

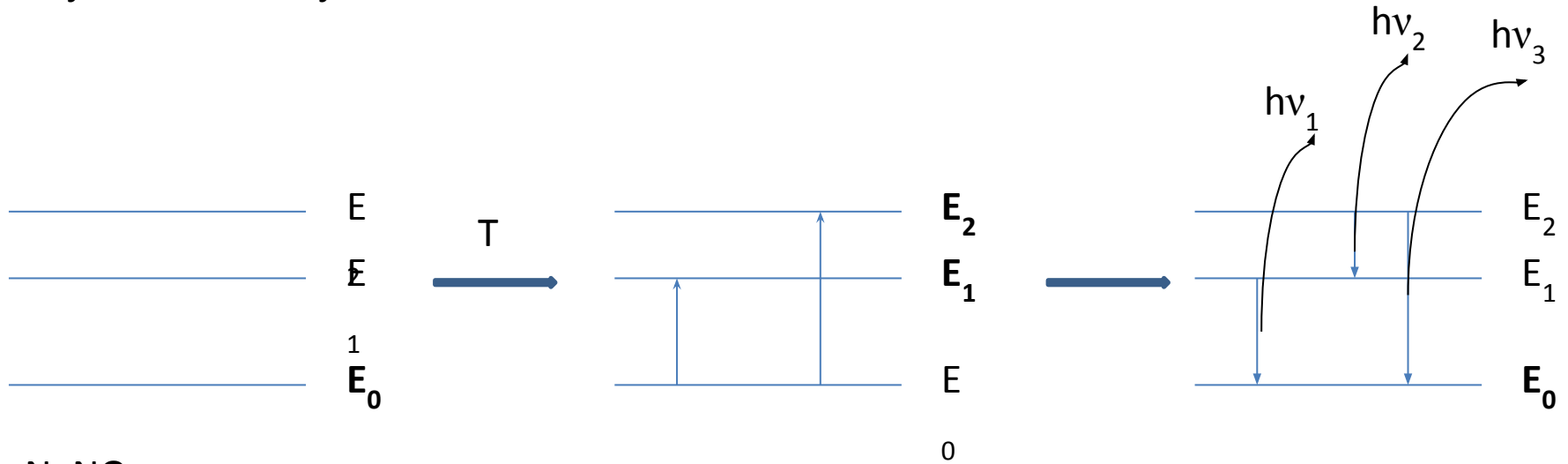
Аналитическая химия II. Физические и физико- химические методы анализа

Лекция 6. Спектроскопические методы
анализа.

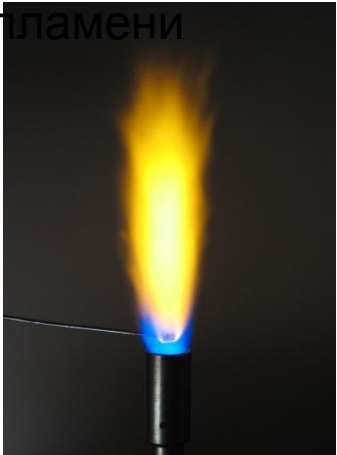
Атомная спектроскопия

Атомно – эмиссионная спектроскопия

Атомно – эмиссионная спектроскопия основана на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов

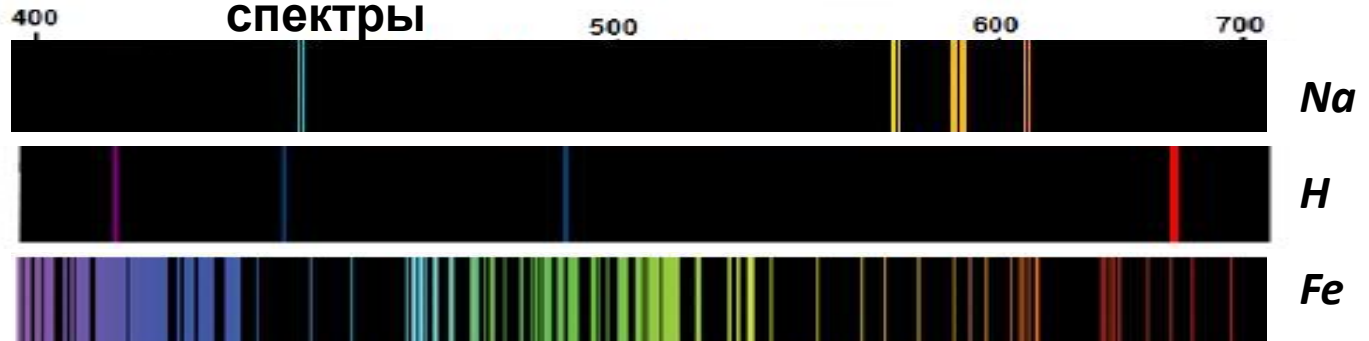


NaNO₃ в
пламени



лекция 6

Эмиссионные линейчатые спектры



Аналитическая химия 2. ФХМА

Возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии, которое описывается законом распределения Больцмана:

$$\frac{N_e}{N_o} = \frac{g_e}{g_o} e^{-\frac{E}{kT}}$$

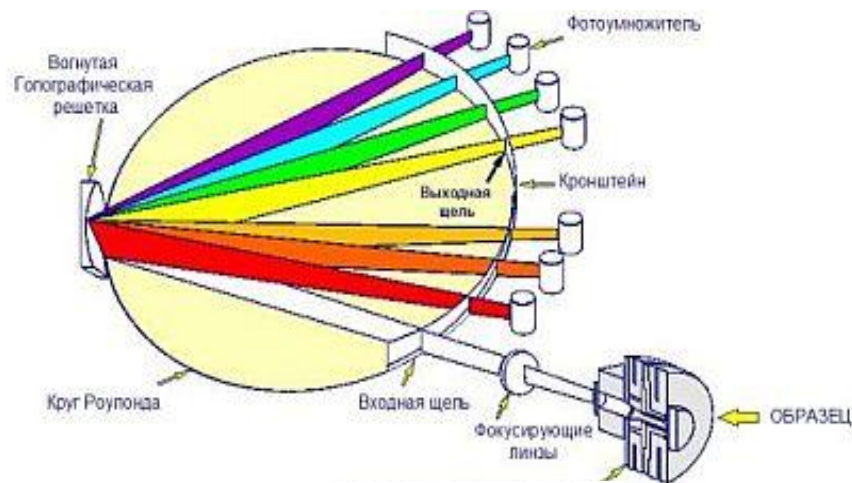
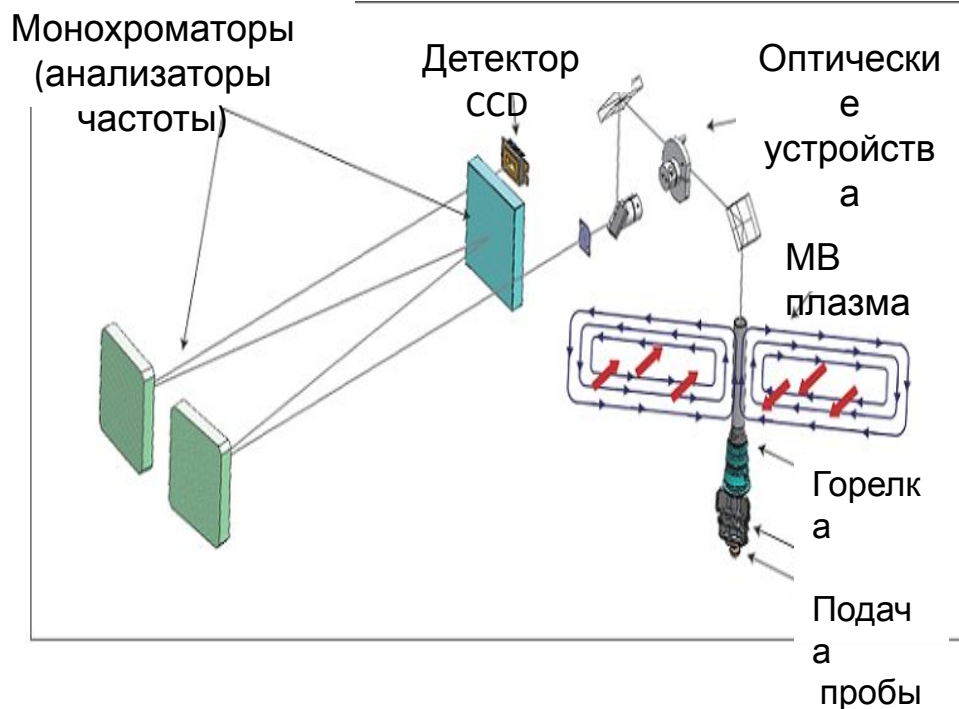
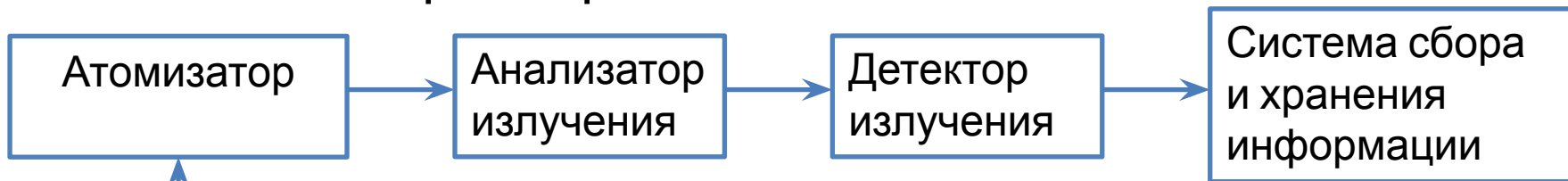
где N_e и N_o – число возбужденных и невозбужденных атомов при температуре T ($N_e \ll N_o$), g_e и g_o - статистические веса возбужденного и невозбужденного состояний, k – постоянная Больцмана, E – энергия возбуждения.

$$I = A \cdot N_e \cdot h\nu \qquad I = A \cdot N_o \cdot h\nu \cdot \left(\frac{g_e}{g_o} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \right)$$

Уравнение Ломакина – Шайбе:

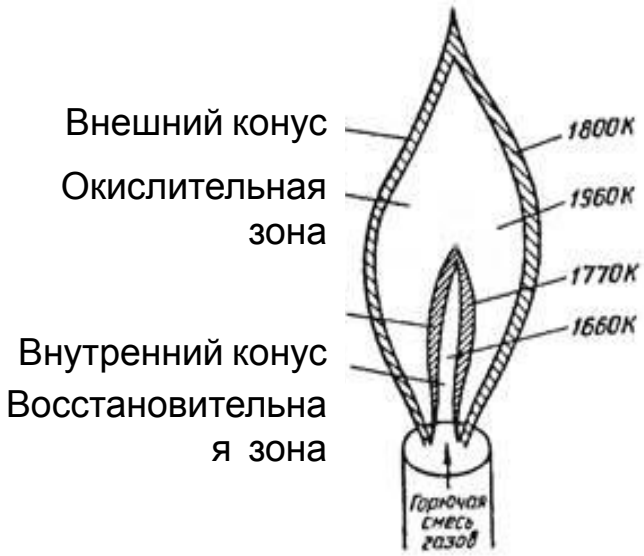
$$I = ac^b$$

Схема атомно-эмиссионного спектрометра

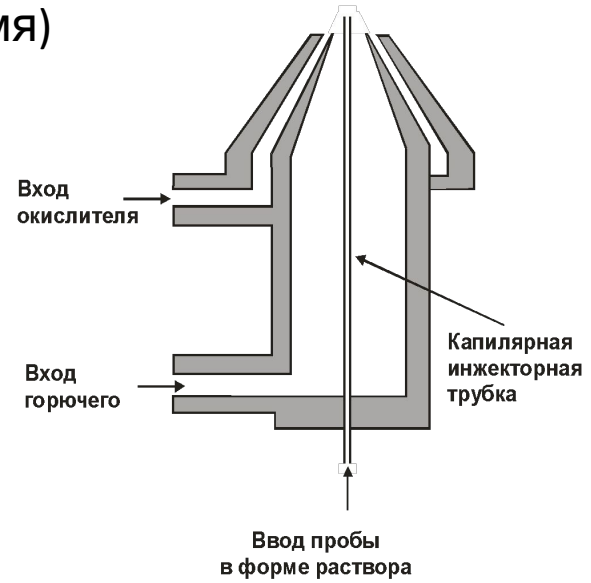


Пламя

Эмиссионная фотометрия пламени – атомно-эмиссионная спектроскопия с атомизацией в пламени



Горелка Бекмана (турбулентное пламя)



горелка Бунзена (ламинарное пламя)



Температура и скорость горения некоторых горючих смесей

Состав горючей смеси	Температура пламени, °К	Скорость горения см/с
Метан – воздух	1970	
Пропан-бутан – воздух	2200	45
Ацетилен – воздух	2450	160
Ацетилен – закись азота	3200	285
Водород – воздух	2300	320
Водород – закись азота	2900	380
Пропан-бутан – закись азота	2900	250

Электрическая

дуга

Дуга – это устойчивый электрический разряд с высокой плотностью тока и низким напряжением горения между двумя или более электродами. Напряжение на электродном промежутке составляет до 50 В, сила тока 2-30 А. Разряд инициируют либо разделением двух электродов, находящихся первоначально в контакте, либо поджигом с помощью внешней высоковольтной искры.

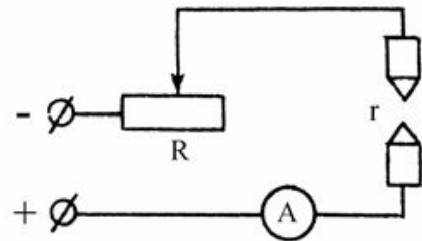


Схема дуги постоянного тока

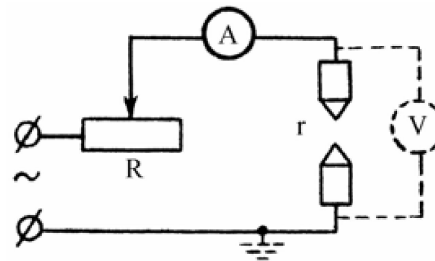


Схема дуги переменного тока

$$T = 3000 - 7000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Электрическая

искра

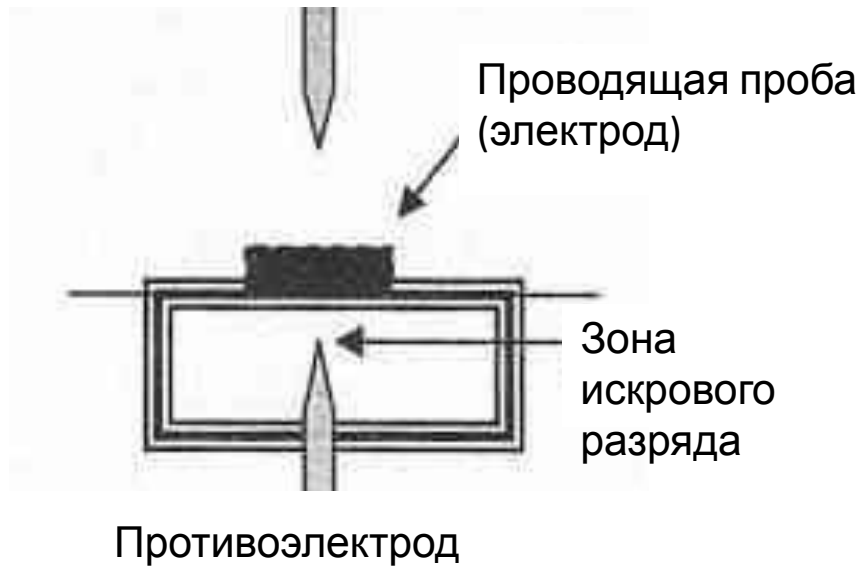
Искра представляет пульсирующий электрический разряд высокого напряжения и относительно низкой средней силы тока между двумя электродами.

Длительность искры – несколько микросекунд. Частота – 50-100 Гц.

Пространство между электродами 3 -6 мм.

Искра может быть классифицирована в соответствии с приложенным напряжением:

- искра высокого напряжения (10-20 кВ),
- искра среднего напряжения (500 – 1500 В)
- искра низкого напряжения (300 – 500 В)



$$T = 10000 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

ПЛАЗМА

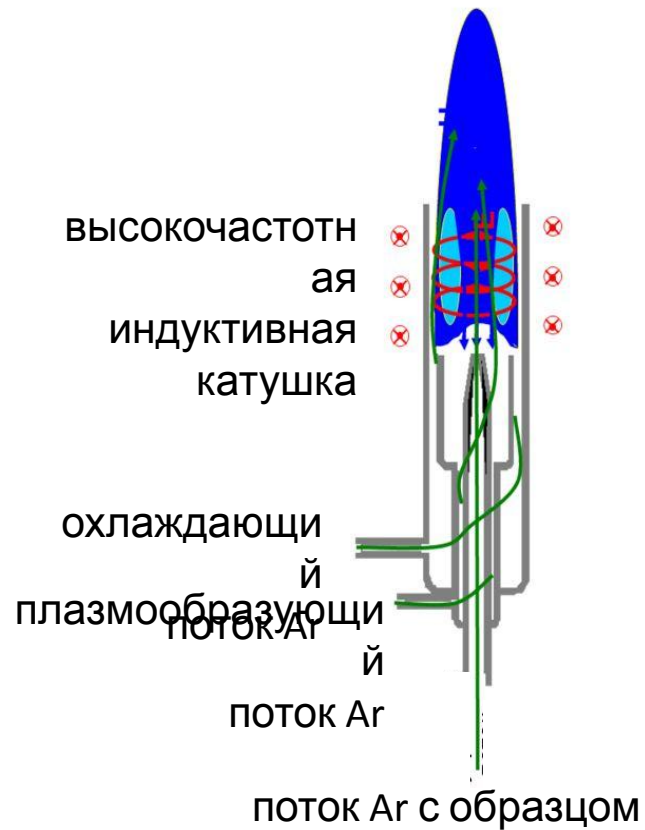
Плазма – это ионизированный газ, который макроскопически нейтрален, т.е. имеет одно и то же число положительных частиц (ионов) и отрицательных частиц (электронов). Отличительной чертой плазмы является высокая плотность носителей заряда.

В отличие от пламени для ионизации газа и поддержания плазмы необходим подвод внешней энергии в виде электрического поля. Плазма в свою очередь передает часть энергии пробе, что приводит к атомизации и возбуждению последней.

Плазму можно классифицировать в соответствии с типом электрического поля, используемого для создания и поддержания плазмы:

- *плазма постоянного тока (ППТ) образуется при наложении на электроды постоянного потенциала;*
- *индуктивно-связанная плазма (ИСП - ICP) образуется при возбуждении высокочастотного поля в катушке;*
- *микроволновая плазма (МП) образуется при наложении микроволнового поля на кювету.*

Индуктивно-связанная плазма

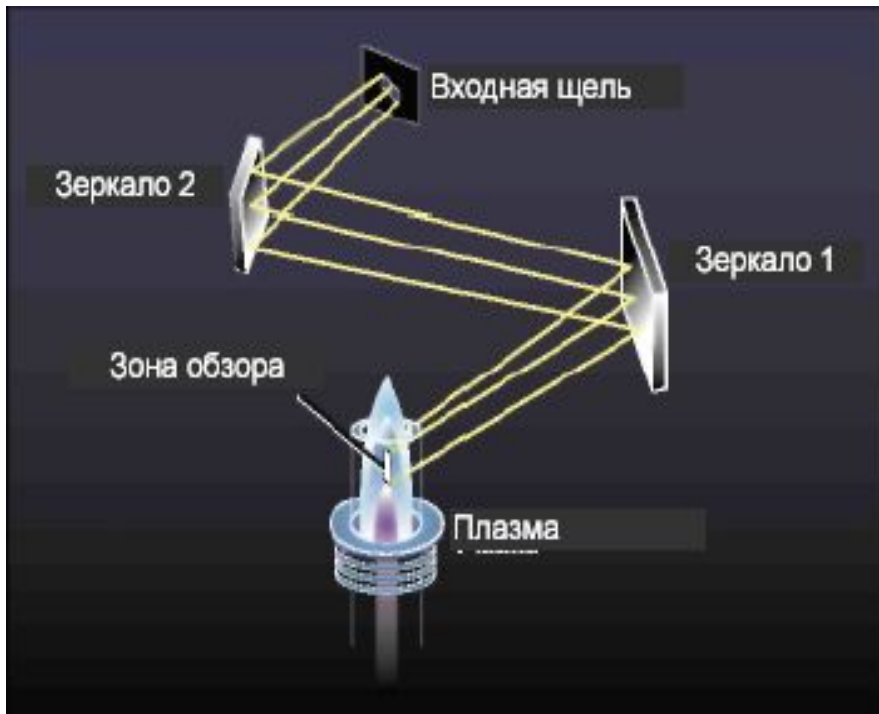


Температура газовой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000-10000 °С

Общий расход аргона ~10 ÷ 20 л/мин.

Частота ВЧ-генератора обычно 27,12 или 40,68 МГц

Радиальный обзор плазмы



Аксиальный обзор плазмы

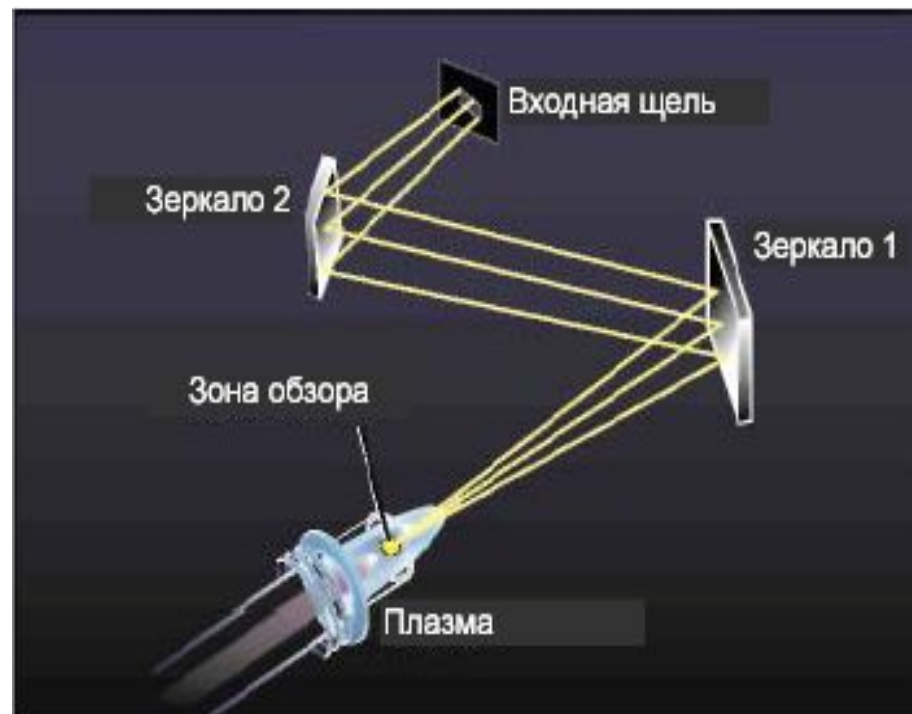
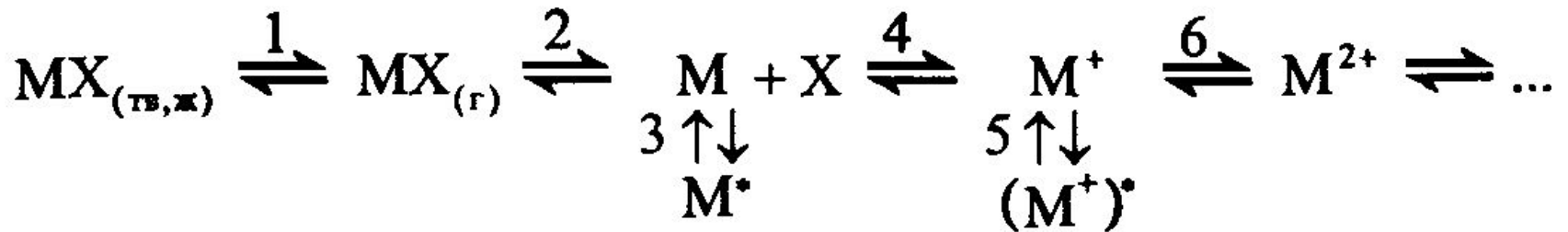


Схема процессов, протекающих в атомизаторе



1 – испарение

2 – атомизация

3,5 – возбуждение

4,6 – ионизация

Физико-химические помехи

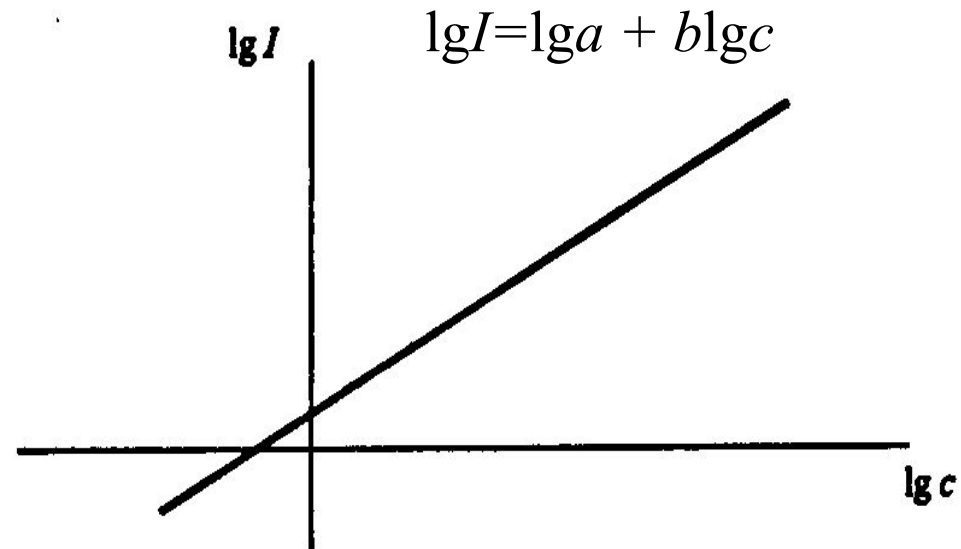
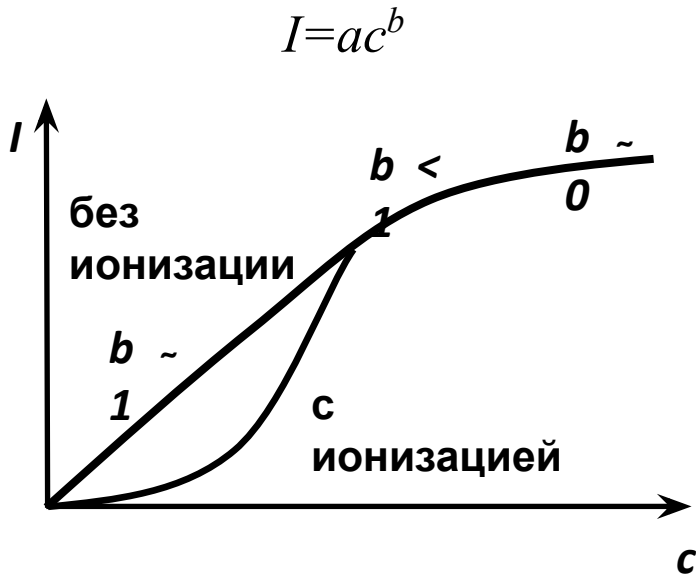
- Полнота испарения и атомизация пробы

- Ионизация: $\text{M} = \text{M}^+ + e$

- Изменение температуры плазмы

Спектральные помехи

- Самопоглощение

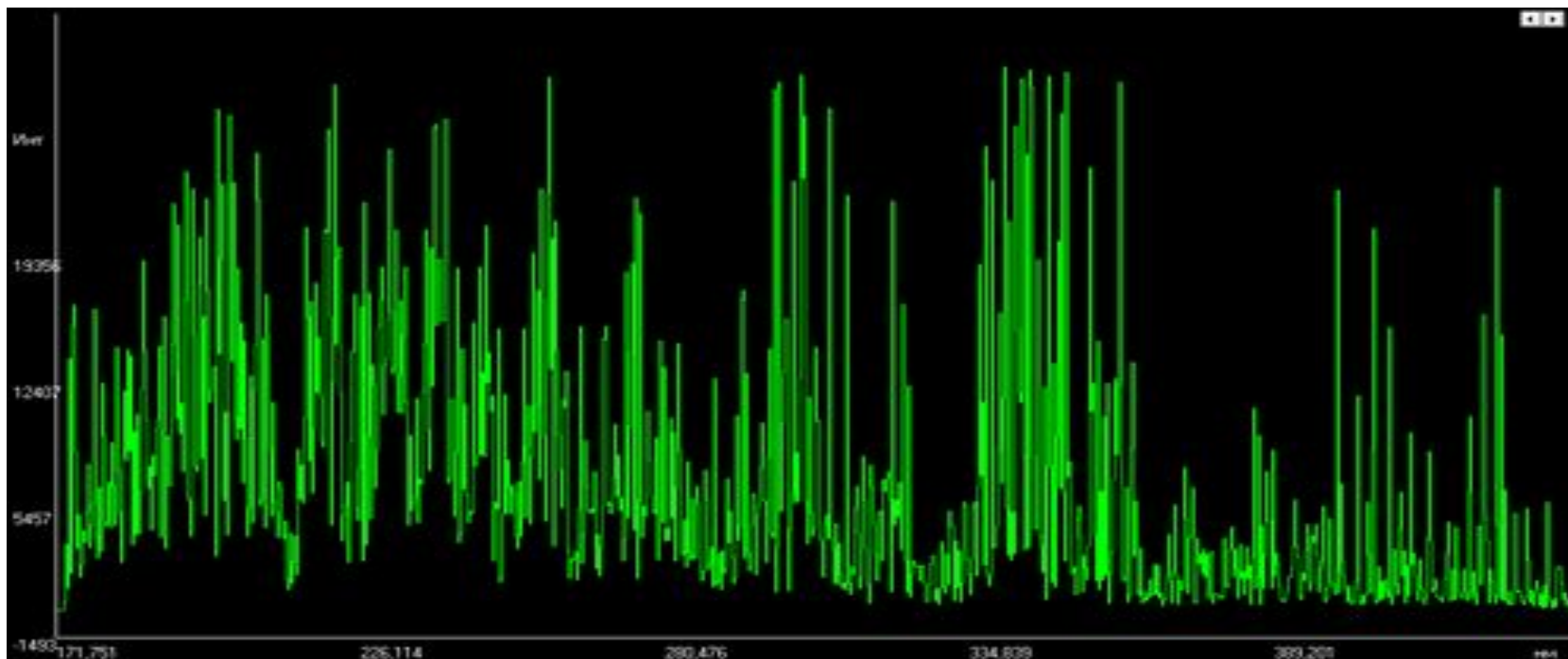


-Излучение и поглощение фона

-Наложение спектральных линий (атомных, молекулярных)

Качественный анализ

Аналитическим признаком для качественного анализа является положение спектральных линий элементов. Для идентификации элементов используют наиболее интенсивные линии в спектре. Чтобы идентификация была надежной, в спектре необходимо обнаружить несколько линий одного элемента.

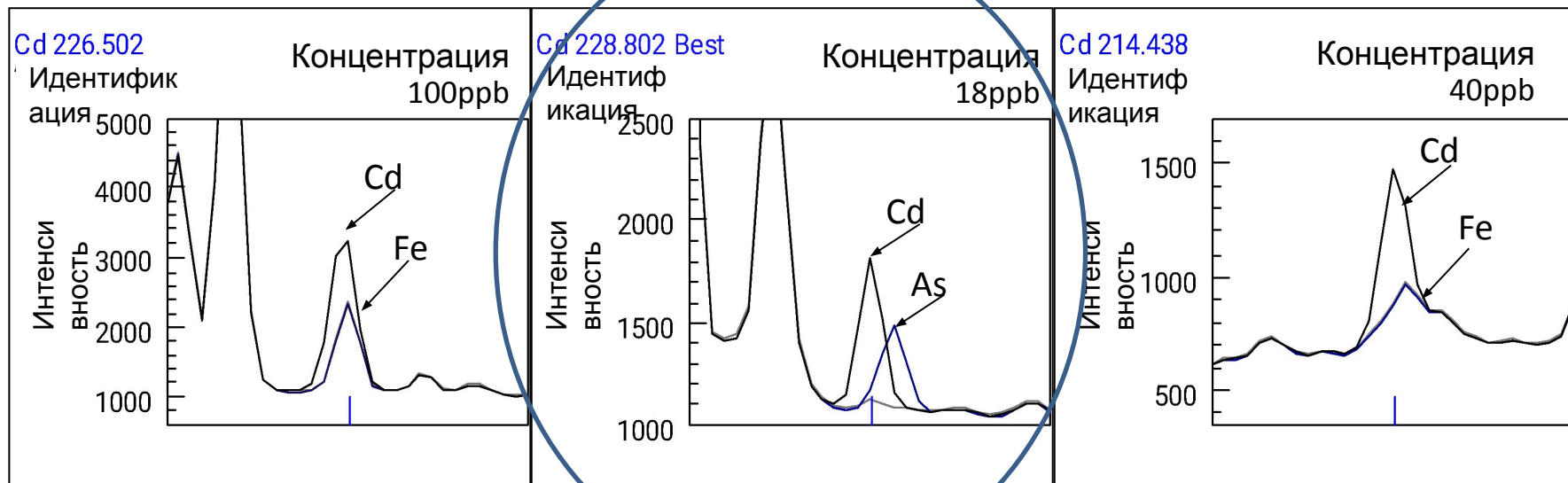


Спектр сплава
W

Выбор спектральной (аналитической) линии для количественного анализа

- Аналитическая линия определяемого элемента не должна перекрываться с интенсивными линиями других элементов, присутствующих в пробе
- Аналитическая линия должна быть максимально интенсивной, но при этом она не должна перегружать детектор во всем диапазоне определяемых содержаний

определение Cd (сложная матрица - почва)



Метрологические характеристики АЭС

Тип атомизации	T, °C	Состояние пробы	C _{min} , % масс	Воспроизводимость S _r	Диапазон линейности
Пламя	1500 – 3000	Раствор	10 ⁻⁷ – 10 ⁻²	0,01 – 0,05	2-3 порядка
Электрическая дуга	3000 – 7000	Твердая	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	0,1 – 0,2	2-3 порядка
Электрическая искра	~10000	Твердая	10 ⁻³ – 10 ⁻¹	0,05 – 0,10	2-3 порядка
Индуктивно связанная плазма	6000 – 10000	Раствор	10 ⁻⁸ – 10 ⁻¹	0,01 – 0,05	4-5 порядков
Индукцированная лазерным излучением	6000 – 10000	Твердая	10 ⁻⁸ – 10 ⁻³	0,01 – 0,05	2-3 порядка

Атомно-флуоресцентная спектроскопия

Атомно-флуоресцентная спектроскопия основана на регистрации излучения, испущенного возбужденными атомами. Возбуждение осуществляется внешним источником излучения. Аналитический сигнал – интенсивность спектральной линии

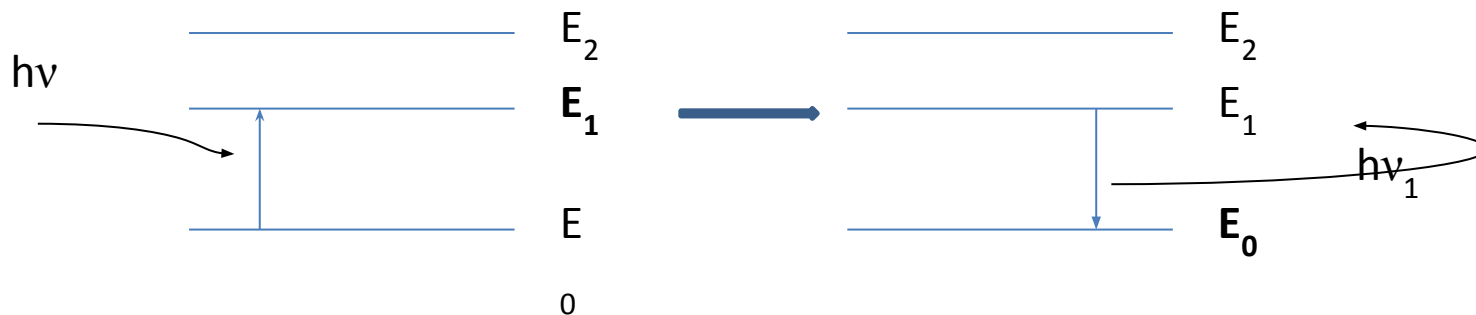
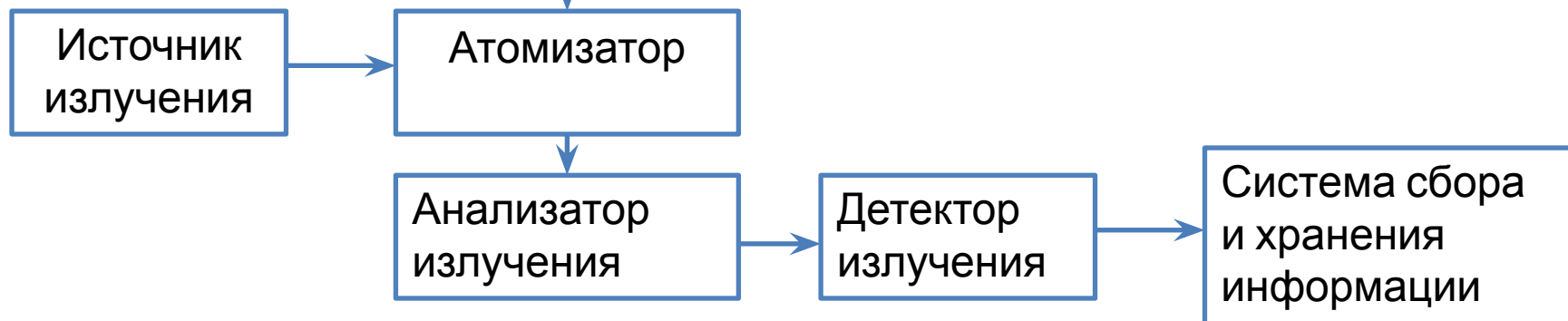


Схема атомно-флуоресцентного спектрометра



$$I = 2.3 I_0 \phi k l c$$

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на поглощении излучением оптического диапазона невозбужденными свободными атомами.

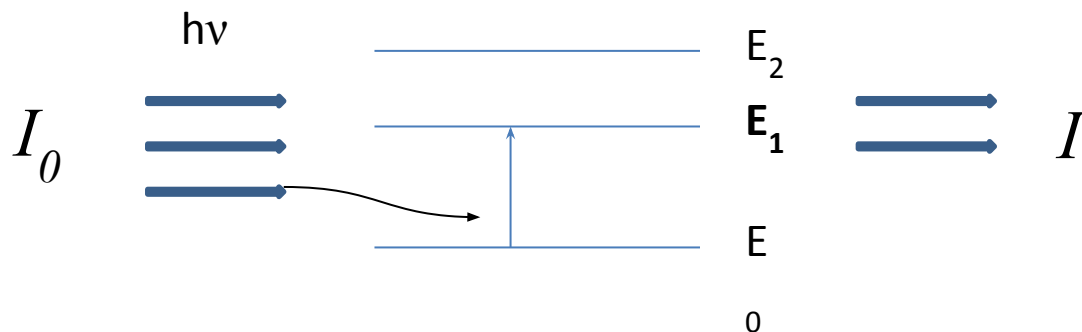
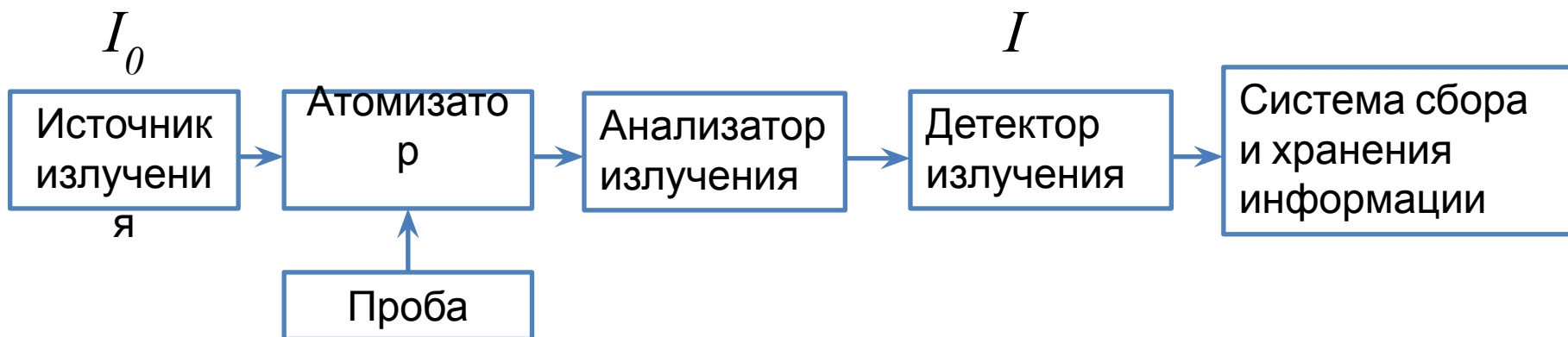
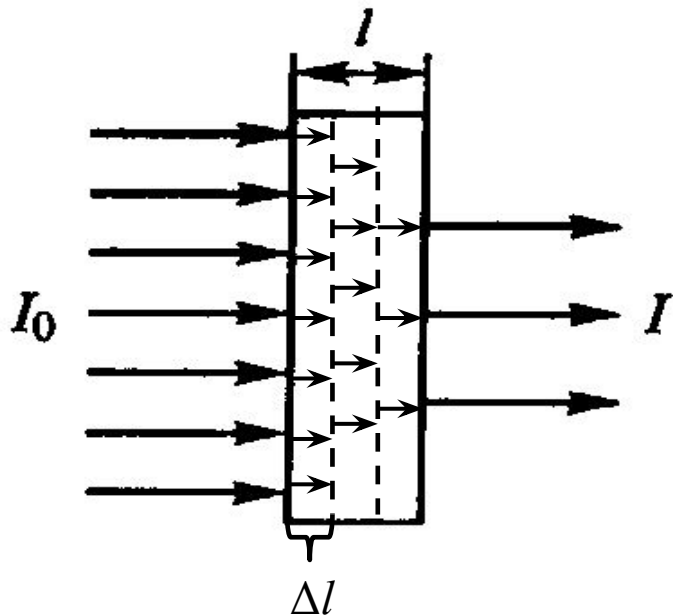


Схема атомно-абсорбционного спектрометра



Закон Бугера-Ламберта-Бера



$$-dI = k' I c dl$$

$-dI$ – уменьшение интенсивности излучения

I – интенсивность излучения

c – концентрация вещества

dl – изменение толщины поглощающего слоя

k' – коэффициент пропорциональности

l – толщина поглощающего слоя

$$I = I_0 e^{-k'cl} \quad I = I_0 10^{-kcl}$$

$$k = 0.434k'$$

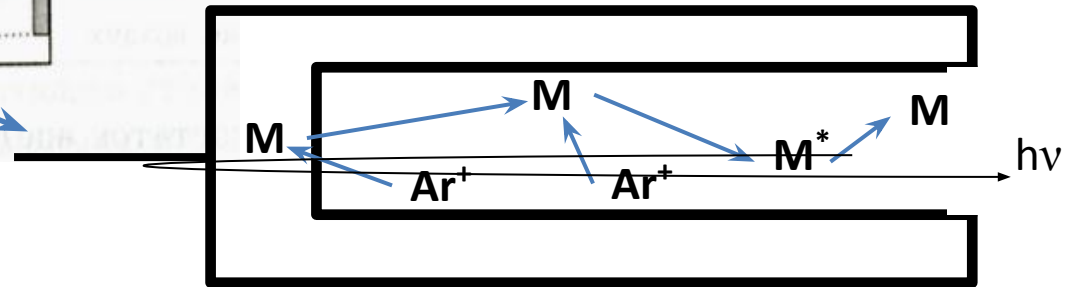
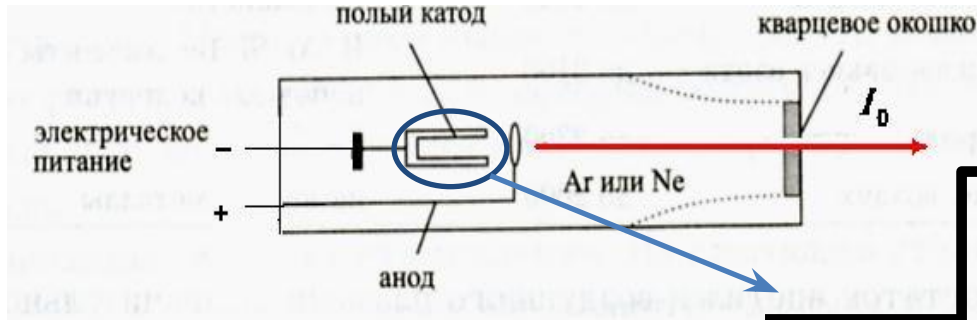
$$T = I/I_0 = 10^{-kcl} \quad \text{пропускание}$$

$$A = \lg I_0/I = kcl \quad \text{оптическая плотность}$$

Источники

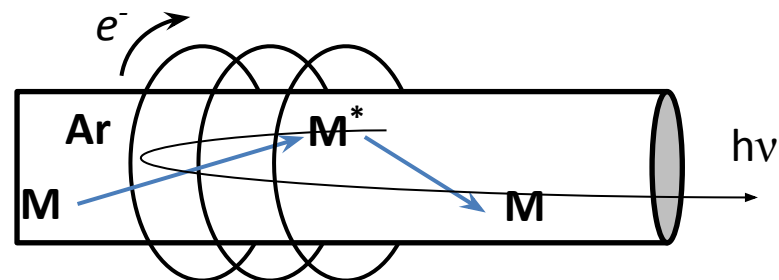
Монохроматические источники излучения

-лампы с полым катодом (одноэлементные, многоэлементные)



-безэлектродные разрядные лампы

As, Se, Te, P, Hg, Rb, Cs

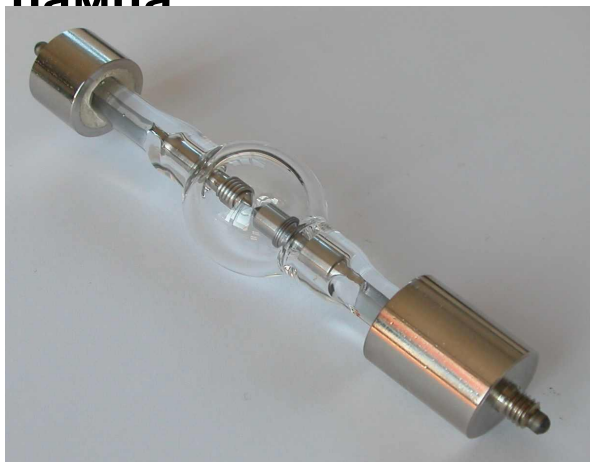


-лазеры с перестраиваемой частотой

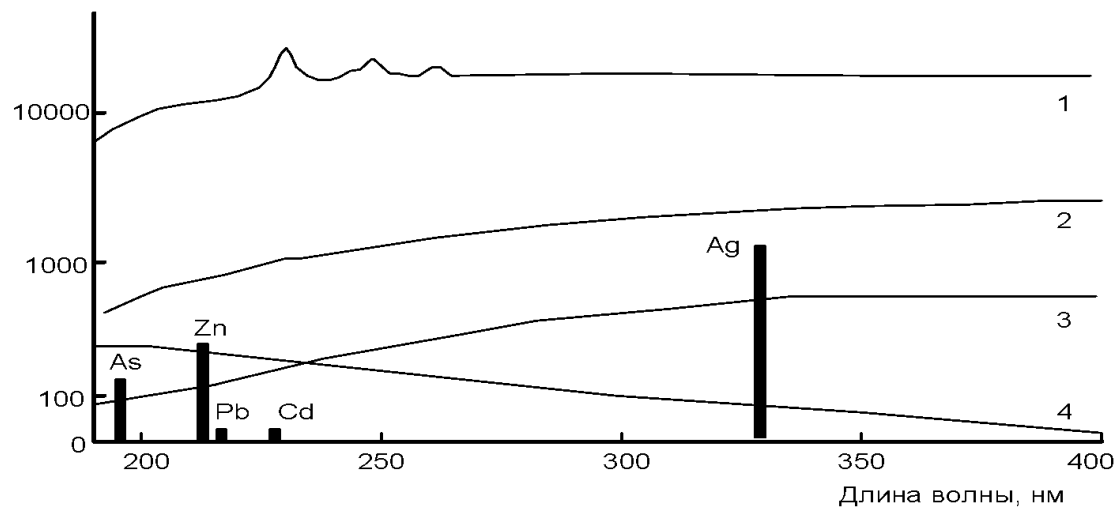
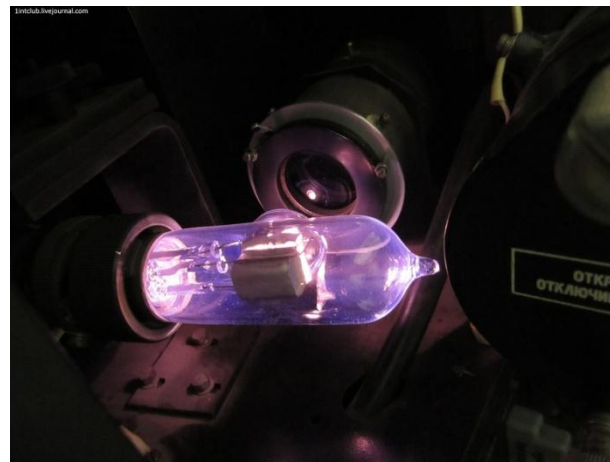
Полихроматические источники

Ксеноновая лампа

лампа



Дейтериевая



Горячее катодное пятно ксеноновой лампы

250 мкм от катода

750 мкм от катода

Дейтериевая лампа

Способы атомизации

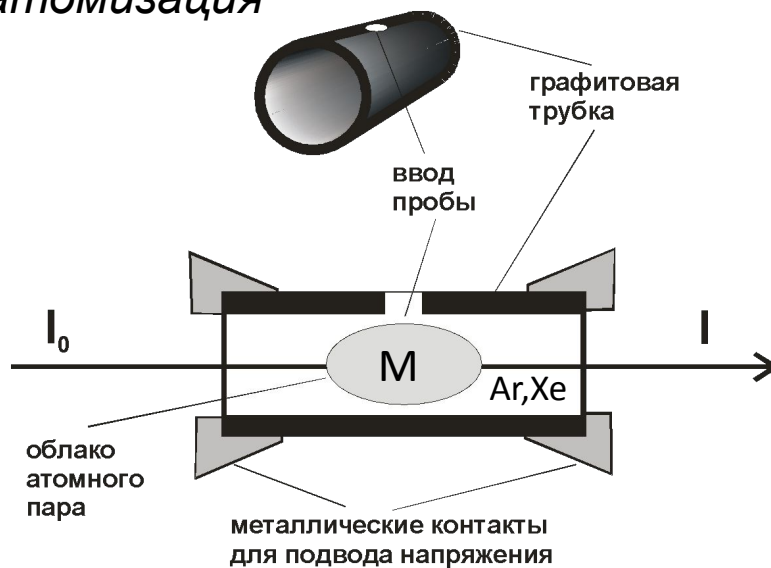
- пламя (смеси различных горючих газов)
- электротермический (в графитовой печи)
- техника гидридных соединений
- холодного пара

Атомизация

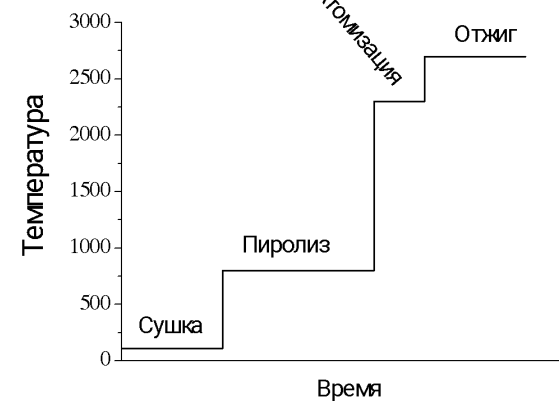
пламенем



Электротермическая
атомизация

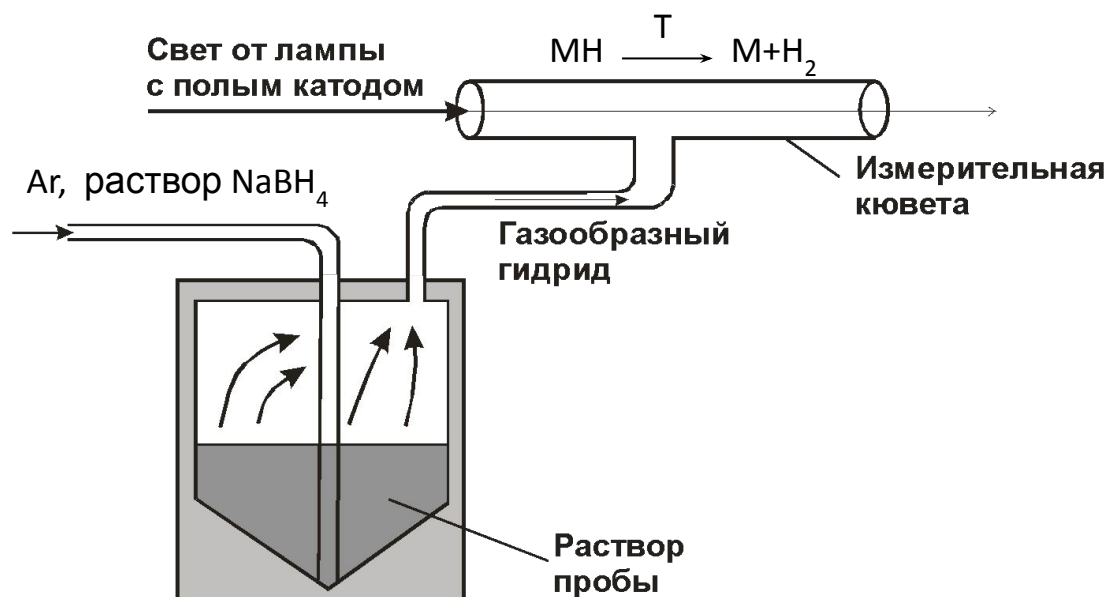


температурная программа
электротермического
атомизатора



Методика на основе гидридных соединений основана на образовании летучего гидрида определяемого. Особенностью этого метода является то, что определяемый элемент перед переводом его в атомизатор отделяется в форме газообразного гидрида почти от всех имеющихся примесей.

Гидридообразующие элементы: мышьяк (As), селен (Se), сурьма (Sb), теллур (Te), висмут (Bi) и олово (Sn). В качестве восстановителя – боргидрид натрия.

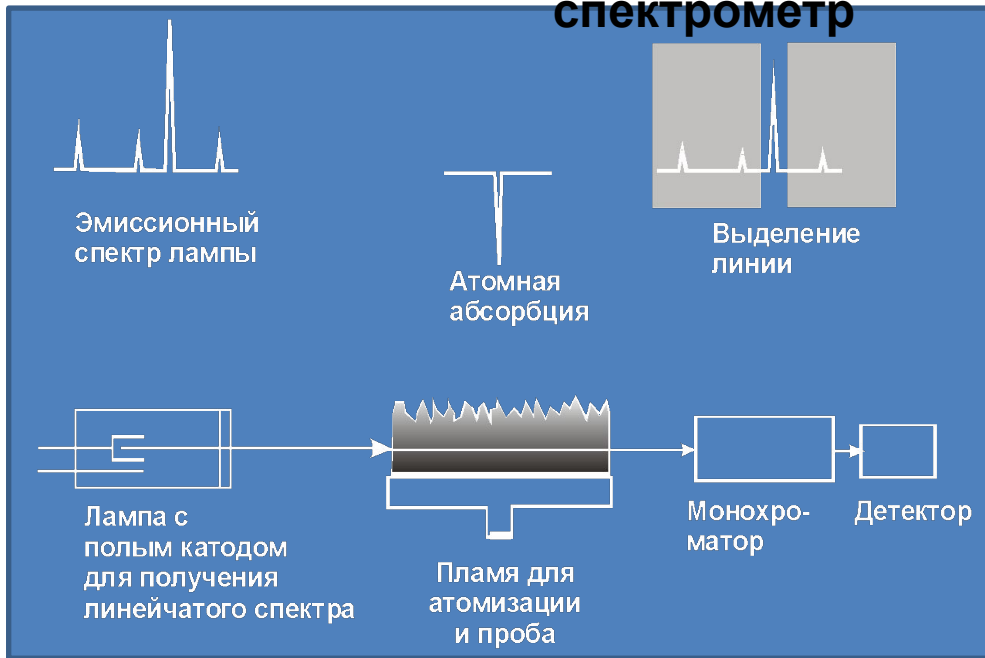


Метод холодного пара основан на восстановлении ртути с помощью SnCl_2 до атомарной ртути, которая отгоняется с помощью инертного газа в кварцевую кювету.

Сравнение метрологических характеристик различных способов атомизации

Пламенная атомизация	<ul style="list-style-type: none">- высокая точность- высокая скорость- предел обнаружения в области миллионных долей (0.01 – 1 ppm; 10^{-6} -10^{-4} масс.%)
Электротермическая атомизация	<ul style="list-style-type: none">- предел обнаружения в области миллиардных долей (0.01- 1 ppb, 10^{-9} - 10^{-7} масс.%)- малые объемы пробы (5-50мкл)- возможность анализа твердых образцов
Гидридная техника и метод холодного пара	<ul style="list-style-type: none">- наилучшие пределы обнаружения для Hg, As, Bi, Sb, Se, Sn, Te- малое влияние матричных эффектов

Атомно-абсорбционный спектрометр

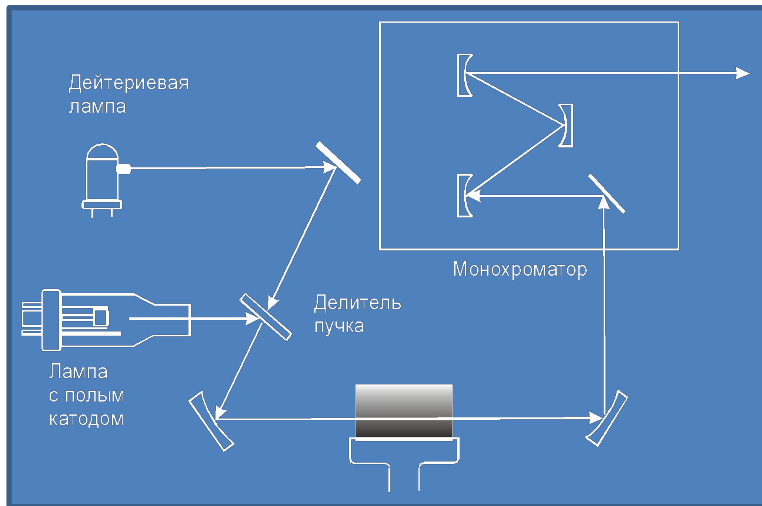


Спектральные помехи

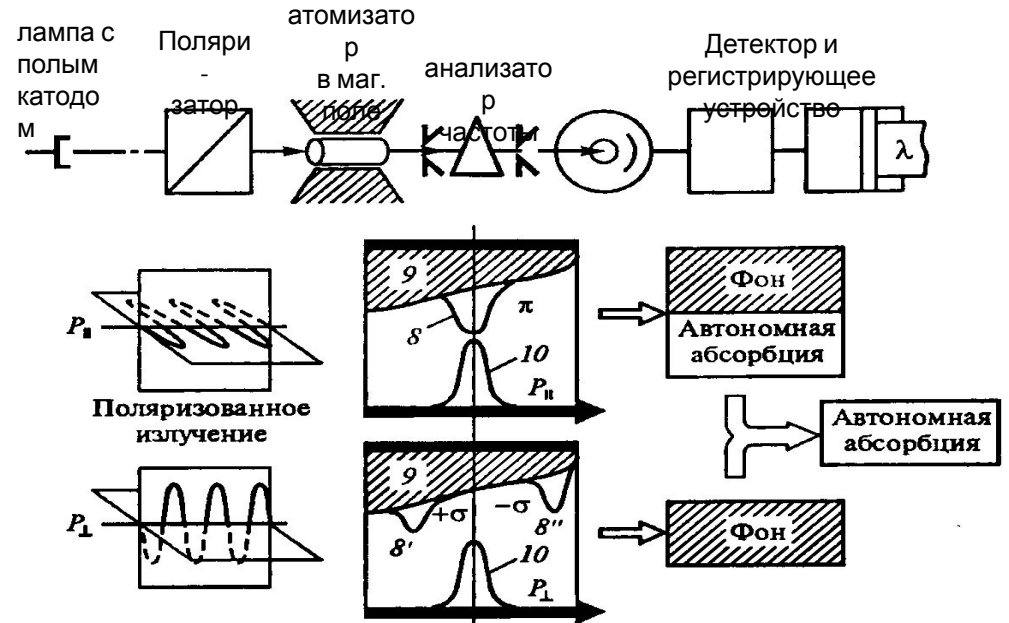
-излучение фона

-поглощение фона

дейтериевая коррекция



зеemanовская коррекция



Физико-химические помехи

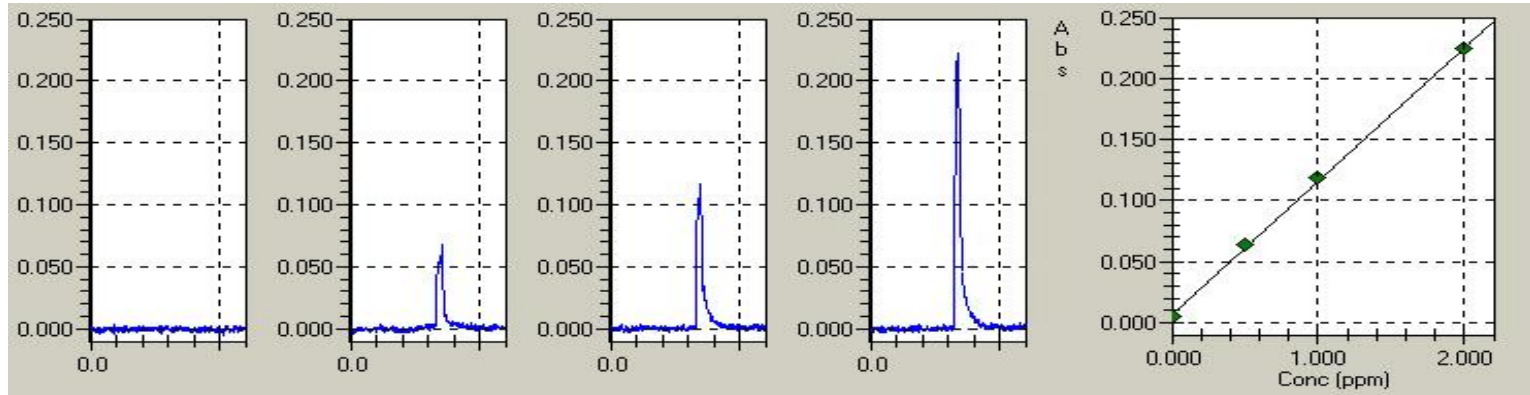
-полнота испарения и атомизация пробы

-ионизация

Количественный анализ

Одноэлементный метод анализа

-Метод градуировочного графика



-Метод добавок

Метрологические характеристики

Предел обнаружения: 10^{-6} - 10^{-4} масс.% - пламя; 10^{-9} - 10^{-7} масс.% - печь

Воспроизводимость: $Sr = 0.005$ - 0.05 – пламя; 0.02 – 0.1 - печь

Диапазон линейности: 1-2 порядка