

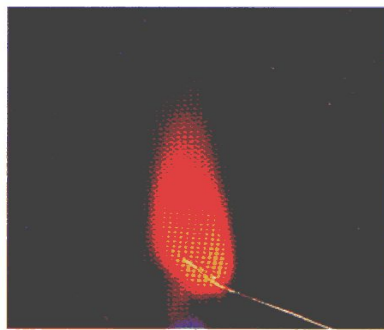
# Спектроскопические методы

Спектроскопические методы анализа основаны на способности атомов и молекул вещества **испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучения**

**1834 год – год рождения аналитической оптической спектроскопии;  
Тальбот спектрально разделил «красный стронций» и «красный литий»  
1925 год - Г. Шайбе, В.Герлах, Е.Швейцер впервые провели  
количественный спектральный анализ**

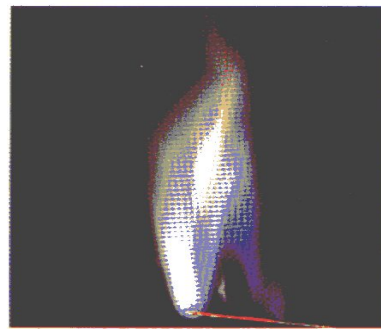
Можно заставить вещество излучать электромагнитные волны (свет)  
**-ЭМИССИОННЫЙ анализ вещества (термическое возбуждение )**

Простейшие примеры **эмиссионного анализа** – нагрев соединений металлов до высокой температуры в пламени горелки (термическое возбуждение)

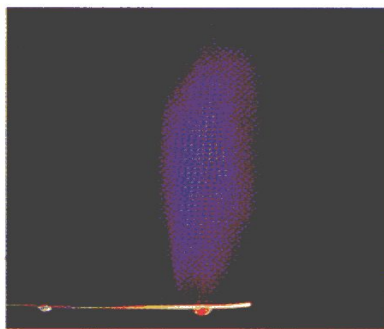


**КАЛЬЦИЙ**  
Соединения кальция окрашивают пламя в оранжево-красный цвет.

*Белоголубое пламя*  
*Оранжево-красное пламя*

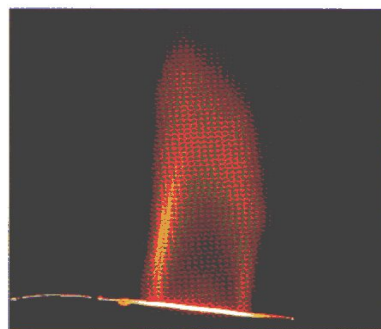


**СВИНЕЦ**  
Соли свинца придают пламени горелки бело-голубую окраску.



**КАЛИЙ**  
Соединения калия придают пламени горелки бледно-фиолетовую окраску.

*Желто-зеленое пламя*  
*Бледно-фиолетовое пламя*

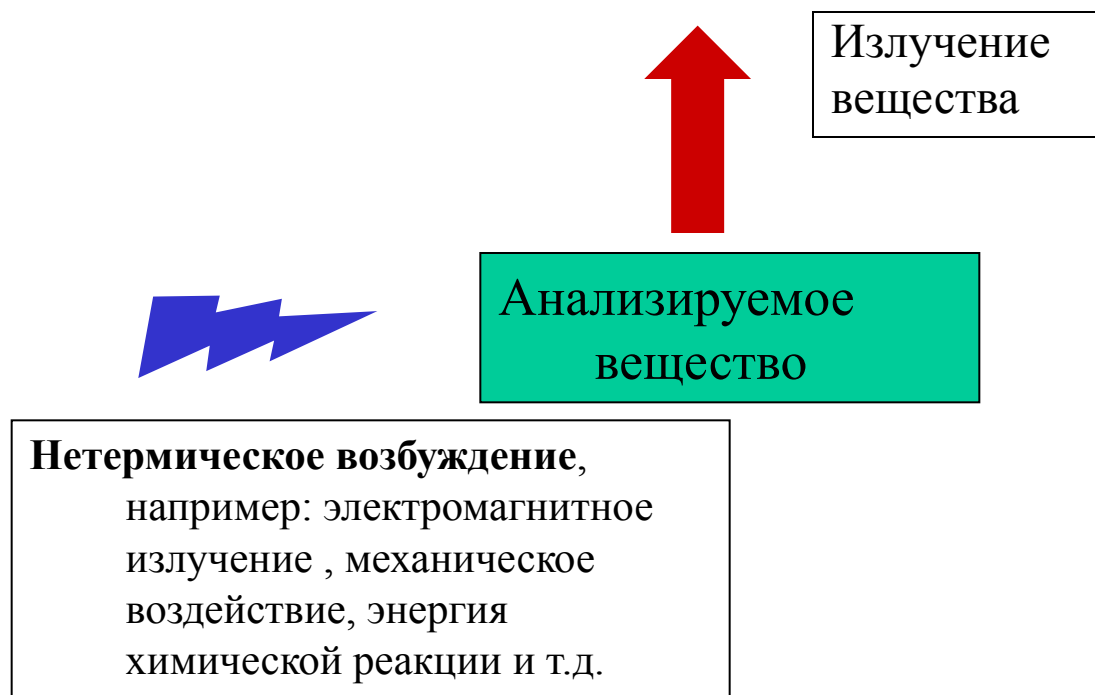


**БАРИЙ**  
Соли бария окрашивают пламя горелки в желто-зеленый цвет.

Цвет пламени (длина волны электромагнитного излучения) характеризует присутствие определенного элемента.

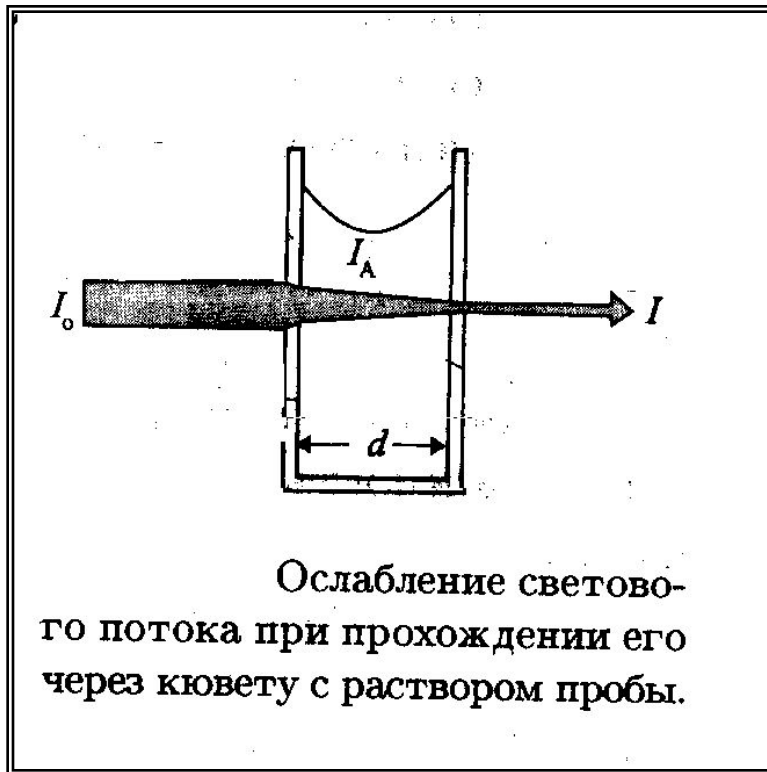
Яркость (интенсивность свечения) характеризует его количество (концентрацию) .

Можно заставить вещество излучать электромагнитные волны  
-люминесцентный анализ вещества ( **НЕ**термическое  
возбуждение )



**Можно пропустить через вещество электромагнитные волны и  
регистрировать их поглощение  
-абсорбционный метод анализа вещества**

Пример: спектрофотометрия

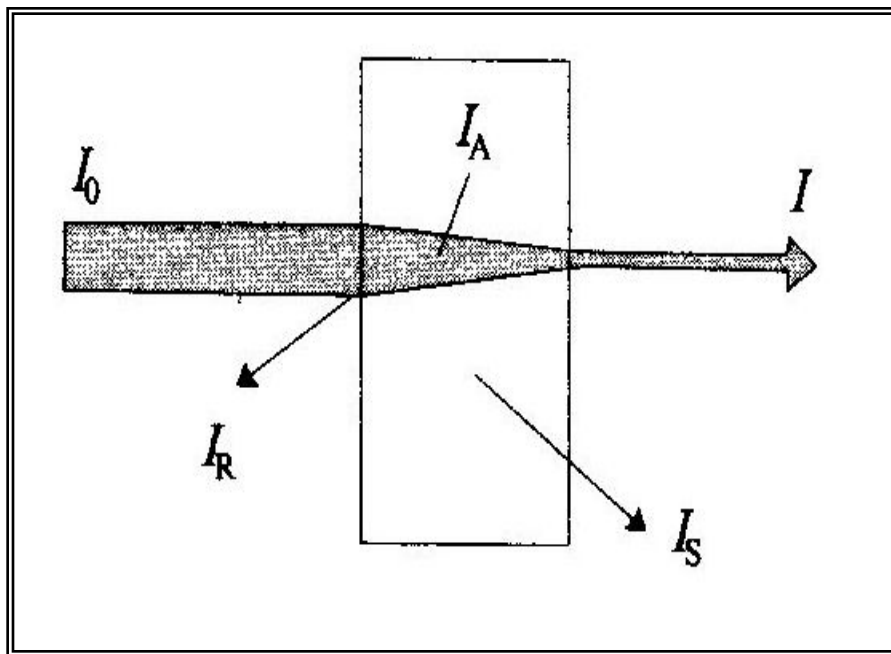


**Длина волны электромагнитного излучения на которой происходит поглощение - характеризует наличие в пробе определенного вещества.**

**Ослабление (абсорбция) электромагнитного излучения (светового потока) - характеризует количества определяемого вещества в кювете.**

- $I_0$  – падающее излучение ;**
- $I$  – прошедшее излучение ;**
- $I_A$  – поглощенное излучение ;**

Кроме поглощения (абсорбции  $I_A$ ) при прохождении потока излучения через образец возможны следующие процессы.



### Рассеяние (обозначается $I_S$ )

- без изменения длины волны рассеянного света - **нефелометрия**
- с изменением длины волны рассеянного света - **комбинационное рассеяние КР**

### Отражение (обозначается $I_R$ )

- **спектроскопия диффузного отражения**

# Классификация спектроскопических методов анализа

## 1. По характеру взаимодействия с анализируемым веществом

- **испускание** – эмиссионная спектроскопия (при термическом возбуждении) люминесцентная спектроскопия ( при НЕтермическом возбуждении )
- **поглощение**- абсорбционная спектроскопия
- **рассеяние** – нефелометрией (без изменения длины волны рассеянного света); комбинационное рассеяние КР (с изменением длины волны рассеянного света)
- **отражение**- спектроскопия диффузного отражения

## 2. По изучаемым объектам анализа

- атомная спектроскопия – определяет атомы
- молекулярная спектроскопия – определяет молекулы

## 3. По используемым областям (длины волн) электромагнитного излучения

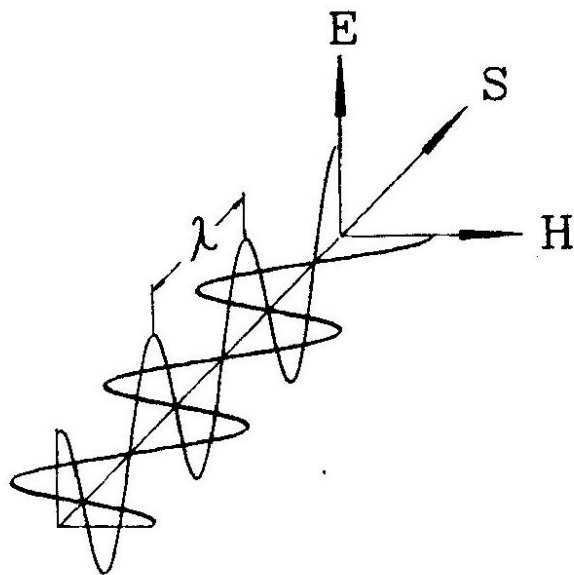
Все методы основаны на регистрации электромагнитного излучения

**Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано как:**

- электромагнитная волна
- частица (корпускулярная природа электромагнитного излучение )

**Электромагнитное излучение распространяется в пространстве и во времени не нужна среда для распространения ( распространяется в вакууме)**

**Рисунок электромагнитной волны (трехмерная картинка)**

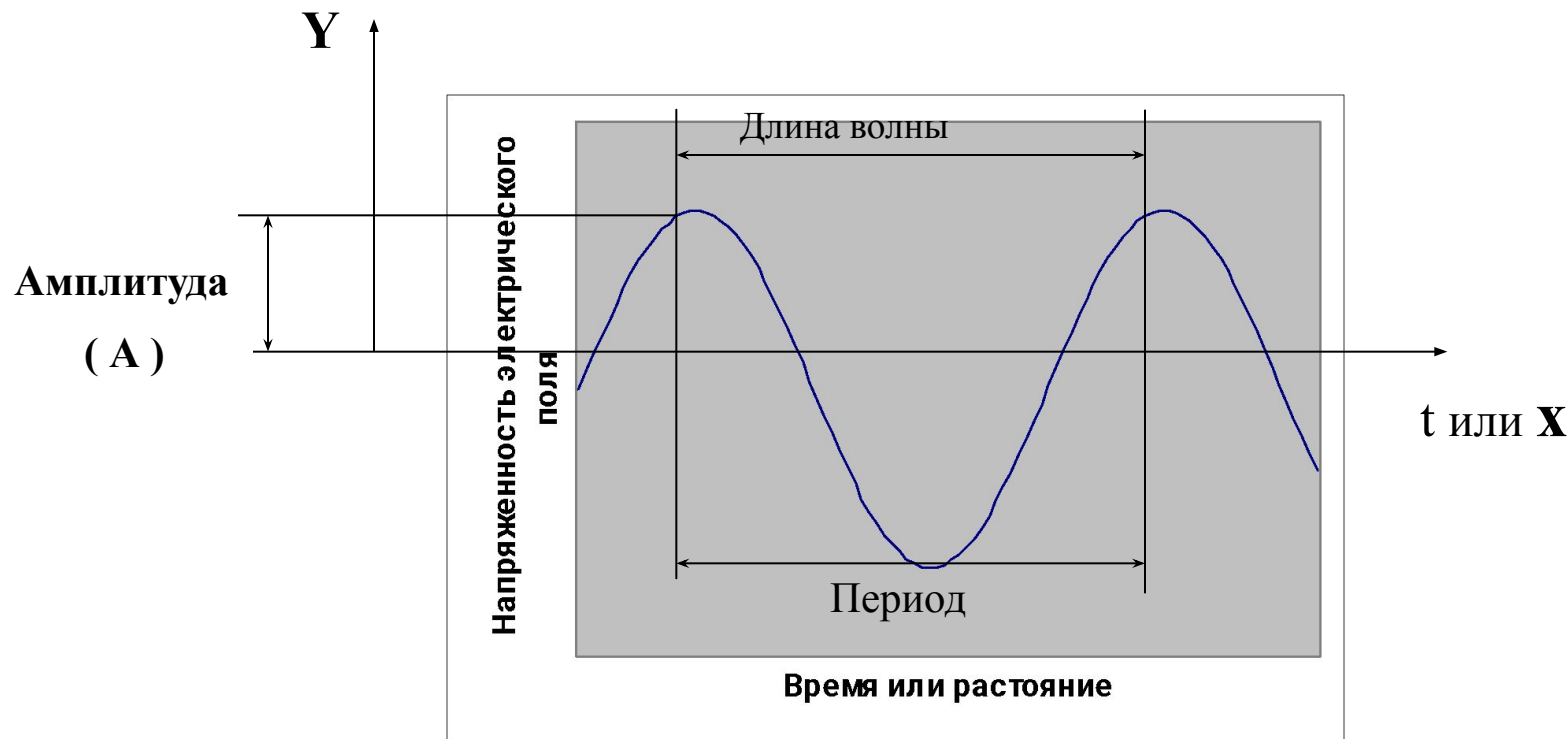


В соответствии с теорией Максвелла, свет описывается как поперечная электромагнитная волна, в которой магнитная (H) и электрическая (E) компоненты осциллируют в фазе. Их математическое произведение  $S = H \times E$  называется *вектором Пойнтинга*, который направлен в сторону потока энергии

Принято считать, что с веществом взаимодействует только **ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ** поле электромагнитной волны, поэтому в дальнейшем будем представлять электромагнитные волны в виде двухмерного колебательного процесса

( по оси  $Y$  – изменение напряженности электрического поля  
по оси  $X$  – расстояние или время)

Рисунок электромагнитной волны (двухмерная картинка)





# Электромагнитную волну можно характеризовать

1. Скоростью распространения в вакууме  $C = 2,998 * 10^8$  м / сек (это тах возможная скорость) в среде с показателем преломления  $n = c/v$ , скорость  $v = c/n$
2. Частотой электромагнитных колебаний обозначается -  $\nu$  ;  
1 Герц = 1(кол.)/сек ;  $[c^{-1}]$  или периодом колебаний обозначается -  $T$  ;  $[c]$
3. Длиной волны обозначается -  $\lambda$  ;  $[nm]$ ,  $[\mu m]$ ,  $[m]$
4. Волновым числом - характеризует число полных волн данной длины укладываемых на одном сантиметре обозначается -  $\ddot{v}$  ;  $[cm^{-1}]$
5. Амплитудой (максимальное значение) обозначается -  $A$

## Связь между различными характеристиками волны

$$\nu = 1/T; \quad c = \lambda / T = \lambda \nu; \quad \tilde{\nu} = 1/\lambda$$

**Электромагнитную волну** можно записать в виде уравнения, в котором амплитуда зависит от **времени** или в виде уравнения, в котором амплитуда зависит от **расстояния**

## Корпускулярная (квантовая) природа электромагнитного излучения

- нужна при объяснении процессов поглощения и испускания, эти процессы происходят дискретно (квантами энергии) при переходе частицы (атом, молекула) с одного энергетического уровня на другой
- связывает квант энергии с характеристиками электромагнитной волны уравнение Эйнштейна

$$E = h \cdot \nu = h c / \lambda$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$$

Интенсивность электромагнитного излучения обозначается -  $I$

с позиции волны

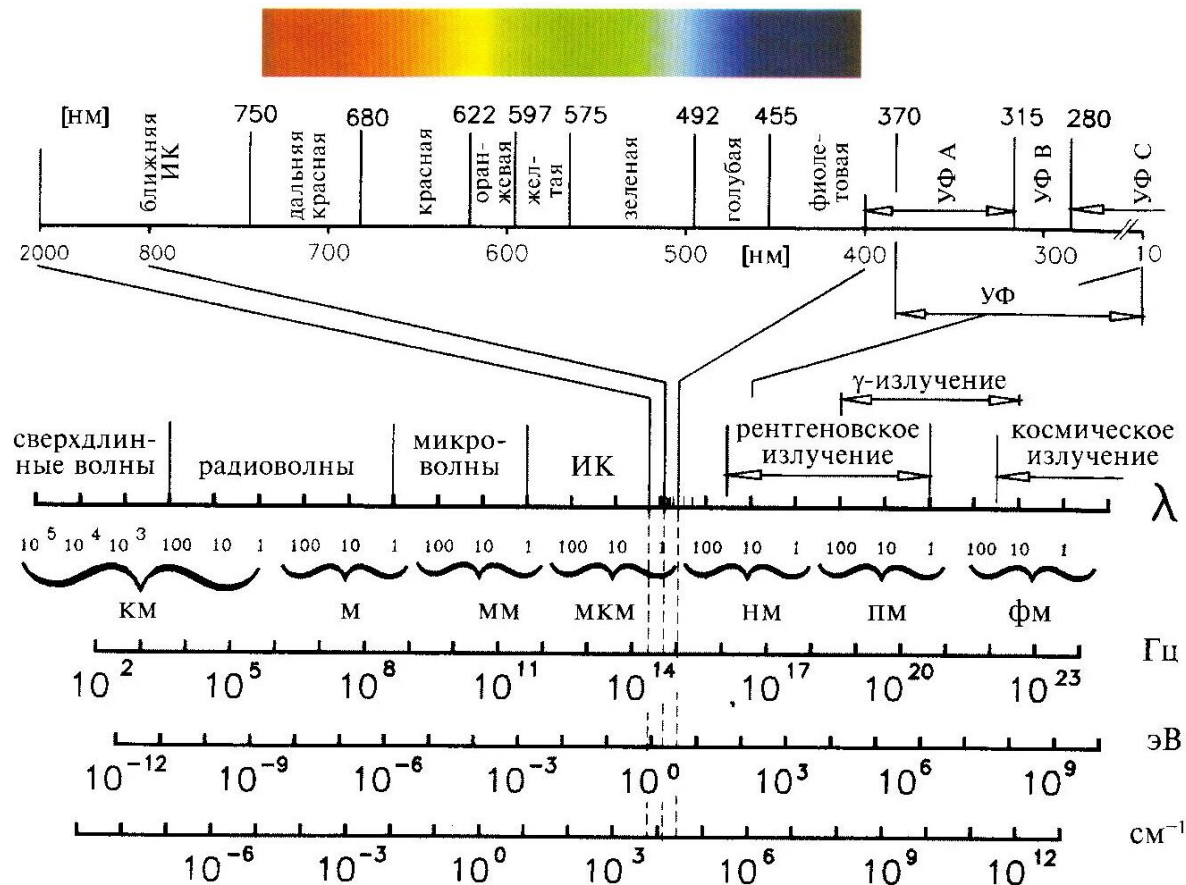
$$I \sim |A|^2$$

с квантовой позиции

$$I \sim E / \Delta t$$

Интенсивность - энергия квантов в единицу времени

# Области электромагнитных волн



Электромагнитный спектр перекрывает более 24 порядков величины длины волны  $\lambda$ . Важная для оптической спектроскопии спектральная область, включающая ИК и УФ излучение, расширена. Видимая область представлена в виде соответствующих цветов, воспринимаемых человеческим глазом. В нижней части рисунка добавлены некоторые типичные единицы измерения энергии

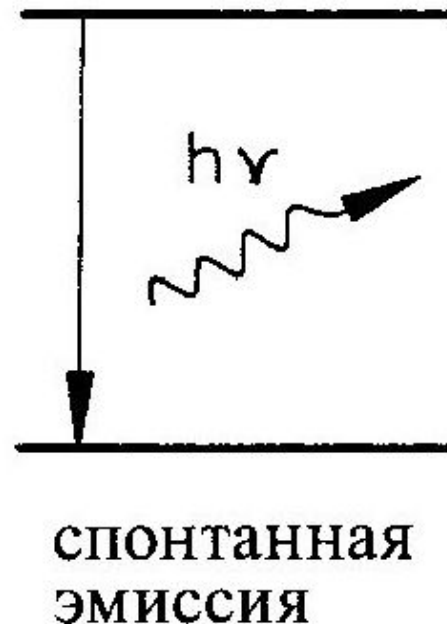
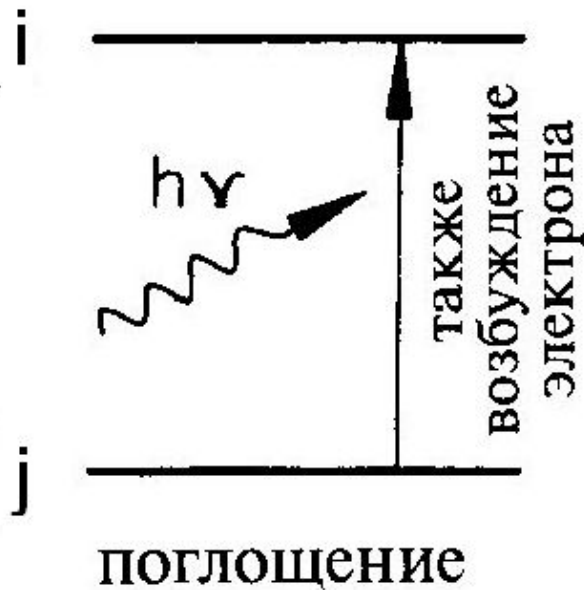
# Оптический диапазон

( далее будем изучать методы в этом диапазоне)

Область	Длина волны	Волновое число
Ультрафиолетовая (УФ) дальняя зона (вакуумная)	10-200 нм	
УФ - ближняя зона	200 - 400 нм	50000-25000 см <sup>-1</sup>
<b>Видимая</b>	<b>400 - 750 нм</b>	<b>25000-13000 см<sup>-1</sup></b>
Инфракрасная (ИК) ближняя зона	0,75 –2,5 мкм	13000-4000 см <sup>-1</sup>
ИК - средняя зона	2,5 – 50 мкм	4000-200 см <sup>-1</sup>
ИК - дальняя зона	50 – 10 <sup>3</sup> мкм	200 - 10 см <sup>-1</sup>

**Идентификация (распознавание) атомов или молекул вещества происходит за счет регистрации электромагнитного излучения при переходе атома или молекулы из одного энергетического состояния в другое. Возникают спектральные линии.**

Для атома (переходы только между электронными уровнями энергии)

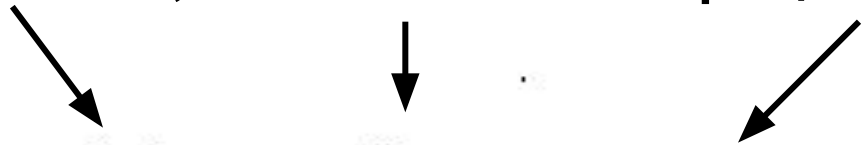


**При поглощении** кванта света происходит переход с нижнего электронного состояния на верхнее.

**При возбуждении** вещества (нагреве) с верхнего на нижней. Возникает не так много линий

Для молекул –линий существенно больше. Линии могут перекрываться между собой и образовывать полосы. Это связано с существованием в молекуле трех видов движения : электронного, колебательного и вращательного

Энергию молекулы  $E$  приближенно можно представить , как сумму электронной , колебательной и вращательной энергий

$$E = E_e + E_v + E_r.$$


Эти виды энергии различаются весьма существенно:  $E_e \gg E_v \gg E_r$ .

Каждая энергия квантуется , т.е. ей соответствует определенный набор дискретных энергетических уровней. При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергия и вместо электронных наблюдаются электронно-колебательные-вращательные переходы. Поскольку число таких линий велико, то электронно-колебательные-вращательный спектр (называемый электронным) принимает вид широких перекрывающихся полос

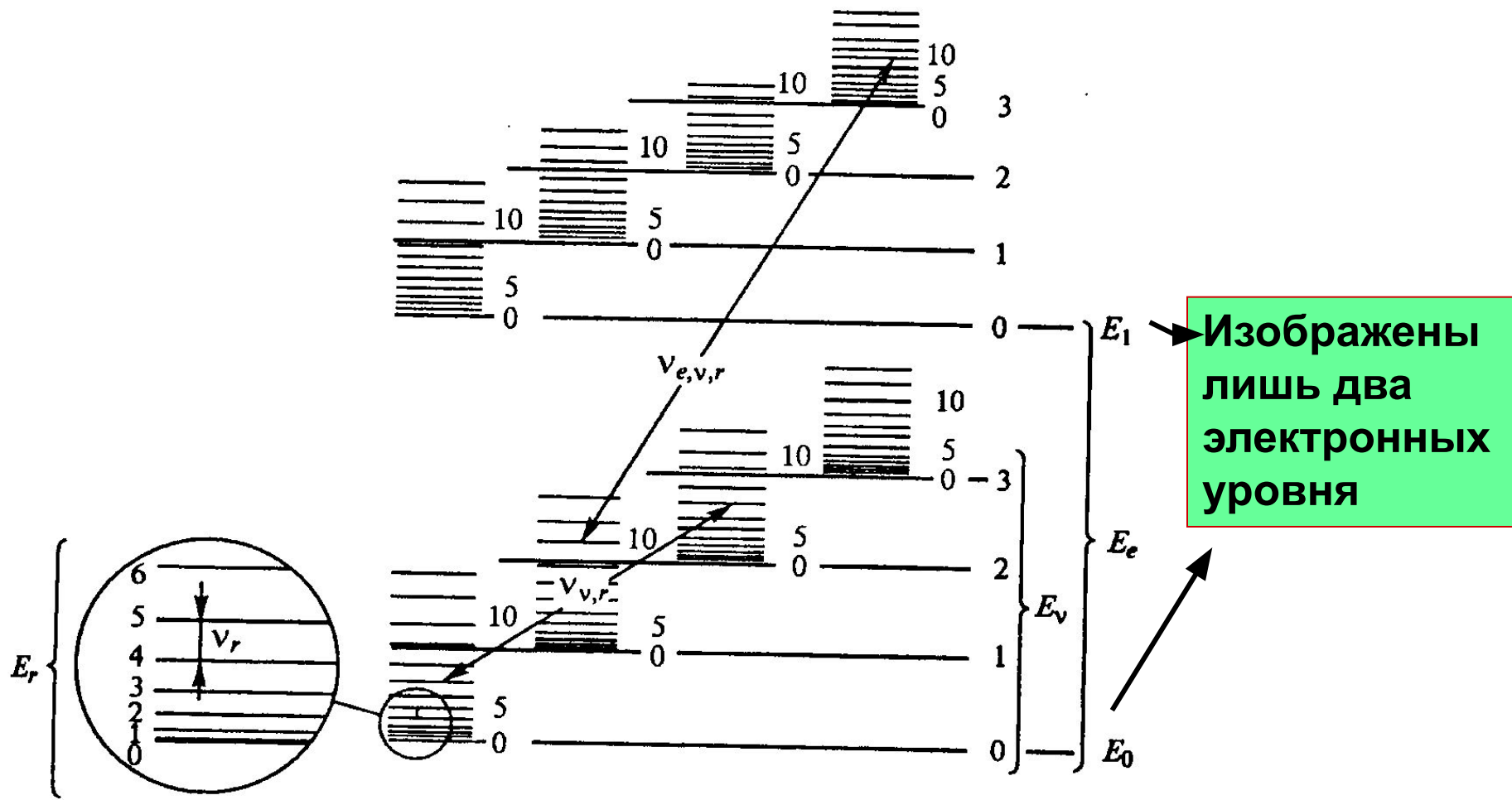


Рис.      Схема энергетических уровней двухатомной молекулы:

$E_e$  — уровни электронной энергии;  $E_v$  — уровни колебательной энергии;  $E_r$  — уровни вращательной энергии;  $\nu_{e,v,r}$  — переходы, соответствующие электронно-колебательному спектру;  $\nu_{v,r}$  — переходы, соответствующие колебательно-вращательному спектру;  $\nu_r$  — переходы, соответствующие вращательному спектру



## Интенсивность спектральных линий

Под **интенсивностью** линии обычно понимают энергию, испускаемую, поглощаемую или рассеиваемую в единицу времени. Интенсивность в спектрах испускания и поглощения зависит от вероятностей соответствующих переходов и заселенностей уровней, исходных для этих переходов.

**Испускание (эмиссия)** - спонтанный процесс – переход атома из возбужденного в невозбужденное состояние. Время жизни в возбужденном состоянии  $10^{-7} - 10^{-9}$  сек.

Интенсивность линий ( $I_e$ ) в спектре испускания определяется выражением

$$I_e = h \nu_{ij} A_{ij} N_i$$

Где  $\nu_{ij}$  – частота линии, отвечающая переходу  $i \rightarrow j$  с испусканием;  
 $A_{ij}$  – коэфф. Эйнштейна, определяющий вероятность перехода;  
 $N_i$  – заселенность возбужденного уровня  $i$  (концентрация частиц в состоянии  $i$  )

**Поглощение (абсорбция)** - вынужденный процесс, происходит при поглощении частицей кванта света.

**Интенсивность линии ( $I_a$ ) в спектре поглощения определяется выражением**

$$I_a = h \nu_{ji} \rho(\nu_{ji}) B_{ji} N_j$$

Где  $\nu_{ji}$  – частота линии, отвечающая переходу  $j \rightarrow i$  с поглощением;  
 $\rho(\nu_{ji}) = n h \nu_{ji}$  – плотность поглощаемого излучения или энергия квантов поглощенных в единице объема ( $n$ - число фотонов в единице объема);  $B_{ji}$  – коэфф. Эйнштейна, определяющий вероятность поглощения в расчете на единицу плотности поглощенного излучения ;  $N_j$  – заселенность исходного уровня  $j$  (концентрация частиц в состоянии  $j$ )

**Коэфф- ты Эйнштейна являются постоянными величинами, не зависящими от внешних условий. Они определяются природой частиц и уровней, между которыми совершается переход. Для запрещенных переходов коэфф. Эйнштейна равны нулю**

**Идентификация (распознавание) атомов или молекул вещества происходит за счет регистрации электромагнитного спектра.**

Под «электромагнитным спектром» будем понимать  
Функцию распределения фотонов по энергиям –  
-зависимость между энергией кванта и числом квантов в  
единицу времени, обладающих этой энергией  
(интенсивностью)

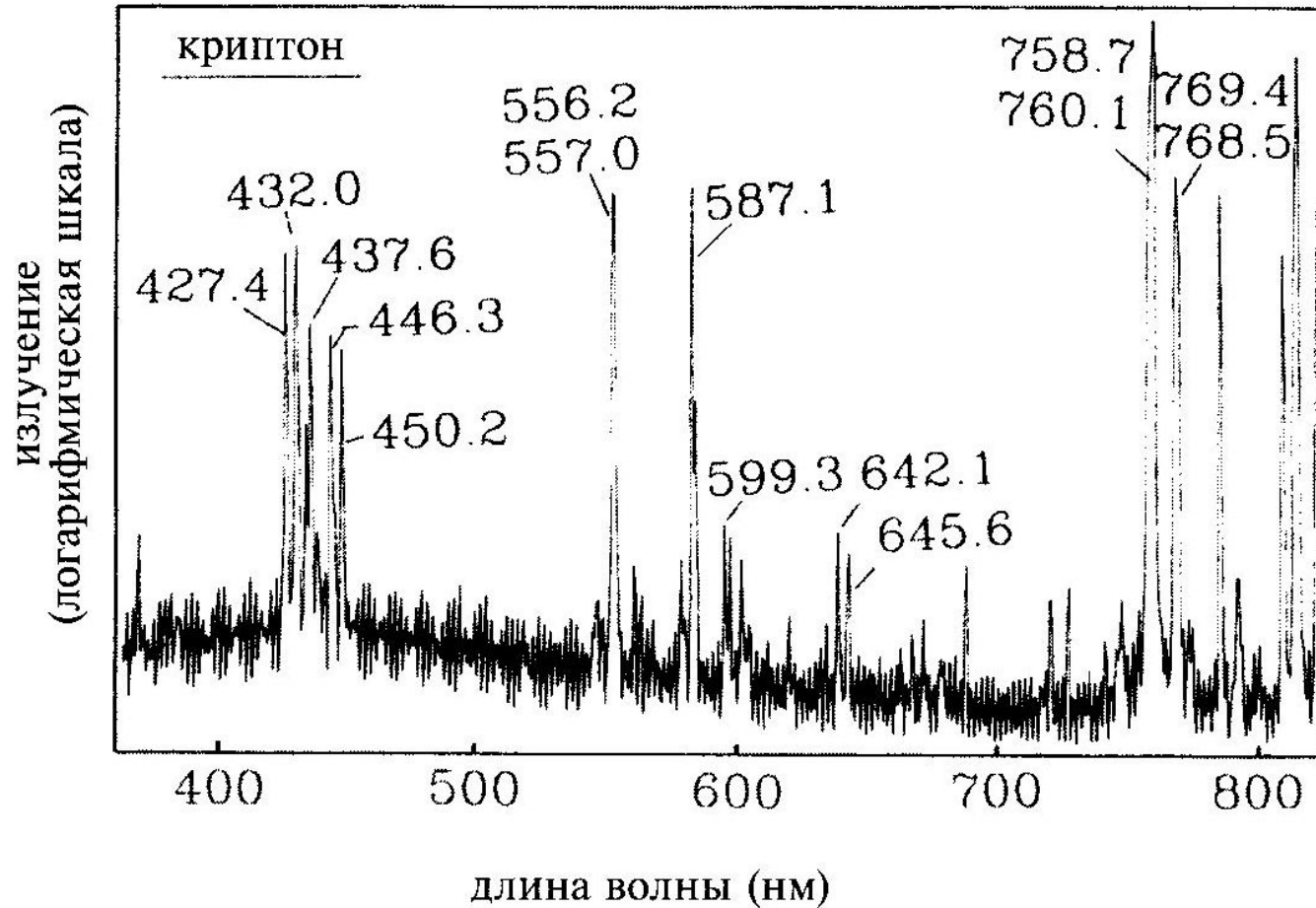
Энергия однозначно связана с частотой и длиной волны

**Электромагнитный спектр зависимость между  
частотой или длиной волны и интенсивностью  
излучения**

Пример спектра двух математических волн с разной частотой

В природе такого не бывает

# Эмиссионный спектр



Спектр криптоновой калибровочной лампы с указанием основных длин волн, полученных сканированием с разрешением 2 нм (логарифмическая шкала ординат)

# Эмиссионный спектр

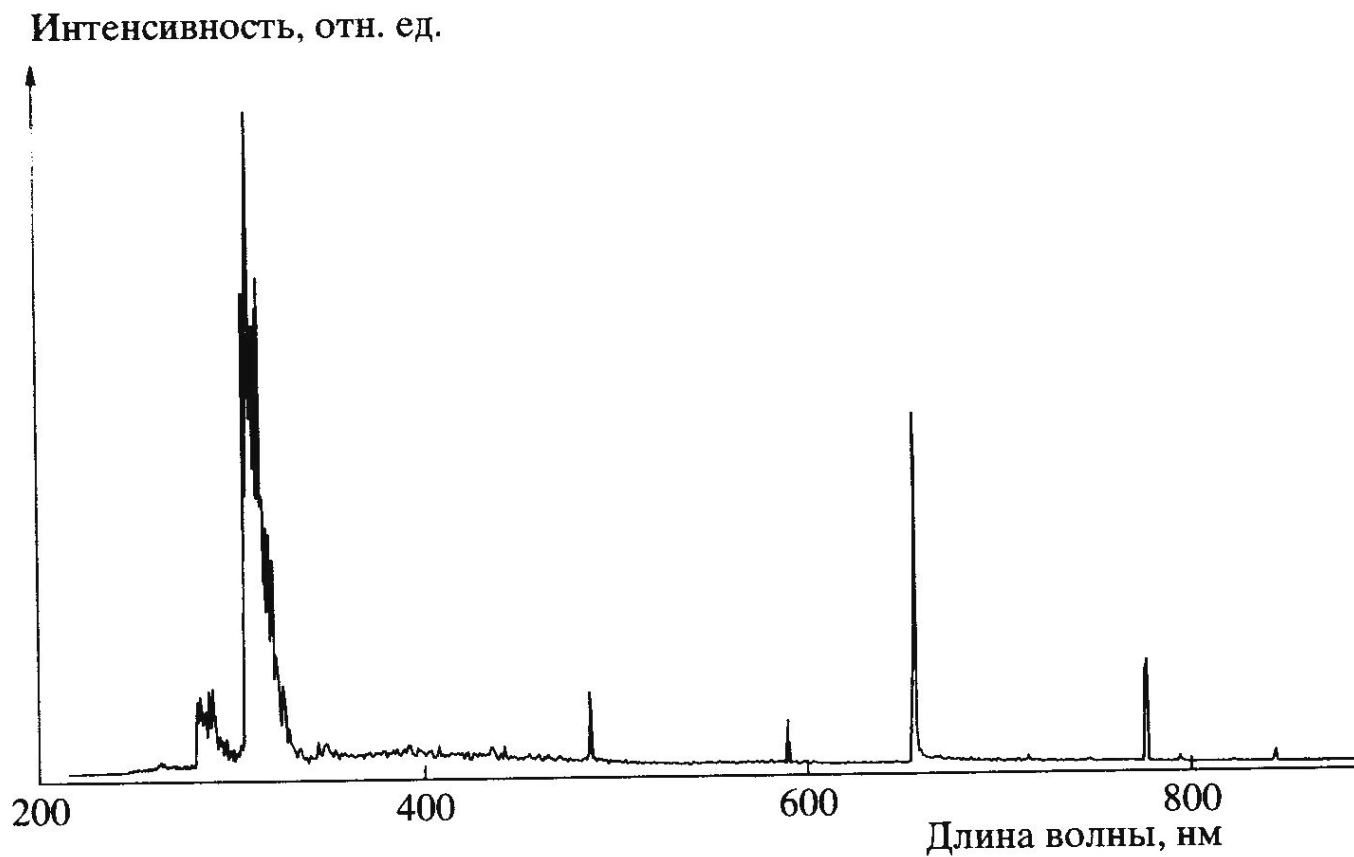
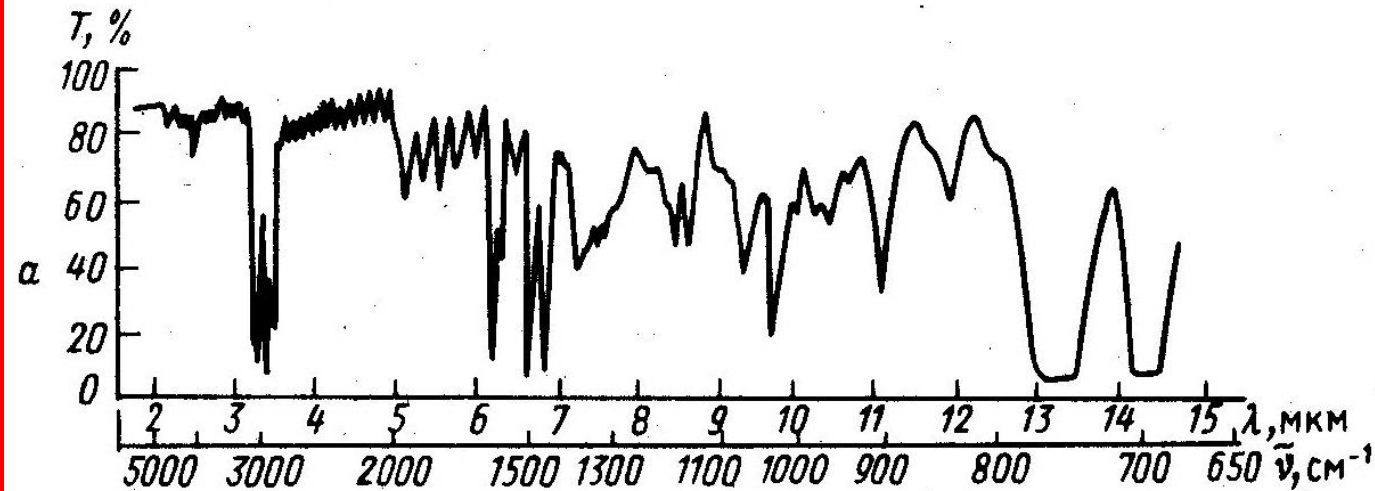


Рис. 3. Спектр фонового излучения. Условия: 0.35 М  $\text{HNO}_3$ , напряжение 2.2 кВ.

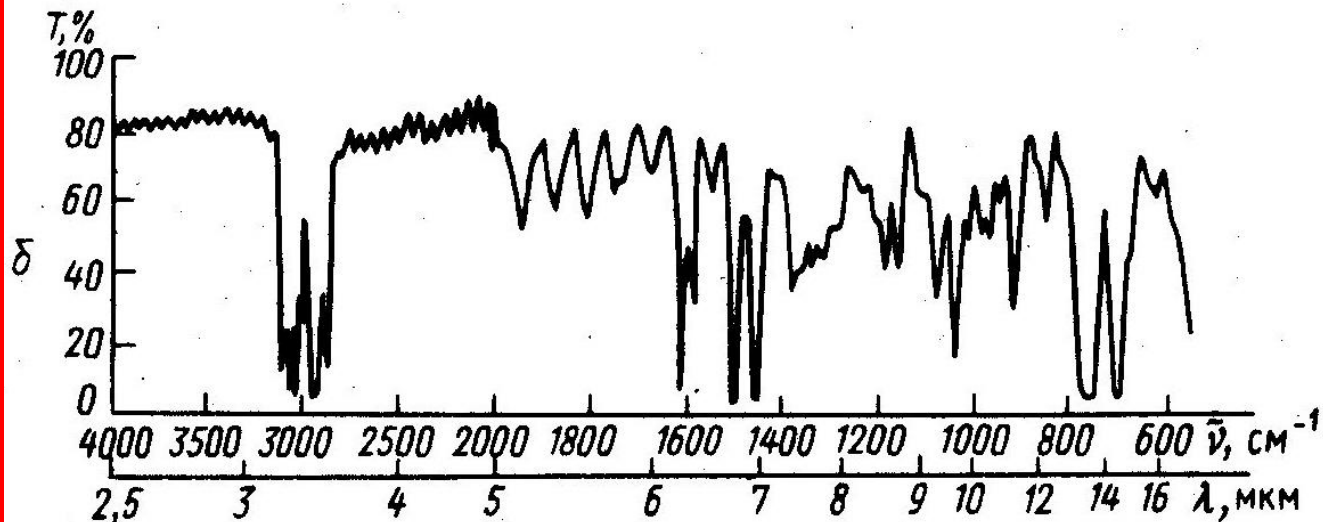
# Спектр поглощения (адсорбции)- пример

## Инфракрасный спектр пленки полистирола



$T$  – пропускание  
(в %)

$$T = I / I_0$$



Инфракрасный спектр пленки полистирола с линейной шкалой длин волн (а) и с линейной шкалой волновых чисел (б)

В природе спектры никогда не имеют бесконечно тонкие линии

## Вид спектральной линии

Спектральная линия всегда имеют конечную ширину и характеризуются: 1) положением (длина волны или частота соответствующая  $\max$  интенсивности линии) ; 2) интенсивностью  $\max$  (относительной интенсивностью); 3) полушириной линии ( интервал длин волн или частот на полувывсоте линии)

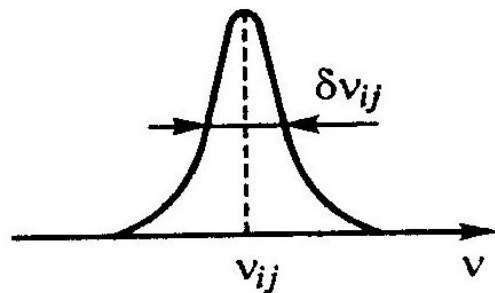
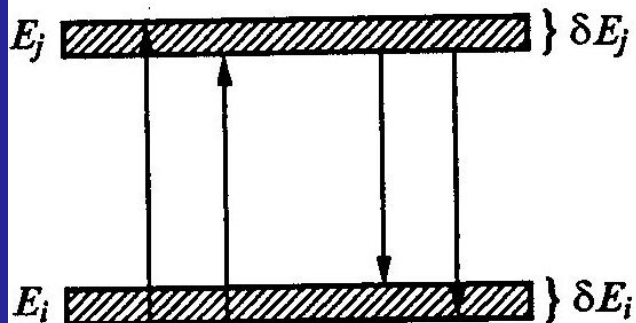
## Причины уширения спектральных линий

Основная причина – **инструментальная** – регистрирующие приборы имеют ограниченную разрешающую способность различать близко расположенные линии (возможен случай, когда две близко расположенные линии регистрируются как одна )



# Фундаментальные причины уширения спектральных линий

1. Естественное уширение. Уровни не бесконечно тонкие, каждый энергетический уровень характеризуется некоторой шириной, а каждый переход некоторым интервалом разностей энергий. Спектральная линия занимает некоторый интервал длин волн. Это следует из соотношения неопределенности Гейзенберга, определяющего ширину энергетического уровня



Ширина энергетических уровней и спектральной линии

$$\delta E \sim h / (2\pi\delta t)$$

Время жизни уровня

$$\delta \nu_{ij} = \delta E_{ij} / h.$$

Интервал частот линии

Естественная ширина линии  $10^{-5}$  нм

## 2. Допплеровское уширение (эффект Допплера)

при движении источника излучения по направлению к наблюдателю частота излучения увеличивается  
от наблюдателя уменьшается

Частицы при излучении двигаются

С ростом температуры ширина спектральных линий возрастает  
доплеровское уширение порядка  $10^{-3}$  нм

**3. Лоренцевское (ударное) уширение.** Частица может переходит из возбужденного в невозбужденное состояние излучая квант света при соударениях. В этом случае время жизни возбужденного состояния ограничено временем между столкновениями частиц. Если это время мало, то в соответствии с соотношением Гейзенберга происходит значительное уширение энергетического уровня и соответственно уширение спектральной линии. С ростом давления уширение возрастает при атм давл. Для эмиссионного спектра в видимом диапазоне порядок  $10^{-2}$  нм

И так спектральная линия всегда имеет **определенную ширину, основная причина инструментальная (приборная)**

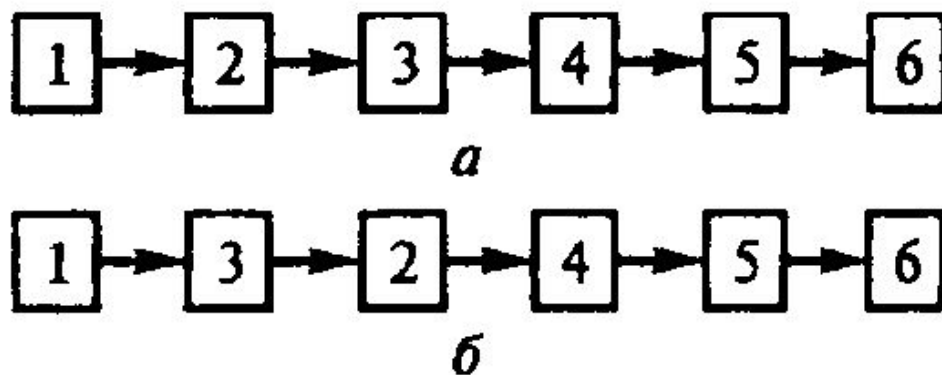
Регистрация электромагнитного излучения (света) т. е. регистрация спектральных линий осуществляется с помощью **спектральных приборов**

# Спектральные приборы их основные узлы



**Рис.**  Блок-схема эмиссионного спектрального прибора:

*1* — источник излучения; *2* — отделение для пробы; *3* — анализатор излучения; *4* — приемник излучения; *5* — система усиления электрического сигнала; *6* — регистрирующее устройство



**Рис.** ● Блок-схема абсорбционного спектрального прибора с прямой (а) и обращенной (б) конфигурацией:

1 — источник излучения; 2 — анализатор излучения; 3 — отделение для проб (кюветное отделение); 4 — приемник излучения; 5 — система усиления электрического сигнала; 6 — регистрирующее устройство

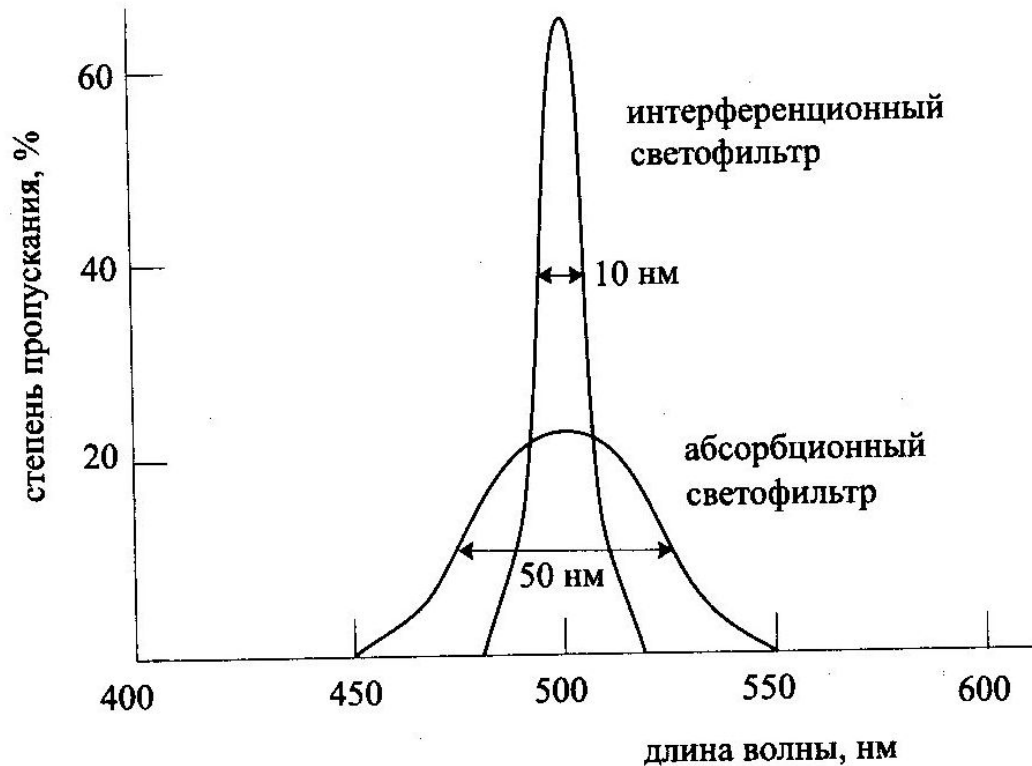
**Анализатор излучения** осуществляет разложение светового потока (по длинам волн) и тем самым дает возможность (узнавание) вещества

Разложение светового потока может быть осуществлено

1. Светофильтром
2. Монохроматором
3. Полихроматором

# Светофильтры

1. Абсорбционные (цветные стекла)
2. Интерференционные



Степень пропускания и эффективная спектральная ширина интерференционного и абсорбционного светофильтров

# Монохроматоры

## Основные части

-входная щель

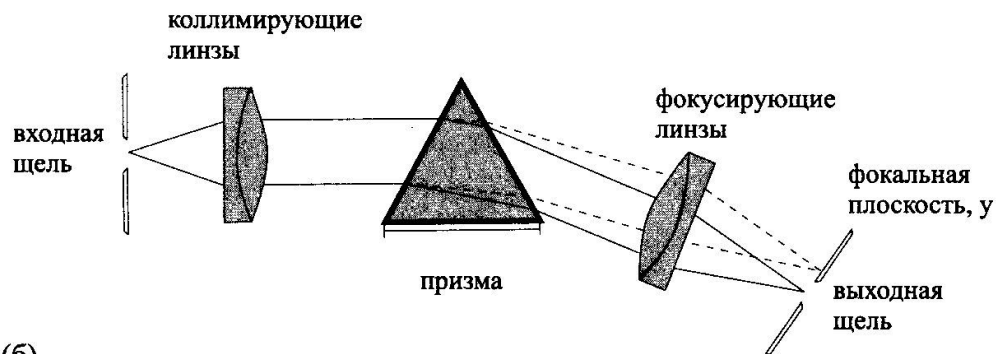
-система линз или зеркал для получения параллельного светового потока

-диспергирующий элемент для разложения света (призма или дифракционная решетка)

-фокусирующее устройство на выходную щель

-выходная щель для получения желаемой спектральной ширины

(а)



(б)

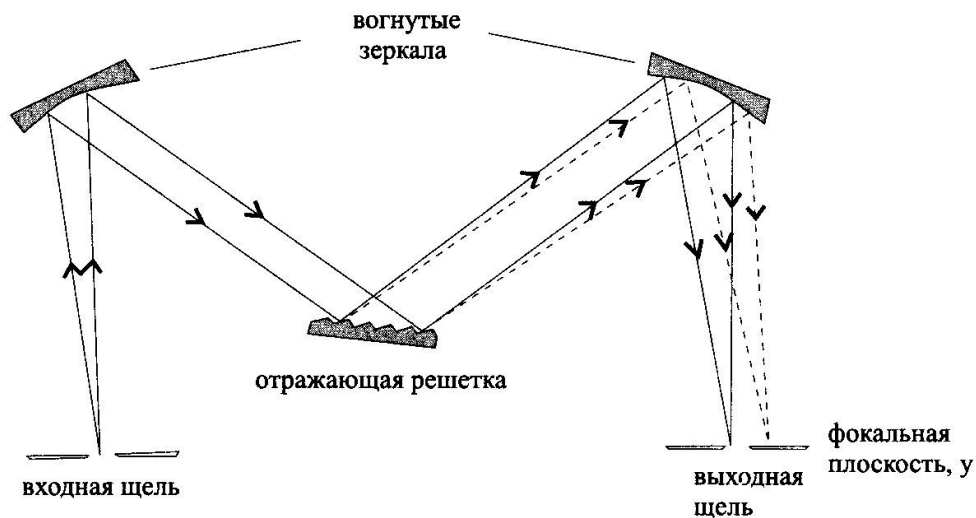


Рис. ■ Схемы монохроматоров на основе призмы (монохроматор Бунзена) (а) и отражающей дифракционной решетки (Черни-Тернера) (б).



# Характеристики монохроматора

**1. Дисперсия** - линейная дисперсия соответствует расстоянию в плоскости выходной щели между двумя спектральными линиями различающимися на 1 нм (пояснение рис.)

**2. Обратная дисперсия** - разность длин волн , на расстоянии 1 нм

**3. Разрешающая способность  $R$**  – характеризует интервал длин волн  $\Delta\lambda$  двух близких спектральных линий равной интенсивности, которая позволяет наблюдать их отдельно

$$R = \lambda / \Delta\lambda$$

Поясняющий рис на доске

# Приемники излучения

1. Фотопластинки (прошлое)

2. Фотоэлектронные умножители (ФЭУ)  
используют явление внешнего фотоэффекта  
(поясняющий рис.)

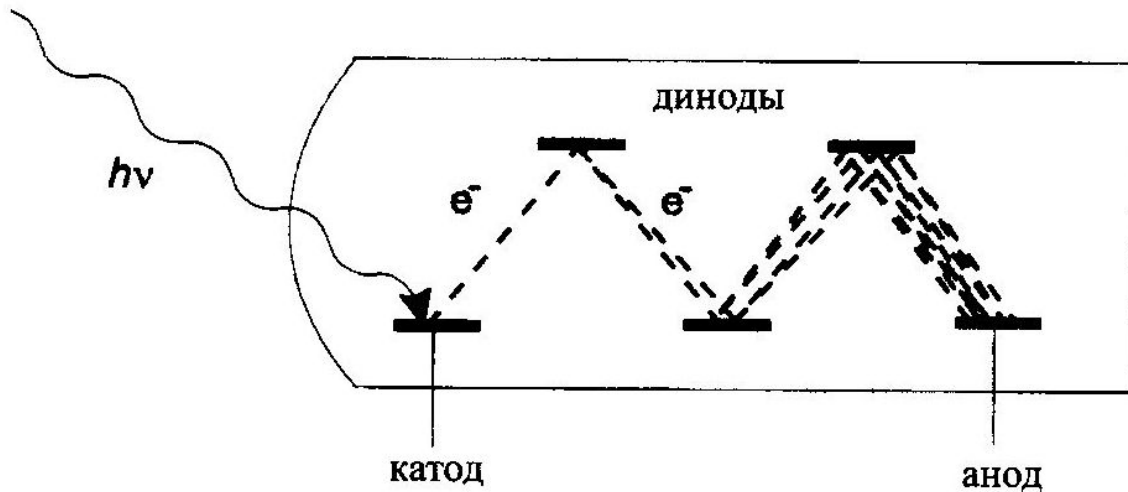


Схема строения фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

### 3. Фотоэлементы (фотодиоды) -диодные линейки- явление внутренних фотоэффект

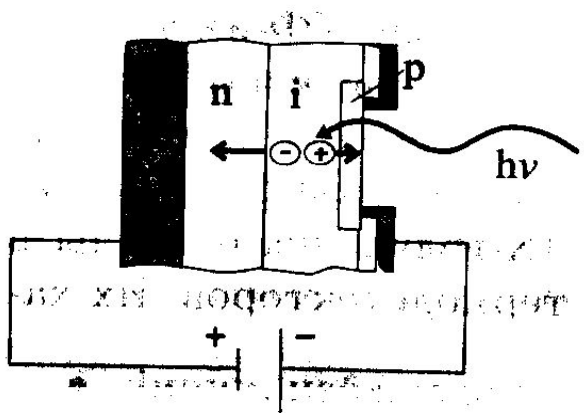


Рис.  Схема устройства фотодиода.

При попадании света, каждый фотон генерирует в полупроводнике пару носителей заряда – электрон и дырку. В цепи возникает ток.

### 4. Термодетекторы (баллометры) в ИК -области

# Методы атомной спектроскопии

будет рассматривать методы относящиеся **ТОЛЬКО**  
**к оптической спектроскопии** (оптический диапазон длин волн)

**В методах определяются атомы в анализируемом веществе, поэтому при выполнении анализа происходит перевод анализируемого вещества в атомарное состояние**

На чем **базируются (основаны)** методы атомной спектроскопии

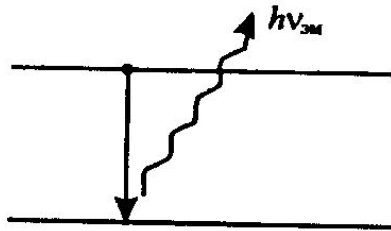
-основаны на переходах валентных электронов атома

-атомные спектры дискретны(линейчатая структура)

- индивидуальный характер спектров делает возможным однозначное распознавание атомов (**качественный анализ**)

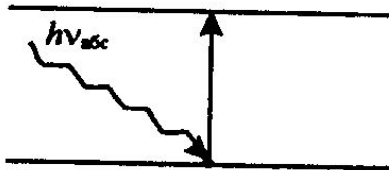
- эмпирическая зависимость между интенсивностью отдельных линий (аналитических) и количеством атомов в пробе позволяет проводить **количественный анализ**

# Схемы процессов, лежащих в основе методов спектроскопии



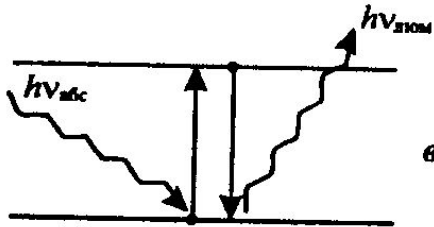
*a*

**Атомно - эмиссионной**



*б*

**Атомно - абсорбционный**



*в*

**Атомно - флуоресцентный**

# Классификация оптических методов атомной спектроскопии

Метод	Процесс	Способ		
		атомизации	возбуждения	регистрации
Атомно – эмиссионный (АЭС)	Эмиссия фотонов	Высоко- температурный	Высоко- температурный	Электро- магнитная
Атомно – флуоресцентный (АФС)	Эмиссия фотонов	Высоко- температурный	Электромагнит- ное излучение (УФ – вид.)	Электро- магнитная
Атомно – абсорбционный (ААС)	Абсорбция фотонов	Высоко- температурный	<b>Не требуется</b>	Электро- магнитная

# Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)

-основана на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов.

Аналитический сигнал интенсивность испускаемого излучения  $I$

*Вспомним от чего зависит интенсивность линии испускания*

Возбужденные и невозбужденные атомы находятся в термодинамическом равновесии - описываемого законом распределения Больцмана

Т.о. число возбужденных частиц  $N^*$  прямо пропорционально числу невозбужденных  $N^0$ , т.е. фактически общему числу данных атомов  $N$  в анализаторе.

$N$  пропорционально концентрации определяемого элемента  $C$ ,  
можно было бы ожидать  
прямо пропорциональную зависимость между  $I$  и  $C$

На практике используется уравнение **Ломакина – Шайбе** (**нелинейно**), зависимость между **I** и **C** используется при определенной длине волны (**аналитическая линия**), которая характеризует определяемый элемент (**селективность определения**)

**уравнение Ломакина – Шайбе, основное количественное соотношение атомно- эмиссионного анализа**

$$I = aC^b$$

Коэффициент **a** является сугубо эмпирической величиной, зависящей от условий процесса. **b** – коэффициент, характеризующий самопоглощение (объяснение потом).



Еще раз вспомним (зарисовывать не надо)



**Рис. ■** Блок-схема эмиссионного спектрального прибора:

*1* — источник излучения; *2* — отделение для пробы; *3* — анализатор излучения; *4* — приемник излучения; *5* — система усиления электрического сигнала; *6* — регистрирующее устройство

**В источнике излучения (цифра 1) происходят процессы приводящие к атомизации определяемого элемента и возбуждении атомов.**

# Источники атомизации и возбуждения

Важнейшей характеристикой источников является его температура. От температуры зависит физико-химическое состояние анализируемого вещества, в конечном счете величина аналитического сигнала и метрологические характеристики методики.

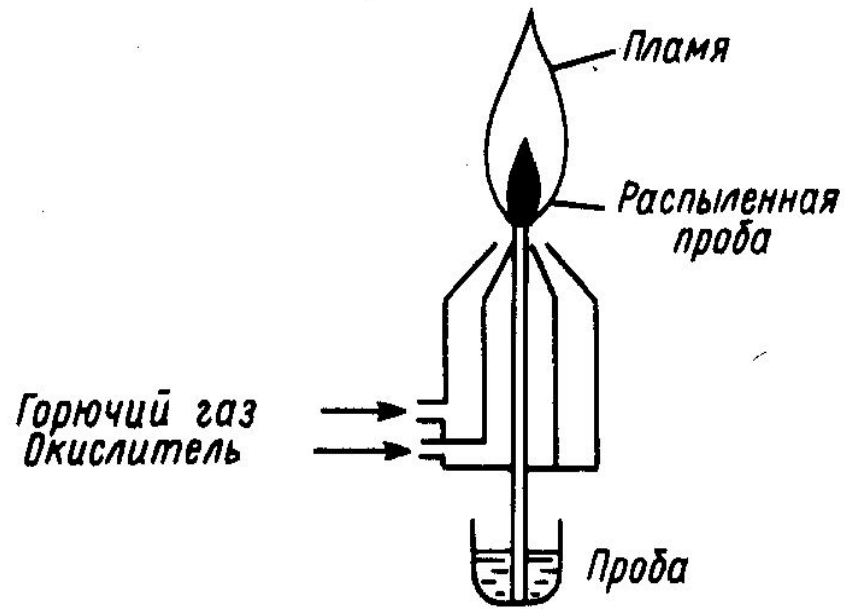
1. **Пламя** температура возбуждения 2000-3000 К  
возбуждаются элементы щелочных и щелочноземельных металлов (используется для анализа **жидкостей**)

4. **Индуктивно - связанная плазма (ИСП)**  
температура 6000 - 10000 К (используется для анализа **жидкостей**)

2. **Дуговой разряд**  $U = 30-80\text{v}$   $I = 30-50\text{ A}$   
температура 4000 - 6000 К  
для количественного анализа **порошковообразных материалов - руд, минералов, осадочистых веществ**

3. **Искровой разряд** Частота сотни Гц  $U = 40\text{ кВ}$   
температура 10000 - 15000 К (используется также как и дуга)

# Схема горелки для пламенной атомной спектроскопии



# Индуктивно связанная плазма (ИСП) - самый современный источник атомизации и возбуждения

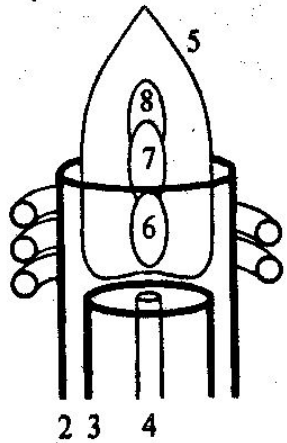


Рис. XXXX Схематическое изображение факела индуктивно-связанной плазмы. 1 — индукционная катушка; 2 — внешняя трубка; 3 — средняя трубка; 4 — инжекторная трубка для ввода пробы; 5 — плазма; 6 — зона атомизации; 7 — зона эмиссии атомных линий; 8 — зона эмиссии ионных линий. Плазмообразующий (внешний) газ вводят между внешней и средней трубками, дополнительный (вспомогательный) газ вводят между средней и инжекторной трубками, газ-носитель вводят через инжекторную трубку.

Температура аргоновой плазмы изменяется по высоте факела и составляет 6000-10000 °С. Мощность высокочастотного излучения от 750 до 1500 Вт, частота 40, 68 МГц.

Метод ИСП – АЭС возбуждается большинство элементов , хорошей воспроизводимостью

-недостаток высокая стоимость оборудования и расходных материалов

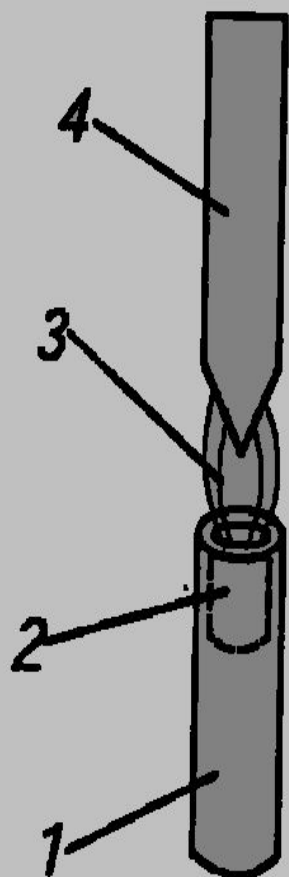
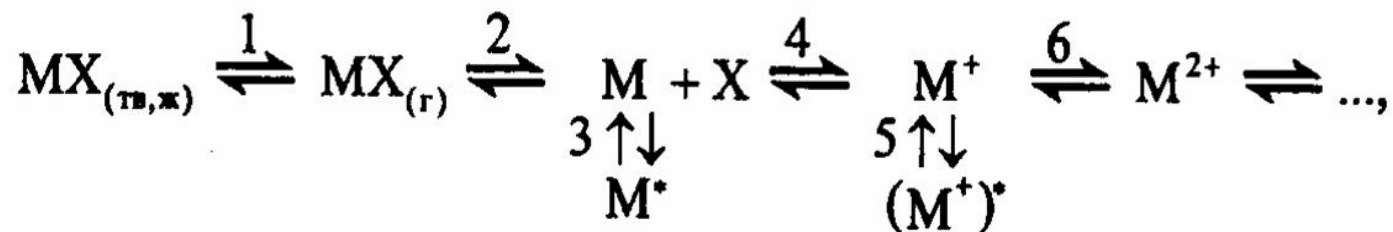


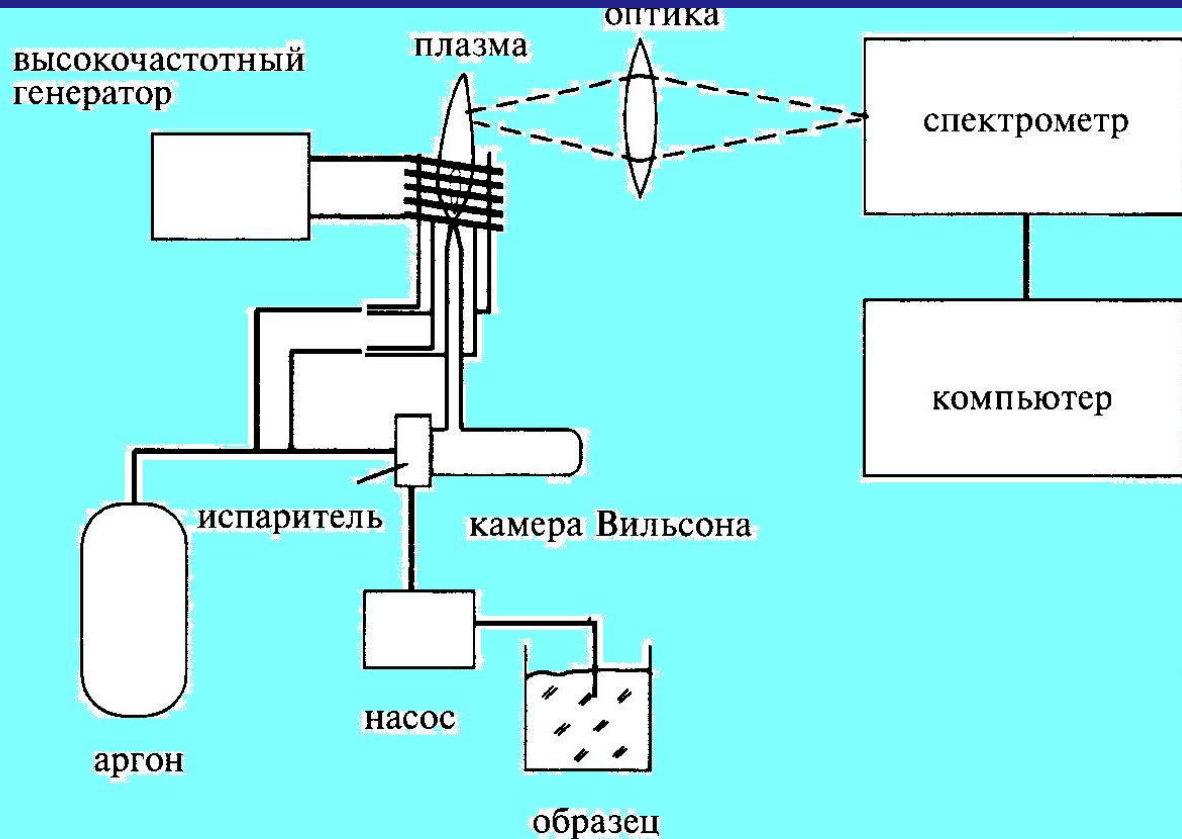
Схема дугового (искрового) атомизатора для атомно-эмиссионной спектроскопии:  
1 — нижний электрод; 2 — углубление для пробы; 3 — зона электрического разряда; 4 — верхний электрод

Общую схему процессов, происходящих с веществом в атомизаторе при высокой температуре, можно представить следующим образом:



где  $\text{M}$  — определяемый элемент;  $\text{M}^*$  — возбужденное состояние.

В атомизаторе проба, исходно находящаяся в твердом или жидком состоянии, испаряется (стадия 1)\*. Затем атомизируется (стадия 2). Свободные атомы  $\text{M}$  участвуют далее в двух независимых параллельных процессах: возбуждении (стадия 3) и ионизации (стадия 4); образующиеся при этом ионы  $\text{M}^+$  также могут возбуждаться (стадия 5) или ионизироваться далее (стадия 6).



## Анализ жидкости

1. С помощью вспомогательного газа образец распыляется (размер капель около 10 мкм)
2. Потокм газа аэрозоль подается в высокочастотное поле большой интенсивности тороидальной силовой катушки
3. Внутри тороидальной катушки образуется «горячая» плазма (факел). Это не процесс окисления

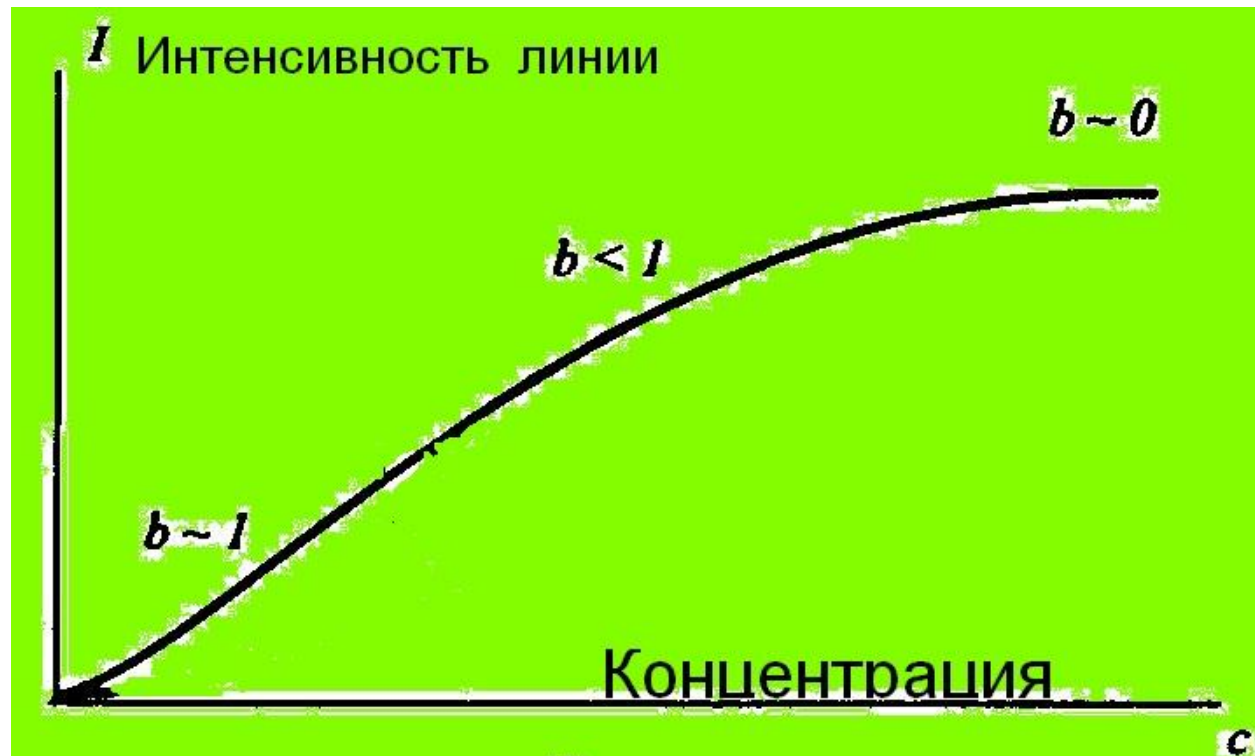
4. Оптическая система направляет свет факела в спектрометр, который выделяет и детектирует отдельные спектральные линии для дальнейшей обработки с помощью компьютера.

## **Основные этапы выполнения анализа в АЭС.**

- 1. Выбор аналитической линии (или нескольких линий) и условий выполнения анализа (атомизации и регистрации) для определяемого элемента. Например, Al определяется по линиям 308,215 и 396,152 нм; Са - по 315,887 и 317,933 ; Na – 588,995 и 589,592**
- 2. Построение градуировочного графика (урав. Ломакина – Шайбе) на выбранных линиях с использованием различных стандартных образцов или приготовленных образцов сравнения для определяемого элемента. Возможно построение нескольких графиков для различных интервалов концентрации**
- 3. Анализ образца (образцов) в тех же условиях, что и построение градуировочного графика.**
- 4. Определение концентрации элемента в анализируемом образце с использованием градуировочного графика.**



## Зависимость интенсивности эмиссионной спектральной линии от концентрации определяемого элемента



уравнение Ломакина  
– Шайбе

$$I = aC^b$$

Для определения концентрации в анализируемом образце можно использовать только линейную часть графика. Поэтому каждый градуировочный график годится только для определенного (ограниченного интервала концентраций)

Зависимость между интенсивностью испускания и концентрацией определяемого элемента в общем случае **нелинейная**.

## **ПРИЧИНЫ-**

**Спектральные помехи – взаимодействие вещества с излучением**

**Физико - химические помехи – низкой эффективностью распыления, неполным испарением пробы и т.д. (взаимодействие веществ между собой)**

# Спектральные помехи в атомной эмиссии

1. Излучение и поглощение фона (неселективное) в частности при дуговой или искровой атомизации помехи со стороны молекул CN и CO<sub>2</sub> в области 360-460 нм
2. Наложение атомных спектральных линий (чем выше температура источника, тем больше линий)
3. Самопоглощение – часть излучения возбужденных атомов может поглотиться невозбужденными атомами того же элемента, находящимися в периферийной части атомизатора  
в ИСП - самопоглощение меньше всего

## **Метрологические характеристики и аналитические возможности атомно-эмиссионного метода**

Пределы обнаружения в АЭС зависят от способа атомизации и природы определяемого элемента и могут изменяться в широких пределах. Для легковозбудимых и легкоионизирующихся элементов (щелочные и большинство щелочноземельных металлов) наилучшим источником атомизации является пламя (  $C_{min}$  до  $10^{-7}$  % масс.). Для большинства других элементов наивысшая чувствительность достигается при использовании ИСП (до  $10^{-8}$  % масс.).

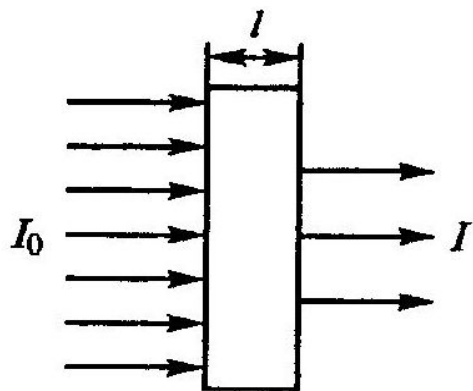
Верхние границы определяемых содержаний в АЭС лимитируются главным образом самопоглощением и связанным с ним нарушением линейности градуировочной характеристики. Диапазон определяемых концентраций в АЭС состоит обычно из нескольких отдельных поддиапазонов, каждый из которых перекрывает не более 1 порядка, а все вместе — 2—3 порядка. При использовании ИСП в качестве источника атомизации и возбуждения самопоглощение крайне незначительно, а «единый» диапазон линейности может достигать 4—5 порядков величин концентрации.

**Воспроизводимость.** В АЭС аналитический сигнал пропорционален заселенности возбужденного состояния атомов и поэтому весьма **чувствителен к флуктуациям температуры.** Для наиболее стабильных источников атомизации (пламя, ИСП) величины  $s$ , составляют 0,01 — 0,05, что является хорошей воспроизводимостью для инструментальных методов анализа. Однако для **искрового** и особенно **дугового разрядов** воспроизводимость существенно хуже ( 0,05 — 0,1 и 0,1 — 0,2, соответственно).

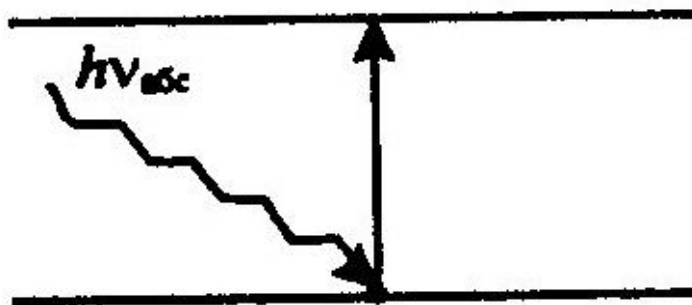
# Атомно – абсорбционная спектроскопия (ААС)

**ААС** основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами. Таким образом, в ААС, как и в АЭС, **необходима предварительная атомизация пробы**. Однако если в АЭС аналитический сигнал формируют возбужденные атомы, то в **ААС — невозбужденные**.

Схема процесса  $\longrightarrow$



Поглощение монохроматического лучистого потока слоем вещества



Аналитический сигнал - **оптическая плотность A**

$$A = \lg I_0 / I$$

пропорциональна концентрации поглощающих частиц

**Закон Бугера – Ламберта - Бера**

$$A = \lg I_0 / I = klc.$$

где **k** – коэфф. поглощения (зависит от длины волны);

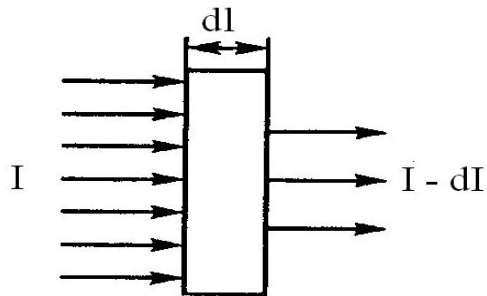
**l** – длина поглощающего слоя (длина кюветы);

**c** – концентрация определяемого элемента

Если концентрация в **моль/л** а толщина слоя в **см** ;

**k** - коэфф поглощения называется **молярным коэфф. поглощения**

# Основной закон светопоглощения закон Бугера-Ламбера-Бера (на семинаре)



Поглощение монохроматического лучистого потока слоем вещества

$$-dI = k'lc dl$$

$k'$  - коэфф пропорц., зависящий от длины волны и природы вещества

$c$  - концентр поглощ. вещества

$$I = I_0 e^{-k'lc} \quad \text{или} \quad I = I_0 \cdot 10^{-klc}$$

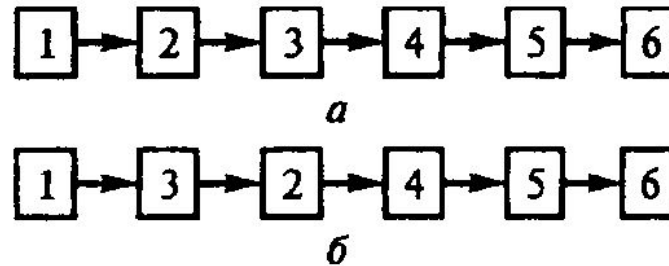
$$T = I / I_0 = 10^{-klc}$$

закон Бугера-Ламбера-  
Бера

$$A = \lg I_0 / I = klc.$$



## Аппаратура для ААС (еще раз, если хотите)



**Рис. 11.7.** Блок-схема абсорбционного спектрального прибора с прямой (*a*) и обращенной (*b*) конфигурацией:

*1* — источник излучения; *2* — анализатор излучения; *3* — отделение для проб (кюветное отделение); *4* — приемник излучения; *5* — система усиления электрического сигнала; *6* — регистрирующее устройство

## Источники излучения для ААС

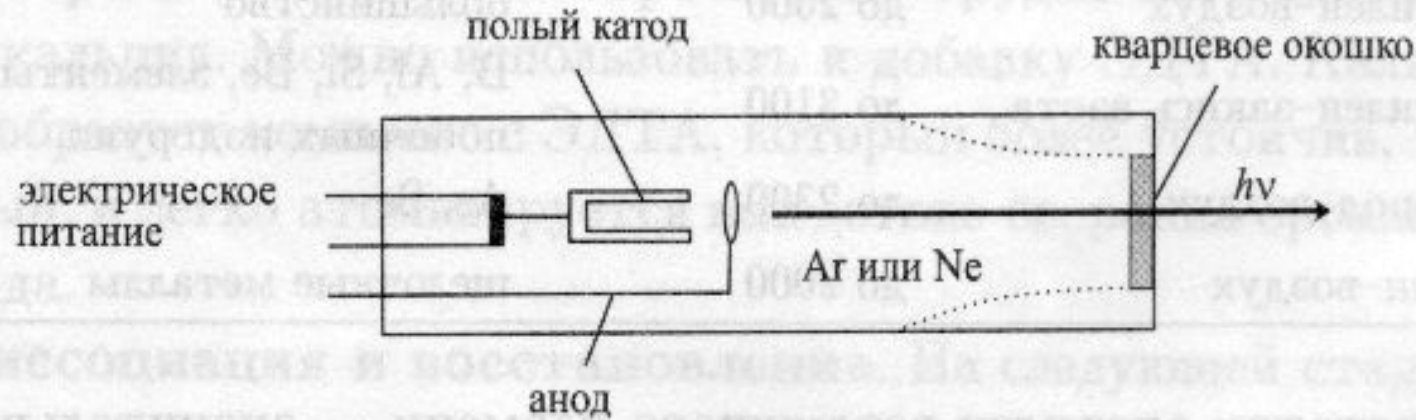
**Источник** служат для излучения атомной линии определяемого элемента (обычно металла). Излучение проходит через атомарный пар и частично поглощается.

Главное требование, предъявляемое к источникам, — **высокая степень монохроматичности излучения.**

В ААС в качестве источников излучения наибольшее распространение получили разрядные лампы — **лампы с полым катодом и безэлектродные разрядные лампы.** Они являются источниками линейчатых спектров.

В последние время используются **перестраиваемые лазерные диоды.**

**Лампа с полым катодом** представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом под низким давлением, внутри которого находятся два электрода — катод и анод. **Катод изготавливается из чистого металла. Материал катода является определяемым элементом.** При подаче напряжения на электроды возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа-наполнителя. Последние бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую фазу. Там эти атомы возбуждаются и испускают излучение, характерное для свободных атомов соответствующего элемента. **Спектр излучения лампы с полым катодом — это атомный спектр материала катода (плюс линии, испускаемые возбужденными ионами газа-**



**Рис. 3.20.** Схема строения лампы с полым катодом.

# Атомизаторы

В ААС, в отличие от АЭС, роль атомизатора состоит **только в переводе пробы в атомарное состояние**, но не в возбуждении атомов. Поэтому рабочий диапазон температур в ААС (около 800—3000 °С) в целом существенно ниже, чем в АЭС.

**Основные типы источников атомизации**, применяемые в АЭС, — это **пламена и электротермические (непламенные) атомизаторы**.

# Пламя

Важнейшим параметром является длина пламени, т.к. количество поглощений зависит от длины зондируемых паров атомов образца. Свет должен проходить через длинное узкое пламя (длиной 10см), создаваемое щелевой горелкой.

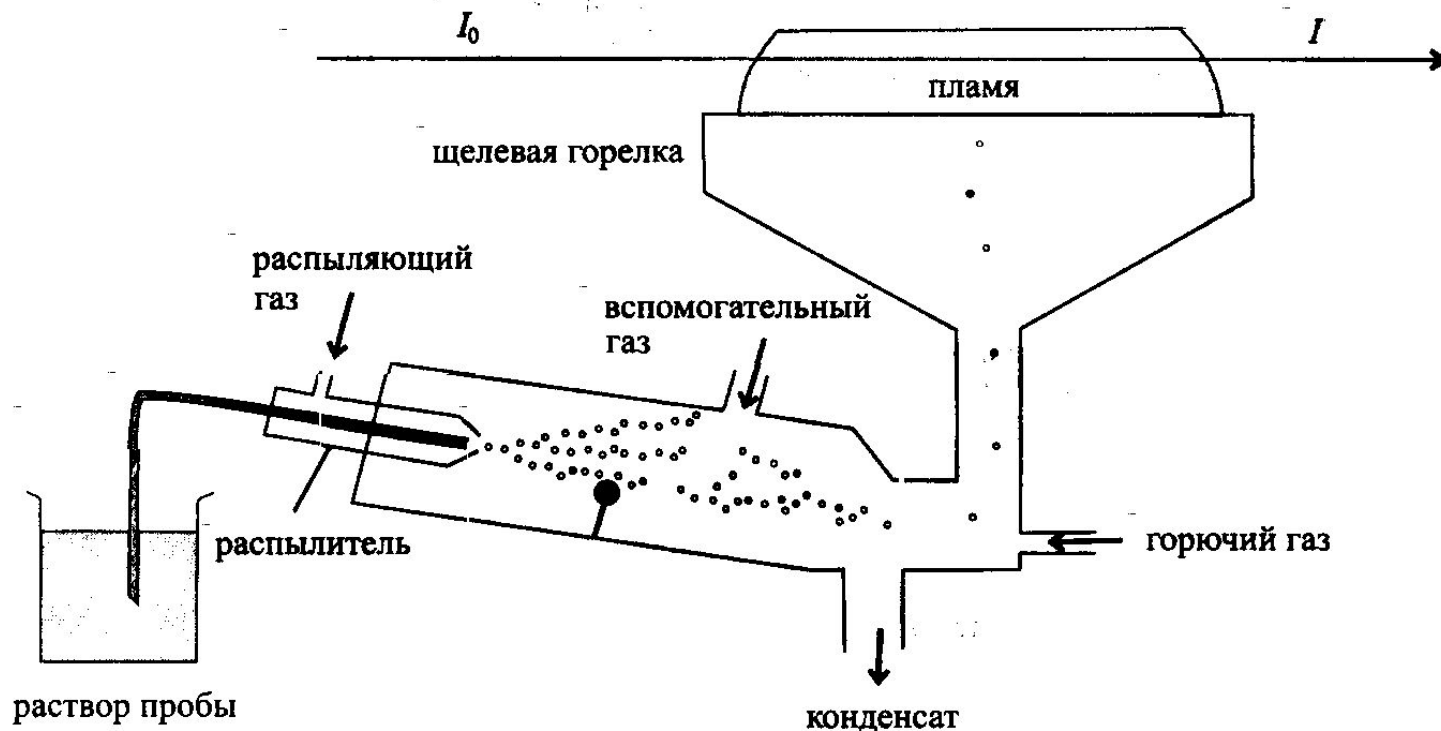
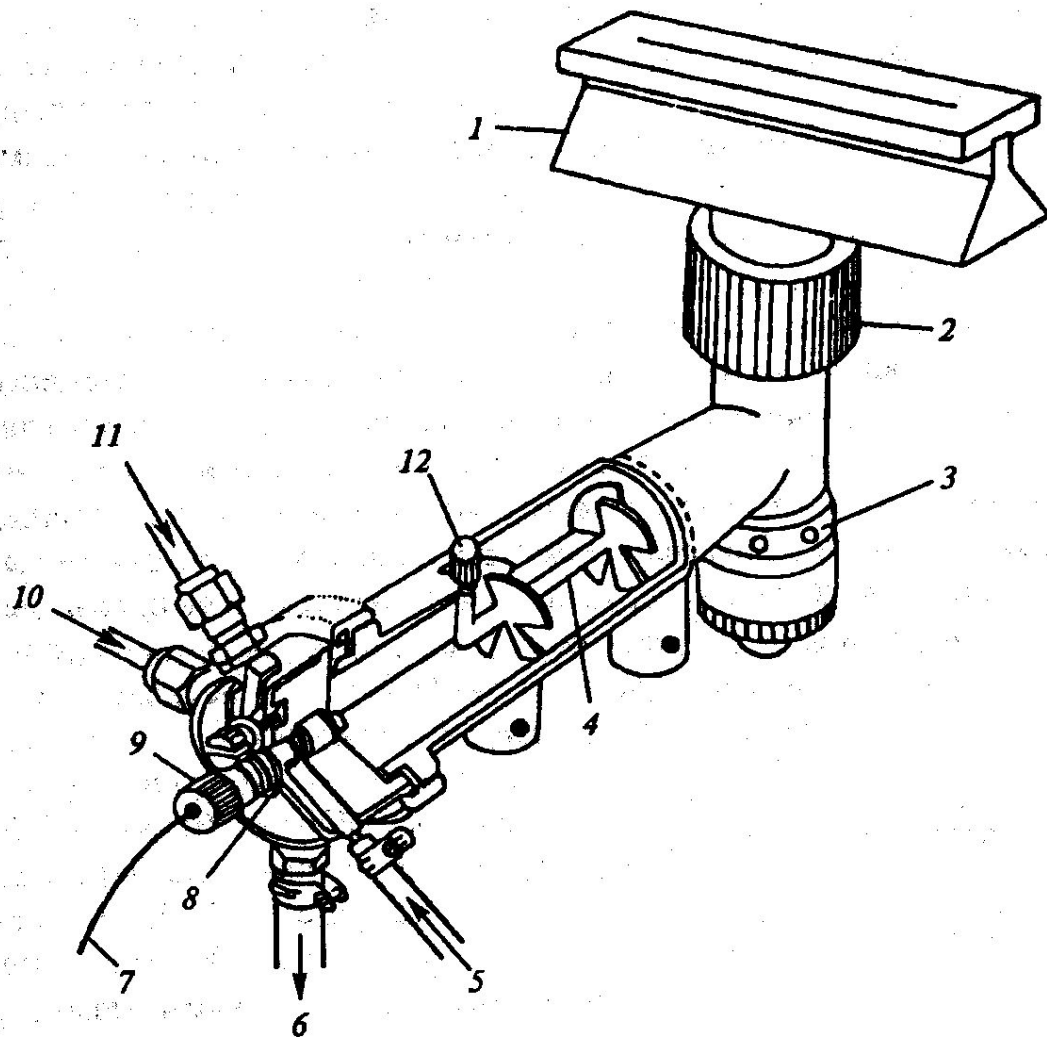


Рис. 3.21. Схема атомизатора для пламенной ААС на основе щелевой горелки.  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $I$  — интенсивность прошедшего света.

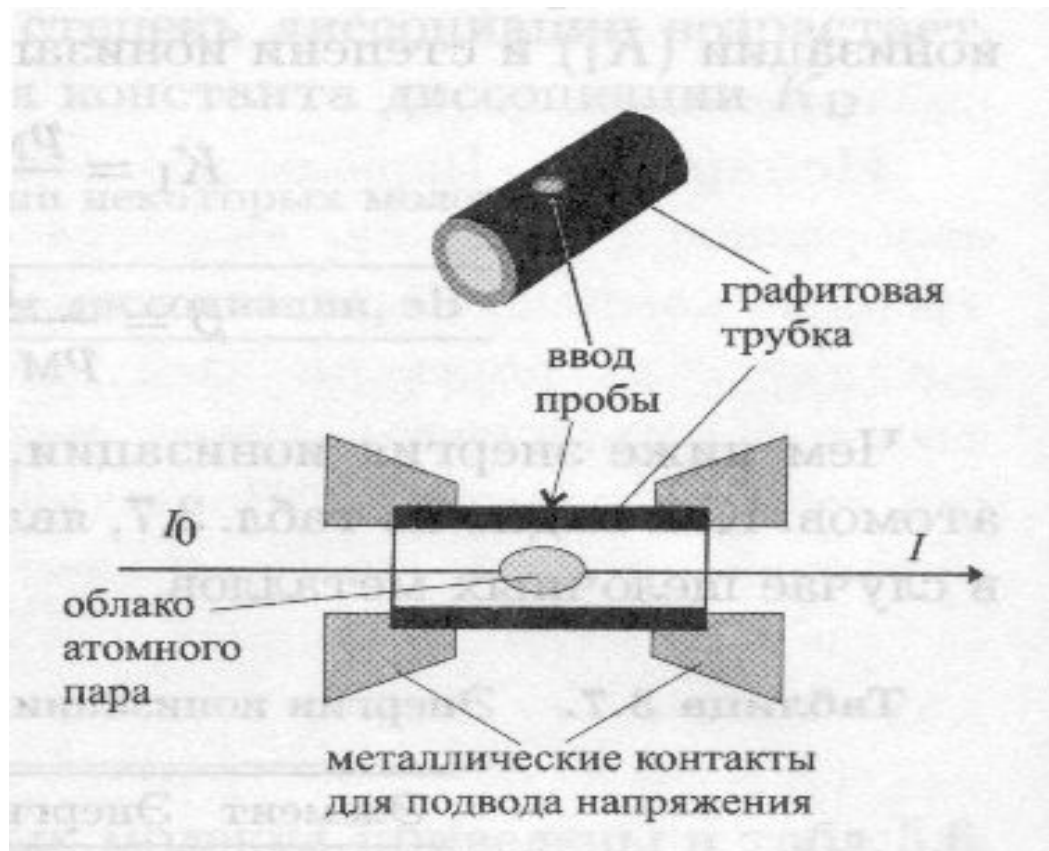


**Рис. 11.25.** Горелка камерного типа со щелевой насадкой:

1 — насадка горелки; 2 — запорное кольцо насадки горелки; 3 — отверстие для уравнивания давления; 4 — крыльчатка; 5 — окислитель — распыляющий газ; 6 — сток; 7 — капилляр для ввода пробы; 8 — распылитель; 9 — регулировка распылителя; 10 — топливо; 11 — дополнительный окислитель; 12 — стопорный винт крыльчатки

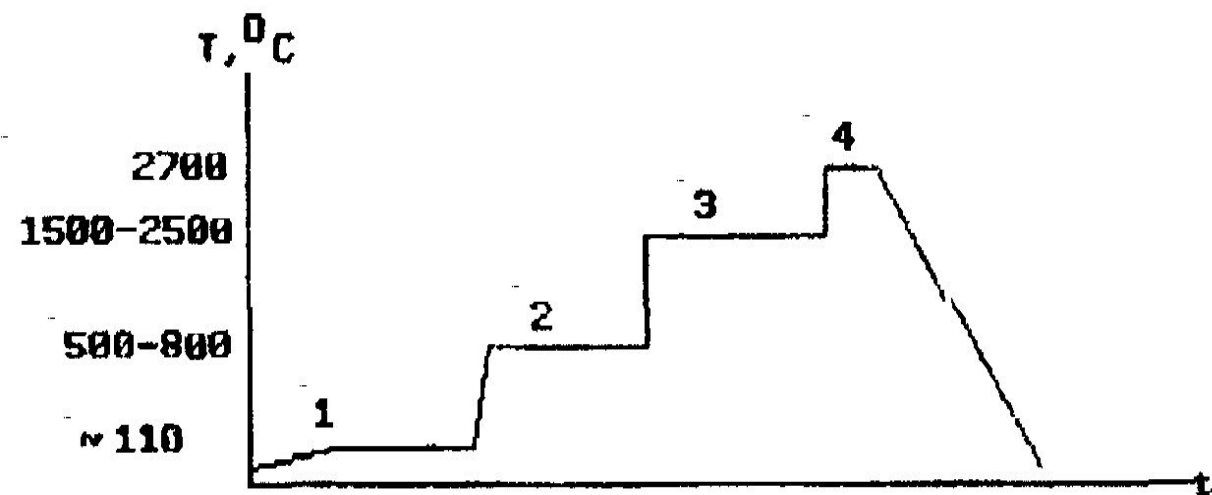
## Электротермический способ атомизации (ЭТА)

**Атомизация пробы** осуществляется за счет нагрева графитовой трубки электрическим током. Проба вводится во внутрь графитовой трубки



**Рис. 3.22.** Схема графитовой кюветы для электротермической атомизации.  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $I$  — интенсивность прошедшего света.

Использование электрического тока для нагрева анализируемого образца, позволяет оптимизировать условия перевода пробы в атомарный пар. Оптимальный температурный нагрев для электротермического атомизатора.



*Рис.11. Общий вид температурной программы электротермического атомизатора. Стадии:*

- 1 — высушивание*
- 2 — озоление*
- 3 — атомизация*
- 4 — отжиг*

**Аналитический сигнал (поглощение) регистрируется на 3 стадии температурной программы**

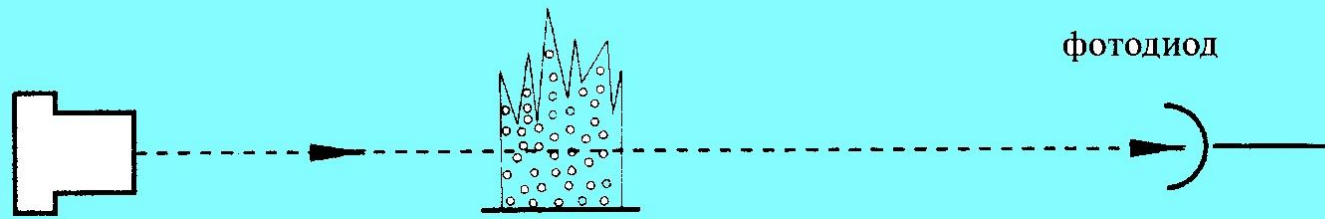


# Монохроматоры и детекторы

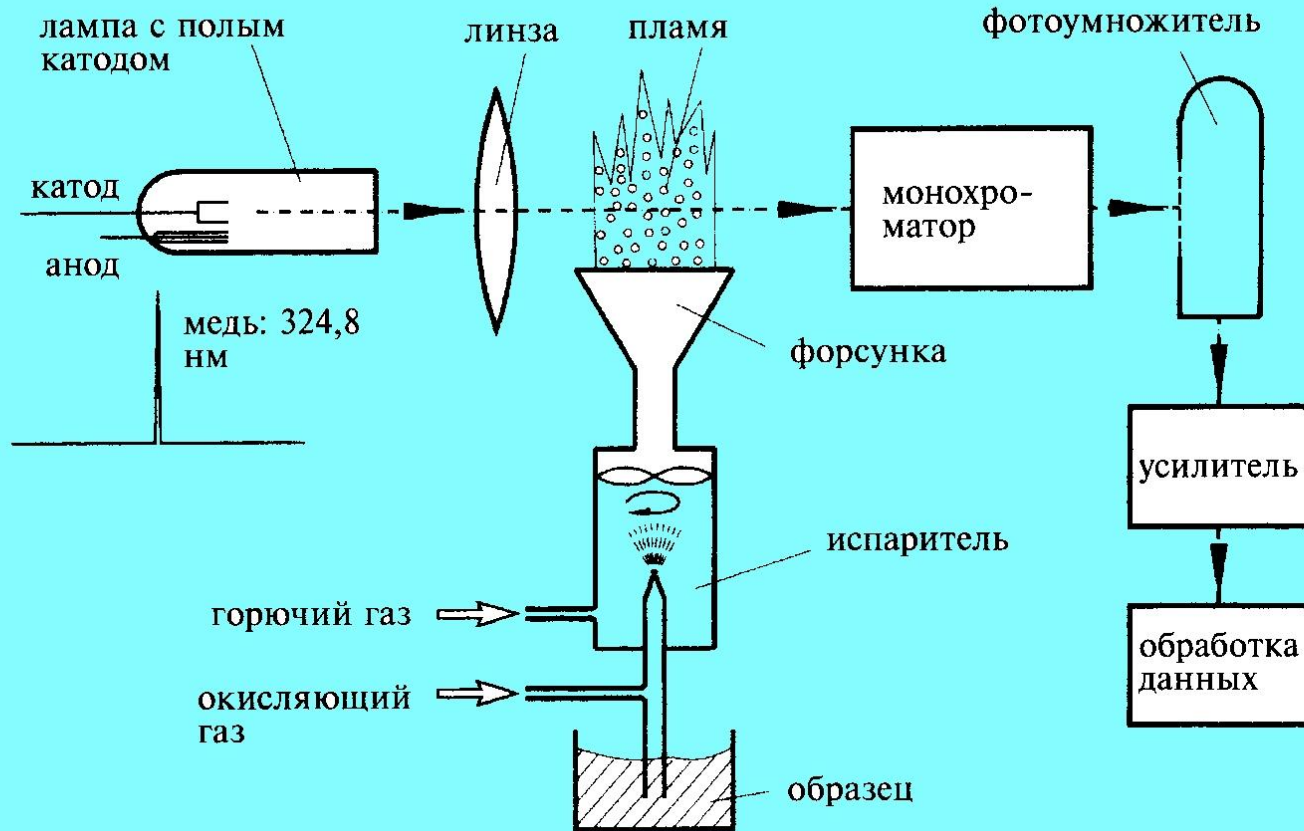
**Монохроматоры** нужны для отсеечения лишних линий испускания лампы с полым катодом  
диапазон длин волн от 193,7 нм (аргон) до 851 нм (церия); обратная дисперсия 0,5-5 нм/ мм

**Приемник** излучения ФЭУ

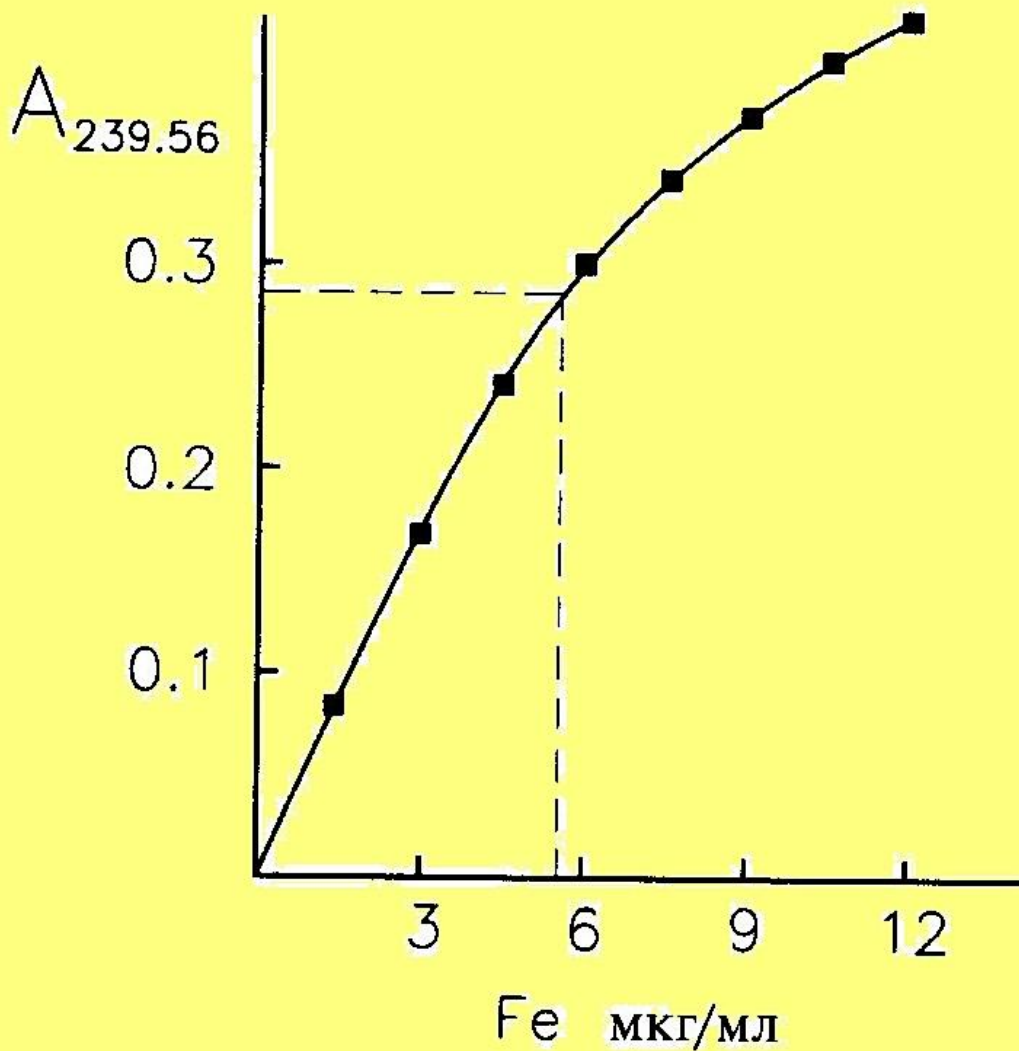
*a*



*б*



*a* — Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра с перестраиваемым лазерным диодом в качестве источника света и фотодиодом в качестве детектора или *б* — с лампой с полым катодом в качестве источника света



Калибровочная кривая при измерениях концентрации железа методом ААС. Определенной концентрации в мкг/мл, откладываемой по оси  $x$ , соответствует величина поглощения, откладываемая по оси  $y$ .

# Метрологические характеристики ААС

**Пределы обнаружения** в ААС для большинства элементов составляют  $10^{-6}$  —  $10^{-4}$  в пламенном и  $10^{-9}$  —  $10^{-7}$  % масс, в электротермическом вариантах. Таким образом, ААС в целом чувствительнее, чем АЭС. Это связано с тем, что в ААС аналитический сигнал формируют атомы, находящиеся в основном состоянии, т. е. основная доля атомов определяемого элемента, а в АЭС — атомы в возбужденном состоянии, доля которых весьма мала.

**Воспроизводимость** в ААС (особенно в пламенном варианте), как правило, несколько выше, чем в АЭС. Величины отн. ст. откл. составляют 0,005—0,05 для пламенного и 0,02—0,10 для электротермического способов атомизации. Улучшение воспроизводимости для ААС по сравнению с АЭС связано в первую очередь с тем, что флуктуации температуры атомизатора почти не изменяют долю невозбужденных атомов (она всегда близка к 100%), однако сильно влияют на долю возбужденных атомов в АЭС (в соответствии с уравнением Больцмана).

Селективность в ААС часто бывает выше, чем в АЭС. Это объясняется тем, что в ААС практически никакой роли не играет наложение спектральных линий.

Пределы обнаружения элементов  $c_{\min}$   
при атомизации пробы в пламени и ЭТА

Элемент	ЭТА		Пламя
	$c_{\min}$ , Г	$c_{\min}$ , МКГ/МЛ	$c_{\min}$ , МКГ/МЛ
Al	$2 \cdot 10^{-12}$	0,005	30
As	$1 \cdot 10^{-10}$	0,02	100
Ca	$3 \cdot 10^{-13}$	0,02	1
Cd	$1 \cdot 10^{-13}$	0,0001	1
Cr	$1 \cdot 10^{-11}$	0,01	3
Cu	$2 \cdot 10^{-12}$	0,002	2
Fe	$3 \cdot 10^{-12}$	0,005	5
Hg	$6 \cdot 10^{-11}$	0,1	500
Mg	$6 \cdot 10^{-14}$	0,00002	0,1
Mn	$2 \cdot 10^{-13}$	0,0002	2
Mo	$1 \cdot 10^{-11}$	0,005	30
Na	$2 \cdot 10^{-13}$	0,0002	2
Ni	$1 \cdot 10^{-11}$	0,02	5
Pb	$2 \cdot 10^{-12}$	0,002	10
Sn	$5 \cdot 10^{-12}$	0,1	20
B	$7 \cdot 10^{-11}$	0,1	20
Zn	$5 \cdot 10^{-14}$	0,00005	2

## **Сравнение атомно -абсорбционных и атомно - эмиссионных методов**

ААС -высокая избирательность, хорошая воспроизводимость,  
меньшая зависимость от температуры атомизатора, экспрессность  
недостаток трудность осуществления многоэлементного анализа

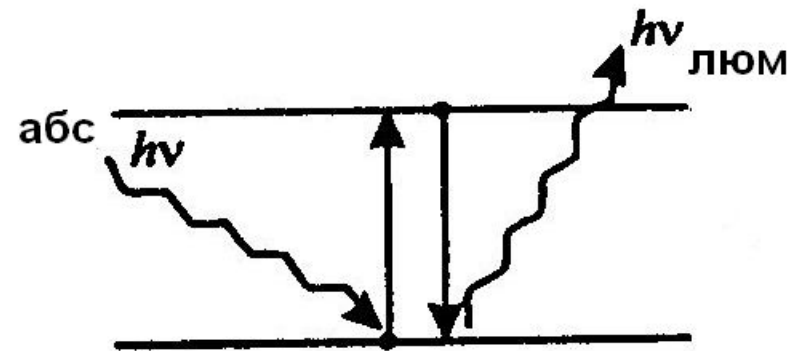
АЭС - быстрый качественный анализ, многоэлементность,  
в случае ИСП единой диапазон линейности **5 и более порядков !**

Т а б л и ц а 11.8. Пределы обнаружения некоторых элементов (мкг/мл)  
при использовании пламени в качестве атомизатора

Элемент	Атомно-абсорбционный анализ	Атомно-эмиссионный анализ
Al	30	5
As	100	0,0005
Ca	1	0,1
Co	1	800
B	3	4
Cu	2	10
Fe	5	30
Hg	500	0,0004
Mg	0,1	5
Mn	2	5
Mo	30	100
Na	2	0,1
Ni	5	20
Pb	10	100
Sn	20	300
V	20	10
Zn	2	0,0005

## Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС).

Метод АФС относится к числу люминесцентных. Как и в АЭС, в методе АФС аналитическим сигналом служит **интенсивность излучения**, принадлежащего к **оптическому диапазону** и испускаемого возбужденными атомами. Механизмы возникновения излучения в АЭС и АФС различны. В АЭС атомы возбуждаются под действием тепловой энергии. Возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии.. **В АФС атомы возбуждаются под действием внешнего источника излучения** (простейший из возможных при этом процессов схематически изображен на рис.).





Доля возбужденных атомов в АФС и, следовательно, интенсивность люминесценции  $I$  определяются в первую очередь не температурой атомизатора, а интенсивностью внешнего источника облучения  $I_0$  (силовой метод) в соответствии с приближенным соотношением

$$I = 2,3 I_0 \phi k l c$$

$K$  — коэффициент поглощения;  $\phi$  — квантовый выход флуоресценции;  $c$  — концентрация люминесцирующих частиц (атомов определяемого элемента);  $l$  — длина оптического пути.

**Квантовый выход** — отношение числа квантов люминесценции к числу поглощенных квантов возбуждающего излучения

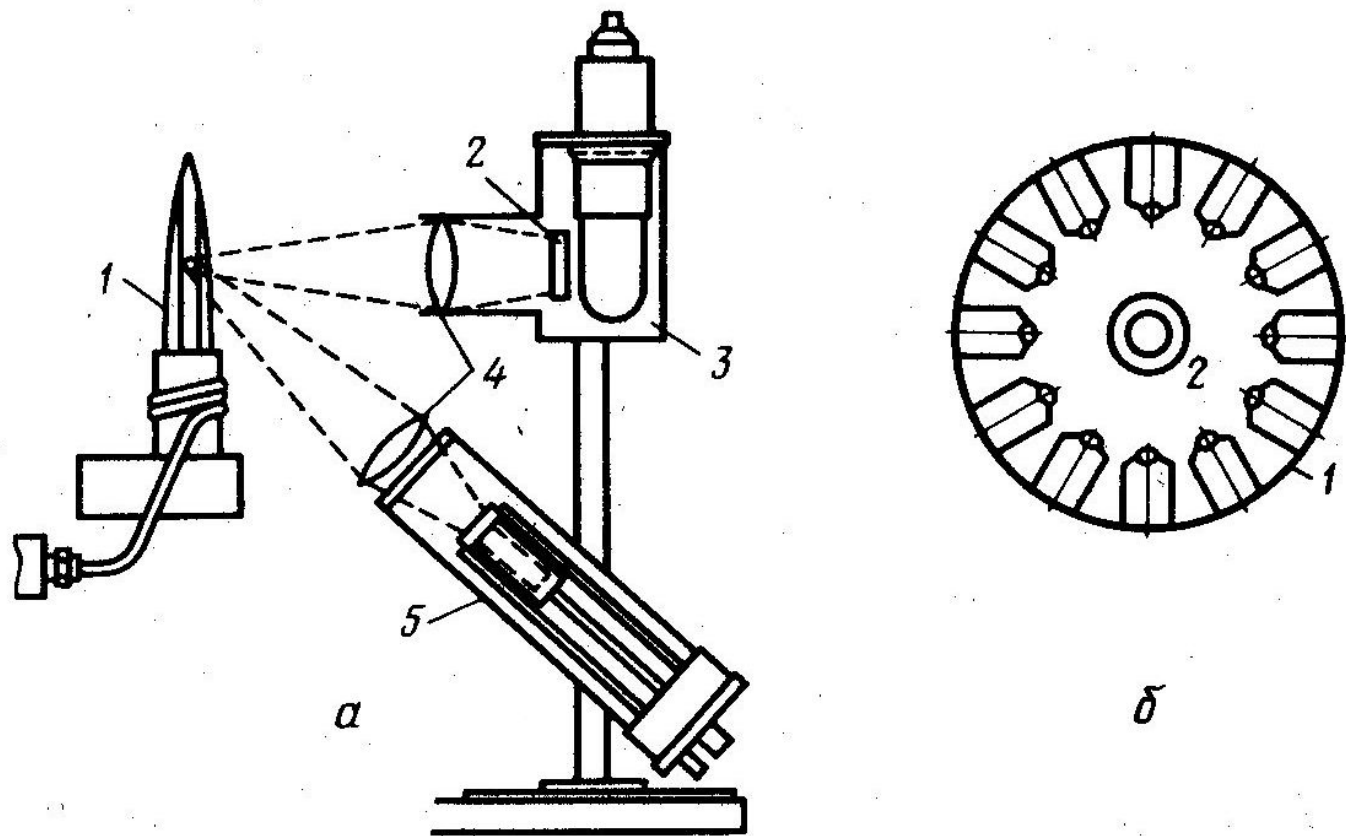


Рис.11.38. Схема установки для атомно-флуоресцентного анализа с ИСП:

1 - индукционно связанная плазма; 2 - оптический светофильтр; 3 - фотоумножитель; 4 - линза; 5 - лампа с полым катодом

В АФС решающее значение имеет использование как можно **более мощных источников излучения**. В качестве таковых применяют высокоинтенсивные **разрядные лампы** (с полым катодом или безэлектродные), а также **лазеры с перестраиваемой частотой**. В последнее время лазеры практически вытеснили все остальные источники возбуждения. Сейчас метод АФС развивается в основном в лазерном варианте (лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия, **ЛАФС**). Использование лазеров позволило резко увеличить чувствительность метода.

**Главное достоинство метода АФС** — высокая *селективность* (наивысшая среди методов оптической атомной спектроскопии), обусловленная исключительной простотой спектров атомной флуоресценции и, в связи с этим, отсутствием наложения спектральных линий различных элементов.

## Молекулярная спектроскопия

**Молекулярная абсорбционная спектроскопия** — один из старейших методов химического анализа. Визуальную оценку интенсивности окраски растворов издавна использовали для определения концентрации окрашенных веществ. Современный инструментальный вариант молекулярной абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, называемый **спектрофотометрией**, — один из важных методов определения как неорганических, так и органических веществ. В настоящее время с развитием методов атомной спектроскопии, зачастую обладающих более высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью и простотой пробоподготовки, роль спектрофотометрии в неорганическом элементном анализе заметно упала. Однако он до сих пор применяется достаточно широко (особенно для **одноэлементных определений**), в первую очередь благодаря простоте, дешевизне и доступности оборудования.

# Абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях

## Основы метода

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой областях спектра традиционно называют спектрофотометрией.

Границы видимой области спектра составляют 400—750 нм, а УФ области 10—400 нм.

В спектрофотометрии используют лишь длинноволновую часть УФ области с длинами  $> 200$  нм.

В основе метода спектрофотометрии лежит процесс поглощения молекулами вещества фотонов УФ или видимого спектрального диапазона, сопровождающийся увеличением энергии (возбуждением) их валентных электронов.

**Аналитическим сигналом в спектрофотометрии**, как и во всех абсорбционных методах анализа, служит **оптическая плотность  $A$** , связанная с концентрацией светопоглощающих частиц в соответствии с **основным законом светопоглощения — законом Бугера—Ламберта**

**Источниками излучения** обычно служат источники непрерывного спектра. Требуемую длину волны выделяют при помощи анализатора излучения. Для работы в УФ диапазоне (185—370 нм) используют водородные или дейтериевые газоразрядные лампы, а в видимой (>350 нм) — вольфрамовые лампы накаливания.

В качестве **анализаторов излучения** используют светофильтры, призмы или дифракционные решетки. Приборы, снабженные набором светофильтров, называют **фотометрами**, а призмами или дифракционными решетками, — **спектрофотометрами**.

**Отделение для пробы** в спектрофотометрах и фотометрах называется кюветным отделением. Оно представляет собой камеру, изолированную от окружающего света. В ней находятся держатели для кювет — сосудов, в которые помещается **анализируемый образец**, а также **образец (раствор) сравнения**. Анализируемый раствор и раствор сравнения помещают в идентичные кюветы и измеряют оптическую плотность анализируемого раствора относительно оптической плотности раствора сравнения.

К качестве **приемников излучения** используют фотоэлементы или фотодиоды

## **Законы светопоглощения в спектрофотометрии**

Количественный спектрофотометрический анализ основан на двух законах — основном законе светопоглощения (Бугера-Ламберта-Бера) и законе аддитивности оптических плотностей.

При наличии в растворе нескольких типов светопоглощающих частиц, не взаимодействующих между собой, величина оптической плотности описывается **законом аддитивности оптических плотностей Фирордта**:

$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots + \varepsilon_n l c_n = l \sum_i \varepsilon_i c_i,$$

где  $c$  — концентрация частиц  $i$ -го сорта;  $\varepsilon_i$  — их молярный коэффициент поглощения. На законе аддитивности оптических плотностей основаны практически все способы спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей.

## Фотометрические реакции

Очень часто спектрофотометрическому определению предшествует проведение химической реакции, сопровождающееся **образованием или (реже) разрушением окрашенного вещества**. Такая реакция называется **фотометрической (цветной)**.

К фотометрическим реакциям прибегают в случаях, если:

- определяемый компонент не окрашен или интенсивность его светопоглощения мала;
- полосы поглощения определяемого и посторонних компонентов перекрываются;
- определяемый компонент присутствует в виде множества различных химических форм.



## **Метрологические характеристики спектрофотометрического анализа Нижняя граница определяемых содержаний.**

Для молекул теоретический молярный коэфф.поглощения  $10^{-5} \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$   
Минимальное значение оптической плотности, которое можно измерить с необходимой точностью ( $Sr < 0,33$ ), составляет **порядка 0,01**, а величины  $L$ , используемые в аналитической практике, **1 см**. Отсюда минимальные значения концентраций, определяемых спектрофотометрическим методом, составляют —  $10^{-7} \text{M}$  (в большинстве случаев измеряют концентрации  $10^{-6}$ — $10^{-4} \text{M}$ , или  $10^{-1}$ — $10^1$  мкг/мл) Спектрофотометрический метод относится к среднечувствительным.

**Воспроизводимость.** Погрешность результатов спектрофотометрического анализа складывается из погрешностей собственно измерения оптической плотности, погрешностей, вносимых на стадии пробоподготовки (в том числе фотометрической реакции), и погрешностей, обусловленных другими факторами, например, не воспроизводимостью положения кювет в кюветном отделении. **Относительное стандартное отклонение** результатов спектрофотометрического анализа **0,03 -0,05**

# Инфракрасная (ИК) спектроскопия (абсорбционный метод)

## В молекулах

Спектр имеет большое количество линий

Это объясняется тем, что полная энергия молекулы представляет собой сумму

$$E = E_e + E_v + E_r.$$

молекула начинает колебаться

Спектральные диапазоны, используемые в ИК- и КР-спектроскопии

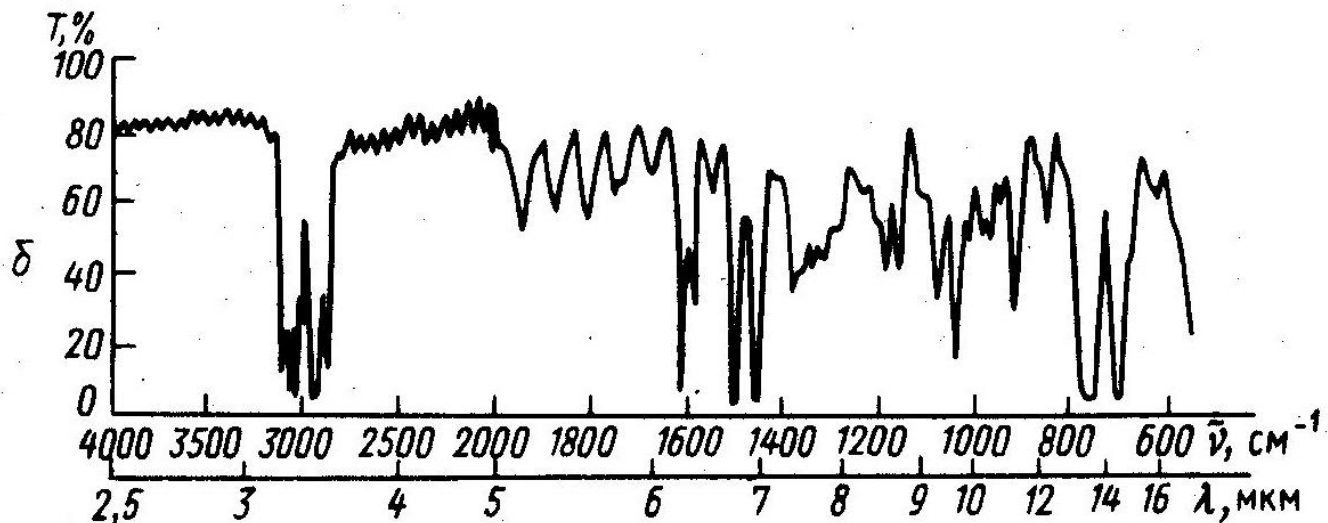
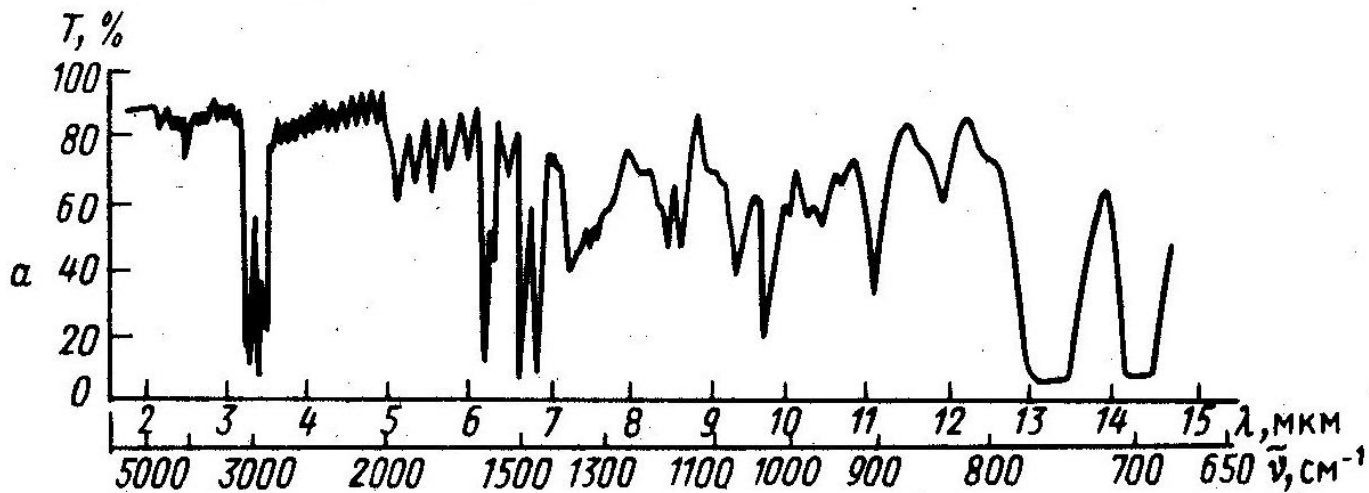
Область	Длина волны, мкм	Волновое число, см <sup>-1</sup>
Видимая	0,4–0,8	25 000–12 500
Ближняя ИК	0,8–2,5	12 500–4000
Средняя ИК	2,5–25	4000–400
Дальняя ИК	25–100	400–10

## **Каков может быть вклад колебательной спектроскопии в анализ молекулярных систем?**

**Колебательная спектроскопия является:**

- молекулярно-специфичной, что позволяет получать информацию о функциональных группах в молекуле — их типе, взаимодействиях и ориентациях,**
- методом количественного и недеструктивного анализа, даже по отношению к неустойчивым соединениям**
- методом, работающим в области концентраций от 0,1% до 100%, но также пригодным для определения микроколичеств после соответствующего концентрирования;**
- методом, позволяющим получать информацию о твердых, жидких и газообразных веществах**

# Инфракрасный спектр пленки полистирола

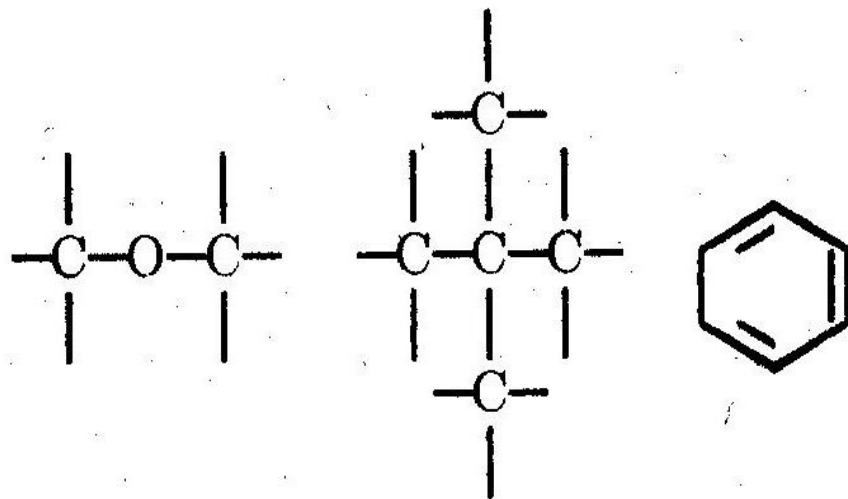


Инфракрасный спектр пленки полистирола с линейной шкалой длин волн (а) и с линейной шкалой волновых чисел (б)

Любые колебания, происходящие в многоатомной молекуле, можно разделить

- на **скелетные**, в которых все атомы «скелета» участвуют примерно в одинаковой степени (область отпечатков пальцев)
- **колебания характеристических групп**, при которых сильные смещения испытывает лишь какая-то отдельная, небольшая, часть молекул (область групповых (характеристических) частот колебаний молекулярных групп)

Частоты скелетных колебаний обычно приходится на область  $1400\text{--}700\text{ см}^{-1}$  и характерны для линейных и разветвленно-цепных структур в молекуле. Например, каждая из групп



имеет несколько скелетных колебаний и след. несколько полос поглощения в ИК – области. В целом совокупность наблюдаемых полос достаточно характеризует исследуемую молекулярную структуру. Такие полосы называют «отпечатками пальцев», поскольку уже только по их присутствию в спектре могут быть «узнаны» молекула или ее структурная часть.

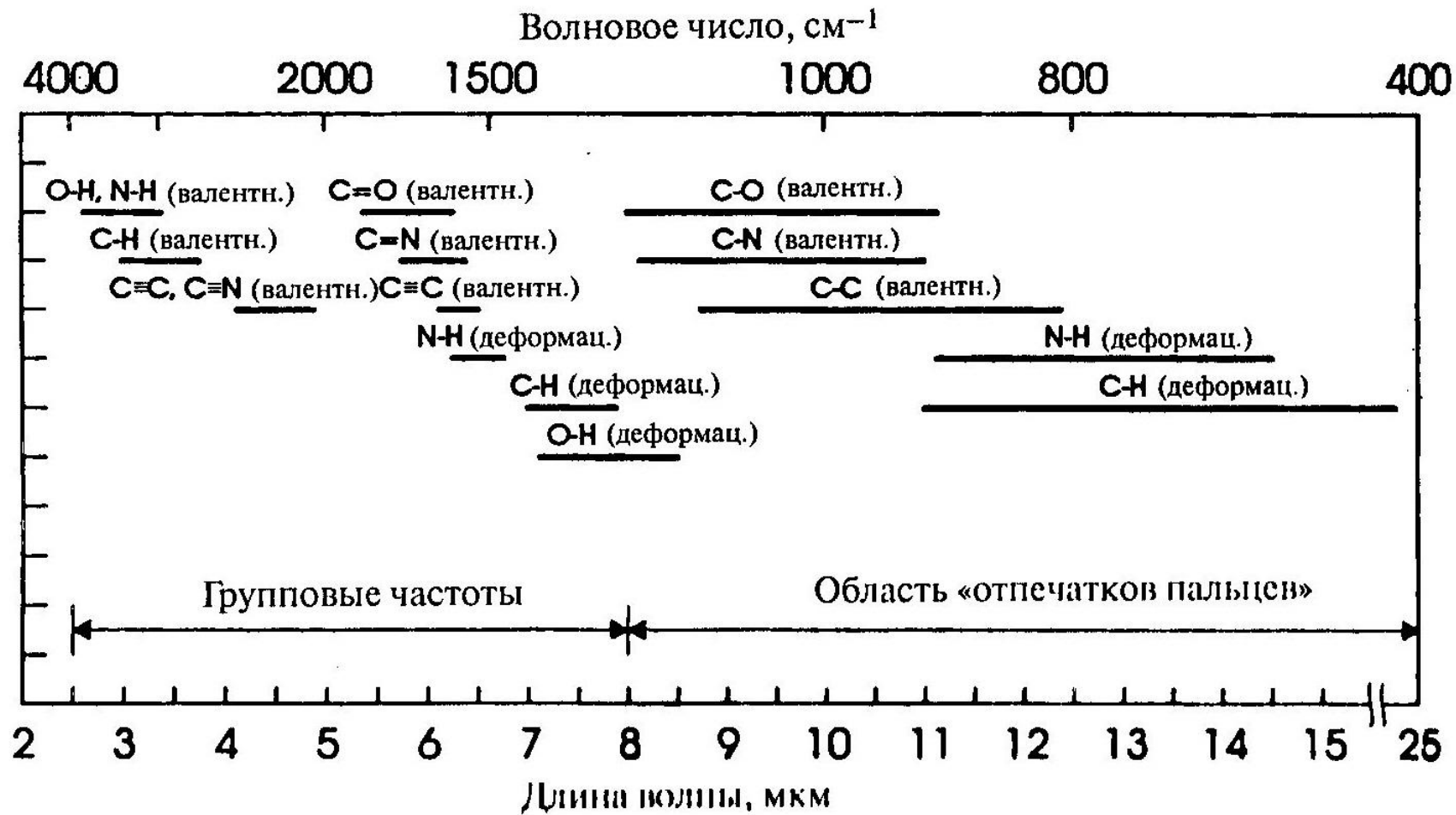
## Групповые (характеристические) частоты

Вторым важным типом информации, которую можно получить из колебательных спектров, является информация о присутствии и отсутствии функциональных групп. Сравнение ИК- спектров множества разных органических соединений, содержащих одинаковую функциональную группу, показывает, что полоса поглощения, характерная для этой группы, присутствует во всех спектрах, независимо от скелетной структуры молекул. Такую полосу поглощения называют *групповой частотой*.

Возникновение таких частот обусловлено тем фактом, что при колебаниях смещение атомов оказывается ограниченным в рамках отдельной функциональной группы.

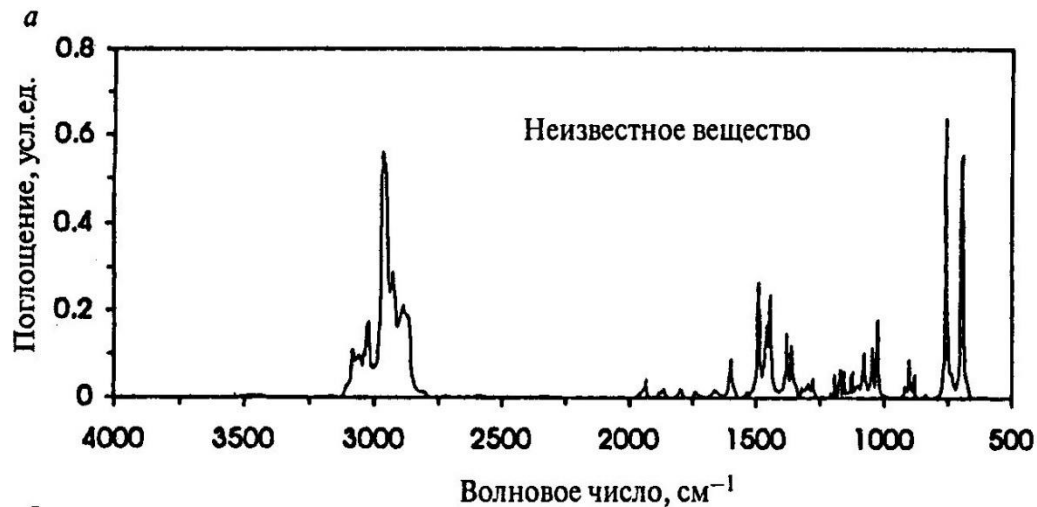
Это имеет место, если атомы, составляющие функциональную группу, существенно легче или тяжелее соседних атомов или прочность связи в функциональной группе отличается от силы соседних связей.

# Область колебаний различных функциональных групп и область скелетных колебаний «отпечатков пальцев».

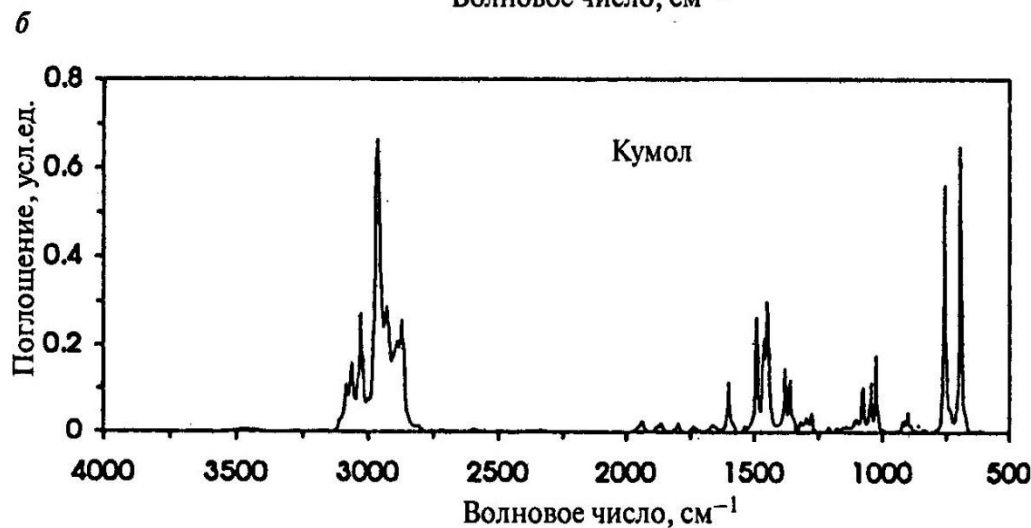




Качественно можно утверждать, что колебательные спектры **многоатомных молекул уникальны**. На основе свойств колебательных спектров были созданы огромные библиотеки ИК и др. –спектров, которые используются для идентификации неизвестных соединений



Сравнение колебательных спектров неизвестного вещества (а) с библиотечным спектром и результат поиска (б)



# Масс-спектрометрические МЕТОДЫ

**Масс-спектрометрические методы основаны на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества , последующем разделении образующихся ионов в пространстве или во времени и отдельной регистрации ионов изучаемого вещества.**

**Процессы ионизации атомов или молекул, разделения образующихся ионов и их регистрацией происходят в высоком вакууме  $10^{-4} - 10^{-8}$  мм рт.ст.**

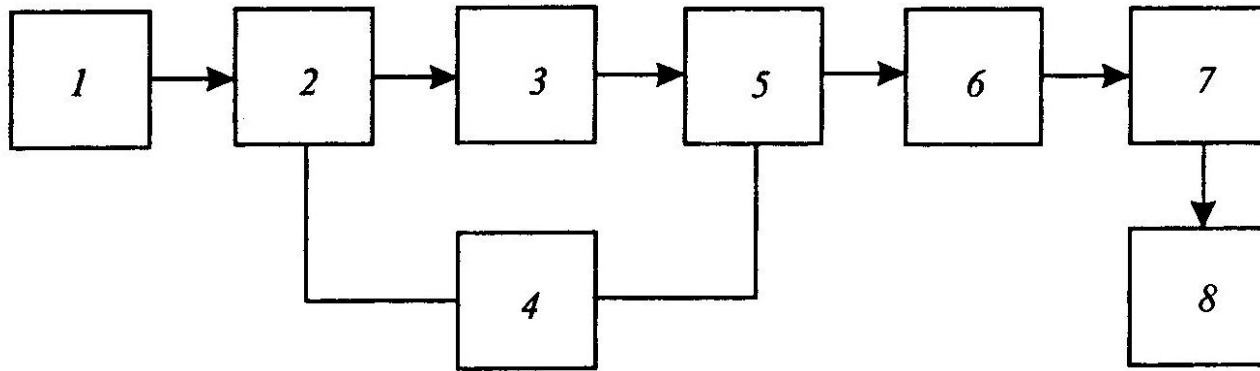
**Первые масс-спектрометры были созданы в 1910 г. Дж.Дж.Томсоном, затем Ф.У.Астоном в 1919 г.**

# **Масс-спектрометрия является**

- одним из основных методов получения информации о массах ядер и атомов оценки распространенности изотопов в природе**
- широко применяется для элементного анализа твердых неорганических веществ и материалов**
- успешно используется для молекулярного анализа неорганических газов**
- применяется для идентификации и установления структуры органических соединений, как правило с использованием предварительного хроматографического разделения сложных органических смесей (хромато-масс-спектрометрия)**

# Сущность метода

иллюстрируется с помощью принципиальной схемы  
масс-спектрометра



1. Устройство ввода пробы
2. Ионный источник ( атомы или молекулы превращаются в ионы)
3. Узел ускорения и фокусировки ионов
4. Вакуумная система обеспечивает необходимую длину свободного пробега ионов, обеспечивает откачку нейтральных молекул из системы
5. Масс-анализатор - разделение ионов по массам
6. Детектор ионов преобразует ионный ток в электрических сигнал
7. Электронный усилитель с передающим блоком в компьютер
8. Компьютер для обработки поступающей информации

## **Устройство ввода пробы (система напуска)**

**Задача системы напуска заключается во вводе такого количества газообразной пробы анализируемого вещества, чтобы обеспечить давление  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  мм.рт.ст. в ионном источнике, где молекулы ионизируются**

# **Ионный источник – образование ионов из нейтральных атомом или молекул анализируемого вещества**

## **Способы ионизации**

**- Ионизация электронным ударом (самый распространенный способ)**

Применяется в изотопном анализе, анализ неорганических и органических газов

**-Химическая ионизация**

Применяется для анализа органических соединений

**-Искровой разряд**

**-Лазерное излучение**

**-Бомбардировка потоком ионов**

Применяется для элементного анализа твердых неорганических веществ

## **Узел ускорения и фокусировки ионов**

**Образующиеся ионы выводятся из зоны ионизации ,  
ускоряются электрическим полем и одновременно  
фокусируются в пучок**

**Вакуумная система обеспечивает необходимую длину  
свободного пробега ионов, обеспечивает откачку  
нейтральных молекул из системы**

**В современных масс- спектрометрах применяется безмасляная  
много ступенчатая откачка, остаточное давление  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$   
мм.рт.ст**

# **Масс- анализаторы**

**классифицируются по принципу разделения ионов по массе**

**Наиболее распространенные:**

**-магнитные масс-спектрометры**

**-квадрупольные**

**-масс-анализаторы на принципе «ионной ловушки»**

**-время пролетные**



# Магнитные масс-спектрометры (масс-анализаторы) для разделения ионов используют однородное магнитное поле

Условия попадания ионов в однородное магнитное поле (см. формулы на доске)

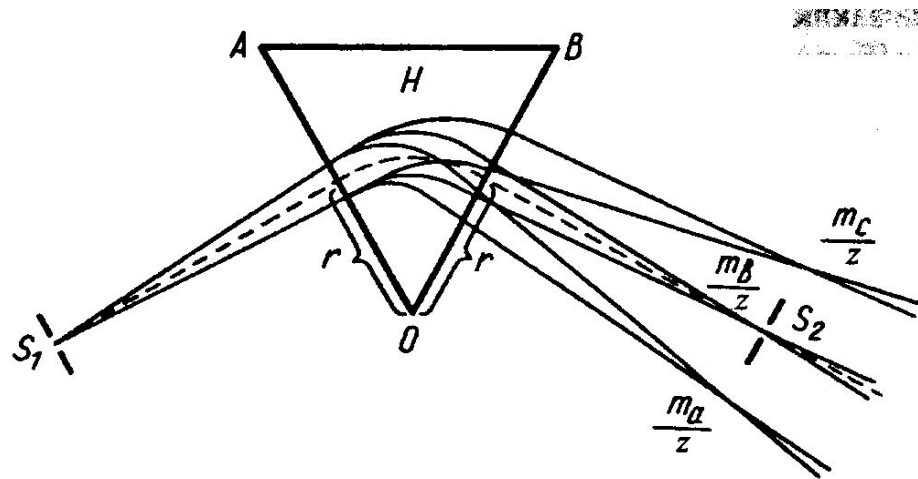
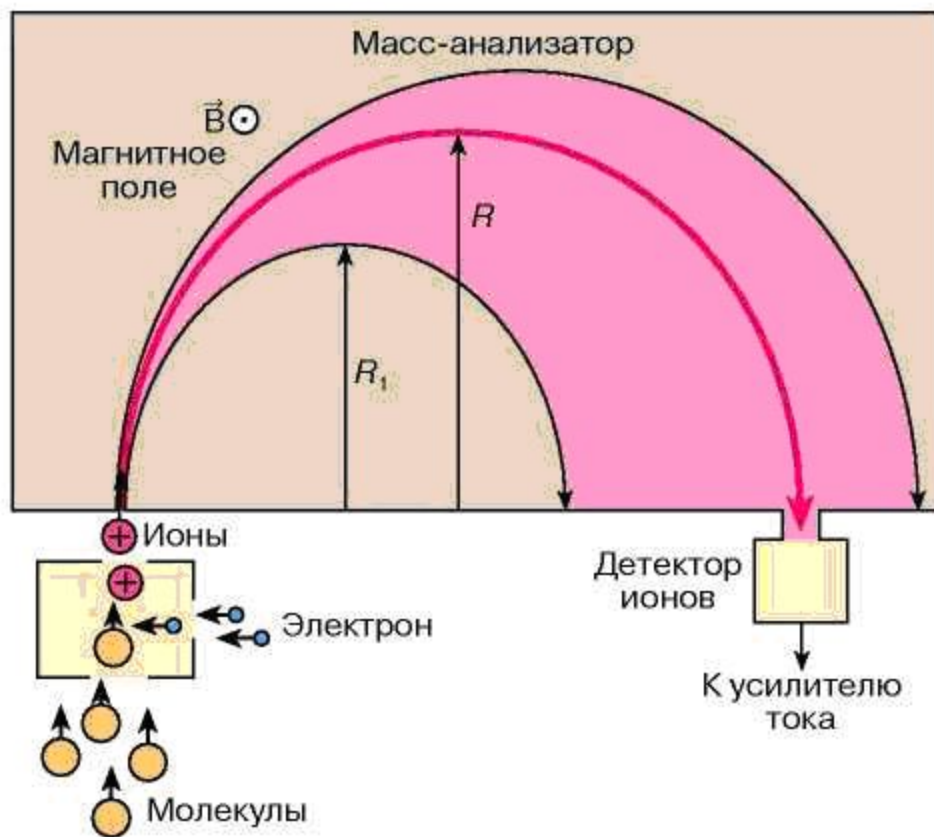


Схема разделения различных ионов в магнитном поле

Условие прохождения пучка ионов по траектории радиусом r

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2U_0 m/z} .$$

# Масс-спектрометр с магнитным масс-анализатором



**Рис. 1.** Схема ионизации методом электронного удара и разделения ионов по массам в магнитном масс-анализаторе

Условие прохождения пучка ионов по траектории радиусом  $r$

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2U_0 m/z} .$$

При постоянной напряженности магнитного поля  $H$  и ускоряющего потенциала  $U$  траектории ионов с разными отношениями  $m/z$ , будут иметь разные радиусы кривизны. Для ионов с одним и тем же отношением  $m/z$  радиус одинаков.

Именно поэтому ионы с кратными массами и зарядами, такие как

$^{12}\text{C}_2^+$  и  $^{48}\text{Ti}^{2+}$  и ряд других фокусируются вместе

# Квадрупольные масс-спектрометры

разделение ионов осуществляется при прохождении ионного пучка вдоль оси между четырьмя параллельными стержнями

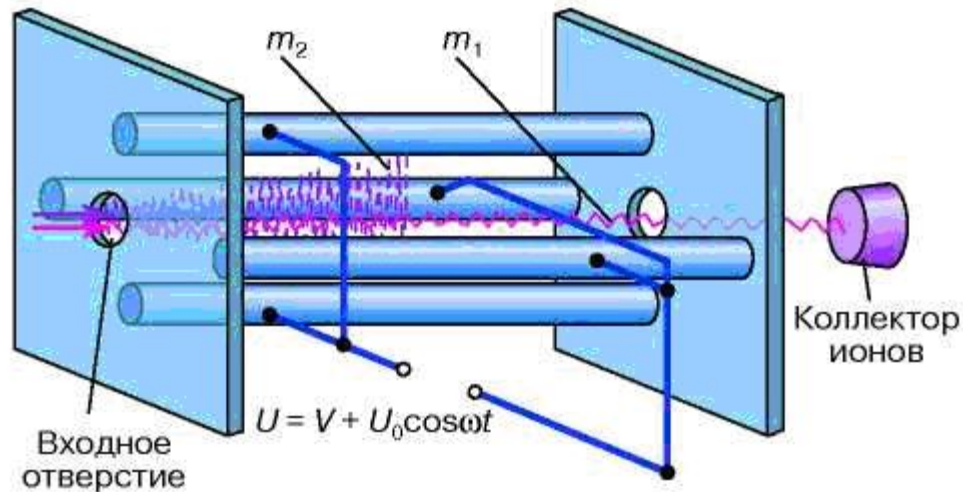


Рис. 2. Схема квадрупольного масс-анализатора

# Время –пролетные масс-спектрометры

разделение ионов осуществляется за счет пролета ионов  
трубы анализатора с различными скоростями,  
определяемыми массой иона

Формулы поясняющие принцип работы время-пролетного  
масс-спектрометра ( см. доску)

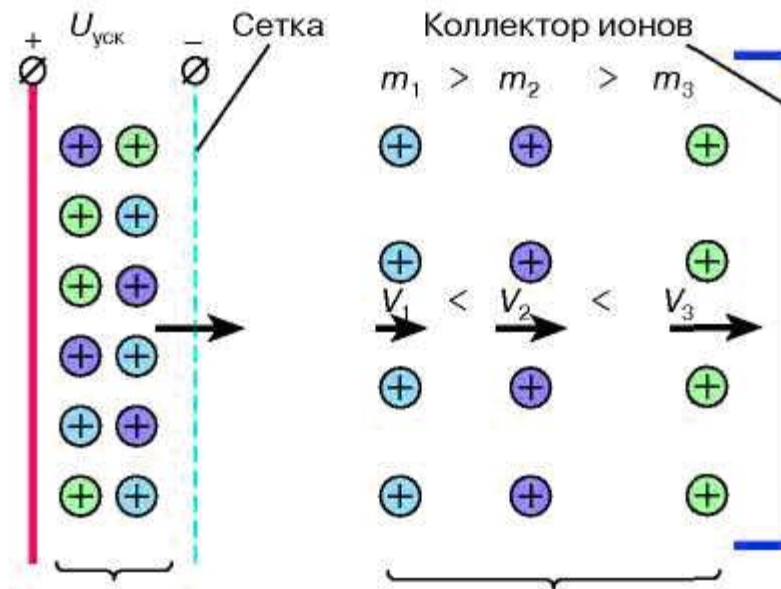


Рис. 3. Схема времяпролетного масс-спектрометра

## Детекторы ионов

Для преобразования ионного тока в измеряемый сигнал первоначально использовали *фотопластинки*. В настоящее время применяют главным образом электрический способ регистрации на основе *вторичных электронных умножителей* -- ВЭУ (очень похоже на ФЭУ).

Кроме того, используют и *фарадеевские детекторы*. Они представляют собой высокоомные сопротивления. Поток ионов, попадая на такой детектор, создает разность потенциалов, величина которой пропорциональна силе ионного тока. Фарадеевские детекторы отличаются хорошей воспроизводимостью, однако время отклика велико.

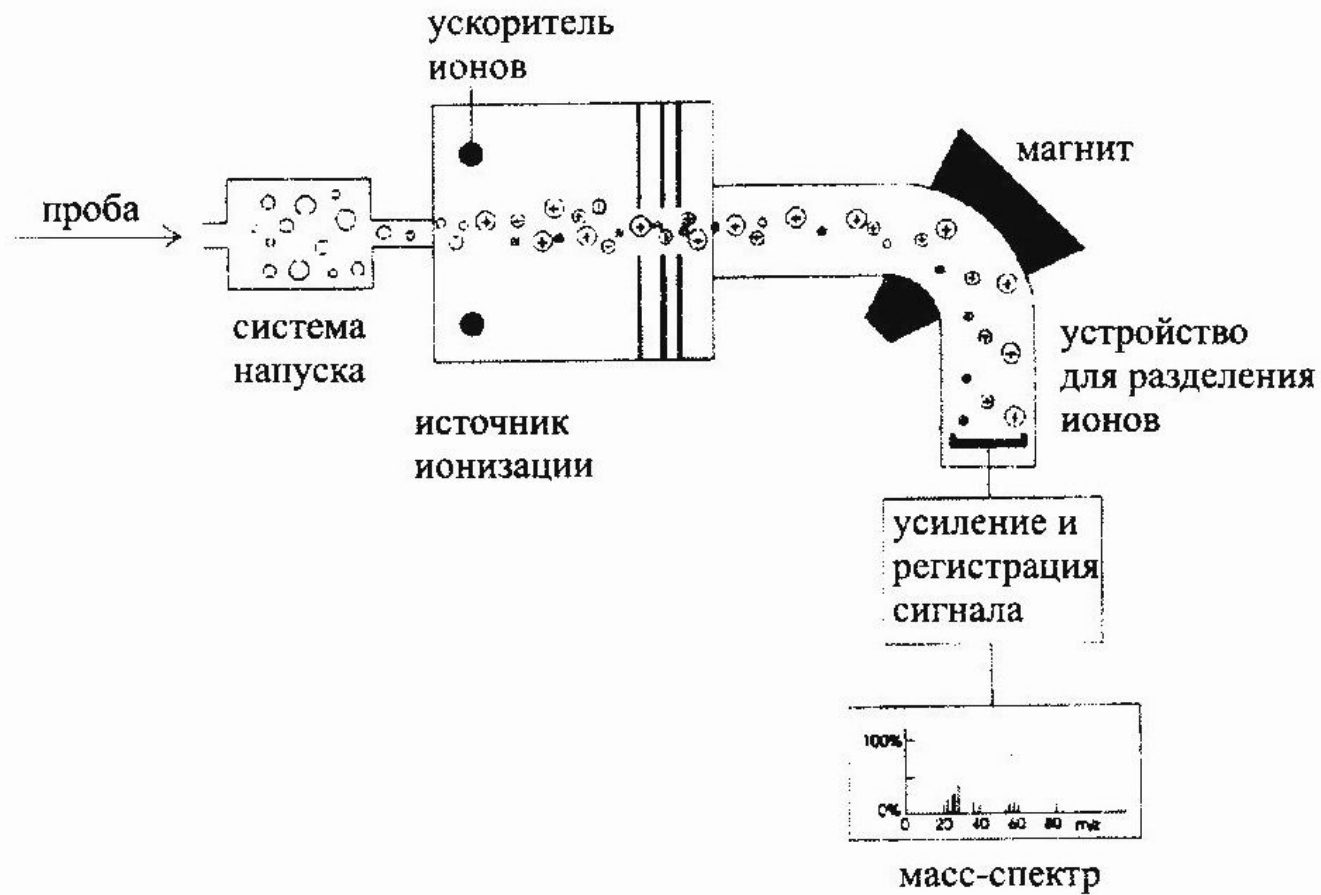
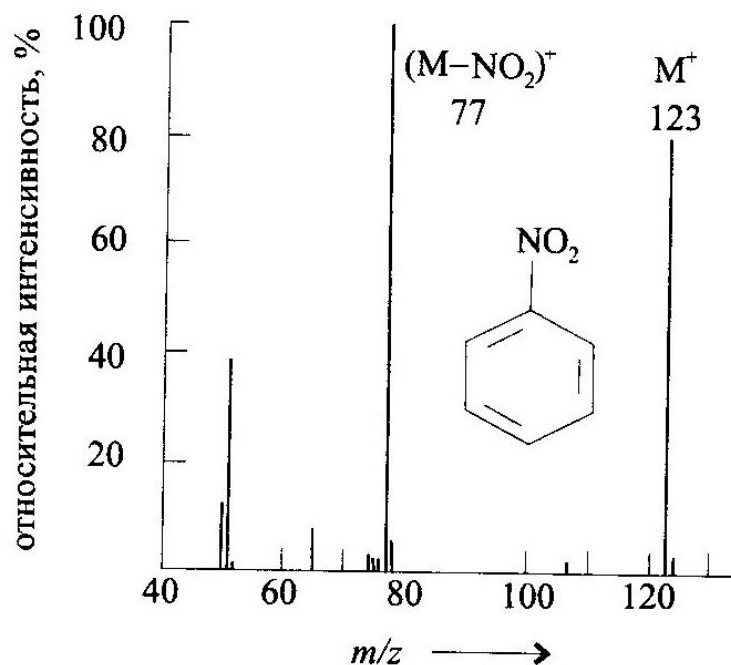


Схема устройства масс-анализатора.

# Масс-спектр анализированного вещества



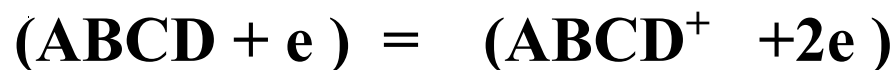
Масс-спектр нитробензола при ионизации электронным ударом.

Почему получается такой спектр ??



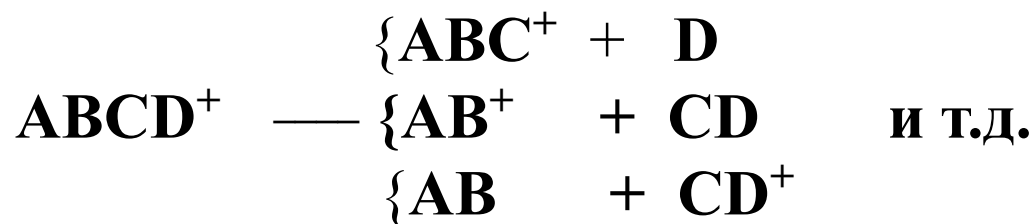
# Анализ органических веществ

При ионизации органического соединения электронным ударом происходят следующие процессы



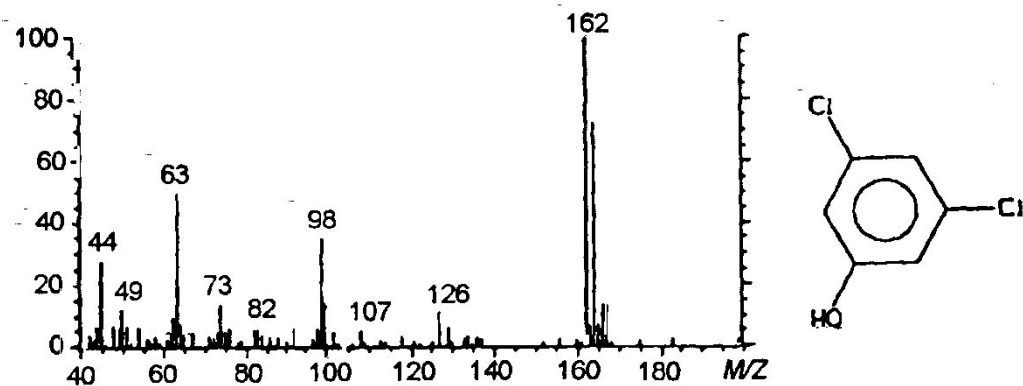
образуется молекулярный ион

Увеличение энергии электрона поводит к распаду молекулярного иона (фрагментация)



возможны также внутримолекулярные перегруппировки

При ионизации органических молекул электронным ударом образуется большое число осколков даже для одного вещества

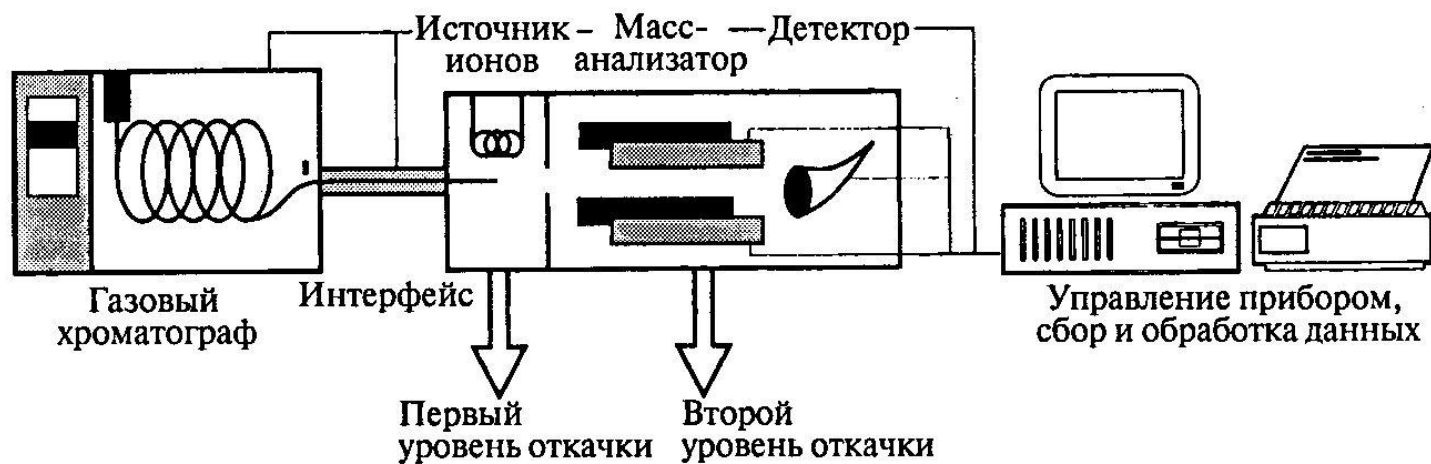


Масс- спектр 3,5 -дихлорфенола

Расшифровка спектра органического соединения основывается на сопоставлении полученного масс-спектра со спектрами органических соединений содержащихся в каталоге. Современные приборы имеют соответствующие программное обеспечение. Однако, если в анализируемой пробе смесь органических веществ и каждое из них дает сложный спектр (спектры могут накладываться один на другой) определить какие органические вещества по наложенным масс спектрам практически не возможно. Для этого придумана хромато- масс-спектрометрия

# Хромато – масс-спектрометрия перед масс-спектрометрическим детектирование используют хроматограф

Гибридные газохроматографические системы



Основные компоненты газовой хромато-масс-спектрометрической системы.

Метод характеризуется высокой селективностью и низкими пределами обнаружения ( $10^{-12}$  -  $10^{-10}$  г)

При анализе сложной смеси предварительно осуществляют хромато-графическое разделение отдельных веществ (по времени выхода из колонки см. нижний рисунок). Хроматографический пик поступает в масс-спектрометр, который регистрирует масс-спектр вещества присутствующего в этом пике. Сравнивая полученный масс-спектр с базой данных масс-спектров известных веществ делается заключение об наличие определенных веществ в пробе образца. Алгоритм распознавания дает набор веществ с определенной вероятностью их наличия в пробе. Окончательное решение за исследователем.

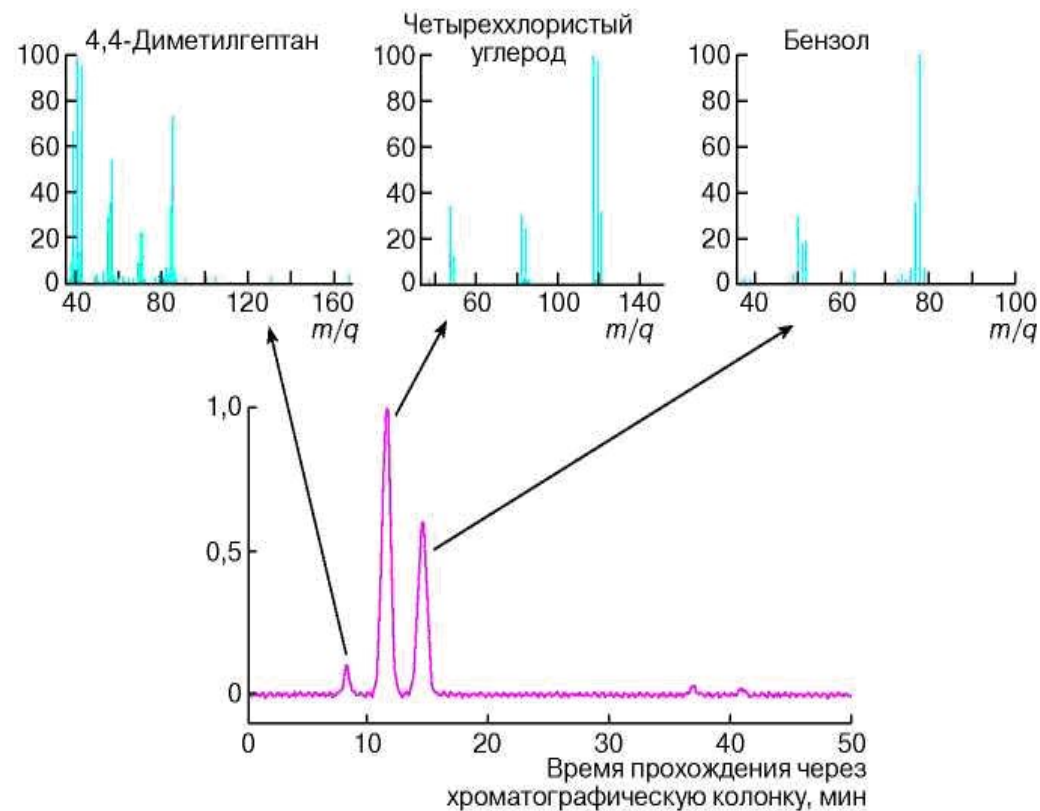


Рис. 5. Хроматограмма промышленных газовых выбросов и масс-спектры индивидуальных веществ, разделенных в хроматографической колонке

# Хромато – масс-спектрометрия

## интерфейс (стыковка хроматографа с масс-спектрометром)

Интерфейс необходим поскольку давление газа на выходе хроматографа составляет примерно 1 атм, а для работы масс-спектрометра требуется вакуум. Стыковку в режиме on-line можно осуществлять двумя способами: **напрямую** или **посредством открытого ввода с делителем потока.**

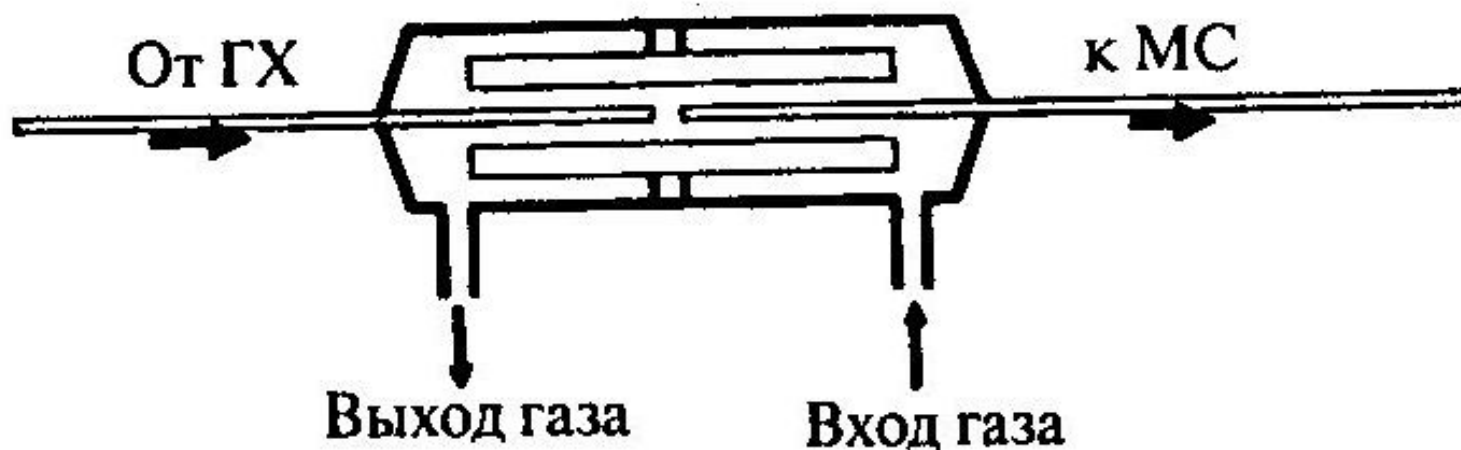
Прямой ввод обладает рядом недостатков:

- изменяется время удерживание относительно данных полученных с помощью других ГХ-детекторов.
- Возможны изменения параметров работы ионного источника и эффекты разъюстировки ионных пучков.

# Хромато – масс-спектрометрия

## интерфейс (стыковка хроматографа с масс-спектрометром)

Интерфейс с использованием открытого ввода с делителем потока (см устройство на рис.) Используется дополнительный поток газ-носителя для компенсации любых отклонений в потоке, выходящем из колонки.



# **Элементный анализ твердых веществ (с использованием масс- спектральной регистрации)**

**Принцип основан на переводе анализируемого вещества в атомарное состояние, ионизации атомов с последующей масс-спектрометрической регистрацией образовавшихся ионов. Для получения ионов с поверхности твердого тела требуются большие затраты энергии.**

## **Источники ионизации**

- искровой электрический разряд**
- излучения лазера**
- поток первичных ускоренных ионов**

**Соответственно название методов анализа**

**Искровая масс-спектрометрия**

**Лазерная масс-спектрометрия**

**Ионная или масс-спектрометрия вторичных ионов**

**(вторичная ион –ионная масс-спектрометрия**

**сокращенно **ВИМС** )**

# Искровая масс - спектрометрия

Масс-спектрометры с искровыми источниками появились (ИИМС) появились в 1960-хх гг.

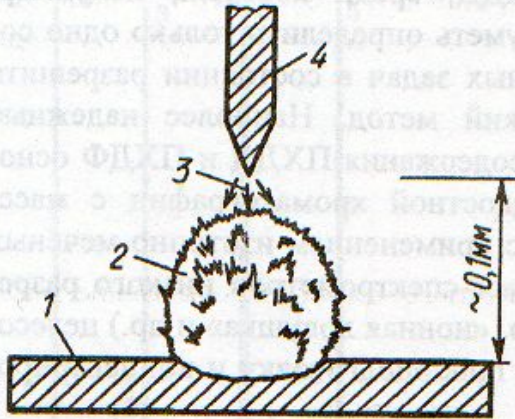


Рис. 12.7. Схема возникновения искрового разряда в вакууме:  
1 — образец (проводник); 2 — плазма; 3 — поток электронов; 4 — зонд (тантал)

Искра высокого напряжения 10-20 кВ, длительность импульса 20-200 мкс, частота повторений (1Гц-10кГц), можно оптимизировать условия ионизации в соответствии с типом пробы.

Ранее использовались масс-спектрометры высокого разрешения в который происходила регистрация всего спектра на фотопластинку (за определенное время)

**Достоинства** - высокая селективность

- низкий предел обнаружения ( $10^{-12}$  г)

- многоэлементный метод одновременное

определение до 60 –70 элементов

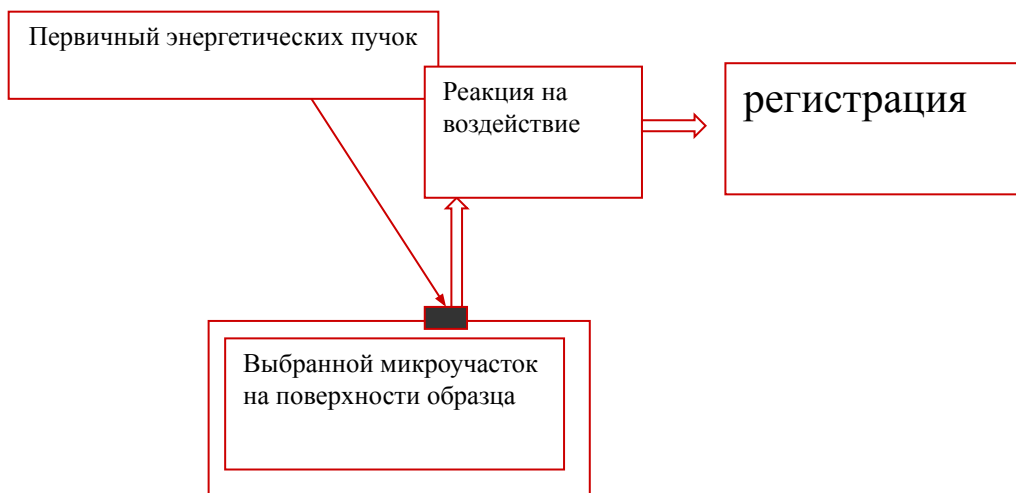
**Ограничение** - необходимость использования электропроводящих образцов.

**Возможные преимущество** – перемещение пробы относительно зонда

(электрода). Это позволяет сканировать поверхность образца, проводит распределительное определение элементов.



# Принцип методов локального анализа твердых тел



## Первичные пучки (импульсные или непрерывные)

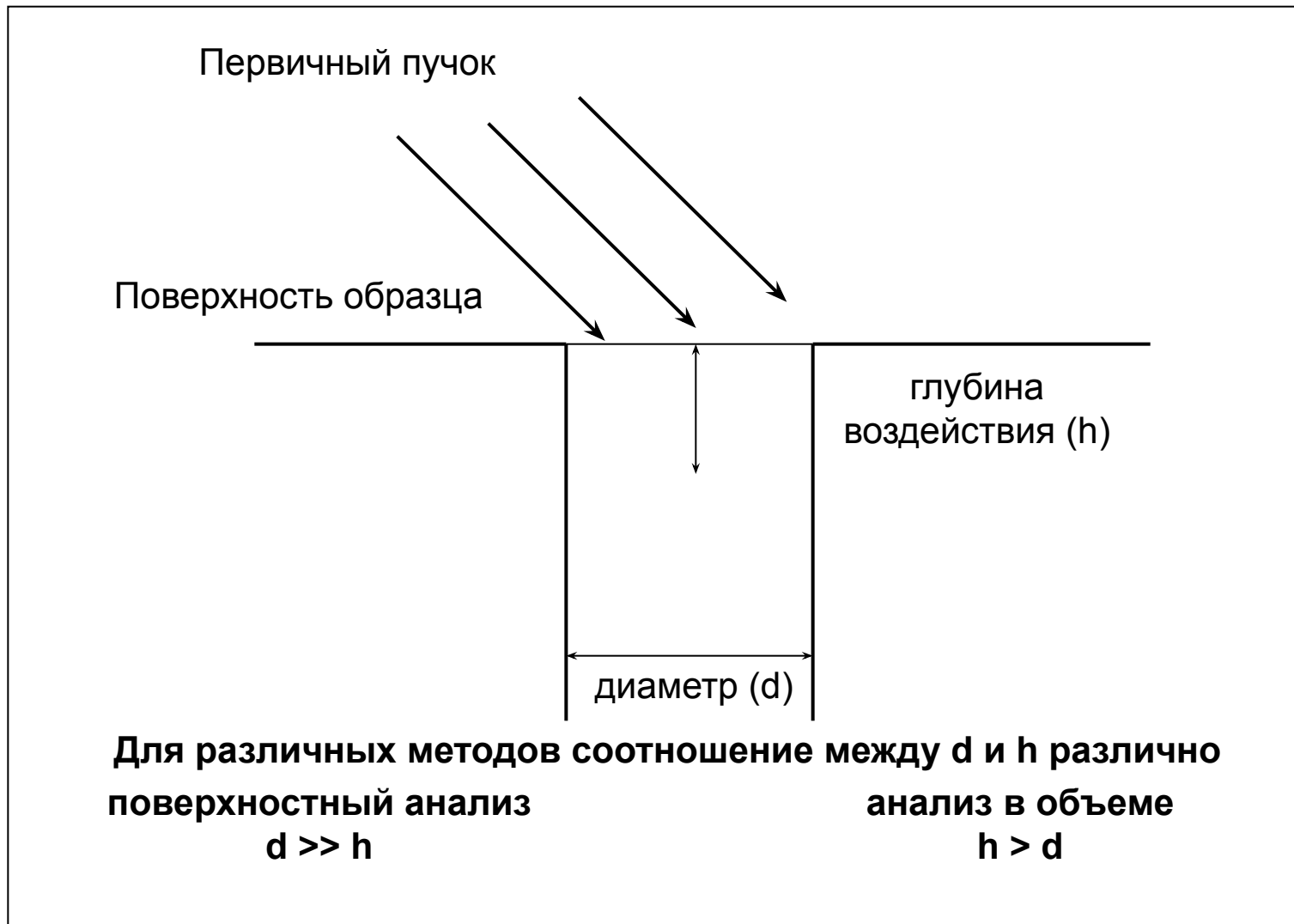
- пучок электронов (электронная пушка)
- поток ионов (ионная пушка)
- световой поток (сфокусированное лазерное излучение)

## Реакция на воздействие

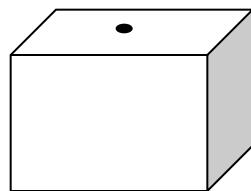
- Электромагнитное излучение
- локальное плавление
- локальное испарения образца
- локальное образование плазмы

Регистрация масс-спектрометрия  
рентгеновское излучение

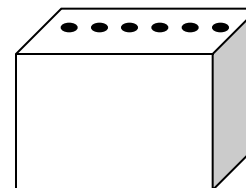
# Локальность анализа ?



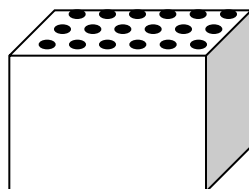
# Виды распределительного анализа твердых тел



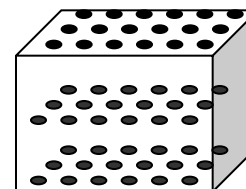
анализ в точке



линейный анализ



анализ поверхности



объемный анализ

# Лазерная масс-спектрометрия (ЛМС) для анализа твердых тел

**Принцип основан на локальном лазерном воздействии на поверхность твердого тела и последующей масс-спектральной регистрации продуктов разрушения полученных в результате такого воздействия.**

Два варианта в зависимости от плотности мощности сфокусированного на образец лазерного излучения

1. Плавление и испарения анализируемого образца с последующей ионизацией испаренных атомов (молекул) с помощью электронного удара (плотность лазерного излучения  $10^6 - 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>)
2. Образование плазмы в процессе воздействия лазерного излучения на образец, регистрация ионного состава плазмы с помощью масс-спектрометра (плотность лазерного излучения  $10^8 - 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>)

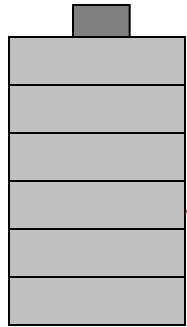
Аналитические характеристики ЛМС близки к характеристикам искровой масс-спектрометрии

# Блок-схема лазерной масс-спектральной установки



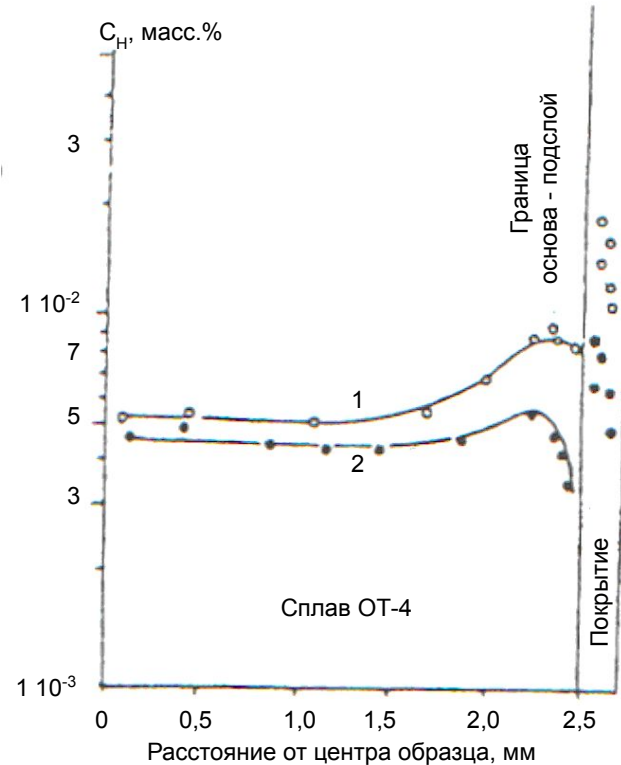
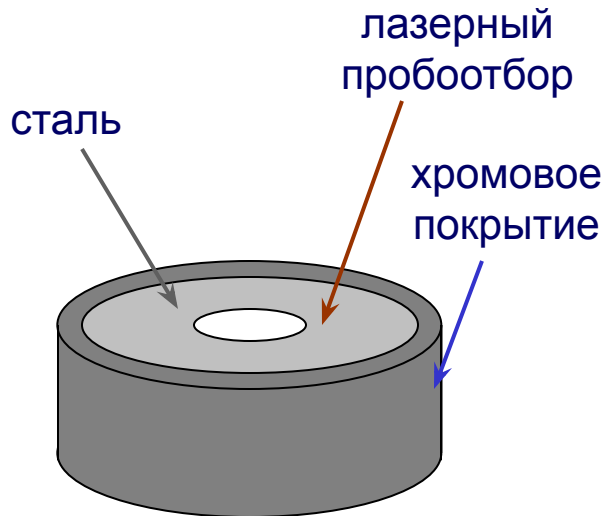
Важно - постоянная времени масс-спектрометра менее 0,1 с; предел обнаружения  $\sim 10^{-12}$  г

# Исследование наводороживания при хромировании

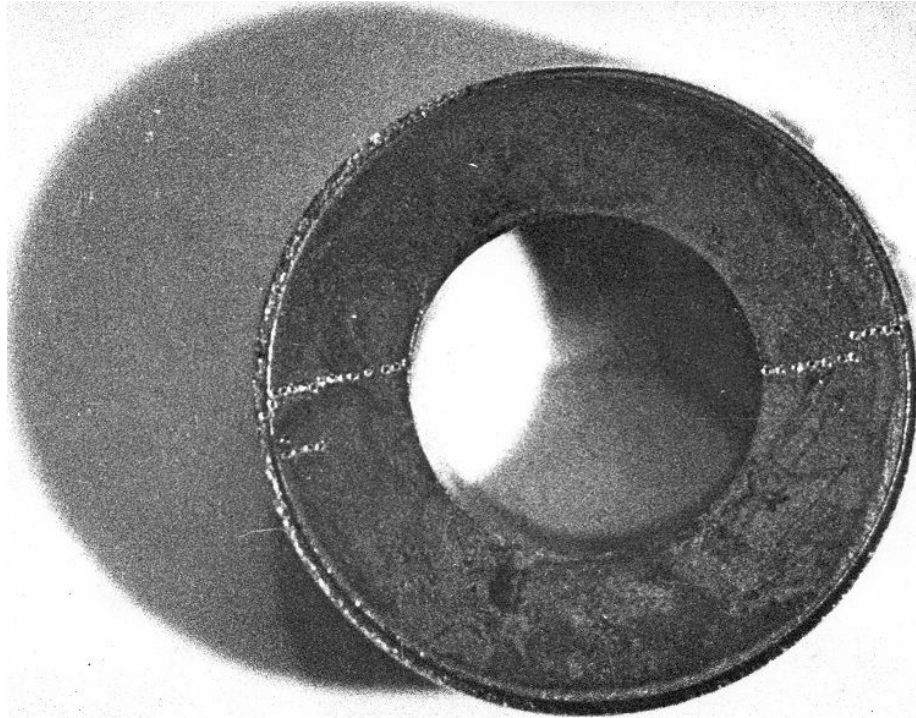


Хромирование по образующей

Цилиндрический электрод, составленный из отдельных колец



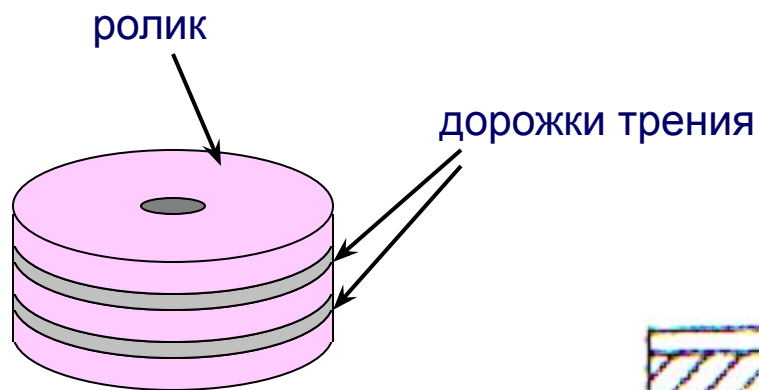
Распределение водорода после хромирования  
1 - без термообработки после хромирования  
2 - с последующей термообработкой



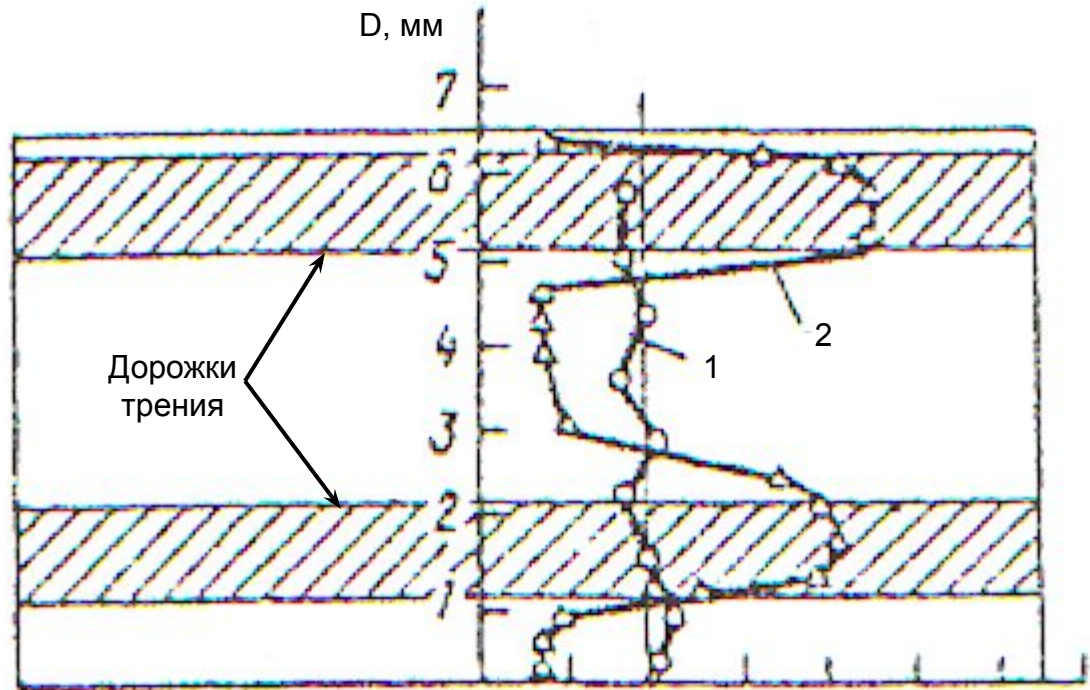
$$C(r) = \frac{QF_i(r)}{2\pi H \int_{r_1}^{r_2} rF(r)dr}$$

# Наводороживание узлов трения машин

Триботехнические испытания по схеме ролик - колодка



Изменение концентрации водорода по ширине металлического образца



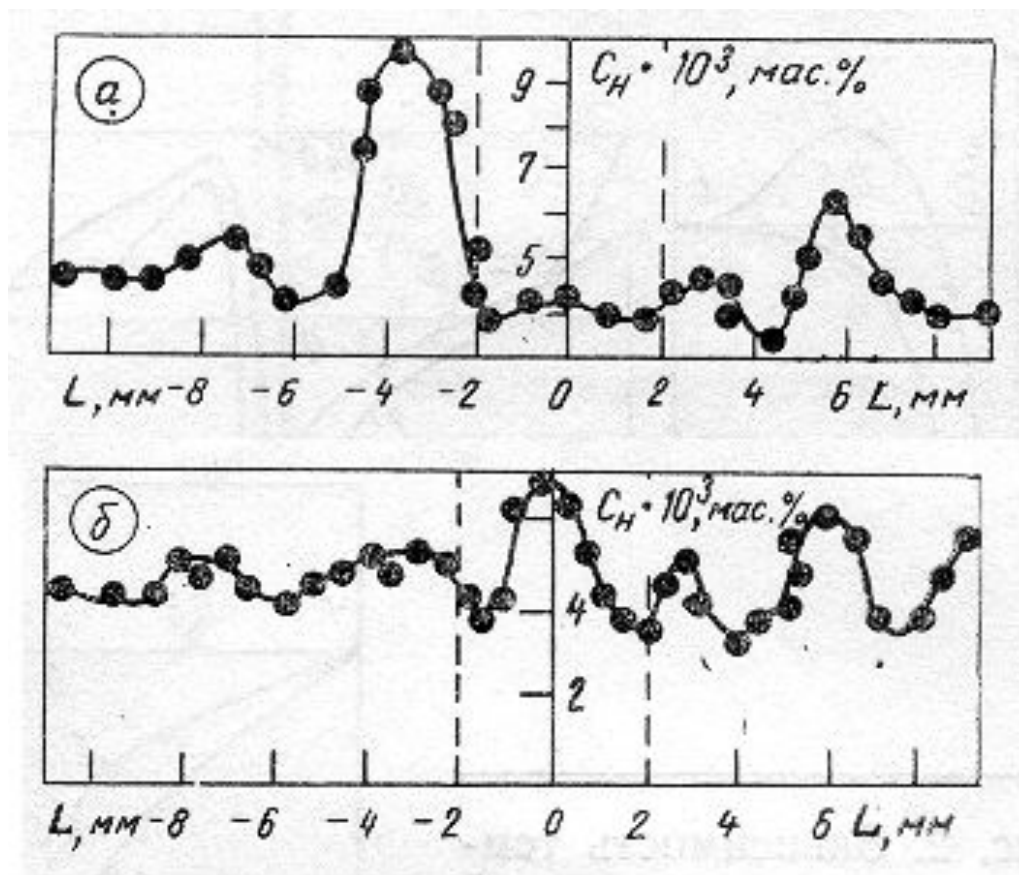
1 - Исходный образец 2 - Образец после  
одноцикловых триботехнических испытаний

C 10<sup>-2</sup> масс. %



# Распределение водорода в зоне сварного шва в титановом сплаве ВТ6

Электронно-лучевая сварка при скорости 0,5 см/с



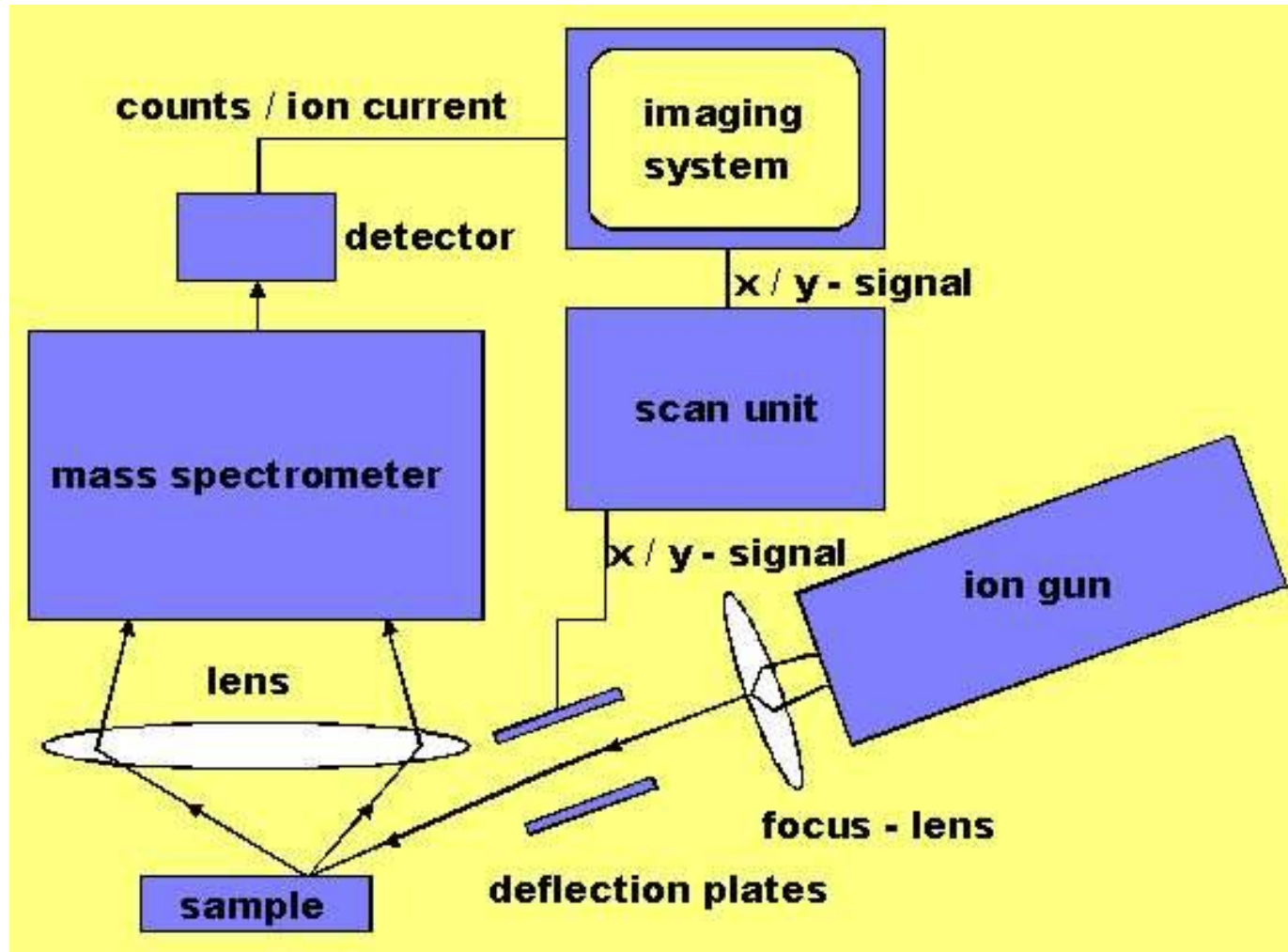
а - через две недели после сварки  
б - через год после сварки

# **Вторичная ион-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), иногда пишут МСВИ масс-спектрометрия вторичный ионов**

**Принцип метода основан на распылении (эмиссии) частиц вещества мишени (анализируемого образца) под действием бомбардировки мишени ионами и масс-спектрометрическом определении ионов распыленных с поверхности мишени. Механизм распыления рассматривают, как перенос энергии от налетающего иона к атомам мишени в процессе неупругих столкновений. Для бомбардировки поверхности образца используют пучки ионов с энергиями 0,2-30 кэВ. Часто используют пучки первичных ионов  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}^-$ .**

**Метод используется для локального и послойного анализа поверхности твердых тел**

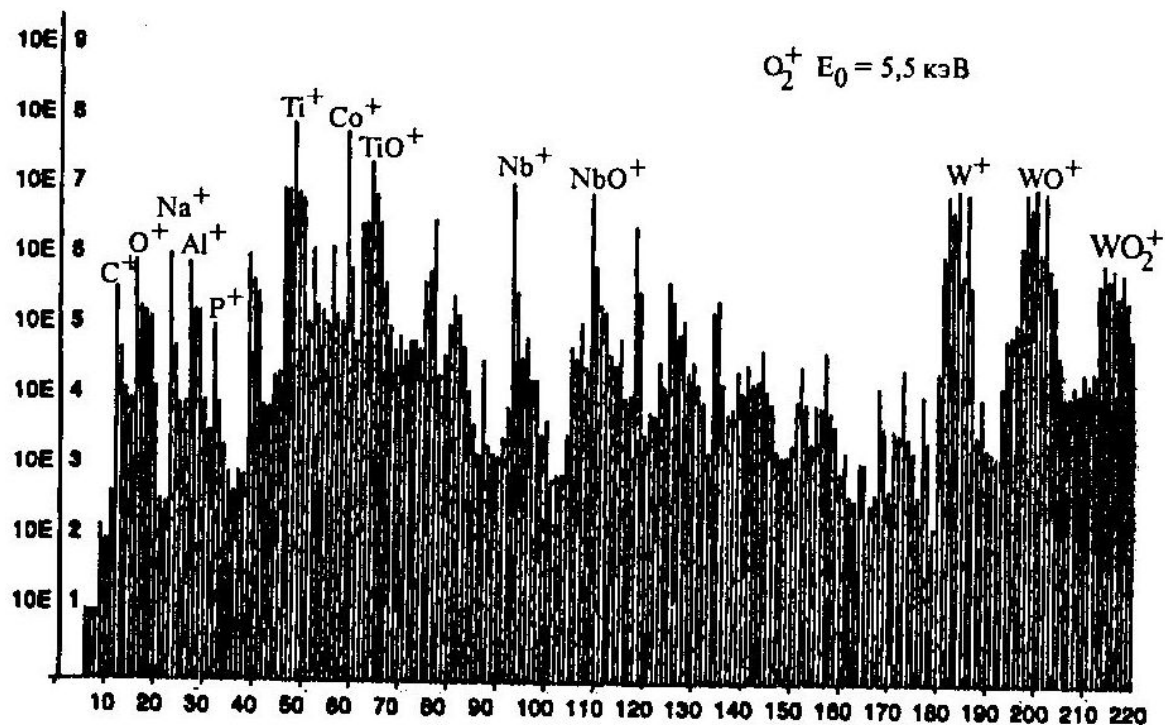
# Вторичная ион-ионная масс-спектрометрия (ВИМС)



Метод используется для локального и послойного анализа поверхности твердых тел. Предел обнаружения - до  $10^{-18}$  г.

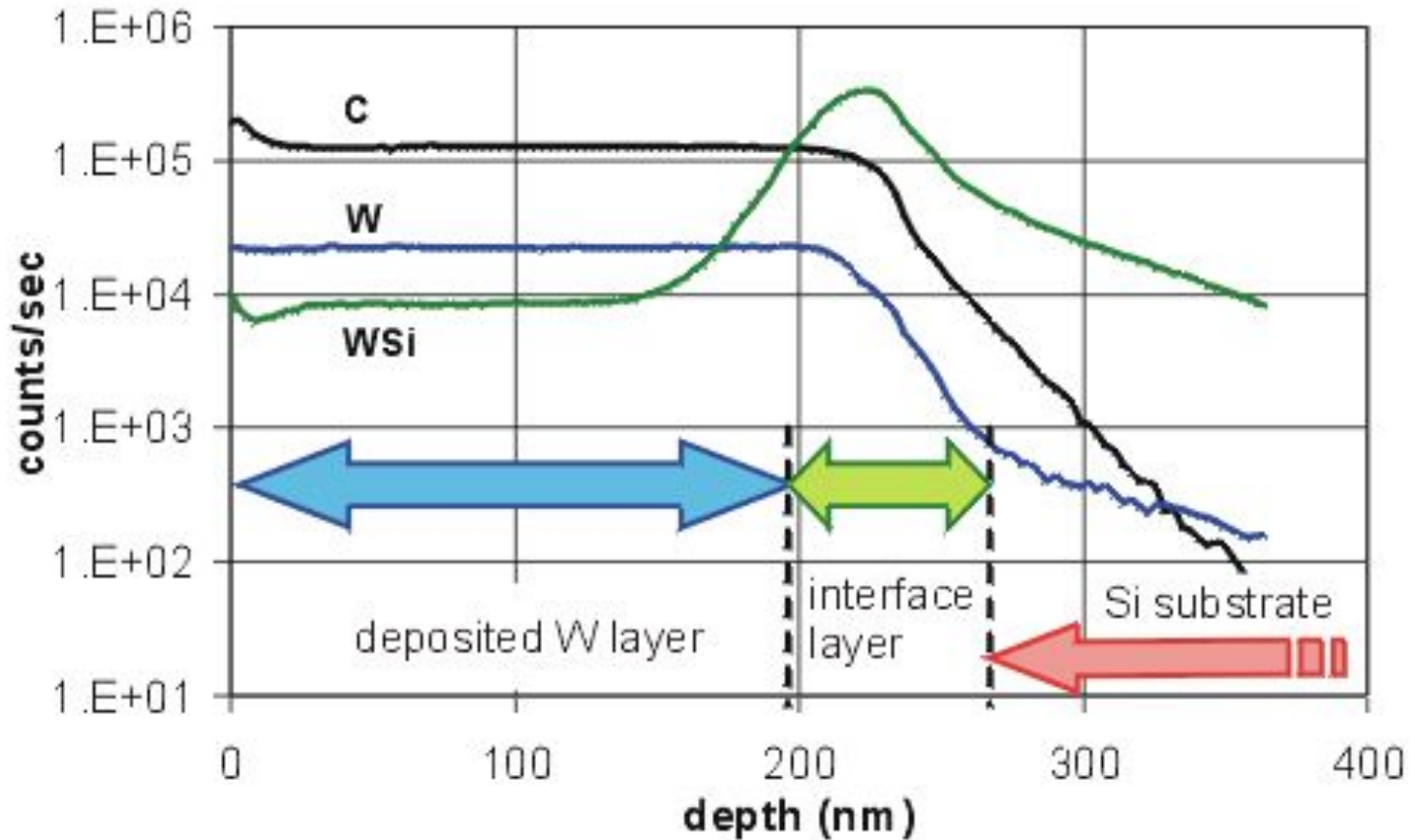
# Спектры ВИМС являются очень сложными

Масс-спектр твердого металлического WC-TiC-TaC-NbC-Co, содержащего в качестве примеси фосфор (концентрация в объеме 2-3 мкг/г), полученный при бомбардировке ионами кислорода ( $O_2^+$ ) с энергией 5,5 кэВ



Большое количество пиков возникает вследствие эмиссии атомных ионов (например,  $Ti^+$  при  $m/e=48$ ), кластерных ионов ( $Ti_2^+$   $m/e=96$ ), оксидных ионов, возникающих при бомбардировке кислородом ( $TiO^+$   $m/e=64$ ), других «молекулярных частиц», многозарядных частиц, изотопов.

# ВИМС позволяет проводить послойный анализ поверхности образца



# ВИМС

- **Наиболее важной задачей для ВИМС является анализ полупроводников, особенно анализ распределения (по глубине) легирующих примесей. Поскольку распределение легирующих примесей (таких, как В, Р, As, Sb) определяет электрические и другие свойства, информация об этом параметре важна для разработки и производства устройств микроэлектроники.**
- **Пределы обнаружения для послойного анализа находятся в интервале  $10^{14}$  -  $10^{15}$  атом/см<sup>3</sup>. Аналитическая точность (правильность) определения концентраций при послойном анализе составляет около 5-20%, что в шкале глубин составляет 5-10 нм.**

# Итак мы обсудили следующие

- **Общие положения**
- **Спектральные приборы (основные узлы)**
- **Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)**
- **Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)**
- **Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)**
- **Абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях**
- **Инфракрасная спектроскопия (ИК)**
- **Масс-спектрометрические методы.**
- **Хромато-масс-спектрометрия.**
- **Локальные методы анализа твердых веществ**

Пока хватит

**Спасибо за внимание**