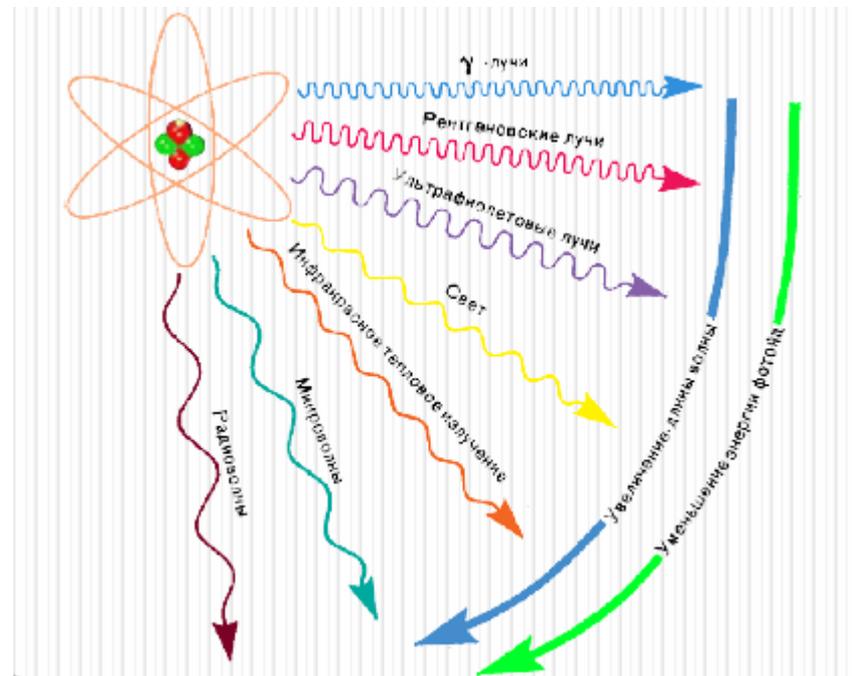


*Физико-  
химические  
методы  
анализа*

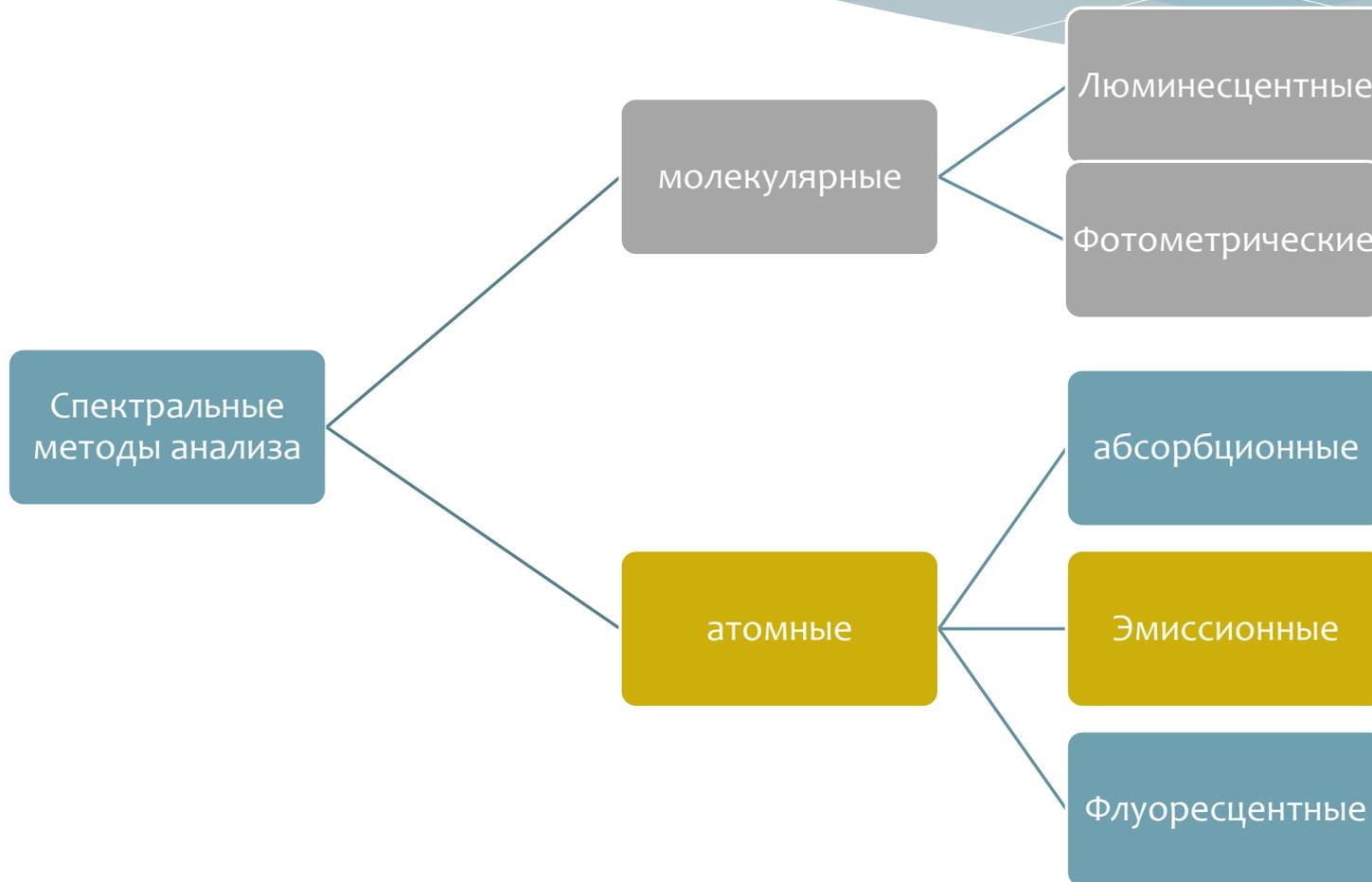
# Эмиссионная спектроскопия

## Атомно-эмиссионный анализ



# Эмиссионная спектроскопия

## Атомно-эмиссионный анализ



# Эмиссионная спектроскопия

## Атомно-эмиссионный анализ

- Метод возник в 1860 г., основоположники метода –

**Г. Кирхгоф** (слева) и

**Р. Бунзен** (справа)

В 1854 г. Кирхгоф и Бунзен начали изучать спектры пламени, окрашенного парами металлических солей, и в результате ими были заложены основы спектрального анализа, первого из инструментальных спектральных методов — одних из самых мощных методов экспериментальной науки.



# Эмиссионные методы

- \* **Эмиссия** (от [фр. \*émission\*](#) — выпуск) процесс испускания фотонов, электронов и т.д.
- \* Эмиссионные методы основаны на регистрации излучений от исследуемого вещества.

- Метод основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов
- **Принцип метода.** Пробу вносят в источник возбуждения, в котором создается высокая температура
- При этом последовательно **происходят процессы:**
  - испарение пробы
  - атомизация продуктов испарения
  - возбуждение образовавшихся атомов
  - испускание света возбужденными атомами
  - регистрация излучения

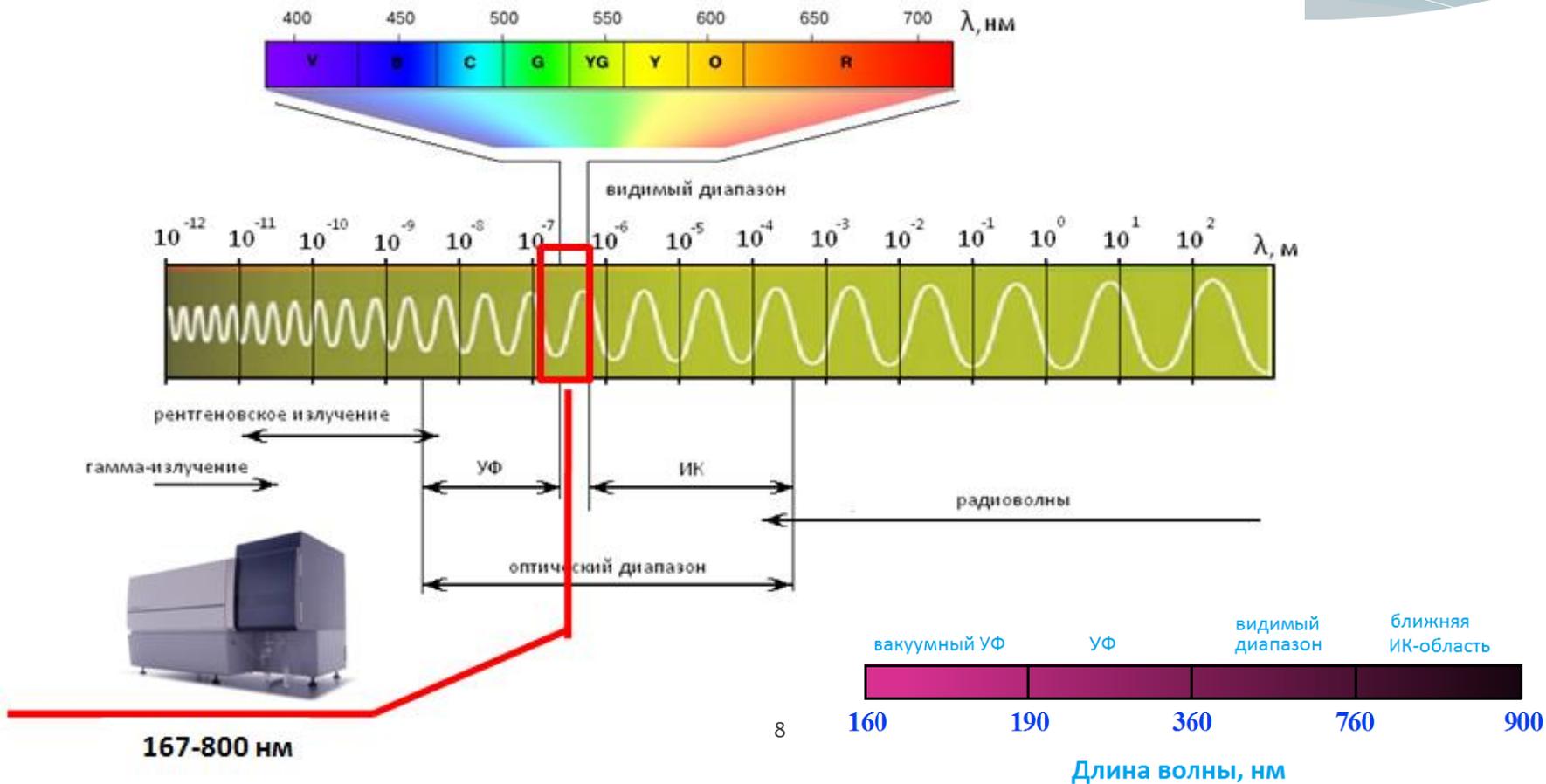
# Схема получения эмиссионного спектра вещества



**Получение эмиссионного спектра веществ**

**Эмиссионный спектр**

# Спектральный диапазон эмиссионного атомного анализа



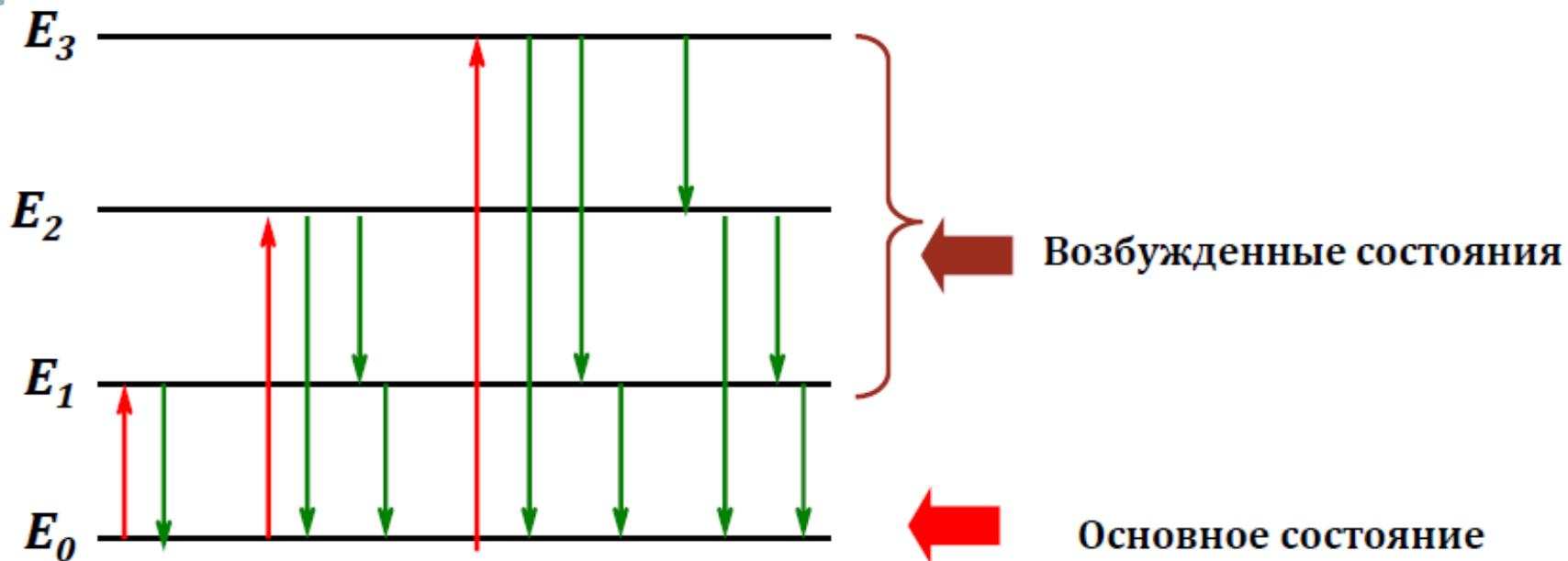
# Происхождение атомных спектров

- \* Под действием сильных источников возбуждения валентные электроны атомов переходят на более высокие энергетические уровни
- \* Через очень короткое время (около  $10^{-8}$  с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое энергетическое состояние
- \* Освобождающаяся при этом энергия  $E$  испускается в виде кванта света  $h\nu$

$$\Delta E = h\nu$$

- \* Обратный процесс может идти разными путями

# Энергетические переходы



$$\Delta E_{ij} = h\nu_{ij}$$



$\nu_{10}$        $\nu_{20}$        $\nu_{30}$

Набор квантов с одинаковой энергией дает одну спектральную линию

**Волновое число** излучения определяется разностью спектральных термов

$$\bar{\nu} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_*^2}$$

$R$  – константа Ридберга, объединяющая фундаментальные физические постоянные

$n_1$  и  $n_*$  – главное квантовое число электрона в основном и возбужденном состояниях, соответственно

Совокупность спектральных линий (распределение излучения по энергиям) представляет собой **эмиссионный спектр** вещества

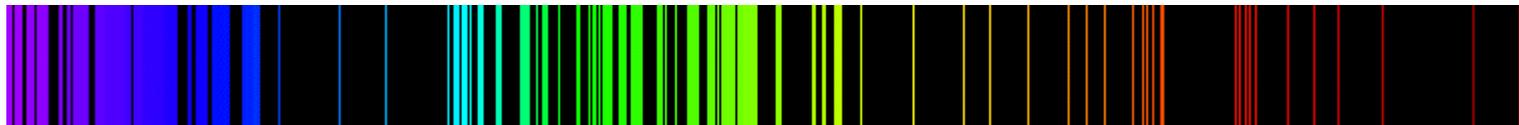
- \* Таким образом, при возвращении электрона в нормальное состояние в спектре появляется целая серия линий, соответствующих различным переходам
- \* Разные энергетические переходы имеют разную вероятность
- \* Чем больше у атома валентных электронов, тем больше количество разрешенных переходов, тем больше линий появляется в спектре
- \* **В спектре водорода – 21 линия**

### *Эмиссионный спектр водорода*

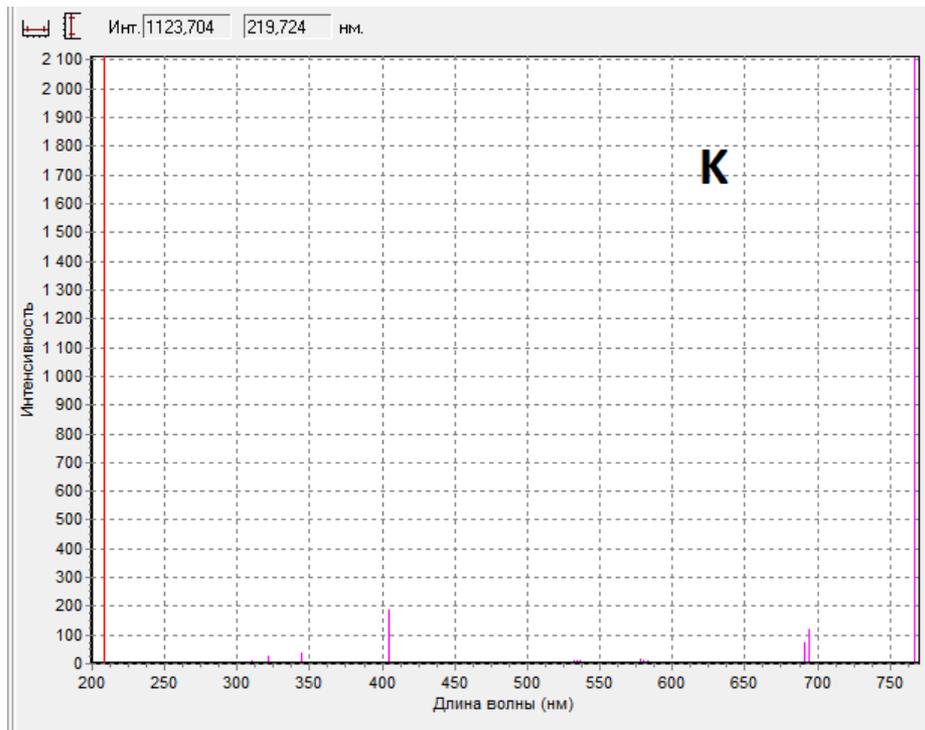
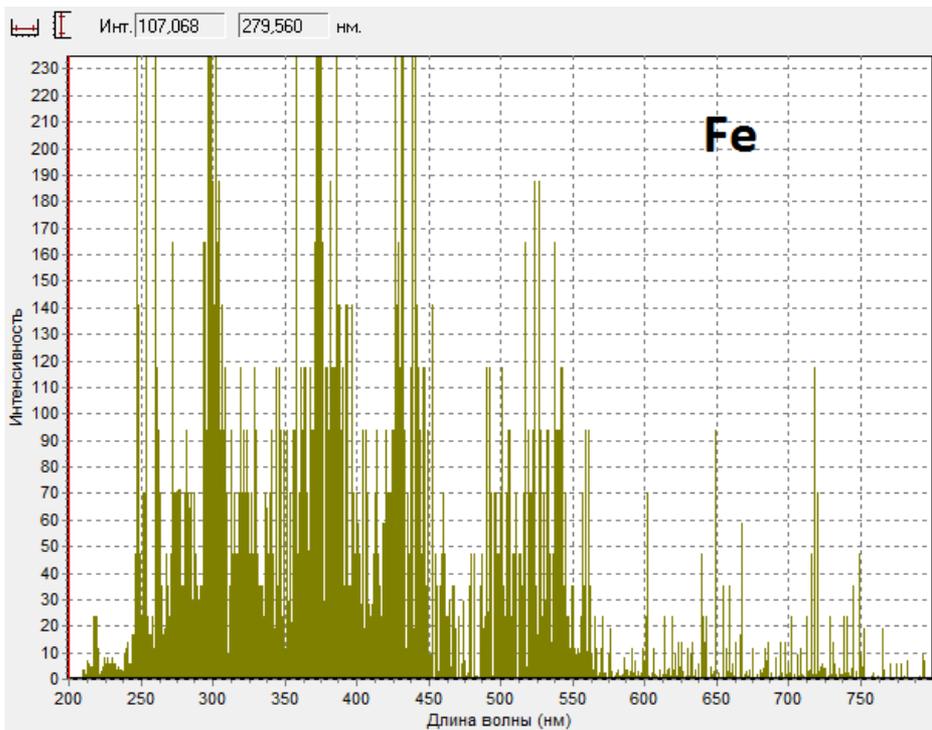


- \* **В спектре железа – несколько сотен линий**

### *Эмиссионный спектр железа*



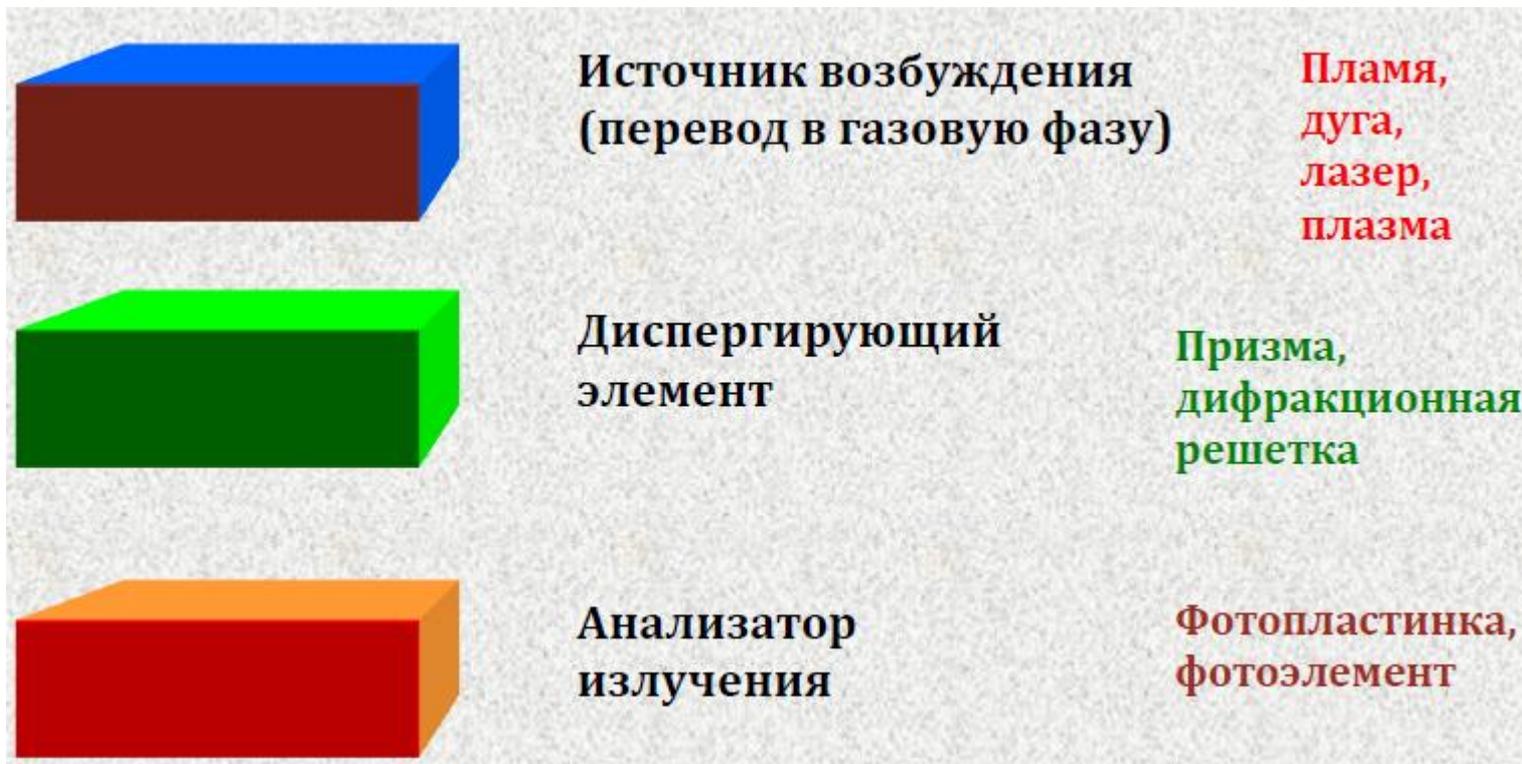
# Эмиссионные спектры различных элементов



# Основные узлы приборов в АЭС

- \* Все приборы для спектрального анализа имеют следующие основные узлы:
  - \* **источник возбуждения (атомизации)**
  - \* **диспергирующее устройство**
  - \* **блок регистрации излучения**
- \* Кроме основных узлов в спектральном приборе есть **оптическая система**, предназначенная для получения параллельного пучка света  
(его фокусировки, изменения направления хода лучей и т.д. )
- \* Разные варианты АЭС различаются по способу возбуждения и по способу регистрации спектра

# Блок-схема атомного эмиссионного спектрометра



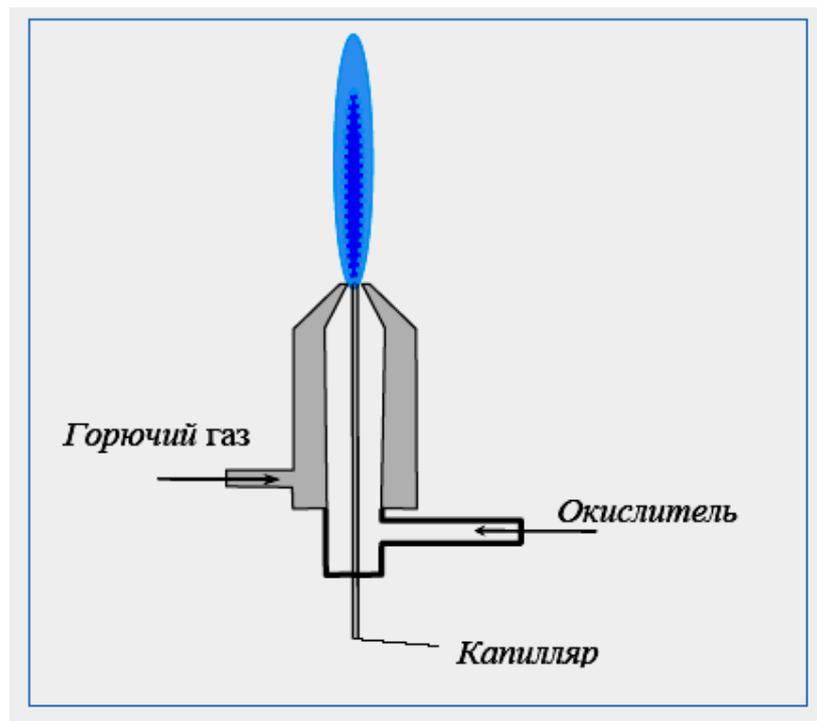
# Плазма

- \* **Плазма**— в физике и химии полностью или частично **ионизированный газ**,
- \* Плазма иногда называется четвёртым (после твёрдого, жидкого и газообразного) агрегатным состоянием вещества.
- \* Слово «ионизированный» означает, что от значительной части атомов или молекул отделён по крайней мере один электрон.
  
- \* Четвёртое состояние вещества было открыто У. Круксом в 1879 году и названо «плазмой» И. Ленгмюром в 1928 году.

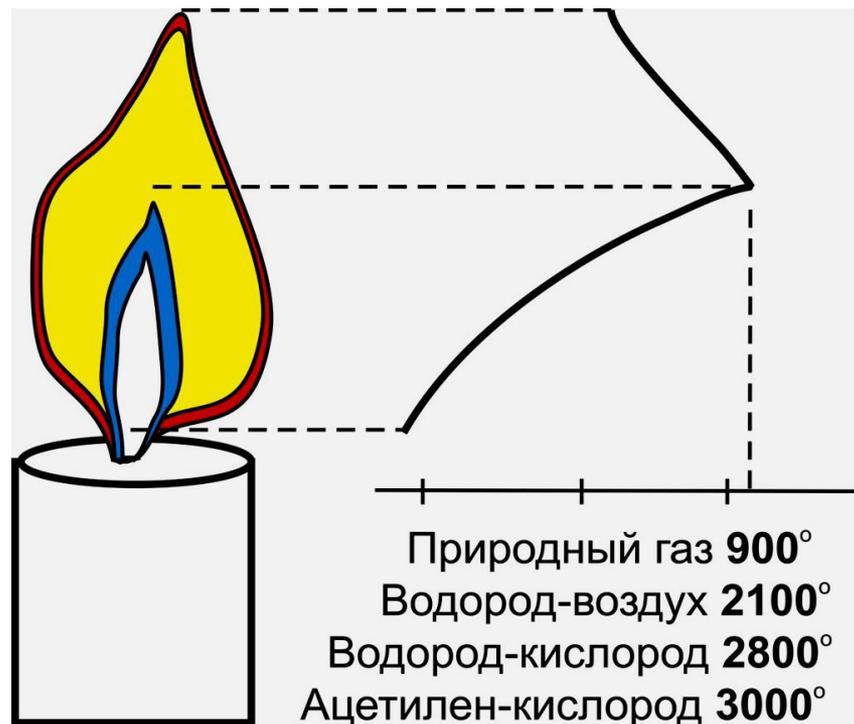
# 1.Атомизатор

- \* Атомизация и возбуждение происходят в атомизаторе одновременно за счет высокой температуры
- \* **Пламя.** Раствор пробы распыляется в пламя, и возникающее излучение термически возбужденных атомов можно измерить непосредственно
- \* Пламя газовой горелки ( **$\approx 900\text{ }^{\circ}\text{C}$** ) используется для определения легко возбудимых элементов – щелочных и щелочноземельных металлов
- \* Смеси (водород + воздух , ацетилен + кислород, водород + кислород) дают температуру **от  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$** , что позволяет определять Mn, Tl, Cu, Pb, Cr и др. (всего порядка 40 элементов)
- \* Вариант АЭС с использованием пламени называют **пламенной фотометрией**

# Горелка прямого ввода анализируемого раствора



# Структура пламени



# Пламенная фотометрия

## Окрашивание

Золотисто-желтое пламя

Фиолетовое пламя

Пунцово-красное пламя

Красно-коричневое пламя

Темно-красное пламя

Желтовато-зеленое пламя

Зеленое пламя

Голубое пламя

## Соль металла

Натрий

Калий, цезий

Литий

Кальций

Стронций

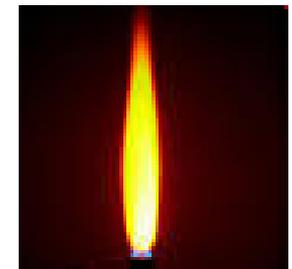
Барий

Бораты, медь,  
таллий

Свинец,  
мышьяк,  
сурьма,  
висмут,  
медь



Литий



Нитрий



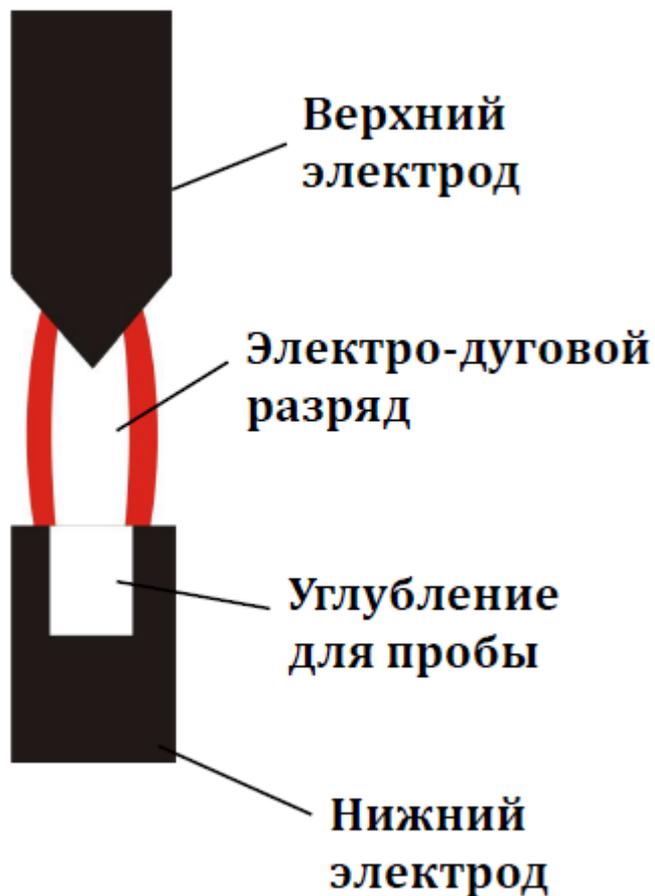
Цезий

## Чувствительность определения некоторых элементов методом фотометрии пламени

Элемент	Длина волны атомной спектральной линии или молекулярной полосы, нм	Чувствительность, мкг/мл
Литий . . . . .	670,8	0,01
Натрий . . . . .	589,0—589,6	0,001
Калий . . . . .	766,5—769,9	0,01
Рубидий . . . . .	794,8	0,1
Цезий . . . . .	852,1	10,1
Магний . . . . .	285,2	5,0
Кальций . . . . .	422,7	0,06
Стронций . . . . .	460,7	0,05
Барий . . . . .	870,0*	0,6*

\* Величина длины волны и чувствительность получены по молекулярной полосе BaO.

# Электрическая дуга



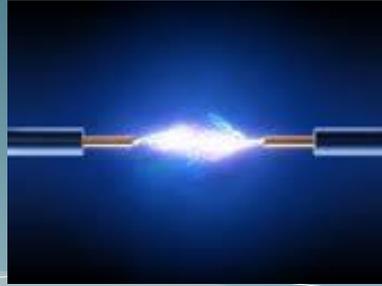
- \* **Дуга.** Используется для анализа твердых проб. Температура достигает **5000÷6000 °C**
- \* Разряд возникает в промежутке (до 1 см) между двумя электродами
- \* **верхний электрод** представляет собой заточенный стержень из железа или спектрально чистого графита
- \* Пробу в виде порошка помещают в углубление нижнего электрода
- \* при анализе **металлов** нижним электродом служит сама **проба**



- \* При горении дуги электроды раскаляются, проба испаряется и возбуждается в плазме дуги
- \* В дуге удастся получить спектр почти всех элементов
- \* Недостатками дуги являются: сплошной фон в спектре из-за свечения электродов, значительное разрушение анализируемого образца, не всегда воспроизводимые условия возбуждения

# Чувствительность определения элементов с помощью дуги постоянного тока

- |  |                        |
|--|------------------------|
| * Li, Na, Cu, Ag                               | $< 10^{-4}\%$          |
| * K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca                        | $10^{-4} - 10^{-3} \%$ |
| * Cr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr,<br>Tb, Dy, Ho, Er | $10^{-3} - 10^{-2} \%$ |
| * Se, Te, Ce, Sm, Gd                           | $10^{-2} - 10^{-1} \%$ |



- \* **Искра.** При горении искры развивается температура  $7000 \div 12000$  °С, и происходит возбуждение всех элементов
- \* Длительность искрового разряда мала, поэтому за время разряда успевает испариться малое количество вещества
- \* За счет этого снижается чувствительность определения по сравнению с дуговым методом, но отсутствие фона обеспечивает большую точность результатов
- \* Искровой разряд практически не разрушает исследуемый образец, что выгодно отличает искру от дуги
- \* Искровой разряд позволяет проводить локальный анализ поверхности металлов и сплавов (микроспектральный анализ)

# Индуктивно связанная плазма (ИСП)

**Индуктивно связанная плазма (ИСП)** – самый современный источник атомизации

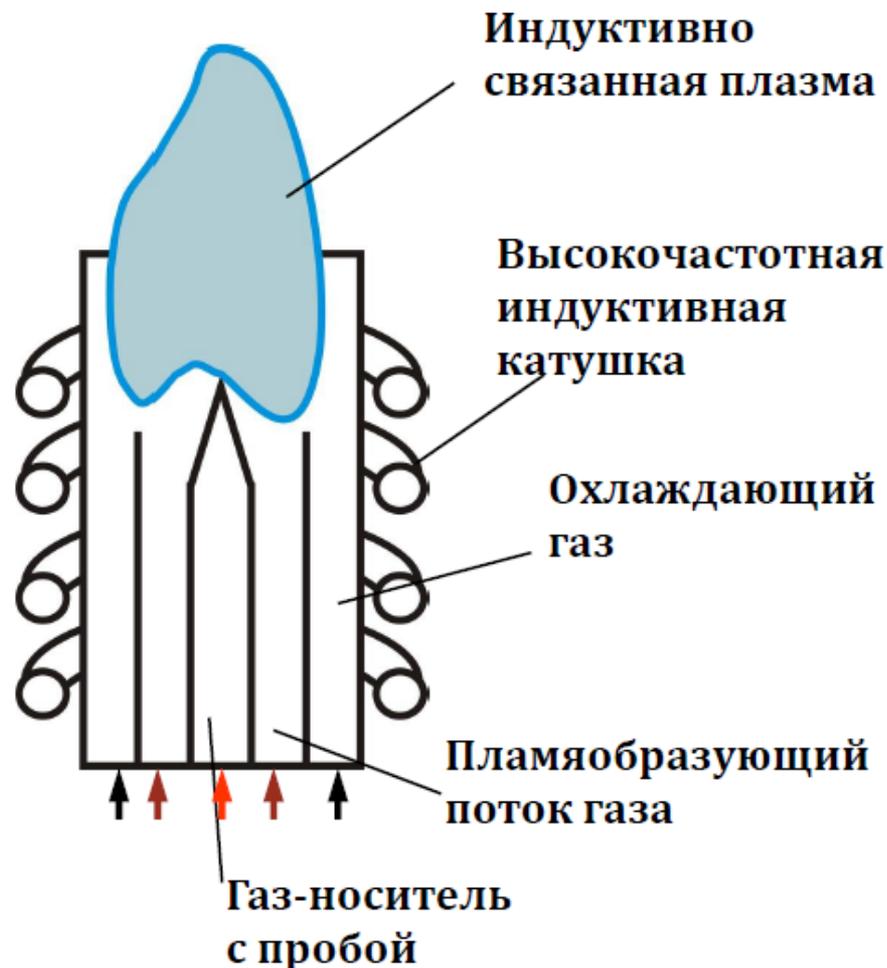
По центральной трубке подается

жидкая проба в виде аэрозоля

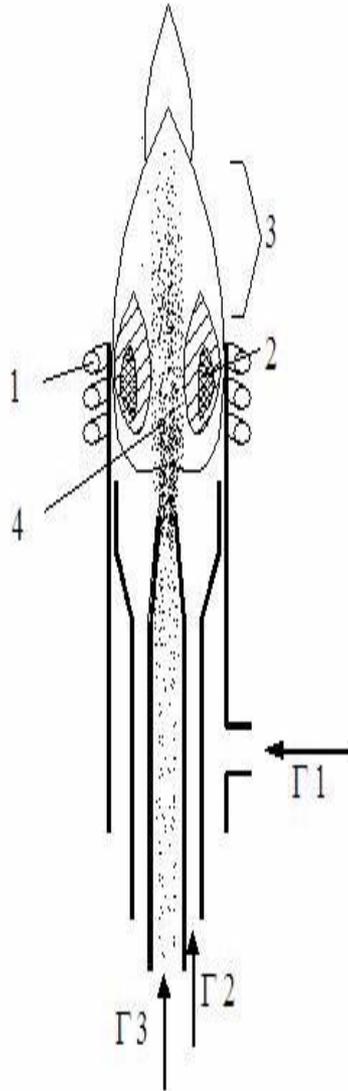
Плазма возникает за счет искрового разряда

**(5000÷10000 °С)**

В плазме происходит высушивание пробы, атомизация, ионизация и возбуждение образующихся атомов и ионов

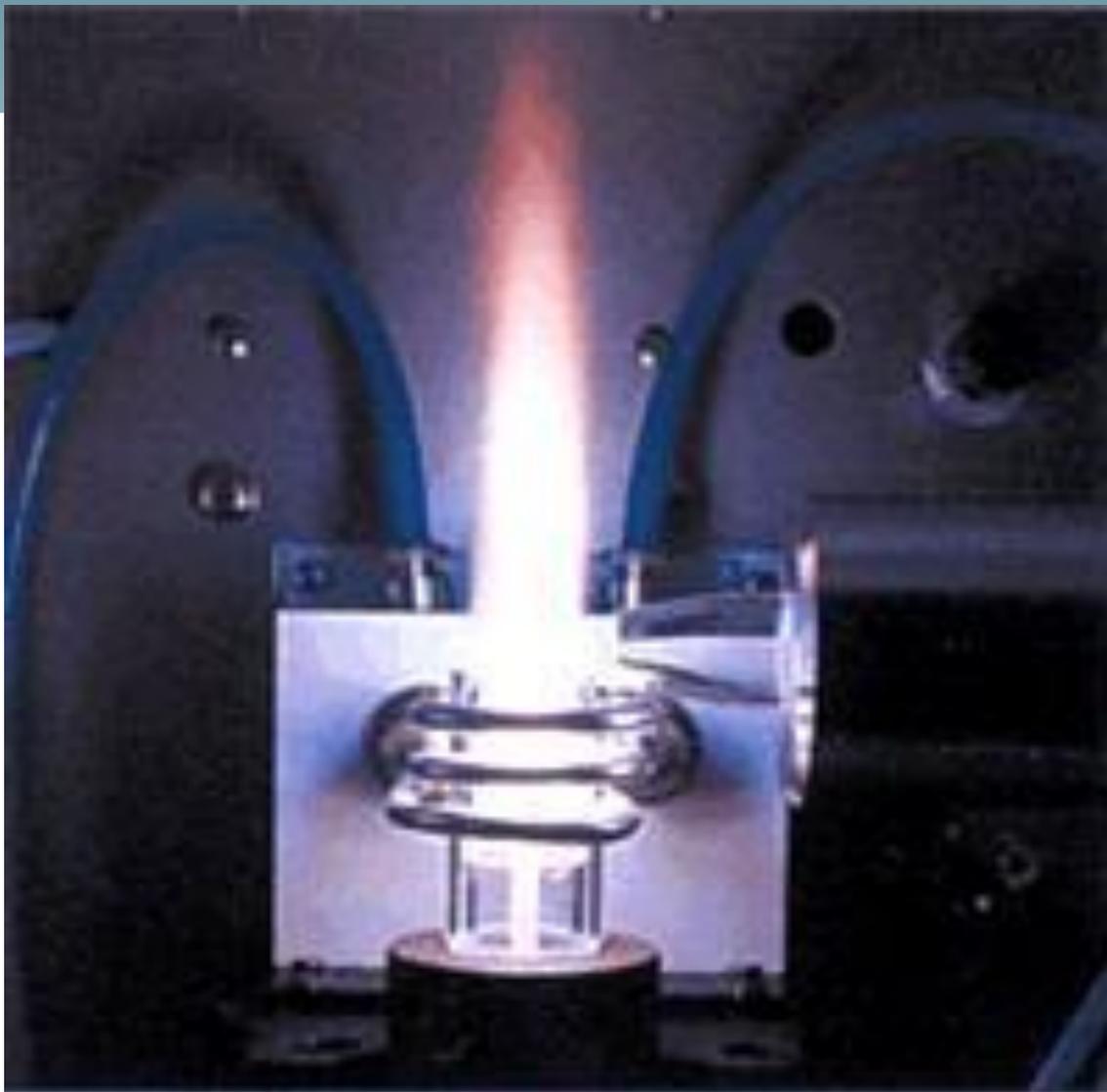


# Классическая реализация ИСП плазмы.



- Устройство ИСП-горелки и структура индуктивно-связанной плазмы:
- Г1 – плазмообразующий поток аргона
- Г2 – вспомогательный поток аргона
- Г3 – поток аргона, транспортирующий аэрозоль пробы
- 1 – индуктор
- 2 – плазменный тороид
- 3 – аналитическая зона
- 4 – аэрозоль пробы

# Пламя ИСП-атомизатора



# Свойства ИСП

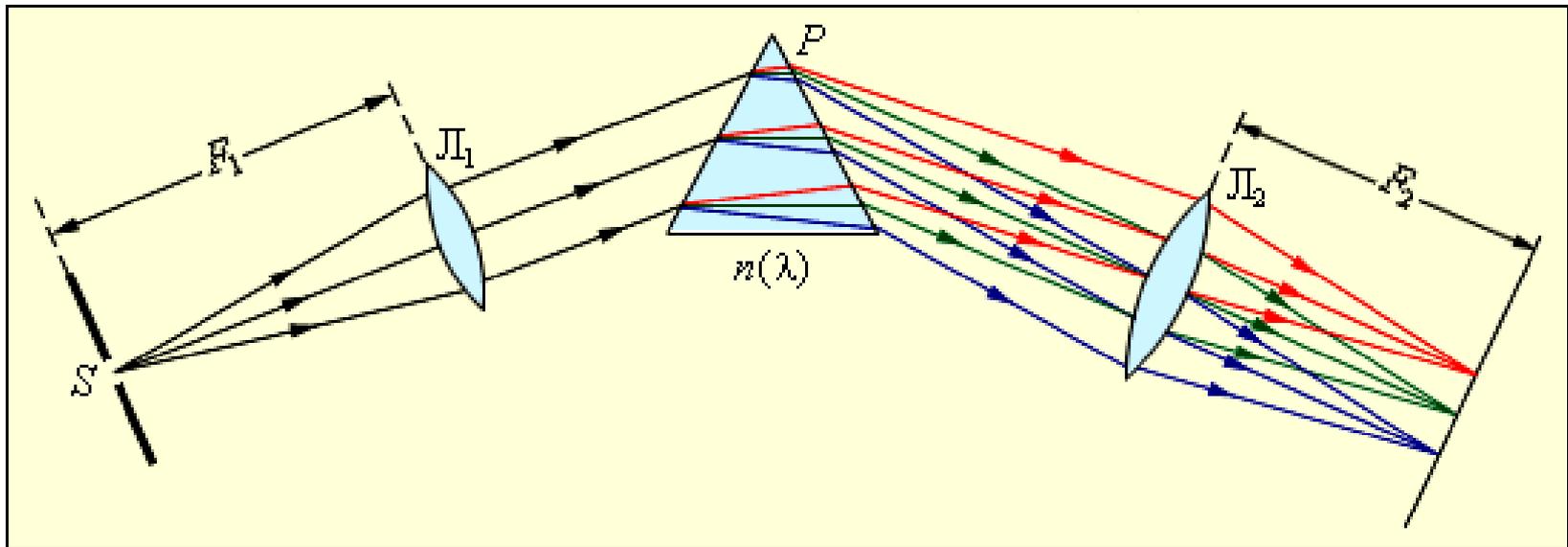
## ИСП с аргоном:

- высокий потенциал ионизации (15,76 эВ)
- температура 6000-10000 К
- способность возбуждать и ионизировать большинство элементов периодической системы
- аргон испускает простой спектр в отличие от пламени с молекулярными спектрами
- отсутствуют химические и матричные эффекты

## 2. Диспергирующий элемент

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

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



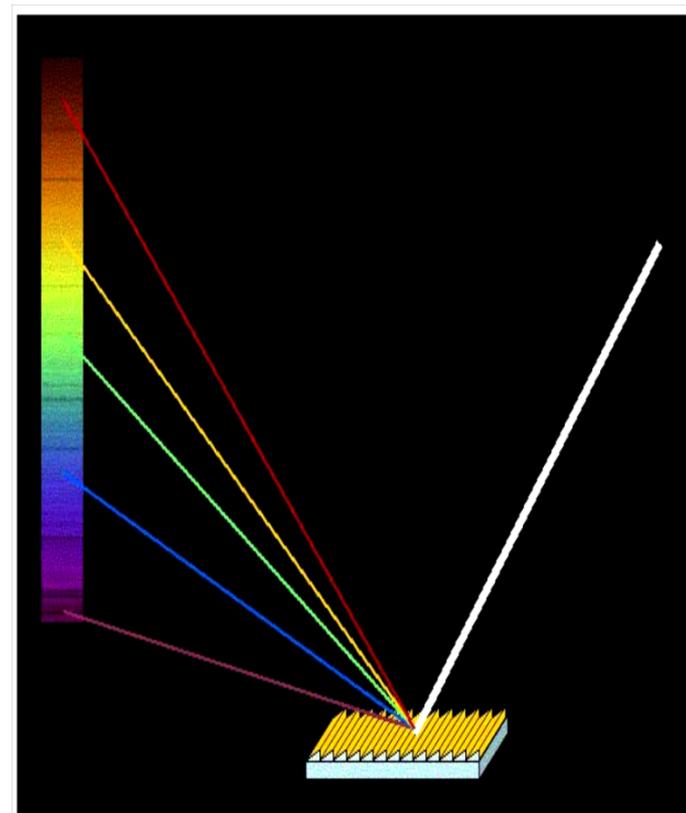
Разложение излучения в спектр при помощи призмы

## Дифракционная решетка

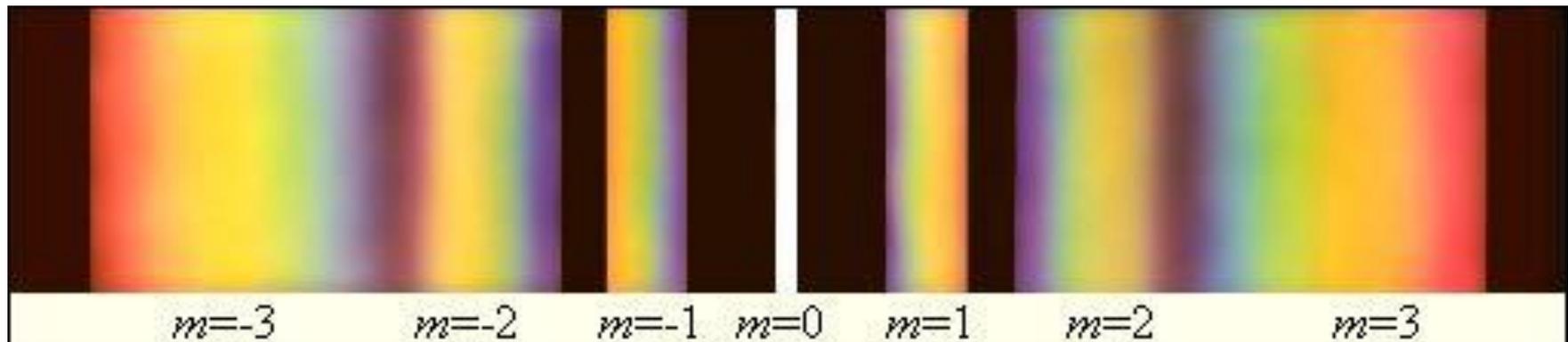
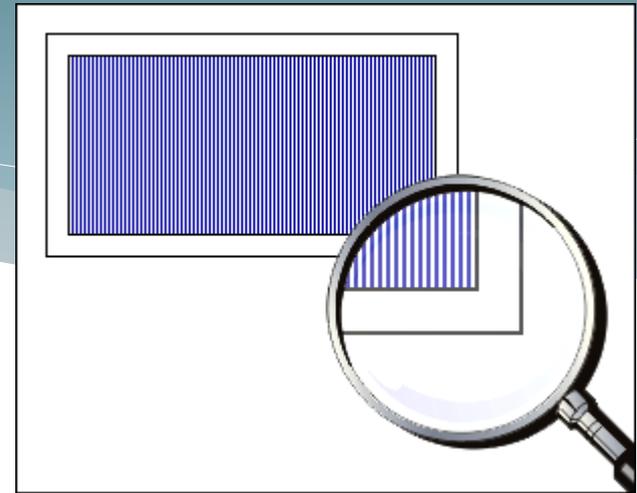
состоит из прозрачных участков (щелей), разделенных непрозрачными промежутками

На решетку направляется параллельный пучок исследуемого света, который разлагается в спектр

Разрешающая способность более высока

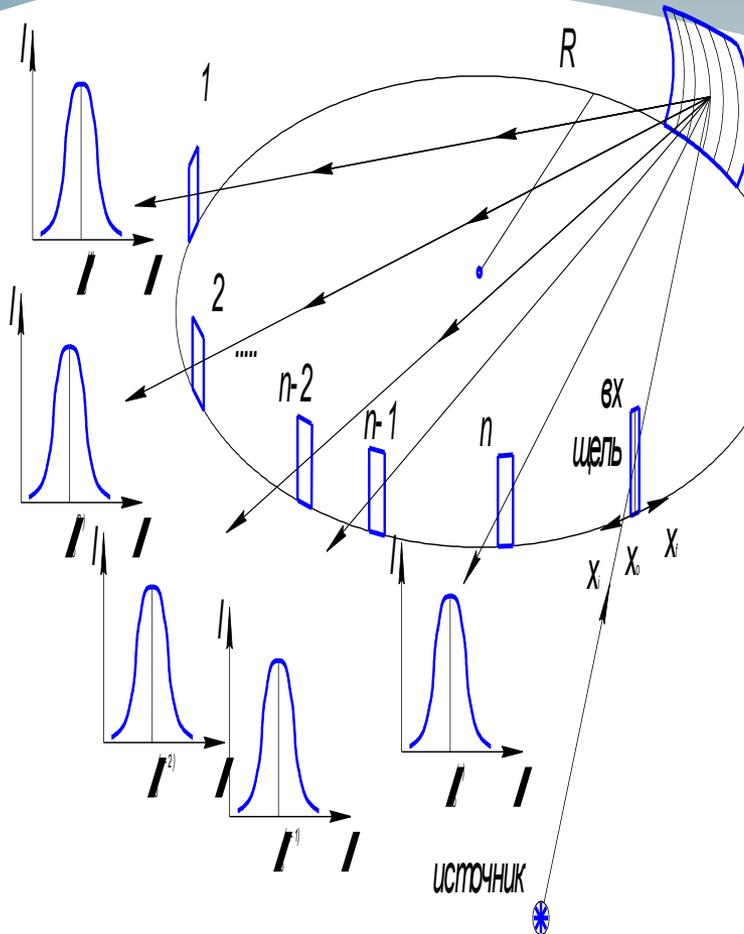


# Дифракционная решетка



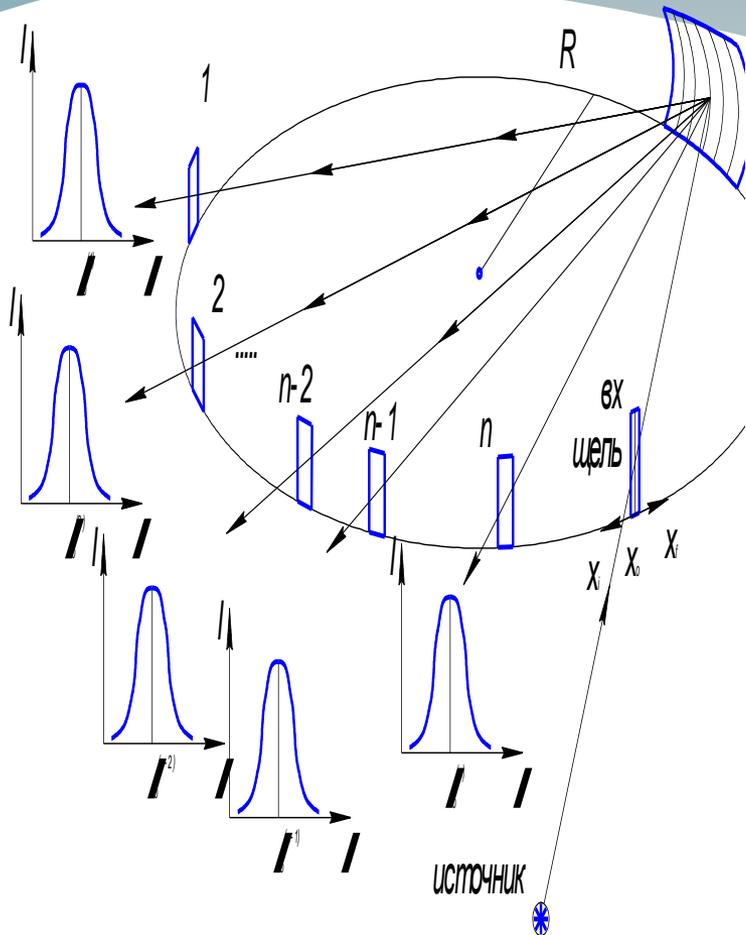
**Разложение белого света в спектр при помощи  
дифракционной решетки**

# Прохождение света через полихроматор (дифракция)



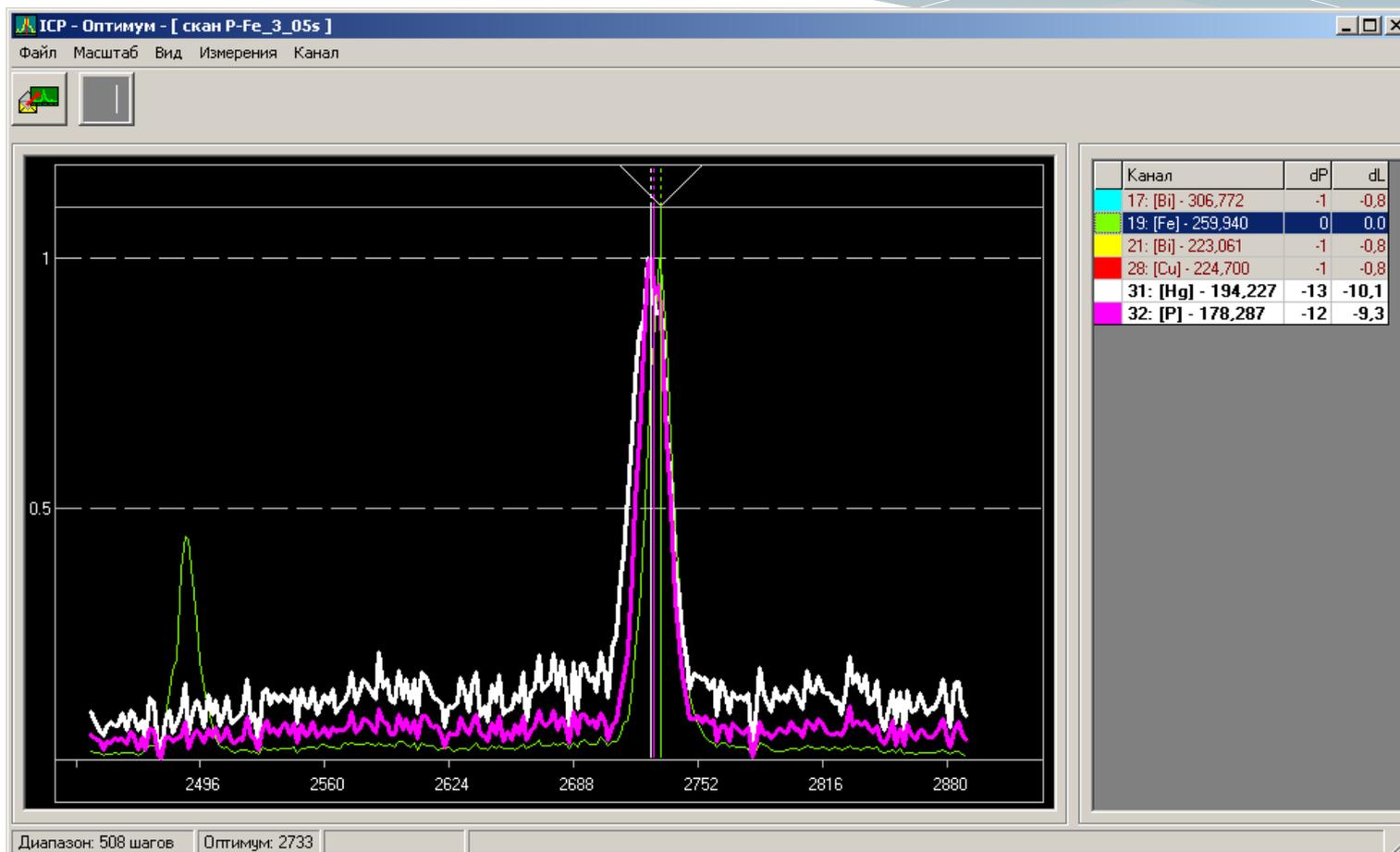
- Формула дифракционной решётки:
  - $d \sin \alpha = k \lambda$
- где
  - $d$  — период решётки,
  - $\alpha$  — угол максимума данного цвета,
  - $k$  — порядок максимума,
  - $\lambda$  — длина волны.

# Прохождение света через полихроматор (дифракция).



В полихроматоре имеется порядка 40 неподвижных выходных щелей и каждая дает свой участок спектра при движении входной щели. Таким образом спектр, даваемый полихроматором, представляет собой совокупность участков спектра, даваемых каждой из выходных щелей (в диапазоне от **180 до 900 нм**).

# Пример спектра в области аналитической линии Fe



## 3. Регистрация спектров

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

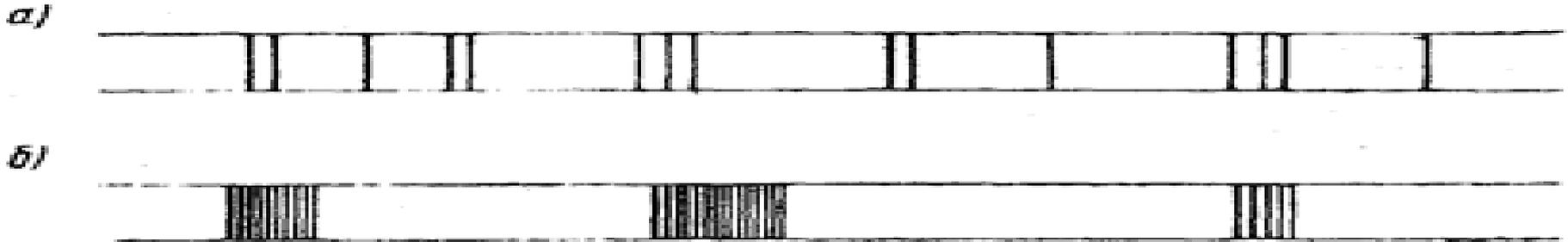
Такой метод применяется для **полуколичественного анализа** сталей

# Визуальный способ:



**Стилоскоп универсальный**

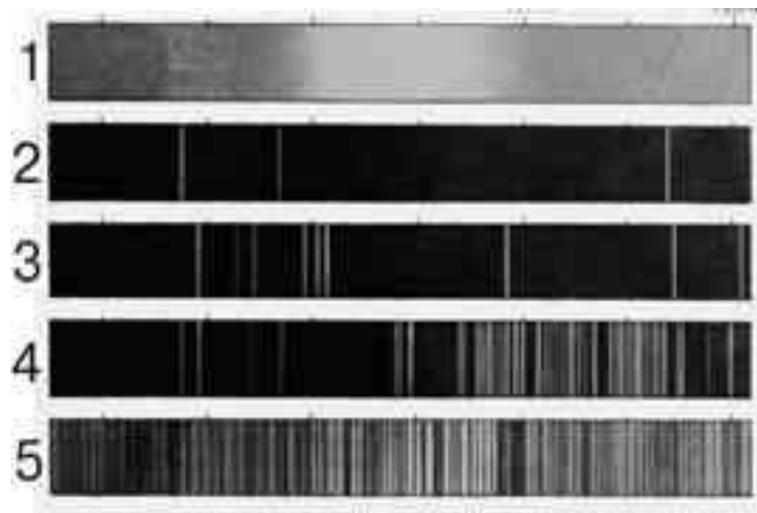
# Фотографический (фотохимический) способ



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

Одновременно регистрируются линии **всех** компонентов пробы

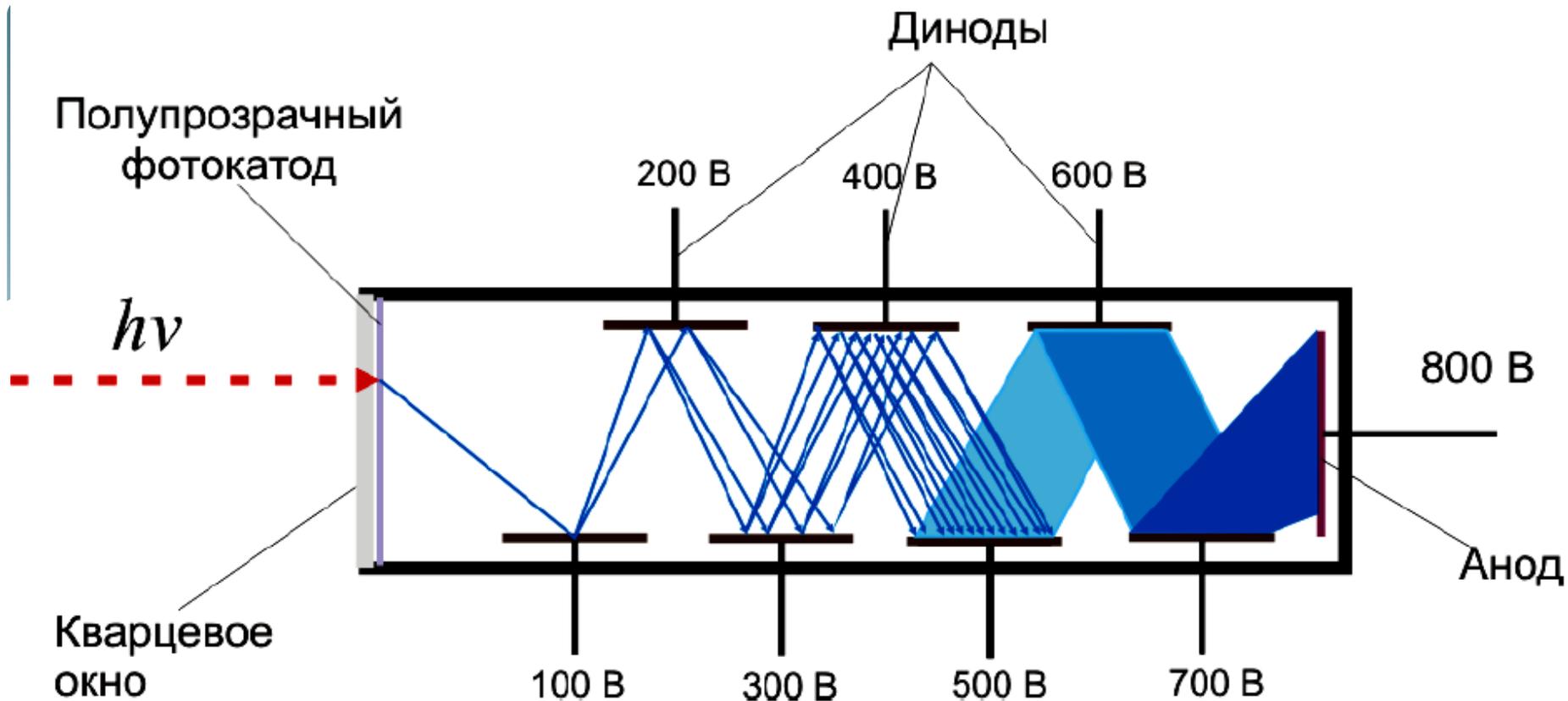
На одну фотопластинку можно последовательно сфотографировать спектры нескольких проб, размещая их друг под другом



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

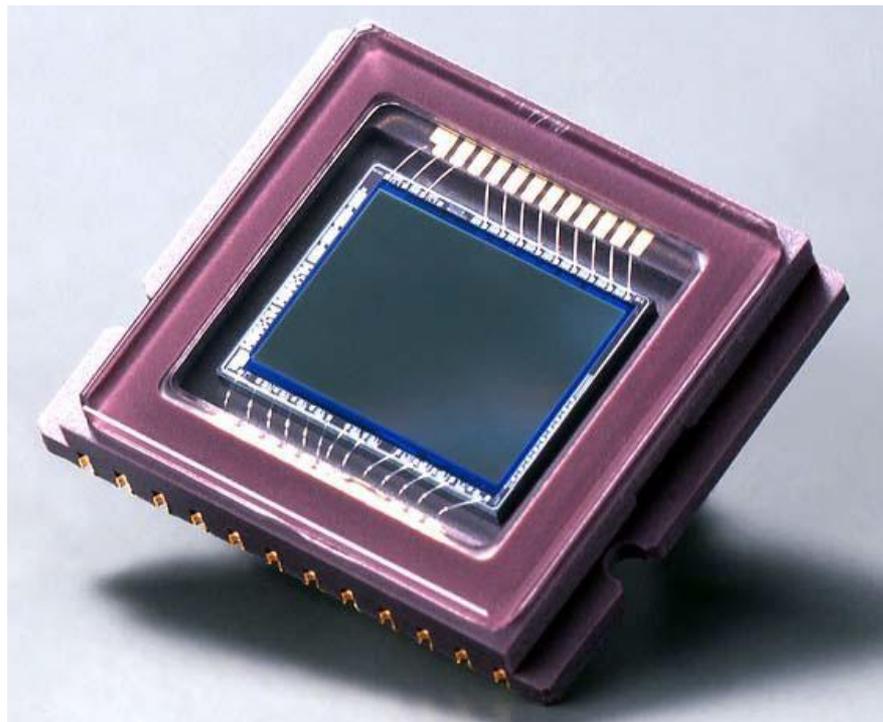
# Фотоэлектрическая регистрация

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



**Фотоэлектронный умножитель**

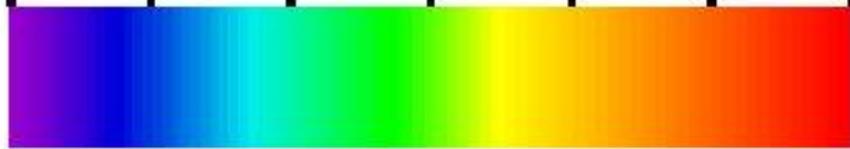
# Фотодиодная линейка



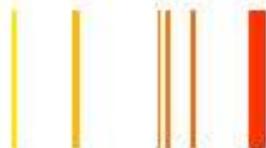
# Качественный анализ

Wavelength, nm

400 450 500 550 600 650 700



Ne



Hg



Na



Качественный спектральный анализ основан на способности каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр

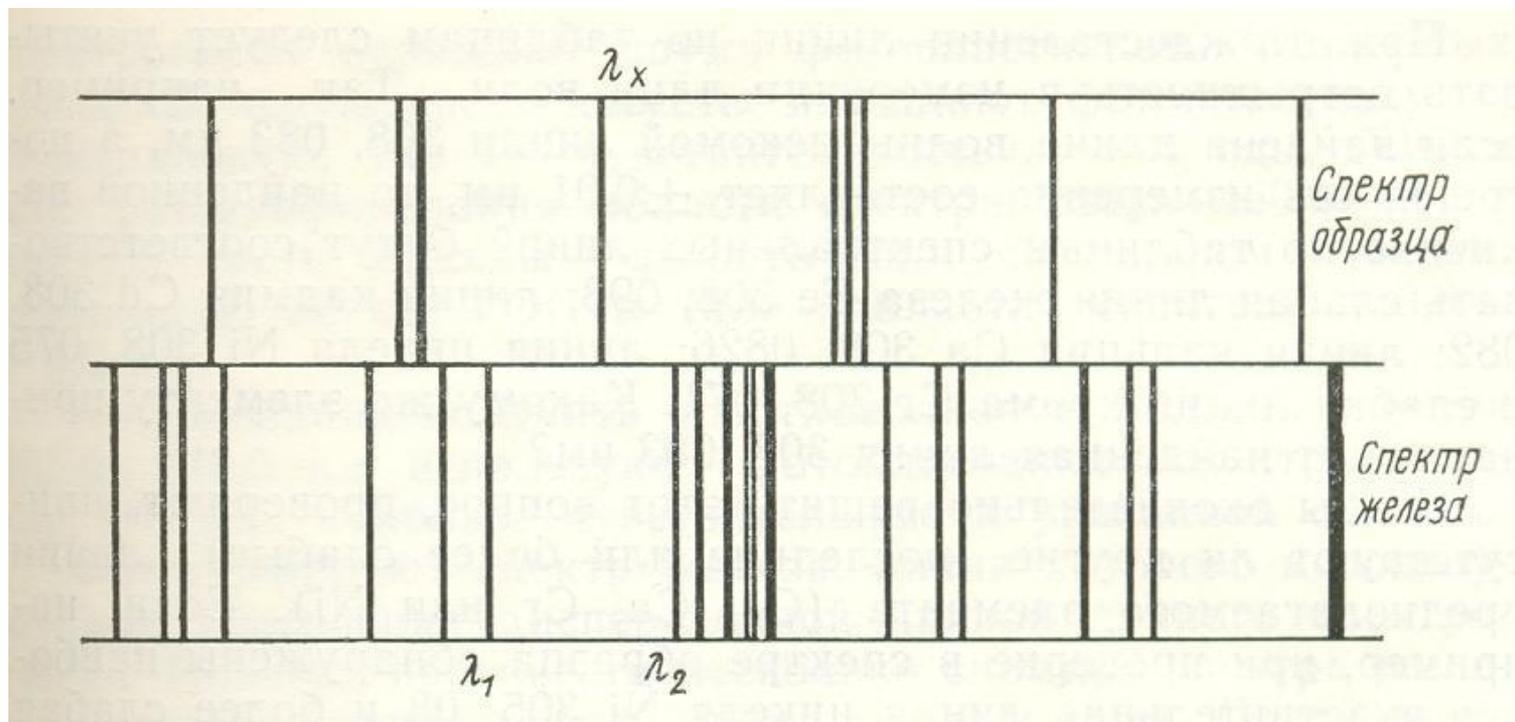
# Качественный анализ

- \* Для целей качественного анализа используют так называемые **аналитические (последние) линии**. Это наиболее интенсивные линии, при разбавлении пробы они исчезают из спектра последними
- \* Последние линии хорошо изучены, их длины волн помещены в специальные **таблицы или атласы** спектральных линий
- \* Для расшифровки спектра и определения длины волны линии пользуются **спектрами сравнения**, чаще всего для этой цели используют спектр железа
- \* Для надежной **идентификации** надо обнаружить в спектре несколько линий элемента

# Качественный анализ

- \* Метод АЭС позволяет одновременно регистрировать **линии нескольких элементов**
- \* Качественный анализ методом АЭС позволяет определять **более 80 элементов**

# Качественный анализ на основе обзорного спектра



# Количественный анализ

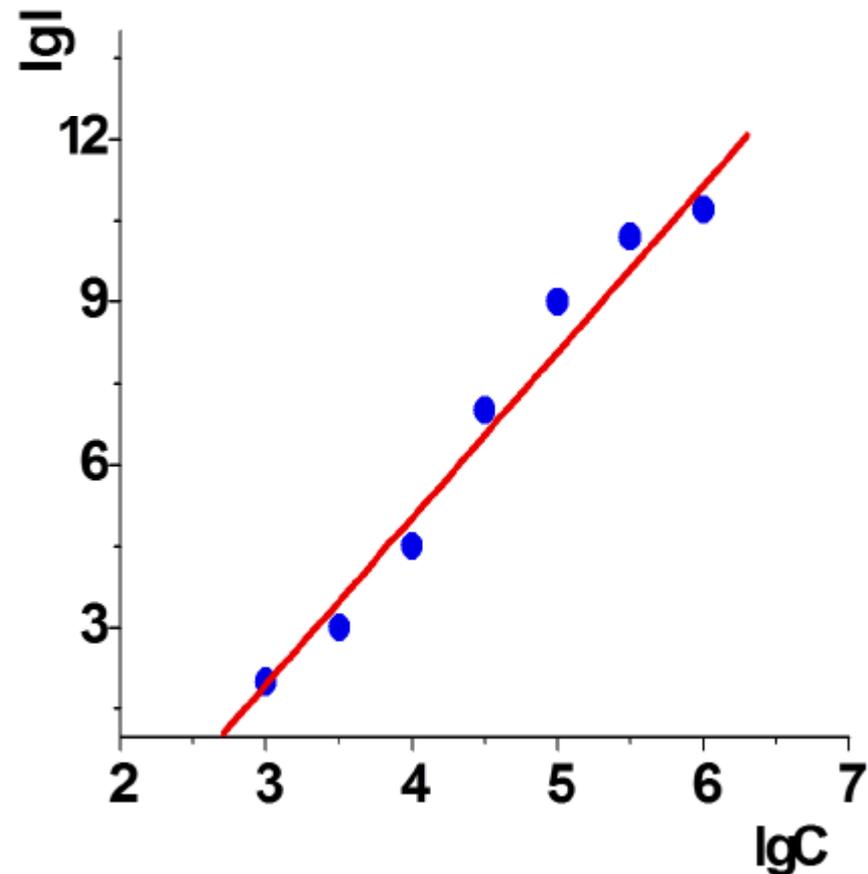
В основе – уравнение Ломаякина – Шайбе

$$I = aC^b$$

- \*  $I$  – интенсивность спектральной линии
- \*  $a$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты, которые зависят от условий возбуждения
- \*  $C$  – концентрация элемента в пробе
- \* Зависимость

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

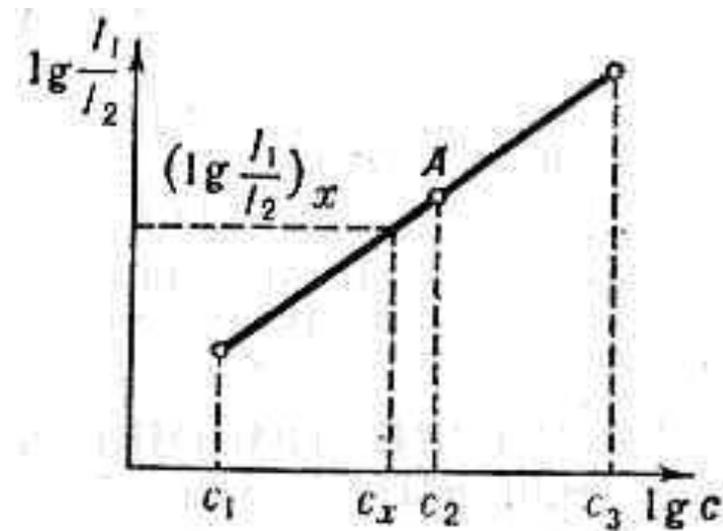
- \* удобна для построения градуировочного графика:



- \* На практике обычно используют отношение интенсивности линии определяемого элемента к интенсивности линии стандарта (чаще всего железа) –  $I_{\text{опр.}}/I_{\text{ст.}}$
- \* Эти линии образуют *гомологическую пару*
  - \* Они должны быть близки по длине волны и по интенсивности
  - \* Такой прием обеспечивает большую точность спектральных определений, улучшает воспроизводимость

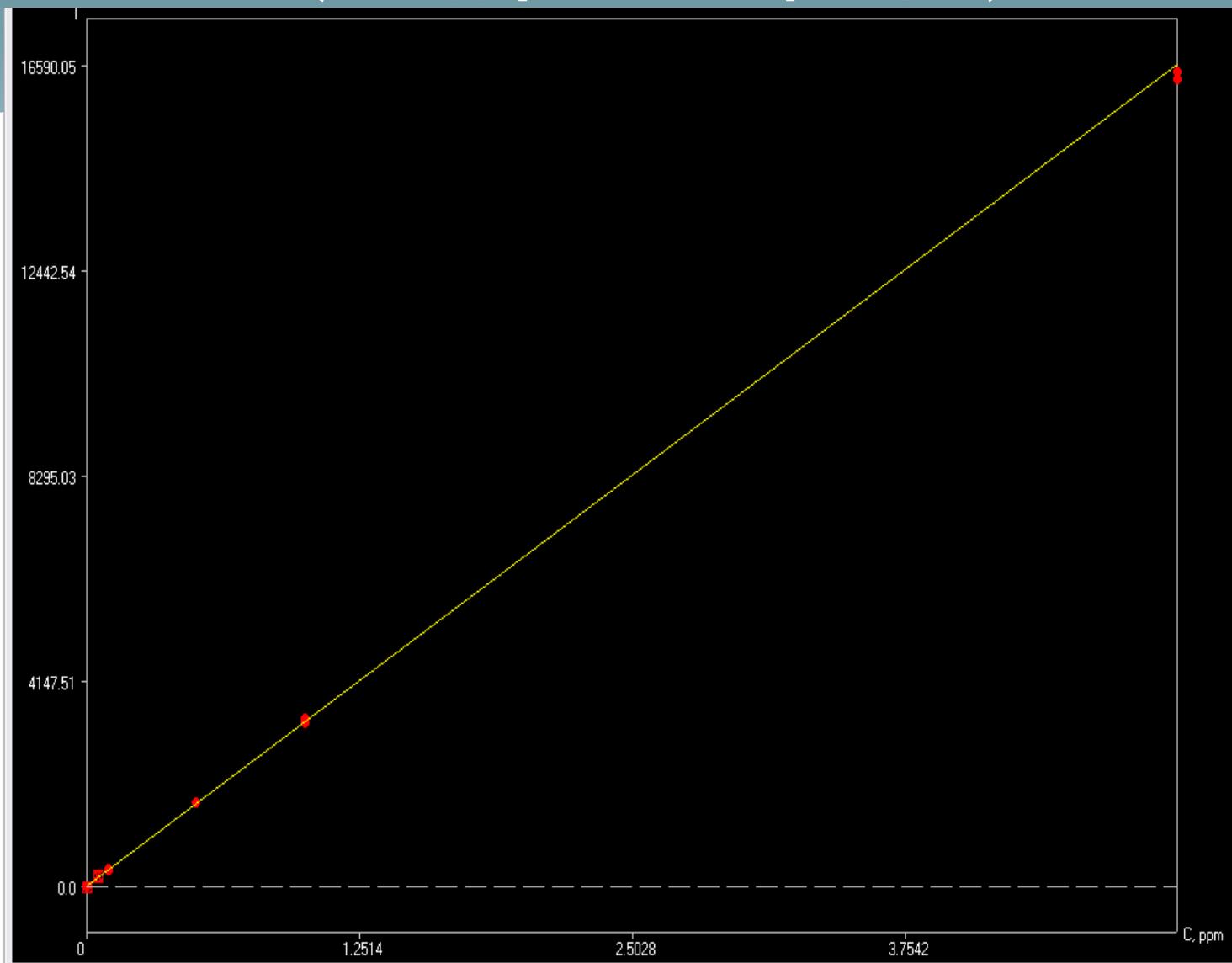
## Для количественного анализа используют

- \* **метод градуировочного графика** (особый вариант его – метод трех эталонов)
- \* **метод добавок**, удобный для анализа растворов
- \* **метод сравнения** со стандартом



Метод трех эталонов

# Пример градуировочной кривой построенной по СО(стандартным образцам).



**СПАС-01 — дуговой эмиссионный спектрометр для анализа порошковых материалов, металлов, сплавов, масел и других жидкостей.**



# ИСП-АЭС спектрометр Optima 2000 DV (PerkinElmer, США)



# Пробоподготовка

ICP-OES

ГАЗ

Осаждение на фильтр с последующим озолением/растворением

ЖИДКОСТЬ

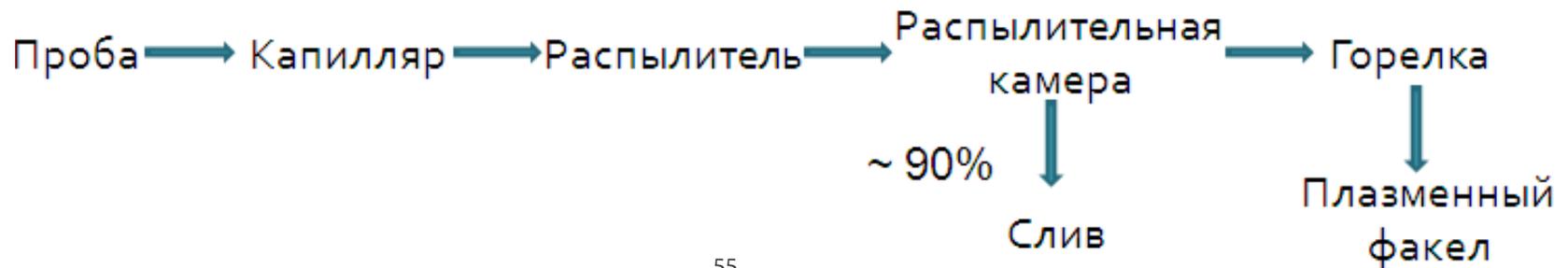
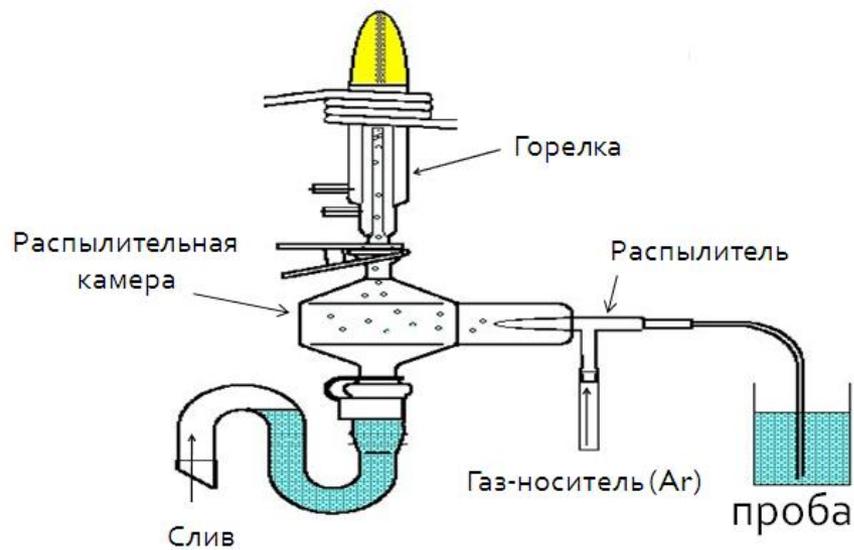
1. Разбавление (орг/неорг р-ми);
2. Разложение (кислотное, МВЧ, и т.д.)

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

1. Перевод в раствор:
  - Растворение (орг/неорг р-ми);
  - Сплавление/спекание;
  - Озоление;
  - Специальные (МВЧ, УФ, УЗ и тд).
2. Лазерная абляция

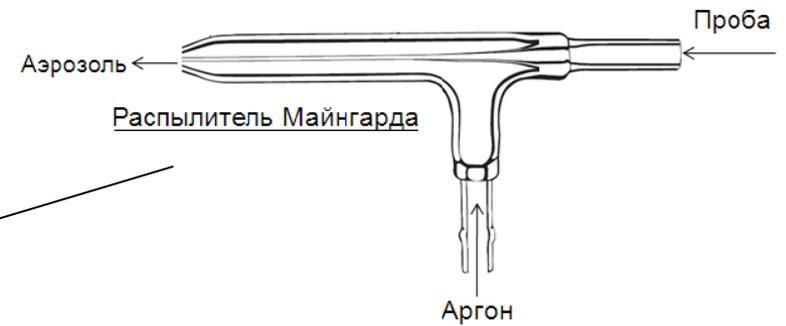


# Вертикальная система ввода пробы

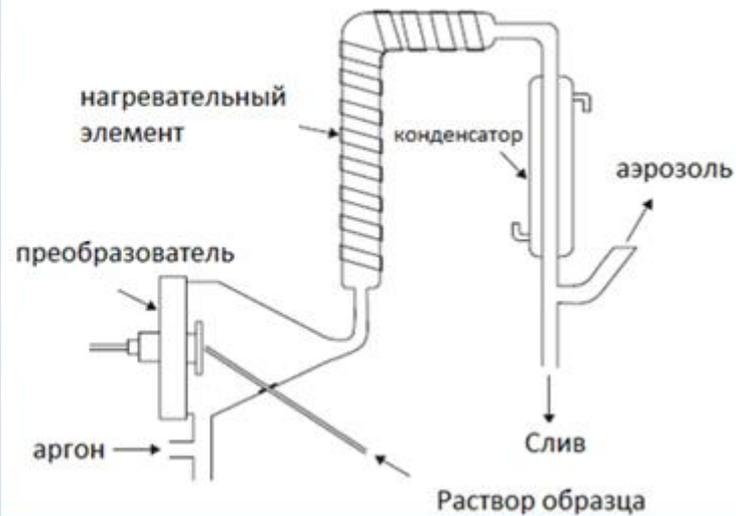


# Распылители

Повышение  
чувствительности



Ультразвуковой распылитель



# Элементы, определяемые методом ИСП-АЭС

1 H 1.0																	2 He 4.0				
3 Li 6.9	4 Be 9.0															5 B 10.8	6 C 12.0	7 N 14.0	8 O 16.0	9 F 19.0	10 Ne 20.2
11 Na 23.0	12 Mg 24.3															13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.4	18 Ar 39.9
19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8				
37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc (97.0)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.7	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3				
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209.0)	85 At (210.0)	86 Rn (222.0)				
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227.0)	104 Rf (261.1)	105 Ha (262.1)																	

58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm 145	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.2	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np 237.0	94 Pu (244)	95 Am (243.0)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

# Возможности метода АЭС

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

## Сравнение пределов обнаружения элементов (нг/мл) методами атомной спектроскопии

Элемент	ААС (пламя)	ААС (э/т)	АЭС (пламя)	АЭС (ППТ)	АЭС (ИСП)	АФС
Al	20	0,01	3	2	0,2	0,6
Ba	8	0,04	1	2	0,01	2
Be	1	0,003	100	0,5	0,003	1
B	700	15	50	5	0,1	2000
V	20	0,1	7	8	0,06	30
Bi	0,02	0,1	1000	75	10	2
W	500		200	30	0,8	2000
Gd	1000	8	120		0,4	800
Ga	50	0,01	5	38	0,6	0,9
Ge	50	0,1	400		0,5	100
Fe	3	0,01	10	3	0,09	3
Au	6	0,01	500	3	0,9	5
In	20	0,02	1	38	0,4	0,2
Cd	0,5	0,0002	300	0,5	0,07	0,001
K	1	0,004	0,01	0,3	30	0,8

## Сравнение пределов обнаружения элементов (нг/мл) методами атомной спектроскопии

Элемент	ААС (пламя)	ААС (э/т)	АЭС (пламя)	АЭС (ППТ)	АЭС (ИСП)	АФС
Mg	0,1	0,0002	1	0,2	0,003	0,1
Mn	0,8	0,0005	1	0,5	0,01	0,4
Cu	1	0,005	3	2	0,04	0,03
Mo	10	0,02	10	0,5	0,2	12
As	0,02	0,08	2000	45	2	0,1
Na	0,2	0,004	0,01	0,05	0,1	0,1
Ni	2	0,05	10	2	0,2	2
Sn	10	0,03	100	23	3	10
Hg	0,001	0,2	150	75	1	0,003
Pb	10	0,007	0,2	23	1	10
Se	0,02	0,05		45	1	0,06
Ag	0,9	0,001	2	2	0,2	0,1
Sb	0,1	0,08	200	3	10	0,1
U		300	100	150	1,5	
Zn	0,8	0,0006	1000	2	0,1	0,0003

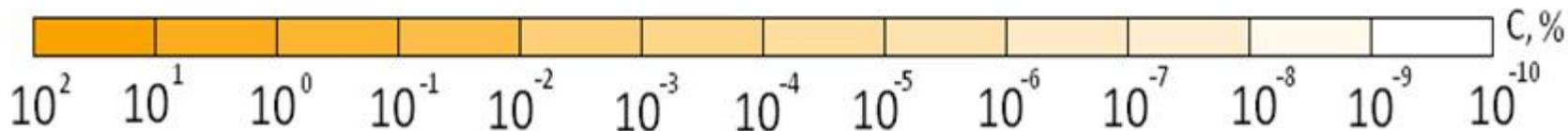
# Диапазоны концентраций, определяемых различными методами

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ,  
ВКЛЮЧАЯ ICP-OES

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (С ПЛАМЕННЫМ И  
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИМ АТОМИЗАТОРОМ)

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ



$10^{-7} \% = 1 \text{ ppb} = 1 \text{ мкг/кг}$

$10^{-4} \% = 1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг/кг}$

Спасибо за внимание!