

Оптический спектральный анализ



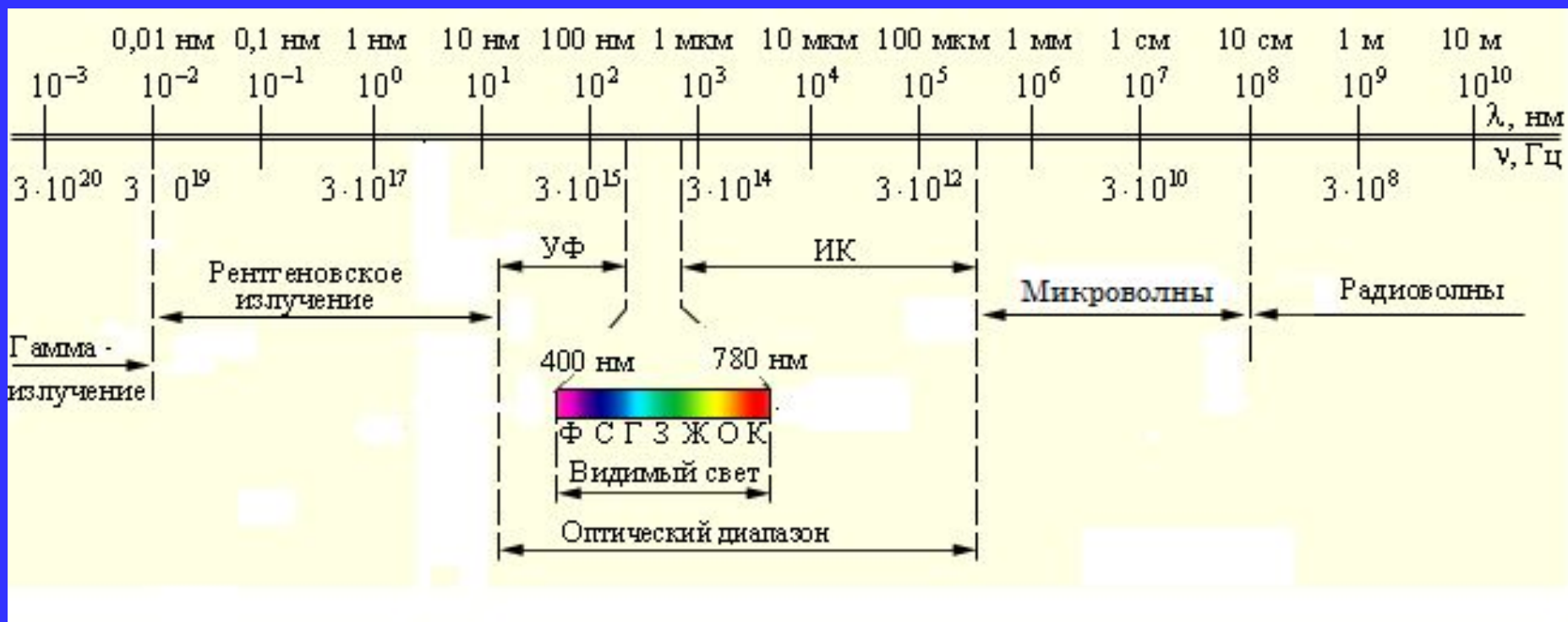
Оптический спектральный анализ

Метод анализа, основанный на изучении спектров излучения и поглощения атомов, ионов и молекул в оптической области спектра

Атомный спектральный анализ работает в диапазоне
длины волны:

- ❖ *750-1000 нм- ближняя ИК*
- ❖ *400-750 нм – видимая*
- ❖ *200-400 нм – ультрафиолетовая*
- ❖ *100-200 нм – вакуумная ультрафиолетовая*

Диапазоны электромагнитного излучения



Нуклоны
ядра

Внутренние электроны
атома

Внешние элект-
роны атома
или молекулы

Колебания атомов
в молекуле

Вращение
молекулы
Электрон (спин)

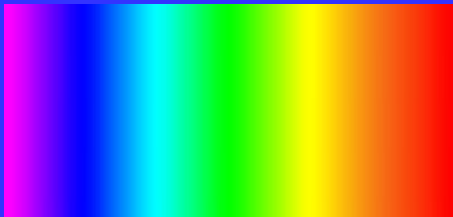
Ядра (спин)

Виды спектров

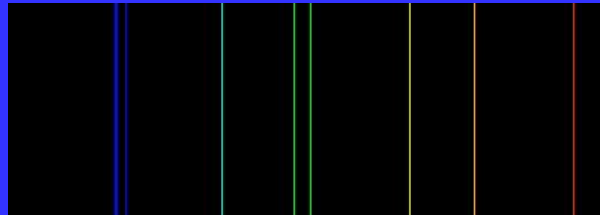
Непрерывные

Линейчатые

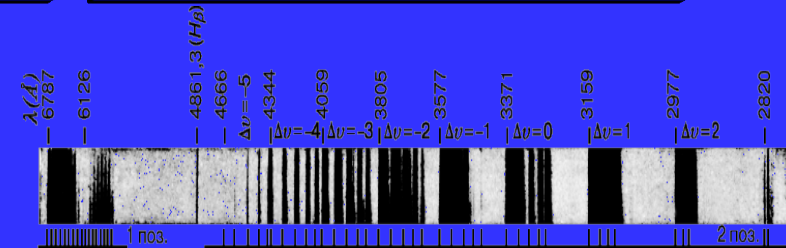
Полосатые



Непрерывные спектры дают тела, находящиеся в твердом, жидком состоянии, а также сильно сжатые газы.



Линейчатые спектры дают все вещества в газообразном атомарном состоянии. Изолированные атомы излучают строго определенные длины волн.



Полосатые спектры в отличие от линейчатых спектров создаются не атомами, а молекулами, не связанными или слабо связанными друг с другом.

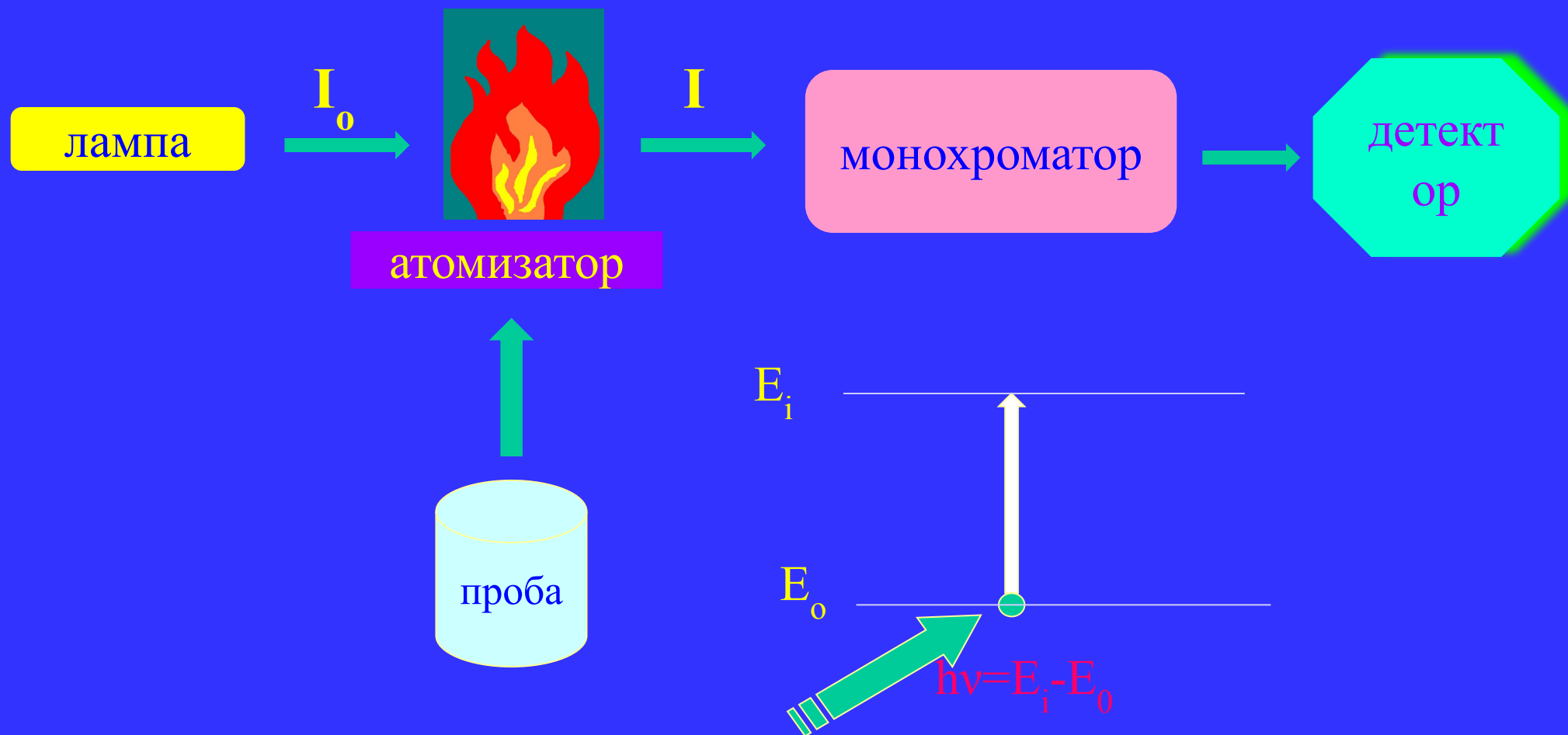
Методы оптической атомной спектроскопии

Атомная абсорбция

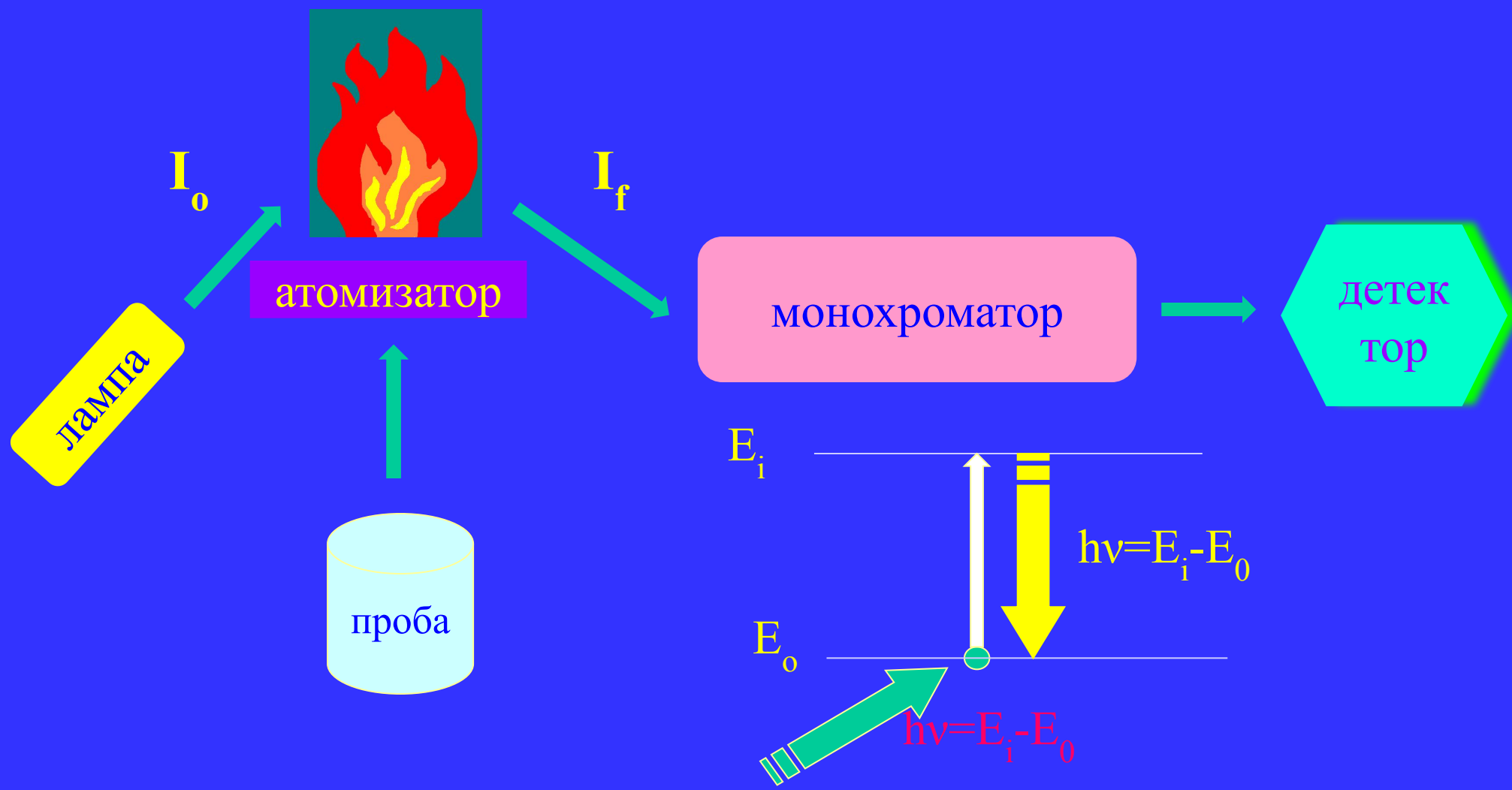
Атомная эмиссия

Атомная
флуоресценция

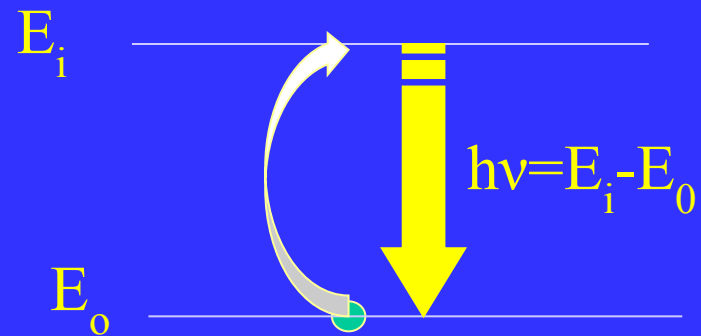
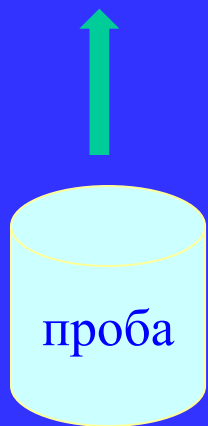
Атомная абсорбция



Атомная флуоресценция



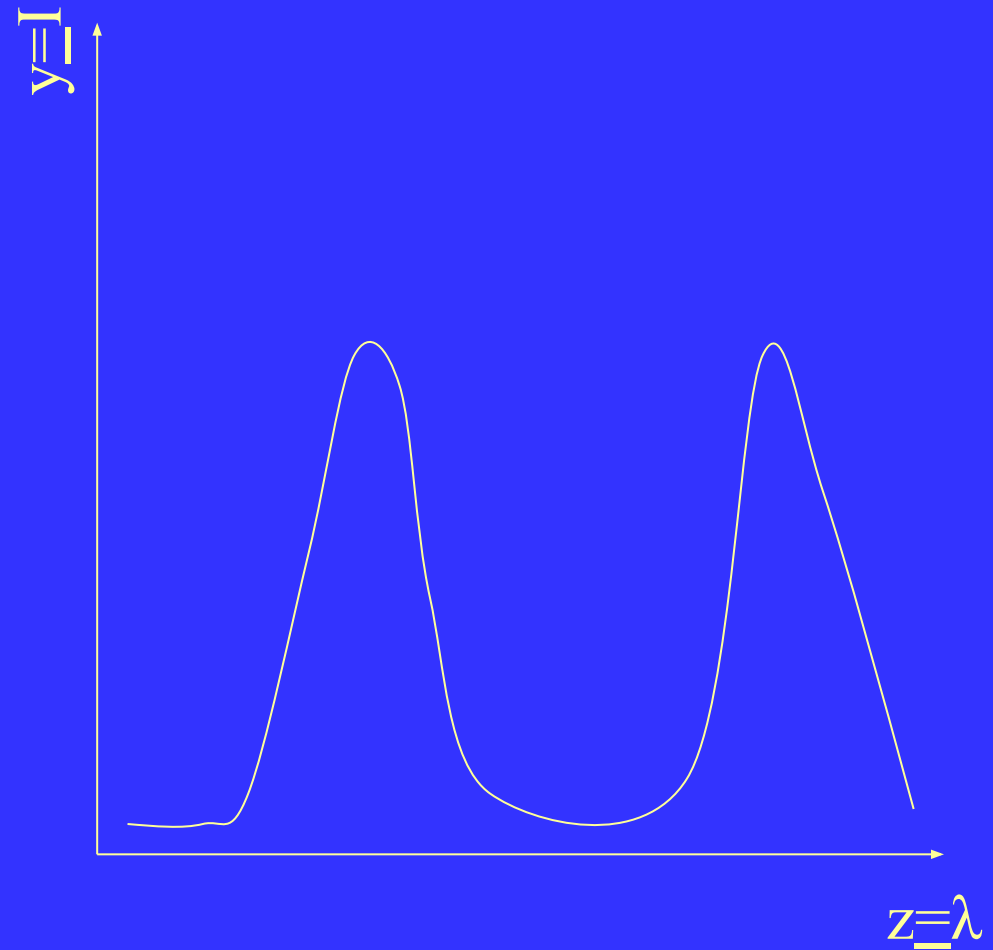
Атомная эмиссия



Аналитический сигнал (АС)

- Спектральный анализ – раздел аналитической химии. В основе всех методов аналитической химии лежит понятие аналитического сигнала.
- Аналитический сигнал – это физическая величина, одна из характеристик которой определяется природой компонента, а вторая – его количеством. Таким образом, аналитический сигнал двумерен: z – качественный параметр, тождественный длине волны аналитической линии; y – интенсивный параметр, тождественный интенсивности линии.

- В спектральном анализе АС возникает в результате взаимодействия электромагнитного поля с веществом.
- В большинстве случаев АС имеет вид пиковой кривой.



Анализ как метрологическая процедура

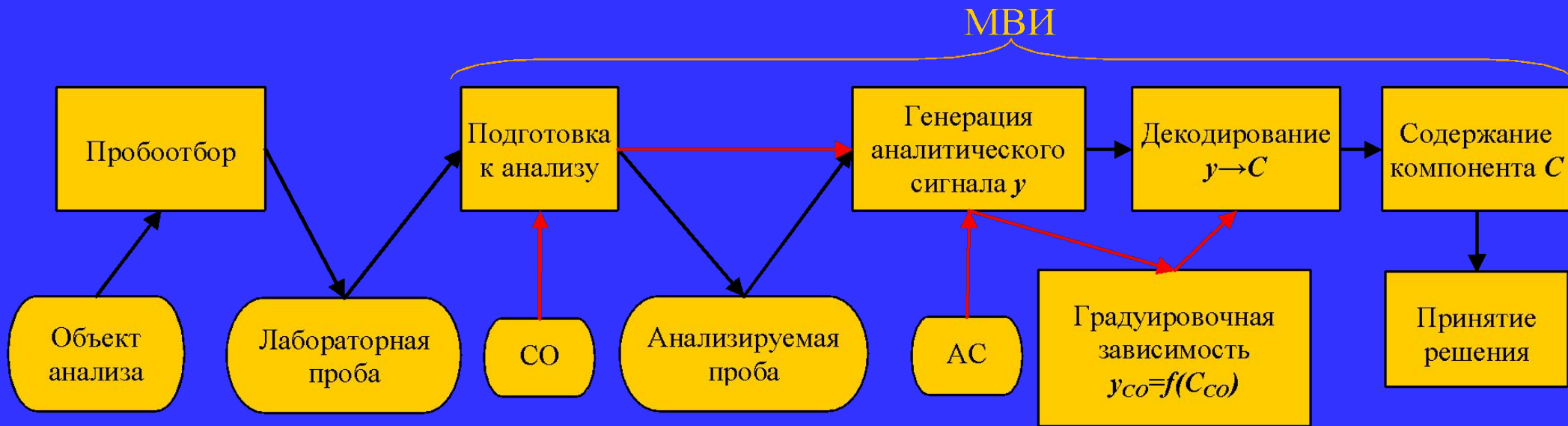
Количественный анализ – это экспериментальное установление содержания компонентов в анализируемом веществе с определенной точностью, т.е. измерение состава вещества.

Проведение анализа предусматривает осуществление последовательности отдельных процедур в заданных условиях, регламентированных методикой измерений (МИЗМ).

Весь цикл процедур от объекта анализа до представления заключения о его качестве называется **аналитическим контролем (АК)**.

Задача АК – получение достоверной информации о составе объекта анализа и ее сопоставление с нормативом.

Схема аналитического контроля



Состояния процедур и объектов АК

- Объект анализа не может быть проанализирован целиком. Поэтому в лабораторию передают только часть объекта – лабораторную пробу, необходимую для выполнения анализа и формируемую на стадии пробоотбора, который проводит отдел технического контроля по специально разработанным схемам, учитывающим специфику объекта анализа.
- Аналитик должен представлять сложность этой процедуры и последствия ее некачественного выполнения. Погрешность пробоотбора может превышать погрешность анализа.
- При получении неудовлетворительного результата контроля, не связанного с нарушением условий МИЗм, может быть выполнен анализ другой лабораторной пробой объекта.

Требования к лабораторной пробе

- Лабораторная проба по составу и свойствам должна соответствовать объекту анализа, т.е. быть представительной.

Масса (объем) пробы должен обеспечивать возможность двукратного выполнения процедуры анализа, необходимого при превышении нормативов оперативного контроля характеристик погрешности в условиях прецизионности или возникновении разногласий с Заказчиком.

Процедура пробоподготовки

- Стадия подготовки к анализу обеспечивает формирование аналитического сигнала (y), который мог бы быть выделен, имел достаточное для регистрации значение и функционально связан с концентрацией аналита. На этом этапе, осуществляют выбор метода анализа и МИЗм, получая анализируемую пробу.
- Часто сопровождается существенным преобразованием лабораторной пробы по составу и физическому состоянию.
- При осуществлении должны быть минимизированы потери аналитов и неконтролируемые (плохо контролируемые) загрязнения.

Все операции должны быть регламентированы МИЗм.

Генерация и измерение аналитического сигнала

Генерация сигнала осуществляется в соответствии с физико-химическими основами реализуемой МИЗм.

К процессу измерения сигнала применимы требования физической метрологии.

- Средства измерений (СИ) должны быть поверены (откалиброваны).

Поверка СИ – совокупность операций, выполняемых для подтверждения соответствия СИ установленным техническим требованиям.

Калибровка – оценивание действительных значений погрешностей СИ.

Декодирование аналитического сигнала

- Переход от аналитического сигнала к концентрации выполняют на этапе декодирования, которое проводят путем градуировки средств измерений (СИ) с использованием стандартных образцов (СО) или аттестуемых смесей (АС). Нормативные документы, регламентирующие процедуры приготовления и испытаний СО и АС, – ГОСТ 8.315 и РМГ 60-2003.
- СО – это образец материала (вещества), одно или несколько свойств которого установлены метрологически обоснованными процедурами, к которому приложен документ, выданный уполномоченным органом, содержащий значения этих свойств с указанием характеристик погрешностей (неопределенностей) и утверждение о прослеживаемости [Р 50.2.056-2007 п. 2.1].

Требования к стандартным образцам

- Адекватность – соответствие пробам по составу, свойствам и условиям формирования аналитического сигнала
- Достаточная однородность распределения аттестованных и других, влияющих на результат анализа, компонентов (ГОСТ 8.531)
- Стабильность состава в течение срока годности (Р 50.2.031)
- Характеристика погрешности (неопределенность) аттестованного значения не должна превышать погрешности МИзм
- В методах анализа с опытной градуировкой аппаратуры целесообразно использовать несколько СО - комплект

Градуировочная зависимость

- Лучшим видом зависимости является прямая, описываемая уравнением $y = y_0 + bc$, где y – значение аналитического сигнала; y_0 – сигнал «холостого» опыта; b – чувствительность; c – концентрация контролируемого компонента.

Сигнал «холостого» опыта – реально измеряемая величина в отсутствии контролируемого компонента.

Чувствительность характеризует изменение аналитического сигнала, приходящееся на единицу изменения концентрации.

$$b = \frac{\partial y}{\partial c} = \frac{\Delta y}{\Delta c}$$

- Для получения линейной зависимости требуется меньшее число стандартных образцов, поэтому ее стремятся получить преобразованием вида переменных y и c . Наиболее часто используемый способ – это логарифмирование одной или обеих переменных.

Градуировка методом добавок

- Применяют в отсутствии СО или при изменяющейся b для дисперсных и жидких анализируемых проб.
- Анализируемую (корректнее – лабораторную) пробу делят на части, в которые вводят известные добавки аналита. Первая добавка (c_1) должна быть близка к содержанию аналита в пробе, максимальная (c_n) – до $10c_1$.
- Получают серию проб с переменным содержанием добавки

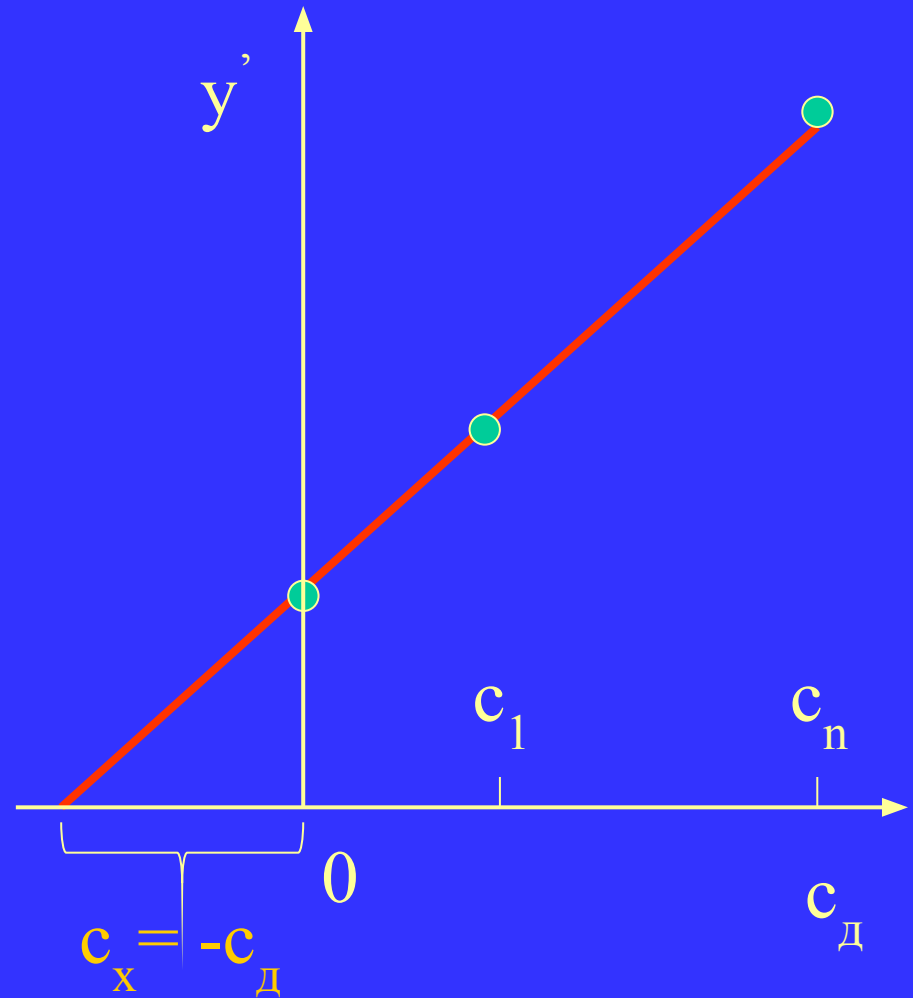
№ пробы	1	2	3	...	n
С добавки	0	c_1	c_2	...	c_n
Состав пробы	c_x	$c_x + c_1$	$c_x + c_2$...	$c_x + c_n$

- График строят, откладывая по оси абсцисс C_d .

Градуировка методом добавок

- При наличии сигнала «холостой» пробы (фоновый) его следует учесть: $y - y_0 = y'$, сместив график по оси ординат на y_0 .
- Для любой из проб с добавкой $y' = b_i(c_x + c_d)$.
- При условии $y' = 0$

$$c_x = -c_d$$



Источники погрешностей

Для каждого этапа проведения анализа характерны свои источники погрешностей:

- погрешность пробоотбора;
- погрешность аналитического преобразования пробы с целью выделения полезного сигнала – «методические»:
 - потери аналита при химобработке и концентрировании;
 - неполный перевод в аналитически активную форму, образование сходных форм другими компонентами пробы;
 - реактивная погрешность;
 - неучет фонового сигнала;
 - переложение сигналов;
- инструментальные погрешности, связанные с измерением сигнала;
- погрешности градуировки (в основном, систематические)

Способы выражения характеристик погрешности

- Погрешность – это отклонение результата измерения (X) от истинного значения величины (C)

$$\Delta = \bar{X} - C \quad - \text{ абсолютная погрешность}$$

Размерность погрешности определяется размерностью концентрации.

- Для сравнения методов и МИзм используют относительную погрешность

$$\delta = \frac{\Delta}{C} \cdot 100\%$$

Поскольку истинное значение C неизвестно, истинное значение погрешности тоже установлено быть не может. Поэтому всегда оперируют только оценками или характеристиками погрешности, которые представляют значениями, с числом значащих цифр не более двух.

Формы представления показателей качества МИЗМ

- Точечные оценки

- приписанное стандартное (среднее квадратическое)

- отклонение: повторяемости – σ_r , воспроизводимости – σ_R ,

- систематической компоненты погрешности – $\sigma(\Delta_c)$,

- точности (погрешности результата МИЗМ) – $\sigma(\Delta)$;

θ – оценка математического ожидания систематической компоненты погрешности МИЗМ;

- предел повторяемости (допускаемое расхождение) для n результатов параллельных определений,

- регламентированных МИЗМ, – $r_n(d_n)$;

- предел воспроизводимости (допускаемое отклонение) для 2 результатов анализа – $R(D)$.

Формы представления показателей качества МИзм

- Интервальные оценки

- границы (Δ_n, Δ_b) , в которых характеристика погрешности любого из результатов анализа находится с принятой вероятностью P , или $\pm \Delta, P$, при

$$\Delta = |\Delta_n| = \Delta_b = Z \cdot \sigma(\Delta) \quad , \text{ где}$$

Z – квантиль распределения, зависящий от его типа и вероятности P ;

- границы $(\Delta_{сн}, \Delta_{св})$, в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P , или $\pm \Delta_c, P$, при

$$\Delta_c = |\Delta_{сн}| = \Delta_{св} = Z \cdot \sigma_c$$

Группы характеристик погрешности (МИ 1317)

- Норма характеристики погрешности – значение, задаваемое в качестве требуемого или допускаемого. Нормируют технологи или задают в виде единицы последнего разряда нижней границы марки (C_1) или 0,1, если граница имеет значение 1. Например: $C_1=1,5\%$, тогда $\Delta_{\text{м.а.}} \leq 0,1\%$;
 $C_1=1\%$, тогда $\Delta_{\text{м.а.}} \leq 0,1\%$;
Норма погрешности зависит от содержания аналита.

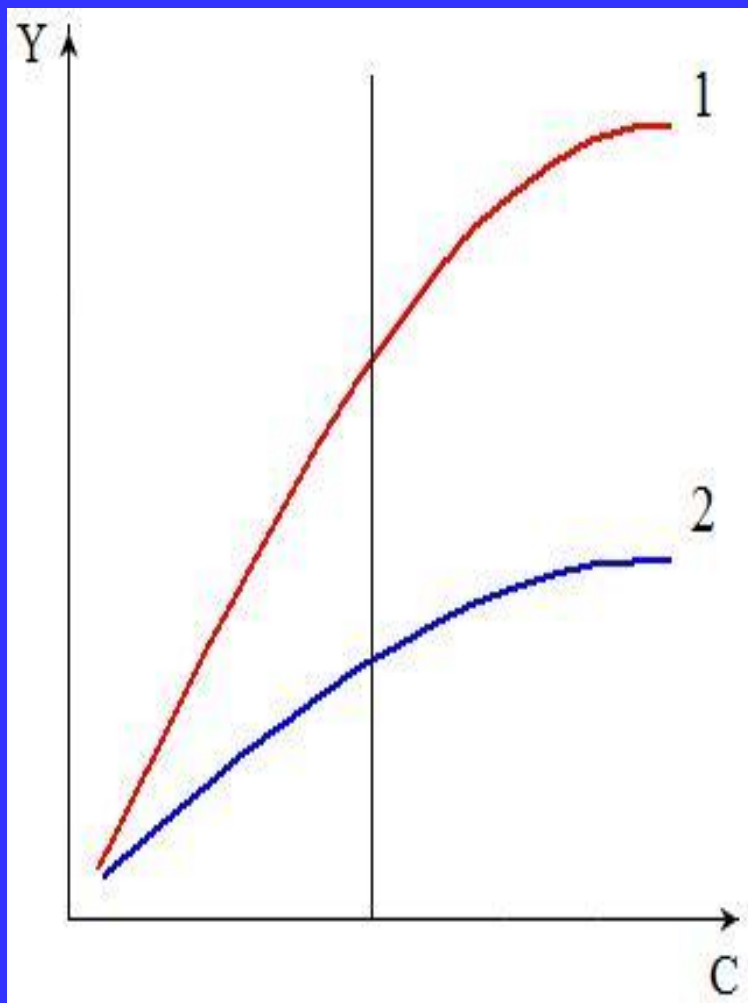
Содержание аналита, %	$\delta_{\text{м.а.}}, \%$	Вид аналита
высокое: 10-100	0,1-1	основное вещество
среднее: 0,1-1	3-5	легирующие добавки
низкое: $\leq 0,1$	3-50	примеси

Установление нормы погрешности

Норма погрешности зависит от вида анализируемого материала.

Из представленных зависимостей изменения некоторого потребительского качества материалов (Y) следует, что изменение состава объекта 2 допустимо в более широких пределах, чем для объекта 1. Следовательно, требования к точности методики анализа объекта 2, т.е. нормы погрешности МИЗм 2, менее жесткие, чем для МИЗм 1.

Норма погрешности задает требуемый уровень точности МИЗм.



Группы характеристик погрешности (МИ 1317)

- Приписанные характеристики погрешности измерений – приписываемые совокупности измерений, выполняемых по аттестованной методике.

Закрепляют в документах на методики измерений. Приписанные характеристики погрешности измерений служат основой для назначения нормативов контроля качества измерений.

- Статистические оценки характеристик погрешности измерений – отражают близость каждого отдельного результата к истинному значению измеряемой величины. Статистические оценки погрешности измерений не устанавливают, а только контролируют – это фактический, реально обеспечиваемый уровень точности.

Метрологические характеристики МИзм

- Эквивалентом приписанной характеристики погрешности является неопределенность – параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. Способы выражения и методы оценки неопределенности даны в РМГ 43-2001. Неопределенность представляют в виде точечной оценки – стандартная неопределенность (u) и в виде интервальной оценки – расширенная неопределенность ($U=k \cdot u$).
- Точность – показатель качества измерений, отражающий близость результата измерений (анализа) к истинному значению. Точность тем выше, чем меньше погрешность результата. Включает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности.

Компоненты погрешности

Погрешность результата измерений имеет сложную структуру, содержащую две компоненты:

- случайную, изменяющуюся случайным образом при повторных измерениях;
- систематическую, остающуюся постоянной или закономерно изменяющуюся при повторных анализах.

По рекомендациям ГОСТ 5725 оценка случайной компоненты может быть получена в условиях прецизионности, т.е. при фиксированном состоянии факторов, влияющих на результат анализа: использованное оборудование, градуировка аппаратуры, аналитик (оператор), реализующий МИзм, время выполнения измерений и внешние условия.

Состояние систематической компоненты характеризует понятие правильности анализа.

Правильность и прецизионность

- **Правильность** - показатель качества измерений, отражающий близость к нулю систематической составляющей погрешности, или степень близости среднего значения, полученного из большого числа результатов, к истинному значению или принятому опорному значению (ПОЗ) величины.
- **Систематическая погрешность** – разность между математическим ожиданием результатов и истинным значением или ПОЗ величины.
- **Прецизионность** - степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных условиях. Крайними случаями совокупностей таких условий являются условия повторяемости (сходимости) и воспроизводимости.

Условия повторяемости и воспроизводимости

- Условия, при которых независимые результаты измерений получают по одной и той же методике для одной пробы на одном средстве измерений и практически в одно и то же время – условия повторяемости (сходимости).
- Условия, при которых результаты измерений получают по одной и той же методике для одной пробы в разных лабораториях, на разных экземплярах СИ, в разное время – условия воспроизводимости.
- Повторяемость и воспроизводимость – это прецизионность в соответствующих условиях.
- При изменении различных условий получения результатов в пределах одной лаборатории оценивают характеристику внутрилабораторной или промежуточной воспроизводимости (прецизионности).

Использование характеристик погрешности

- Оценка прецизионности в условиях повторяемости (при постоянстве факторов, вызывающих рассеяние результатов) позволяет выявить промахи, т.е. результаты, отягощенные грубой погрешностью, существенно превышающей ожидаемую.
- Оценку прецизионности в условиях воспроизводимости при изменении всех факторов применяют для расчета случайной компоненты погрешности:

$$\Delta^0 = u_P \cdot \sigma_R$$

Использование характеристик погрешности

- Модель полной погрешности МИЗм Δ можно представить в виде:

$$\Delta = \overset{o}{\Delta}_r * \Delta_{Lc} * \Delta_c \quad \text{где}$$

$\overset{o}{\Delta}_r$ - оценка случайной компоненты погрешности результата условиях повторяемости;

Δ_{Lc} - оценка лабораторной составляющей систематической компоненты погрешности;

Δ_c - оценка систематической компоненты погрешности;

$*$ - символ суммирования компонент погрешности, рассматриваемых как случайные величины

Использование характеристик погрешности

- При этом совокупность двух первых компонент $\overset{o}{\Delta}_r$ и Δ_{Lc} представляет оценку погрешности воспроизводимости, в которой характеристика лабораторной составляющей систематической компоненты погрешности при реализации эксперимента в пределах одной лаборатории выступает как систематическая, а в условиях полилабораторного эксперимента – как случайная.

$$\Delta_R^2 = \frac{\Delta_r^2}{n} + \Delta_{Lc}^2$$

- В общем случае оценка погрешности воспроизводимости может быть представлена как

$$\Delta_R^2 = \frac{\overset{o}{\Delta}_r^2}{n} + \Delta_{Lc}^2, \text{ где}$$

n - число результатов, полученных в условиях повторяемости

Информационные характеристики

- Определяют объем информации, который может предоставить метод анализа

1 Предел обнаружения (ПО)– минимальная концентрация ($C_{\text{по}}$) или масса ($m_{\text{по}}$) компонента, которую можно обнаружить с заданной вероятностью.

Относительный предел обнаружения – $C_{\text{по}}$;

$m_{\text{по}}$ – абсолютный предел обнаружения.

При установлении ПО измерения выполняют в области малых сигналов вблизи сигнала «холостого» опыта – y_0 . Минимальное значение сигнала значимо отличное от y_0 должно быть не меньше верхней доверительной границы $y_{0,\epsilon}$, равной

$$y_{0,\epsilon} = \bar{y}_0 + U_P \cdot \sigma_{r_{x0}}$$

Предел обнаружения

$$y_{no} = \overline{y_o} + U_P \cdot \sigma_{r,xo} \quad (1)$$

С другой стороны, при линейной связи сигнала и концентрации аналита

$$y_{no} = y_o + bc_{no} \quad (2)$$

Выполнив замену y_{no} в уравнении (1) на правую часть выражения (2), можно выделить c_{no}

$$c_{no} = \frac{U_P \cdot \sigma_{r,xo}}{b}$$

Чем меньше предел обнаружения, тем в области более низких концентраций можно сделать вывод о присутствии аналита.

Абсолютный предел обнаружения можно рассчитать, исходя из способа выражения концентрации.

- Значение квантиля (U_p) обычно принимают равным 3. Для установления доверительной вероятности – P определяют характер распределения значений аналитического сигнала холостого опыта.

Во многих зарубежных публикациях используют квантиль, равный 2. Поэтому при сопоставлении ПО из различных источников необходимо учитывать алгоритм его расчета.

- Несмотря на относительную простоту оценивания $S_{\text{по}}$ по представленному алгоритму, следует иметь в виду сложность получения «холостой» пробы и измерения y_0 . Кроме того, значение $\sigma_{г, х0}$ может быть очень большим из-за сильного различия малых сигналов. И наконец, чувствительность метода в зоне низких концентраций может отличаться от значений в рабочей области МИзм.
- Поэтому предел обнаружения – это только оценка, которую выражают числом с одной значащей цифрой.

Концентрация, эквивалентная фону

- Во многих разновидностях зарубежных спектрометров программное обеспечение предусматривает расчет концентрации, эквивалентной фону, - $C_{\text{вес}}$.

По определению

$$y_o = b \cdot c_{\text{вес}} \Rightarrow b = \frac{y_o}{c_{\text{вес}}}$$

Связь между $C_{\text{по}}$ и $C_{\text{вес}}$ может быть установлена подстановкой «b» в выражение для расчета $C_{\text{по}}$:

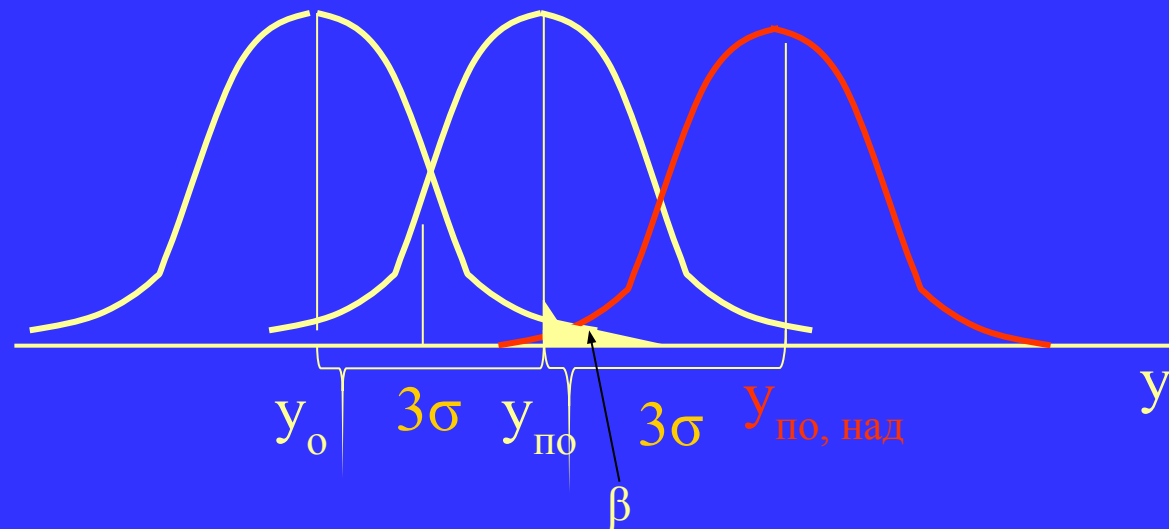
$$C_{\text{по}} = \frac{U_p \cdot \sigma_{r, \text{хо}}}{b} = \frac{U_p \cdot \sigma_{r, \text{хо}}}{y_o} \cdot C_{\text{вес}}, \text{ так как } \frac{\sigma_{r, \text{хо}}}{y_o} = \sigma_{\text{хо, отн}}$$

$$C_{\text{по}} = U_p \cdot \sigma_{\text{хо, отн}} \cdot C_{\text{вес}}$$

Таким образом, $C_{\text{по}}$ всегда отличается от $C_{\text{вес}}$.

Предел надежного обнаружения

- Устанавливают с учетом вероятности ошибок II рода, возможности принять за $Y_{\text{по}}$ сигнал Y_0 и обозначают $Y_{\text{по, над}}$.
- Вероятность ошибок II рода (β) зависит от близости сравниваемых значений.



Уменьшение β приводит к расширению доверительного интервала Y_0 , т.е. к смещению его верхней доверительной границы вплоть до 6σ .

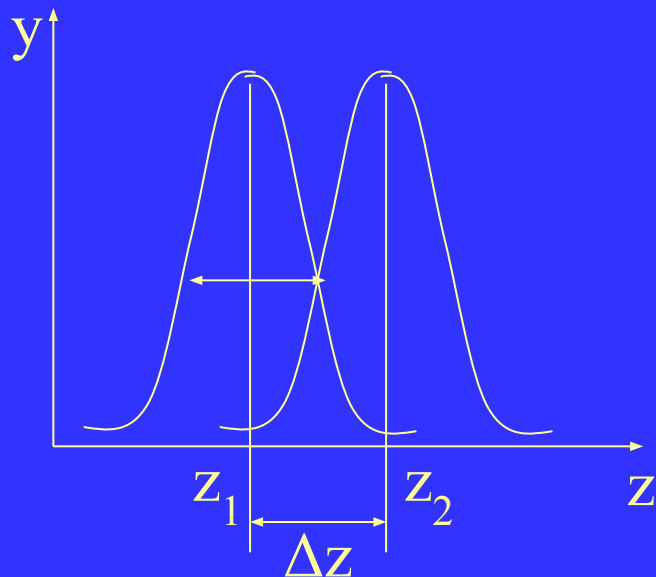
Информационные характеристики

- 2 Экспрессность метода – общая продолжительность выполнения всех процедур анализа, отнесенная к числу определяемых компонентов, т.е., время, затраченное на проведение одного элементопределения.

Очевидно, что данная характеристика существенно различается для разных методов и при большом числе контролируемых компонентов экспрессность эмиссионного анализа может быть меньше абсорбционного – одноэлементного метода.

Информационные характеристики

- Разрешающая способность (R) характеризует способность метода отдельно воспринимать близлежащие аналитические сигналы.
- Сигналы одинаковой интенсивности разрешены, если их максимумы отстоят друг от друга на значение полуширины контура. В этом случае в центре обобщенного контура образуется провал, составляющий примерно 20% от максимума. Математическими методами можно восстановить контуры отдельных сигналов.



$$R = \frac{z_{\max} - z_{\min}}{\Delta z} = N_{\max}, \text{ где}$$

$z_{\max} - z_{\min}$ - диапазон изменения z ;

Δz - полуширина сигнала; N_{\max} -
максимально возможное число
сигналов

Экономические характеристики

- Представляют затраты на проведение анализа.

Выделяют 2 компоненты:

- стоимость «живого» труда – это оплата труда операторов (аналитиков), вспомогательного и административно-управленческого аппарата;
- стоимость овеществленного труда – затраты на энергообеспечение, оборудование, реактивы, амортизационные отчисления.
- В классических методах превалирует первая компонента, в физических – вторая.