

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) УНИВЕРСИТЕТ  
Институт геологии и нефтегазовых технологий  
Кафедра региональной геологии и полезных ископаемых

**Учебно-методическое пособие**  
**«АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ»**  
для студентов направления «Геология» (020700)  
и специальности «Геология» (020300)

КАЗАНЬ 2012

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУ ВПО  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

*методической комиссии геологического факультета  
Протокол №1 от 24 сентября 2012 г.*

*заседания кафедры региональной геологии и полезных ископаемых  
Протокол №6 от 26 апреля 2012 г.*

*Научный редактор:*

Док.-геол.-мин.наук, профессор И.Н. Пеньков

*Рецензенты: док. геол.-мин.наук, доцент Сунгатуллин Р.Х.*

*канд. геол.-мин.наук., доцент Королев Э.А.*

**Хасанов Р.Р., Хусаинов Р.Р.**

**Атомно-эмиссионный спектральный анализ:** Учебно-методическое пособие / Р.Р. Хасанов, Р.Р. Хусаинов. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2012. – 27 с.

## 1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Эмиссионным, или атомным, спектральным анализом называют метод исследования элементного (качественного и количественного) состава вещества по спектру излучения его атомов.

Спектры излучения атомов наблюдают на специальных оптических приборах, помещая исследуемые пробы в такие источники энергии, как газовое пламя, электрическая дуга постоянного или переменного тока, высоковольтная искра и т. п. При этом происходит испарение и диссоциация исследуемых веществ на атомы и ионы, которые возбуждаются и дают спектры испускания (эмиссионный спектр). Испускание света атомами происходит за счет изменения их энергии. В невозбужденном, т. е. нормальном состоянии атомы обладают минимальной энергией  $E_0$ . При подведении энергии, например, при столкновении с быстролетающими электронами, энергия которых достаточна для возбуждения, атомы возбуждаются, электроны переходят на более высокий энергетический уровень.

Через очень короткое время ( $\sim 10^{-8}$  с) электрон самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия  $\Delta E$  излучается в виде светового кванта  $\Delta E = h\nu$ , где  $h$  – постоянная Планка.

Свет, излучаемый атомами, при помощи спектрального прибора разлагается в эмиссионный спектр, состоящий из набора отдельных спектральных линий (линейчатый спектр). По характерным линиям в спектре можно идентифицировать элементы, содержащиеся в анализируемом веществе (качественный спектральный анализ), а по относительным интенсивностям спектральных линий – определять концентрацию элемента в исследуемом образце (количественный анализ).

При эмиссионном спектральном анализе руд и минералов обычно в качестве источника возбуждения используется электрическая дуга постоянного или переменного тока, при помощи которой осуществляется перевод порошков руд и минералов в газообразное состояние. Наиболее часто применяются дуги между угольными, графитовыми электродами, питаемыми постоянным или переменным (50 Гц) током силой 3-26 А с дуговым промежутком (расстояние между электродами, в котором возникает дуга) 4-6 мм.

Расстояние между концами угольных электродов при работе с дугой всегда **поддерживается постоянным**, так как изменение дугового промежутка сопровождается изменением силы тока и разности потенциалов, а следовательно и мощности дуги.

Наиболее высокой температурой обладает центральная токопроводящая область облака дуги. Температура этой области в дуге, горящей между чистыми угольными электродами, достигает  $6800^\circ\text{K}$ . Такие многокомпонентные вещества как руды, минералы и горные породы характеризуются фракционностью испарения (во времени) соединений элементов из расплавов, образующихся в канале электрода. Суть фракционного испарения заключается в том, что в первую очередь в облако дуги из расплавов поступают наиболее летучие соединения элементов. При этом наблюдается повышение температуры капли расплава и обогащение её менее летучими соединениями. В конце испарения в облако дуги поступают наименее летучие соединения элементов.

Поскольку в спектральном анализе руд и минералов возбуждение атомов происходит под воздействием температуры дуги, для определения величины интенсивности спектральных линий (дуговых) используется следующее уравнение:

$$I = A * N_0 * e^{-E_m/kT}, \text{ где,}$$

**I** – интенсивность;

**T** – температура источника возбуждения в К;

**E<sub>m</sub>** – энергия возбуждения спектральной линии (потенциал возбуждения в эВ);

**N<sub>0</sub>** – (концентрация) – общее число атомов данного элемента в газообразном состоянии в пламени источника возбуждения в 1 см<sup>3</sup>;

**A** – постоянная, объединяющая постоянную Планка, вероятность спонтанного излучения и другие данные;

**k** – постоянная Больцмана

Из приведенного уравнения следует:

1) интенсивность спектральной линии при постоянной температуре должна увеличиваться прямо пропорционально концентрации элемента N<sub>0</sub>.

2) интенсивность при постоянной концентрации элемента N<sub>0</sub> увеличивается при повышении температуры.

3) при прочих равных условиях, чем меньше потенциал возбуждения N<sub>0</sub> для какой-либо линии спектра, тем она интенсивнее.

Измерение интенсивности производится для каждого химического элемента отдельно.

При постоянной температуре интенсивность будет меняться линейно в зависимости от концентрации вещества, однако при переходе к большим концентрациям рост интенсивности начинает отставать от роста концентрации. Это связано с **явлением самопоглощения** света.

Фотон, излучаемый атомом, прежде чем покинуть источник света, может быть поглощен другим атомом того же вещества, который переходит на более высокий энергетический уровень. Чем больше концентрация вещества в источнике света, тем чаще происходит такое поглощение. В результате рост интенсивности спектральной линии при увеличении концентрации элемента замедляется.

Для определения зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации атомов элемента в навеске минерала или руды на практике используют следующее уравнение Ломакина - Шайбе:

$$I = a * C^b .$$

или

$$\lg I = \lg a + b \cdot \lg C$$

где **I** - интенсивность спектральной линии элемента;

**C** - концентрация элемента в пробе;

**a** - постоянная, объединяющая свойства линий, скорость испарения пробы и скорость диффузии паров ( $I = A * N_0 * e^{-E_m/kT}$ ), **b** - коэффициент самопоглощения

При малых концентрациях элемента в пробе **b = 1** (самопоглощение отсутствует), с ростом концентрации **b** уменьшается (**b < 1**).

**Основные узлы спектральных приборов.** Каждый спектральный прибор имеет следующие основные узлы: источник возбуждения, диспергирующий элемент, регистрирующее устройство. Кроме этого, в любом спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей и т. д.

**Источники возбуждения** переводят пробу из конденсированной фазы в парообразную и возбуждают вещество в парообразной фазе. В большинстве источников возбуждения эти функции совмещаются. При спектральном анализе газов необходимость в первой операции отпадает. Возбуждение атомов происходит главным образом при столкновении с быстролетающими частицами, чаще всего электронами.

Источник возбуждения должен обеспечивать необходимую яркость спектра и быть достаточно стабильным. Наибольшее применение в качестве источников возбуждения получили пламя, электрические дуга и искра.

**Диспергирующий элемент** разлагает излучение в спектр. Это наиболее важная часть спектрального прибора, в значительной степени определяющая его аналитические возможности. В качестве диспергирующего элемента используются призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства. Наибольшее распространение получили призмные и дифракционные спектральные приборы.

**Призмы** изготовляют из стекла или кварца, так как эти материалы достаточно прозрачны в широкой области длин волн. Стекланные призмы дешевле кварцевых и имеют более высокую угловую дисперсию, поэтому для работы в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра обычно применяют стекланные призмы. Для исследования ультрафиолетовой области спектра применяется кварц.

**Дифракционные решетки** в качестве диспергирующего элемента имеют существенные достоинства. Дисперсия света в дифракционной решетке не зависит от длины волны. Разрешающая способность решетки в длинноволновой области значительно выше, чем у призмы. Спектральный интервал, доступный для исследования, достаточно широк (от 200 до 1000 нм).

**Регистрирующие устройства (приемники света).** В качестве приемников света используют глаз, фотопластинки и фотоэлементы.

**Человеческий глаз.** Возможности глаза как измерительного прибора весьма ограничены, так как глаз чувствителен к свету в области спектра примерно от 400 до 700 нм.

**Фотопластинка.** Действие света на фотопластинку характеризуется экспозицией, или количеством освещения. Под действием света на фотопластинке образуется скрытое изображение, которое проявляют, а затем закрепляют (фиксируют). Мерой фотографического воздействия света на фотоэмульсию служит величина почернения, которая определяется следующим образом. Пусть на проявленную и закрепленную пластинку падает свет интенсивностью  $I_0$ . Если  $I$  и  $I_0$  – интенсивность света, прошедшего соответственно через затемненный, засвеченный участок фотопластинки и через

незасвеченный, то почернение  $S$  равно: 
$$S = \lg \frac{I_0}{I}$$

К основным достоинствам фотопластинок как приемников излучения относят их достаточно широкий спектральный интервал, документальность анализа и возможность

проверить содержание различных элементов в пробе даже спустя длительное время после снятия спектров, включая те элементы, которые ранее не определялись.

Одним из основных недостатков фотопластинок является неравномерность их эмульсии, представляющая дополнительный источник погрешности анализа.

Фотоприемники – полупроводниковые приборы, регистрирующие оптическое излучение и преобразующие оптический сигнал на входе в электрический сигнал на выходе фотодетектора.

## 2. ВИДЫ АНАЛИЗА

**Качественный спектральный анализ.** Основой качественного спектрального анализа является свойство атомов каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Однако общее число линий в спектре многих элементов очень велико и достигает нескольких сотен и тысяч (например, у урана известно свыше 5000 линий). Нет необходимости определять длины волн всех спектральных линий в спектре пробы. Для целей качественного анализа необходимо установить наличие или отсутствие в спектре так называемых аналитических или последних линий.

При уменьшении содержания элемента в пробе интенсивность линий этого элемента в спектре пробы будет уменьшаться, некоторые линии исчезнут, и число линий уменьшится. При какой-то очень малой концентрации останется всего несколько линий, которые исчезают последними. Это и есть **последние линии**, по которым обычно проводится качественный анализ. Последние линии хорошо изучены, их длины волн и интенсивности можно найти в специальных таблицах и атласах спектральных линий. В таблицах их часто отмечают индексами  $U_1$ ,  $U_2$  и т. д., или  $V_1$ ,  $V_2$  и т. д. Индекс  $U_1$  показывает, что при возбуждении спектра в дуге эта линия исчезает последней, линия с индексом  $U_2$  исчезает предпоследней и т. д. Индексы  $V_1$ ,  $V_2$  относятся к этой же последовательности исчезновения линий в искровом спектре.

Расшифровывают спектры и определяют длину волны спектральных линий с помощью спектров сравнения, чаще всего спектра железа, имеющего характерные группы линий в различных областях длин волн. Спектр анализируемого вещества обычно регистрируют встык со спектром железа.

При проведении качественного спектрального анализа часто пользуются специальными планшетами, на которых нанесены участки спектра железа и аналитические линии элементов с указанием длин волн. Совмещая изображение спектра пробы, полученное с помощью спектропроектора, с линиями планшета, можно быстро получить предварительную информацию о качественном составе образца. Однако определение длины волны или совмещения на планшете еще недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод о принадлежности данной линии какому-либо элементу – необходимо дополнительное исследование по идентификации спектральной линии.

Если отсутствие последней линии определяемого элемента в спектре гарантирует отсутствие других линий этого элемента, то наличие линии с длиной волны, характерной для последней линии какого-либо элемента, еще не означает, что линия действительно принадлежит именно этому элементу. Основной причиной ошибок является так называемое наложение спектральных линий, связанное с недостаточной дисперсией

спектральных приборов. Таблицы спектральных линий показывают, что длина волны последней линии почти любого элемента в пределах  $\pm 0.5 \text{ \AA}$  совпадает с длинами волн линий многих других элементов. При расшифровке часть спектров почти всегда можно исключить, основываясь на данных о происхождении пробы или имея в виду интенсивность линии и условия возбуждения. Однако и после этого нередко остается несколько элементов, которым эту линию можно приписать. Окончательную идентификацию производят, проверяя последние линии всех «подозреваемых» элементов. Если, например, линия может принадлежать Cu или Cr, а последней линии Cr в пробе нет, то ясно, что анализируемая линия принадлежит не Cr. Для получения надежного результата необходим контроль по нескольким линиям.

Спектральным анализом качественно можно определить более 80 элементов. Предел обнаружения качественного спектрального анализа колеблется для разных элементов в очень широких пределах – от  $10^{-2}$  (Hg, Os, U и др.) до  $10^{-5}\%$  (Na, V, Bi и др.). Следует отметить, что отсутствие линии какого-либо элемента в спектре означает лишь, что его концентрация в пробе меньше чувствительности данной спектральной линии, или, как говорят, меньше его **предела обнаружения**. В связи с большой чувствительностью спектрального анализа нередко переоткрывают те или иные элементы, попавшие в пробу в результате случайных загрязнений.

**Количественный спектральный анализ.** Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элементов ( $I$ ) зависит от концентрации ( $C$ ) в пробе этих элементов. Связь между этими величинами можно представить эмпирически найденным выражением (уравнение Ломакина-Шайбе)

$$I = a \cdot C^b.$$

Где  $a$  – постоянная величина, зависящая от условий возбуждения и условий испарения вещества электродов;  $b$  – коэффициент, учитывающий реабсорбцию, спектральных линий и зависящий от концентрации элемента в образце; при малых концентрациях элементов и слабых спектральных линиях, для которых самопоглощение не наблюдается, коэффициент  $b = 1$ , при увеличении концентрации эта величина уменьшается и становится менее 1.

Логарифмируя уравнение, получаем линейную зависимость:

$$\lg I = \lg a + b \cdot \lg C$$

Интенсивность спектральных линий зависит не только от содержания элемента в пробе, но и от условий возбуждения и парообразования. Поэтому количественные определения проводят с использованием относительных, а не абсолютных интенсивностей линий. Под относительной интенсивностью линии понимают отношение ее интенсивности к интенсивности другой спектральной линии, называемой линией сравнения. Линию сравнения выбирают так, чтобы она принадлежала спектру элемента, содержание которого в пробах не изменяется. Часто в качестве элемента сравнения выбирают основной элемент пробы, либо какой-нибудь дополнительный элемент, специально вводимый в одних и тех же количествах в каждую анализируемую пробу (**внутренний стандарт**) и в эталоны. Отношение интенсивностей аналитической линии и линии сравнения  $I_a/I_c$  остается устойчивым при изменении условий возбуждения, влияющем на изменение интенсивности всего спектра. Обе сравниваемые линии должны быть одинакового происхождения (дуговые или искровые), с близкими значениями потенциалов возбуждения и длин волн. Такие линии называют гомологическими парами.

Для каждого определяемого в образце элемента выбирают свою гомологическую пару спектральных линий.

Наиболее распространенным методом количественного спектрального анализа является **метод трех эталонов** (рис. 1). Сущность его заключается в следующем. Регистрируются спектры анализируемого образца и как минимум трех эталонов. Для анализа массовых проб применяются специальные наборы эталонов (стандартных образцов). По результатам регистрации спектров эталонов и проб строится калибровочный график (градуировочный график), на котором отображена зависимость интенсивности линии спектра от концентрации элемента в пробе. Для повышения точности спектры эталонов и образца регистрируется не менее трех раз и берут средние значения  $\Delta S$ . Полученные результаты наносят по оси ординат в виде значений  $S$  ( $\Delta S$ ), а по оси абсцисс откладываются значения концентраций  $C$  ( $\lg C$ ).

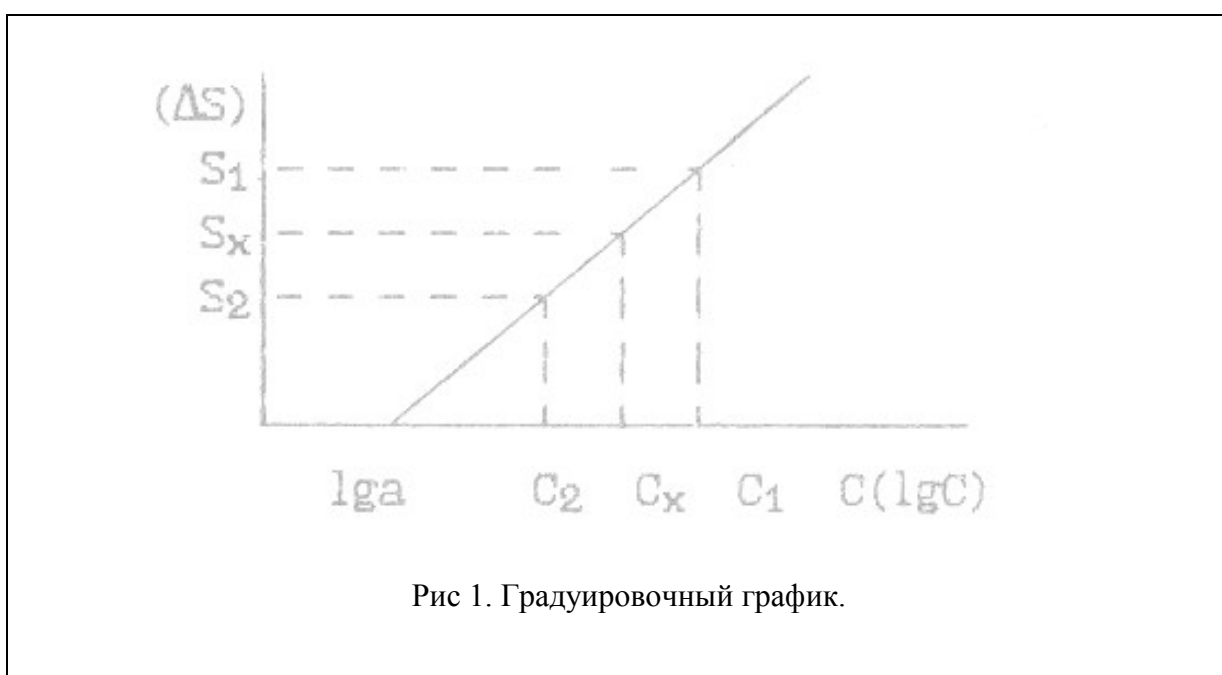


Рис 1. Градуировочный график.

Если мы зарегистрируем интенсивность как минимум для трех проб с известными концентрациями (эталон)  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ , то получим 3 точки лежащие на прямой. Учитывая то, что интенсивность и концентрация связана линейной зависимостью, эти точки можно соединить прямой. Полученный график будет называться «градуировочным графиком».

Для определения неизвестной концентрации  $C_x$ , лежащей в пределах  $C_1$  и  $C_2$  необходимо спроецировать значения интенсивности для данной пробы полученной экспериментальным путем на градуировочный график, а оттуда на ось абсцисс

Наклон прямой определяется коэффициентом  $b$ . При  $b=1$  (самопоглощение отсутствует) угол наклона будет равен  $45^\circ$ . Отрезок от начала координат до пересечения прямой с осью абсцисс определяется величиной  $\lg a$ . Измерив, интенсивность линии  $S_x$  ( $\Delta S_x$ ) для искомого элемента в спектре анализируемой пробы, по графику можно найти  $C_x$  ( $\lg C_x$ ).



На практике используют не два, а больше эталонов и при необходимости проводят криволинейный график.

**Приближенный количественный (полуколичественный) анализ.** При массовом выполнении анализа горных пород, руд и минералов обычно требуется определение приблизительного содержания того или иного элемента в пределах порядка концентрации. В практике спектрального анализа разработан ряд методов, позволяющих производить приближенное определение содержания элементов. Наиболее распространенным являются: метод спектров сравнения, метод появления и усиления линий, метод ступенчатого ослабления спектральных линий.

Так как в методическом плане такие анализы отличаются от точного количественного анализа, это дает основание выделить их в отдельную группу.

### **3. АППАРАТУРА И РАБОТА С НЕЙ**

Спектральная лаборатория кафедры полезных ископаемых КФУ оснащена следующими приборами:

1. Спектрограф ДФС-458;
2. Дуговой генератор ДГ-2;
3. Комплект аппаратуры АС к спектрографам.
4. Анализатор спектров фотоэлектрический ФЭП- 454

**Дифракционный (ДФС-458С) спектрограф** для количественного, полуколичественного и качественного эмиссионного спектрального анализа металлов, руд, минералов, горных пород и различных спектральных исследований.

Оптическая схема (рис. 2). Оптическая схема спектрографа построена на основе вогнутых неклассических дифракционных решеток. В данной схеме применены три нарезные вогнутые решетки с переменным шагом нарезки и криволинейным штрихом. Для компенсации остаточной дефокусировки применена коррекционная кварцевая линза.

Оптическая схема спектрографа изображена на рис. 1

Свет от источника излучения 1 (электрическая «дуга, питаемая генератором ДГ-2) через трехлинзовый осветитель попадает на входную щель оптического блока и затем с помощью поворотного зеркала 10 направляется на дифракционную решетку 14.

После отражения от решетки монохроматические пучки попадают на коррекционную линзу 18, а после нее – на фокальную плоскость 19.

Для освещения входной щели оптического блока используются трехлинзовая или двухлинзовая конденсорные системы.

Трехлинзовая система состоит из трех конденсоров 2,2; 3,4; 6 с фокусными расстояниями 61, 150, 180 мм, а двухлинзовая - из конденсоров 6, 13 с фокусными расстояниями 180 и 76 мм соответственно. С целью устранения наложения спектров вторых и выше порядков предусмотрена установка перед входной щелью светофильтров 5. Перед щелью могут быть установлены ступенчатые ослабители 7, 8.

Спектрограф работает с дуговым генератором ДГ-2.

**Дуговой генератор ДГ-2** предназначены для питания дуги переменного тока. Дуга служит источником возбуждения спектра. Генератор работает от сети переменного тока 220В; 50 Гц.

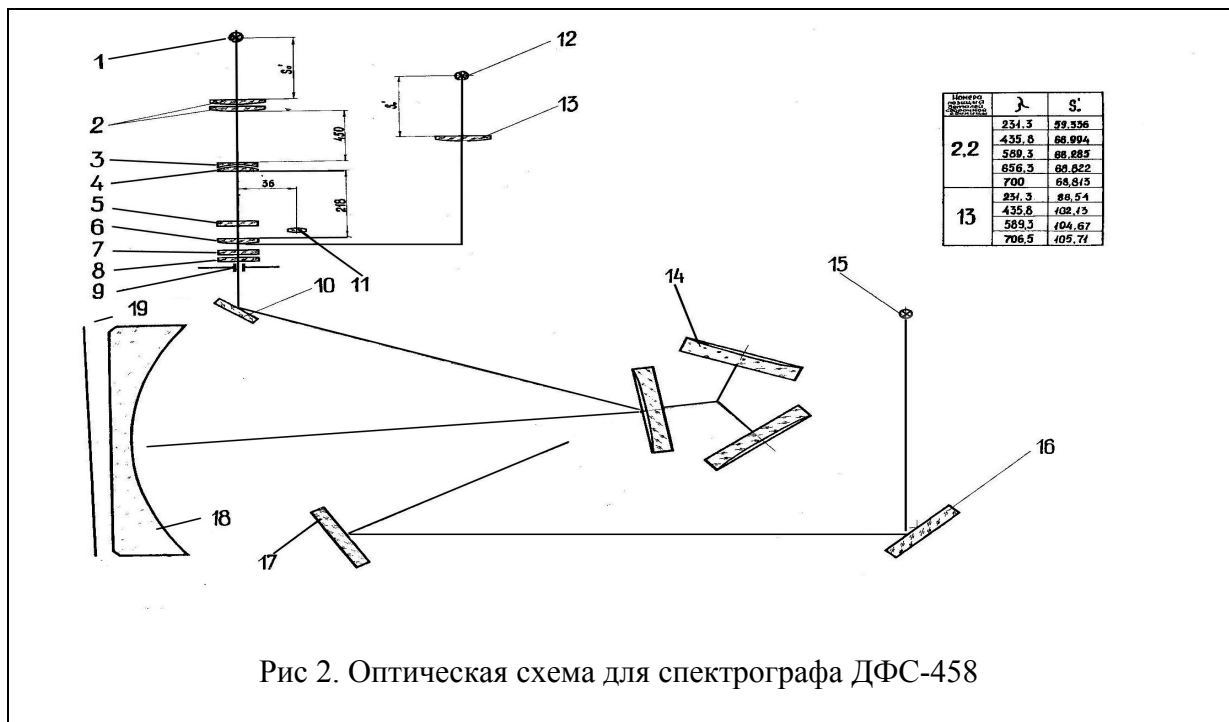


Рис 2. Оптическая схема для спектрографа ДФС-458

**Комплект аппаратуры АС** к спектрографам позволяет производить спектральный анализ горных пород, руд и минералов, а также труднолетучих элементов. Состоит комплект из следующих приборов: а) кожуха защитного, предназначенного для световой, электрической и радиотехнической экранировки и предохранения оператора спектроскописта от воздействия вредных газов, выделяющихся в процессе сгорания проб; б) реостата на 30 Ом и коммутатора, предназначенных для регулирования силы тока дуги в пределах от 4 до 30 ампер; в) универсального штатива, предназначенного для установки электродов и регулирования их положения относительно щели спектрографа. Штатив позволяет устанавливать электроды в вертикальном и горизонтальном положениях.

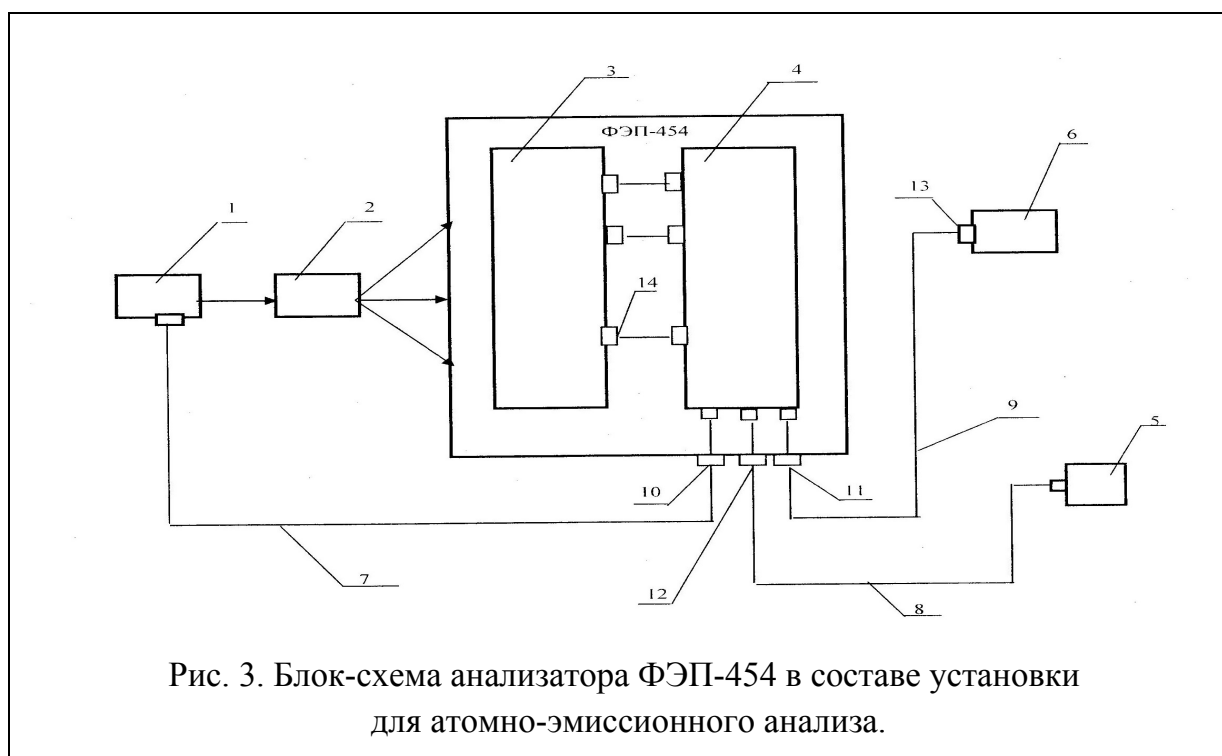
Для спектрального анализа используются стержни угольные, спектральные различной квалификации (по чистоте). Диаметр стержня 6 мм.

При анализе руд и минералов высокая концентрация паров элементов в облаке дуги достигается надлежащим выбором диаметра и глубины высверленного в электроде отверстия, формы электрода, при которой канал, играющий роль микрочаши, разогревается до температуры, необходимой для достаточно энергичного испарения соединения определяемого элемента из капли раствора.

**Анализатор спектров фотоэлектрический ФЭП-454.** Анализатор спектров фотоэлектрический «ФЭП-454» (далее анализатор) предназначен для измерения интенсивностей спектральных линий с последующим вычислением концентраций анализируемых веществ. Анализатор используется со спектрографами, имеющими кассетную часть, рассчитанную на стандартную кассету для фотопластинок. Анализатор является средством измерений. По виду представления информации он относится к регистрирующим приборам. Анализатор применяется в аналитических лабораториях для качественного, полуколичественного и количественного спектрального анализа элементного состава веществ. Анализатор крепится посредством фланца к

спектрографу 2. Функционально он состоит из блока многоканальных детекторов 3 и контроллера 4, соединенных между собой плоскими шлейфами 14. Конструктивно блок детекторов 3 и контроллер 4 объединены в одном корпусе. Посредством кабеля 8 на анализатор через разъем 12 подается питание от сетевого адаптера 5. Через разъем 10 анализатор соединяется с источником возбуждения спектров 1 кабелем 7. Персональный компьютер 6 через порт 118485 соединяется кабелем 9 к разъему синхронизации 11 анализатора.

1. Источник возбуждения спектров
2. Спектрограф
3. Блок многоканальных детекторов
4. Контроллер
5. Сетевой адаптер
6. Персональный компьютер
7. Кабель соединения анализатора с источником возбуждения спектров
8. Кабель соединения анализатора с сетевым адаптером.
9. Кабель соединения анализатора с персональным компьютером
10. Разъем синхронизации для управления источником возбуждения спектров
11. Разъем синхронизации для управления работой анализатора от персонального компьютера
12. Разъем для подключения питания анализатора
13. Порт 118485 (COM) компьютера
14. Шлейф соединения блока многоканальных детекторов с контроллером.



Время входа анализатора в рабочий режим 10 минут.

При запуске установленной на компьютере 6 программы «Spectr» происходит передача управляющих сигналов по кабелю 9 в контроллер 4. Управляющие сигналы содержат информацию о времени экспозиции, количестве кадров, времени обжига и команду «Включить генератор». Контроллер передает управляющие сигналы по шлейфам

14 в блок многоканальных детекторов 3 и сигнал включения источника возбуждения спектров 1 по кабелю 7. В источнике возбуждения спектров 1 возбуждается помещенная в него анализируемая проба. Излучение возбужденной пробы попадает на входную щель спектрографа 2, разлагается в нем в спектр и далее регистрируется ПЗС - линейками блока многоканальной регистрации излучения 3, размещенного вдоль поверхности фокусировки спектрографа 2. Блок многоканальных детекторов 3 осуществляет интегрирование падающих на каждую элементарную ПЗС-ячейку фотонов регистрируемого излучения. По окончании времени экспозиции блок многоканальных детекторов выдает зарегистрированные сигналы в виде электрического сигнала по шлейфам 14 в контроллер 4. Контроллер осуществляет усреднение либо суммирование и преобразование электрического сигнала в цифровую форму с помощью 12-ти зарядного АЦП. Далее по кабелю 9 через порт 118485 компьютера 6 зарегистрированный спектр в виде цифрового сигнала вводится в программу «Spectr», для проведения последующего анализа на персональном компьютере.

#### **4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**

##### **1. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. Регистрация спектра железа и автокалибровка по спектру железа.**

**Цель работы.** Ознакомление с лабораторным комплексом для проведения спектрального анализа. Изучение техники регистрации спектров и методики автокалибровки по спектру железа.

**Необходимые приборы и материалы:**

Спектрограф ДФС-458, дуговой генератор ДГ-2, комплект аппаратуры, анализатор спектров фотоэлектрические ФЭП-454, графитовые электроды, заточенные на конус, железный электрод, зажимы (щипцы) для манипулирования электродами.

**Подготовка к анализу:**

Измельченную и гомогенизированную пробу поместить в кратер графитового электрода. Зачистить напильником поверхность железного электрода.

**Последовательность выполнения:**

- 1) Выполнить предписание техники безопасности.
- 2) Включить компьютер, подключить анализатор к сети.
- 3) Запустить программу «Spectr». *C:\Spectr\Spectr.exe*. Убедиться в подключении портов.
- 4) Установить железный электрод в нижний держатель и графитовый электрод верхний.
- 5) Проверить доступность щитка для экстренного отключения эл.тока. Подключить генератор к сети.
- 6) Установить параметры силы тока для автокалибровки (2 А). Запустить автокалибровку в программе спектр, см. рис. 4. **Калибровка > Автокалибровка по спектру железа > Начать > Прочитайте диалоговое окно, выберете нужное.**
- 7) Получить подтверждение успешности завершения автокалибровки. При необходимости следует повторить процедуру «Автокалибровки по спектру железа».

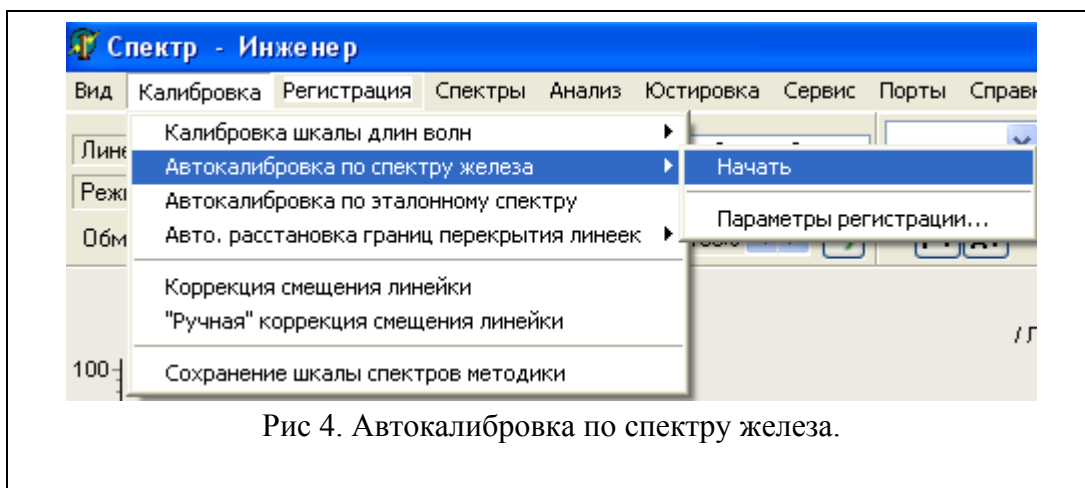


Рис 4. Автокалибровка по спектру железа.

Алгоритм процессов, происходящих в программе при процедуре автоматической перекалибровки, следующий: **В папке «System» корневого каталога «Spectr» хранится файл «Ferrum.st1».** В нем хранится **эталонный спектр железа**, созданный при отстройке анализатора на спектрографе. Спектр откалиброван индивидуально для каждой линейки (фоточувствительный элемент) и зарегистрирован с индивидуальными временами накопления (чувствительность) для каждой линейки. Времена накопления для каждой линейки прописаны в файле «System.ini», находящемся в папке «System». При процедуре перекалибровки программа начинает регистрацию спектра железа с временами, прописанными в файле «System.ini». Зарегистрированный спектр сравнивается с эталонным спектром, хранящимся в файле «Ferrum.st1». Программа находит калибровочные линии в зарегистрированном спектре, опираясь на эталонный спектр, и пересчитывает шкалу длин волн для зарегистрированного. Эта скорректированная шкала используется для последующей регистрации спектров по умолчанию. При этом автоматически переписывается файл «Spectr.clb», находящийся в папке «System» и несущий информацию о текущей шкале длин волн.

#### **Результат и оценивающиеся показатели:**

Студент самостоятельно может устанавливать электроды, включать прибор, запускать программное обеспечение и производить автокалибровку прибора по заранее сохраненному спектру железа. Не испытывает дискомфорт при активации дуги.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Качественный анализ (вводная часть, демонстрация, самостоятельная работа).**

**Цель работы:** провести автокалибровку по спектру железа, зарегистрировать спектр неизвестного образца (порошка), ознакомиться со спектром. Провести качественный анализ в ручном режиме и автоматическом режиме. Просмотреть последние линии элементов на спектре.

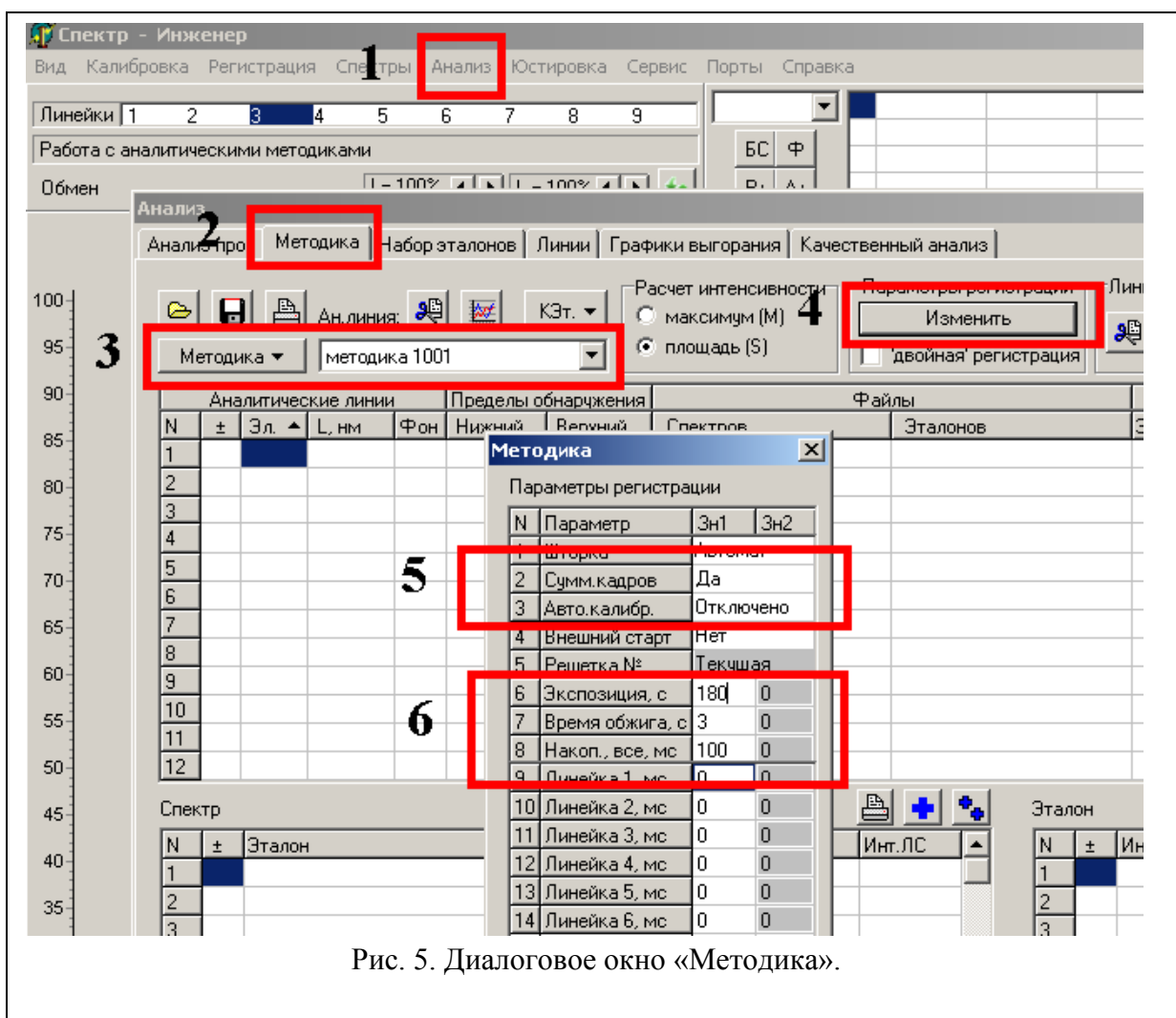
**Необходимые приборы и материалы:** Спектрограф ДФС-458, дуговой генератор ДГ-2, комплект аппаратуры, анализатор спектров фотоэлектрические ФЭП- 454, графитовые электроды, заточенные на конус и кратер, железный электрод, зажимы(щипцы) для манипулирования электродами, ГСО или иной анализируемы образец.

**Подготовка к анализу:** Измельченную и гомогенизированную пробу поместить в кратер графитового электрода. Зачистить напильником поверхность железного электрода.

**Последовательность выполнения:**

- 1). Выполнить предписание техники безопасности.
- 2). Включить компьютер, подключить анализатор к сети.
- 3). Запустить программу «Spectr». *C:\Spectr\Spectr.exe*. Убедиться в подключении портов.
- 5). Проверить доступность рубильника эл.тока. Подключить генератор к сети.
- 6) Установить параметры силы тока для автокалибровки. Запустить автокалибровку.
- 7). Получить подтверждение успешности завершения автокалибровки. При необходимости следует повторить процедуру «Автокалибровки по спектру железа».
- 8). Включить осветительный прибор в камере сгорания.
- 9). Установить графитовый электрод с пробой в нижний держатель, а электрод заточенные на конус поместить в верхний держатель. Электроды устанавливаются таким образом, что тень отбрасываемая от электродов была максимально близка, но не попадала в щель.
- 10). Выключить осветительный прибор в камере сгорания.
- 11). См рис. 5. В программе спектр в основном меню выбрать вкладку «Анализ» (рис.5.1). Далее в открывшемся окне выбрать пункт «Методика» (рис.5.2). Здесь необходимо выбрать или создать методику. Для проведения качественного анализа предлагается выбрать готовую «пустую» методику под названием «методика 1001» (рис. 5.3). Пользователь также может установить, либо проверить параметры методики. Для этого требуется нажать кнопку «изменить» (рис. 5.3). Вследствие чего появиться еще одно диалоговое окно «Методика», где необходимо установить параметры следующим образом.
  - Сумма кадров – «Да» (рис 5.5). Происходит суммирование каждого кадра, в течении времени экспозиции. Что приводит к эффекту фотопленки.
  - Авто. Калибровка – «Отключено» (рис 5.5).
  - Экспозиция – «120» секунд (рис 5.6).
  - Время обжига – от 3 до 5 секунд (рис 5.6).
  - Накопление, все мс. – «100» (рис 5.6)
- 12). Закройте диалоговое окно «Методика», нажав «Отменить» - если не были внесены изменения или изменения не согласованы. Если требуется сохранить внесенные изменения, нажмите «ОК» и(или) символ дискеты в окне «Анализ».
- 13). Для регистрации спектра выберете пункт «Регистрация» в основном меню (рис. 6.1). В появившемся окне в верхней части представлено название активной методики ее параметры (рис. 6.2). Укажите место сохранения спектров, нажав кнопку с изображением (иконки) папки, далее укажите путь (рис 6.3). Для регистрации образца, выберите точку напортив «Образец» (рис 6.4). Темновой ток рекомендуется переснимать после долго простоя или изменения параметров регистрации методики. Количество параллельных измерений можно увеличить, к этому можно прибегнуть для улучшения качества и точности анализа (рис. 6.5). Далее укажите имя измерения(ий) (рис. 6.6), при установке количества параллельных измерений более 1, к основному названию в конец

имени будет дописан порядковый номер параллельного измерения. В седьмом пункте «задержка старта» вы можете установить задержку старта, для начинающих пользователей рекомендуется установить значение не менее 5 секунд (рис. 6.7), далее по усмотрению оно может быть уменьшено. При наличии галочки напротив «Биппер» - вы будете получать звуковое обозначение действий программы, как начало и конец регистрации. **Пред нажатием кнопки «ОК» настоятельно рекомендуется проверить наличие свободного хода электродов, и так как на данный момент программой не предусмотрено экстренное отключение активной дуги.**



14). После нажатия кнопки «ОК» через время указанное в пункте «задержка старта», начнется регистрация пробы.

Рекомендуется изменять силу тока по следующей схеме:

Общая продолжительность, секунда	Сила тока, Ампер	Время регистрации
минус (Время обжига) – до 0	2	до 5 сек
0 – 30	5	30 сек
30 – 60	8	30 сек
60 – 90	12	30 сек
90 – 120	16	30 сек

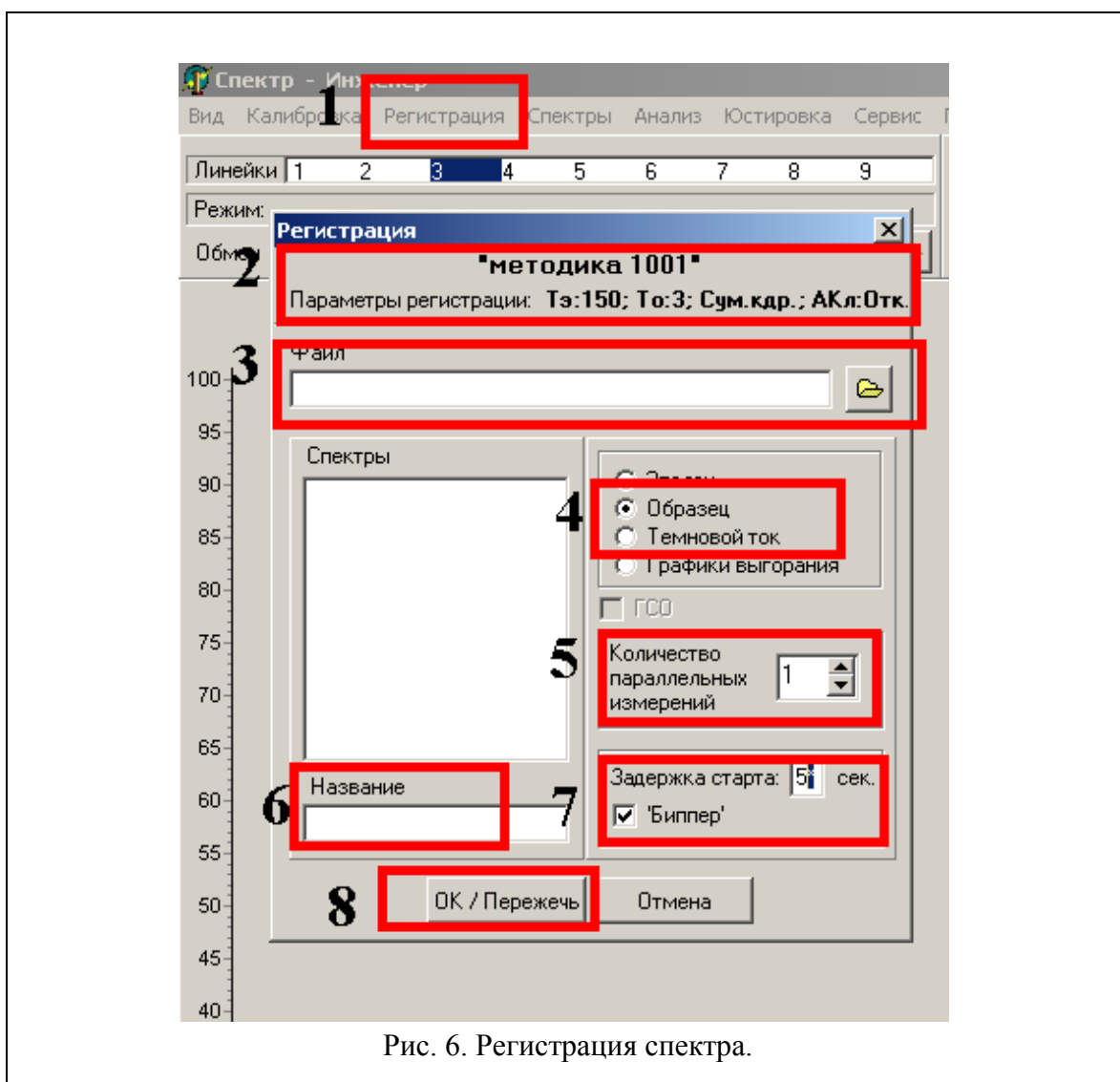


Рис. 6. Регистрация спектра.



15). По окончании регистрации вы можете открыть и просмотреть зарегистрированный спектр, для этого выберете в основном меню пункт «спектры» (рис.7.1), в появившемся диалоговом окне «Спектры» укажите расположения вашего файла, который следует открыть (рис.7.2), и выберете нужное измерение (рис. 7.3). При необходимости можно наложить спектры друг на друга, для этого установите галочку рядом с «отображать все на 1 графике» (рис.7.4). Далее «ОК» (рис.7.5). На экране появиться выбранный вами спектр или спектры.

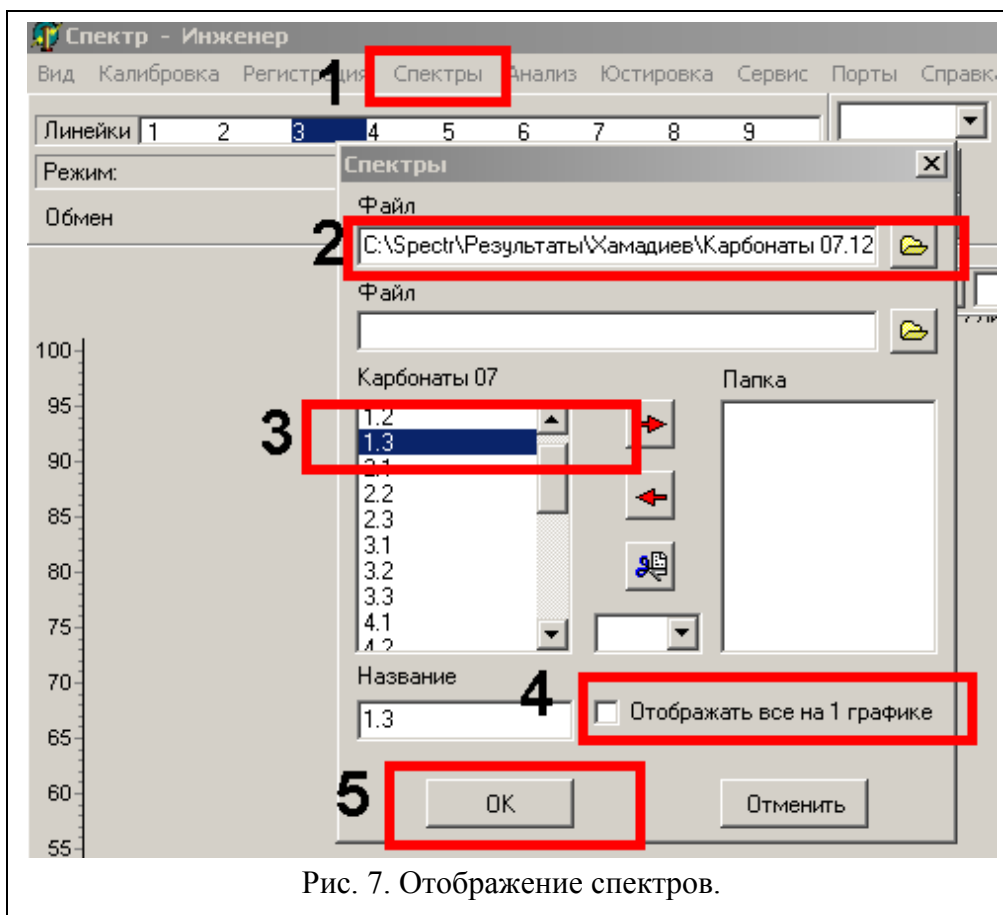
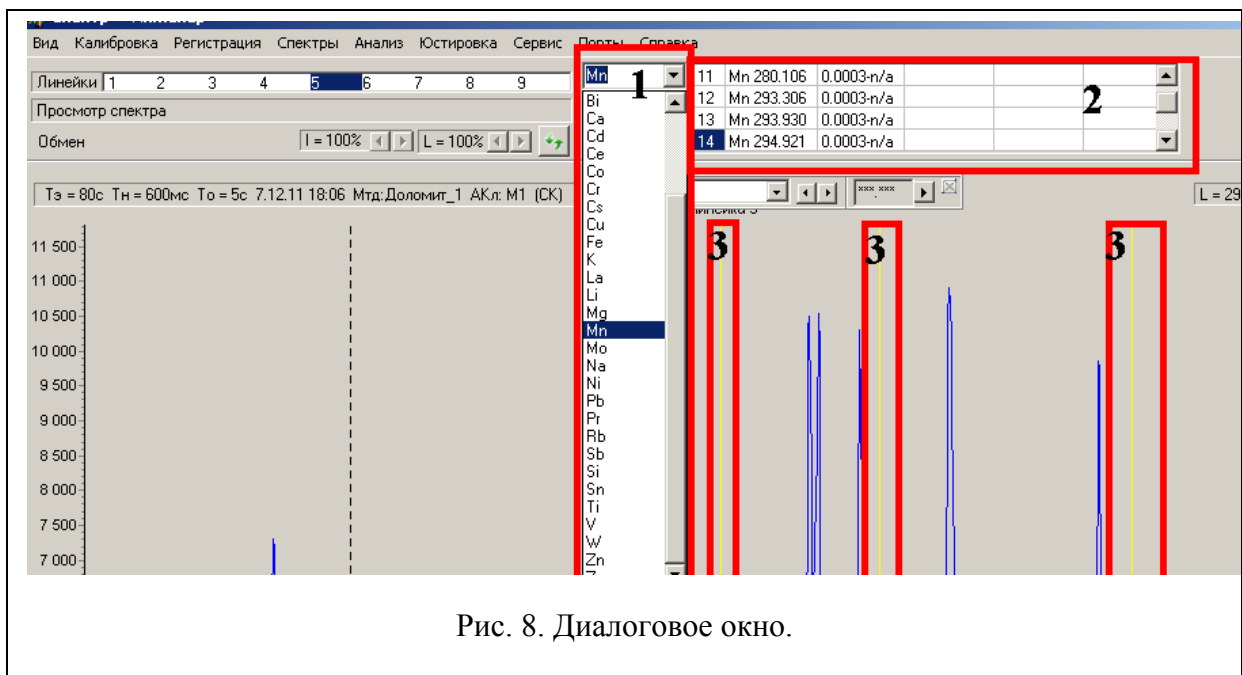


Рис. 7. Отображение спектров.

16). Для определения соответствия спектральных линии с элементами можно воспользоваться встроенной базой данных. Для этого необходимо выбрать элемент из выпадающего списка (рис 8.1). Справа появиться список основных спектральных линий используемых (рис 8.2). Двойным нажатием левой клавиши мыши по длине волны вы автоматически перенесете маркер (пунктирную линию) к требуемой длине волны. Таким образом можно проверить наличие спектральной линий и соответствие спектральных линий с табличными данными. Желтыми вертикальными линиями на графике будут помечены места теоретического нахождения спектральных линии выбранного элемента (рис. 8.3).



17). Проанализируйте наличие определяемых элементов и предоставьте результаты качественного анализа на проверку. В следующем виде.

Дата. Группа. ФИО. Название образца.						
П/П	Название элемента / его порядковый номер/ заключение	Количество определенных спектральных линий		Пример 3-ех явных спектральных линий, (нм)		
		Сомнительных	Явных	1	2	3
1	Fe /26 / есть	12	46	240,488	239,565	259,837
2						
3						

#### Результат и оценивающиеся показатели:

Студент может самостоятельно проводить качественный анализ изучаемой пробы.

### **3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. Количественный анализ (вводная часть, демонстрация, самостоятельная работа).**

**Цель работы.** Ознакомление с методикой проведения количественного анализа. Самостоятельное проведение количественного анализа.

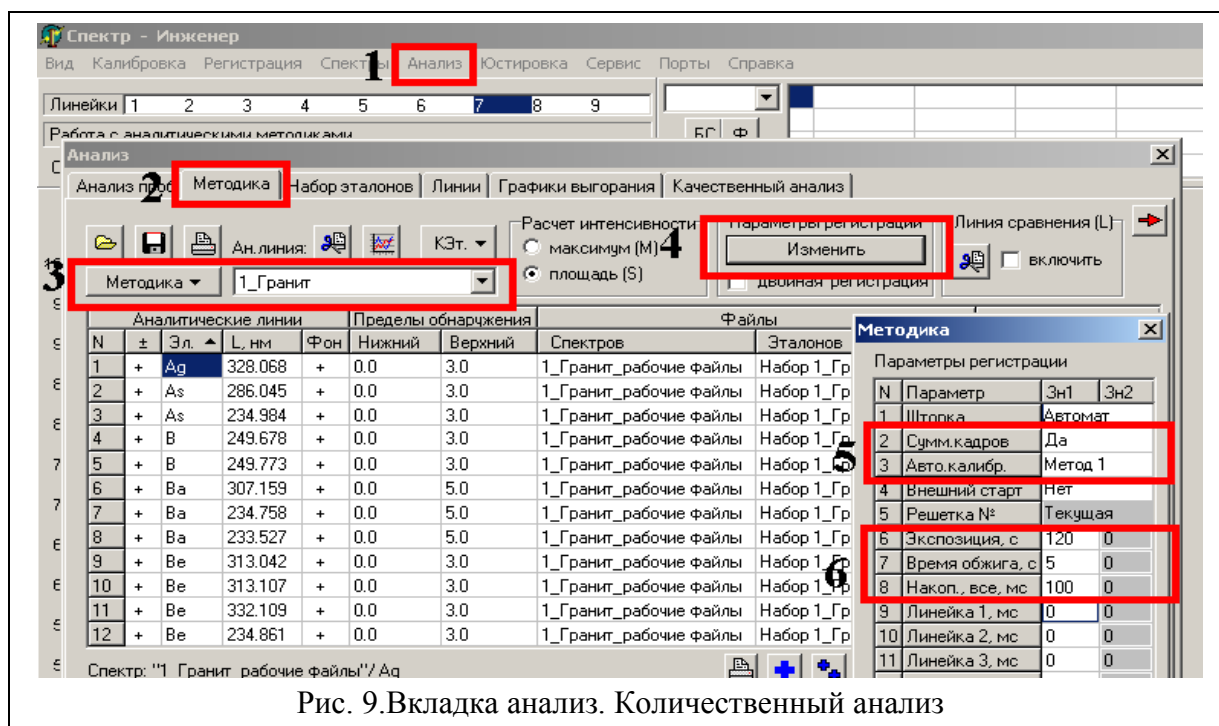
**Необходимые приборы и материалы:** Спектрограф ДФС-458, дуговой генератор ДГ-2, комплект аппаратуры, анализатор спектров фотоэлектрические ФЭП-454, графитовые электроды, заточенные на конус, железный электрод, зажимы (щипцы) для манипулирования электродами, изучаемая проба или ГСО.

## Подготовка к анализу:

Измельченную и гомогенизированную пробу поместить в кратер графитового электрода. Зачистить напильником поверхность железного электрода.

### Последовательность выполнения:

- 1). Выполнить предписание техники безопасности.
- 2). Включить компьютер, подключить анализатор к сети.
- 3). Запустить программу «Spectr». *C:\Spectr\Spectr.exe*. Убедиться в подключении портов.
- 4). Установить железный электрод в нижний держатель и графитовый электрод верхний.
- 5). Проверить доступность рубильника эл.тока. Подключить генератор к сети.
- 6). Установить параметры силы тока для автокалибровки. Запустить автокалибровку.
- 7). Получить подтверждение успешности завершения автокалибровки. При необходимости следует повторить процедуру «Автокалибровки по спектру железа».
- 8). Включить осветительный прибор в камере сгорания.
- 9). Установить графитовый электрод с пробой в нижний держатель, а электрод заточенные на конус поместить в верхний держатель. Электроды устанавливаются таким образом, что тень отбрасываемая от электродов была максимально близка, но не попадала в щель.
- 10). Выключить осветительный прибор в камере сгорания.
- 11). В программе спектр в основном меню выбрать вкладку «Анализ» (рис 9.1).



Далее в открывшемся окне выбрать пункт «Методика» (рис 9.2). Здесь необходимо выбрать методику. Для проведения количественного анализа проб с силикатной основой (матрицей) создана методика «1\_Гранит» (рис 9.3), которую и необходимо выбрать. Пользователю рекомендуется ознакомиться с параметрами методики (рис 9.4). Для этого требуется нажать кнопку «изменить». Вследствие чего появиться еще одно диалоговое окно «Методика», где указано время экспозиции (рис 9.6), которое необходимо учесть.

### Изменять параметры в существующих методиках ЗАПРЕЩАЕТСЯ.

- 12). Закройте диалоговое окно «Методика», нажав «Отменить».

13). Далее необходимо зарегистрировать спектр изучаемой пробы. Для этого выберете пункт «Регистрация» (рис 10.1) в основном меню. В появившемся окне в верхней части представлено название активной методики ее параметры (рис 10.2). Укажите место хранения файлов, нажав кнопку с иконкой папки, далее укажите путь (рис 10.3). Для регистрации образца, поставьте точку напротив «Образец» (рис 10.4). Далее укажите имя измерения (рис 10.5). **Пред нажатием кнопки «ОК» настоятельно рекомендуется проверить наличие свободного хода электродов, так как на данный момент программой не предусмотрено экстренное отключение активной дуги.**

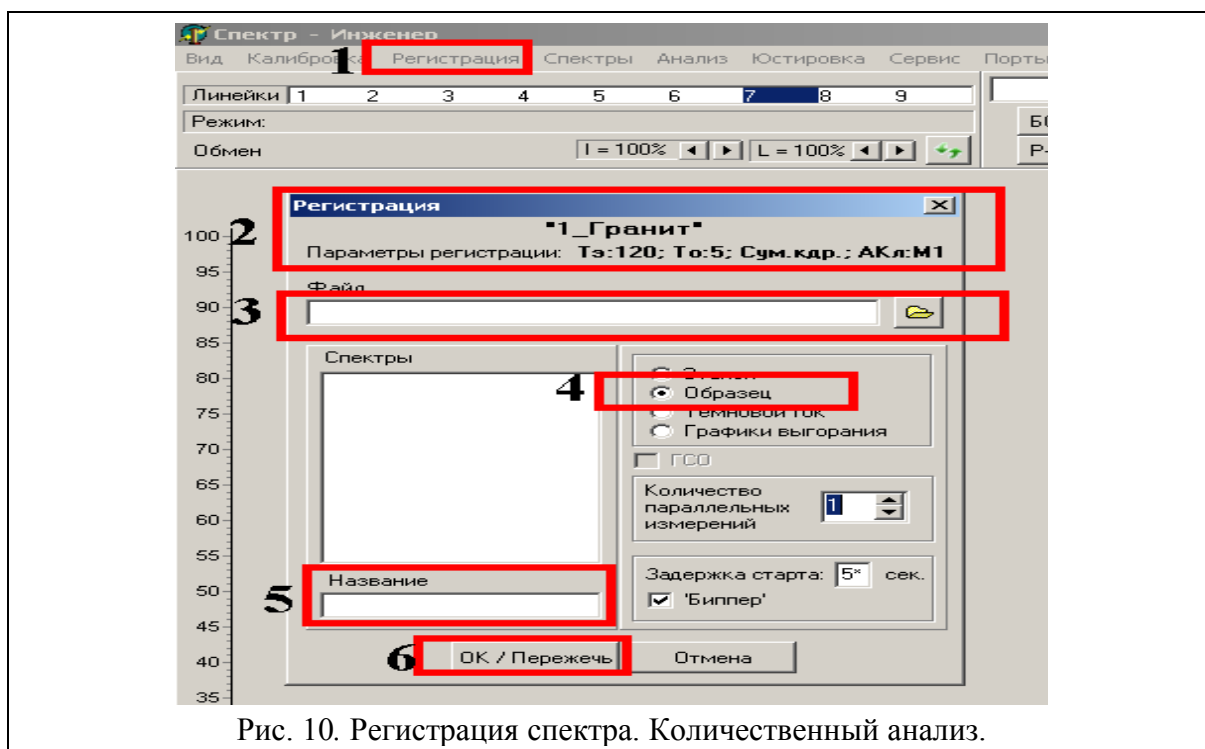


Рис. 10. Регистрация спектра. Количественный анализ.

14). Для проведения количественного анализа вам потребуется выбрать закладку «Анализ» (рис. 11.1) в основном меню. Появится диалоговое окно «Анализ», где необходимо выбрать вкладку «Анализ проб» (рис. 11.2), в раскрывшемся окне поочередно необходимо нажать кнопки «Выбрать методику» (рис. 11.3), далее «Выбрать набор проб» (рис. 11.4). Затем двойным щелчком выбрать нужную пробу. После небольшой задержки, результаты количественного спектрального анализа будут выведены на экран. Для графического отображения расположения точки на градуировочном графике нажмите соответствующую кнопку(рис. 11.5).

15). Сравнить полученные концентрации с аттестованными значениями. Сделайте выводы.

#### **Результат и оценивающиеся показатели:**

Слушатель может самостоятельно проводить количественный анализ, при наличии созданных методик.

#### 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. Количественный анализ (создание методики, градуировочный график).

**Цель работы.** Создание методики для проведения количественного анализа.

**Необходимые приборы и материалы:** Спектрограф ДФС-458, дуговой генератор ДГ-2, комплект аппаратуры, анализатор спектров фотоэлектрические ФЭП-454, графитовые электроды, заточенные на конус, железный электрод, зажимы (щипцы) для манипулирования электродами, эталоны.

#### Подготовка к анализу:

Эталоны поместить в кратер графитовых электродов. Зачистить напильником поверхность железного электрода.

#### Последовательность выполнения:

- 1). Выполнить предписание техники безопасности.
- 2). Включить компьютер, подключить анализатор к сети.
- 3). Запустить программу «Spectr». *C:\Spectr\Spectr.exe*. Убедиться в подключении портов.
- 4). Установить железный электрод в нижний держатель и графитовый электрод верхний.
- 5). Проверить доступность рубильника эл.тока. Подключить генератор к сети.
- 6). Установить параметры силы тока для автокалибровки. Запустить автокалибровку.
- 7). Получить подтверждение успешности завершения автокалибровки. При необходимости следует повторить процедуру «Автокалибровки по спектру железа».
- 8). Для создания методики в программе спектр в основном меню необходимо выбрать вкладку «Анализ» (рис 12.1). Во вновь появившемся окне «Анализ» (рис 12.2),

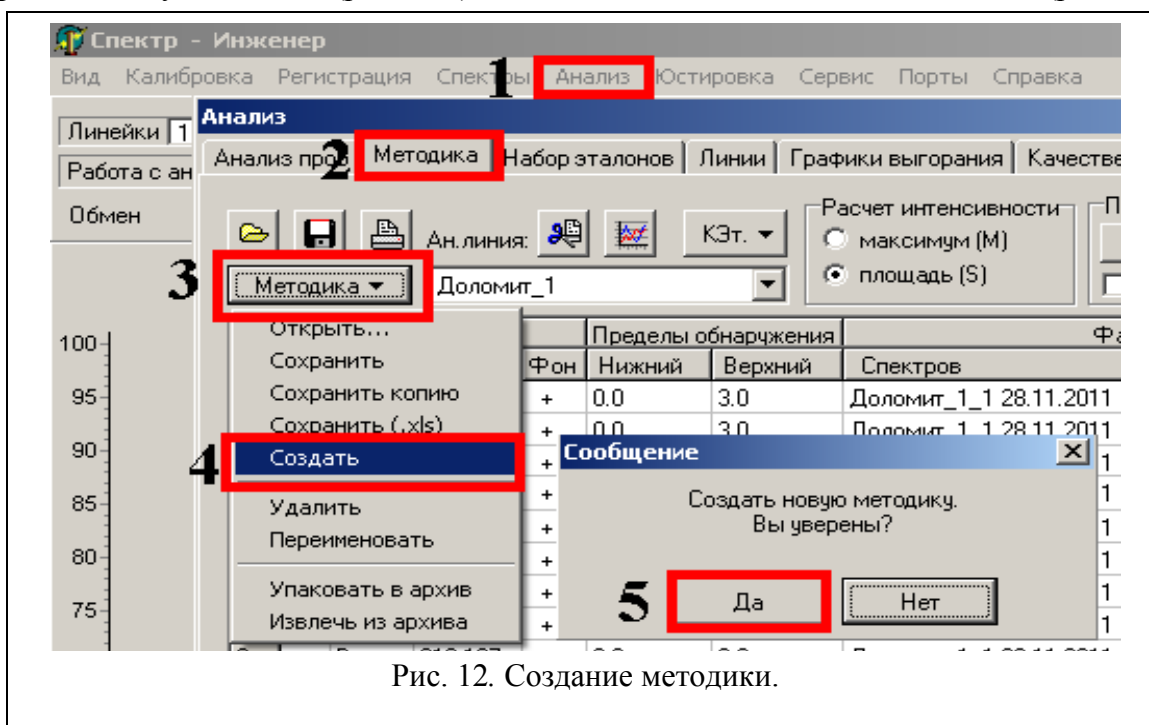


Рис. 12. Создание методики.

выберете вкладку «методика». Далее нажмите на кнопку «методика», как отмечено на рис. 12.3. И выпадающем меню выберете «создать» (рис 12.4). После чего появиться диалоговое окно, где необходимо согласиться, нажав «Да» (рис 12.5).

9). Теперь необходимо выбрать параметры регистрации для вновь созданной

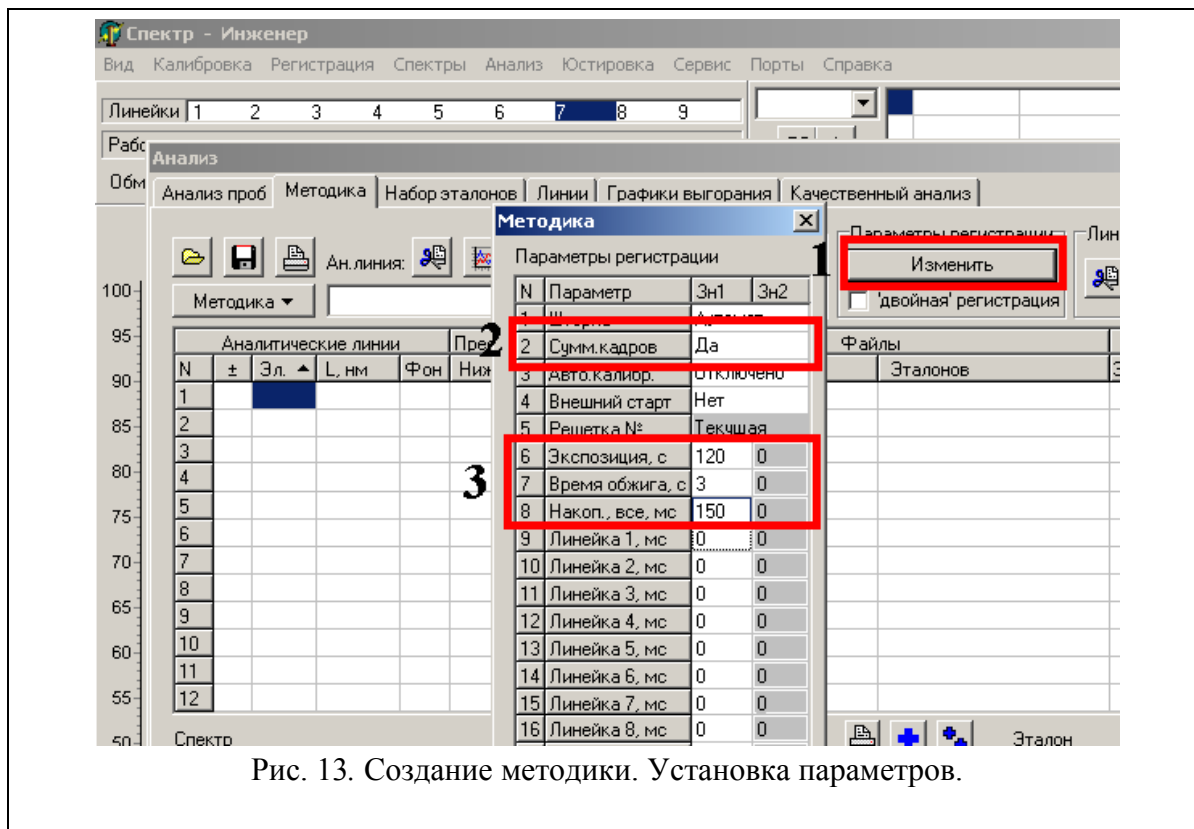


Рис. 13. Создание методики. Установка параметров.

методики. Для этого нажмите кнопку «изменить» (рис. 13.1) и установите параметры регистрации, так же, как это отмечено на рисунку 13. После чего нажмите кнопку «Ок».

10). После чего необходимо сохранить методику. Нажав на стрелку вниз, слева на

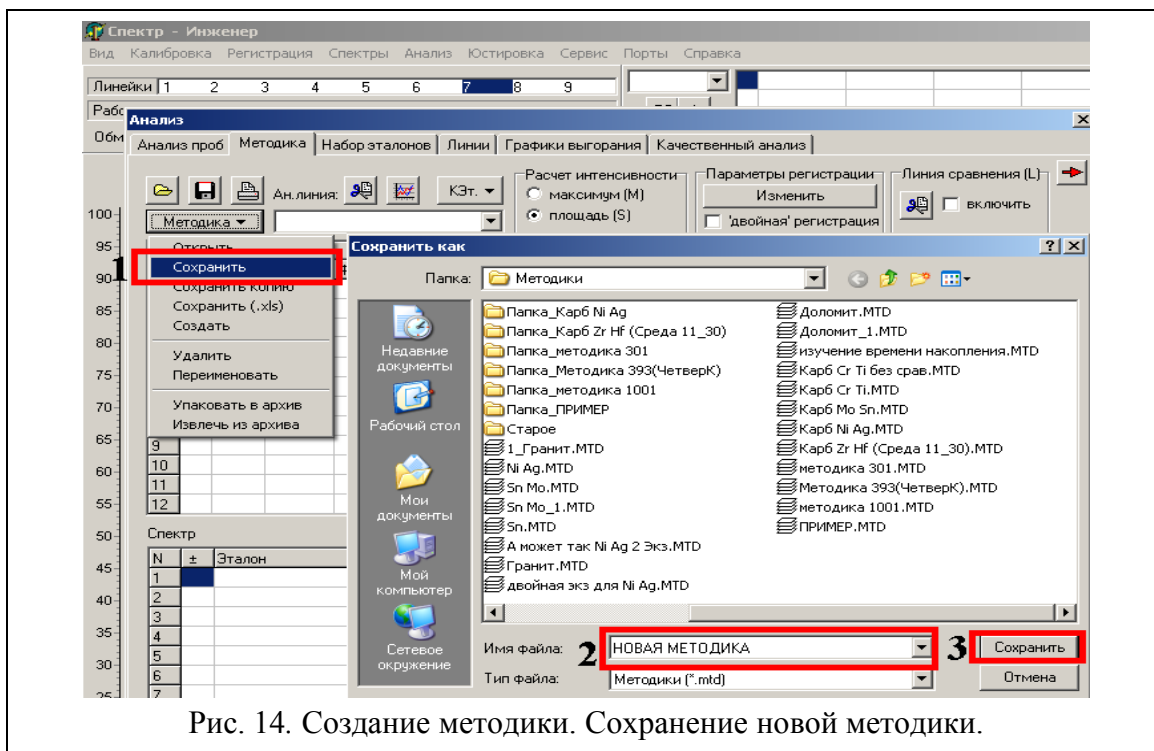


Рис. 14. Создание методики. Сохранение новой методики.

кнопке «Методика» (рис.14.1) выберите сохранить, после чего откроется новое окно «Сохранить как», где потребуется указать название новой методики (рис. 14.2) и нажать кнопку «Сохранить» (рис. 14.3)

11). Следующим шагом будет регистрация темнового тока и калибровочного спектра для методики. Для этого проделайте следующие манипуляции. В основном меню, нажмите «Регистрация» (рис. 15.1), после чего появится новое окно «Регистрация». В верхней части окна (рис. 15.2) будет указана активная методика, а ниже её основные параметры. Для регистрации «темнового тока», оператор должен поставить точку (рис. 15.3), напротив «Темновой ток». Остальные поля будут заполнены автоматически. Далее требуется нажать кнопку «ОК/Пережечь». После нажатия начнется процесс регистрации.

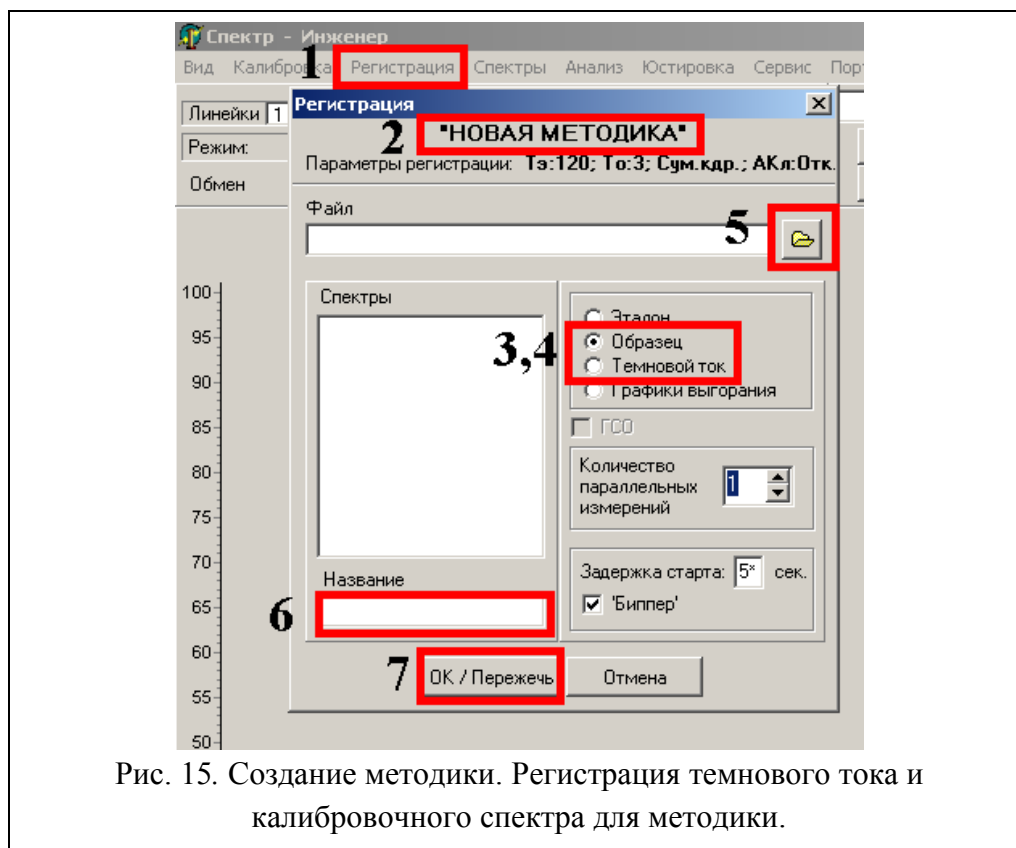
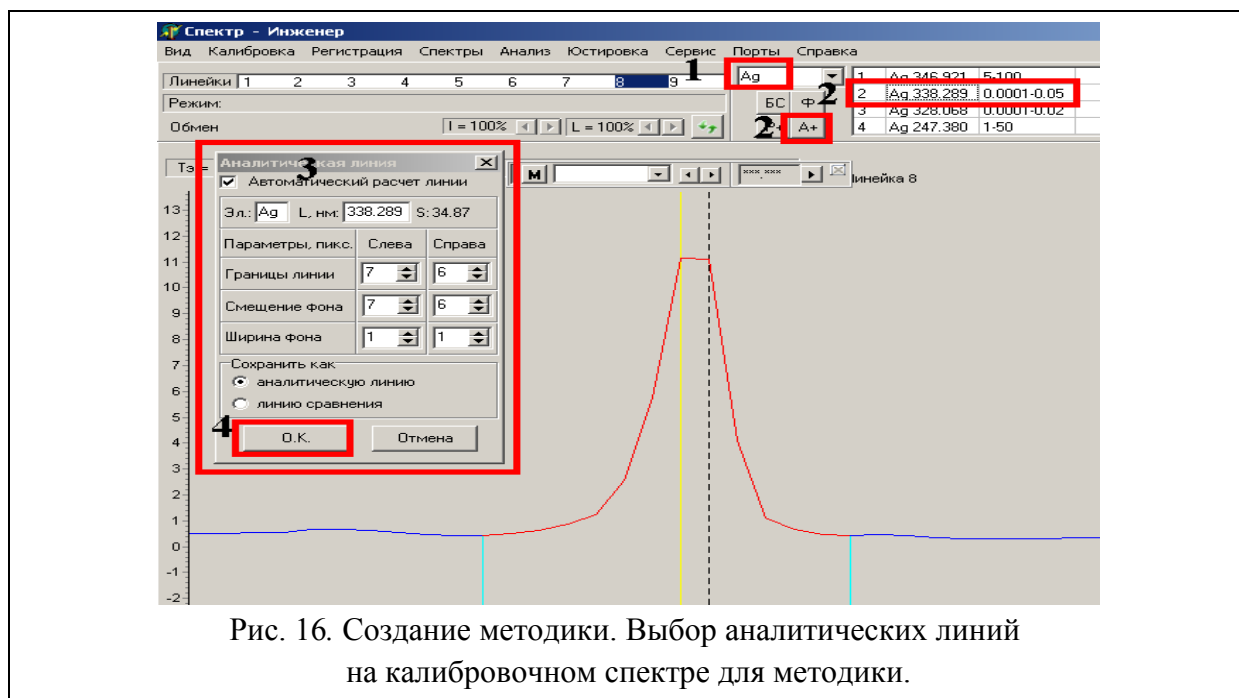


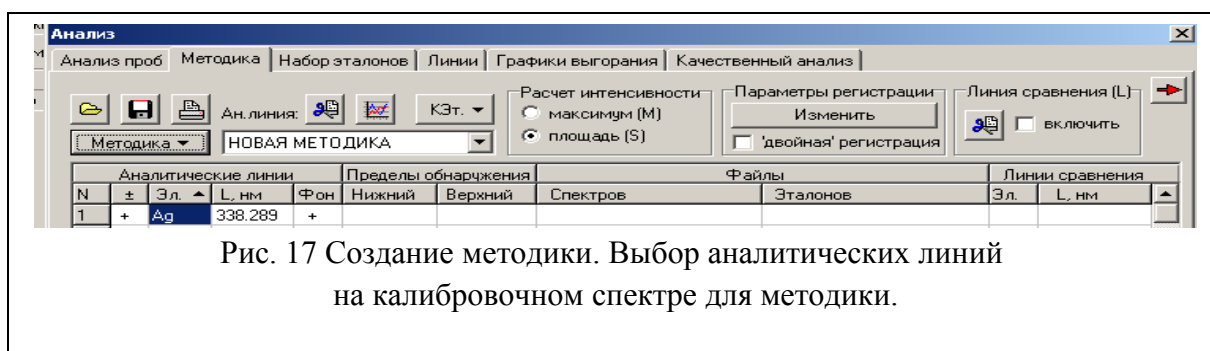
Рис. 15. Создание методики. Регистрация темнового тока и калибровочного спектра для методики.

Для регистрации спектра, который в дальнейшем будет использован, как калибровочный спектр методики, необходимо в нижний держатель установить электрод с пробой с известным содержанием элементов (эталон). Затем в окне «Регистрация», установить точку напротив «Образец» (рис. 15.4). После чего нажать на кнопку с рисунком папки (рис. 15.5) и указать место хранения спектра. В разделе «Название» (рис 15.6) указать название регистрируемого спектра и нажать «ОК/Пережечь»(рис. 15.7). Начнется отсчет времени(задержка старта), после чего на электроды подается напряжение.

12). Вновь зарегистрированный спектр, выводиться на дисплей монитора. На данном спектре, необходимо указать место расположение аналитических линий на спектре. Для этого в окне химических элементов (рис. 16.1), выберите интересующий элемент, далее нажмите клавишу «CTRL» и дважды нажмите левой кнопки мыши на линию (рис. 16.2), которую будете использовать, как аналитическую линию. После чего появиться окно «аналитическая линия», где необходимо согласиться с автоматически выставленными параметрами и нажать «ОК» (рис. 16.4)



13). После чего открывается окно «Анализ» на вкладке «Методика» (рис. 17). Нажмите «сохранить», затем закройте окно. После чего можно добавить новые аналитические линии. Повторив предыдущий шаг(12).





14). После определения всех необходимых аналитических линий для новой методики, необходимо сохранить первый спектр как «шкалу спектров методики», для этого последовательно проделайте действия, отображенные на рисунке 18.

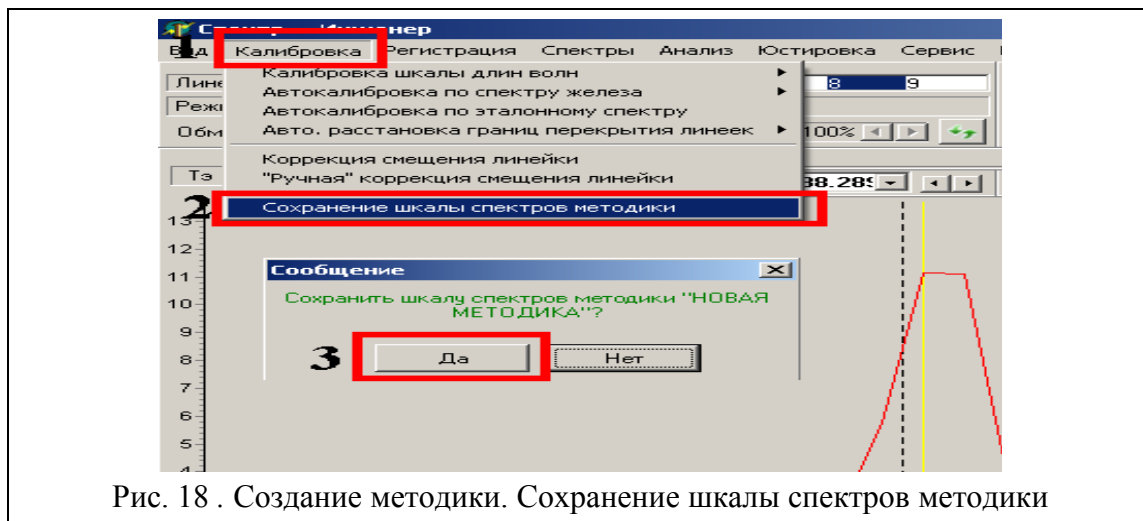


Рис. 18 . Создание методики. Сохранение шкалы спектров методики

15). Следующим шагом будет создание «Набора эталонов». В основном меню, нажмите анализ (рис. 19.1), во вновь появившемся окне откройте вкладку «Набор эталонов» (рис. 19.2). После чего, нажав на кнопку «Создать» (рис. 19.3) создайте новый набор. В новом окне (рис. 19.4) подтвердите ваш выбор.

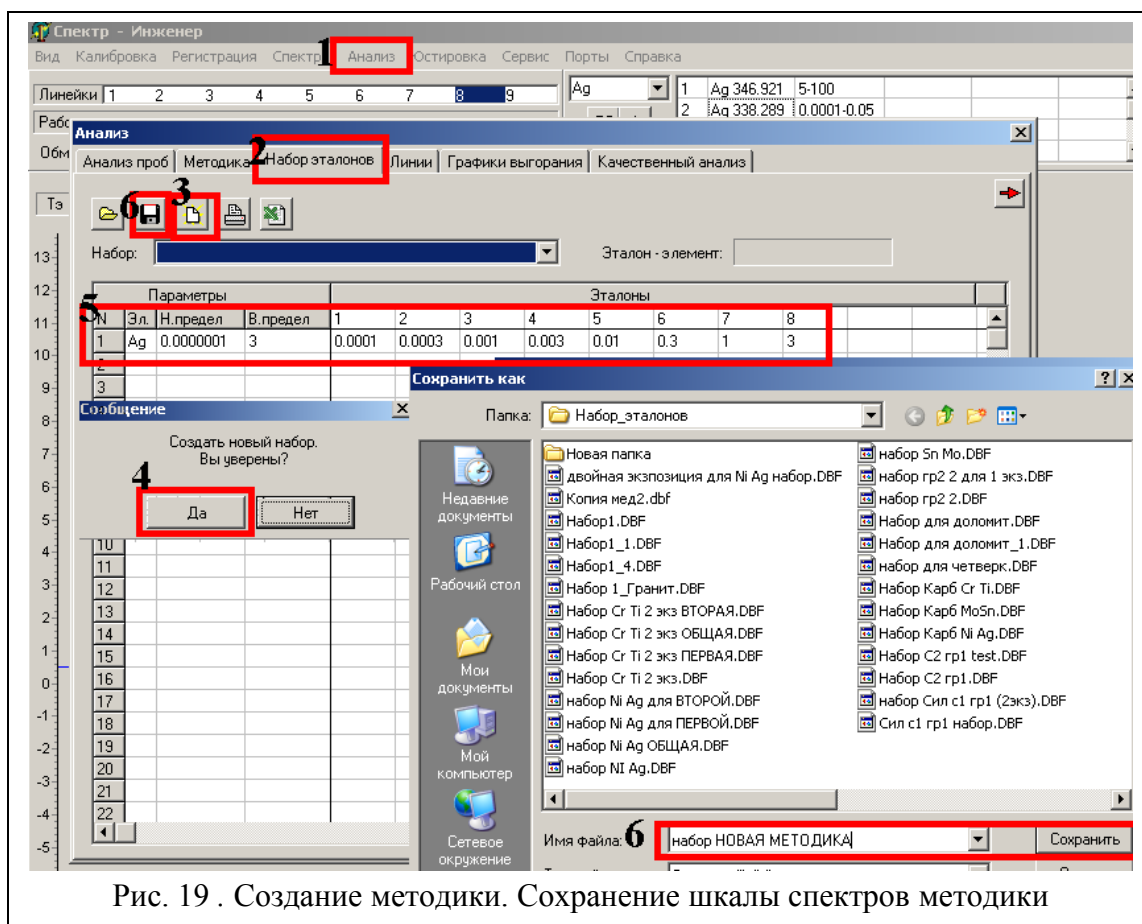
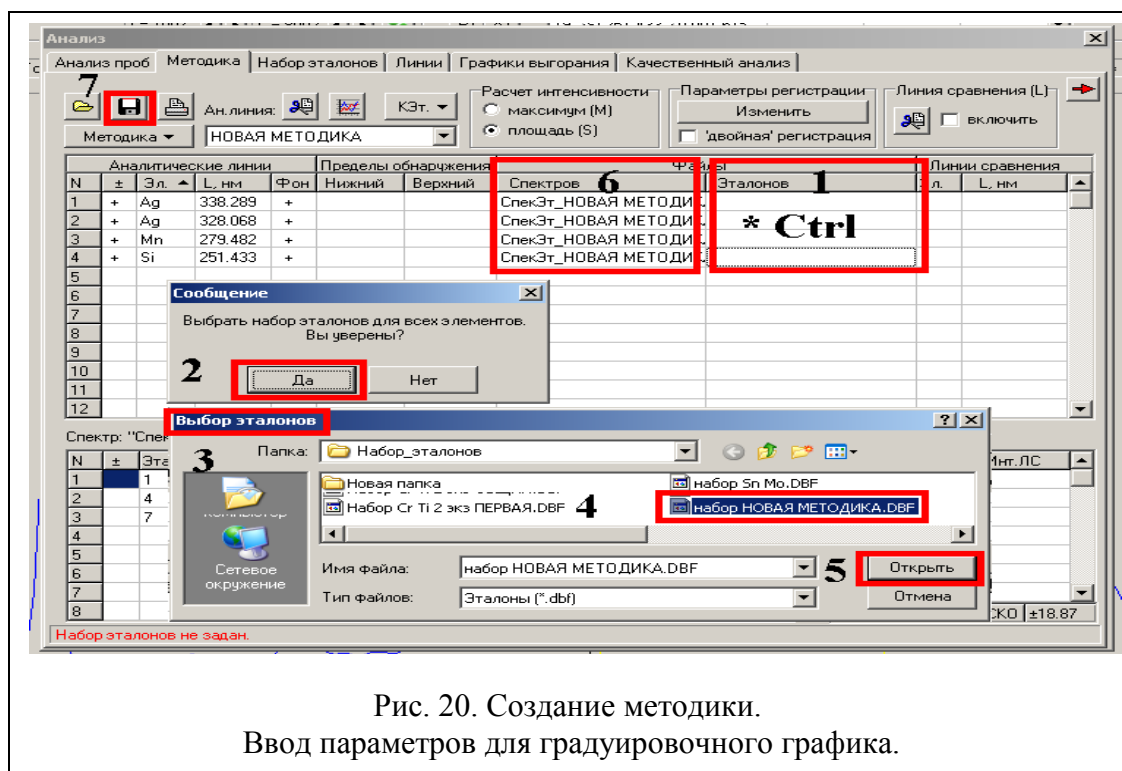


Рис. 19 . Создание методики. Сохранение шкалы спектров методики

В окне «Параметры и Эталоны» (рис. 19.5) введете значение концентраций хим. элементов в применяемых эталонах. После чего данную таблицу необходимо сохранить, нажав кнопку «сохранить» (рис 18.6).

16). Следующим шагом будет регистрация эталонов. Для начала проверьте в параметрах методики пункт «автокалибровка» (рис. 13), измените статус на «Метод 1». Далее зарегистрируйте эталоны. Установив точку напротив «Эталоны» (рис. 15.3).

17). После успешной регистрации эталонов, вновь откройте окно «Анализ». Зажав кнопку «Ctrl» (рис. 20.1) и нажмите (не отпуская) левой кнопку мыши в первой пустой ячейке в столбце «эталоны». Далее растяните до последней используемой строки. Отпустите левую кнопку мыши, затем «Ctrl». Появится диалоговое окно, где необходимо согласится (рис. 20.2). После чего необходимо указать путь, в новом открывшемся окне «Выбор эталонов» (рис. 20.3) и (рис 20.4). Далее нажать «Открыть» (рис. 20.5).



18). Повторите пункт 17, для столбца «Спектров». После чего сохраните методику. Нажав кнопку «сохранить» (рис. 20.7).

19). Для графического отображения градуировочного графика, необходимо выбрать аналитическую линию в окне «Анализ», в закладке «Методика», и дважды нажать на неё. Появится новое окно (рис. 21.).

20). В окне будет отображен градуировочный график для выбранной линии (рис. 21.1). При необходимости можно изменить параметры расчета линии (рис. 21.2). Угол наклона при линейном расчете отображается в левом нижнем крае (рис. 21.3). Для улучшения результата, можно исключить точку из расчета, нажав на нее. Выключенные точки подсвечены серым цветом (рис 21.4)



Рис. 21. Создание методики. Проверка градуировочного графика.

#### Результат и оценивающиеся показатели:

Слушатель может самостоятельно создавать методику, при наличии эталонов.

#### Использованные источники:

1. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа / Я. Д. Райхбаум. —М.: Наука, 1980. - 159 с.
2. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1971. -360 с.
3. Топор Н.Д. Спектральный анализ минералов, руд, и горных пород. - М.: Изд-во МГУ, 1963. - 191 с.
4. Фишман И.С. Методы количественного спектрального анализа. - Казань. Изд-во КГУ, 1961. - 179 с.
5. Хасанов Р.Р. Спектральный анализ руд, минералов и горных пород. Методические указания к выполнению лабораторных работ. Казань. 1994. – 33 с.
6. Руководства по эксплуатации анализатора спектра фотоэлектрического ФЭП — 454 (НПО "Сетал", 2011), дифракционного спектрографа ДФС-458С, дугового генератора ДГ-2.
7. Описание программного обеспечения. - НПО "Сетал", 2011. - 67с.
8. Электронная база данных. NIST Atomic Spectra Database Lines [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)