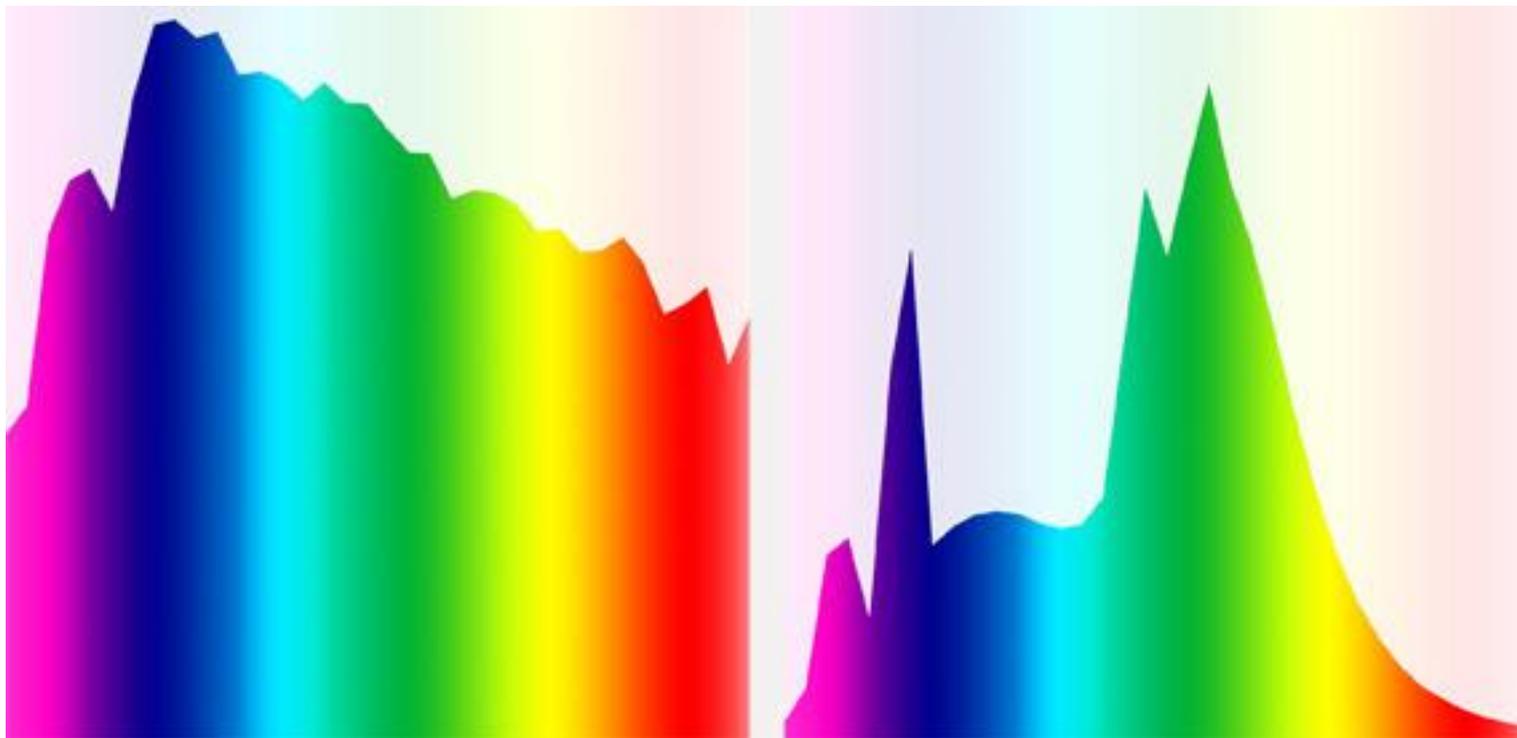


II. Спектроскопические методы. Общая характеристика

- методы, использующие взаимодействие вещества и электромагнитного излучения**

Спектр

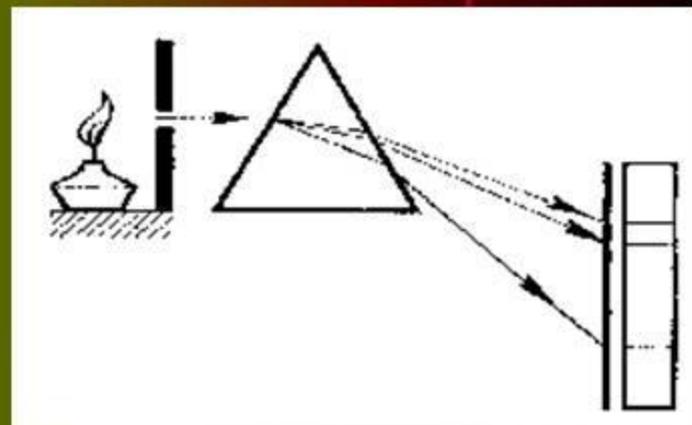
- **Зависимость интенсивности излучения от длины волны**



Солнечный свет и лампа дневного света

Спектры испускания

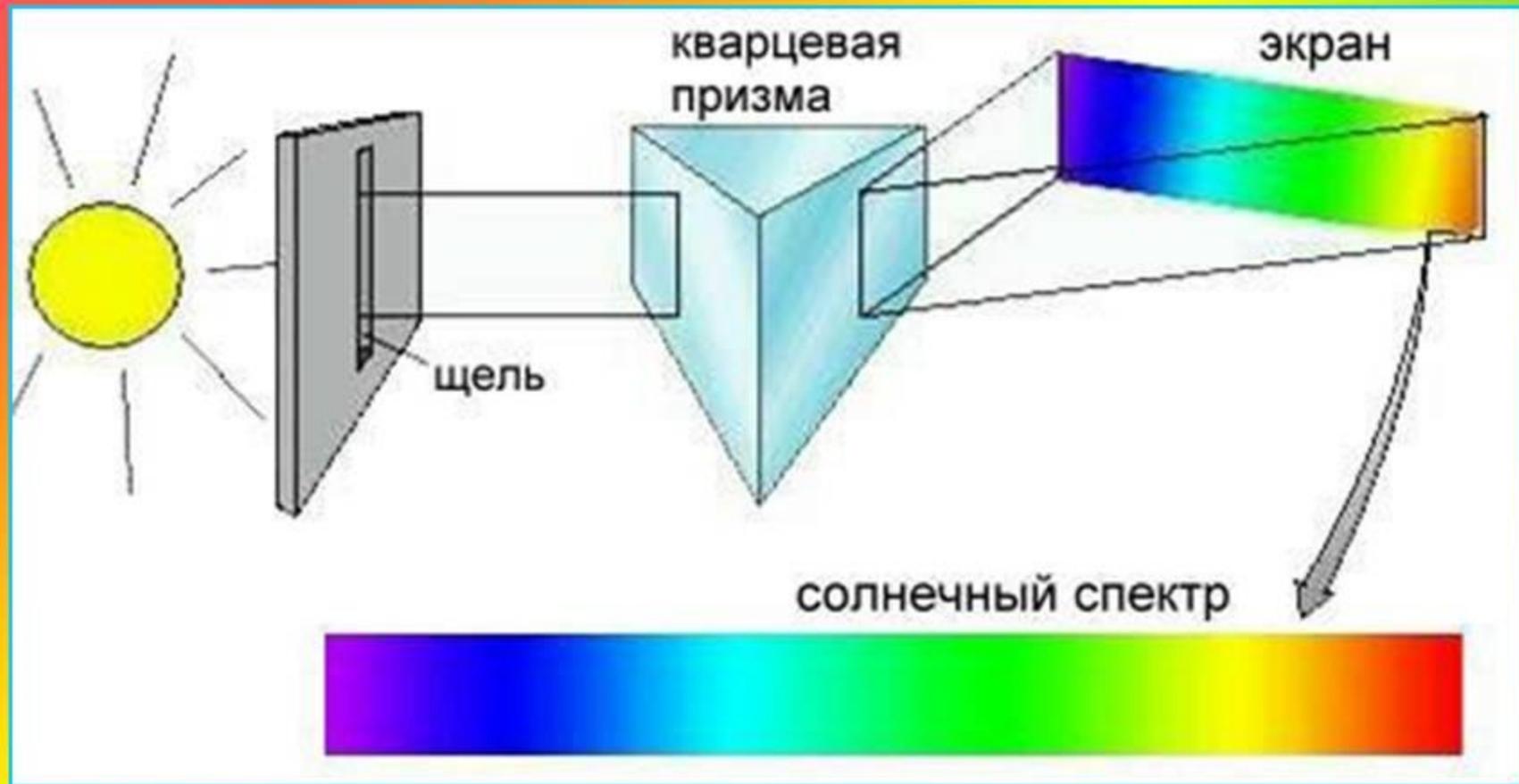
- Совокупность частот (или длин волн), которые содержатся в излучении какого-либо вещества, называют *спектром испускания*.



Три вида: *сплошной, линейчатый, полосатый*.

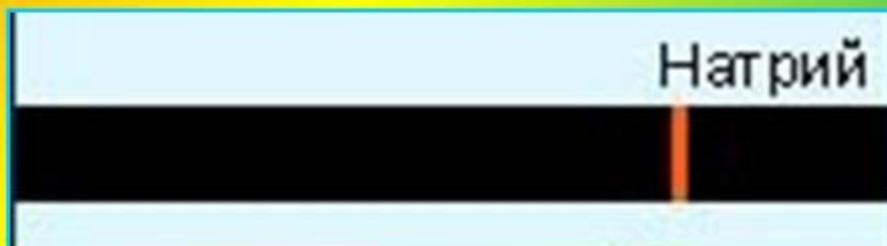
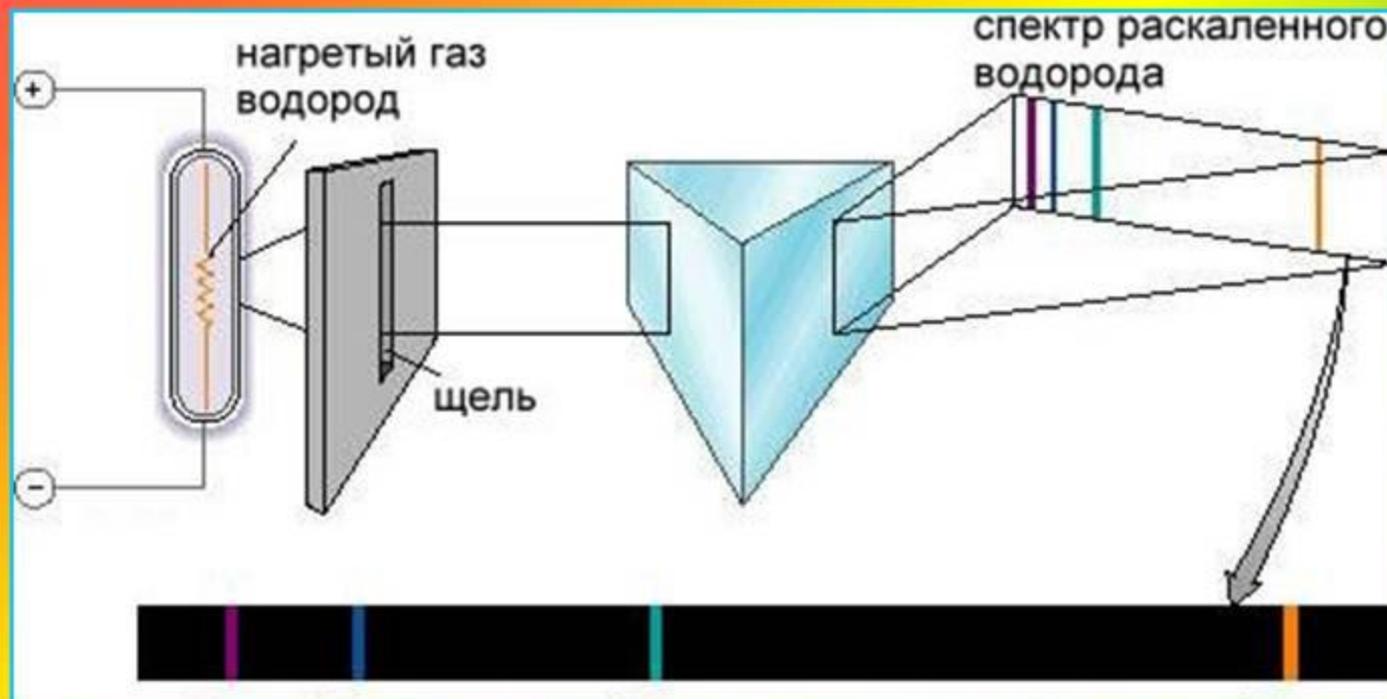
Виды спектров:

1. Непрерывный спектр



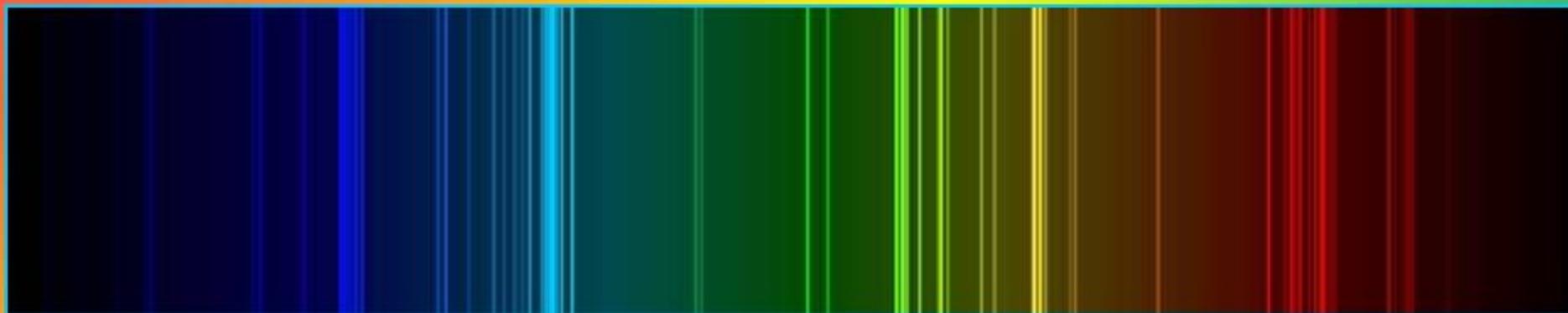
Виды спектров:

2. Линейчатый спектр



Виды спектров:

3. Полосатый спектр

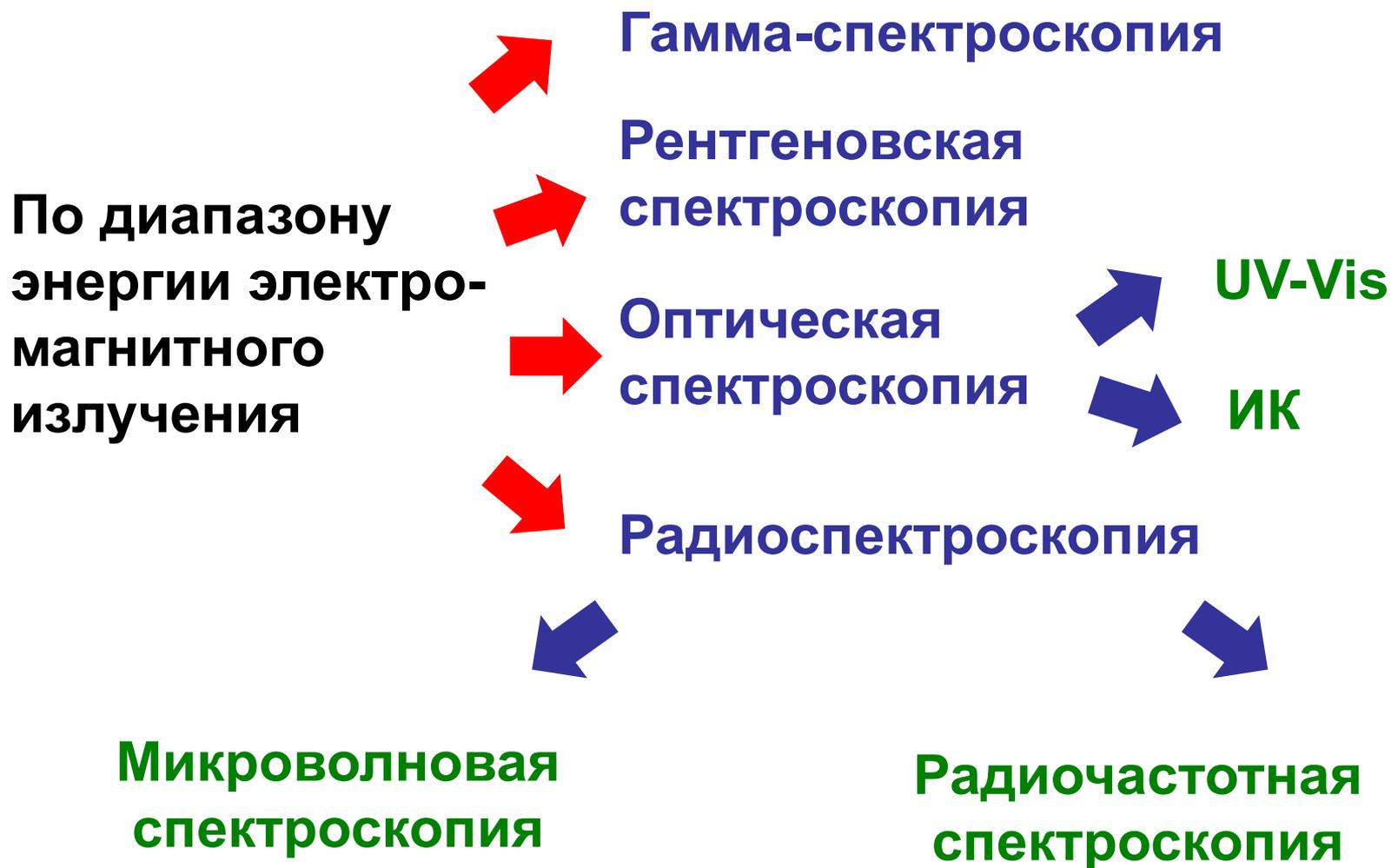


Характеристики электромагнитного излучения

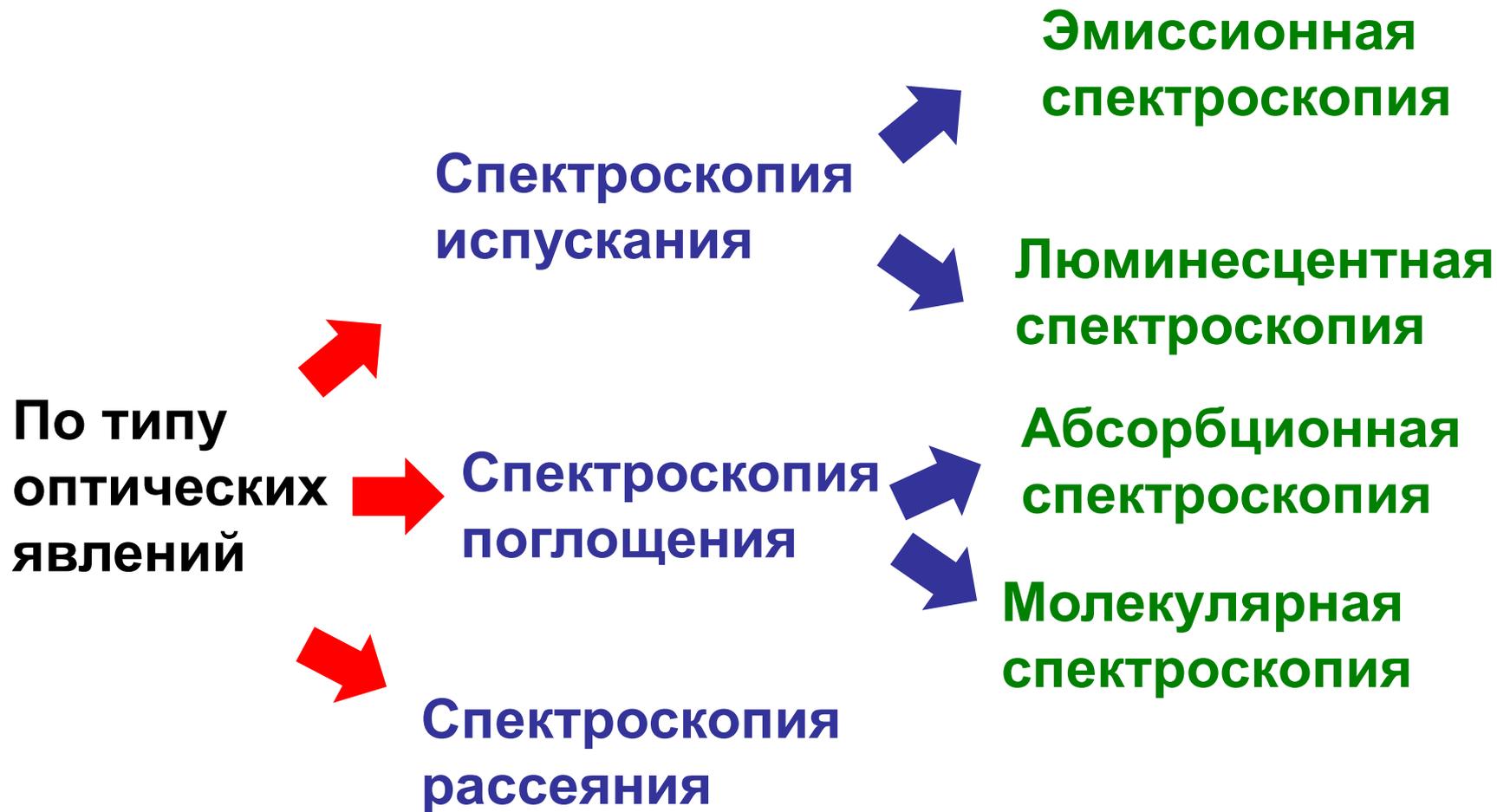
- Частота колебаний ν $\nu \times \lambda = c$
- Длина волны λ Волновое число: $\nu' = \lambda^{-1}$

Интервал длин волн	Участок спектра
$10^{-4} - 0.1$ нм	γ -Излучение
$0.01 - 10$ нм	Рентгеновское излучение
$10 - 400$ нм	Ультрафиолетовое излучение
$400 - 760$ нм	Видимый свет
$760 - 10^6$ нм	Инфракрасное излучение
$10^{-3} - 1$ м	Микроволновое (СВЧ)
> 1 м	Радиоволны

Классификация методов



Классификация методов



Спектральные приборы

- Эмиссионная спектроскопия:



Источник возбуждения
(перевод в газовую фазу)

Пламя,
дуга,
лазер,
плазма



Диспергирующий
элемент

Призма,
дифракционная
решетка



Анализатор
излучения

Фотопластина,
фотоэлемент

Спектральные приборы

- **Абсорбционная спектроскопия:**



Источник излучения

**Лампа
накаливания,
газонаполненные
лампы**



Монохроматизатор

**Светофильтр,
призма,
дифракционная
решетка**



**Приемник
света**

**Фотоэлемент,
фотоумножитель,
термоэлемент**

Классификация методов



II. Спектроскопические методы.

- **Атомно-эмиссионная спектроскопия**

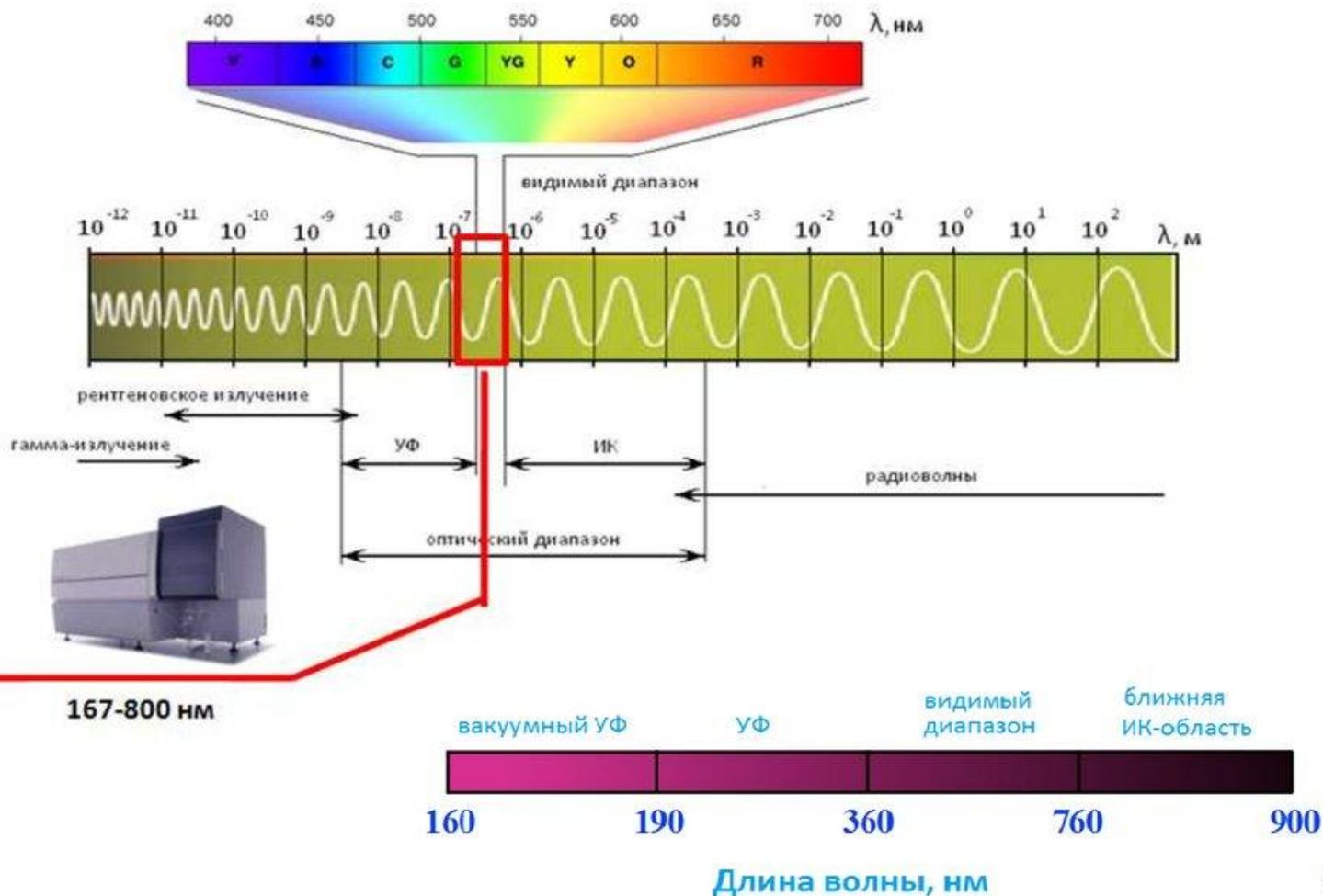
- Метод возник в 1860 г., основоположники метода –

Г. Кирхгоф (слева) и
Р. Бунзен (справа)



АЭС

Спектральный диапазон эмиссионного атомного анализа



АЭС

- Способ определения элементного состава вещества по линейчатым спектрам излучения возбужденных атомов и ионов анализируемой пробы.

Этапы проведения анализа:

- испарение пробы
- атомизация продуктов испарения
- возбуждение образовавшихся атомов
- испускание света возбужденными атомами
- регистрация излучения

АЭС

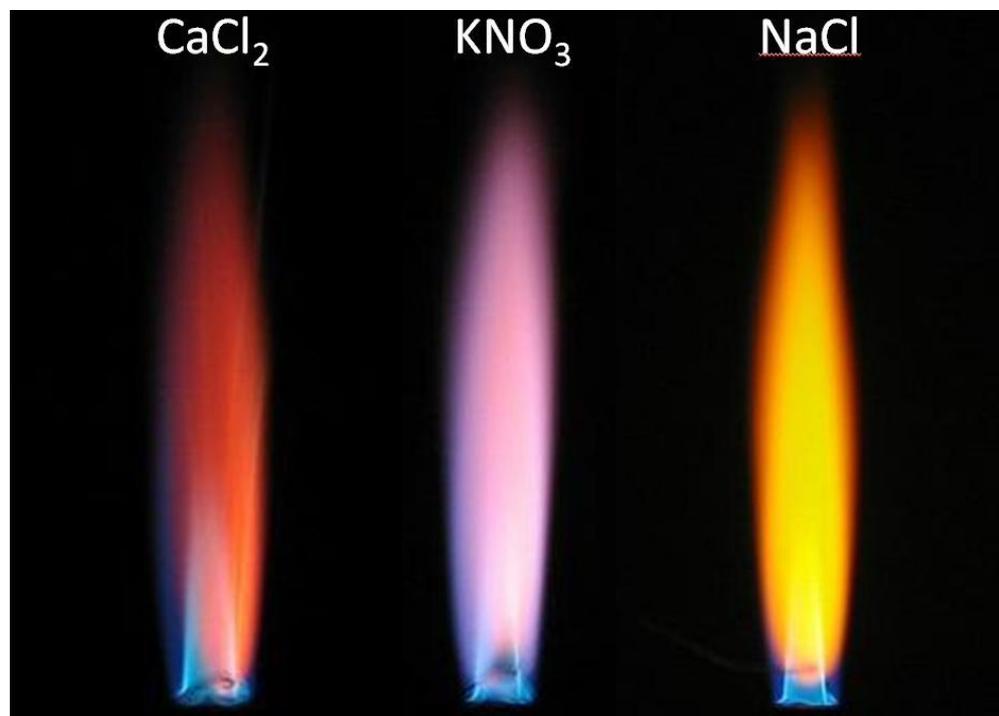
- Способ определения элементного состава вещества по линейчатым спектрам излучения возбужденных атомов и ионов анализируемой пробы.

Эмиссионный
спектр железа



Источники возбуждения:

- пламя,
- плазма,
- электрическая дуга
- и т.д.



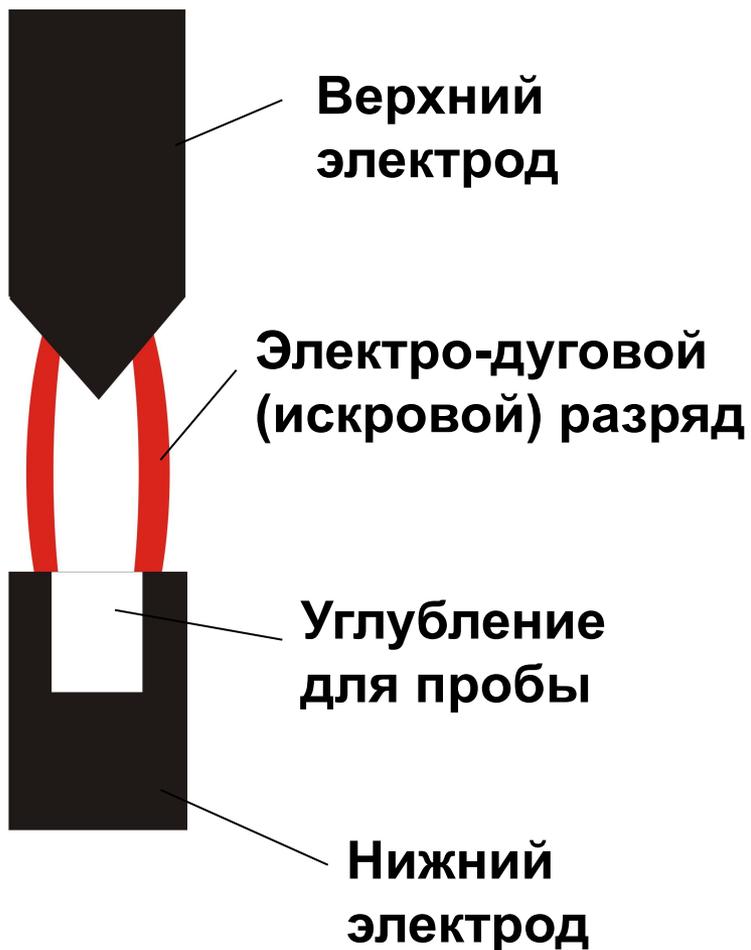
Источники возбуждения. Пламя



Природный газ 900°
Водород-воздух 2100°
Водород-кислород 2800°
Ацетилен-кислород 3000°

- Определение только легко атомизируемых элементов (около 40 ЩМ, ЩЗМ, Cu, Mn, Tl)
- Большая производительность
- **Небольшая устойчивость пламени, погрешность измерения до 3%**

Источники возбуждения. Дуга

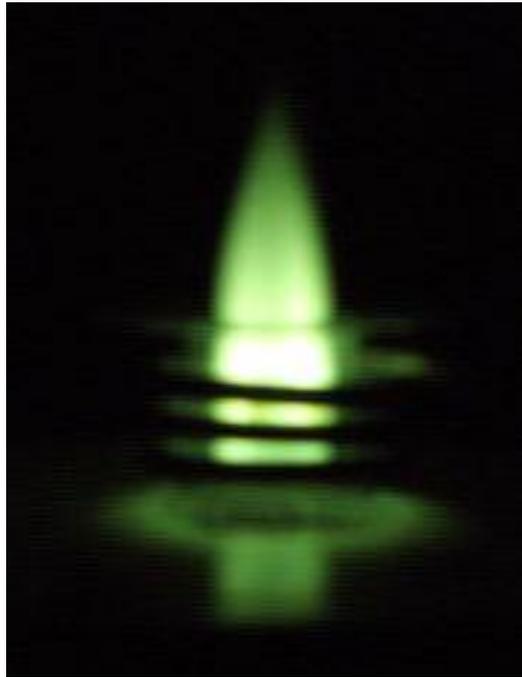


- Электроды из углерода или анализируемого сплава
- Электрический разряд, 5 - 7 А, 50 - 80 В. Температура 5000 – 6000 °С
- Атомизация и возбуждение большинства элементов
- Недостатки: сплошной фон из-за свечения электродов, разрушение образца, низкая воспроизводимость условий возбуждения

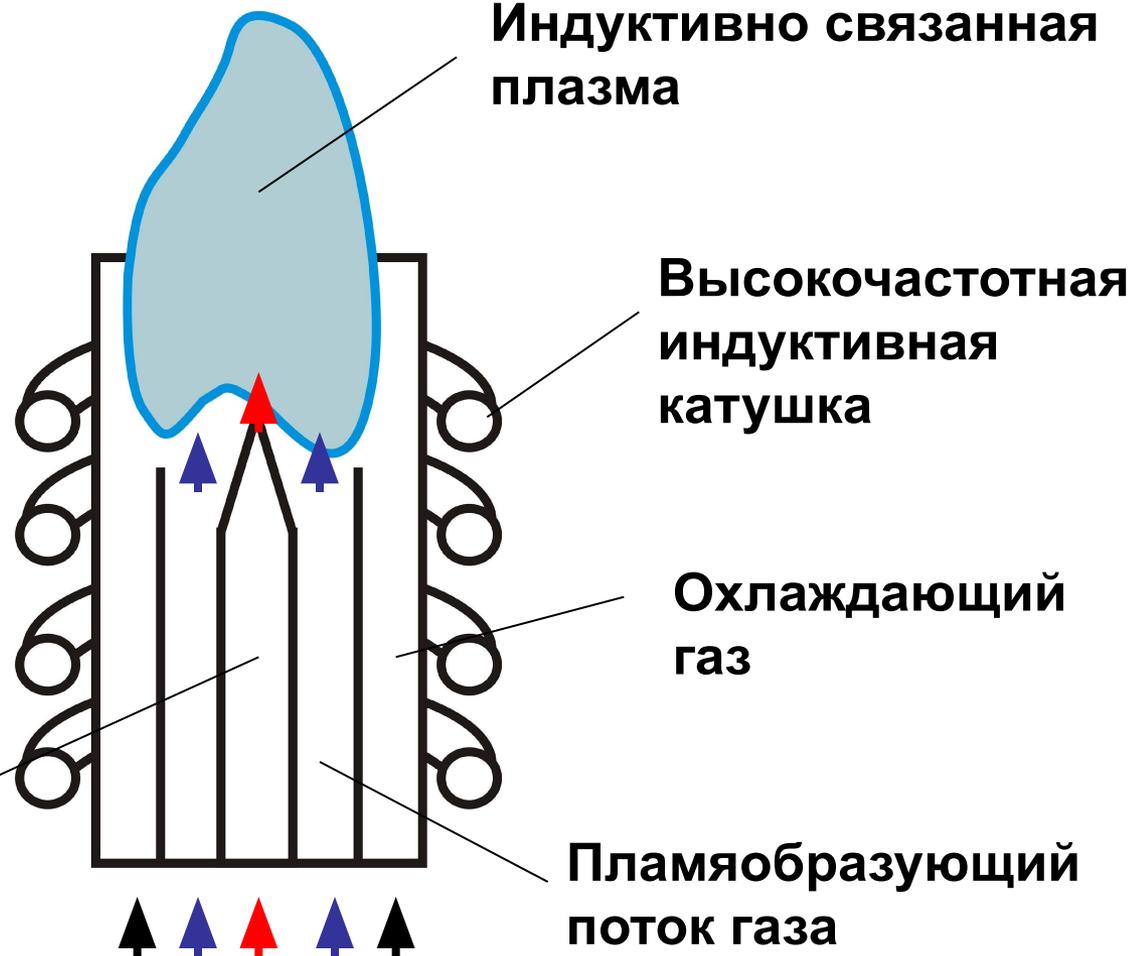
Источники возбуждения. Искра

- Длительность искрового разряда мала, за время разряда успевает испариться малое количество вещества, поэтому искровой разряд практически не разрушает образец. С другой стороны, снижается.
- Высокая точность за счет отсутствия фона.
- Температура 7000 – 12000 °С
- Атомизация и возбуждение практически всех элементов
- Локальный анализ металлов и сплавов (микроспектральный анализ)
- **Недостаток: невысокая чувствительность.**

Источники возбуждения. Плазма



Газ-носитель с
пробой



Индуктивно связанная
плазма

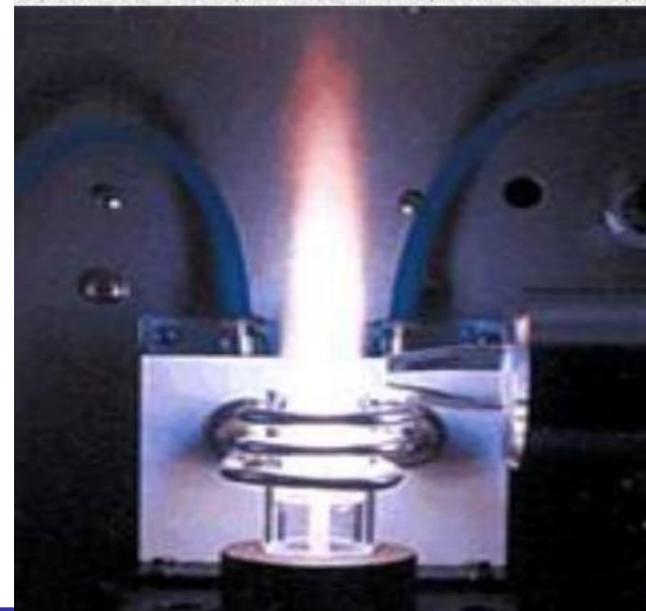
Высокочастотная
индуктивная
катушка

Охлаждающий
газ

Пламяобразующий
поток газа

Источники возбуждения. Плазма

- Самый современный источник
- Проба подается в виде аэрозоля
- Плазма возникает за счет искрового разряда с температурой 5000 – 10000 °С
- В плазме происходит высушивание пробы, атомизация, ионизация и возбуждение образующихся атомов и ионов
- Возбуждается большинство элементов
- Аргон испускает простой спектр, поэтому помехи и фон минимальны
- **Недостатки: невысокая стабильность сигнала**



Принципиальная схема прибора



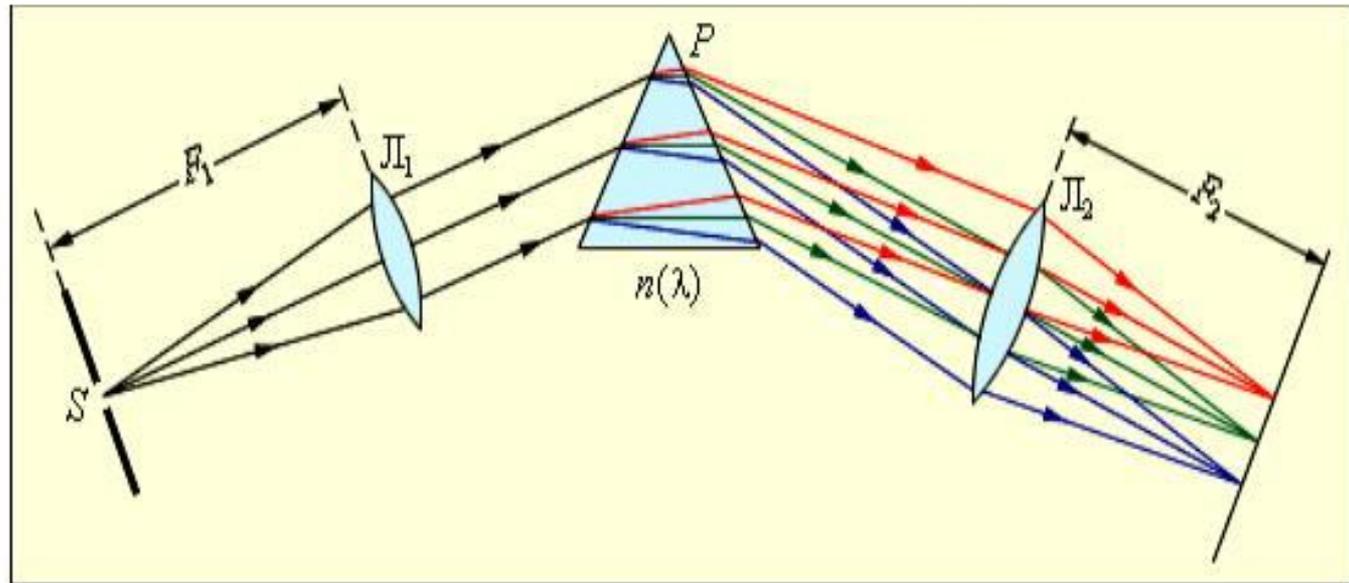
- 1 – емкости с компонентами горючей смеси,
- 2 – регуляторы давления,
- 3 – распылительная камера,
- 4 – горелка, 5 – исследуемый раствор,
- 6 – устройство для осушения распылительной камеры,
- 7 – фокусирующая линза, 8 – входная щель,
- 9 – призма, разделяющая излучение по длине волны, или светофильтр,
- 10 – выходная щель,
- 11 – фотоэлектрический детектор,
- 12 – регистрирующее устройство

Диспергирующие элементы

- Диспергирующий элемент разлагает излучение возбужденных атомов в спектр
- определяет аналитические возможности и разрешающую способность прибора (способность давать отдельное изображение двух спектральных линий с близкими длинами волн)
- В качестве диспергирующего элемента используют
 - призмы
 - дифракционные решетки
 - интерференционные устройства
 - в пламенной фотометрии - светофильтры

Призма

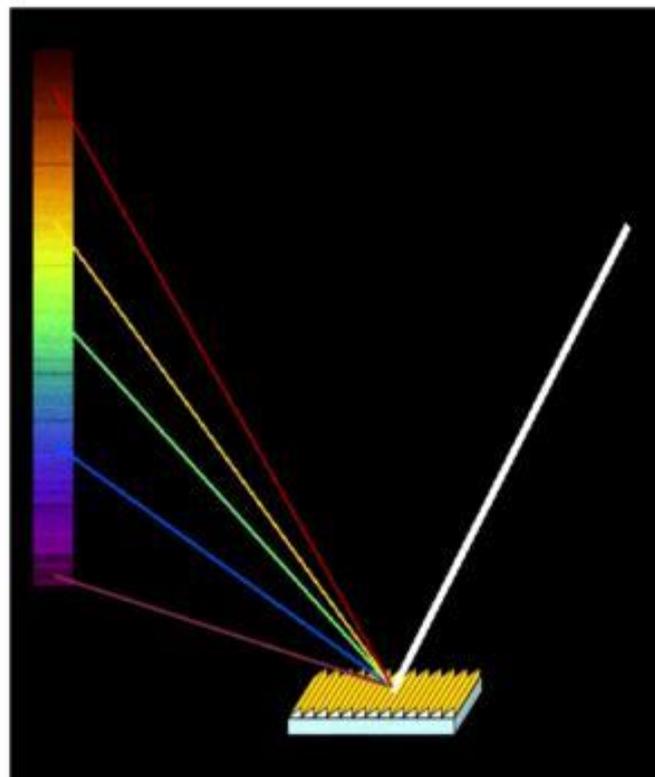
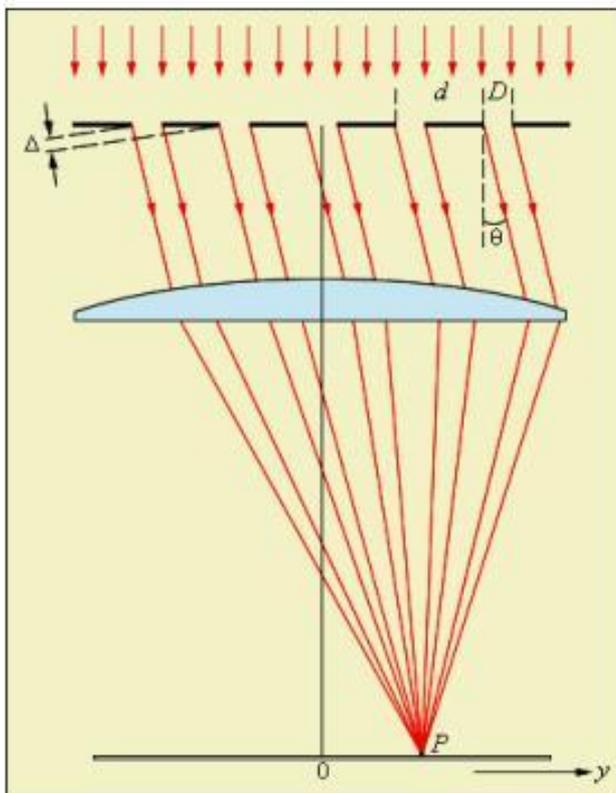
- *Призмы* для спектральных приборов изготавливают
- из стекла - для работы в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра
- или кварца – для ультрафиолетовой части спектра



- Разложение излучения в спектр при помощи призмы

Дифракционная решетка

Дифракционная решетка состоит из прозрачных участков (щелей), разделенных непрозрачными промежутками. На решетку направляется параллельный пучок исследуемого света, который разлагается в спектр. Разрешающая способность более высока.

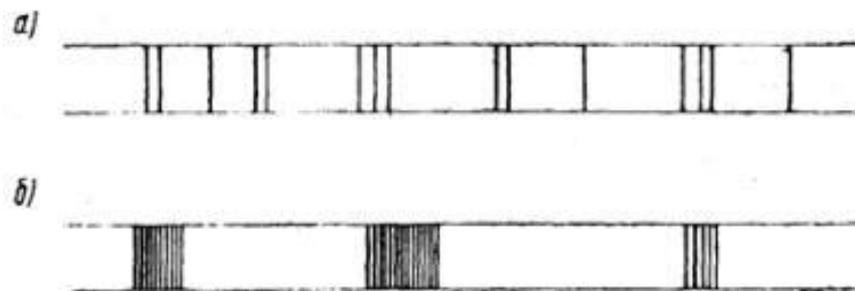


Регистрация спектров

- Существует три способа регистрации спектров – визуальный, фотографический и фотоэлектрический
- *Визуальный способ.* Глаз человека чувствителен к свету в видимой области спектра примерно 400÷760 нм
- Можно установить равенство или неравенство интенсивностей световых потоков одного цвета
- В приборах – *стилоскопах* – можно наблюдать какую-либо линию спектра пробы и сравнивать на глаз с интенсивностью линии элемента-стандарта
- Отыскав совпадающие по интенсивности линии и зная содержание элемента в стандартном образце, оценивают содержание элемента в пробе
- Такой метод применяется для *полуколичественного* анализа сталей

Регистрация спектров

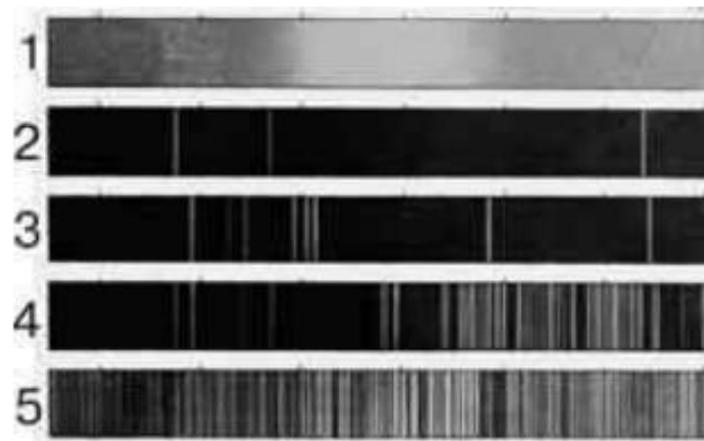
- *Фотографический (фотохимический) способ* более универсален
- После разложения по длинам волн излучение пробы направляется на фотопластинку, и светочувствительный слой чернеет
- После проявления и закрепления на фотопластинке остается изображение спектра в виде спектральных линий одинаковой высоты



- Интенсивность светового потока определяет степень почернения на изображении спектральных линий

Регистрация спектров

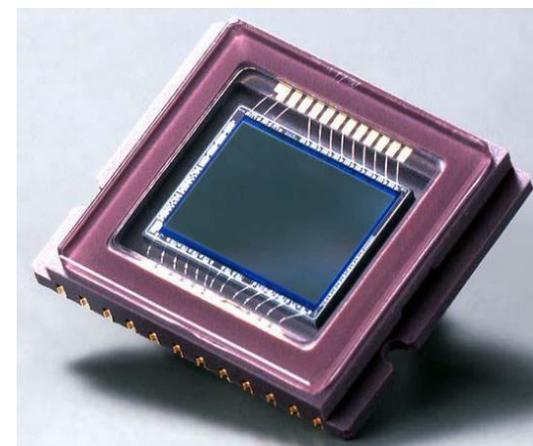
- Одновременно регистрируются линии всех компонентов пробы
- На одну фотопластинку можно последовательно сфотографировать спектры нескольких проб, размещая их друг под другом



- **Достоинства способа:**
 - высокая чувствительность
 - достаточно широкий спектральный интервал
 - возможность хранить фотографии спектров
 - возможность проводить повторные измерения

Регистрация спектров

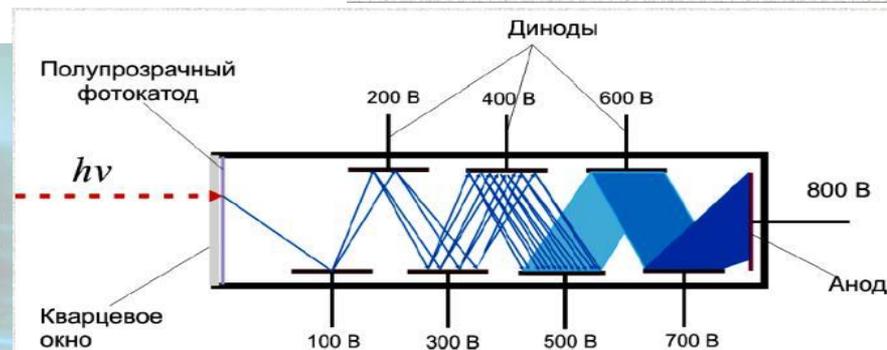
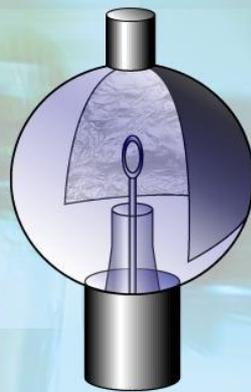
- *Фотоэлектрическая регистрация*
- Световой поток преобразуется в электрический сигнал с помощью *фотоэлементов, фотодиодов, фотоумножителей*
- Величина электрического сигнала пропорциональна интенсивности светового потока
- Затем электрический сигнал усиливается и поступает на самописец
- В *одноканальных спектрометрах* имеется одна выходная щель и один фотоэлемент (фотоумножитель), свет с разными длинами волн поочередно направляют на выходную щель
- *Многоканальные спектрометры* (квантометры) позволяют одновременно измерять излучение до 24-х длин волн, соответствующих разным элементам, они более удобны в работе



Фотодиодная линейка



фотоэлемент



Фотоэлектронный умножитель

Помехи

Спектральные помехи:

- Самопоглощение
- Фоновое поглощение
- Наложение спектральных линий

Физико-химические помехи:

- Полнота испарения и атомизации пробы
 - Матричный эффект, катионный и анионный эффект
- Ионизация пробы
 - Температура ионизации: атомизация или ионизация
 - Модификаторы матрицы: спектроскопические буферы
 - Обжиг, обыскривание (подавление матричного эффекта)

Количественный анализ в АЭС

- В основе – уравнение Ломакина – Шайбе

$$I = aC^b$$

I – интенсивность спектральной линии

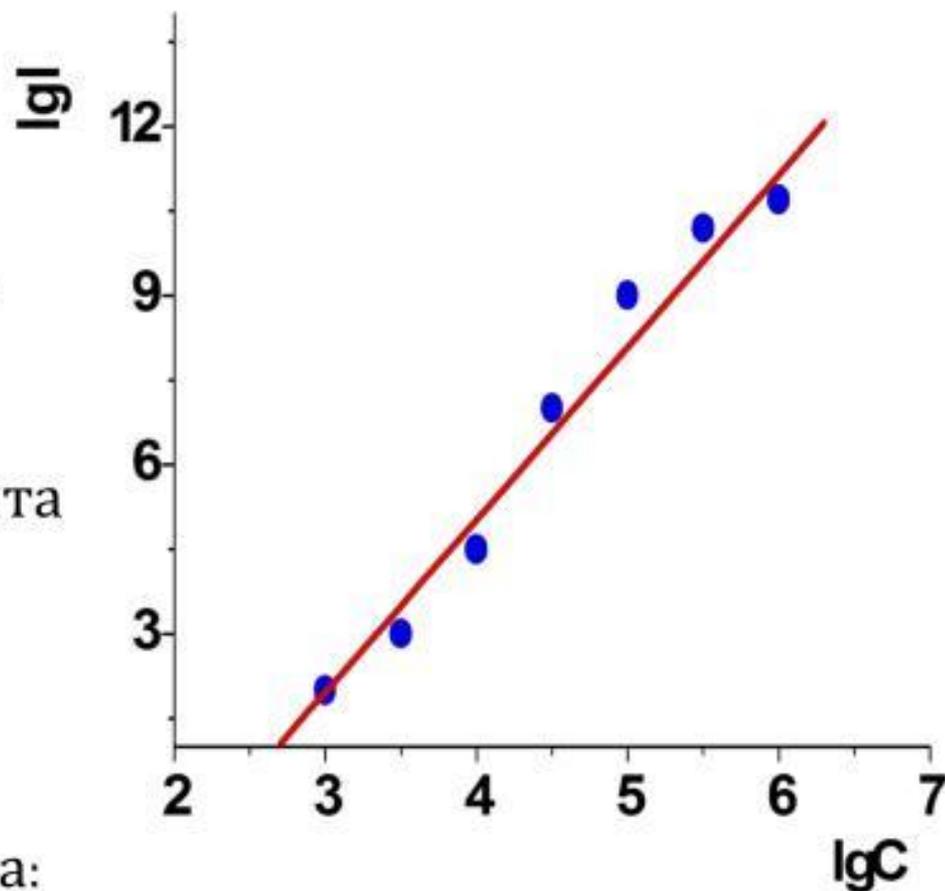
a и b – эмпирические коэффициенты, которые зависят от условий возбуждения

C – концентрация элемента в пробе

- Зависимость

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

удобна для построения градуировочного графика:



Возможности метода АЭС

- Чувствительность до 10^{-8} - 10^{-7} % мас. (зависит от способа атомизации)
- Диапазон концентраций до 10^{-1} % мас.
- Метод многоэлементный (до 15-20 элементов одновременно)
- Экспрессность
- Широко используются в качественном анализе
- **Объекты анализа:** металлы и сплавы, руды, почвы, природные и сточные воды, объекты биологии и медицины

II. Спектроскопические методы.

- **Абсорбционная спектроскопия**

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

- Метод количественного анализа, основанный на свойствах невозбужденных свободных атомов поглощать свет с определенной длиной волны (излучение оптического диапазона)

$$A = klc$$

Этапы проведения анализа:

- Атомизация
- Поглощение
- Разложение спектра
- Регистрация

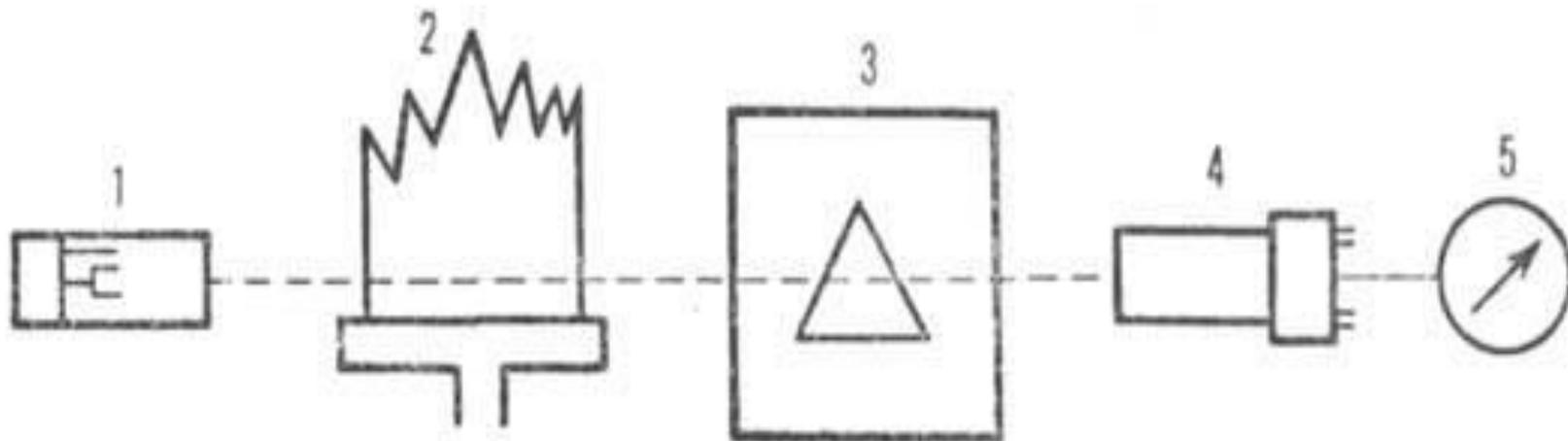
ААС. Способы атомизации

- **Пламенная атомизация** – испарение и атомизация происходят в пламени;
- **Электротермическая атомизация** – испарение и атомизация пробы происходят в графитовой трубке (графитовой печи), нагреваемой электрическим током;
- **Гидридная техника** – в кварцевой ячейке или графитовой печи, нагреваемой электрическим током, происходит разложение газообразных гидридов, образованных в специальном реакторе;
- **Метод «холодного пара»** - основан на свойстве ртути существовать при нормальных условиях в газовой фазе в виде свободных атомов.

ААС

- **Метод количественного анализа, основанный на свойствах атомов поглощать свет с определенной длиной волны.**
- **В зависимости от способа получения поглощающего слоя атомов выделяют 4 типа техники атомизации:**
- **пламенная атомизация – испарение и атомизация происходят в пламени;**
- **электротермическая атомизация – испарение и атомизация пробы происходит в графитовой трубке (графитовой печи), нагреваемой электрическим током;**
- **гидридная техника – в кварцевой ячейке или графитовой печи, нагреваемой электрическим током, происходит разложение газообразных гидридов, образованных в специальном реакторе;**
- **метод «холодного пара» - основан на свойстве ртути существовать при нормальных условиях в газовой фазе в виде свободных атомов.**

Схема прибора

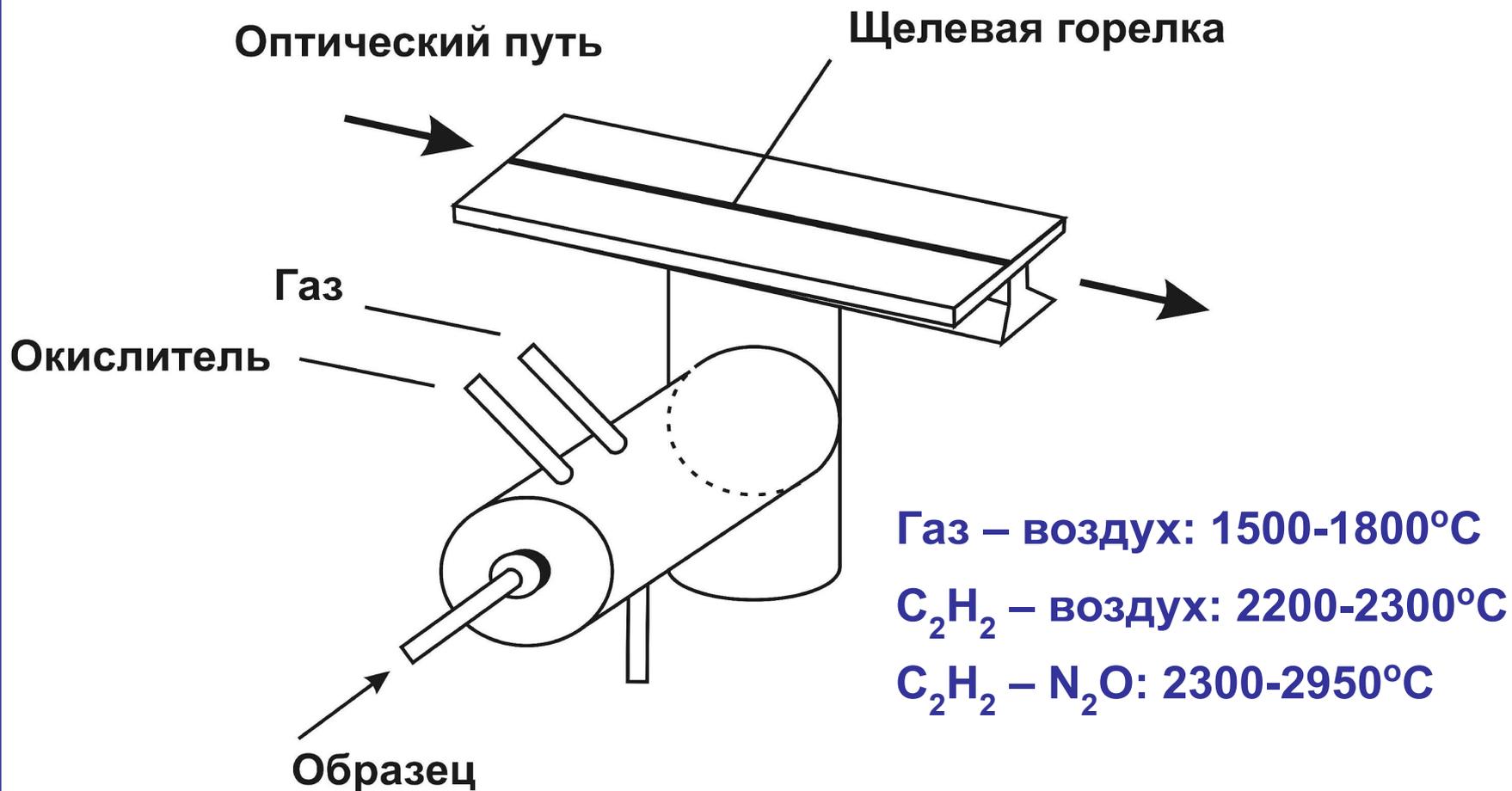


Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра:

- 1** - источник излучения;
- 2** – атомизатор (пламя или печь);
- 3** – монохроматор (призма, диф.решетка);
- 4** - фотоумножитель;
- 5** – регистрирующее устройство.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

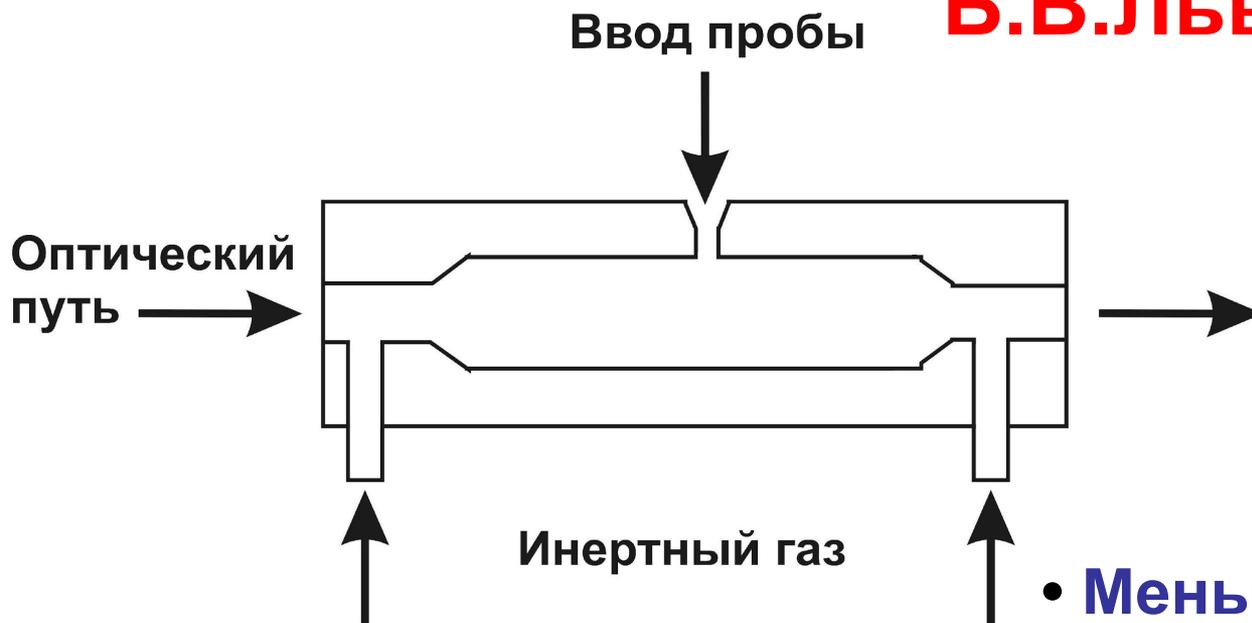
- Атомизация в пламени: щелевые горелки



Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

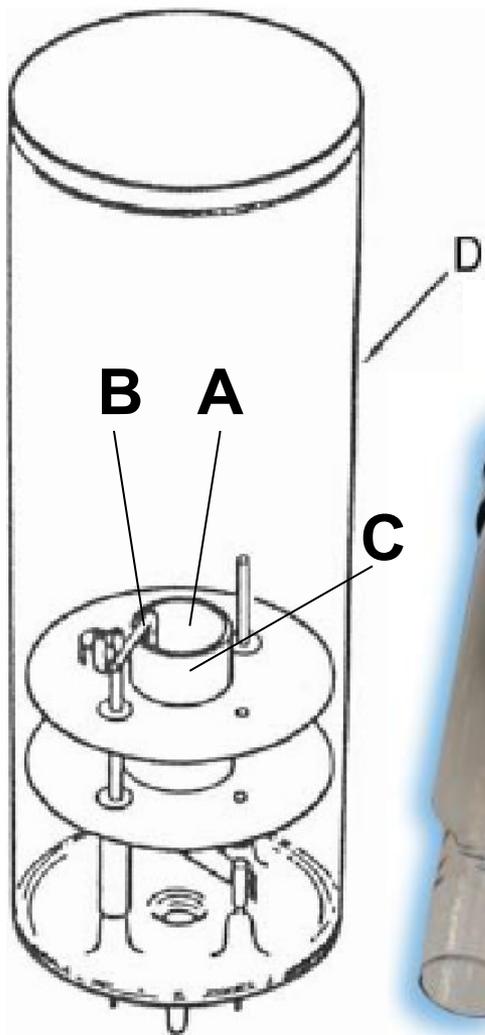
- Беспламенная (электротермическая) атомизация

Б.В.Львов (1961 г.)



- **Меньший объем пробы (до 5 мкл)**
- **Работа в УФ (<186 нм) – P, As**

Источники излучения



Лампа с полым катодом:

A – полый катод

B – анод

C – керамический экран

D – стеклянный цилиндр

Источники излучения

- **Безэлектродные разрядные лампы**

представляют собой запаянную кварцевую трубку, содержащую небольшое количество чистого металла под низким давлением инертного газа.

Возбуждение происходит под действием микроволнового поля, при этом испускается тот же спектр, что и лампой с полым катодом.

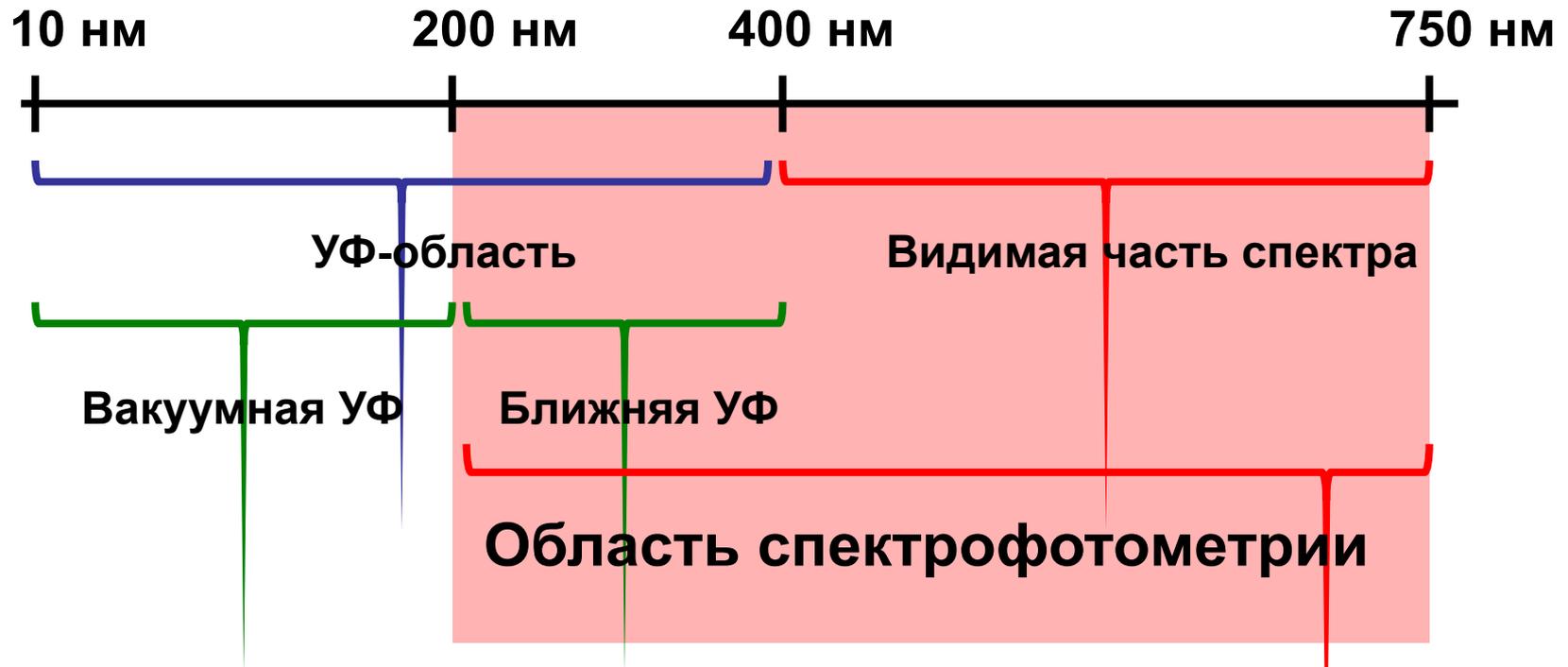


II. Спектроскопические методы.

- **Молекулярная абсорбционная спектроскопия**

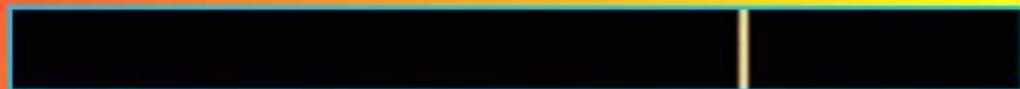
Молекулярная абсорбционная спектроскопия

- Спектрофотометрия: молекулярная абсорбционная спектроскопия видимой и ближней УФ области



Виды спектров:

4. Спектры поглощения



Натрий



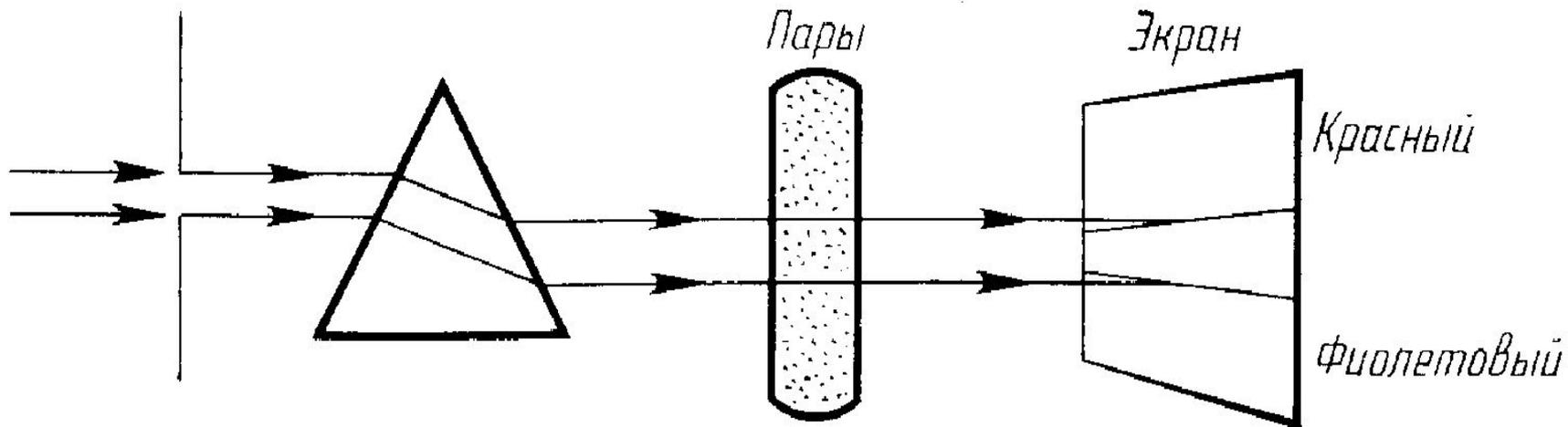
Водород



Гелий



Спектры поглощения



- **Спектры поглощения** получают, пропуская свет от источника, дающего сплошной спектр, через вещество, атомы которого находятся в невозбужденном состоянии.
- **Спектр поглощения** — это совокупность частот, поглощаемых данным веществом.

Спектрофотометры

:УСТРОЙСТВО СПЕКТРОФОТОМЕТРА

- Источники излучения
- Анализаторы частоты
- Кюветное отделение
- Приемники излучения



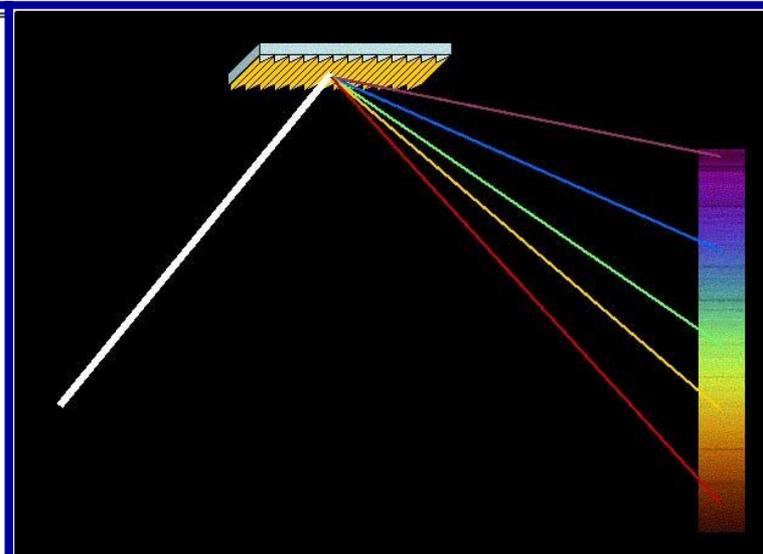
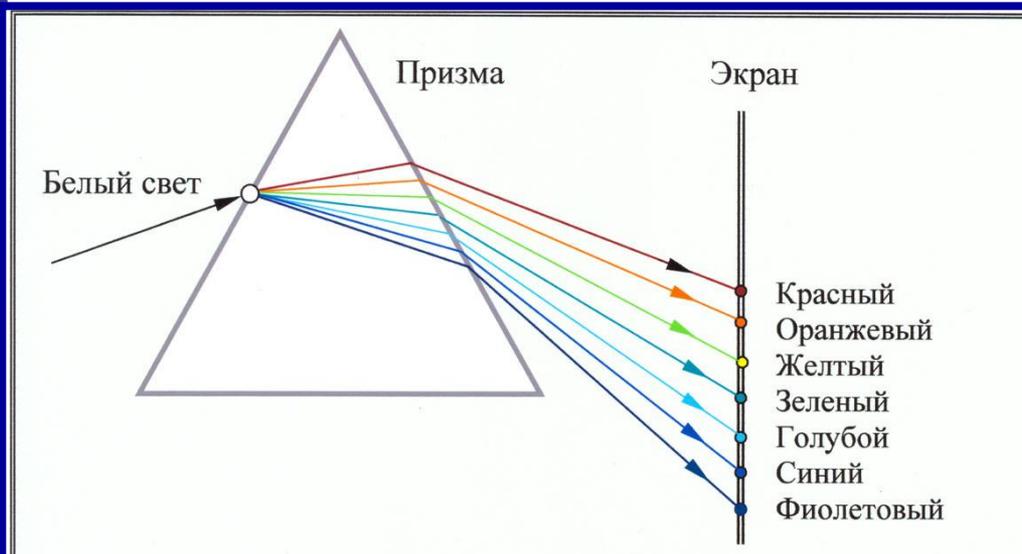
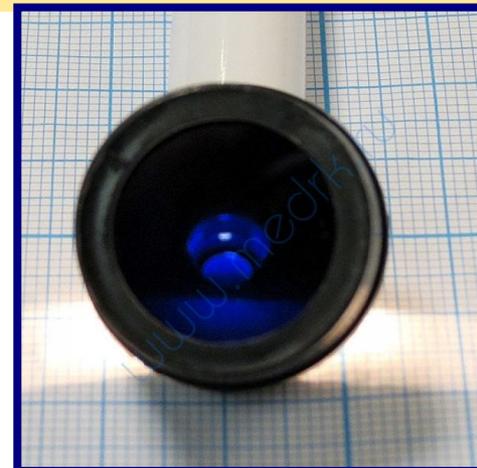
Спектрофотометры

- **Источники излучения**
 - **УФ – водородные или дейтериевые газоразрядные лампы**
 - **Видимая область – вольфрамовые лампы накаливания**



Спектрофотометры

- Анализаторы частоты
 - Светофильтры (фотоколориметры)
 - Призмы и дифракционные решетки (спектрофотометры)



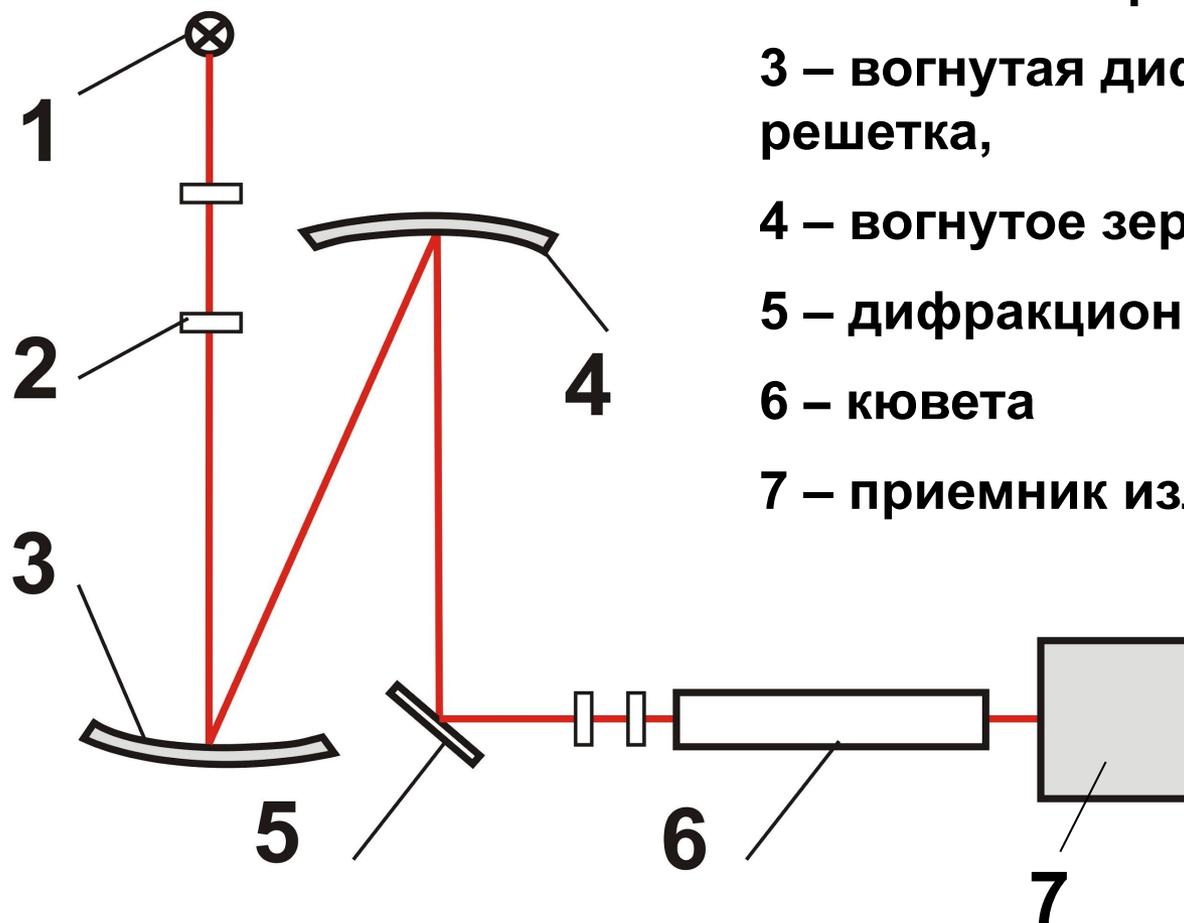
Спектрофотометры

- Кюветное отделение
 - Стеклянные кюветы ($\lambda > 350$ нм)
 - Кварцевые кюветы
- Приемники излучения
 - Фотоэлементы и фотодиоды



Спектрофотометры

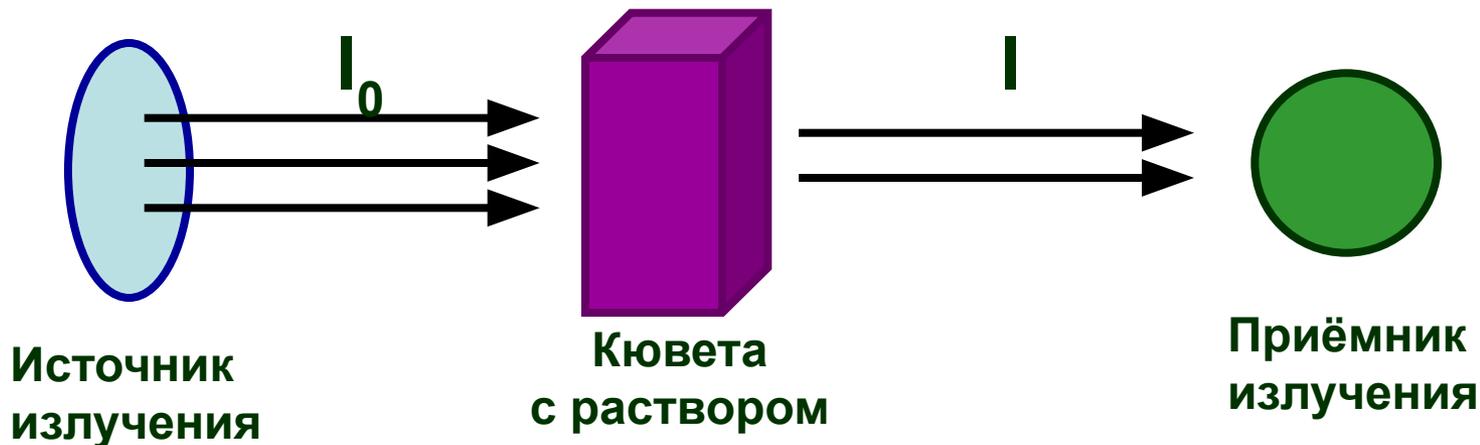
КФК - 3



- 1 – источник излучения,
- 2 – световой фильтр,
- 3 – вогнутая дифракционная решетка,
- 4 – вогнутое зеркало,
- 5 – дифракционная решетка
- 6 – кювета
- 7 – приемник излучения.

Аналитический сигнал

- **Интенсивность излучения** — энергия излучения, переносимая фотонами (квантами) или частицами в единицу времени через поверхность, равную единице площади, в направлении, перпендикулярном этой поверхности
- I_0 – интенсивность падающего излучения, I - интенсивность прошедшего излучения



Оптическая плотность

- Поглощение излучения характеризуют **оптической плотностью A** :

$$\bullet A = \lg(I_0/I) = -\lg T$$

- **T** – пропускание, его значение может изменяться от 0 до 1. Можно выражать в процентах.

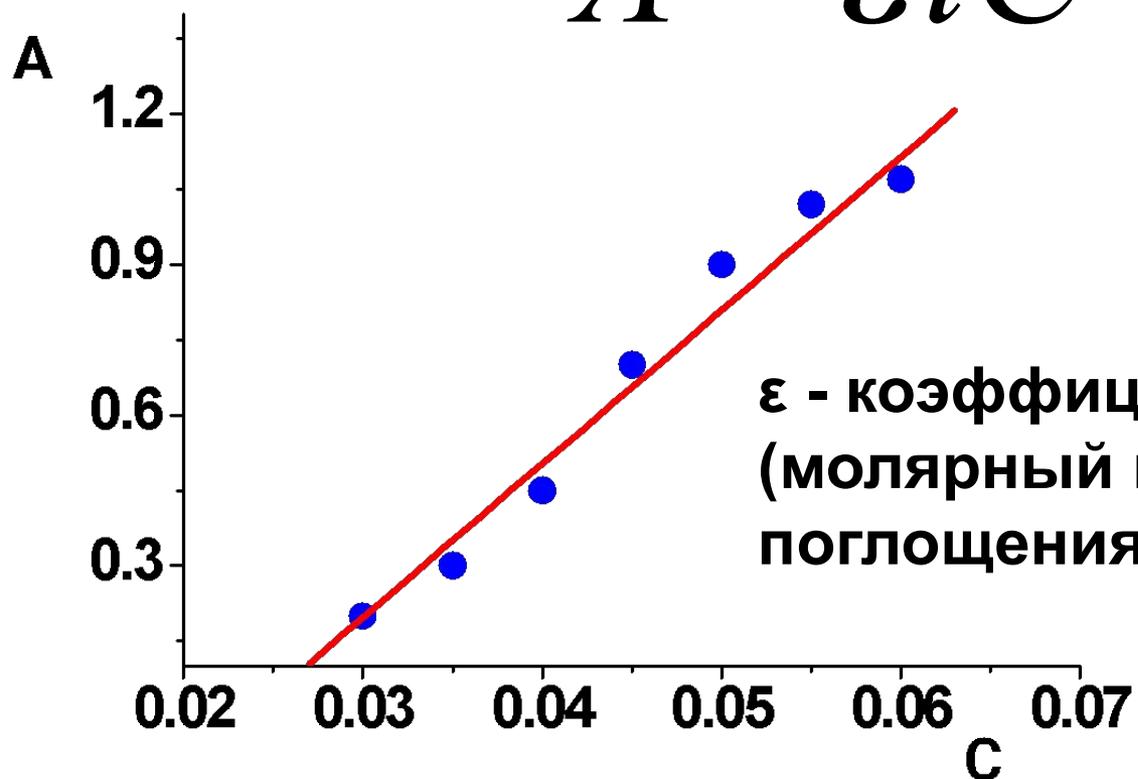
$$\bullet T = I/I_0 \text{ или } T = 100\% \times I/I_0$$

- Если величина **T** отнесена к толщине слоя в 1 см, то ее называют **коэффициентом пропускания**.

Закон Бугера – Ламберта - Бера

- Основной закон светопоглощения

$$A = \varepsilon l C$$



$$[\varepsilon] = \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

ε - коэффициент экстинкции
(молярный коэффициент
поглощения)

Количественный анализ

- Уравнение Бугера-Ламберта - Бера
- **Метод стандартов**

$$\frac{A_x}{A_{st}} = \frac{C_x}{C_{st}}$$

$$C_x = C_{st} \frac{A_x}{A_{st}}$$

Количественный анализ

- Уравнение Бугера-Ламберта - Бера
- **Метод добавок**

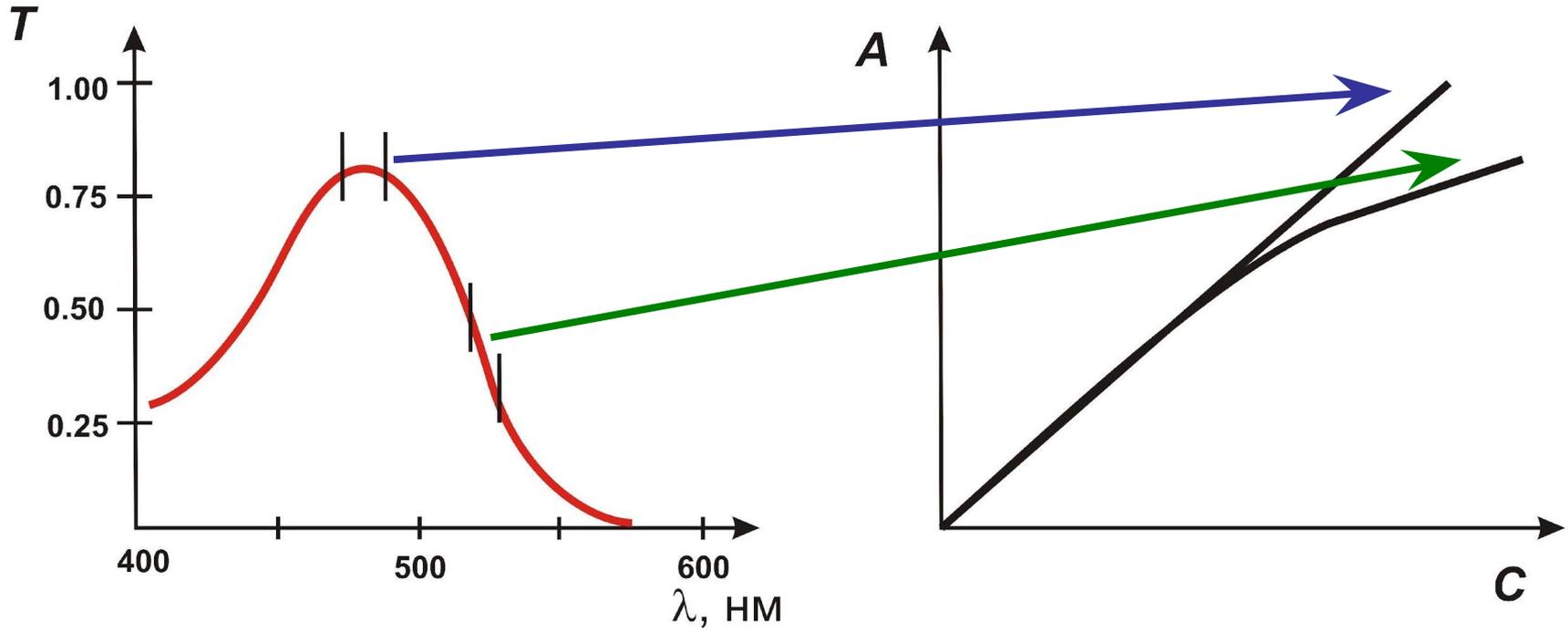
$$\frac{A_x}{A_{x+st}} = \frac{C_x}{C_x + C_{st}}$$

$$C_x = C_{st} \frac{A_x}{A_{x+st} - A_x}$$

Количественный анализ

- Уравнение Бугера-Ламберта - Бера

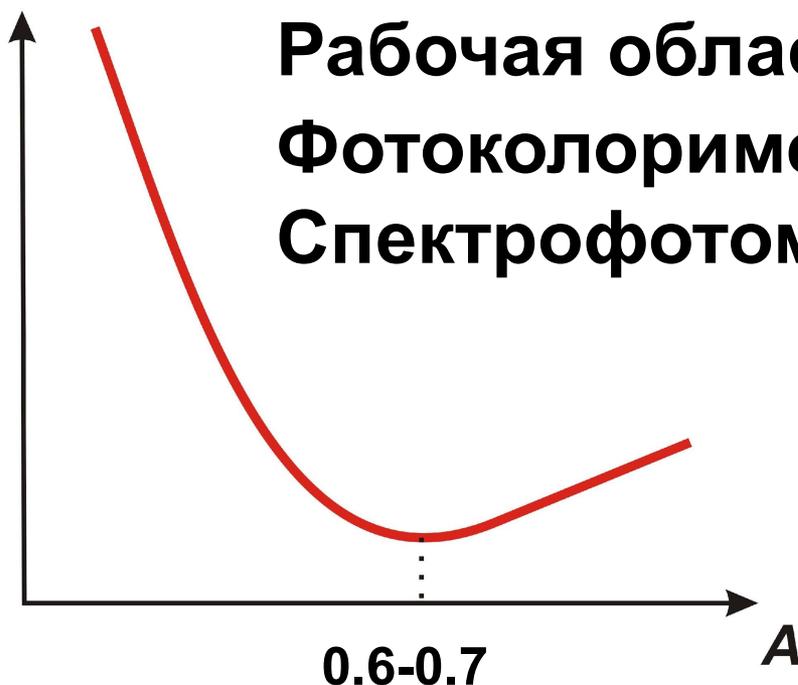
$$A = \varepsilon l C$$



- Требование монохроматичности (постоянство λ)

Количественный анализ

$\Delta C/C$

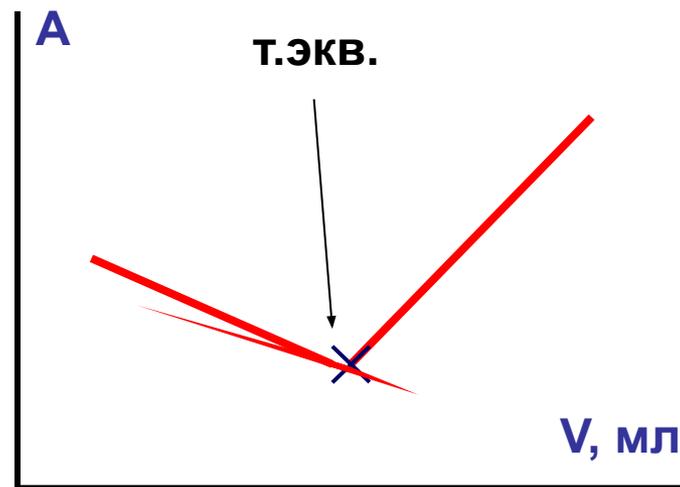


Рабочая область поглощения:
Фотоколориметры: $A < 1.0-1.4$
Спектрофотометры: $A < 2.0-4.0$

- Толщина слоя (кюветы): **до 5 см**
- Минимальное значение оптической плотности: **0.01**
- Коэффициент экстинкции: **$< 10^5$**
- Погрешность измерения: **1-3%**
- Минимально определяемые концентрации: **>10 мкМ**

Фотометрическое титрование

- **Фотометрическое титрование** основано на регистрации изменения поглощения (или пропускания) анализируемого раствора по мере прибавления титранта.
- **Кривая титрования** – в координатах «оптическая плотность – объем титранта».
- **Точка эквивалентности** – излом кривой титрования



Фотометрическое титрование

Применяют, если

- В результате титрования образуется окрашенное соединение
- Цвет индикатора изменяется постепенно
- Титрование окрашенных растворов
- Титрование веществ, поглощающих в УФ-области
- Титрование очень разбавленных растворов

Фотометрическое титрование

- **Требования к реакциям, используемым в титриметрии**

реакции должны :

- **быть стехиометричными**
- **быть быстрыми**
- **иметь достаточно большую константу равновесия**
- **иметь удобный способ индикации конечной точки титрования**

Фотометрическое титрование

- **Преимуществом метода является возможность**
- применения реакций, не заканчивающихся в точке эквивалентности, последнюю в этом случае можно найти интерполяцией прямолинейных участков кривой титрования до их пересечения.
- определения очень слабых протолитов,
- регистрации образования малоустойчивых комплексов

Фотометрическое титрование

В фотометрическом титровании могут быть использованы химические реакции:

- **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ**
- **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ**
- **реакции осаждения**
- **реакции комплексообразования**

Фотометрическое титрование

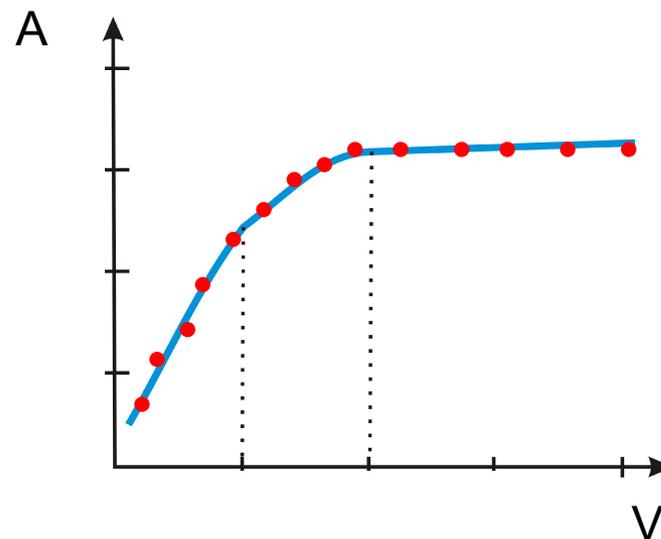
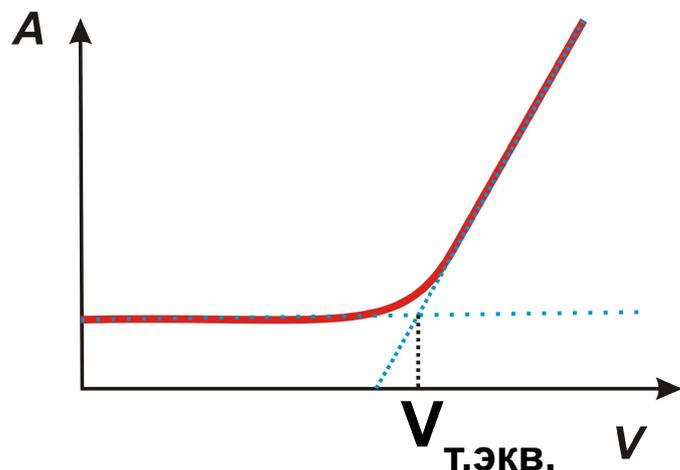
- Варианты фотометрического титрования — **безындикаторный** и **индикаторный**.
- **Безындикаторное титрование** — по собственному поглощению — может быть осуществлено в том случае, если хотя бы один из участников реакции — определяемое вещество **A**, титрант **B** или продукт реакции **C** — поглощает излучение в выбранной рабочей оптической области.

Фотометрическое титрование



1. Поглощает титрант R

2. Поглощает продукт P



3. Поглощает X

4. Поглощает $X > R$

5. Поглощает $R > P$

6. Поглощает $X < R$

7. Поглощает $R < P$