

Міністерство освіти та науки України  
Харківський національний університет  
ім. В.Н.Каразіна

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ  
ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З ПОЛУМ'ЯНО-ЕМІСІЙНОЇ  
І АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ,  
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДУ АНАЛІЗУ**

**для студентів II-V курсів хімічного факультету**

Рекомендовано кафедрою хімічної метрології.  
Протокол № 2 от 22.01.91.

Упорядники:

В.В. Мельник, Б.Н. Безпалій, В.Г. Третяк,  
А.А. Олейник, В.Г. Рибалко, И.В. Корнус,  
Ю.В. Мельник, А.Г. Николайчук, С.Г. Клімов,  
Я.О. Коваль, А.Л. Калюжний.

Харків  
2004

<b>Лабораторна робота 1. Полум'яна спектрометрія</b>	<b>2</b>
<b>1.1. Загальні відомості</b>	<b>2</b>
1.1.1. Процеси, що відбуваються в полум'ї	3
1.1.2. Завади, що впливають на результати аналізу	3
<b>1.2. Обладнання, прилади, матеріали</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Порядок виконання роботи</b>	<b>4</b>
1.3.2. Визначення Na, K, Ca в мінеральних водах	5
<b>1.4. Оформлення звіту</b>	<b>5</b>
<b>Лабораторна робота 2. Атомно-Абсорбційна спектрометрія</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Загальні відомості</b>	<b>6</b>
2.1.1. Полум'я	6
2.1.2. Неполум'яні способи атомізації	7
2.1.3. Аналітичне використання методу атомної абсорбції	7
2.1.4. Метод градувального графіка	7
2.1.5. Метод добавок	8
<b>2.2. Обладнання, прилади, матеріали</b>	<b>9</b>
2.2.1. Стандартні розчини	9
<b>2.3. Порядок виконання роботи</b>	<b>10</b>
<b>2.3.1. Визначення Cr, Fe, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Al у міських стічних водах</b>	<b>10</b>
2.3.2. Про вплив матриці в атомно-абсорбційній спектрометрії	11
<b>2.4. Оформлення звіту</b>	<b>12</b>
<b>Лабораторна робота 3. Рентгеноспектральний флуоресцентний аналіз</b>	<b>12</b>
<b>3.1. Загальні відомості</b>	<b>12</b>
<b>3.2. Обладнання, прилади, матеріали</b>	<b>14</b>
3.2.1. Спектрометр СРМ-20	14
3.2.2. Аналізатор КРАБ-ЗУМ	15
<b>3.3. Порядок виконання роботи</b>	<b>16</b>
Варіанти виконання роботи	16
<b>3.4. Оформлення звіту</b>	<b>17</b>
<b>Список літератури</b>	<b>17</b>

## Лабораторна робота 1. Полум'яна спектрометрія

**Мета роботи** – поглиблення знань і одержання навичок з використання методу полум'яної емісійної спектрометрії.

Метод полум'яної спектрометрії відноситься до одного з видів емісійного спектрального аналізу і оснований на вимірюванні інтенсивності випромінювання атомів елементів, збуджуваних у полум'ї.

### 1.1. Загальні відомості

Суть методу: розчин, що аналізують, за допомогою стиснутого повітря і спеціального розпилювача подають у вигляді аерозолі в полум'я пальника. У залежності від складу горючої суміші температура полум'я може підтримуватись від 1800 до 3100°C. При цьому відбувається термічна дисоціація молекул на вільні атоми, останні збуджуються і випромінюють світло. Випромінювання досліджуваного елемента, що виникає в полум'ї, виділяється за допомогою оптичних фільтрів або монохроматора і спрямовується на фотоелемент або фотоелектронний помножувач /ФЕП/, який перетворює світлову енергію в електричну. Фотострум підсилюють, а потім вимірюють чутливим гальванометром або реєструють самописцем.

Величина фотоструму пропорційна інтенсивності випромінювання досліджуваного елемента, а отже, і концентрації елемента в розчині.

Таким чином, відлік по шкалі гальванометра або самописця дає відомості про кількісний вміст елемента в розчині.

Для визначення концентрації металу в розчині зразка, що аналізують, роблять градувальний графік на основі еталонних розчинів.

Метод відзначається простотою і швидкістю виконання, для його здійснення використовується нескладна апаратура. Першочергово він був розроблений для визначення лужних металів, а потім поступово почав використовуватись і для визначення інших елементів, атоми яких здатні утворювати емісійний спектр при порівняно невисокій температурі полум'я, яке використовується як джерело збудження спектру.

При вивченні теоретичних засад слід звернути увагу на те, що границя виявлення при визначенні лужних і лужноземельних металів коливається від 0,01 до 5,0 мл/л. елемента в розчині: вона залежить від багатьох факторів: апаратури, що використовується, хімічного складу проби, характеристики полум'я та ін. Метод дозволяє визначити ряд елементів з точністю до 2-4 %.

Джерелом збудження спектра в емісійній спектрометрії є полум'я горючого газу. Внаслідок низької енергії полум'я емісійні спектри речовин прості порівняно із спектрами речовин при збудженні їх в дузі або іскрі.

У випромінюванні полум'я простежується три види спектрів: лінійчасті, що складаються з дискретних ліній атомів та іонів, смугасті спектри молекул і неперервні, зумовлені випромінюванням або поглинанням світла твердими частинками або краплями рідини. Смугасті спектри викликані іонізацією, дисоціацією або рекомбінацією молекул і атомів.

Механізм збудження спектральних ліній у полум'ї такий же, як і в дузі або іскрі. Треба знати, що у полум'ї для найбільш легкозбуджуваного елемента цезію число збуджених атомів не перевищує 1 %, а для інших елементів, що мають більшу енергію збудження, воно ще менше (приблизно 0,01 %).

При горінні газової суміші в зонах горіння утворюються молекули і радикали. Найбільш інтенсивними у спектрах полум'я є системи смуг таких радикалів: -СН, -ОН, -СН, -NH, тому що в них переходи з основних електронних станів у збуджені характеризуються порівняно низькою енергією. Їх молекулярні смуги лежать у видимій або ближній УФ областях емісійного спектра.

Резонансні переходи молекул O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O і N<sub>2</sub>, що складають основну масу газів полум'я, утворюють у спектрах системи смуг, розташованих у далекому УФ.

Власне випромінювання полум'я збільшує границю виявлення елементів внаслідок його накладання на випромінювання елементів, що визначаються. Максимальні завади створює власне випромінювання полум'я в УФ-області при довжині хвиль 306-390 нм.

### 1.1.1. Процеси, що відбуваються в полум'ї

Слід пам'ятати, що у полум'яно-емісійній і атомно-абсорбційній спектрометрії полум'я можна умовно вважати середовищем, у якому відбуваються складні фізико-хімічні процеси. Вони відбуваються при введенні в полум'я розчину солей металів у вигляді аерозолі.

При подачі в полум'я аналізованого розчину відбуваються такі процеси:

1. Випаровування розчинника із краплинок аерозолі (рідина – газ).
2. Перехід аерозолі (Рідина – газ) в аерозоль (тверде тіло – газ).
3. Випаровування аерозолі (тверде тіло – газ) і дисоціація молекул на атоми.
4. Взаємодія атомів з киснем, радикалами і аніонами, які є в розчиннику і в полум'ї з утворених сполук: MeO, MeOH, MeX.
5. Іонізація частини атомів  $Me \rightarrow Me^+ + e^-$ .
6. Збудження атомів, молекул та іонів: MeO, MeOH, MeX, Me<sup>+</sup>.

Наведена схема процесів у полум'ї може ускладнюватись і змінюватись у залежності від складу горючої суміші і складності аналізованого зразка.

### 1.1.2. Завади, що впливають на результати аналізу

Найбільш серйозні завади при пом'яно-спектрометричних визначеннях зумовлені хімічними процесами в полум'ї, наприклад, впливом фосфат-іона на визначення кальцію. Фосфат-іони утворюють у полум'ї важкорозчинні сполуки з кальцієм. Сульфати, силікати і алюміній також впливають на результати визначення кальцію та інших лужноземельних

металів. Їх можна ліквідувати, якщо додати до розчинів стандартних проб реагенти, які зв'язують елемент, що заважає.

Наприклад, добавка до проби етилендіамінтетрацтової кислоти знижує вплив фосфатів і сульфатів на визначення кальцію і магнію. Іноді елементи, що заважають, осаджують відповідним реагентом і відділяють їх від проби.

Крім того, слід рахуватися з такими факторами, як накладання молекулярних смуг на лінію досліджуваного елемента: зміщення рівноваги в полум'ї між атомами та іонами, зумовлене зміною температури полум'я або взаємним впливом елементів; зміною фізичних властивостей розчинів - в'язкості, поверхневого натягу та ін.

## **1.2. Обладнання, прилади, матеріали**

Прилади, що використовуються, можна розділити на дві групи за способом виділення випромінювання: фотометри з світлофільтрами, що виділяють вузьку область емісійного спектру, і спектрофотометри на основі монохроматорів. Спектрофотометри – більш досконалі прилади, тому що монохроматори диспергують світло за довжиною хвиль і дають можливість виділити із спектра окремі спектральні лінії. Порівняно з фотометрами спектрофотометри відрізняються більшою селективністю і належать до універсальних приладів для визначення великої групи елементів у різних об'єктах. Фотометри з світлофільтрами використовуються для визначення натрію, калію, літію, кальцію в нескладних за хімічним складом пробах.

## **1.3. Порядок виконання роботи**

При виконанні практичних робіт необхідно:

1. Ознайомитися з інструкцією і порядком виконання роботи на полум'яному фотометрі ПАЖ-1 та зі змістом запропонованої роботи.
2. Приготувати розчин для аналізу та стандартні розчини для даної роботи.
3. Включити прилад і перевірити роботу розпилювача. Для цього включити світлофільтр для визначення натрію і розпилити водопровідну воду, знімаючи відлік при різних межах чутливості приладу. Про результати повідомити керівника занять.
4. При забрудненні розпилювача (що можна виявити по обезбарвленню полум'я) звернутись до керівника.
5. Суворо дотримуватись правил увімкнення і вимкнення приладу. Про всі недоліки в роботі приладу негайно повідомити викладача.
6. Після того як роботу закінчено, необхідно ретельно промити розпилювач (протягом п'яти хвилин), а потім зупинити подачу води і виключити прилад.
7. Не допускати перегріву компресора, тому що він може працювати безперервно не більше трьох годин.
8. Працюючи з горючими газами (ацетилен та ін.), необхідно обов'язково ознайомитись з правилами роботи з нами.

Підготовка полум'яного фотометра до роботи

1. Включити компресор і установити тиск повітря 0,6 – 0,8 ат (за вказівкою викладача). Потім включити горючий газ і відрегулювати тиск повітря, яке визначається висотою чіткого внутрішнього конуса полум'я синьо-зеленого кольору.
2. Встановити потрібний світлофільтр для виділення випромінювання досліджуваного елемента (Na, K, Li, Ca).
3. Прогріти прилад 30 хвилин.
4. Підготувати комплект стандартних і робочих розчинів для виконання даної роботи.
5. Розпилюючи дистильовану воду, встановити стрілку мікроамперметра на нуль шкали.
6. Розпилюючи стандартний розчин з максимальною концентрацією елемента, що визначається, ручкою "Чутливість" встановити стрілку приладу на поділку "100". Вдруге перевірити нульове положення і максимальний відлік приладу і, якщо треба, провести коректування реєструючого пристрою.

Після підготовки приладу до роботи приступити до вимірювань: стандартні і робочі розчини слід наливати у стакан або фарфорові теглі об'ємом 5-10 мл. Стандартний розчин з меншою концентрацією піднести до кінця капіляра розпилювача, який занурити в розчин; через декілька секунд розпилювання розчину, коли стрілка гальванометра зупиниться, зробити відлік.

Припиняючи подачу розчину в полум'я до повернення покажчика у вихідне положення "0", перейти до аналізу наступного розчину. При фотометруванні розчинів від більшої концентрації до меншої необхідно розпилювач промити дистильованою водою.

Після закінчення роботи ретельно промити розпилювач дистильованою водою, розпилюючи її 5-10 хв. Потім виключити прилад. Полум'яний фотометр типу ПАЖ-1 може працювати без перерви протягом 2-3 годин, після чого його вимикають для охолодження.

### 1.3.2. Визначення Na, K, Ca в мінеральних водах

Для визначення Na, K, Ca необхідні:

1. Стандартні розчини. Їх готують з препаратів кваліфікації "хімічно чистий" (ХЧ) або "чистий для аналізу" (ЧДА). Для приготування 1 л розчину, що вміщує 500 мг/л досліджуваного елемента, зважують 1,2708 г NaCl, 0,9335 г KCl і 1,2486 г CaCO<sub>3</sub>, переносять у мірну колбу об'ємом в 1 л, розчиняють, доводять водою до мітки і перемішують. Для приготування розчину CaCl<sub>2</sub> спочатку додають близько 300 мл води, а потім концентрованої соляної кислоти. Після розчинення і виділення CO<sub>2</sub> додають воду до мітки.
2. Спектроскопічний буфер для визначення натрію. Готують насичений розчин суміші солей, розчиняючи їх у такій послідовності: CaCl<sub>2</sub>, KCl, MgCl<sub>2</sub>.
3. Спектроскопічний буфер для визначення кальцію. Готують насичений розчин, додаючи у зазначеному порядку KCl, NaCl і MgCl<sub>2</sub>.
4. Спектроскопічний буфер для визначення калію. Готують насичений розчин, додаючи у зазначеному порядку CaCl<sub>2</sub>, NaCl і MgCl<sub>2</sub>.
5. Після приготування стандартних розчинів готують розчини для градування приладу. Для цього в мірні колби місткістю 100 мл вводять по 5 мл відповідного спектроскопічного буферу, піпеткою відбирають 1, 2, 3, 4, 5 мл вихідного розчину, що містить досліджувальний елемент, доводять до мітки дистильованою водою і добре перемішують. Вимірюють інтенсивність випромінювання для цих розчинів, для кожного виконують не менш трьох вимірювань, вираховують середнє значення аналітичного сигналу, відповідного кожному стандартному розчину, вираховують значення "холостого" дослідження. За виправленими даними будують градувальний графік у координатах: А – С. Перед кожним вимірюванням промивають розпилювач водою. Вводять в одержані середні значення поправку на дослід і будують градувальний графік.

Для аналізу зразків води відмірюють піпеткою аліквоту досліджуваного розчину, розміщують її в мірній колбі місткістю 100 мл, що містить 5 мл спектроскопічного буферу, і роблять точно так, як сказано вище. Якщо необхідно, перевіряють графік за одним із стандартних розчинів. Потім введення поправки на "холостий" дослід знаходять за градувальним графіком концентрацію досліджуваного елемента. Повторюють вимірювання декілька разів і проводять статистичну обробку результатів вимірювань.

### 1.4. Оформлювання звіту

Після закінчення роботи студент повинен занести одержані дані в лабораторний журнал, провести аналіз результатів, оформити звіт у вигляді таблиць, описати порядок виконання вимірювань і зробити висновки. Звіт здають викладачеві.

Література: [9, 14, 15].

## Лабораторна робота 2. Атомно-Абсорбційна спектрометрія

**Мета роботи:** поглиблення знань і одержання навичок з використання методу атомно-абсорбційної спектрометрії.

### 2.1. Загальні відомості

Метод атомно-абсорбційної спектрометрії (ААС) дозволяє визначити більше 72 елементів з високою селективністю, експресністю і низькою межею визначення:  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  г.В оптимальній області визначення похибка становить 0,5-3 %.

Залежність між концентрацією атомів елемента, що визначається, і аналітичним сигналом, описується законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} K_v \cdot C \cdot \ell,$$

де  $A$  – оптична густина;

$I_0$  – інтенсивність аналітичної лінії у світлі, що падає;

$I$  – інтенсивність аналітичної лінії у вихідному світлі;

$K_v$  - коефіцієнт, що характеризує поглинання аналітичної лінії;

$C$  – концентрація досліджуваного елемента;

$\ell$  – довжина поглинаючого шару в атомізаторі.

#### 2.1.1. Полум'я

Необхідно знати, що найбільш зручним і стабільним способом атомізації рідинних проб і одержання атомних парів є використання полум'я. Для атомізації використовують полум'я, температура якого коливається від 2000 до 3000 К. Найбільш широко використовують горючу суміш ацетилен-повітря. Характеристики деяких сумішей наведені у табл. 1.

**Таблиця 1. Характеристика деяких газових сумішей.**

Склад газової суміші	Швидкість горіння, см <sup>3</sup> /с	Температура полум'я, К	Ширина щілини пальника, мм
Повітря-пропан	45-80	2200	0,7 0,45
Повітря-ацетилен	160	2450-2550	
Динітроксид-ацетилен	285	3200-3225	
Повітря-водень	320	2300	
Динітроксид-водень	380	2900	
Динітроксид-пропан	250	2900	
Кисень-ацетилен	1130	3300	

Повітряно-ацетиленове полум'я успішно використовується для визначення більшості елементів, які не утворюють термостійких сполук у полум'ї. Взагалі кількісні співвідношення горючого і окислювача стехіометричні. При визначенні деяких елементів використовується збагачене полум'я, наприклад, визначення хрому можливе тільки в сильно збагаченому, жовтому полум'ї ацетилен-повітря. Але для аналізу інших елементів можна використовувати збіднене полум'я як більш високотемпературне.

Полум'я динітроксид-ацетилен використовують при визначенні елементів, які утворюють термостійкі сполуки, наприклад алюмінію, бору, вольфраму, барію та ін.

На ранньому етапі розвитку методу атомної адсорбції використовувались й інші газові суміші, такі, як повітря-пропан, повітря-водень, динітроксид-водень. Використання пропану не забезпечує достатнього нагрівання для атомізації більшості елементів. При використанні водню температура полум'я майже така ж, як і при використанні ацетилена, але чутливість визначень у водневому полум'ї нижча, що пояснюється високою відновною активністю вуглецю в ацетиленовому полум'ї.

### 2.1.2. Неполум'яні способи атомізації

Для атомізації проб Б.В.Львов використовував графітову кювету. Вона являє собою графітовий циліндр довжиною 30-50 мм, зовнішнім діаметром 6 і внутрішнім 2-3 мм. Рідинна проба об'ємом 1-10 мкл наноситься на графітовий електрод, висушується і вноситься в графітову кювету, між стінками кювети і електродом загоряється дуга постійного струму, 30-50 А, в якому атомізується проба. У свою чергу, сама графітова кювета розжарюється електричним струмом при змінній напрузі 10-15 В. Атомізація проходить за 3-5 с.

Незважаючи на те, що температура графітової кювети становить 2000°C, ефективно атомізуються проби, які вміщують тугоплавкі елементи, такі, як Ті, Мо, тому що вуглець при високій температурі є сильним відновником. Щоб запобігти швидкого згорання кювети, атомізацію проводять у потоці аргону. Границя визначення для багатьох елементів складає  $10^{12}$ - $10^{14}$  г.

Оскільки у ртуті при кімнатній температурі високе значення тиску парів, краще використовувати цю властивість для атомно-абсорбційного визначення без підігрівання. Ртуть відновлюється у водному розчині до металічної, а потім видувається у поглинальну кювету з кварцевими вікнами. Пари ртуті абсорбують світло ртутної лампи з довжиною хвилі 253,7 нм.

Метод визначення ртуті в холодних парах розроблений радянськими вченими на чолі з М.С.Полуелектовим і Ю.В.Зелюковою. Вони сконструювали просту установку, яка складається з реакційного апарату для відновлення ртуті в рідких пробах, осушувача, абсорбційної кювети з кварцевими вікнами, поглинача для парів ртуті. Відновлена ртуть видувається повітрям із реакційного апарату, потім сушиться і знаходить в адсорбційну кювету, через яку проходить пучок світла від ртутної газорозрядної лампи низького тиску або шарикової лампи типу ВСБ-2. Фотопомножувачем кванти світла перетворюються в електричний сигнал, який реєструється дзеркальним гальванометром.

### 2.1.3. Аналітичне використання методу атомної абсорбції

Атомно-абсорбційний метод є високоселективним. Це означає, що досліджувальний елемент можна відкрити в присутності інших елементів у будь-яких матеріалах.

### 2.1.4. Метод градуювального графіка

Вважають, що прилад градуйовано, якщо для нього встановлено функційний зв'язок між аналітичним сигналом (наприклад, концентраціями аналізованого елемента у стандартних розчинах) і показаннями приладу. Градуювання попереджає вимірювання і здійснюється після 30-хвилинного прогрівання спектрофотометра.

Для проведення градуювання готують ряд стандартних розчинів досліджуваного елемента для всього діапазону вимірюваних концентрацій. Стандартні розчини розташовують у порядку збільшення концентрацій, вводять їх у полум'я приладу і фіксують показання приладу. Ці операції виконують з усіма приготовленими розчинами, по три рази з кожним, і вираховують середнє арифметичне трьох вимірювань. Рекомендується вимірювання для градуювального графіка проводити на початку, всередині і кінці аналізу.

За одержаними даними будують градуювальний графік.

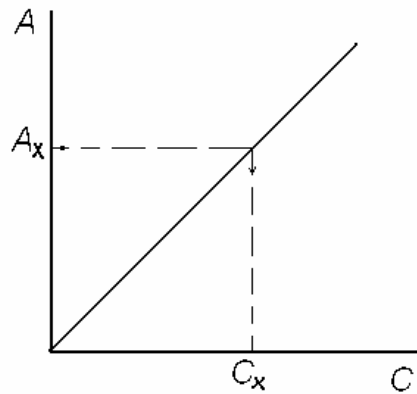


Рис.1. Градувальний графік.

Для цього по осі абсцис відкладають значення концентрацій стандартних розчинів (С), а по осі ординат – відповідні їм показання приладу (А).

Для визначення невідомої концентрації розчину (С<sub>х</sub>) його вводять в атомізатор і після 10-15 с реєструють показання приладу (А<sub>х</sub>). Значення показання приладу (А<sub>х</sub>) відкладають по осі ординат градувального графіка і на осі абсцис знаходять відповідне йому значення концентрації (С<sub>х</sub>), яку визначають.

### 2.1.5. Метод добавок

При аналізі проб, на які сильно впливає матриця, використовують метод добавок. Суть його така. До декількох аліквот проби додають відомі кількості стандартного розчину концентрації  $\Delta C$ . Величина  $\Delta C$  мало відрізняється від досліджуваної концентрації С<sub>х</sub>. Потім вимірюють абсорбцію для проб без добавок  $h_{x_i}$  і з добавками А<sub>і</sub> (А<sub>і</sub> і  $h_{x_i}$  – показання приладу).

За одержаними даними будують графік залежності  $A = f(\Delta C)$ . Для підвищення точності побудови масштаб графіків підбирають таким чином, щоб кут  $\alpha$  був близьким до 45°. Із рис.2 випливає, що

$$C_{x_i} = \frac{\Delta C_i \cdot h_{x_i}}{A_i - h_{x_i}}$$

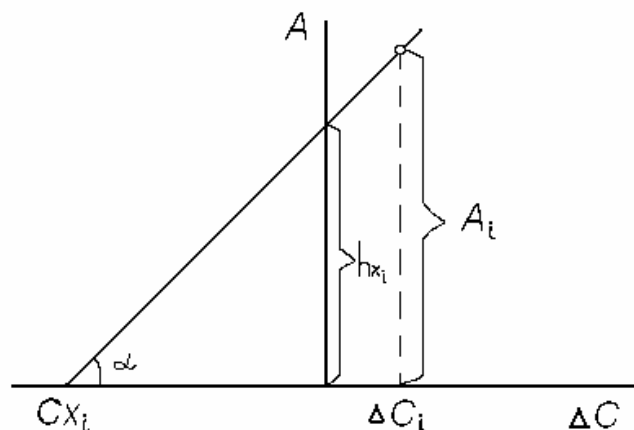


Рис.2. Метод стандартних добавок.

Після математичної обробки визначають досліджувану концентрацію:

$$\bar{C}_x \pm \varepsilon$$

Метод добавок використовують для випадків, коли залежність оптичної густини від концентрації лінійна.

Метод стандартних добавок широко не використовується внаслідок збільшення погрішності визначення (рис.3) за рахунок розкиду адсорбційного сигналу ( $\Delta h, \Delta A$ ) при його замірі без добавки  $\Delta h$  і з добавкою  $\Delta A$ . Похибка визначення  $C_x^2 - C_x^1$  зменшується з

ростом  $\Delta C$ . Але величина  $\Delta C$  обмежена областю лінійної залежності градуувального графіка.

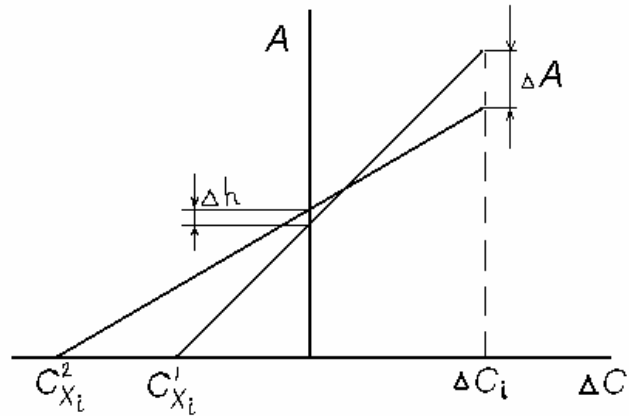


Рис. 3. Похибки визначення в методі стандартних добавок.

## 2.2. Обладнання, прилади, матеріали

У даній роботі досліджується принципіальна схема атомно-абсорбційного спектрофотометра. Світло від спектральної лампи (рис.4) проходить атомізатор спектрофотометра, де частково поглинається вільними атомами і потрапляє у монохроматор, який виділяє випромінювання резонансної довжини хвилі. Це випромінювання фотоприймачем перетворюється в електричний сигнал. Сигнал підсилюється і надходить на реєструючий прилад.

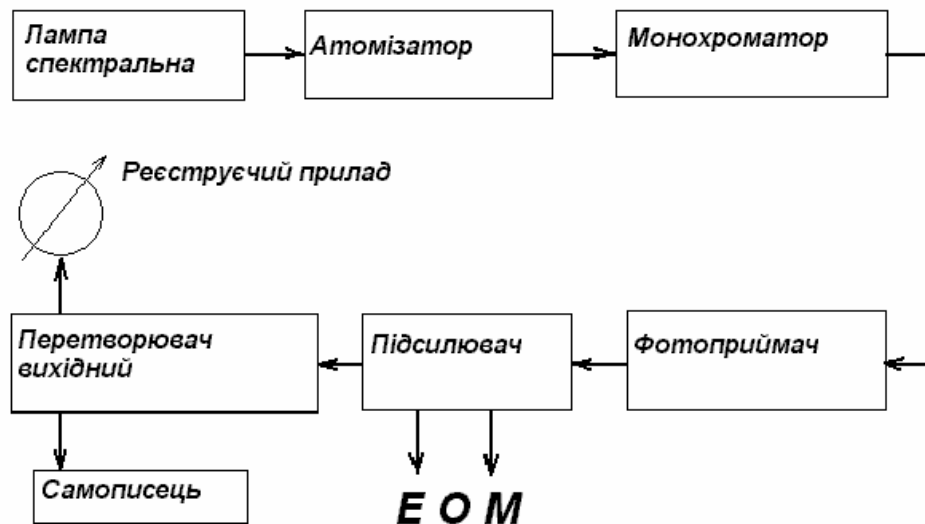


Рис. 4. Схема будови атомно-абсорбційного спектрофотометра.

### 2.2.1. Стандартні розчини

Стандіртні розчини для атомно-абсорбційних визначень готують розчиненням металів або солей відомого складу в кислотах. Із концентрованих стандартних розчинів (1 г/л) менш концентровані розчини готують розведенням аліквоти азотною кислотою з масовою часткою 1%. Це забезпечує зберігання стандартних розчинів довгий проміжок часу, оскільки підкислення до рН=1 перешкоджає гідролізу металоіонів. Однак для розчинів низьких концентрацій створення кислого середовища недоцільно. Так,  $10^{-7} - 10^{-9}$  мг/мл розчини ртуті (II), які містять азотну кислоту концентрації 0,2 моль/л, зберігаються лише декілька годин.

Метод атомної абсорбційної часто використовують для визначення низьких концентрацій елементів в різних об'єктах. Градуувальні розчини за властивостями повинні бути максимально наближеними до аналізованих. Наприклад, у природних водах важкі метали рідко присутні в іонній формі, частіше вони зустрічаються у вигляді

комплексних сполук з різними органічними лігандами, а також у вигляді металоорганічних сполук.

Для стандартизації визначень важких металів у природних і промислових водах використовуються розчини внутрішньокмлексних сполук, таких, як ацетилацетонати, а також солі органічних кислот, такі, як циклогексанбутирати. Ацетилацетонати легко одержують із ацетилацетону і гідроксидів металів. Вони легко очищаються перекристалізацією, мають постійний склад і високу молярну масу, практично задовольняють всі вимоги, що пред'являються до стандартних речовин. Стандартні розчини на основі ацетилацетонатів для визначення слідових кількостей металів можуть бути виготовлені ваговим методом і на відміну від розчинів металоіонів зберігаються довгий час без змін (протягом тижнів і навіть місяців).

Оскільки ацетилацетон утворює менш стійкі комплекси з іонами металів, ніж інші органічні реагенти, які широко застосовуються для концентрування елементів (такі, як диетилдитіокарбамати і оксихінолін), ацетилацетонати можна екстрагувати за допомогою вищеперелічених реагентів.

Для приготування стандартних розчинів використовують розчинення точної маси металів у кислотах. Зведення до мінімуму комплексоутворення досягають розчиненням металів у хлорній кислоті.

Наважка заліза розчиняється в семикратному надлишку хлорної кислоти. Розчин витримується протягом години. В цих умовах відбувається виділення хлороводню і окислення іонів заліза (II) до заліза (III).

## 2.3. Порядок виконання роботи

### 2.3.1. Визначення Cr, Fe, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Al у міських стічних водах

При скиді у міську каналізацію промислових стічних вод вміст у них Cr, Fe, Cu, Zn при надходженні на біологічну очистку може досягати 1 мг/л. Вміст інших металів на порядок менший. Важкі метали, що присутні у стічних водах, пригнічують життєдіяльність мікроорганізмів активного мулу і тим самим погіршують ступінь очистки стічних вод. Важкі метали накопичуються в осадках стічних вод (до 1 г/кг і більш сухої ваги осадків), що перешкоджає широкому використанню їх як добрив.

До відібраної проби такої води 0,5 л у порцеляновій чаші додають 50 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$  ОСЧ або ХЧ і упарюють на електроплитці до об'єму 50 мл.

Як приклад наведена методика визначення заліза. Метод ґрунтується на вимірюванні абсорбції світла вільними атомами заліза, які утворюються при введенні досліджуваного розчину в полум'я суміші ацетилену з повітрям або пропану з повітрям при довжині хвилі 248,3 нм.

У роботі використовується апаратура, реактиви, розчини:

- атомно-абсорбційний спектрофотометр;
- лампа з порожнистим залізним катодом;
- ацетилен за ГОСТ 5457-75;
- компресор повітряний;
- залізо металеве;
- кислота азотна, ХЧ, за ГОСТ 4461-77;
- кислота соляна, ХЧ, за ГОСТ 3118-77.

Для побудови градуовального графіка готують такі стандартні розчини.

**Розчин А.** Наважку металевого заліза масою 1 г (похибка при зважуванні – 0,0002 г) розчиняють в 20 мл суміші соляної і азотної кислот (3:1) при нагріванні. Охолоджену пробу переносять у мірну колбу на 1 дм<sup>3</sup>, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. 1 см<sup>3</sup> розчину А містить 1 мг заліза.

**Розчин Б.** 5 см<sup>3</sup> розчину А переносять у мірну колбу на 500 см<sup>3</sup>, доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. 1 см<sup>3</sup> розчину Б містить 0,01 мг заліза.

Для побудови градувального графіка в мірні колби на 50 см<sup>3</sup> переносять по 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 см<sup>3</sup> розчину Б, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. У цих розчинах знаходиться відповідно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 мг/дм<sup>3</sup> заліза.

Після включення лампи з порожністим залізним катодом на монохроматорі атомно-абсорбційного спектрометра виводять аналітичну лінію заліза 248,3 нм. Міряють оптичну густину стандартних розчинів. Досліджувані розчини підкислюють (1,5 см<sup>3</sup> концентрованої HNO<sub>3</sub> на 1 дм<sup>3</sup> промислових вод), розбавляють дистильованою водою (1:100) і заміряють оптичну густину. Будують градувальний графік у координатах С (мг/дм<sup>3</sup>) – h (мм), (h – висота піка на діаграмі) і знаходять концентрацію заліза в промислових водах з врахуванням розбавлення. Висота піка на діаграмі h відповідає оптичній густині A<sub>x</sub>.

Посуд, що використовують у роботі, треба ретельно очистити і промити. Поверхня скла після очистки повинна добре змочуватись рідиною і на ній не повинні залишатись окремі плями та краплі. Існують механічні, хімічні і змішані методи очистки.

Хромову суміш слід виключити через її канцерогенність ,велику адсорбційну здатність і осмольоучу дію на органічні забруднювачі скляної поверхні.

При хімічній очистці скляних поверхонь можна використати розчини:

- гідроксиду калію (натрію) в етанолі;
- гідроксиду калію (натрію) у воді (з наступною очисткою KmnO<sub>4</sub>);
- мила, соди, тринатрійфосфату у воді;
- аміаку в перексиді водню;
- ПАР у воді;
- Перексиду водню і мурашистої кислоти (оцтової) у воді і т.д.

Використовуючи ці розмови, слід пам'ятати, що більшість із них забруднюють оточуюче середовище. ПАР часто піняться, утворюють сполуки, які не “переробляє” природа і адсорбуються на обробленій поверхні.

Для очистки скляних виробів від жирних плівок і забруднень кислої природи [15] використовують суміш 10-15 % водного розчину перексиду водню й водного розчину адипінату натрію або калію концентрацією 30-40 г/л, які взяті в співвідношенні 1:3, не забруднюють середовище канцерогенами. Після очистки посуд промивають водою.

На випадок забруднення основної природи очистку ведуть насиченим розчином адипінової кислоти з перексидом водню 10-15 % у співвідношенні 4:1, потім витримують, чистять, промивають водопровідною і дистильованою водою. При цьому широко використовують різні йоршики та механічну обробку.

При обробці цим способом відбувається окислення, омилення та комплексоутворення. При цьому відповідно у процесі очистки беруть участь перексид водню, адипінат натрію (калію) і адипінат іон.

В екологічному відношенні адипінат натрію (калію), адипінова кислота і 15%-й перексид водню безпечні. Вони не адсорбуються поверхнею скла і не осмольоють органічні забруднювачі.

### **2.3.2. Про вплив матриці в атомно-абсорбційній спектрометрії**

Дослідження показують, що для побудови градувальних графіків необхідно брати стандартні розчини, склад яких близький досліджуваній пробі. При цьому слід пам'ятати, що Si повністю пригнічує абсорбцію Ca і Mg.

Якщо Fe в надлишку, то воно знижує абсорбційні сигнали нікелю, кобальту, свинцю, міді і марганцю. Сигнал Al знижується Si. На визначення Sn практично не впливають іони Ca, Mg, Fe і Na.

Ванадій, ніобій, титан і цирконій у зоні атомізації утворюють нітриди, карбіди і оксиди, що ускладнює їх визначення. Умови їх визначення поліпшуються, якщо використовувати для розчинення фтороводневу кислоту в присутності алюмінію.

Часто для пригнічення впливу матриці використовують різні спектроскопічні буфери або відділення досліджуваного елемента від матриці. Можна з цією метою використати метод стандартних добавок.

## 2.4. Оформлення звіту

Після закінчення роботи студент повинен занести дані в лабораторний журнал, провести аналіз результатів, оформити звіт у вигляді таблиць, описати порядок виконання вимірювань і зробити висновки. Звіт слід здати викладачеві.

Література [10-14].

## Лабораторна робота 3. Рентгеноспектральний флуоресцентний аналіз

Мета роботи: знайомство з методом рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу (РФА), принципом дії і будовою сучасних рентгеноспектральних приладів; проведення якісного і кількісного аналізу елементного складу речовин.

### 3.1. Загальні відомості

Для проведення рентгеноспектрального дослідження речовини необхідно:

1. Одержати характеристичне рентгенівське випромінювання;
2. Розкласти одержане рентгенівське випромінювання в спектр;
3. Зареєструвати інтенсивність характеристичних ліній спектра досліджуваного елемента.

**Збудження** характеристичного рентгенівського випромінювання здійснюється або бомбардуванням проби електронами, що швидко рухаються, або посилаючи на неї пучок рентгенівського проміння. Перший спосіб має назву первинного, другий – флуоресцентного (вторинного) збудження. У першому випадку виникає не тільки характеристичний (лінійний) спектр, але і так званий гальмувальний неперервний спектр; при флуоресцентному збудженні спостерігається тільки характеристичне випромінювання.

Важливо пам'ятати, що передача додаткової енергії атому речовини, що іонізується, призводить до вибивання орбітального електрона із будь-якої внутрішньої оболонки; його місце займає електрон із зовнішньої оболонки, місце якого у свою чергу займає електрон, що знаходиться на ще більш віддаленій від ядра оболонці. При цьому кожний перехід електрона із зовнішнього енергетичного рівня на внутрішній супроводжується випромінюванням фотона. Його енергія дорівнює різниці енергій у рентгенівському діапазоні електромагнітного спектра. Кожний хімічний елемент має свій, характерний тільки для нього, спектр випромінювання. Отже, за характеристичним спектром випромінювання можна визначити елементний або атомний склад речовини, а за інтенсивністю характеристичного випромінювання – концентрацію атомів даного елемента.

**Розклад** одержаного рентгенівського випромінювання в спектр оснований на явищі утворення інтерференційних максимумів при розсіюванні рентгенівських променів ґраткою кристала. Умова утворення максимумів розсіяного випромінювання [1] визначається законом Вульфа-Брега:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \lambda,$$

де  $d$  – міжплощинна відстань;

$\theta$  – половина кута розсіювання;

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

$n$  – порядок відбивання (ціле число).

Помістивши кристал-аналізатор з відомим значенням  $d$  під різними кутами до падаючого пучка, можна виділити (виміряти) довжину хвилі рентгенівських променів.

Необхідно засвоїти деякі різновидності методу, який використовується в даній роботі. У нефокусуєчому методі Соллера рентгенівське випромінювання пропускають через велике число паралельних пластинок з малою відстанню між ними для утворення

широкого пучка паралельних променів. Розклад випромінювання проводиться товстим плоским монокристалом. У методі Іоганна за кристал-аналізатор використовують зігнуту монокристалну пластинку з “відбиваючими” площинами, паралельними зовнішній поверхні кристала. Кристал-аналізатор з фокусуванням, по Іоганну, використовують для довгохвильової області спектра. Вибір методу розкладу в спектр, а також того чи іншого кристала визначається конкретними задачами дослідження.

Реєстрація рентгенівського випромінювання базується на його властивості іонізувати атоми при проходженні рентгенівських променів через речовину. Для реєстрації інтенсивності характеристичних ліній спектра досліджуваного елемента застосовують у довгохвильовій області рентгенівського випромінювання поточні пропорційні лічильники, у довгохвильовій області рентгенівського випромінювання поточні пропорційні лічильники, у короткохвильовій області – сцинтиляційні лічильники. Перспективне використання напівпровідникових детекторів дозволяє проводити одночасово визначення багатьох хімічних елементів з високою пороговою чутливістю. У СРСР створений перший промисловий рентгенофлуоресцентний аналізатор складу речовини (АРСП-1), який використовує реєструючим пристроєм кремній-літійовий напівпровідниковий детектор рентгенівського випромінювання.

Сьогодні в рентгенівському спектральному аналізі застосовують у залежності від цілей і завдань різні методи, які ґрунтуються на використанні як первинних, так і вторинних спектрів. Наприклад, у методі електронно-зондового мікроаналізу, що використовує первинні спектри, збудження характеристичного випромінювання здійснюється тонким (діаметром 1 мкм) пучком електронів. За допомогою рентгеноспектральних мікроаналізаторів можна визначити локальні концентрації аналізованого елемента в зразку.

Метод дозволяє аналізувати без руйнування мікропроби масою  $10^{-10} - 10^{-11}$  г з чутливістю 0,1-0,01%, тобто можна виявити  $10^{-13} - 10^{-15}$  г досліджуваного елемента.

Ширше розповсюдження при дослідженні хімічного складу речовини має метод аналізу за вторинними спектрами – рентгеноспектральний флуоресцентний аналіз. Для глибокого розуміння суті РФА необхідно знати фізику рентгенівського випромінювання [1, 2], теорію флуоресцентного аналізу і особливості його практичного застосування [3-8].

Необхідно знати, що метод РФА відрізняється від інших методів рядом переваг:

1. Речовина не руйнується, отже, при необхідності аналіз повторюється багаторазово.
2. Зразок може знаходитися в будь-якому агрегатному стані.
3. Елемент можна відкрити у будь-якій хімічній сполуці, тому що рентгенівський спектр елемента не залежить від характеру хімічних зв'язків його з іншими елементами.
4. Рентгенівські спектри мають мало спектральних ліній і легко розшифровуються.
5. Точність аналізу підвищується із збільшенням процентного вмісту досліджуваного елемента в пробі (на противагу оптичному спектральному аналізу).
6. Сучасні флуоресцентні рентгенівські спектрометри повністю автоматизовані.

До недоліків РФА можна віднести високі межі визначення і залежності їх від матричних ефектів, труднощі приготування багатокомпонентних стандартних зразків порівняння.

Можливі використання РФА такі:

1. Максимальний діаметр зразків з плоскою поверхнею складає 40 мм, глибина зразка, яка охоплена аналізом – 0,1-0,5 мм від поверхні.
2. Кількісний аналіз можливий в області концентрацій  $10^{-4} - 100\%$ .
3. Аналіз можна проводити для всіх елементів періодичної системи, починаючи з фтору.
4. Експресність і продуктивність методу дуже високі. Тривалість визначень (без урахування часу підготовки проб) складає 10 с – 3 хв.

Таким чином, РФА є цінним доповненням інших методів аналізу. Комбінація різних методів аналізу, наприклад рентгенофлуоресцентного і атомно-абсорбційного, дає найкращі результати в практиці.

## 3.2 Обладнання, прилади, матеріали

### 3.2.1. Спектрометр СРМ-20

Спектрометр рентгенівський багатофункціональний СРМ-20 використовується для проведення аналізу рентгено-флуоресцентним методом, в якому інтенсивність характеристичного випромінювання досліджуваного елемента пропорційна його процентному вмісту в досліджуваному зразку.

Спосіб розкладу рентгенівського випромінювання в спектр-кристал – дифракційний. Суть його така. Флуоресцентне випромінювання кожного із хімічних елементів, які входять до складу зразка, потрапляє в спектрометричні канали, кількість яких (8) дорівнює кількості досліджуваних елементів. У кожному каналі це випромінювання за допомогою кристал-аналізатора розкладається у спектр, а інтенсивна (аналітична) лінія досліджуваного елемента спрямовується на вихідне вікно детектора рентгенівського випромінювання. Сигнал, знятий з детектора і підсилений послідовно перед підсилювачем і лінійним підсилювачем, проходить через амплітудний дискримінатор, що відсікає шуми, і надходить у субблок. Про інтенсивність даної аналітичної лінії судять по сумі імпульсів, набраних за повний проміжок часу. Інформація виводиться на цифродрук, перфоратор і цифрове електронне табло.

Для виділення аналітичних ліній аналізованих елементів використовуються спектрометричні канали, зібрані за схемою Соллера; фіксованого типу – для аналізу тільки магнію і алюмінію, коли кут дифракції для досліджуваної лінії  $> 60^\circ$ . Канали Соллера, які перебудовуються, можуть працювати у діапазоні кутів дифракції від  $43$  до  $46^\circ$  (для титану використовують кристал фториду літію від  $53$  до  $57^\circ$ , для кремнію – етилендіаміндитартрату).

Для аналізу інших хімічних елементів (хрому, заліза, нікелю, міді) використовуються у широкому інтервалі кутів дифракції (від  $12,5$  до  $22^\circ$ ) спектрометричні канали, зібрані за схемою Іоганна (із зігнутим кристалом кварцу).

У ролі детекторів рентгенівського випромінювання використовують проточні пропорційні лічильники БДП-3-05. Газова суміш, яка складається з  $\text{Ag } 90\%$  і  $\text{CH}_4$   $10\%$ , проходить через лічильник під тиском  $100$  кПа.

Аналіз твердих проб проводиться у вакуумі, рідких – на повітрі. Джерелом первинного рентгенівського випромінювання є рентгенівська трубка для хімічного аналізу з водяним охолодженням –  $2,5$  БХВ9-Pd. Для роботи трубки використовують прилад: ПУР 5/50, який забезпечує робочу напругу  $25$  кВ і струм – до  $90$  мА.

При включенні спектрометра необхідно виконати такі операції:

1. Перевірити початкові положення всіх кнопок на панелі управління оперативного стола й на блоці автоматики. Початкові положення елементів схеми: кришка відкрита, засувка, що розділяє вакуумні об'єми обладнання спектрометричного В02 і шлюзового В01, закрита; всі кнопки на панелі управління і на блоці автоматики не натиснуті (за винятком кнопки повторення 1).
2. Відкрити кран водяного охолодження (повернувши його на 1-1,5 оберти) рентгенівської трубки і генераторного приладу ПУР 5/50.
3. Відкрити кран балона з лічильним газом. Вентилем редуктора встановити швидкість витікання газу 2-3 бульбашки в секунду.
4. Включити форвакуумний насос натисненням кнопки ВАКУУМ-НАСОС на панелі управління оперативного стола.
5. Натиснути клавішу ЕЛЕКТРОМЕРЕЖА ВКЛ. на блоці електричного постачання БЕП. Включити сітьовий вимикач електромережі на оперативному столі. Натиснути клавіші ЕЛЕКТРОМЕРЕЖА ВКЛ. на ПУР 5/50 і оперативному столі, а через 20-30 с – лампочка ПУСК на ПУР 5/50. Звуковий сигнал і загорання лампочки ВОДА на ПУР 5/50 свідчать про малий тиск води. Необхідно збільшити його, повернувши кран водяного охолодження на 1-2 оберти.

6. Подати високу напругу га рентгенівську трубку натисненням кнопки АНОДНЕ ВКЛ. на ПУР 5/50 і ручками регулювання анодної напруги, СТРУМ НАКАЛУ встановити робочу напругу 25 кВ і струм 1-го каналу – 90 мА.

Для виключення спектрометра необхідно:

1. Зменшити струм трубки і виключити високу напругу натисненням кнопки АНОДНЕ ВИКЛ. На ПУР 5/50.
2. Виключити форвакуумний насос натисненням кнопки ВАКУУМ НАСОС.
3. Виключити електрострум на ПУР 5/50 і оперативному столі натисненням кнопки ЕЛЕКТРОМЕРЕЖА ВИКЛ.
4. Виключити БЕП натисненням кнопки ВИКЛ.
5. Закрити кран подачі охолоджуючої води і вентиль на балоні з лічильним газом.

Послідовність проведення вимірювань:

1. Натиснути кнопку ПОВТОРЕННЯ 3 на оперативному столі.
2. Помітити зразок в аналізатор, закрити кришку і натиснути кнопку ЦИКЛ на оперативному столі.
3. Якщо при вимірювання потрібно обертання зразка, то натиснути кнопку обертання зразка.
4. Після закінчення вимірювання і реєстрації результатів засувка закривається і роздається звуковий сигнал, після чого необхідно натиснути кнопку ПОВІТРЯ, відкрити кришку і замінити зразок. Поставивши новий зразок, знову закривають кришку. Далі схема оперативного стола працює так, як описано вище.

### 3.2.2. Аналізатор КРАБ-ЗУМ

Аналізатор рентгенівський бездифракційний КРАБ-ЗУМ використовується для проведення рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу 18 хімічних елементів у діапазоні від кальцію до урану.

Спосіб розкладу рентгенівського випромінювання в спектр – енергодисперсійний. Спектрометричні канали побудовані за схемою диференційного детектора. Блок детектування БДД-1 реєструє рентгенівське випромінювання у вузькій смузі енергій між краями поглинання селективного фільтра і вторинного випромінювача. Характеристичне випромінювання досліджуваного елемента, яке проходить через фільтр з матеріалу з атомним номером БДД-1, збуджує характеристичне випромінювання вторинного випромінювача, виготовленого з матеріалу з атомним номером X-2, Z – атомний номер досліджуваного елемента. Флуоресценція випромінювача детектується пропорційним лічильником.

У правій частині каркаса розміщені спектрометрична схема і прилад для заміни зразків. У лівій частині – пульт управління, електронно-обчислювальна машина ЕОУ, блок подачі електроструму і стабілізації. З'ємний верхній кожух забезпечує вільний доступ до спектрометричного приладу і ЕОМ. Прилад для заміни зразків має платформу з поворотною касетою на 10 кювет. Кількість елементів, що аналізуються одночасно, без зміни фільтрів і випромінювачів – 6.

Джерело первинного рентгенівського випромінювання – рентгенівська трубка для хімічного аналізу БХУ (номінальний режим роботи: напруга – 35 кВ, струм – 300 мкА). Подача робочого струму здійснюється від електромережі змінного струму напругою 220 В.

Аналізатор КРАБ-ЗУМ комплектується обчислювальним комплексом “Іскра-1256”, який управляє аналізатором і реєструє результат випромінювань.

Робота на аналізаторі КРАБ-ЗУМ:

1. Впевнившись, що кнопка ВИС виключена, включити аналізатор в електромережу 220 В. Включити тумблер в електромережу (кнопку ВКЛ) на пульті управління.
2. Установити перемички РЕЖИМ у положення 10 (17, 25, 35 кВ – за вказівкою викладача) і натиснути кнопку ВИС, але не раніше ніж через 5 с після включення тумблера ЕЛЕКТРОМЕРЕЖА. Анодний струм трубки у всіх режимів однаковий (250-300 мкА).

3. Перевірити наявність швидкості рахунку у трьох режимах вимірювання:  $I_L$ ,  $I_F$  і  $I_{L+F}$  (натиснути кнопки F і L+F) у шести спектрометричних каналах при експозиції 10 с за допомогою контрольних зразків.
4. Для реєстрації швидкості рахунку по каналах натиснути кнопки СБРОС і “ПУСК” ЕОМ. По закінченні експозиції провести відлік інтенсивності за цифровим табло.
5. Заміна зразка здійснюється натиском кнопки ЗАМІНА.
6. Для виключення аналізатора відтиснути кнопки ВИС, РЕЖИМ і виключити тумблер. Виключити аналізатор із електромережі.

### **3.3. Порядок виконання роботи**

1. Ознайомитися з приладом, принципом дії і порядком роботи на рентгенівських спектрометрах, які є в лабораторії.
2. Вивчити вплив величини струму (I) в рентгенівській трубці на інтенсивність флуоресцентного випромінювання в досліджуваному зразку і зразку порівняння.
3. Побудувати графік залежності (I) для чотирьох-п’яти елементів, які аналізуються.
4. Для одного-трьох досліджуваних елементів побудувати графік залежності інтенсивності флуоресценції (імп/с) від площі, яка опромінюється первинним рентгенівським випромінюванням поверхні зразка.
5. Провести якісний аналіз елементного складу речовин з використанням апаратури для РФА.

### **Варіанти виконання роботи**

#### **Варіант 1.**

1. Зареєструвати інтенсивність флуоресцентного випромінювання досліджувальних елементів у масивному зразку невідомого складу.
2. Одержати аналогічні дані про інтенсивність флуоресценції в зразку порівняння (який не містить досліджуваних елементів).
3. Порівняти для кожного досліджуваного елемента одержані значення інтенсивності в 1) і 2) і зробити висновок про його присутність.

#### **Варіант 2.**

1. Використовуючи зразок у вигляді тонкої плівки, що нанесена на підкладку, зареєструвати сумарну інтенсивність флуоресцентного випромінювання досліджуваного елемента в плівці і підкладці.
2. Помістити зразок підкладкою у бік первинного рентгенівського пучка, зафіксувати інтенсивність фонового флуоресцентного випромінювання досліджувального елемента в підкладці.
3. Вирахувати значення інтенсивності ( $I-I_{\phi}$ ) і зробити висновок про наявність досліджуваного елемента в зразку за співвідношенням флуоресцентного випромінювання для різних досліджуваних елементів, зробити висновок про якісний елементний склад зразка.
4. Кількісний рентгенофлуоресцентний аналіз елементного складу речовин в простому варіанті проводиться так:
  - 1). Використовуючи набір еталонних зразків за способом виготовлення і хімічним складом близьких до аналізованих, поміряти інтенсивність (I) флуоресцентного випромінювання всіх компонентів, які визначаються.
  - 2). Знаючи вміст елементів в еталонах (у нашому випадку – поверхнева пустина ( $m_s$ ) елемента в тонкій плівці складної суміші), побудувати градувальний графік  $j = f(m_s)$  для кожного із досліджуваних елементів.
  - 3). Зареєструвати інтенсивність флуоресценції елементів у досліджуваному зразку невідомого складу.
  - 4). За градувальним графіком знайти поверхневу густину елементів у пробі.

**Примітка.** Об’єм і можливі варіанти виконання роботи для груп науково-педагогічного і науково-виробничого відділень уточнюються викладачем.

Результати первинних вимірювань занести в табл. 2.

Спектрометр СРМ-20. Режим роботи рентгенівської трубки: напруга – 24 кВ ,струм – 90 мА.

**Таблиця 2.** Інтенсивність флуоресцентного випромінювання досліджуваних елементів у пробі.

Номер проби	Число вимірювань	Інтенсивність, імп					
		Al	Si	Ti	Ni	Fe	Cr
M <sub>1</sub>	n1	51	915	512	24	56	47
	n2	50	916	511	25	58	49
	n3	52	914	513	26	57	48
	$\bar{n}$	51	915	512	25	57	48

### 3.4. Оформлення звіту

Після закінчення роботи студент повинен занести одержані дані в лабораторний журнал, провести аналіз результатів, оформити звіт у вигляді таблиці, описати порядок виконання вимірювань і зробити висновки. Звіт слід здати викладачеві.

Література [1-8].

### Список літератури

1. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. – М.: Гостехиздат, 1957.
2. Хараджа Ф.Н. Общий курс рентгенотехники. – М.: Л.: Энергия, 1966.
3. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969.
4. Плотников Р.К., Пшеничный Т.Н. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. – М.: Атомиздат, 1973.
5. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982.
6. Комяк Н.И., Лютцау В.Г., Ефанов В.П. Рентгеновские лучи в технике. – М.: Знание, 1978.
7. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. – М.: Мир, 1979.
8. Рентгенофлуоресцентный анализ (применение в заводских лабораториях). – М.: Металлургия, 1985.
9. Мельник В.В., Беспалый Б.Н., Бочаров В.А. и др. Методические указания по количественному анализу – Пламенно-эмиссионная, атомно-абсорбционная спектрометрия и рентгенофлуоресцентный метод анализа. – Харьков, Изд-во при Харьк.ун-те, 1982.
10. Львов Б.В., Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Наука, 1966.
11. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1976.
12. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983.
13. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. – М.: Химия, 1982.
14. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967.
15. А.С.1479409 А1 СССР. (51)4 В 67 С 1/100. Способ очистки стеклянных изделий от жирных плёнок и загрязнений кислот природы / В.В.Мельник, В.Г.Третьяк (СССР). - №4266030; Заявлено 23.06.87; Оpubл.15.05.89, Бюл.№18 – 2с.