

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

**ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ
ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ПЛАМЕННО-
ЭМИССИОННОЙ И АТОМНО-АДСОРЦИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ, РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМУ
МЕТОДУ АНАЛИЗА**

для студентов III-V курсов химического факультета

Рекомендовано кафедрой химической метрологии.
Протокол № 2 от 22.01.88.

Упорядники:

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

Харьков - 2004

Лабораторная работа 1. Пламенная спектрометрия	3
1.1. Общие сведения	3
1.1.1. Процессы, протекающие в пламени	4
1.1.2. Помехи, влияющие на результаты анализа	4
1.2. Оборудование, приборы, материалы	4
1.3. Порядок выполнения работы	4
1.3.1. Подготовка пламенного фотометра к работе	5
1.3.2. Определение <i>Na</i> , <i>K</i> , <i>Ca</i> в минеральных водах	5
1.4. Оформление отчёта	6
Лабораторная работа 2. Атомно-адсорбционная спектрометрия	6
2.1. Общие сведения	6
2.1.1. Пламена	7
2.1.2. Непламенные способы атомизации	7
2.1.3. Аналитическое применение метода атомной абсорбции	8
2.1.4. Метод градуировочного графика	8
2.1.5. Метод добавок	8
2.2. Оборудование, приборы, материалы	9
2.2.3. Стандартные растворы	10
2.3. Порядок выполнения работы	11
2.3.1. Определение <i>Cr</i> , <i>Fe</i> , <i>Cu</i> , <i>Zn</i> , <i>Pb</i> , <i>Co</i> , <i>N</i> , <i>Al</i> в городских сточных водах	11
2.3.2. О влиянии матрицы в атомно-абсорбционной спектрометрии	12
2.4. Оформление отчёта	12
Лабораторная работа 3. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ	13
3.1. Общие сведения	13
3.2. Оборудование, приборы, материалы	15
3.2.1. Спектрометр СРМ-20	15
3.2.2. Анализатор КРАБ-ЗУМ	16
3.4. Оформление отчёта	18
Список литературы	18

Лабораторная работа 1. Пламенная спектрометрия

Цель работы – углубление знаний и приобретение навыков по применению метода пламенной эмиссионной спектрометрии.

Метод пламенной эмиссионной спектрометрии относится к одному из видов эмиссионного спектрального анализа и основан на измерении интенсивности излучения атомов элементов, возбуждаемых в пламени.

1.1. Общие сведения

Сущность метода: Анализируемый раствор при помощи сжатого воздуха и специального распылителя подают в виде аэрозоля в пламя горелки. В зависимости от состава горючей смеси температура пламени может поддерживаться от 1800 до 3100 °С. При этом происходит термическая диссоциация молекул на свободные атомы, последние возбуждаются и излучают свет. Возникающее в пламени излучение определяемого элемента выделяется посредством фильтров или монохроматора и попадает на фотоэлемент или фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), преобразующий световую энергию в электрическую. Фототок усиливают, а затем измеряют чувствительным гальванометром или регистрируют самописцем. Величина фототока обычно пропорциональна интенсивности излучения определяемого элемента, а следовательно, и концентрации элемента в растворе. Таким образом, отсчёт по шкале гальванометра или самописца даёт сведения о количественном содержании элемента в растворе. Для определения концентрации металла в растворе анализируемого образца строят градуировочный график по эталонным растворам.

Метод отличается простотой и быстротой выполнения, для его осуществления требуется несложная аппаратура. Первоначально он был разработан для определения щелочных металлов, а затем постепенно стал использоваться и для определения других элементов, атомы которых способны давать эмиссионный спектр при сравнительно невысокой температуре пламени, используемом в качестве источника возбуждения спектра.

При изучении теоретических основ следует обратить внимание на то, что предел обнаружения при определении щелочных и щелочно-земельных металлов колеблется от 0,01 до 5,0 мг/л элемента в растворе; он зависит от многих факторов: применяемой аппаратуры (инструментального шума), химического состава пробы, характеристики применяемого пламени и др. Метод позволяет определить ряд элементов с точностью до 2-4%.

В качестве источника возбуждения спектра в эмиссионной спектрометрии используют пламя горючего газа. Вследствие низкой энергии пламени эмиссионные спектры веществ просты по сравнению со спектрами веществ при возбуждении их в дуге или искре.

В излучении пламени наблюдается три вида спектров: линейчатые, состоящие из дискретных линий атомов и ионов, полосатые спектры молекул и непрерывные, обусловленные излучением или поглощением света твёрдыми частицами или каплями жидкости. Полосатые спектры могут быть также вызваны ионизацией, диссоциацией или рекомбинацией молекул и атомов.

Механизм возбуждения спектральных линий в пламени такой же, как и в других источниках света – дуге или искре.

Надо знать, что в пламени для наиболее легко возбуждаемого элемента цезия число возбуждённых атомов не превышает 1%, а для остальных элементов, имеющих большую энергию возбуждения, оно весьма мало (приблизительно 0,01%).

При горении газовой смеси в зонах горения образуются молекулы и радикалы. Наиболее интенсивными в спектрах пламени являются системы полос таких радикалов: $-CH$, $-OH$, $-CN$, $-NH$, так как у них переходы из основных электронных состояний в возбуждённые характеризуются сравнительно низкой энергией. Их молекулярные полосы лежат в видимой или ближней Уф-областях эмиссионного спектра.

Резонансные переходы молекул O_2, CO, H_2O и N_2 , составляющие основную массу газов пламени, образуют в спектрах системы полос, расположенных в далёком Уф.

Резонансные переходы молекул O_2, CO, H_2O и N_2 , составляющие основную массу газов пламени, образуют в спектрах системы полос, расположенные в далёком Уф.

Собственное излучение пламени увеличивает предел обнаружения элементов вследствие его наложения на излучение определяемых элементов. Максимальные помехи создаёт собственной излучение пламени в Уф – области при длинах волн 306-390 нм.

1.1.1. Процессы, протекающие в пламени

Следует запомнить, что в пламенно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии пламя можно условно считать средой, в которой протекают сложные физико-химические процессы. Они происходят при введении в пламя раствора в виде аэрозоля, содержащего соли металлов.

При подаче в пламя анализируемого раствора протекают следующие процессы:

1. Испарение растворителя из капелек аэрозоля (жидкость-газ).
2. Переход аэрозоля (жидкость-газ) в аэрозоль (твёрдое тело-газ).
3. Испарение аэрозоля (твёрдое тело-газ) и диссоциация молекул на атомы.
4. Взаимодействие образовавшихся атомов с кислородом, радикалами и анионами, имеющимися в растворителе и в пламени с образованием соединений: $MeO, MeOH, MeX$.
5. Ионизация части атомов $Me \rightleftharpoons Me^+ + e^-$.
6. Возбуждение атомов, молекул и ионов: Me, MeO, MeX, Me^+ .

1.1.2. Помехи, влияющие на результаты анализа

Наиболее серьёзные помехи при плазменно-спектрометрических определениях обусловлены химическими процессами в пламени, например влиянием фосфат-иона на определение кальция. Фосфат-ионы образуют в пламени труднодиссоциируемые соединения с кальцием. Сульфаты, силикаты и алюминий также влияют на результаты определения кальция и других щелочноземельных металлов. Их можно устранить добавлением к растворам стандартных проб и реагентов, связывающих мешающий элемент. Например, добавление к пробам этилендиаминтетрауксусной кислоты понижает влияние фосфатов и сульфатов на определение кальция и магния. Иногда мешающие элементы удаляют из пробы, чаще осаждением соответствующим реагентом.

Кроме того, следует считаться с такими факторами, как наложение молекулярных полос на линию определяемого элемента: смещение равновесия в пламени между атомами и ионами, обусловленное изменением температуры пламени или взаимным влиянием элементов; изменение физических свойств раствора – вязкости, поверхностного натяжения и др.

1.2. Оборудование, приборы, материалы

Применяемые приборы можно разделить на две группы по способу выделения излучения: фотометры со светофильтрами, выделяющими узкую область эмиссионного спектра, и спектрофотометры на основе монохроматоров. Спектрофотометры относятся к более совершенным приборам, так как монохроматоры диспергируют свет по длинам волн и позволяют выделять из спектра отдельные спектральные линии. По сравнению с фотометрами спектрофотометры отличаются большей селективностью и относятся к универсальным приборам для определения большой группы элементов в разных объектах. Фотометры со светофильтрами предназначены для определения главным образом Na, K, Li, Ca в несложных по химическому составу пробах.

1.3. Порядок выполнения работы

При выполнении практических работ необходимо:

1. Ознакомиться с описанием и порядком выполнения работы на пламенном фотометре ПАЖ-1 и с содержанием предложенной работы.
2. Приготовить анализируемые и стандартные растворы для данной работы.
3. Включить прибор и проверить работу распылителя. Для этого включить светофильтр для определения натрия и распылить водопроводную воду, снимая отсчёты при разных пределах чувствительности прибора. Результаты сообщить руководителю занятий.
4. При засорении распылителя (что можно обнаружить по обесцвечиванию пламени) обращаться к лаборанту.
5. Строго соблюдать правила включения и выключения прибора. О всех неисправностях в работе прибора немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.
6. По окончании работы необходимо тщательно промыть распылитель в течение примерно 5 мин., а затем прекратить подачу воды и выключить прибор.
7. Во время работы не допускать перегрева компрессора, так как прибор (компрессор) может работать непрерывно не более 3 ч.
8. Приступая к работе с горючими газами (ацетилен и др.), необходимо предварительно ознакомиться с правилами работы с горючими газами.

1.3.1. Подготовка пламенного фотометра к работе

1. Включить компрессор и установить давление воздуха 0.6-0.8 атм. (по указанию преподавателя). Затем включить горючий газ и окончательно отрегулировать давление воздуха, которое определяется высотой чёткого внутреннего конуса пламени синезелёного цвета.
2. Установить нижний светофильтр для выделения излучения определяемого элемента (*Na*, *K*, *Li* или *Ca*).
3. Прогреть прибор 30 мин.
4. Подготовить комплект стандартных и анализируемых растворов для выполнения данной работы.
5. Распыляя дистиллированную воду, установить стрелку измерительного прибора (микроамперметра) на нуле шкалы.
6. Распыляя стандартный раствор с максимальной концентрацией определяемого элемента, рукояткой «чувствительность» установить стрелку отсчётного прибора на деление 100. Вторично проверить нулевое положение и максимальный отсчёт прибора и, если надо, провести корректировку отсчётного устройства.

После подготовки прибора к работе приступить к измерениям: стандартные и анализируемые растворы следует наливать в стаканы или фарфоровые тигли вместимостью 5-10 мл. Измеряемый стандартный раствор с меньшей концентрацией поднести к концу капилляра распылителя, который погрузить в раствор; через несколько секунд распыления раствора, когда стрелка гальванометра остановится, произвести отсчёт.

Прекращая подачу раствора в пламя до возвращения указателя в исходное положение «0», перейти к анализу следующего раствора. При фотометрировании растворов от большей концентрации к меньшей необходимо распылитель промыть дистиллированной водой.

По окончании работы тщательно промыть распылитель дистиллированной водой, распыляя её 5-10 мин. Затем включить прибор.

Пламенный фотометр типа ПАЖ-1 может работать непрерывно только 2-3 ч., после чего его выключают для охлаждения.

1.3.2. Определение *Na*, *K*, *Ca* в минеральных водах

Для определения *Na*, *K*, *Ca* необходимы:

1. Исходные растворы. Их готовят из препаратов квалификации «химически чистый» (ХЧ) или «чистый для анализа» (ЧДА). Для приготовления 1 л. раствора, содержащего 500 мг/л определяемого элемента, взвешивают 1.2708 г. NaCl , 0.9335 г. KCl и 1.2468 г. CaCO_3 , переносят в мерную колбу вместительностью 1.,

растворяют, доводят водой до метки и перемешивают. Для приготовления раствора CaCl_2 сначала добавляют около 300 мл. воды, а затем 10 мл. концентрированной соляной кислоты. По окончании растворения и удаления CO_2 добавляют воду до метки.

2. Спектроскопический буфер для определения натрия. Готовят насыщенный раствор смеси следующих солей, растворяя их в таком порядке: CaCl_2 , KCl и MgCl_2 .
3. Спектроскопический буфер для определения кальция. Готовят насыщенный раствор, добавляя в указанном порядке KCl , NaCl и MgCl_2 .
4. Спектроскопический буфер для определения калия. Готовят насыщенный раствор, добавляя в указанном порядке CaCl_2 , NaCl и MgCl_2 .
5. После приготовления исходных растворов готовят растворы для градуировки прибора. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл. вводят по 5 мл. соответствующего спектроскопического буфера, пипеткой отмеривают 1, 2, 3, 4, 5 мл. исходного раствора, содержащего определяемый элемент, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Измеряют интенсивность излучения для этих растворов, для каждого выполняют не менее трёх измерений, вычисляют среднее значение аналитического сигнала, соответствующего каждому стандартному раствору, вычисляют значение «холостого опыта». По исправленным данным строят график в координатах: А – С. Перед каждым измерением промывают распылительную систему водой. Вводят в полученные средние значения поправку на холостой опыт и строят градуировочный график.

Для анализа образцов воды отмеряют пипеткой аликвоту анализируемого раствора, помещают её в мерную колбу вместимостью 100 мл., содержащую 5 мл. спектроскопического буфера, и поступают точно так же, как указано выше. Если необходимо, проверяют градуировочный график по одному из стандартных растворов. Затем измеряют интенсивность излучения анализируемого раствора. После введения поправки на холостой опыт находят по градуировочному графику концентрацию определяемого элемента. Повторяют измерения несколько раз и проводят статистическую обработку результатов измерений.

1.4. Оформление отчёта

По окончании работы студент должен занести полученные данные в лабораторный журнал, провести анализ результатов, оформить отчёт в виде таблиц, описания порядка выполнения измерений и выводов. Сдать его преподавателю.

Литература: [9, 14, 15].

Лабораторная работа 2. Атомно-адсорбционная спектрометрия

Цель работы – углубление знаний и приобретение навыков по применению метода атомно-адсорбционной спектрометрии.

2.1. Общие сведения

Метод атомно-адсорбционной спектрометрии (ААС) позволяет определять более 72 элементов с высокой селективностью, экспрессностью и низким пределом обнаружения: 10^{-10} – 10^{-12} г. В оптимальной области определения погрешность составляет 0.5-3 %.

Зависимость между концентрацией атомов определяемого элемента и аналитическим сигналом описывается законом Бугера – Ламберта – Бера:

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

где А – оптимальная плотность;

I_0 – интенсивность аналитической линии в падающем свете;

I – интенсивность аналитической линии в прошедшем свете;

K_v - коэффициент, характеризующий поглощение аналитической линии;

C – концентрация определяемого элемента;

L – длина поглощающего слоя в атомизаторе.

2.1.1. Пламена

Необходимо знать, что наиболее удобным и стабильным способом атомизации жидких проб и получения атомных паров является использование пламени. В настоящее время для атомизации применяются пламена, температура которых колеблется от 2000 до 3000 К. Наиболее широко в качестве горючей смеси применяется ацетилен-воздух. Характеристики некоторых пламен приведены в табл.1.

Таблица 1. Характеристики некоторых пламен.

№ п/п	Состав газовой смеси	Скорость горения, см/с	Температура пламени, К	Ширина щели горелки, мм
1	Воздух-пропан	45-80	2200	
2	Воздух-ацетилен	160	2450-2550	0,7
3	Динитроксид-ацетилен	285	3200-3225	0,45
4	Воздух-водород	320	2300	
5	Динитроксид-пропан	380	2900	
6	Динитроксид-пропан	250	2900	
7	Кислород-ацетилен	1130	3300	

Воздушно-ацетиленовое пламя успешно применяется для определения большинства элементов, не образующих термостойкие соединения в пламени. Обычно количественные соотношения горючего и окислителя стехиометрические. При определении ряда элементов применяется обогащение пламя, например, определение хрома возможно только в сильно обогащенном, жёлтом пламени ацетилен-воздух. Для анализа других элементов можно использовать обеднённое пламя как более высокотемпературное.

Пламя динитроксид-ацетилен применяется при определении элементов, образующих термостойкие соединения, например алюминия, бора, вольфрама, ванадия, бария и др.

На ранних стадиях развития метода атомной абсорбции использовались и другие газовые смеси, такие, как воздух-пропан, воздух-водород, динитроксид-водород. Применение пропана не обеспечивает достаточного нагрева для атомизации большинства элементов. Хотя при использовании водорода температура пламени почти такая же, как и в случае ацетилена, чувствительность определений в водородных пламенах гораздо ниже, что объясняется высокой восстановительной активностью углерода в ацетиленовых пламенах.

2.1.2. Непламенные способы атомизации

Для атомизации проб Б.В. Львовым была предложена графитовая кювета. Она представляет собой графитовый цилиндр длиной 30-50 мм, наружным диаметром 6 мм и внутренним диаметром 2-3 мм. Жидкая проба объёмом 1-10 мкл наносится на графитовый электрод, высушивается и вносится в графитовую кювету, между стенками кюветы и электродом загорается дуга постоянного тока, 30-50 А, в которой атомизируется проба. В свою очередь, сама графитовая кювета раскаляется электрическим током при переменном напряжении 10-15 В. Атомизация происходит в течение 3-5 с. Хотя температура графитовой кюветы составляет 2000°C, эффективно атомизируются пробы, содержащие тугоплавкие элементы, такие, как Ti, Mo, так как углерод при высокой температуре является сильным восстановителем. Во избежание быстрого сгорания кюветы атомизация производится в токе аргона. Пределы обнаружения для многих элементов составляют $10^{-12} - 10^{-14}$ г.

Поскольку у ртути при комнатной температуре довольно высокая упругость паров, лучше использовать это свойство для атомно-абсорбционного определения без подогрева. Ртуть восстанавливается в водном растворе до металлической, а затем выдувается в поглотительную кювету с кварцевыми окнами. Пары ртути абсорбируют свет ртутной лампы с длиной волны 253,8 нм.

Метод определения ртути в холодных парах разработан советскими учёными во главе с Н.С.Полуэктовым и Ю.В. Зелюковой. Ими предложена простая установка, состоящая из реакционного сосуда для восстановления ртути в жидких пробах, осушителя, абсорбционной кюветы с кварцевыми окнами, поглотителя для паров ртути. Восстановленная ртуть выдувается воздухом из реакционного сосуда, затем сушится и поступает в абсорбционную кювету, через которую проходит пучок света от ртутной газоразрядной лампы низкого давления или шариковой лампы типа ВСБ-2. Фотоумножителем кванты света преобразуются в электрический сигнал, который регистрируется зеркальным гальванометром.

2.1.3. Аналитическое применение метода атомной абсорбции

Атомно-абсорбционный метод является высокоселективным. Это означает, что искомый элемент можно открывать в присутствии других элементов в любых материалах.

2.1.4. Метод градуировочного графика

Зависимость между показанием прибора и концентрацией элемента в стандартном растворе называют градуировочным графиком.

Процесс построения градуировочного графика называют градуировкой прибора. Она предшествует измерениям и осуществляется после 30-минутного прогрева спектрофотометра.

Для проведения градуировки готовят ряд стандартных растворов определяемого элемента в пределах всего диапазона измеряемых концентраций. Стандартные растворы располагают в порядке возрастания концентрации, вводят их в пламя прибора и фиксируют показания прибора. Эти операции выполняют со всеми приготовленными растворами, по три раза с каждым, и вычисляют среднее арифметическое трёх измерений. Рекомендуется измерения для градуировочного графика производить в начале, середине и конце анализа данного состава.

По полученным данным строят градуировочный график (рис.1). Для этого по оси абсцисс откладывают значение концентраций стандартных растворов (C), а по оси ординат – соответствующие им показания прибора (A).

Для определения неизвестной концентрации раствора (C_x) его вводят в атомизатор и по истечении 10-15 с. регистрируют показания прибора (A_x). Значение показания прибора (A_x) откладывают по оси ординат градуировочного графика и на оси абсцисс находят соответствующее ему значение искомой концентрации (C_x).

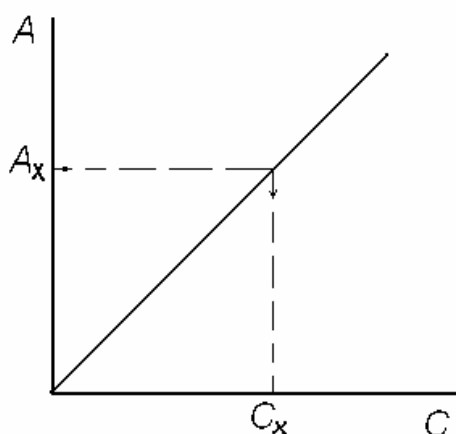


Рис.1. Градуировочный график.

2.1.5. Метод добавок

При анализе проб, на которые сильно влияет матрица, используют метод добавок. Суть его состоит в следующем. К нескольким аликвотам пробы добавляют известные количества стандартного раствора концентрации ΔC . Величина ΔC мало отличается от

определяемой концентрации Cx_i . Затем измеряют абсорбцию для проб без добавок hx_i и с добавками A_i (A_i и hx_i - показания прибора).

По полученным данным строят график зависимости $A = f(\Delta C)$. Для повышения точности построения масштаб графиков подбирают таким образом, чтобы угол α был близок к 45° . Из графика на рис.2 следует, что

$$Cx_i = \frac{\Delta C_i \cdot hx_i}{A_i - hx_i}.$$

После математической обработки определяют искомую концентрацию:

$$\bar{C}x \pm \varepsilon.$$

Метод добавок применим для случаев, когда зависимость оптической плотности от концентрации линейная.

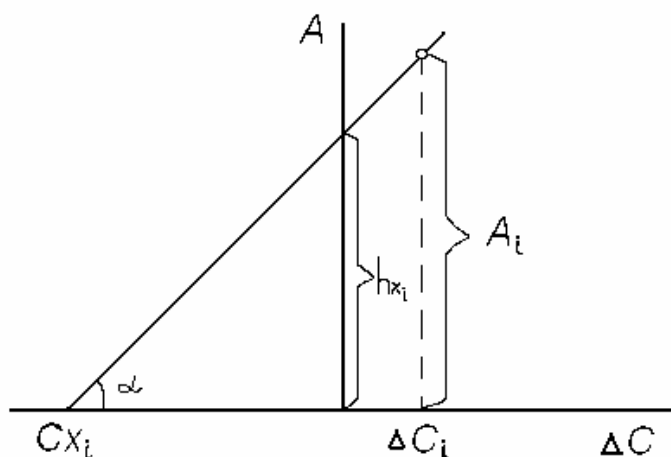


Рис.2. Метод стандартных добавок.

Метод стандартных добавок широко не применяется из-за возрастания погрешности определения (рис.3) за счёт разброса абсорбционного сигнала ($\Delta h, \Delta A$) при его замере без добавки Δh и с добавкой ΔA . Погрешность определения $C_x^2 - C_x^1$ уменьшается с ростом ΔC . Но величина ΔC ограничена линейностью градуировочного графика.

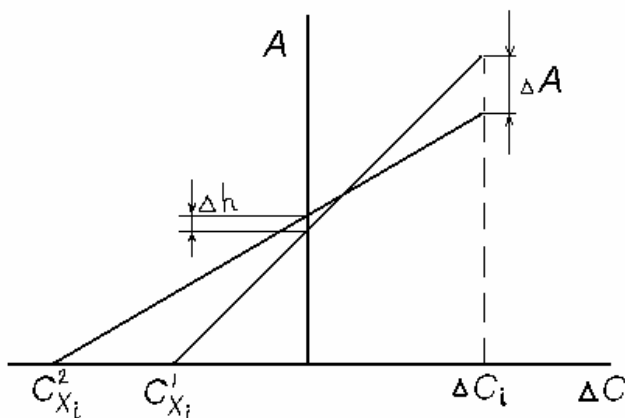


Рис.3. Погрешности в методике стандартных проб.

2.2. Оборудование, приборы, материалы

В данной работе исследуется принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра. Свет от спектральной лампы (рис.4) проходит атомизатор спектрофотометра, где частично поглощается свободными атомами и попадает в монохроматор, который выделяет излучение резонансной длины волны. Это излучение фотоприёмником преобразуется в электрический сигнал. Сигнал усиливается и поступает на регистрирующий прибор.

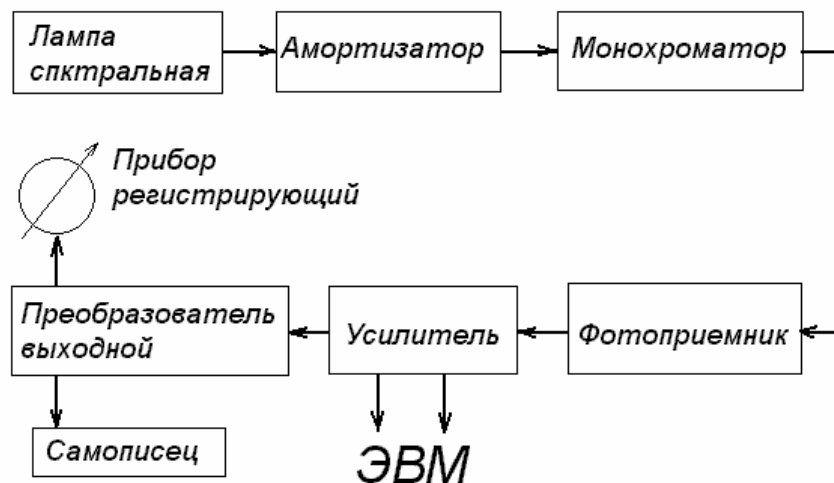


Рис.4. Схема построения атомно-абсорбционного спектрофотометра.

2.2.3. Стандартные растворы

Стандартные растворы для атомно-абсорбционных определений обычно готовят растворением металлов или солей известного состава в кислотах. Из концентрированных стандартных растворов (1 г/л) менее концентрированные растворы готовят путём разбавления аликвоты азотной кислотой с массовой долей 1%. Это позволяет сохранить стандартные растворы длительное время, поскольку подкисление до pH=1 препятствует гидролизу металло-ионов. Однако для растворов низких концентраций создание кислой среды неэффективно. Так, 10^{-7} – 10^{-9} м/мл раствора ртути (II), содержащие азотную кислоту в концентрации 0,2 моль/л, сохраняются лишь несколько часов.

Метод атомной абсорбции часто используется для определения следов металлов в различных объектах. Градуировочные растворы по свойствам должны быть максимально приближёнными к анализируемым. Например, в природных водах тяжёлые металлы редко присутствуют в ионной форме, чаще всего они встречаются в виде комплексных соединений с различными органическими лигандами, а также в виде металлоорганических соединений.

Для стандартизации определений тяжёлых металлов в природных и сточных водах используются растворы внутрикомплексных соединений как ацетилацетонаты, а также соли органических кислот, такие, как циклогексанбутираты. Ацетилацетонаты легко получают из исходных веществ (ацетилацетон и гидроксиды металлов), легко очищаются перекристаллизацией, имеют постоянный состав и высокую молярную массу, практически удовлетворяют всем требованиям, предъявленным к стандартным веществам. Стандартные растворы на основе ацетилацетонатов для определения следовых количеств металлов могут быть приготовлены весовым методом и в отличие от растворов металлоионов длительное время сохраняются без изменений (в течение недель и даже месяцев).

Поскольку ацетилацетон образует менее прочные комплексы с ионами металлов, чем другие, широко применяемые для концентрирования элементов органические реагенты (такие, как диэтилдитиокарбаматы и оксихинолин), ацетилацетонаты можно экстрагировать с помощью вышеперечисленных реагентов.

Для приготовления стандартных растворов используют растворение точной массы металлов в кислотах. Сведение к минимуму комплексообразования достигают растворением металлов в хлорной кислоте.

Навеска железа растворяется в 7-кратном избытке хлорной кислоты. Раствор выдерживается в течение часа. В этих условиях происходит удаление хлористого водорода и окисление ионов железа (II) до железа (III).

2.3. Порядок выполнения работы

2.3.1. Определение *Cr, Fe, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Al* в городских сточных водах

При сбросе в городскую канализацию промышленных сточных вод содержание в них *Cr, Fe, Cu, Zn* при поступлении на биологическую очистку может достигать 1 мг/л. Содержание других тяжёлых металлов в общем стоке примерно на порядок меньше. Тяжёлые металлы, присутствующие в сточных водах, подавляют жизнедеятельность микроорганизмов активного ила и тем самым ухудшают степень очистки сточных вод. Тяжёлые металлы накапливаются в осадках сточных вод (до 1 г/кг и более сухого веса осадков), что препятствует широкому использованию их в качестве удобрений.

К отобранной пробе стоков 0,5 л в фарфоровой чашке добавляют 50 мл концентрированной HNO_3 «особо чистый» (ОСЧ) или ХЧ и производят упаривание на электроплите до объёма 50 мл.

В качестве примера приведена методика определения железа. Метод основан на измерении абсорбции света свободными атомами железа, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя смеси ацетилена с воздухом или пропана с воздухом при длине волны 248,3 нм.

В работе используется следующие аппаратура, реактивы, растворы:

- атомно-абсорбционный спектрофотометр;
- лампа с полным железным катодом;
- ацетилен по ГОСТ 5457-75;
- компрессор воздушный;
- железо металлическое;
- кислота азотная, ХЧ, по ГОСТ 4461-77;
- кислота соляная, ХЧ, по ГОСТ 3118-77.

Для построения градуировочного графика готовятся следующие стандартные растворы.

Раствор А. Навеску металлического железа массой 1 г (погрешность при взвешивании – 0,0002 г) растворяют в 20 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1) при нагревании. Охлаждённую пробу переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 1 мг железа.

Раствор Б. 5 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг железа.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см³ переносят по 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 см³ раствора Б, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученные градуировочные растворы содержат 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 мг/дм³ железа.

После включения лампы с полным железным катодом на монохроматоре атомно-абсорбционного спектрометра выводят аналитическую линию железа 248,3 нм. Производят измерения оптической плотности стандартных растворов. Анализируемые растворы подкисляют (1,5 см³ концентрированной HNO_3 на 1 дм³ промышленных стоков), разбавляют дистиллированной водой (1:100) и производят измерения оптической плотности. Строят градуировочный график в координатах C мг/дм³ – h мм (h – высота пика на диаграмме) и находят концентрацию железа в промышленных стоках с учётом разбавления. Высота пика на диаграмме h соответствует оптической плотности A_x .

Используемую посуду необходимо тщательно очистить и промыть. Поверхность стекла после очистки должна хорошо смачиваться жидкостью и на ней не должны оставаться отдельные пятна и капли. В настоящее время отработаны механические, химические и смешанные методы очистки.

Обработку хромовой смесью следует исключить из-за её канцерогенности, большой адсорбционной способности и осмоляющего действия на органические загрязнители стеклянной поверхности.

При химической очистке стеклянных поверхностей можно использовать следующие растворы:

- гидроксида калия (натрия) в эталоне;
- гидроксида калия (натрия) в воде (с последующей очисткой $KMnO_4$);
- мыла, соды, тринатрий фосфата в воде;
- аммиака в перексиде водорода;
- ПАВ в воде;
- Пероксида водорода и муравьиной кислоты (уксусной) в воде и т.д.

Используя эти растворы, нужно помнить, что большинство из них загрязняют окружающую среду. ПАВ часто пенятся, при очистке образуют соединения, которые не «перерабатываются» природой, и адсорбируются обрабатываемой поверхностью.

Для очистки стеклянных изделий от жирных плёнок и загрязнений кислой природы [15] используют смесь 10-15% водного раствора пероксида водорода и водного раствора адипината натрия или калия концентрацией 30-40 г/л, взятых в соотношении 1:3, не загрязняющую окружающую среду канцерогенами. После очистки посуду ополаскивают водой.

В случае загрязнений основной природы очистку ведут насыщенным водным раствором адипиновой кислоты с пероксидом водорода 10-15% в соотношении 4:1, затем выдерживают, чистят, промывают водопроводной и дистиллированной водой. При этом широко применяют различные ершики и механическую обработку.

Смесь заливают в посуду или наносят на стеклянную поверхность, борботируют и удаляют. Подогрев реактива ускоряет процесс обработки.

При обработке этим способом происходит окисление, омыление и комплексообразование. При этом соответственно участвуют пероксид водорода, адипинат натрия (калия) и адипинат ион.

В экологическом отношении адипинат натрия (калия), адипиновая кислота и 15% пероксид водорода не опасны. Они не адсорбируются поверхностью стекла и не осмоляют органические загрязнители.

2.3.2. О влиянии матрицы в атомно-абсорбционной спектрометрии

Исследования показывают, что для построения градуировочных графиков необходимо брать стандартные растворы, состав которых близок к анализируемой пробе. При этом необходимо помнить, что Si полностью подавляет абсорбцию Ca и Mg.

Если Fe в избытке, то оно снижает абсорбционные сигналы никеля, кобальта, свинца, меди и марганца. Сигнал Al снижается Si. На определение Sn практически не влияют ионы Ca, Mg, Fe и Na.

Ванадий, ниобий, титан и цирконий в зоне атомизации образуют нитриды, карбиды и оксиды, что затрудняет их определение. Условия их определения улучшаются, если использовать для растворения втористоводородную кислоту в присутствии Al.

Часто для подавления влияния матрицы используют различные буферы или отделение определяемого элемента от матрицы. Можно для этой цели предложить метод стандартных добавок.

2.4. Оформление отчёта

По окончании работы студент должен занести полученные данные в лабораторный журнал, провести анализ результатов, оформить отчёт в виде таблиц, описания порядка выполнения измерений и выводов. Сдать его преподавателю.

Литература: [10-14].

Лабораторная работа 3. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Цель работы – ознакомление с методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА), принципом действия и устройством современных рентгеноспектральных приборов; проведение качественного анализа элементного состава вещества.

3.1. Общие сведения

Для проведения рентгеноспектрального исследования вещества необходимо:

1. Возбудить характеристическое рентгеновское излучение в спектр.
2. Разложить полученное рентгеновское излучение в спектр.
3. Зарегистрировать интенсивность характеристических линий спектра определяемого элемента.

Возбуждение характеристического рентгеновского излучения осуществляется либо бомбардируя образец быстро движущимися электронами, либо облучая его пучком рентгеновских лучей. Первый способ носит название первичного, второй – флуоресцентного (вторичного) возбуждения. В первом случае возникает не только характеристический (линейчатый) спектр, но и так называемый тормозной непрерывный спектр; при флуоресцентном возбуждении наблюдается только характеристическое излучение.

Важно помнить, что сообщение дополнительной энергии атому ионизируемого вещества приводит к выбиванию орбитального электрона из какой-либо внутренней оболочки; его место занимает электрон из внешней оболочки, место которого, в свою очередь, будет занято электроном, находящимся на ещё более удалённой от ядра оболочке. При этом каждый переход электрона из внешнего энергетического уровня на внутренний сопровождается испусканием фотона. Его энергия равна разности энергий этих уровней и в нашем случае лежит в рентгеновском диапазоне электромагнитного спектра. Каждый химический элемент имеет свой, характерный только для него спектр излучения, следовательно, по характеристическому спектру излучения можно определить элементный или атомный состав вещества, а по интенсивности характеристического излучения – концентрацию атомов данного элемента.

Разложение полученного рентгеновского излучения в спектр основано на явлении образования интерференционных максимумов при рассеянии рентгеновских лучей решётки кристалла. Условие образования максимумов рассеянного излучения [1] определяется законом Вульфа-Бреггов:

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

где d – межплоскостное расстояние;

θ – угол скольжения (половина угла рассеяния);

λ – длина волны рентгеновского излучения;

n – порядок отражения (целое число).

Помещая кристалл-анализатор с известным значением d под разными углами к падающему пучку, можно выделить (измерить) длины волн рентгеновских лучей.

Необходимо усвоить некоторые разновидности метода Соллера анализируемое рентгеновское излучение пропускают через большое число параллельных пластинок с малым зазором между ними для образования широкого пучка параллельных лучей. Разложение излучения производится толстым плоским монокристаллом. В методике Иоганна в качестве кристалла-анализатора используют изогнутую монокристалльную пластинку с «отражающими» плоскостями, параллельными наружной поверхности кристалла. Кристалл-анализатор с фокусировкой по Иоганну применяют для длинноволновой области спектра. Выбор метода разложения в спектр, а также того или иного кристалла определяется конкретными задачами исследования.

Регистрация рентгеновского излучения основана на его свойстве ионизировать атомы при прохождении рентгеновских лучей через вещество. Для регистрации интенсивности характеристических линий спектра определяемого элемента обычно применяют в

длинноволновой области рентгеновского излучения проточные пропорциональные счётчики, в коротковолновой области – сцинтилляционные счётчики. Весьма перспективно использование полупроводниковых детекторов, высокое энергетическое разрешение которых позволяет проводить одновременно определение многих химических элементов с высокой пороговой чувствительностью. В СССР создан первый промышленный рентгенофлуоресцентный анализатор состава вещества (АРСП-1), использующий в качестве регистрирующего устройства кремний-литиевый полупроводниковый детектор рентгеновского излучения.

В настоящее время в рентгеновском спектральном анализе применяют в зависимости от целей и задач различные методы, основанные на использовании как первичных, так и вторичных спектров. Например, в методе электронно-зондового микроанализа, использующем первичные спектры, возбуждение характеристического излучения осуществляется тонким (с диаметром 1 мкм) пучком электронов. С помощью рентгеноспектральных микроанализаторов можно определить локальные концентрации определяемого элемента в образце точка за точкой. Метод позволяет анализировать без разрушения микропробы массой около $10^{-10} - 10^{-11}$ г с чувствительностью 0,1-0,01%, т.е. можно выявить $10^{-13} - 10^{-15}$ г искомого элемента.

Широкое распространение при исследовании химического состава вещества получил метод анализа по вторичным спектрам – рентгено-спектральный флуоресцентный анализ. Для глубокого понимания сущности РФА необходимо знать физику рентгеновского излучения [1, 2], теорию флуоресцентного анализа и особенности его практического применения [3-8].

Необходимо знать, что метод РФА отличается от других методов анализа рядом преимуществ:

1. Вещество не разрушается и, следовательно, при необходимости анализ повторяется многократно.
2. Образец может находиться в любом агрегатном состоянии.
3. Элемент можно обнаружить в любом химическом соединении, так как рентгеновский спектр элемента не зависит от характера химических связей его с другими элементами.
4. Рентгеновские спектры содержат мало спектральных линий и просты в расшифровке.
5. Точность анализа повышается с увеличением процентного содержания искомого элемента в пробе (в противоположность оптическому спектральному анализу).
6. Современные флуоресцентные рентгеновские спектрометры полностью автоматизированы.

К недостаткам РФА можно отнести довольно высокие пределы обнаружения и зависимость их от матричных эффектов, трудность приготовления многокомпонентных стандартных образцов (образцов сравнения).

Возможности применения РФА следующие:

1. Максимальный диаметр образцов с плоской поверхностью составляет 40 мм, глубина образца, охватываемая анализом – 0,1-0,5 мм от поверхности.
2. Количественный анализ возможен в области концентраций $10^{-4} - 100\%$.
3. Анализ можно проводить для всех элементов периодической системы, начиная с фтора.
4. Экспрессность и производительность метода очень высоки. Длительность определений (без учёта времени подготовки проб) составляет 10 с – 3 мин.

Таким образом, РФА является весьма ценным дополнением других методов анализа; сочетание различных методов анализа, например рентгенофлуоресцентного и атомно-абсорбционного, даёт наилучшие результаты в практике.

3.2. Оборудование, приборы, материалы

3.2.1. Спектрометр СРМ-20

Спектрометр рентгеновский многоканальный СРМ-20 предназначен для проведения анализа рентгенофлуоресцентным методом, в котором интенсивность характеристического излучения анализируемого элемента пропорциональна его процентному содержанию в исследуемом образце.

Способ разложения рентгеновского излучения в спектр – кристалл-дифракционный. Он состоит в следующем. Флуоресцентное излучение каждого из химических элементов, входящих в состав образца, поступает в спектрометрические каналы, число которых (8) равно числу анализируемых элементов. В каждом канале это излучение с помощью кристалл-анализатора разлагается в спектр и интенсивная (аналитическая) линия анализируемого элемента направляется на входное окно детектора рентгеновского излучения. Сигнал, снятый с детектора и усиленный последовательно предусилителем и линейным усилителем, проходит через амплитудный дискриминатор, отсекающий шумы, и поступает в пересчетный субблок. Об интенсивности данной аналитической линии судят по сумме импульсов, набранных за определённый промежуток времени. Информация выводится на цифропечать, перфоратор и цифровое электронное табло.

Для выделения аналитических линий анализируемых элементов используются спектрометрические каналы, собранные по схеме Соллера: фиксированного типа – для анализа только магния и алюминия, когда угол дифракции для исследуемой линии превышает 60°; перестраиваемые каналы Соллера могут работать в диапазоне углов дифракции от 43 до 46° (для кремния – кристалл этилендиаминдигидрат).

Для анализа других химических элементов (хрома, железа, никеля, меди) используются перестраиваемые в широком интервале углов дифракции (от 12,5 до 22°) спектрометрические каналы, собранные по схеме Иоганна (с изогнутым кристаллом кварца).

В качестве детекторов рентгеновского излучения применяют проточные пропорциональные счётчики БДП-3-05. Газовая смесь, состоящая из Ar 90% и CH₄ 10%, протекает через счётчик под давлением 100 кПа.

Анализ твёрдых проб проводится в вакууме, жидких – на воздухе.

Источник первичного рентгеновского излучения – рентгеновская трубка для химического анализа с водяным охлаждением – 2,5 БХВ9-Pd. Для питания трубки используют устройство ПУР 5/50, обеспечивающее рабочее напряжение 25 кВ и ток – до 90 мА.

При включении спектрометра необходимо выполнить следующие операции:

1. Проверить исходные положения всех кнопок на панели управления оперативного стола и на блоке автоматики. Исходное положение элементов схемы: крышка открыта; задвижка, разделяющая вакуумные объёмы устройства спектрометрического В 02 и шлюзного В 01, закрыта; все кнопки на панели управления и на блоке автоматики **не нажаты** (за исключением кнопки ПОВТОРЕНИЕ 1).
2. Открыть кран водяного охлаждения (повернув его на 1-1,5 оборота) рентгеновской трубки и генераторного устройства ПУР 5/50.
3. Открыть кран баллона со сжатым газом. Вентилем редуктора установить скорость истечения газа 2-3 пузырька в секунду.
4. Включить форвакуумный насос нажатием кнопки ВАКУУМ-НАСОС на панели управления стола оперативного.
5. Нажать клавишу СЕТЬ ВКЛ. на блоке электрического питания (БЭП). Включить сетевой выключатель на столе оперативным. Нажать клавиши СЕТЬ ВКЛ. на ПУР 5/50. При этом должны загореться зелёные лампочки СЕТЬ на ПУР 5/50 и столе операторном, а через 20-30 с – лампочка ПУСК на ПУР 5/50. Наличие звукового сигнала и загорание лампочки ВОДА на ПУР 5/50 свидетельствует о малом напоре

воды. Необходимо увеличить его, повернув кран водяного охлаждения на 1-2 оборота.

6. Подать высокое напряжение на рентгеновскую трубку нажатием кнопки АНОДНОЕ ВКЛ. на ПУР 5/50 и ручками РЕГУЛИРОВКА АНОДНОГО НАПРЯЖЕНИЯ, ТОК НАКАЛА 1 установить рабочее напряжение 25 кВ и ток 1-го канала – 90 мА.

Для выключения спектрометра необходимо:

1. Уменьшить ток трубки и выключить высокое напряжение нажатием кнопки АНОДНОЕ ВЫКЛ. на ПУР 5/50.
2. Выключить форвакуумный насос нажатием кнопки ВАКУУМ НАСОС.
3. Выключить сеть на ПУР 5/50 и столе оперативным нажатием кнопки СЕТЬ ВЫКЛ.
4. Выключить БЭП нажатием кнопки ВЫКЛ.
5. Закрыть кран подачи охлаждающей воды и вентиль на баллоне со счётным газом.

Последовательность **проведения измерений**:

1. Нажать кнопку ПОВТОРЕНИЕ 3 на столе оперативном.
2. Поместить образец в загрузочное устройство, закрыть крышку и нажать кнопку ЦИКЛ на столе оперативном.
3. Если при измерении требуется вращение образца, то нажать кнопку ВРАЩЕНИЕ ОБРАЗЦА.
4. По окончании измерения и регистрации результатов задвижка закрывается и раздаётся звуковой сигнал, после чего необходимо нажать кнопку ВОЗДУХ, открыть крышку и сменить образец. Поставить новый образец, вновь закрыть крышку. Далее схема стола оперативного работает так, как описано выше.

3.2.2. Анализатор КРАБ-ЗУМ

Анализатор рентгеновский бездифракционный КРАБ-ЗУМ предназначен для проведения рентгеноспектрального флуоресцентного анализа 18 химических элементов в диапазоне от кальция до урана.

Способ разложения рентгеновского излучения в спектре – энерго-дисперсионный. Спектрометрические каналы построены по схеме дифференциального детектора. Блок детектирования БДД-1 регистрирует рентгеновское излучение в узкой полосе энергий между краями поглощения селективного фильтра и вторичного излучателя. Характеристическое излучение определяемого элемента, проходя через фильтр из материала с атомным номером $Z-1$, возбуждает характеристическое излучение вторичного излучателя, изготовленного из материала с атомным номером $Z-2$, Z – атомный номер анализируемого элемента. Флуоресценция излучателя детектируется пропорциональным счётчиком.

В правой части каркаса размещены спектрометрическое устройство и устройство смены образцов. В левой части – пульт управления, электронно-вычислительное устройство (ЭВУ), блок питания и стабилизации. Съёмный верхний кожух обеспечивает свободный доступ к спектрометрическому устройству и ЭВУ. Устройство смены образцов имеет платформу с поворотной кассетой на 10 кювет. Число одновременно анализируемых элементов без смены фильтров и излучателей – 6.

Источник первичного рентгеновского излучения – рентгеновская трубка для химического анализа БХ 4 (номинальный режим работы: напряжение – 35 кВ, ток – 300 мкА). Питание осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 В.

Анализатор КРАБ-ЗУМ комплектуется вычислительным комплексом «Искра-1256», управляющим анализом и регистрирующим результат измерений.

Работа на анализаторе КРАБ-ЗУМ:

1. Убедившись, что кнопка ВЫС. выключена (отжата), включить анализатор в сеть 220 В. Включить тумблер в сеть (кнопку ВКЛ) на пульте управления.
2. Установить переключатель РЕЖИМ в положение 10 (17, 25, 35 – кВ – по указанию преподавателя) и нажать кнопку ВЫС., но не ранее чем через 5 с после включения тумблера СЕТЬ. Анодный ток трубки на всех режимах одинаков (260-300 мкА).

3. Проверить наличие скорости счета в трёх режимах измерения: I_L , I_F и I_{L+F} (нажаты кнопки F и L+F) в шести спектрометрических каналах при экспозиции 10 с помощью контрольных образцов.
4. Для регистрации скорости счёта по каналам нажать кнопки СБРОС и ПУСК ЭВУ, по окончании экспозиции провести отсчёт интенсивности по цифровому табло.
5. Смена образца производится нажатием кнопки СМЕНА.
6. Для выключения анализатора отжать кнопки ВЫС., РЕЖИМ и выключить тумблер СЕТЬ. Выключить анализатор из сети.

Порядок выполнения работы

1. Познакомиться с устройством, принципом действия и порядком работы на рентгеновских спектрометрах, имеющихся в лаборатории.
2. Изучить влияние силы тока (I) в рентгеновской трубке на интенсивность (j) флуоресцентного излучения элементов в исследуемом образце и образце сравнения.
3. Построить график зависимости $j(I)$ для 4-5 определяемых элементов.
4. Для 1-2 определяемых элементов построить график зависимости интенсивности флуоресценции (имп/с) от площади, облучаемой первичным рентгеновским излучением поверхности образца.
5. Провести качественный анализ элементного состава вещества с использованием аппаратуры для РФА.

Варианты выполнения работы.

Вариант 1.

1. Зарегистрировать интенсивность флуоресцентного излучения определяемых элементов в массивном образце неизвестного состава. Повторить измерения не менее трёх раз.
2. Получить аналогичные данные об интенсивности флуоресценции в образце сравнения (не содержащем определяемых элементов).
3. Сравнить для каждого определяемого элемента полученные средние значения интенсивности в 1) и 2) и сделать вывод о его наличии.

Вариант 2.

1. Используя образец в виде тонкой плёнки, нанесённой на подложку, зарегистрировать суммарную интенсивность (j) флуоресцентного излучения определяемого элемента в плёнке и подложке.
2. Поместив образец подложкой в сторону первичного рентгеновского пучка, зафиксировать интенсивность фонового флуоресцентного излучения (j_ϕ) определяемого элемента в подложке.
3. Вычислить значение интенсивности ($j - j_\phi$) и сделать вывод о наличии определяемого элемента в исследуемом образце. По соотношению интенсивностей флуоресцентного излучения для различных определяемых элементов сделать заключение о качественном элементном составе образца.
6. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава вещества в простейшем варианте ведётся следующим образом:
 1. Используя набор эталонных образцов, по способу изготовления и химическому составу близких к анализируемым, измерить интенсивность (j) флуоресцентного излучения всех определяемых компонентов.
 2. Зная содержание элементов в эталонных образцах (в нашем случае – поверхностную плотность (m_s) элемента в тонкой плёнке сложного состава), построить калибровочный график $j = f(m_s)$ для каждого из определяемых элементов.
 3. Зарегистрировать интенсивность флуоресценции определяемых элементов в исследуемом образце неизвестного состава.
 4. По калибровочному графику найти поверхностную плотность элементов в анализируемой пробе.

Примечание. Объём и возможные варианты выполнения работы для групп научно-педагогического и научно-производственного отделений уточняются преподавателем.

Результаты первичных измерений следует занести в табл.2.

Таблица 2. Интенсивность флуоресцентного излучения определяемых элементов в исследуемом образце.

Номер пробы	Число измерений	Интенсивность, имп					
		Al	Si	Ti	Ni	Fe	Cr
M ₁	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

Спектрометр СРМ-20. Режим работы рентгеновской трубки: напряжение – 24 кВ, ток – 90 мА.

3.4. Оформление отчёта

По окончании работы студент должен занести полученные данные в лабораторный журнал, провести анализ результатов, оформить отчёт в виде таблиц, описания порядка выполнения измерений и выводов. Сдать его преподавателю.

Литература: [1-8].

Список литературы

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., Безпальый 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.