блок живлення, комп'ютер та інтерфейс.

*Багатокристалъна збірка*⁴ містить кілька фотодіодних лінійок та термостат на основі мікрохолодильників Пельтьє.

Блок електронної реєстрації складається з підсилювача вихідного сигналу лінійок фотодіодів, системи стабілізації температури збірки, аналого-цифрового перетворювача (АЦП), формувальника рівнів керуючих напруг, контролера, таймера і буфера сигналів. Призначений для керування роботою фотоелектричного перетворення оптичного спектра у вихідний сигнал при заданому часі експозиції, його оцифрування і введення в комп'ютер (кількість введених за один цикл вимірювання спектрів зазвичай становить кілька сотень).

Отримання, обробка та аналіз атомно-емісійних спектрів здійснюється за допомогою відповідного програмного забезпечення, наприклад «Атом».

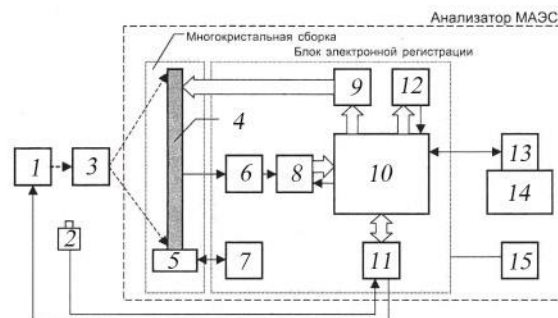


Рис. 3.3. Структурна схема спектрального приладу з МАЕС

1 – джерело збудження спектра; 2 – кнопка «Пуск»; 3 – спектральний прилад; 4 – фотодіодні лінійки збірки; 5 – мікрохолодильник Пельтьє; 6 – підсилювач; 7 – блок стабілізації температури збірки; 8 – АЦП; 9 – формувач рівнів керуючих напруг; 10 – контролер; 11 – буфер сигналів; 12 – таймер; 13 – інтерфейс; 14 – комп'ютер; 15 – блок живлення

⁴ Простою та надійною в експлуатації є конструкція збірок з лінійних детекторів у безкорпусному (інакше – у кристалъному) виконанні. Такі збірки називають багатокристалъними. Вони створені на основі базових лінійок фотодіодів у кристалъному виконанні з фотоелектричними та геометричними характеристиками, необхідними для забезпечення високої технологічності побудови збірок на їх основі та для отримання результатів АЕСА з метрологічними показниками якості щонайменше не гірше, ніж з традиційними системами – фотопластинками та фотопоможувачами.

Практично всі типи та моделі спектральних приладів можуть бути модернізовані за допомогою МАЕС.

У табл. 3.1 представлені характеристики різних, у тому числі модернізованих за допомогою МАЕС, спектральних приладів.

Порівняно з фотопластинками МАЕС забезпечує:

- пряме фотоелектричне перетворення оптичного зображення спектра в електричні сигнали з подальшим перетворенням на цифрові коди і введенням в комп'ютер;
- ширший діапазон спектральної чутливості;
- ширший динамічний діапазон;
- отримання результатів аналізу в реальному часі;
- розвинений програмний сервіс, у тому числі щодо ведення бази даних та архівів, а також дозволяє прискорити розробку нових аналітичних методик кількісного, напівкількісного та якісного атомно-емісійного спектрального аналізу елементного складу речовини.

Таблиця 3.1

Спектральні прилади та їх параметри

Оптична система спектрального приладу	Найменування спектрального приладу	Зворотна лінійна дисперсія, нм/мм	Робочий спектральний діапазон, нм
Призма	ІСП-28 ІСП-30	0,4...30	210...600
З плоскою дифракційною ґраткою	ДФС-8 ДФС-13 PGS-2 (LMA-10) Колібрі-2	0,3; 0,6 0,1; 0,2; 0,4 0,74 30,9; 14,4; 5,3	190...1000 190...1000 190...1000 190...1100; 390...860; 440...600
З увігнутими дифракційними ґратками	МФС-4,6,7,8 МФС-3,5 ДФС-10М ДФС-36 ДФС-41 ДФС-51 ДФС-458С ДФС-44 Гранд Гранд-Експерт Експрес SpectroLab Polyvac	0,55 0,83 0,41 0,26 0,55 0,41 0,52 0,27; 0,36 0,4 0,4 0,5 0,35 0,5	190...410 190...500 200...700 200...500 175...380 170...340 230...350 (190...370)* 200...350; 340...550 190...350; 385...470 170...350; 390...445 190...365, 390...545 170...500 175...450

Оптична система спектрального приладу	Найменування спектрального приладу	Зворотна лінійна дисперсія, нм/мм	Робочий спектральний діапазон, нм
	Atomcomp/ICAP	0,55	175...450
	Baird HA12	0,6	210...450
Зі схрещеною дисперсією	СТЕ-1	0,38; 0,47; 0,64	220...270 (208...272)* 252...337 (272...355)* 336...450 (380...445)*

*Робочий спектральний діапазон під час встановлення аналізатора МАЕС

Порівняно з фотопомножувачами МАЕС забезпечує:

- більшу ефективність;
- ширший діапазон спектральної чутливості;
- відсутність обмеження на кількість реєстрованих спектральних ліній;
- можливість аналізу форми спектральної лінії;
- можливість врахування фону під спектральною лінією;
- можливість автоматичної корекції температурного зсуву спектрів по реперним лініям;
- високу надійність роботи.

Покращення характеристик досягається завдяки ширшому діапазону спектральної чутливості МАЕС (160...1100 нм) у порівнянні з фотопластинками та ФЕП, можливості розташування лінійок фотодіодів по криволінійній поверхні, компактності застосовуваних збірок та інших факторів. В результаті введення та візуалізації спектрів у реальному часі (від 10 до 1000 спектрів за секунду) можна оперативно проводити юстирування оптичної системи спектрального приладу без використання додаткового обладнання.

Спектральні прилади з МАЕС успішно використовують у науково-дослідних та виробничих аналітичних лабораторіях для АЕСА сталей, чавунів, алюмінієвих, цинкових, свинцевих, мідних та інших сплавів, а також графітових порошків, природних геологічних зразків, продукції глиноземного та феросплавного виробництв, чистих металів.

4. МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА АНАЛІТИЧНІ МОЖЛИВОСТІ МЕТОДУ АТОМНО-ЕМІСІЙНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

АЕСА став найважливішим методом аналітичного контролю якості металургійної продукції від сировини до виробів завдяки його експресності, універсальності, багатоелементності та високій чутливості. АЕСА добре підходить для рутинних масових аналізів металів та сплавів у промисловому масштабі. При використанні спеціальних методик межі виявлення окремих елементів, включаючи деякі неметали, надзвичайно низькі, що робить ці методики придатними для визначення *мікрокількостей домішок*. Деякі види АЕСА, за винятком випадків, коли є лише незначна кількість проби, є практично *неруйнівними*, тому що для аналізу не потрібно переводити аналізовану пробу в розчин, за винятком застосування АЕСА з ІЗП, який при цьому дозволяє отримувати нижчі межі виявлення елементів з хорошою відтворюваністю.

Як і всі інструментальні методи аналізу, кількісний АЕСА заснований на порівняльному дослідженні аналізованого зразка і стандартних зразків відомого складу, тобто *необхідно використовувати стандартні зразки складу*, адекватного аналізованій пробі. Наявність стандартних зразків складу дозволяє насамперед проводити перевірку правильності проведеного аналізу та градуювання спектроаналітичної установки.

Точність спектрального аналізу загалом задовольняє практичним вимогам у більшості випадків визначення домішок та легуючих елементів, за винятком визначення високих концентрацій основних компонентів сплавів.

У табл. 4.1 наведено дані для порівняння АЕСА з іншими методами елементного аналізу.

Критеріями для оцінки та вибору методів контролю, зокрема видів АЕСА, є їх *метрологічні характеристики* (інтервал визначаємих змістів, верхня та нижня межі визначаємого вмісту речовин, межа виявлення (чутливість), відтворюваність, правильність), а також *аналітичні характеристики* (селективність, тривалість, продуктивність).

**Порівняльна характеристика АЕСА
та інших поширених методів елементного аналізу***

Метод	Межі виявлення			Відносне стандартне відхилення	Наважка або аліквота
	Відносні		Абсолютні, г		
	Для твердих речовин, %	Для розчинів, мг/мл			
АЕСА з вугільною дугою	$10^{-5} \dots 10^{-4}$	–	$10^{-8} \dots 10^{-7}$	0,05...0,015	10...100 мг
АЕСА з ІЗП	$10^{-7} \dots 10^{-4}$	$10^{-4} \dots 10^{-2}$	$10^{-9} \dots 10^{-7}$	0,01...0,05	1...5 мл
Хіміко-спектральний	$10^{-7} \dots 10^{-6}$	–	$10^{-8} \dots 10^{-7}$	0,15...0,3	≤ 5 г
Атомно-абсорбційний:					
атомізація в полум'ї	$10^{-6} \dots 10^{-3**}$	$10^{-3} \dots 10^{-1}$	$10^{-9} \dots 10^{-6}$	0,01...0,05	1...5 мл
електротермічна атомізація у графітовій печі	$10^{-8} \dots 10^{-5**}$	$10^{-6} \dots 10^{-4}$	$10^{-13} \dots 10^{-10}$	0,02...0,1	0,1...1 мг
Атомно-флуоресцентний аналіз	$10^{-8} \dots 10^{-6**}$	$10^{-6} \dots 10^{-4}$	$10^{-11} \dots 10^{-9}$	0,01...0,05	1...5 мл
Рентгенофлуоресцентний аналіз	$10^{-3} \dots 10^{-4}$	–	–	0,01...0,001	≥ 5
Спектрофотометрія	$10^{-4} \dots 10^{-3**}$	$10^{-5} \dots 10^{-3}$	$10^{-11} \dots 10^{-8}$	0,01...0,03	0,2...25 мл

* Для всіх наведених методів діапазон визначаємих змістів становить 3-4 порядки та більше (з урахуванням можливості розведення аналізованої речовини).

** При переведенні проби в розчин

Інтервал визначуваного вмісту (елементів) – це передбачена певною, заданою методикою область значень вмісту визначаємих речовин. Метод АЕСА застосовують для кількісного визначення елементів в широких межах відносного вмісту речовин: основних ($100 - n \cdot 1,0$ %) – макрокомпонент, матричний компонент; неосновних ($n \cdot 1,0 \dots 0,01$ %) – легуючих; слідових ($< 0,01$ %) – домішкових.

Нижня межа (C_n) – це *найменше* значення визначаємого вмісту, що обмежує інтервал визначаємих вмістів.

Верхня межа (C_v) – це *найбільше* значення визначаємого вмісту, що обмежує інтервал визначаємих вмістів.

Межа виявлення (C_{min}) – найменший вміст, при якому за заданою методикою можна виявити присутність визначаємого компонента із заданою довірчою ймовірністю.

Правильність результатів аналізу характеризується значенням *систематичної похибки*. За природою розрізняють аналітичні та інструментальні похибки. За впливом на результат аналізу систематичні похибки ділять на позитивні, які призводять до завищення значень аналітичного сигналу і, отже, до завищених значень визначаємих вмістів речовини, і негативні, які призводять до заниження значень визначаємих вмістів речовини. Крім цього, систематичні похибки поділяють на постійні (адитивні), значення яких не пов'язане з абсолютним значенням аналітичного сигналу (масою аналітичної наважки), та пропорційні (мультиплікативні), значення яких пропорційне значенню аналітичного сигналу. Аналіз дає лише тоді правильний результат, якщо він вільний від систематичних похибок. Систематичні похибки можуть виникати на будь-якому етапі аналітичного процесу і з різних причин, насамперед через недостатнє представництво складу відібраної (і при необхідності зваженої) проби, а також неправильно обраного способу підготовки проби до вимірювання.

Точність АЕСА визначається величиною систематичних та випадкових похибок за умови, що промахи виключені з розрахунків. Передбачається, що випадкові похибки підпорядковуються нормальному закону розподілу.

При правильно налаштованому обладнанні для АЕСА та виконанні відповідних рекомендацій щодо процедури аналізу основними джерелами систематичних похибок є похибки, пов'язані з впливом структури та хімічного складу проб на результати аналізу.

Ці похибки можуть бути виявлені зіставленням результатів аналізу проб, виконаного хімічним та спектральним методами по великій виборці (не менше 20 проб).

В АЕСА однією з найпоширеніших у фізичних методах аналізу причин систематичних похибок є *неправильне градування спектрометру*, зокрема, побудова градувальних графіків на основі хибних зразків для градування.

Слід зазначити, що для дуги змінного струму характерні вищі межі виявлення елементів, ніж дуги постійного струму. При цьому завдяки більшій стабільності розряду вище відтворюваність результатів аналізу.

Дані таблиці. 4.2, як приклад, характеризують методики АЕСА феросплавів та руд для конкретного способу підготовки проби.

Таблиця 4.2

**Короткі характеристики деяких методик атомно-емісійного
спектрального аналізу феросплавів та руд
(спосіб підготовки проб – брикетування)**

Матеріал	Зв'язуючі добавки, масове співвідношення проба: зв'язуюча речовина	Визначаємі компоненти (діапазон % мас.)	Джерела збудження спектрів	Відносне стандартне відхилення результатів вимірів Sr
Ферромарганець	Порошок заліза 1:1	C (1,5...7,0) Si (1,0...9,0) P (0,1...0,6)	Високовольтна іскра Високовольтна іскра Дуга змінного струму	0,02 0,03 0,044
Феросиліцій	Порошок міді 3:7	Si* (20...80) Mn (0,3...1,0) Al (1,0...2,5)	Високовольтна іскра Високовольтна іскра Високовольтна іскра	0,025 0,04 0,04
Ферротітан	Порошок міді 1: 1 Порошок алюмінію 1:1	Ti* (≤ 35 ; ≥ 65) Si (1,0...4,5) Al (1,0...7,0)) Cu до 3	Високовольтна іскра Високовольтна іскра Високовольтна іскра Високовольтна іскра	0,013...0,02
Хромова руда	Мідний порошок 1:3	Cr ₂ O ₃ * (53...59) Al ₂ O ₃ * (9...12) SiO ₂ * (2...7) FeO* (12...17) MgO* (13...16)	Високовольтна іскра Високовольтна іскра Високовольтна іскра Високовольтна іскра Високовольтна іскра	0,02 0,07 0,08 0,05 0,05

*Матричний компонент

Основою розвитку методу АЕСА є створення сучасних приладів, що дозволяють реалізувати потенційні можливості цього універсального методу.

Контрольні питання

1. Що таке спектральна лінія?
2. Які спектральні лінії називаються резонансними, гомологічними, останніми?
3. Які види спектрів ви знаєте?
4. Що є якісною та кількісною характеристиками в АЕСА?
5. Які чинники впливають на інтенсивність спектральної лінії?
6. Як залежить інтенсивність спектральної лінії від концентрації елемента у пробі?
7. Що таке самопоглинання?
8. Як влаштований спектрограф/спектрометр?
9. З яких етапів складається аналітичний контроль із використанням АЕСА?
10. Опишіть особливості використання ІЗП-спектрометрів.
11. Порівняйте між собою різні джерела збудження в АЕСА. В чому їх переваги та недоліки? Які особливості їх використання?
12. Порівняйте метрологічні характеристики АЕСА та ААС. Обґрунтуйте необхідність використання того чи іншого аналітичного методу на конкретних прикладах.

Список літератури

1. Чеботарьов О. М. *Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Частина II. Оптичні методи аналізу: методичний посібник для самостійної роботи студентів хімічного факультету.* – Одеса: ОНУ ім. І. І. Мечникова, 2023. – 84 с.
2. Мельничук Д. О., Мельничук С. Д., Войціцький В. М. та ін. *Спектроскопічні методи аналізу: основи і методики: навчальний посібник для підготовки студентів вищих навчальних закладів / за ред. акад. Д. О. Мельничука.* – К.: ЦП «Компринт», 2016. – 289 с.
3. Біла Є. Є., Обушак М. Д. *Спектральні методи аналізу в органічній хімії: навчальний посібник.* – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2023. – 92 с.
4. Методичні рекомендації для самостійної роботи студентів Природничого коледжу з курсу «Спектральний аналіз» / А. М. Тупис, І. О. Пацай, Л. В. Олексів. – Львів: Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2017. – 25 с.
5. Thomas R. *Practical Guide to ICP-MS and Other Atomic Spectroscopy Techniques: A Tutorial for Beginners.* 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2023. – 460 p.
6. Vanhaecke F., Todolí, J. L., Schlemmer, G., & Hinds, M. W. *Elemental Analysis: ICP-MS, ICP-OES, AAS, XRF.* Berlin: De Gruyter, 2025. – 470 p.
7. Svanberg S. *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications.* 5th ed. Cham: Springer, 2022. – 686 p.
8. Fisher A. *Atomic Spectrometric Methods of Analysis.* Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2025. – 206 p.

Навчальне видання

**СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

**ЧАСТИНА 3
ОПТИКО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ
З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

для здобувачів третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти
спеціальності ЕЗ Хімія, ОНП Хімія

Електронне практичне видання

Укладачі:

**Снігур Денис Васильович
Жуковецька Олена Михайлівна
Гузенко Олена Михайлівна
Чиж Іван Васильович**

В авторській редакції

Затв. авт. 07.10.2025. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 1,3 МБ. Зам. № 2964.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua