

Методи фізичних досліджень

УДК 543.423.1

Б.К.Остафійчук, І.П.Яремій, С.І.Яремій, У.О.Томин

МОЖЛИВОСТІ АТОМНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ПРИ АНАЛІЗІ РІДКИХ ПРОБ ТА НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Проведено порівняльний аналіз можливостей спектрометрів, робота яких базується на різних методах атомного спектрального аналізу, з можливостями нового апарата цього класу – атомно-емісійним спектрометром українського виробництва СЕВ-30. Показано можливість застосування спектрометра СЕВ-30 для аналізу нанопористих вуглецевих матеріалів та рідких проб на вміст металів.

Ключові слова: атомний спектральний аналіз, спектрометр, атомізатор.

B.K.Ostafiychuk, I.P.Yaremiy, S.I.Yaremiy, U.O.Tomyn

OPPORTUNITIES NUCLEAR SPECTROSCOPY TO THE ANALYSIS LIQUID SAMPLES AND NANOPOROUS CARBON MATERIALS

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The comparative analysis of possibilities of spectrometers, the work of which is based on the different methods of atomic spectrum analysis, with possibilities of a new devise of this class – atomic-emission spectrometer SEV-30 was conducted. The possibility of application of the spectrometer SEV-30 for the analysis of nanoporous carbon materials and liquid samples on content of metals was shown.

Keywords: atomic spectrum analysis, spectrometer, atomizer.

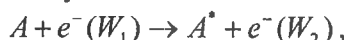
Вступ

Атомний спектральний аналіз – один з найбільш поширених і потужних методів контролю складу проб різних речовин та матеріалів. В залежності від способу отримання спектрів та методу їх реєстрації, чутливість атомного спектрального аналізу є різною. Також, в силу особливостей установок та принципу їх дії, не завжди можливим є аналіз необхідних елементів або аналіз елементів у певному агрегатному стані. Тому метою даної статті було проведення аналізу можливостей різних методів атомного спектрального аналізу та порівняння даних можливостей із можливостями атомно-емісійного спектрометра СЕВ-30.

I. Фізичні основи атомного спектрального аналізу

Атомний спектральний аналіз базується на реєстрації електромагнітних хвиль (зазвичай видимого та ультрафіолетового діапазонів спектра), що випромінюються або поглинаються атомами проби в результаті зміни конфігурації їхніх зовнішніх електронних оболонок. Тому для здійснення атомного спектрального аналізу необхідне збудження атомного емісійного спектру проби.

Одним з найбільш ймовірних процесів, що відбуваються в плазмі джерела світла і переводять атом з основного в який-небудь збуджений стан, є непружні удари атомів з швидкими електронами. При цьому частина кінетичної енергії електрона, яка за величиною рівна енергії збудження, передається атому А, і він переходить в збуджений стан А*:



де W_1 , W_2 – кінетична енергія електрона до і після зіткнення з атомом, при цьому різниця $W_1 - W_2$ дорівнює енергії збудження атома [1, 2].

Необхідно відзначити, що у плазмі будь-якого джерела світла поряд зі збудженням і випромінюванням спектральних ліній, тобто разом з випромінюванням лінійчатого спектру, відбувається збудження і суцільного спектру, яке обумовлено так званими вільно-вільними та вільно-зв'язаними взаємодіями іонів з електронами [3].

При прольоті поблизу позитивного іона електрон потрапляє в зону його електричного поля і змінює траєкторію свого руху. При цьому існує ймовірність того, що при зміні напрямку руху зміниться і швидкість руху електрона, тобто зміниться і його кінетична енергія. Якщо кінетична енергія електрона зменшиться на ΔW , то при непружному характері взаємодії буде емітований фотон, відповідний частоті електромагнітного випромінювання $\nu = \Delta W/h$. Оскільки величина ΔW в даному випадку неквантована і, отже, може приймати будь-які значення, то і частота може приймати будь-які значення. Схема взаємодії виглядає так:



де $h\nu = W_1 - W_2$.

При вільно-зв'язаній взаємодії електрона з іоном відбувається рекомбінація двох заряджених частинок з випромінюванням кванта світла:



Оскільки величина кінетичної енергії електрона може мати довільне значення, то і в цьому випадку частота випромінювання може приймати різні неквантовані значення.

Для атомно-емісійного спектрального аналізу суцільний спектр завжди є фоном, на якому розташовані випромінювані атомами спектральні лінії елементів. Тому він є перешкодою, що приводить в ряді випадків до зниження і точності, і чутливості спектрального аналізу.

II. Види атомного спектрального аналізу

Розрізняють три види атомного спектрального аналізу: атомно-емісійний, атомно-адсорбційний та атомно-флуоресцентний [4, 5, 6]. Кожен із видів спектрального аналізу має свою специфіку і особливості, які, перш за все, відносяться до будови і принципу дії спектральних установок, блок-схеми яких приведені на рис. 1.

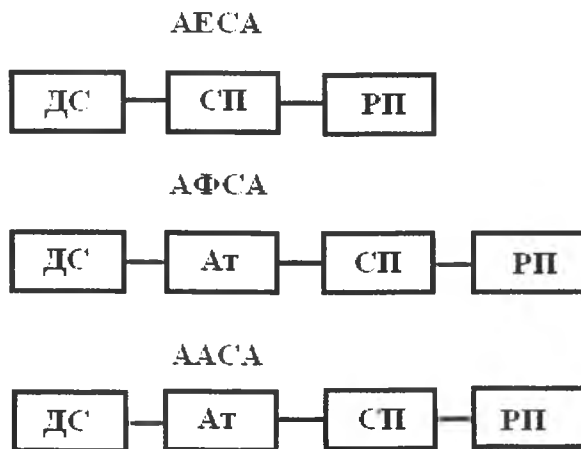


Рис. 1. Блок-схеми спектральних установок для атомно-емісійного, атомно-абсорбційного та атомно-флуоресцентного спектрального аналізу.

ДС – джерело світла, СП – спектральний прилад, РП – реєструючий пристрій, Ат – атомізатор

Атомно-емісійний спектральний аналіз (АЕСА) – метод кількісного спектрального аналізу за атомними спектрами випромінювання. Атоми досліджуваної речовини отримують додаткову енергію внаслідок зіткнень із електронами емісії. При переході із збудженого стану в основний атоми випромінюють світло з довжинами хвиль, характерними для даного елемента.

Атомно-емісійний спектральний аналіз широко застосовується для визначення вмісту елементів в найрізноманітніших природних і штучних матеріалах, з його допомогою можна аналізувати тверді, рідкі й газоподібні речовини на вміст практично всіх хімічних елементів, починаючи з лужноземельних металів і закінчуючи інертними газами. Абсолютні межі виявлення елементів становлять 0,05 – 100 мкг/л.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз (ААСА) – метод кількісного визначення елементного складу речовини за атомними спектрами поглинання. Він ґрунтується на здатності атомів вибірково поглинати електромагнітне випромінювання в різних ділянках спектра. Сучасні атомно-абсорбційні спектрофотометри широко використовуються для аналізу найрізноманітніших речовин і матеріалів. При цьому рідкі об'єкти можуть бути проаналізовані безпосередньо, а тверді, як правило, піддаються попередньому розчиненню. Пробу матеріалу, що аналізується, розчиняють (звичайно з утворенням солей); розчин у вигляді аерозолі подають у полум'я пальника, де молекули солей дисоціюють на атоми, які можуть вибірково поглинати світло. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз є високочутливим методом, абсолютні межі виявлення в якому для ряду елементів досягають 0,01 мкг/л.

Атомно-флуоресцентний спектральний аналіз (АФСА) – метод кількісного елементного аналізу за атомними спектрами флуоресценції. Для одержання спектрів атомний шар проби опромінюють електромагнітними хвилями з частотою, яка співпадає з частотою флуоресценції атомів досліджуваного елемента (резонансна флуоресценція). При використанні лазерних джерел, як опорного випромінювання для збудження атомної флуоресценції, метод АФСА є найчутливішим з усіх методів атомного спектрального аналізу (межі визначення досягають 0,01 мкг/л).

III. Основні елементи спектральних установок

Будова та принцип дії спектральних установок описано в літературі [7-18], тому коротко зупинимось тільки на аналізі їх основних складових елементів.

1. Джерела світла

Основним елементом спектральних установок є джерело світла, призначення якого в різних видах спектрального аналізу різне.

У АЕСА джерело світла виконує три основні функції: випаровування проби, атомізація проби і збудження атомного спектра елементів проби. Джерело світла в АЕСА є генератором аналітичних сигналів – спектральних ліній елементів, положення в спектрі та інтенсивність яких містять інформацію про присутність і концентрації елементів в досліджуваній пробі. АЕСА є, по суті, багатоелементним аналізом, тому для реєстрації використовується або спектрограф, або багатоканальні прилади – поліхроматори з фотоелектричною реєстрацією спектру.

У ААСА джерело світла необхідне для створення опорного випромінювання спектральної лінії елемента, наявність та вміст якого досліджується, а потім дане випромінювання поглинається такими ж атомами проби, що знаходяться в атомізаторі. У цьому випадку функцію випаровування і атомізації проби виконує атомізатор, а аналітичним сигналом є зменшення інтенсивності опорного випромінювання за рахунок абсорбції світла в цьому атомізаторі. Зазвичай в ААСА застосовуються одноелементні лампи, які, крім аналітичної, випромінюють і інші лінії, які не поглинаються елементом, що визначається. Для виділення з усього спектру випромінювання саме аналітичної лінії в схемі ААСА використовується монохроматор, який має одну вихідну щілину. Тому для атомно-абсорбційного визначення в аналізованій пробі конкретного елемента необхідно встановити відповідне джерело світла та налаштувати спектральний прилад на реєстрацію аналітичної лінії цього елемента. Таким чином, ААСА є одноелементним методом аналізу.

У АФСА джерело світла використовується для селективного збудження флуоресценції атомів елемента проби, наявність та вміст якого визначаються, а випаровування і атомізація проби проводяться так само, як і в ААСА, тобто в атомізаторі. На відміну від ААСА, реєстрація інтенсивності атомної флуоресценції здійснюється під прямим кутом до напрямку променя світла, що виходить з джерела первинного випромінювання. Для виділення аналітичної лінії тут теж використовується монохроматор. Метод АФСА також є одноелементним.

Розглянемо коротко основні типи джерел світла, які застосовуються в атомному спектральному аналізі.

Аналітичне полум'я. Дане джерело світла використовується головним чином для аналізу розчинів, подача яких в плазму здійснюється за допомогою різних розпилюючих систем. Особливістю аналітичного полум'я як джерела світла є те, що воно відрізняється дуже низьким рівнем фонових випромінювання, тобто малою інтенсивністю випромінювання суцільного спектру. В цьому джерелі світла збуджуються лише резонансні лінії елементів. Аналітичне полум'я використовується для збудження спектра в АЕСА та в якості атомізаторів в ААСА.

Дуговий розряд. У цьому джерелі світла збуджуються емісійні спектри майже всіх елементів, за винятком інертних газів і галогенів. Інтенсивність випромінювання атомних спектральних ліній практично повністю визначається температурою плазми дуги. Основним чинником, який визначає цю температуру, є іонізаційний потенціал атомного газу, що заповнює дуговий проміжок. Дуговий розряд використовують в якості джерела світла в АЕСА для якісного і кількісного спектрального аналізу металів, сплавів, а також струмонепровідних порошків і розчинів.

Іскровий розряд. Даний вид розряду характеризується більш високою, ніж дуговий розряд, температурою плазми і особливим процесом атомізації проби – електроіскровою ерозією. Іскровий розряд використовується в АЕСА для спектрального аналізу монолітних металевих зразків та аналізу сухих залишків розчинів, поміщених на торець одного з електродів.

Тліючий розряд. Для АЕСА твердих проб (в тому числі пошарового) використовується тліючий розряд, що живиться постійним струмом. При цьому в більшості схем процес атомізації відбувається без нагрівання проби, тобто за відсутності процесу термічного випаровування. Для атомно-емісійного спектрального аналізу газів і газових сумішей використовується тліючий розряд, який живиться струмом високої частоти. Принцип тліючого розряду використовується також в розрядних трубках та спектральних лампах для ААСА.

Плазмотрон. В спектроаналітиці плазмотронами називають джерела світла, в яких має місце факельний розряд при атмосферному тиску в потоці робочого газу, в якості якого, зазвичай, використовується аргон. В залежності від виду електричного живлення факельного розряду, плазмотрони можна розділити на два типи: плазмотрон постійного струму (дуговий плазмотрон) і високочастотний плазмотрон, який отримав назву джерела з індуктивно-зв'язаною плазмою (від англ. Induction-Coupled Plasma, ICP).

Дуговий розряд в одноструменевому дуговому плазмотроні "горить" між анодом і дископодібним катодом із діркою, через яку вихровий потік газу витягує назовні газовий факел.

Джерело світла у високочастотному плазмотроні складається з трьох концентричних трубок, які знаходяться всередині ВЧ-генератора (по внутрішній подається досліджувана проба, а по зовнішній – охолоджуючий потік аргону). Однією з головних переваг джерел світла даного типу є відсутність електродів, які б дотикалися до плазмового факела. Відомим спектрометром цього типу є атомно-емісійний спектрометр з індуктивно-зв'язаною плазмою PLASMAQUANT 110.

Плазмотрони використовуються в АЕСА для аналізу рідких проб і розчинів, які подаються у факел у вигляді аерозолів з розпилювачів аналогічно тому, як це робиться, наприклад, у полум'ї.

Лазери. У атомно-емісійному спектральному аналізі лазери використовуються для випаровування, атомізації, а іноді – одночасно і збудження атомного спектру аналізованої твердої речовини, але, у зв'язку з наявністю достатньо сильного фонового випромінювання, лазерне випромінювання доцільно застосовувати лише для випаровування і атомізації твердих проб. В АФСА лазери використовуються в якості джерел опорного випромінювання.

2. Атомізатори

Досліджувані проби для спектрального аналізу, залежно від його виду і принципу отримання спектра, можуть бути монолітними, рідкими або порошкоподібними.

Монолітні проби застосовуються головним чином при аналізі металів і сплавів у методах, де використовується розряд. Форма зразка, коли немає необхідності у великій точності, не має значення. Одним електродом служить сам зразок, а другим є електрод або із спектрального вугілля або з чистого матеріалу, що входить до складу проби.

Рідкі проби найпоширеніші у полум'яній та плазменній фотометрії. Як розчинник, в них використовується вода, окремі кислоти або їх суміші, органічні сполуки.

Порошкоподібні проби вводяться в розряд. Цей спосіб використовується для аналізу солей, оксидів, біологічних об'єктів.

Для переведення досліджуваної проби в атомарний стан використовується атомізатор. В АЕСА роль атомізатора виконує джерело світла. При використанні рідких проб атомізатор використовується для випаровування та атомізації проби (розчин у вигляді потоку дрібних краплинок попадає в атомізатор, в якості якого зазвичай використовується полум'я чи плазма). У високотемпературному середовищі атомізатора розчинник аерозоля випаровується практично миттєво, залишаючи сухі частки аналізованого зразка. Ці частки швидко перетворюються на газоподібні молекули, вільні нейтральні атоми або іони. Відносний вміст кожного типу часток сильно залежить від температури і середовища у атомізаторі.

У методах АЕСА, ААСА і АФСА намагаються отримати максимально можливу частку нейтральних атомів. У всіх трьох методах енергія передається цим атомам, але механізм, по якому відбувається збудження атомів, і способи вимірювання відповідних сигналів різні.

У АЕСА атомізатор служить для перетворення різних складових зразка на нейтральні атоми в газовій фазі і для переведення атомів досліджуваного елемента в збуджений стан шляхом зіткнень з молекулами, іонами, атомами або електронами. У ААСА і АФСА атомізатор застосовується лише для перетворення різних компонентів зразка на нейтральні атоми газової фази.

У ААСА і АФСА використовуються джерела збудження, що випромінюють енергію рівну або близьку значенням енергій, необхідних для збудження вибраних енергетичних рівнів кожного атома. Використання цих джерел збудження сильно обмежує кількість можливих для збудження енергетичних рівнів окремого елемента, що міститься в зразку.

У АЕСА навпаки: атоми в основному стані у атомізаторі при зіткненнях отримують енергії в широкому інтервалі. В результаті всі енергетичні рівні для всіх присутніх у атомізаторі елементів збуджуються одночасно. У атомній емісії збудження атомів зразка майже не контролюється (лише у загальному вигляді шляхом вибору температури у атомізаторі). Тому спектр атомної емісії кожного елемента зазвичай складається з великої кількості ліній, а емісійний спектр кожного зразка є сумою спектрів всіх елементів в зразку.

3. Спектральні пристрої

Спектральний пристрій, що входить до складу установки для спектрального аналізу, призначений для розкладання в спектр (диспергування) випромінювання джерела світла. Оскільки в атомному спектральному аналізі носієм інформації про наявність і склад елементів в пробі є їх спектральні лінії, то спектральний пристрій повинен володіти достатньою диспергуючою дією – дисперсією – для того, щоб спостереження і реєстрацію спектральних ліній різних елементів можна було проводити окремо.

Основним елементом спектрального пристрою є диспергуючий елемент, який визначає основну характеристику спектрального пристрою – кутову дисперсію. В спектральних пристроях застосовуються два типи диспергуючих елементів – це спектральна призма і дифракційна решітка.

В сучасному атомному спектральному аналізі в якості спектральних пристроїв використовують монохроматори та поліхроматори.

4. Реєструючі пристрої

В атомній спектроскопії застосовуються три способи реєстрації випромінювання: візуальний (детектором випромінювання є людське око), фотографічний (реєстрація атомного спектрального випромінювання відбувається на фотопластинці чи фотоплівці), фотоелектричний (реєстрація відбувається за допомогою фотоелектронних детекторів: фотоелементів (ФЕ), фотоелектронних помножувачів (ФЕУ) чи систем фотодіодних комірок – пристроїв із зарядовим зв'язком (ПЗС)). Перші два використовуються тільки в АЕСА, а третій, фотоелектричний, – як в АЕСА, так і в ААСА та АФСА.

Візуальний метод реєстрації. Спостереження спектру та оцінка відносних інтенсивностей спектральних ліній у візуальному спектральному аналізі носять дещо суб'єктивний характер. Даний метод знаходить широке застосування в спектроаналітичній практиці завдяки методичній простоті, експресності проведення та низькій вартості аналізу. Найбільш важливою сферою застосування візуального методу є контроль вмісту легуючих і інших домішок в металевих сплавах та сталях в процесі виробництва або для сортування.

Фотографічна реєстрація. В даному методі реєстрації мірою потоку світла, який діє на фоточутливий шар, є кількість відновленого срібла. Очевидно, що безпосередньо вимірювати кількість відновленого срібла в фотографічній емульсії неможливо, тому на спеціальному приладі – мікрофотометрі – вимірюють густину почорніння засвіченої частини фотошару, яка пропорційна кількості відновленого срібла.

Найважливішою особливістю фотореєстрації є велика інформативність, оскільки на одній фотопластинці можна зняти спектр в інтервалі від 200 до 500 нм. Можливість вивчення спектру в такому великому інтервалі довжин хвиль, в свою чергу, підвищує надійність результатів аналізу, оскільки дозволяє ідентифікувати наявність і вміст елемента не по одній, а по двох чи більше спектральних лініях. Крім того, сфотографований спектр проби може зберігатися на протязі довгого часу.

Спектральний аналіз з фотоелектричною реєстрацією спектру базується на прямому фотометруванні інтенсивностей спектральних ліній безпосередньо під час роботи джерела світла.

При цьому, на відміну від візуального методу, аналіз із фотоелектричною реєстрацією є об'єктивним методом. Інша досить важлива особливість цього методу полягає в тому, що він допускає практично повну автоматизацію аналітичного процесу, включаючи обробку аналітичного сигналу на ЕОМ і видачу результатів аналізу у електронному вигляді.

При фотоелектричній реєстрації застосовуються також багатоканальні установки, у яких в якості спектрального приладу використовується поліхроматор, що має багато вихідних щілин, за якими установлені фотоелементи або фотоелектронні помножувачі. Такими багатоканальними установками є, наприклад, спектрометри з індуктивно-зв'язаною плазмою. Разом з незаперечними перевагами багатоканальних установок вони мають один вагомий недолік, який пов'язаний з тим, що реєстрація інтенсивностей спектральних ліній в них здійснюється "всліпу" через жорстко встановлені вихідні щілини поліхроматора. І, якщо при фотографічній реєстрації спектру досвідчений аналітик практично завжди може встановити факт накладання спектральних ліній або зміни інтенсивності фонового випромінювання в області знаходження аналітичної лінії, то багатоканальний аналіз виключає таку можливість.

В сучасних спектрометрах для реєстрації спектру використовують також фотодіодні лінійки чи матриці, застосування яких дозволяє сумістити в одному способі реєстрації переваги фотоелектричної реєстрації і реєстрації за допомогою фотопластини, включаючи накопичення спектрів проаналізованих проб в пам'яті комп'ютера.

IV. Використання спектрометра СЕВ-30 для АЕСА

У ВАТ "SELMI" (м. Суми, Україна) розроблений і випускається атомно-емісійний спектрометр СЕВ-30, призначений для вимірювання в рідких пробах концентрації хімічних елементів [19].

Робота спектрометра базується на принципово новому, що не має аналогів у світовій практиці, джерелі спектру з несамостійним розрядом [20].

1. Принцип дії та характеристики спектрометра СЕВ-30

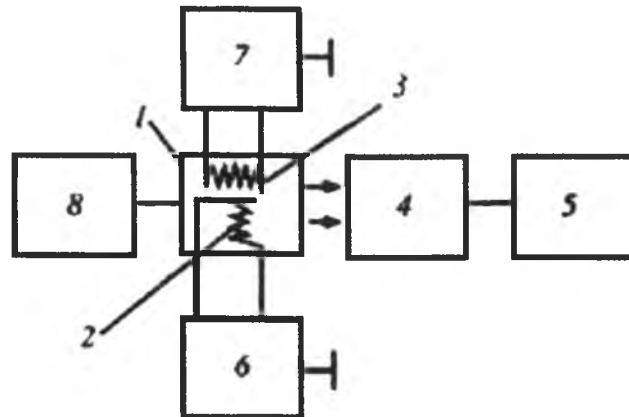


Рис. 2. Блок-схема експериментальної установки: 1-джерело випромінювання; 2-катод-атомізатор; 3-анод; 4-монохроматор; 5-реєструюча система; 6-блок нагріву катода-атомізатора; 7-блок прискорюючої напруги; 8-блок стабілізації тиску і витрат гелію

Основною частиною спектрометра є джерело випромінювання (рис. 2), яке являє собою циліндричну камеру із нержавіючої сталі з вікнами із кварцового скла для виведення випромінювання на монохроматор, люком з клапаном для подачі проби і вікном для спостереження. Камера може переміщуватися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Всередині камери розміщений катод-атомізатор 2, який виконаний із 5-6 витків вольфрамового дроту. На відстані 1-3 мм від катода-атомізатора розміщена аналогічна спіраль, що виконує роль анода 3. Щілина між спіралями проектується кварцовою лінзою на щілину монохроматора.

Рідка проба наноситься на катод-атомізатор автоматом подачі проб. Об'єм проби становить 6-10 мкл. Процес аналізу складається із кількох стадій: сушіння, озонення, атомізація і збудження атомів.

Сушіння. Нанесену на катод-атомізатор рідку пробу сушать, подаючи на катод-атомізатор від блоку живлення таку попередньо підібрану напругу, щоб не відбувалося кипіння каплі. Сушіння

можна проводити у вакуумі чи в потоці гелію при атмосферному тиску. З точки зору виробничості аналізу кращі результати дає сушіння у вакуумі.

Озолення призначене для глибшого сушіння залишків проби, руйнування гідратів, якщо вони утворюються при сушінні, руйнування та видалення органічних чи інших речовин з летучістю більшою, ніж у компонента, що визначається. Озолення дозволяє в ряді випадків зменшити вплив матриці на аналітичний сигнал.

Атомізацію і збудження атомів проводять в потоці гелію при атмосферному тиску. Суть даного методу отримання спектру полягає у збудженні несамоствійного газового розряду за допомогою електронів в парах сухого залишку аналізованої рідкої проби, попередньо перетвореної в атомарну пару термічним нагріванням. Атомізація проби відбувається шляхом імпульсного нагрівання катода-атомізатора, на якому знаходиться проба, до 2000 – 3000 °С. Утворену атомну пару бомбардують емітованими катодом-атомізатором вільними електронами, прискореними електричним полем між катодом-атомізатором і розміщеним поблизу анодом. Тривалість імпульсу нагрівання може складати від десятків до сотень мілісекунд. В цей час між катодом-атомізатором і анодом, при певних прискорюючих напругах, може виникати імпульсний несамоствійний газовий розряд.

Для атомізації в спектрометрі СЕВ-30 використовується область прискорюючих напруг від 100 до 200 В. Конкретна величина прискорюючої напруги, в залежності від відстані між катодом-атомізатором і анодом та від температури атомізації, може змінюватися в ту чи іншу сторону. У [21] показано, що в джерелах випромінювання, які ґрунтуються на електронному збудженні атомів у середовищі гелію, в діапазоні вище вказаних прискорюючих напруг величина імпульсів струму і величина фону головним чином залежать від вмісту домішок у матеріалі катода-атомізатора та в гелію. Тому для очищення поверхні анода від забруднень передбачене джерело струму, з допомогою якого здійснюється короткочасне нагрівання спіралі до заданої температури. При цьому показано, що температура атомізації впливає на емісійну здатність катода-атомізатора, тобто будь-яка зміна температури атомізації веде за собою зміну кількості вільних емітованих катодом-атомізатором електронів і впливає на процес збудження, а, відповідно, і на величину аналітичного сигналу. Тому, для підтримки заданої температури атомізації, в спектрометрі СЕВ-30 використовується стабілізатор температури катода-атомізатора.

В області напруг від 100 до 200 В розвивається також процес іонізації атомів і молекул домішок, наявних в газовому проміжку між катодом-атомізатором і анодом. Процес іонізації завжди пов'язаний зі зворотнім процесом – рекомбінацією додатніх іонів і електронів з випромінюванням суцільного фону. Також суцільний фон утворюється в процесі гальмування електронів в електричному полі додатніх іонів, а величина фону, принаймні в першому наближенні, пропорційна тиску газу, що бере участь в розряді [22]. Однак, оскільки парціальний тиск цих домішок в джерелі, що використовується в СЕВ-30, на декілька порядків менший тиску газу в звичайних газових розрядах при атмосферному тиску, то величина фону також менша на ті ж декілька порядків, в порівнянні з традиційними джерелами [23].

Управління приладом і обробка даних результатів вимірювання здійснюється за допомогою спеціального програмного забезпечення через ЕОМ.

Особливостями атомно-емісійного спектрометра СЕВ-30 є: висока чутливість виявлення хімічних елементів при низькому рівні фону і холостого сигналу; великий динамічний діапазон (не менше трьох порядків); можливість незалежного регулювання температур сушіння, озолення, атомізації і енергії вільних електронів; наявність режиму реєстрації частотно-модульованого сигналу, при якому практично зникає фонове мерехтіння; можливість регулювання тиску і величини потоку гелію в атомізаторі; мала величина аналізованої проби (до 10 мкл); автоматичне дозування і нанесення проби; можливість автоматичного настроювання і велика точність виходу на задану спектральну лінію; економічність в живленні і витраті гелію – 1 балон (40 літрів, 150 атмосфер) не менш, ніж на півроку роботи спектрометра; відсутність горючих газів – робочий газ гелій (можлива робота на аргоні); відсутність додаткових спектральних ламп для вимірювання різних елементів – калібрування монохроматора в усьому спектральному діапазоні від 200 до 830 нм здійснюється по одній спектральній лампі заліза.

Прилад дає можливість визначити такі елементи, як мідь, цинк, кадмій, свинець, нікель, хром, марганець, кобальт, миш'як, кальцій, магній, калій, натрій, алюміній, титан, цезій, диспрозій, європій, галій, індій, літій та багато інших. Крім металів, з допомогою даного спектрометра можна реєструвати мікродомішки неметалів, наприклад вуглецю, бору, йоду, кремнію, фосфору, сірки, що на атомно-абсорбційних приладах здійснити важко або неможливо.

Для спектрометра СЕВ-30, згідно паспортних даних, межа визначення по міді – 0,1 мкг/л, а діапазон вимірювання масової концентрації по міді в розчині – від 1 до 1000 мкг/л.

Порівняння меж виявлення деяких елементів різними спектральними методами наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Меж виявлення деяких елементів різними спектральними методами

	Полум'яний ААС, мкг/л	Термічний ААС, мкг/л	Емісійний ІСП, мкг/л	Емісійний СЕВ-30 на базі ФЕУ, мкг/л
Алюміній	30	4	1,5	1,5
Бор	500	43	1,5	1,5
Мідь	3	0,2	0,1	0,05
Цинк	5	0,08	0,1	0,03
Кадмій	8	0,2	0,5	0,03
Свинець	10	2	2	0,8
Миш'як	40	5	12	5
Ртуть	200	7,5	–	5
Марганець	2	0,08	0,3	0,05
Нікель	10	0,3	0,2	0,1
Кобальт	7	0,4	0,5	0,1
Галій	100	3	5	3
Індій	40	6	4	2
Літій	5	0,6	0,3	0,05
Європій	30	1,3	0,3	0,8
Диспрозій	100	10	1	4
Фосфор	–	110	18	10
Йод (КІ)	–	–	50	8
Вуглекислий газ	–	–	70	20

У спектрометрі СЕВ-30 використовується монохроматор МДР-41 (ЛОМО) із двома змінними дифракційними решітками, що забезпечує можливість вибору в якості робочого інтервалу будь-якої ділянки спектрального діапазону від 200 до 850 нм.

Для реєстрації аналітичного сигналу застосовуються дві системи реєстрації:

- система реєстрації на базі фотоелектронного помножувача (ФЕУ) і підсилювача спектрального сигналу (при одноелементному аналізі);
- система реєстрації на базі позиційно-чутливого детектора (ПЧД) (при багатоелементному аналізі).

Система реєстрації на базі позиційно-чутливого детектора дозволяє, на відміну від ФЕУ, одночасно реєструвати ділянку спектра шириною 25 нм при дифракційній решітці 3000 штр/мм та 50 нм при решітці 1500 штр/мм.

Порівняння технічних характеристик роботи спектрометра СЕВ-30 з системою реєстрації на базі ФЕУ і ПЧД показало, що за основними метрологічними характеристиками система реєстрації на базі ПЧД не поступається системі реєстрації на базі ФЕУ. Єдиний мінус – деяке зменшення чутливості, але це компенсується можливістю одночасного багатоелементного аналізу. При роботі з ПЧД дослідник також одержує додаткову інформацію про форму і ширину спектральної лінії, наявність накладання ліній від різних елементів, рівень нульової лінії в околі спектральної лінії, що аналізується, інтенсивність опорної спектральної лінії від іншого елемента.

2. Використання спектрометра СЕВ-30 для аналізу розчинів на вміст металів.

Для демонстрації можливостей спектрометра та перевірки його режимів зйомки було проведено модельні дослідження дистильованої води, в яку перед аналізом на деякий час опускалися металеві предмети. Попередня зйомка дистильованої води ніяких сигналів не зафіксувала.

На рис. 3 представлений сингал Fe, отриманий при зйомці з системою реєстрації на базі ФЕУ дистильованої води, в якій протягом 5 хв. знаходився сталевий цвях.

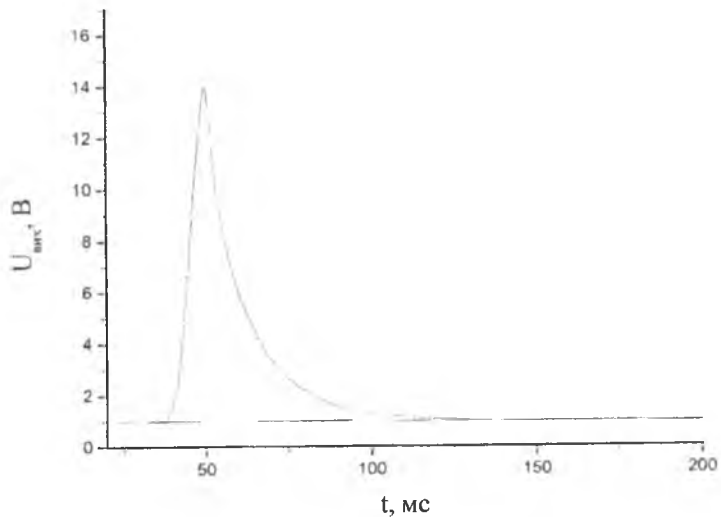


Рис. 3. Сингал Fe, отриманий при зйомці з системою реєстрації на базі ФЕУ дистильованої води, в якій протягом 5 хв. знаходився сталний цвях

На рис. 4 представлений спектр (система реєстрації на базі ПЧД) від проби, отриманої при опусканні в пробірку з дистильованою водою виводу резистора типу МЛТ. Отриманий спектр свідчить про наявність в пробі трьох елементів – міді (основа виводу резистора), срібла та цинку (покриття ніжки).

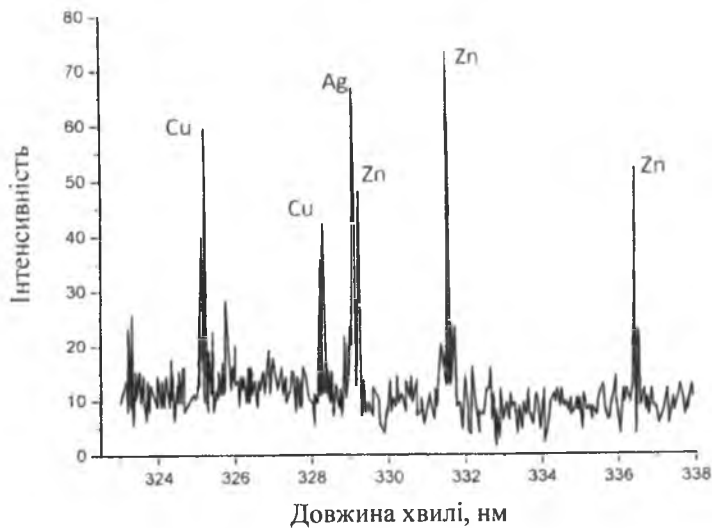


Рис. 4. Спектр проби, отриманої при опусканні в пробірку з дистильованою водою виводу резистора типу МЛТ

Як бачимо, навіть короткочасний контакт металу з водою залишає в ній достатню для ідентифікації кількість речовини. Це, з одного боку, свідчить про велику чутливість приладу до незначних концентрацій домішок, а з іншого – про необхідність забезпечення високої чистоти при підготовці розчинів з метою недопускання попадання домішок на цьому етапі.

Висока чутливість спектрометра приводить до певних труднощів при аналізі речовин із невідомою концентрацією досліджуваного елемента. Це пов'язане з тим, що попадання на катод-аналізатор проби з надто великою концентрацією досліджуваної речовини приводить до забруднення як катода, так і анода та всієї камери з кварцовими вікнами.

Якщо після кількаразової передбаченої конструкцією приладу очистки катода і анода при аналізі дистильованої води спостерігаються сигнали домішок, то необхідно проводити чистку камери і заміну катод-анодного блоку, що, в свою чергу, приводить до необхідності перенастроювання оптичної схеми спектрометра.

3. Використання спектрометра СЕВ-30 для дослідження нанопористих вуглецевих матеріалів

Застосування спектрометра СЕВ-30 для дослідження нанопористих вуглецевих матеріалів, які використовуються при виготовленні суперконденсаторів [24], покажемо на прикладі аналізу порошоків, отриманих з кісточок вишень.

Як приклад, приведемо аналіз вказаного кісточкового матеріалу на вміст міді і натрію, інтенсивні спектральні лінії яких розміщені в інтервалі довжин хвиль, що охоплюються при одноразовому використанні системою реєстрації на базі ПЧД.

Особливістю спектрометра СЕВ-30 є те, що з його допомогою можна досліджувати тільки водні розчини (при дослідженні кислотних розчинів їх концентрація не повинна перевищувати 0,3 %). Як відомо [25, 26], характеристики суперконденсаторів залежать від хімічного складу поверхні вуглецевих матеріалів. Тому для одержання інформації про елементний склад саме приповерхневих шарів порошковий матеріал не розчинявся у кислотах, а вимочувався протягом 3 діб у 0,3 % розчині азотної кислоти і відфільтровувався.

Для аналізу було відібрано три зразки фракції менше 200 мкм на різних етапах технологічного процесу:

- вихідні кісточки;
- карбонізовані при 900 °С;
- карбонізовані при 900 °С і відмиті у 30% азотній кислоті від золи.

Отримані спектри представлені на рис. 5.

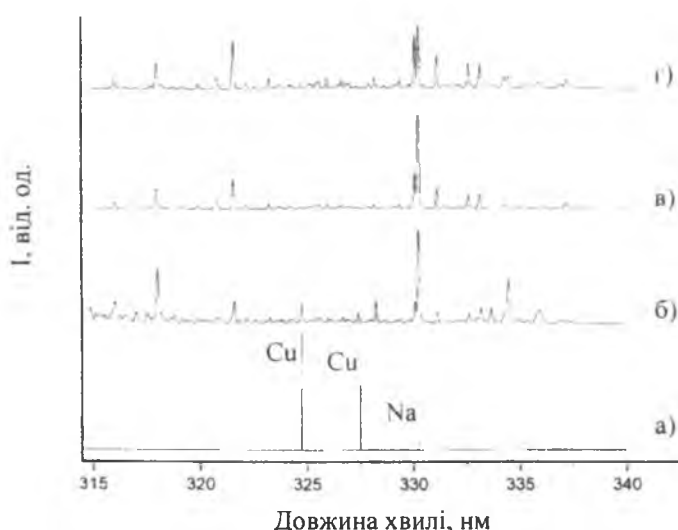


Рис. 5. Теоритичний (а) та експериментальні спектри зразків: б – вихідного; в – карбонізованого при 900°С; г – карбонізованого при 900°С, і відмитого у 30 % азотній кислоті від золи

Ідентифікація спектральних ліній проводилася з допомогою програми, яка працює на основі бази спектральних ліній [27].

Порівняння експериментально отриманих спектрів із спектрами бази даних показали, що у експериментальних спектрах наявні лінії міді та натрію. Мідь присутня тільки у вихідному порошок, а натрій – у всіх трьох порошках, причому після відмивання спеченого порошку у азотній кислоті кількість натрію зменшилася.

Наявність ліній натрію та міді у спектрі вихідного порошку пояснюється тим, що кісточку ввібрали їх із ґрунту (вміст натрію в ґрунті складає 5-60 г/кг, міді – до 2 мг/кг).

Спикання порошку, ймовірно, приводить до зв'язування міді в структурі вуглецевого матеріалу, що, в свою чергу, перешкоджає її розчиненню в азотній кислоті. Тому ліній міді не спостерігається у двох наступних спектрах. Зважаючи на значну кількість натрію в ґрунті, його вміст у кісточковому матеріалі після відпалу практично не змінився, і тільки відмивання порошку від золи в азотній кислоті приводить до зменшення інтенсивності аналітичних ліній натрію (рис. 5, в). Це, очевидно, пов'язано як з відмиванням натрійвмісної золи з порошкового матеріалу, так і з вимиванням натрію з приповерхневих шарів пор матеріалу, і, відповідно, зменшенням його вмісту у розчині при вимочуванні порошку.

Висновок

Методи атомної спектроскопії є потужними сучасними методами, які дозволяють здійснювати якісний та кількісний аналіз різноманітних речовин в широкому інтервалі концентрацій. Кожен з видів спектрального аналізу має свої переваги і недоліки при виконанні конкретних задач. Тому було проведено порівняння можливостей спектрометрів із різними принципами дії з можливостями нового апарату цього класу атомно-емісійного спектрометра СЕВ-30. Одна з основних переваг даного спектрометра – використання оригінального джерела спектру з несамостійним розрядом, що знижує інтенсивність суцільного фону і, як наслідок, значно знижує межу виявлення елементів у порівнянні з класичними методами атомної емісії та атомної абсорбції.

В роботі показано можливість застосування спектрометра СЕВ-30 для аналізу нанопористих вуглецевих матеріалів та рідких проб на вміст металів. Проведені дослідження дозволили виявити наявність міді та натрію у вишневих кісточках, що застосовуються у виробництві суперконденсаторів. Встановлено, що основна кількість атомів міді зв'язується при відпалі, на вміст натрію відпал практично не впливає, а процес відмивання порошку у азотній кислоті приводить до зменшення вмісту натрію у поверхневих шарах пор матеріалу.

1. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов / Фриш С. Э. – М.: Физматлит, 1963. – 640 с.
2. Вайнштейн Л. А. Атомная спектроскопия. (Спектры атомов и ионов). Учебное пособие / Вайнштейн Л. А. – М.: МФТИ, 1991. – 76 с.
3. Дробышев А. И. Основы атомного спектрального анализа / Дробышев А. И. – СПб: Изд-во С-Петербургского ун-та, 1997. – 200 с.
4. Кустанович И. М. Спектральный анализ / Кустанович И. М. – М.: Высшая школа, 1972. – 391 с.
5. Орешенкова Е. Г. Спектральный анализ / Орешенкова Е. Г. – М.: Высшая школа, 1982. – 375 с.
6. Тарасов К. И. Спектральные приборы / Тарасов К. И. – Л.: Машиностроение, 1977. – 368 с.
7. Барсуков В. И. Атомный спектральный анализ / Барсуков В. И. – М.: Изд-во Машиностроение-1, 2005. – 103 с.
8. Зайдель А. Н. Техника и практика спектроскопии / Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. – М.: Наука, 1972. – 302 с.
9. Алесковский В. Б. Физико-химические методы анализа / Алесковский В. Б., Яцимирский К. Б. – Л.: Химия, 1971. – 424 с.
10. Нагибина И. М. Спектральные приборы и техника спектроскопии / Нагибина И. М., Прокофьев В. К. – М.: Машгиз, 1963. – 361 с.
11. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов / Пейсахсон И. В. – Л.: Машиностроение, 1975. – 294 с.
12. Таганов К. И. Спектральный анализ металлов и сплавов с предварительным отбором пробы. / Таганов К. И. – М.: Металлургия, 1968. – 204 с.
13. Брицке М. Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени / Брицке М. Э. – М.: Металлургия, 1969. – 224 с.
14. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Львов Б. В. – М.: Наука, 1966. – 322 с.
15. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Полуэктов Н. С. – М.: Химия, 1967. – 308 с.
16. Барсуков В. И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности / Барсуков В. И. – М.: Изд-во Машиностроение-1, 2004. – 172 с.
17. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / Брицке М. Э. – М.: Химия, 1982. – 223 с.
18. Букреев Ю. Ф. Прикладная атомная спектроскопия / Букреев Ю. Ф., Федулов А. К. – Тамбов: ТИХМ, 1976. – 72 с.
19. Спектрометр атомно-эмиссионный СЭВ-30. Руководство по эксплуатации. Г. Сумы. 2000 г.
20. Пат. 1822947 РФ / Сапрыкин Ю. А., Головкин Б. И., Паздерский Ю. А. и др. // БИ. 1993. № 23.
21. Сапрыкин Ю. А. Аналитические возможности и особенности атомно-эмиссионного анализа с электронным возбуждением атомов в среде гелия при атмосферном давлении / Сапрыкин Ю. А., Паздерский Ю. А., Бандера Т. О. // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 12. – С. 1251-1258.
22. Спектральный анализ чистых веществ / под ред. Зильберштейна Х. И. – Л.: Химия, 1971. – С. 131.
23. Folk H. Atomic emission trace analysis by non-thermal excitation / Folk H., Hoffman E., Jaekel J. [et al.] // Spectrochim. Acta, 1979. – V. 34. –I. 9-10. – P. 333-339.
24. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications / Conway B. E. – N. Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
25. Введение в молекулярную электронику / под ред. Лидоренко Н. С. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.
26. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons / M. Endo [ets.] // Carbon science. – 2001. – V. 1. – № 3-4. – P. 117-128.

27. Зайдель А. Н. Таблицы спектральных линий / Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. [и др.] – М.: Наука. 1969. – 780 с.

Остафійчук Богдан Костянтинович – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Яремій Іван Петрович – кандидат фізико-математичних наук, доцент, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Яремій Софія Іванівна – кандидат фізико-математичних наук, провідний фахівець ННЦДМ ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Томин Уляна Олексіївна – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».