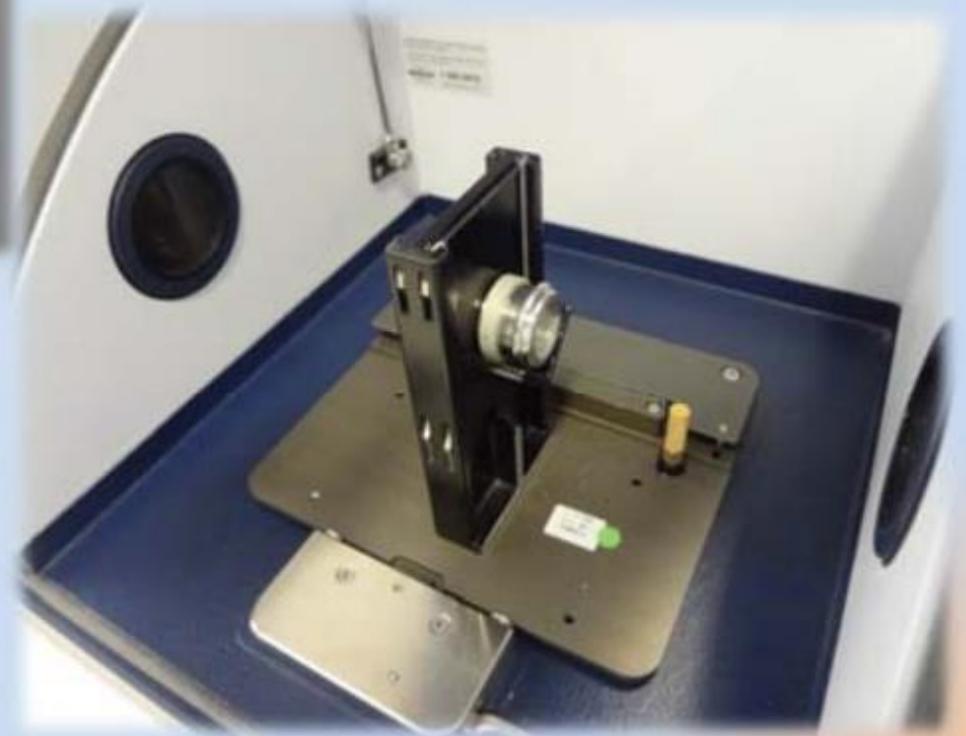


*Физико-
химические
методы
анализа*

Лекция 6

Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров



Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров

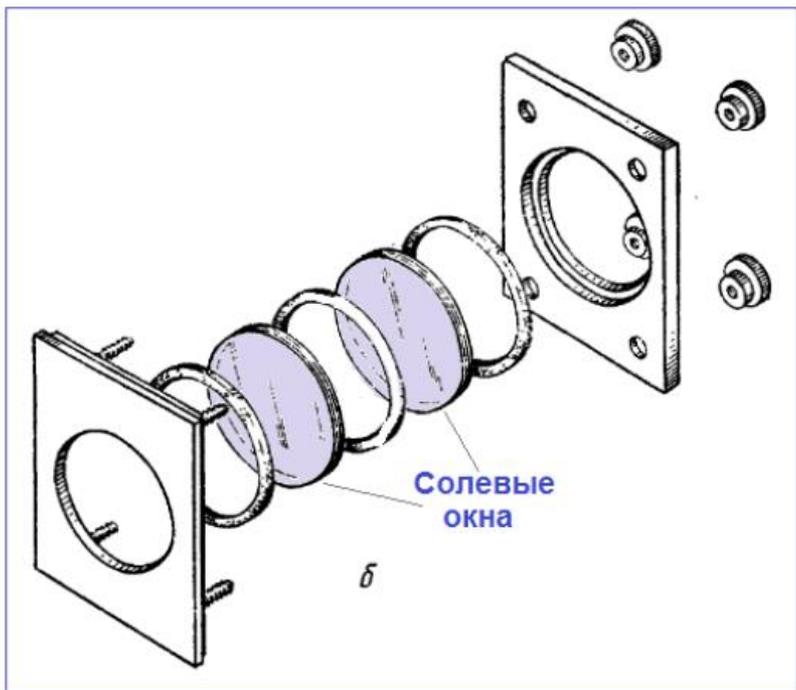


Кювета газовая



Кювета жидкостная разборная

Подготовка твердых образцов для снятия ИК-спектров

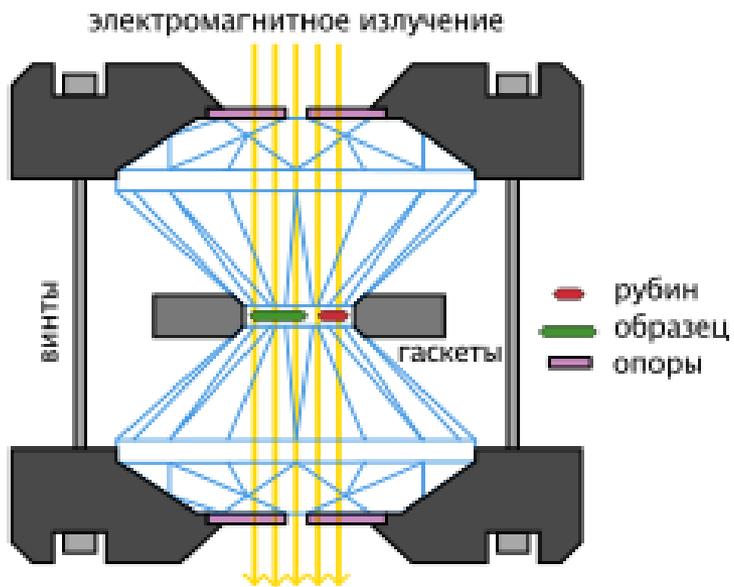


Разборная жидкостная кювета

В некоторых случаях исследователи предпочитают приготовление проб в виде растворов, **хотя этот метод более трудоемок**, чем другие, его преимущество заключается в высокой воспроизводимости и в возможности выполнять количественные измерения.

Требования к растворителям.

- Хорошая растворяемость пробы
- Растворитель должен быть химически инертным, поддаваться очистке и осушке.



Из-за специфики анализируемых материалов эксперты применяют ряд необычных модификаций инфракрасной спектроскопии.

Например, часто используется ячейка с алмазными наковальнями, позволяющая под действием высокого давления расплющить даже очень небольшой образец (порядка 5 мкм) до приемлемой площади, позволяющей запись инфракрасного спектра пропускания.

Детекторы



Термопара (термоэлемент) преобразует энергию ИК-излучения в тепловую, а затем электрическую. Разность потенциалов регистрируют обычным способом.

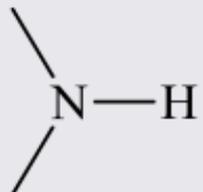
Болометр – термометр сопротивления. Рабочим материал: металл или сплав (Pt, Ni), электрическое сопротивление которых сильно изменяется с изменением температуры

ПРОБЛЕМА: тепловой шум окружающей среды

- изоляция
- модуляция полезного сигнала с помощью прерывателя

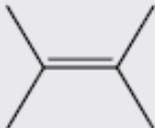
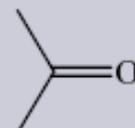
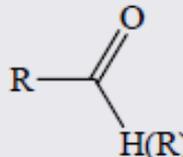
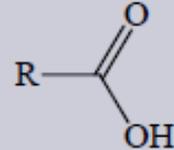
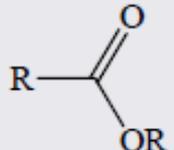
Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Валентные колебания

Структурная единица	Частота, см ⁻¹
Одинарные связи	
О–Н (спирты)	3600–3200
О–Н (карбоновые кислоты)	3600–2500
	3500–3350
sp C–H	3320–3310
sp² C–H	3100–3000
sp³ C–H	2950–2850
sp² C–O	1200
sp³ C–O	1200–1025

Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Валентные колебания

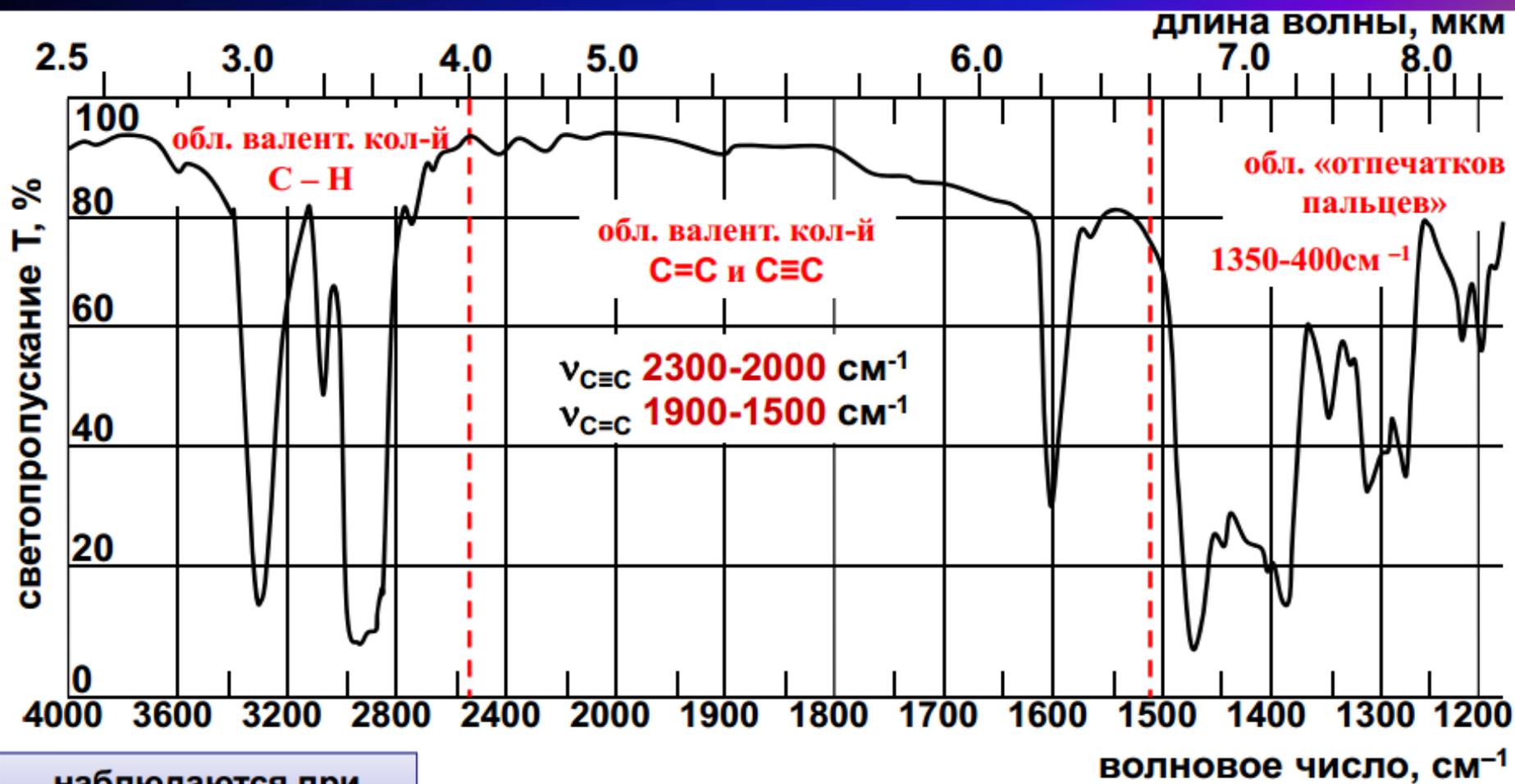
Структурная единица	Частота, см ⁻¹
Кратные связи	
Алкены 	1680–1620
Карбонильные соединения 	
Альдегиды и кетоны 	1750–1710
Карбоновые кислоты 	1725–1700
Сложные эфиры 	1750–1730

Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Деформационные колебания

Структурная единица	Частота, см ⁻¹
Алкены	
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	990, 910
$>\text{C}=\text{CH}_2$	890
<i>цис</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	730–665
<i>транс</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	980–960
Производные бензола	
монозамещенные	770–730 и 710–690
<i>о</i> -дизамещенные	770–735
<i>м</i> -дизамещенные	810–750 и 730–680
<i>п</i> -дизамещенные	840–790

Проявление видов колебаний в ИК-спектре



наблюдаются при
больших длинах волн

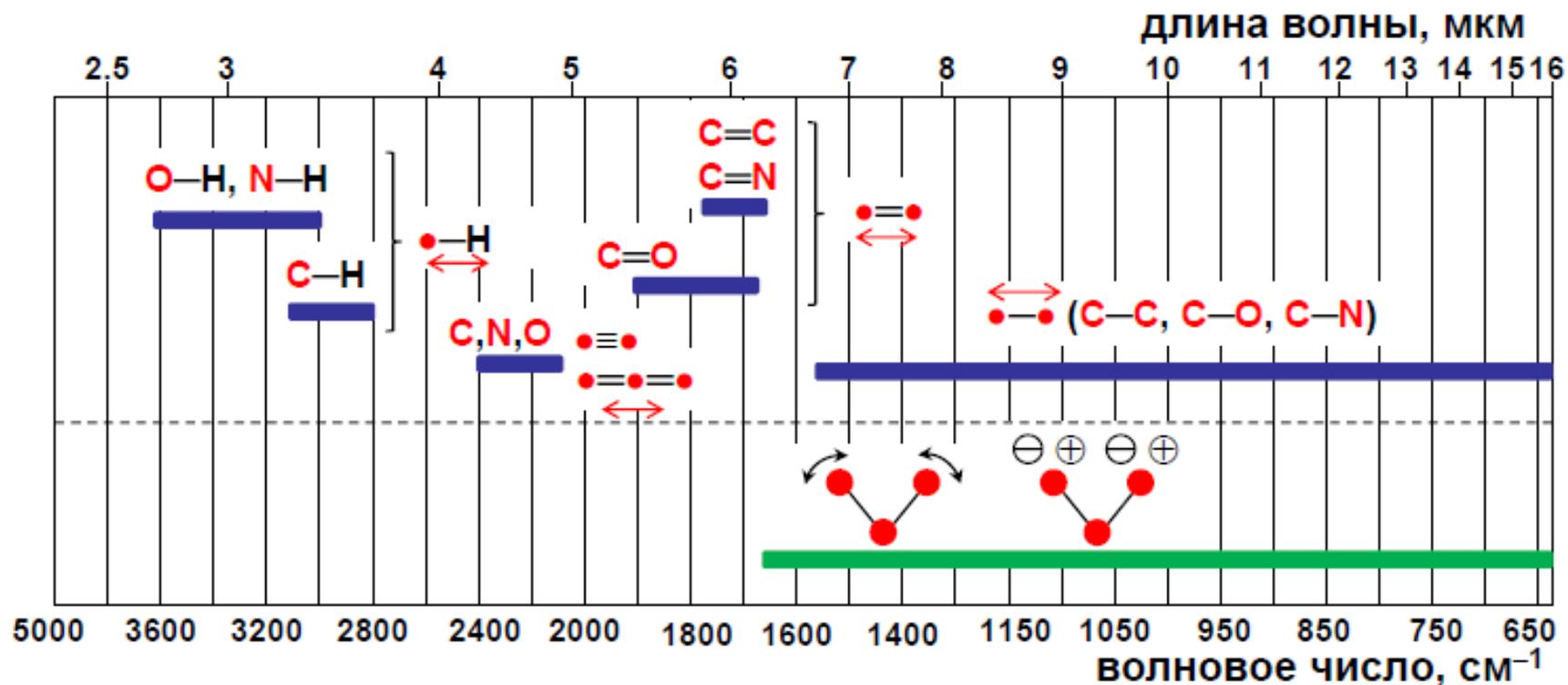
$$E_{\delta} < E_{\nu}$$

частота связана с прочностью
соответствующих связей

Наиболее интенсивные – пики, отвечающие валентным колебаниям

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы располагаются в коротковолновой области частот (4000 до 1500 см⁻¹)

Проявление видов колебаний в ИК-спектре



Качественный анализ

- * **Изучение инфракрасных спектров веществ проводится двумя методами:**
 1. выявлением характеристических частот
 2. сравнением спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений.

Качественный анализ

Метод характеристических частот. Молекулы, имеющие одни и те же химические группы, часто имеют одинаковые частоты в спектре. Эти частоты называют характеристическими.

Расшифровка инфракрасного спектра производится следующим образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и **высокочастотных полос** в области валентных колебаний ОН-связи. По таблицам характеристических частот полосу поглощения относят к колебанию конкретной связи.

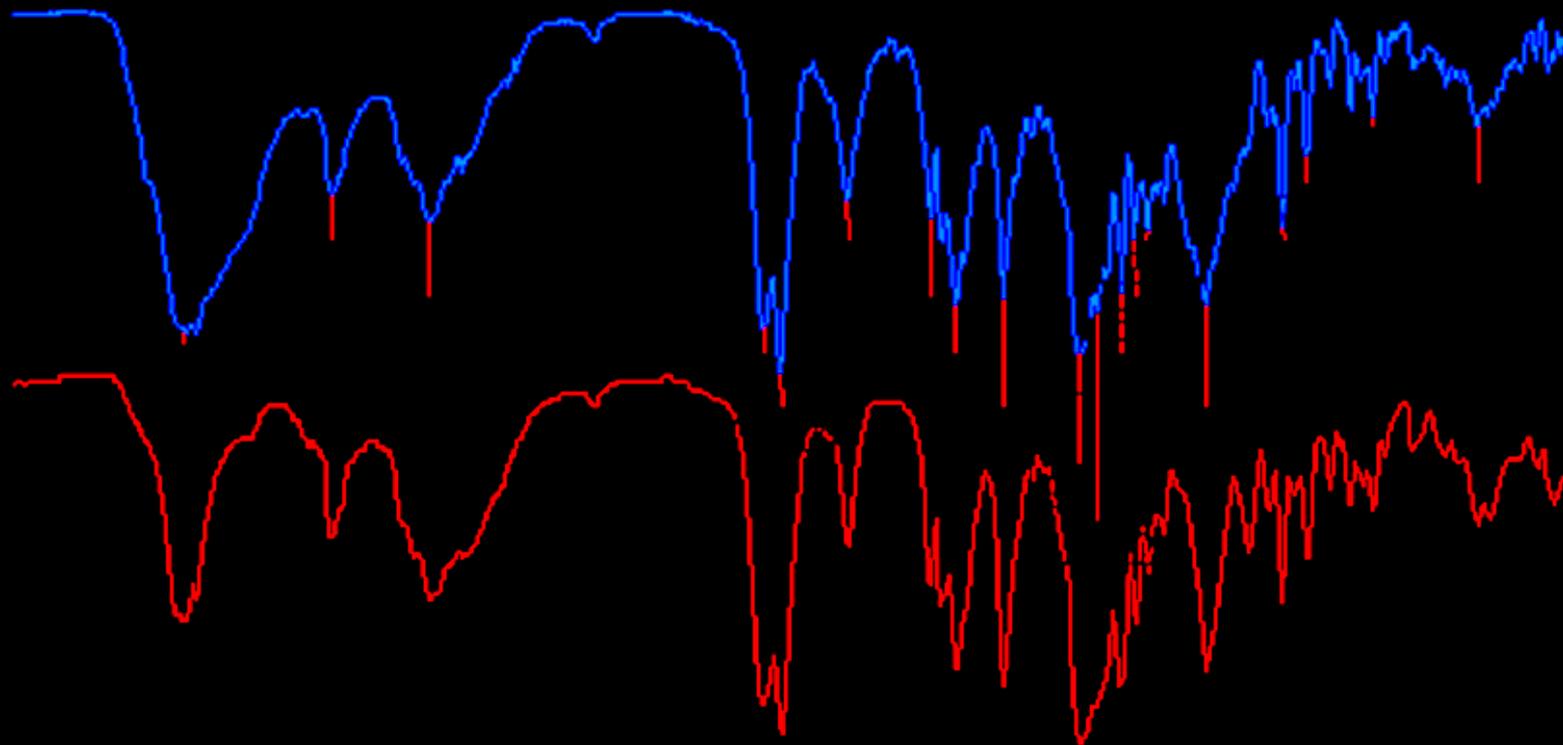
Наличие той или иной связи подтверждают **деформационной полосой поглощения**, относящейся к данной связи.

Качественный анализ

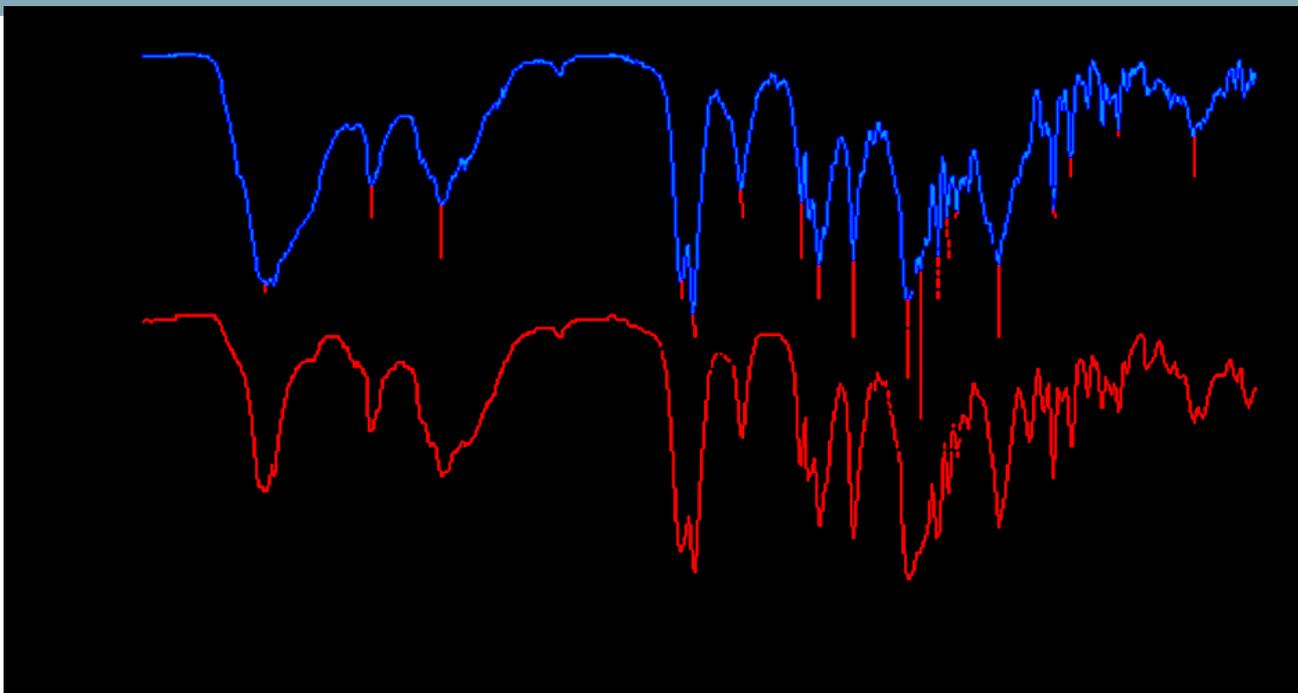
Метод сравнения. Идентификация неизвестного соединения по инфракрасному спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами.

- * *Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров; при этом важнейшим фактором является стандартность условий их регистрации. В настоящее время имеются многочисленные атласы органических и неорганических соединений.*

ИК-спектры найденного порошка (вверху) и чистого героина (внизу)

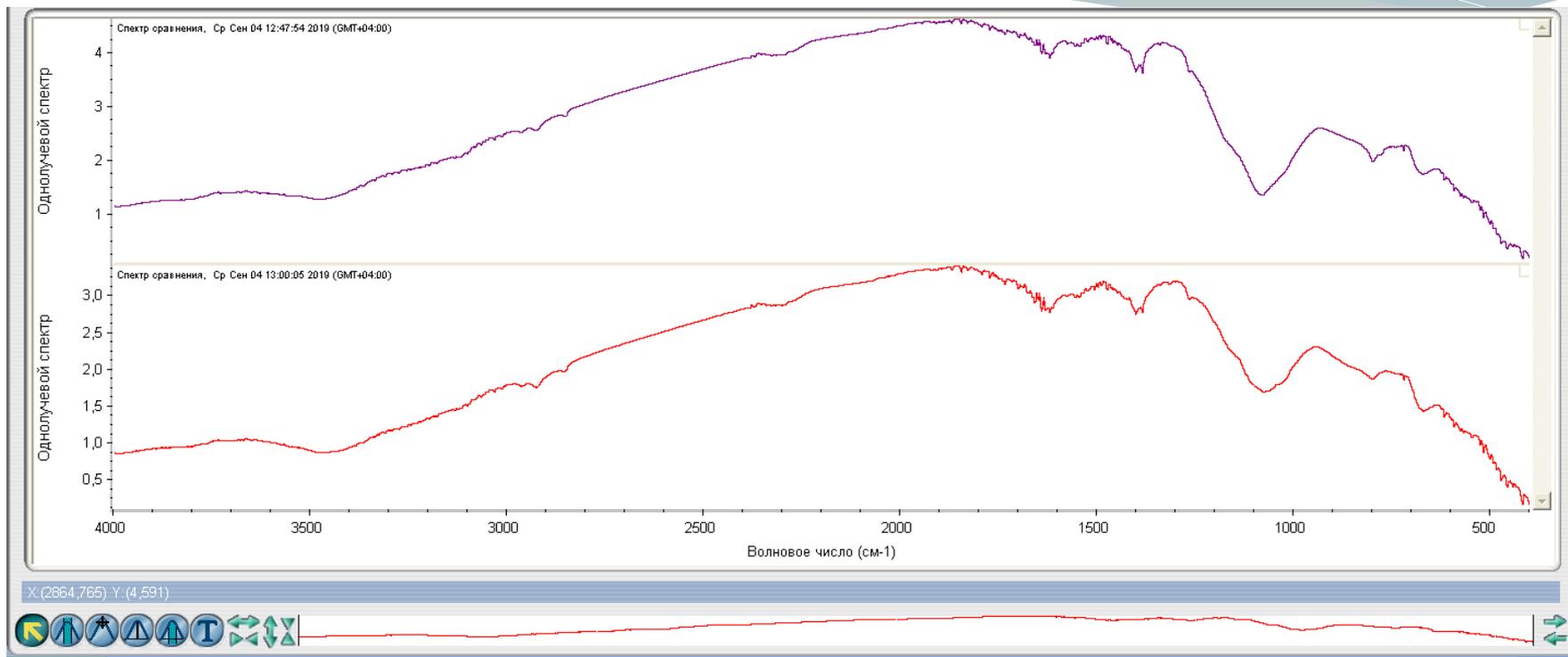


ИК-спектры найденного порошка (вверху) и чистого героина (внизу)

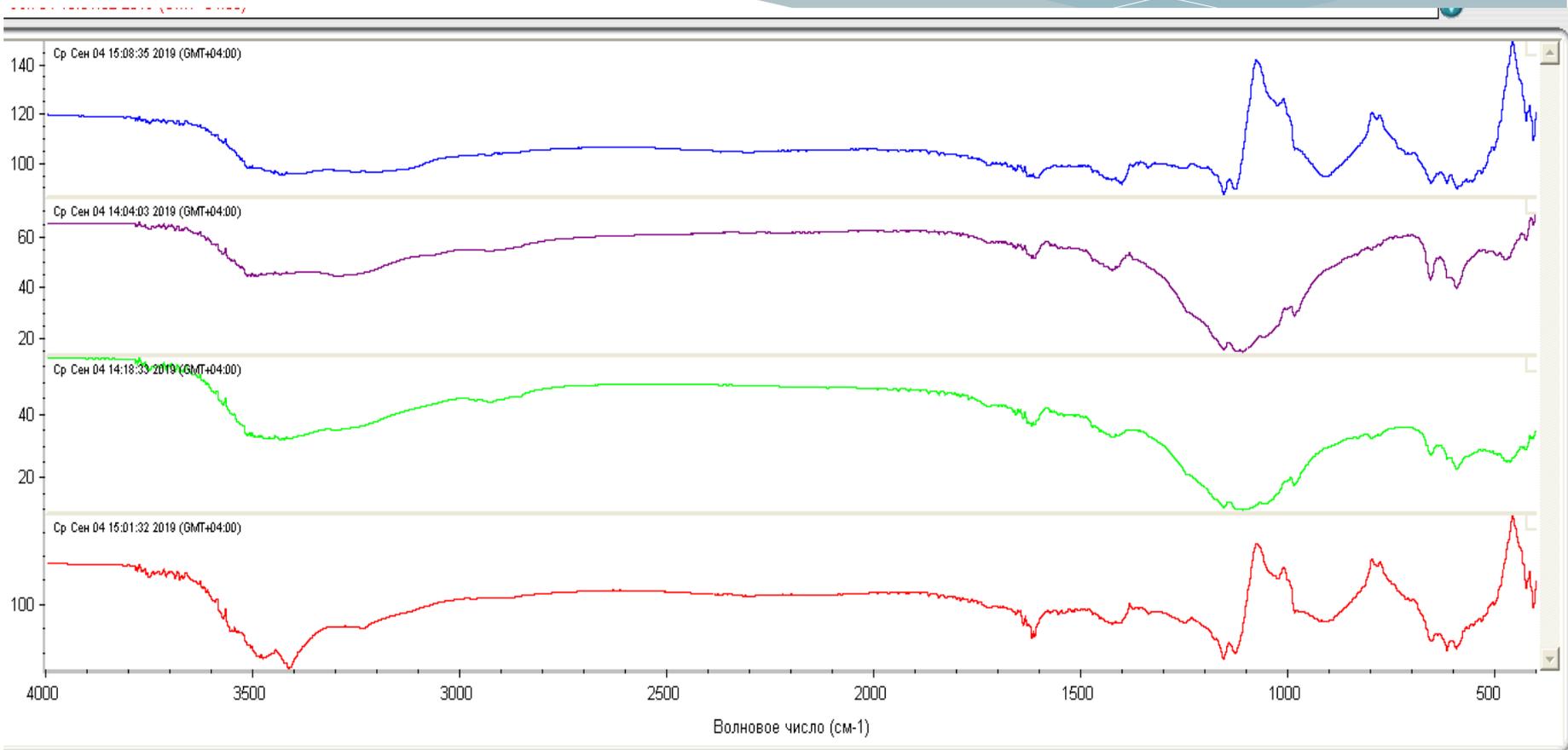


Если исследуемый образец представляет собой индивидуальное вещество, то дальнейшее исследование можно ограничить регистрацией ИК спектра и сравнением его с библиотечным спектром. Если спектр совпадает с библиотечным, можно утверждать, что образец идентифицирован.

Пример ИК спектра солей лантаноидов

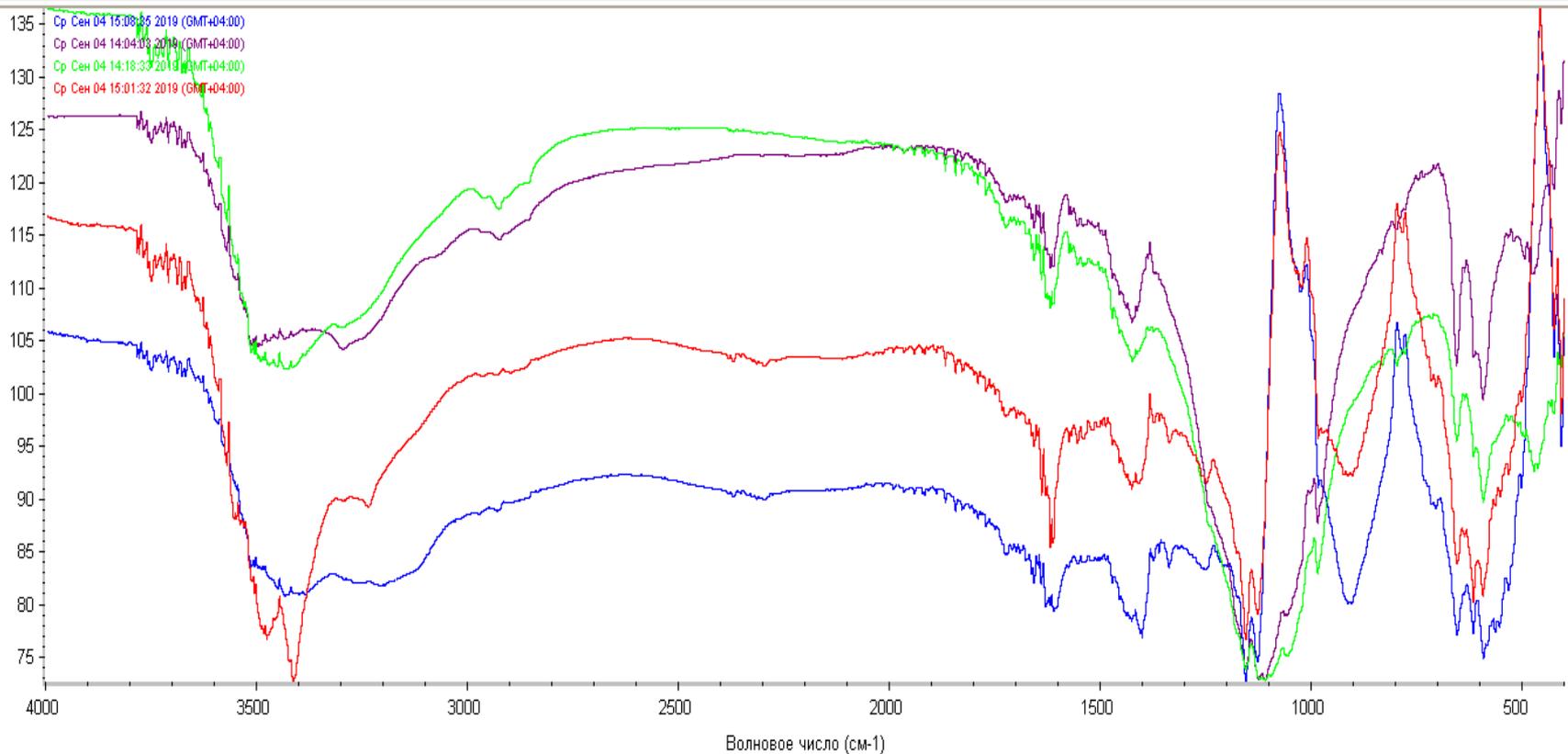


Пример ИК спектра солей лантаноидов



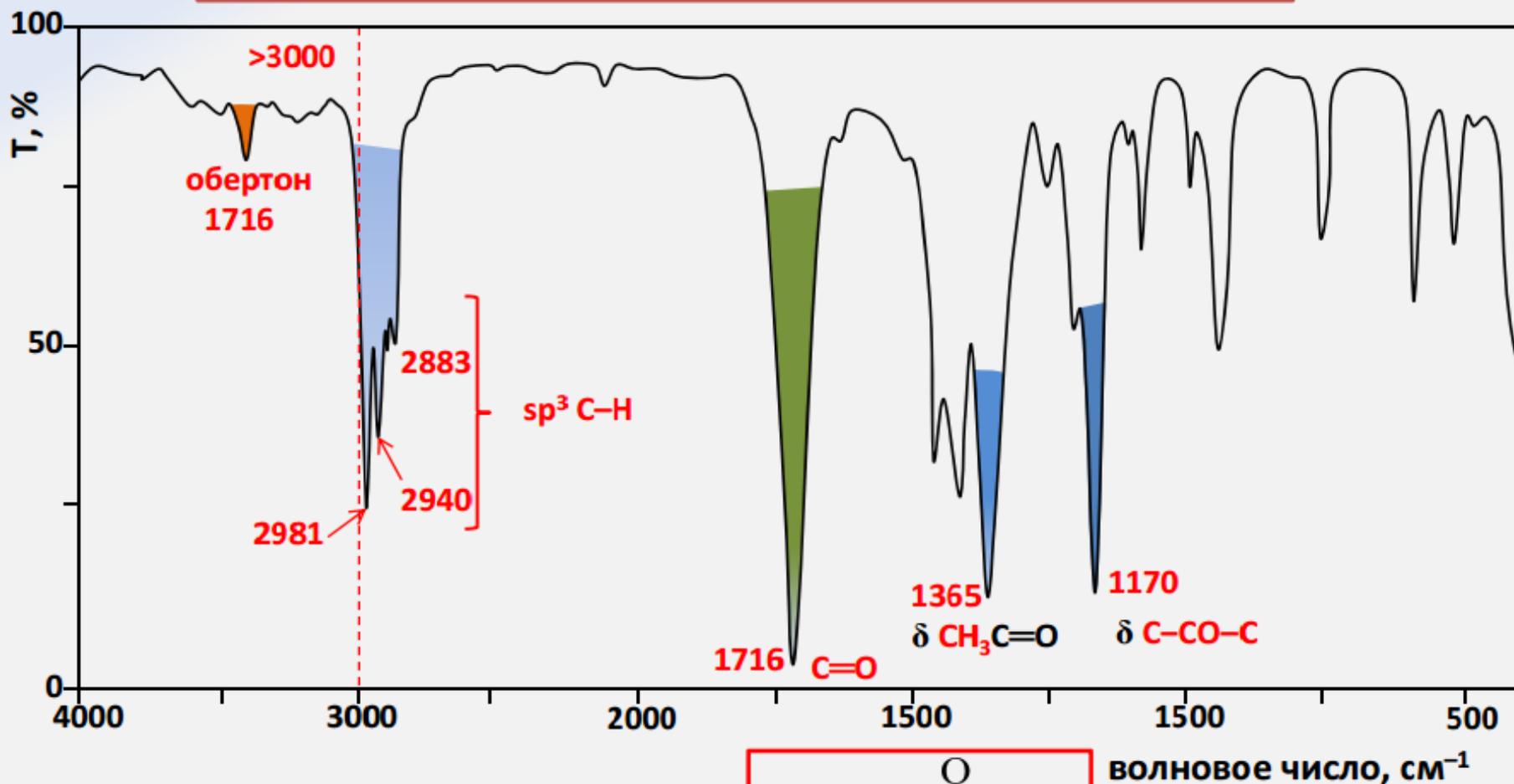
Пример ИК спектра солей лантаноидов

Ср Сен 04 15:01:32 2019 (GMT+04:00)

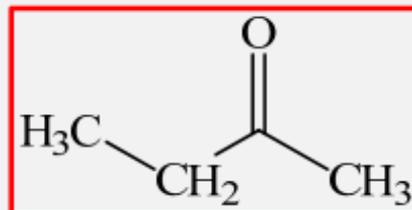


Пример установления структуры молекулы

Имеется соединение брутто-формула которого: C_4H_8O
УСТАНОВИТЬ СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛЫ



Структурная формула соединения



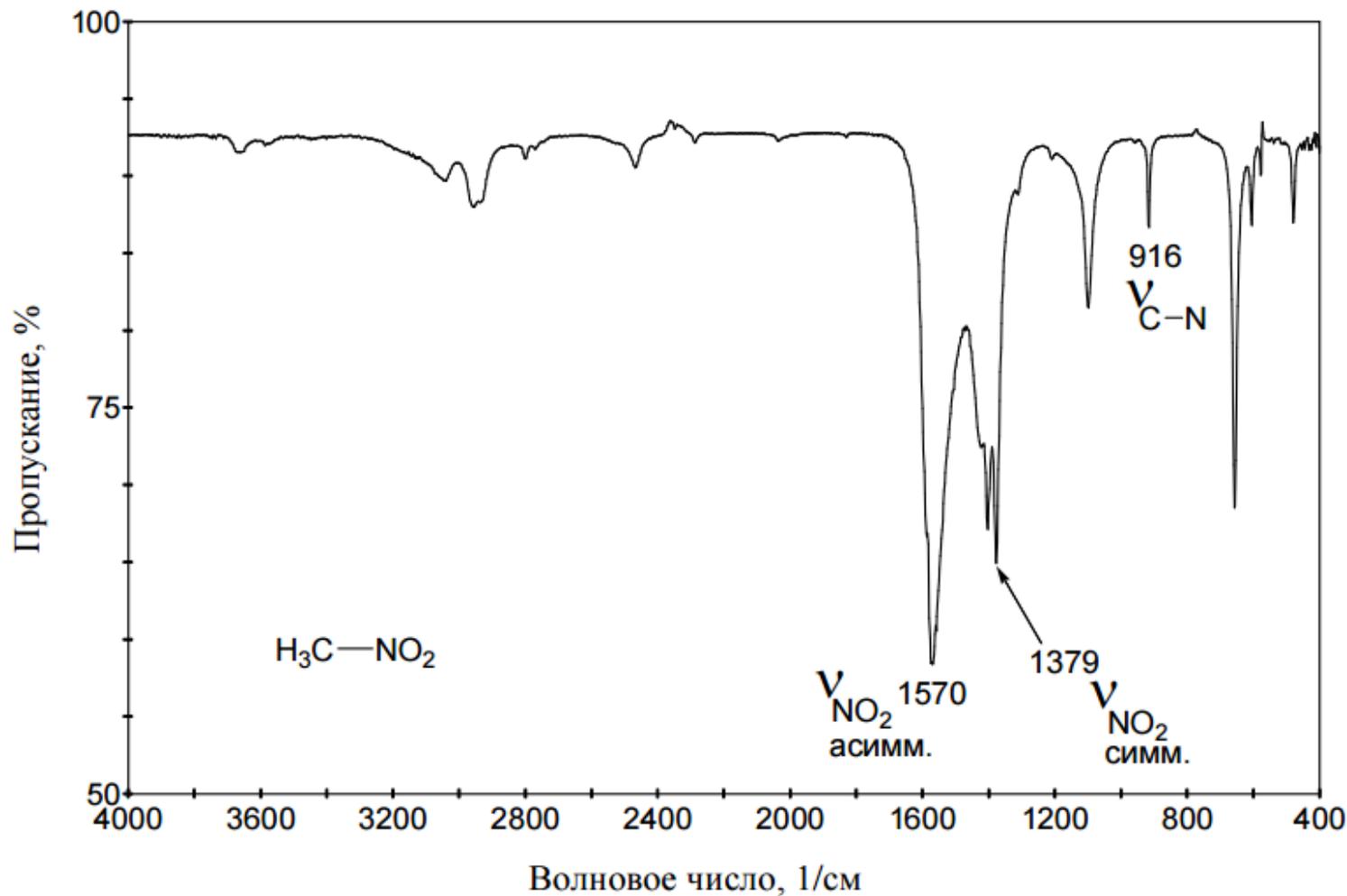
волновое число, см⁻¹

бутанон-2

Количественный анализ в ИКС

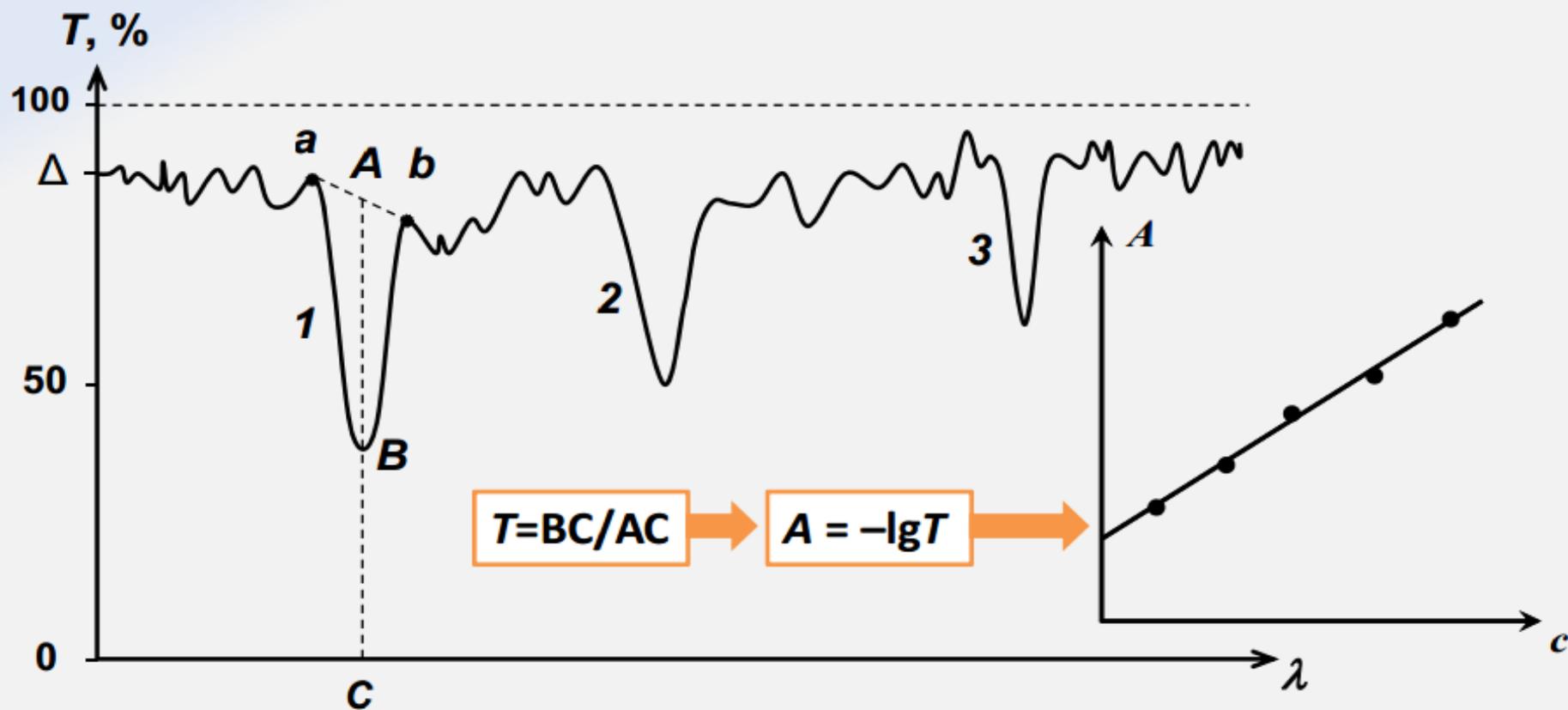


Спектр нитрометана



Количественный анализ в ИКС

МЕТОД БАЗИСНЫХ ЛИНИЙ



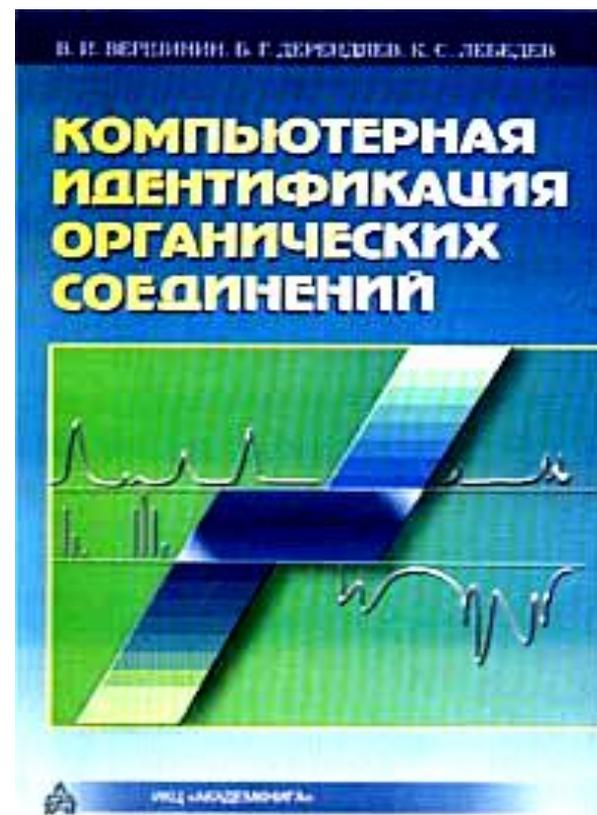
Назначение Инфракрасной спектроскопии

- идентификация веществ
- определение отдельных связей и групп в молекулах
- исследование внутри- и меж-молекулярных взаимодействий водородных связей
- исследование адсорбции молекул
- исследование различных видов изомеров
- исследование фазовых переходов

Области применения

- **в материаловедении** для исследования любых типов неорганических и органических материалов
- **в нанотехнологиях** для исследования любых типов наноструктур
- **в минералогии** для изучения драгоценных камней, минералов
- **в органической химии** для изучения механизмов реакций и характеристики продуктов синтеза
- при разработке и контроле различных **производственных процессов**
- при проведении криминалистической и таможенной **экспертиз**
- **в фармацевтике** при разработке и контроле производства ЛС

Где рассмотрены теория и практика идентификации?



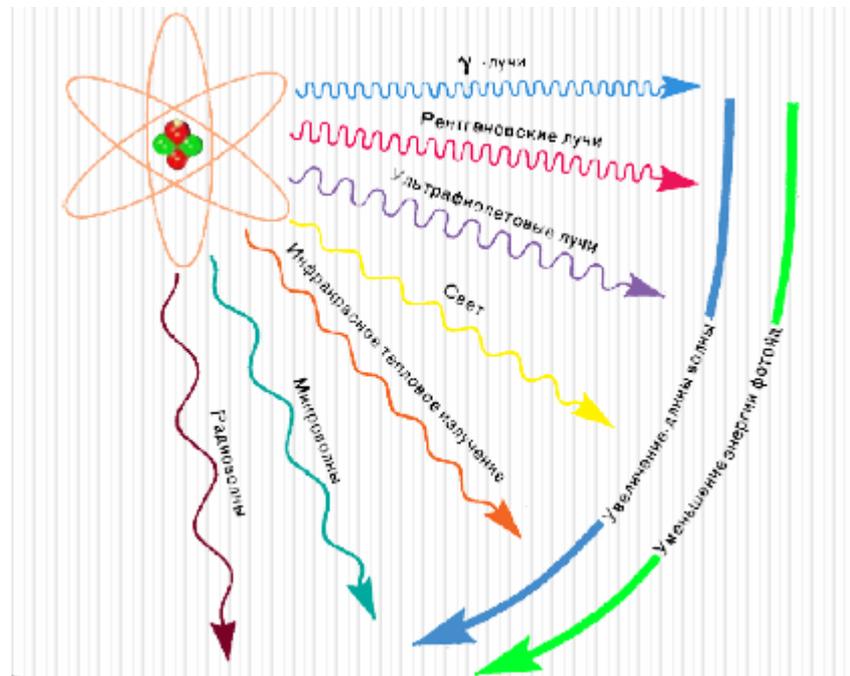
Пример: в ходе анализа 200 проб, где X заведомо отсутствовал,
ложноположительный ответ получен в 4 случаях $\alpha \approx 0,02$ (2%)

В ходе анализа 300 проб, в которых X заведомо присутствовал,
ложноотрицательный ответ получен в 3 случаях $\beta \approx 0,01$ (1%)

Достоверность обнаружения X по данной методике
 $P = 1 - \alpha - \beta = 0,97$

Эмиссионная спектроскопия

Атомно-эмиссионный анализ



Эмиссионные методы

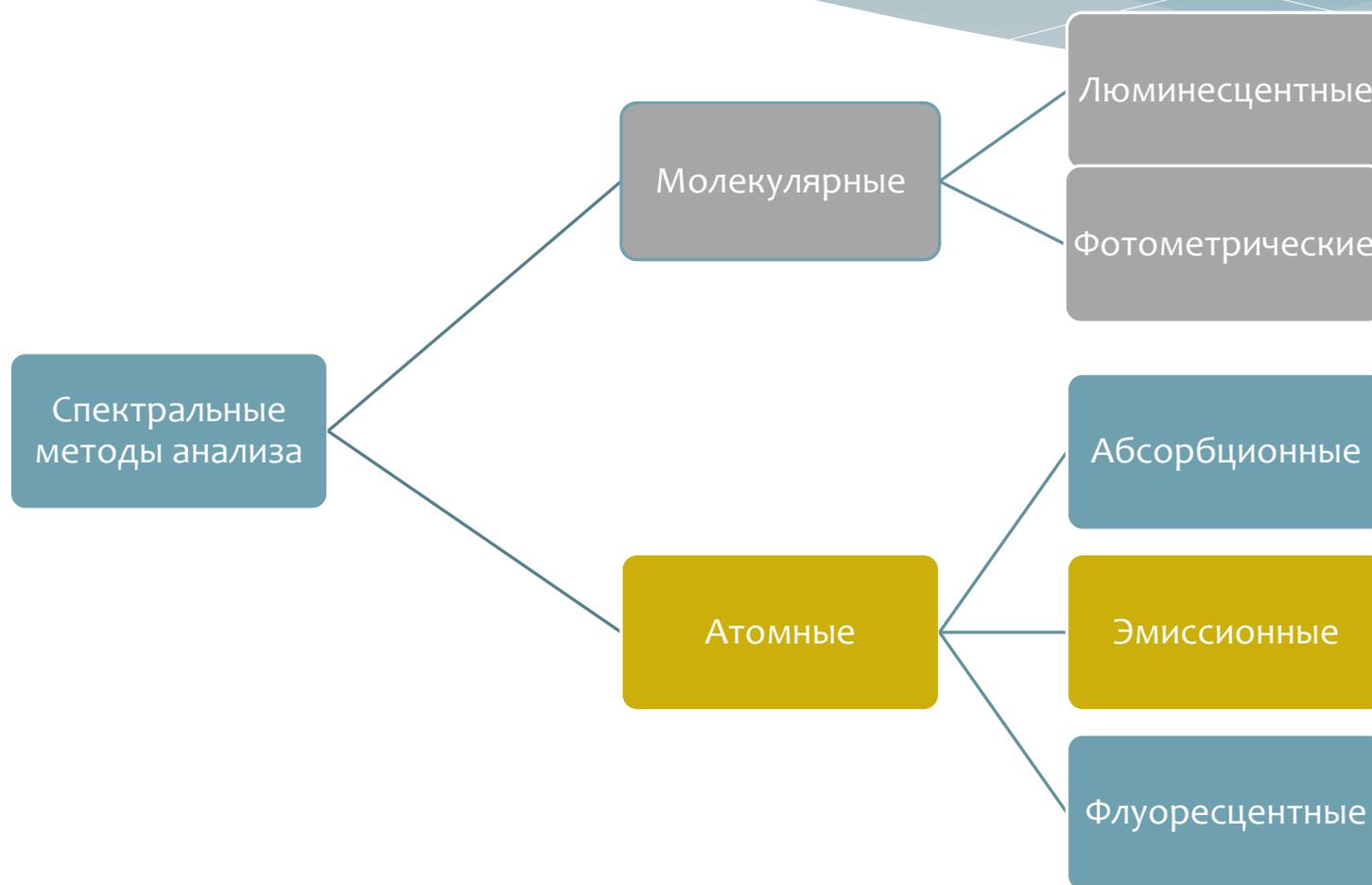
Эмиссия (от [фр.](#) *émission* — выпуск) процесс испускания фотонов, электронов и т.д.

Эмиссионные методы основаны на регистрации излучений от исследуемого вещества.

Атомно-эмиссионный анализ – способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света.

Спектральные методы анализа:

Атомно-эмиссионный метод



Атомно-эмиссионный анализ

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.

Метод возник в 1860 году.

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



АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов.

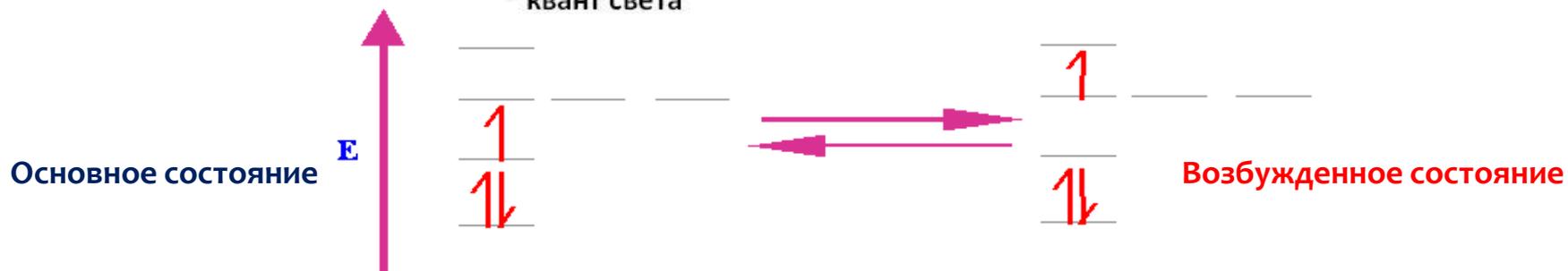
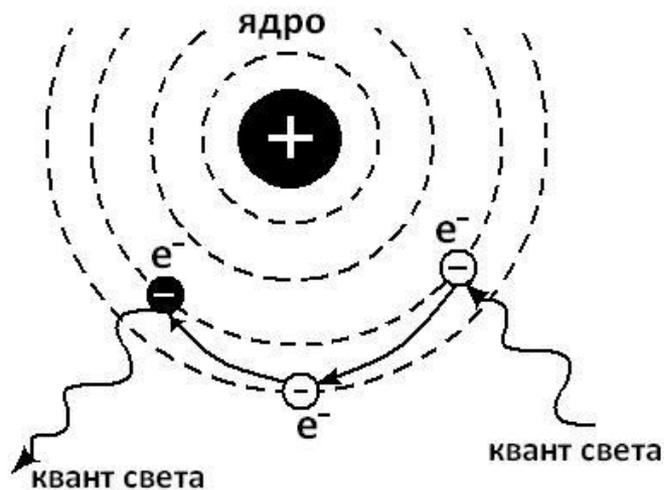
Принцип метода:

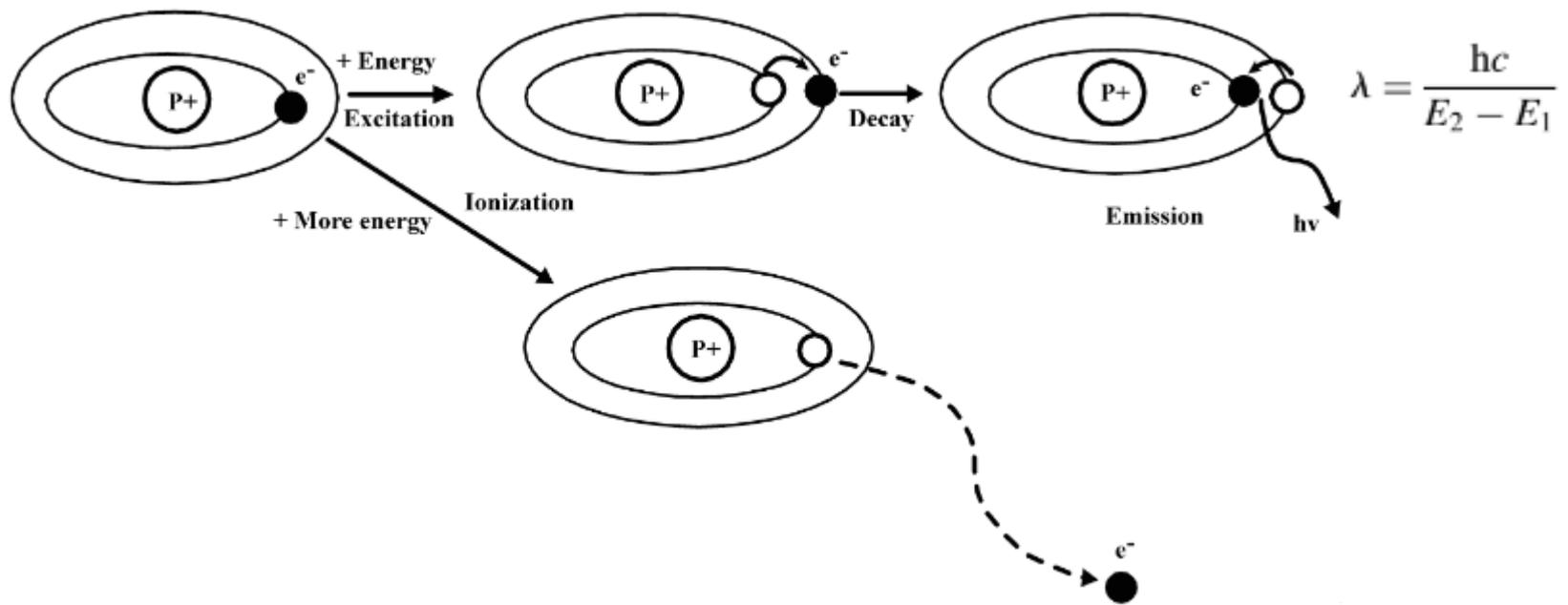
Пробу вносят в источник возбуждения, в котором создается высокая температура.

При этом последовательно **происходят процессы:**

1. испарение пробы,
2. атомизация продуктов испарения,
3. возбуждение образовавшихся атомов,
4. испускание света возбужденными атомами,
5. регистрация излучения.

Эмиссионная спектрометрия





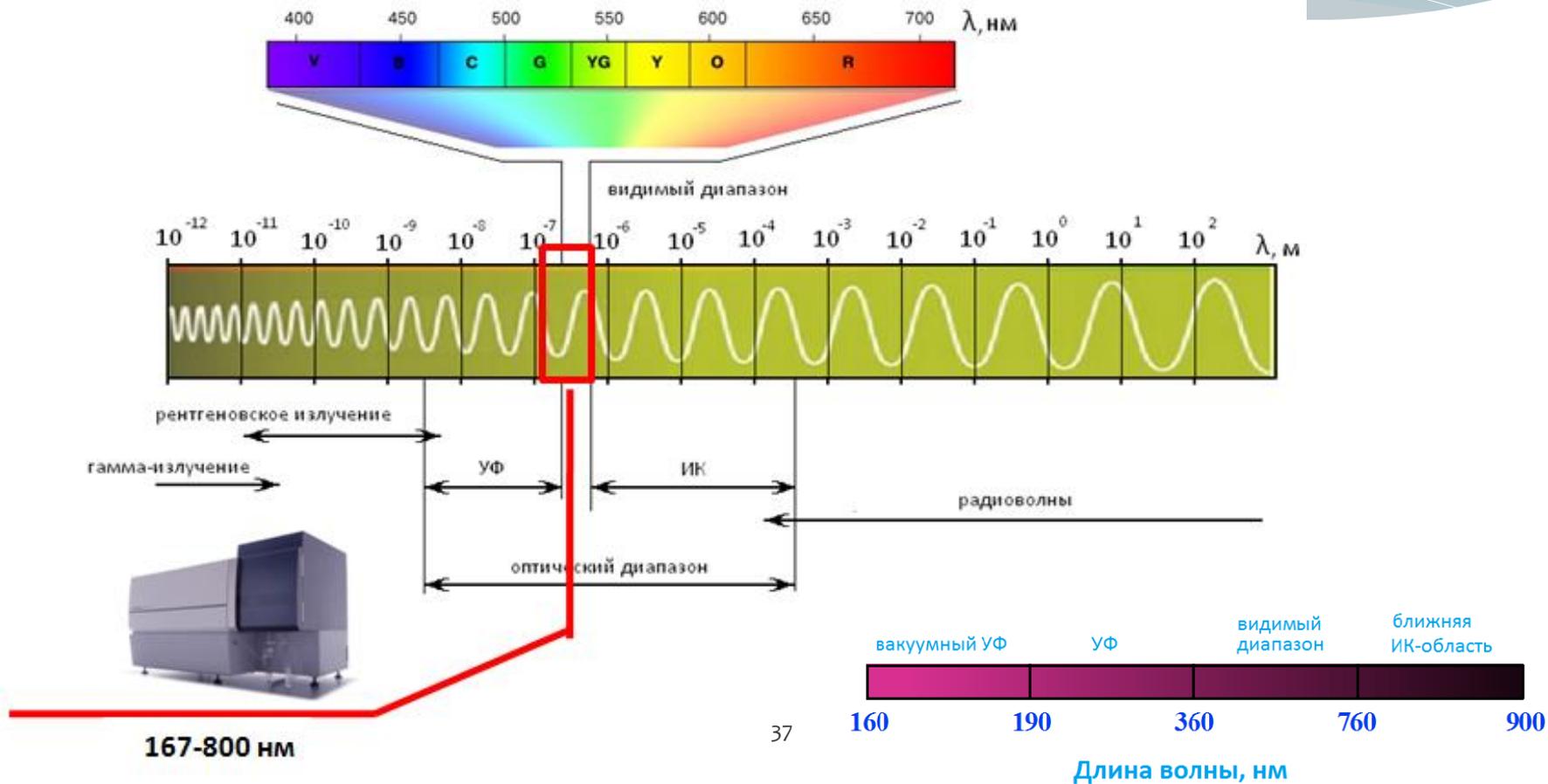
[Ewing's Analytical instrumentation handbook, third edition , 2005]

Схема получения эмиссионного спектра вещества

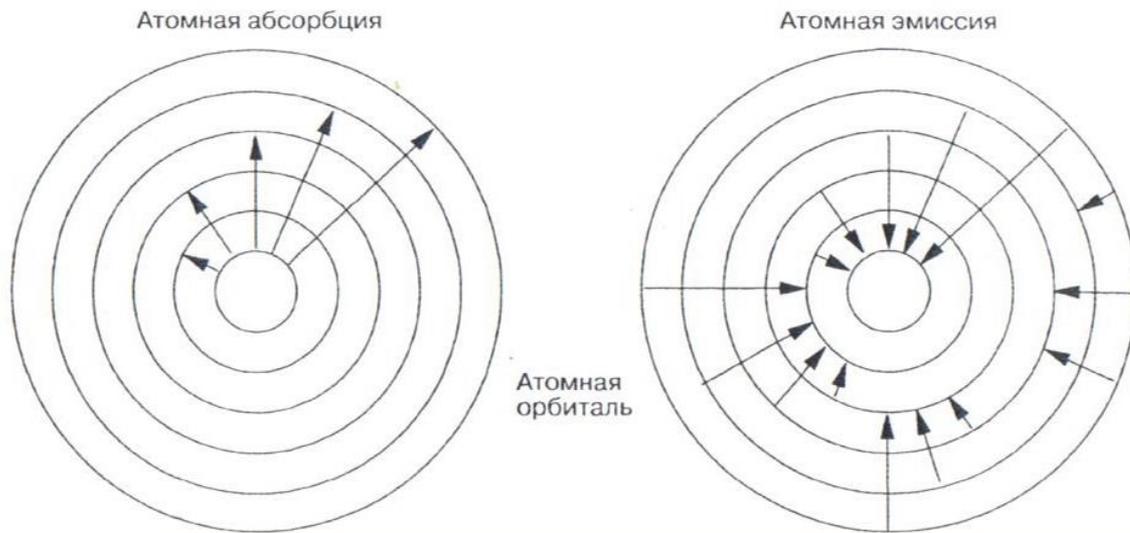


Эмиссионный спектр

Спектральный диапазон эмиссионного атомного анализа



Эмиссионная спектрометрия



- Возбужденный атом может принимать разные энергетические состояния
- Возврат электронов с испусканием света не всегда заканчивается в основном состоянии
- Возможность образования ионов (энергетически орбитали у атомов и ионов находятся на разных уровнях)

Спектры поглощения и излучения отличаются числом наблюдаемых линий



Сплошной спектр ионизации³⁸

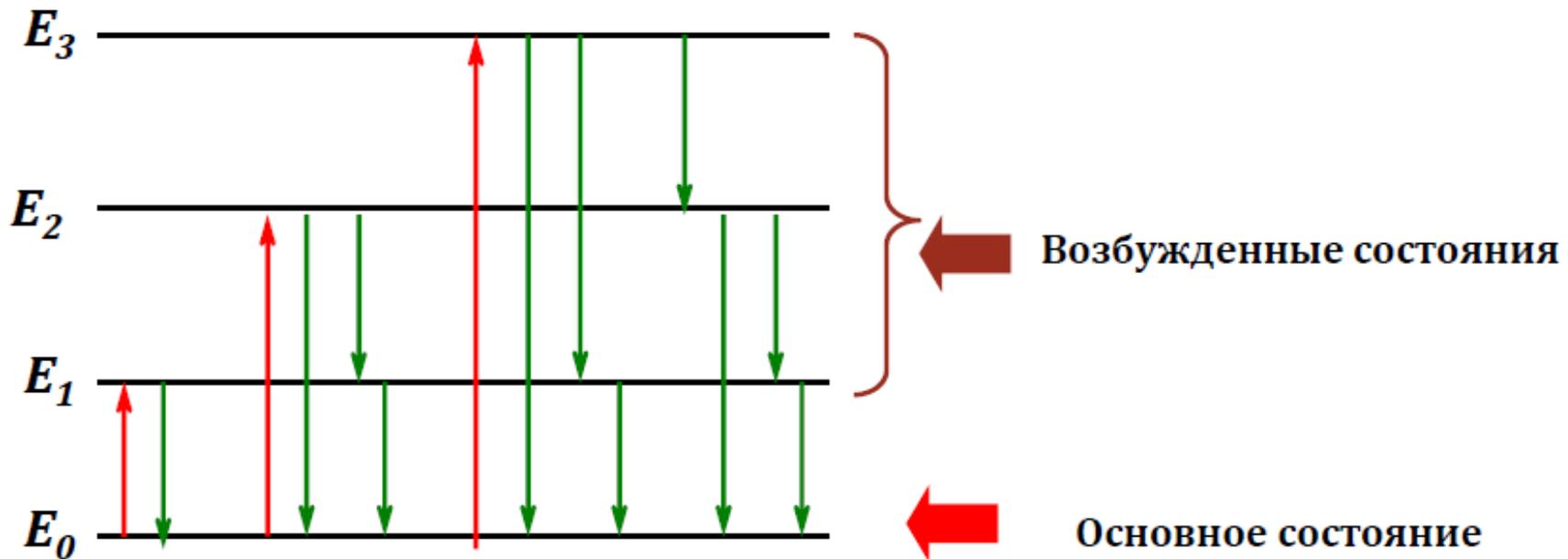
Происхождение атомных спектров

- * 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 $h\nu$

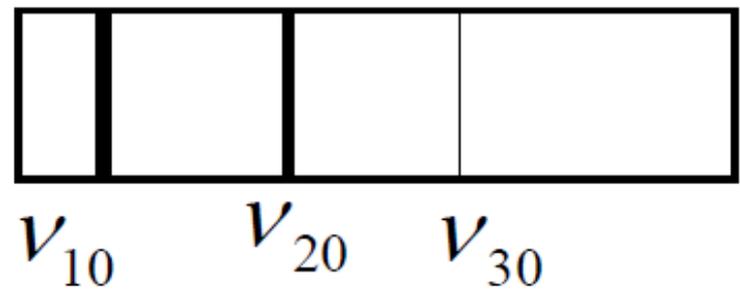
$$\Delta E = h\nu$$

- * Обратный процесс может идти разными путями

Энергетические переходы



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



Набор квантов с одинаковой энергией дает одну спектральную
линию.

Волновое число излучения определяется разностью
спектральных термов

$$\bar{\nu} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_*^2} \quad \text{Место для формулы.}$$

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

Эмиссионные спектры различных элементов

- * 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

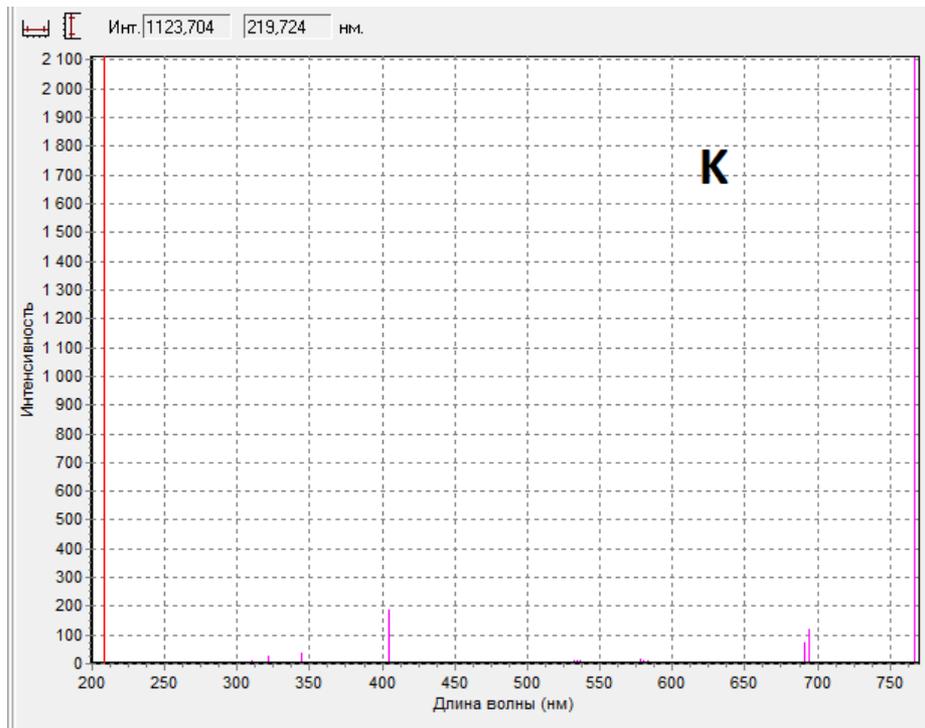
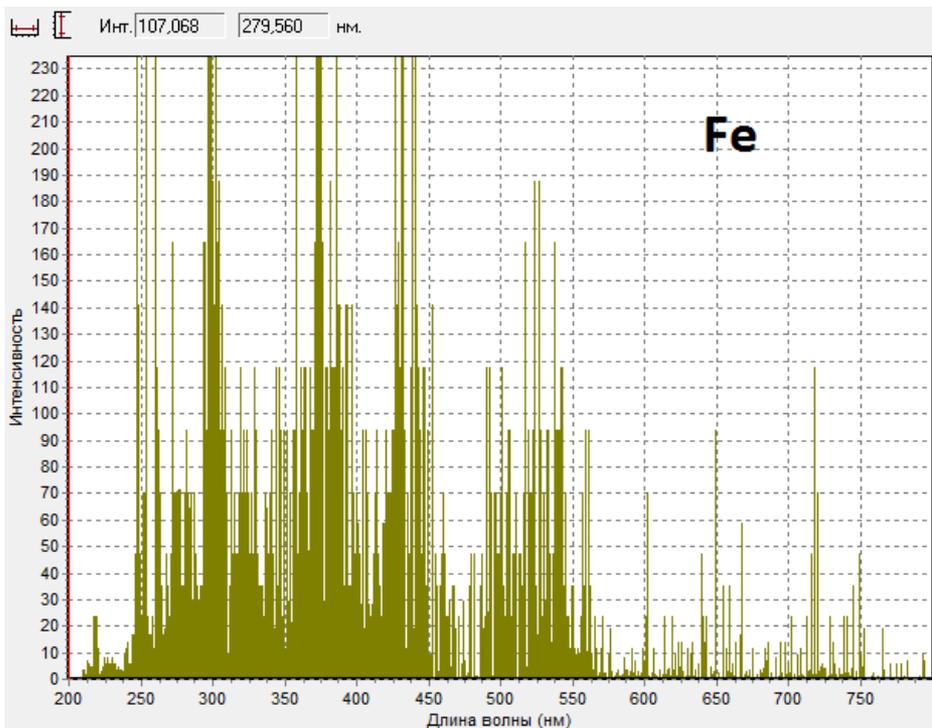


- * **В спектре железа – несколько сотен линий**

Эмиссионный спектр железа



Эмиссионные спектры различных элементов



Интенсивность линий

$$I = \frac{h \cdot \nu}{4\pi} A \cdot N_1 = \frac{h \cdot \nu}{4\pi} A \cdot N_0 \frac{g}{Z} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

$A, g, Z, h \cdot \nu, E$ – для данной спектральной линии являются постоянными

k – константа

Распределение Больцмана:

A – вероятность спонтанного перехода м/у уровнями

N_1 – Число частиц в возбужденном состоянии

N_0 – Число частиц в основном состоянии

$g = 2J+1$ – статистический вес верхнего уровня

J – суммарный момент количества движения

Z – сумма состояний

По мере повышения температуры возрастает интенсивность атомной линии, но с повышением температуры начинает преобладать ионизация

С дальнейшим повышением температуры возрастает интенсивность ионных линий, и падает атомных

Профиль спектральных линий

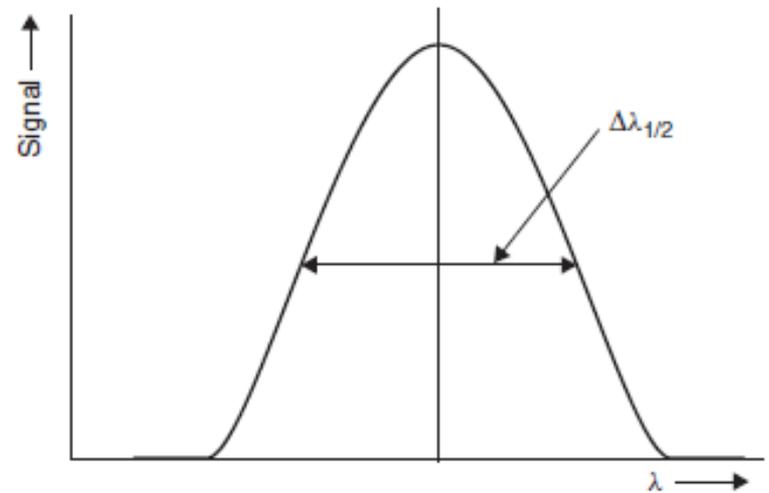
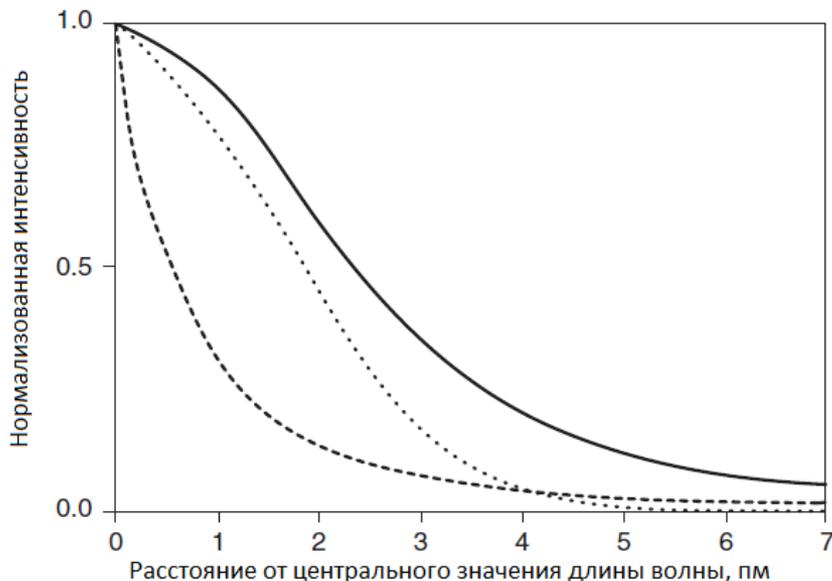
На физическое уширение профиля линии влияют два основных фактора:

1. Эффект Доплера:

связан с движением и кинетической энергией излучающих частиц

2. Ударное уширение :

связано со столкновением движущихся частиц

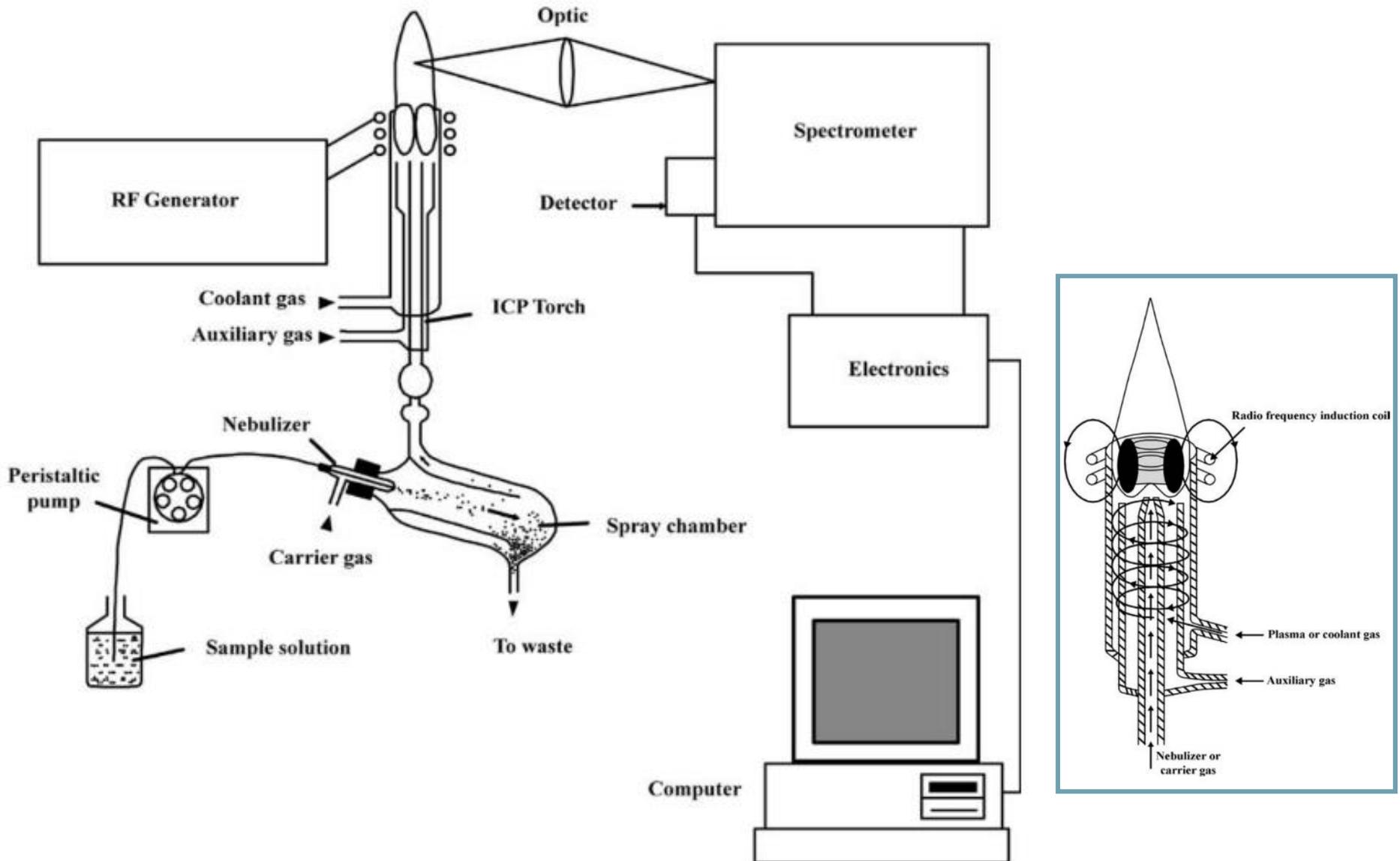


Влияние уширения давления (----) и эффекта Доплера (.....) на профиль линии Ca II 393 нм (____).

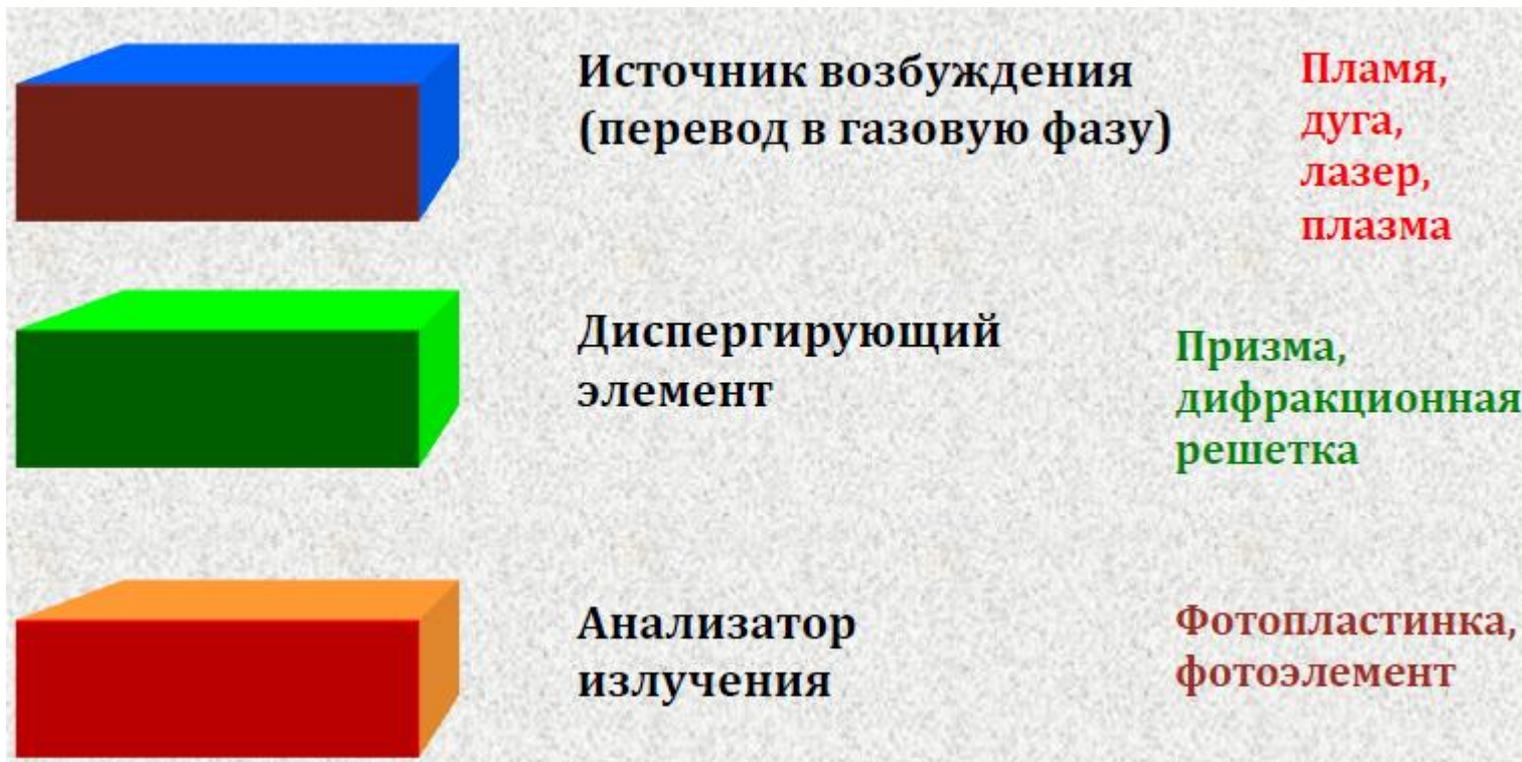
Основные узлы приборов в АЭС

- * 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
(её фокусировки, изменения направления хода лучей и т.д.)
- * Разные варианты АЭС различаются по способу возбуждения и по способу регистрации спектра

Основные узлы приборов в АЭС



Блок-схема атомного эмиссионного спектрометра



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**

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

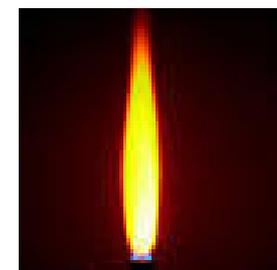
Барий

Бораты, медь,
таллий

Свинец,
мышьяк,
сурьма,
висмут,
медь



Литий

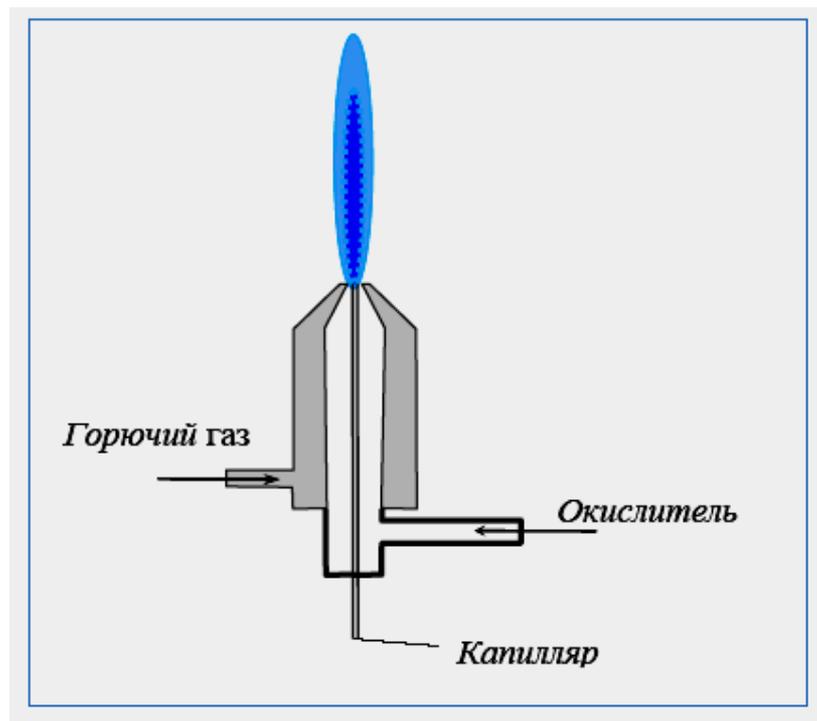


Натрий

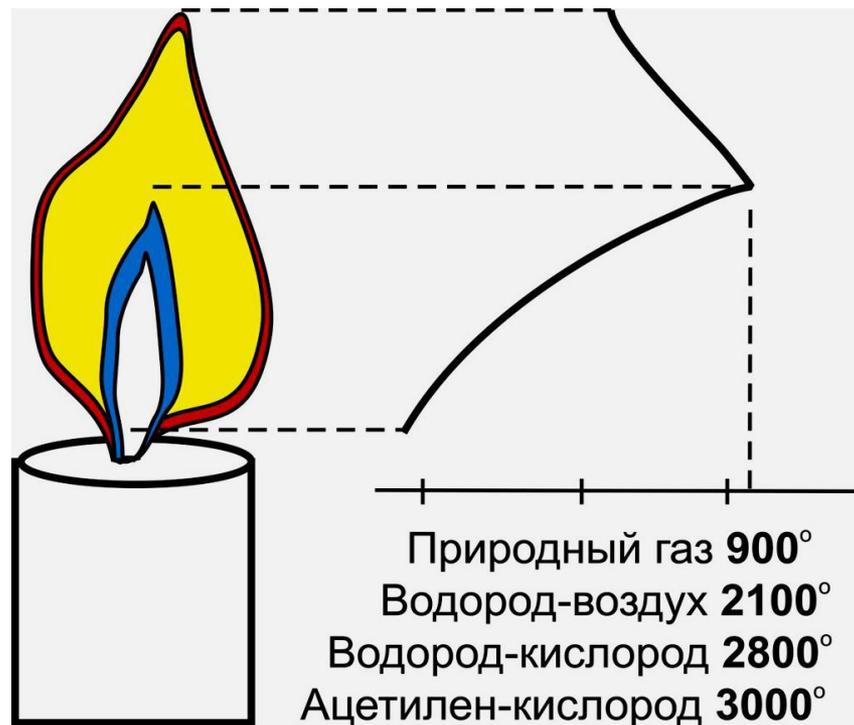


Цезий

Горелка прямого ввода анализируемого раствора



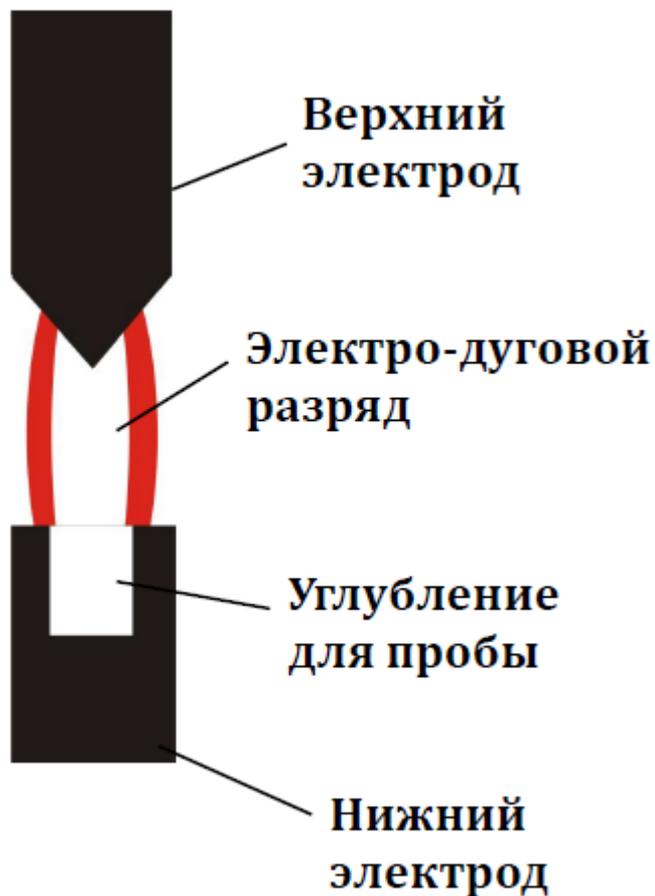
Структура пламени



Чувствительность некоторых элементов методом фотометрии пламени

Элемент	Длина волны атомной спектральной линии или молекулярной полосы, нм	Чувствительность, мкг/мл
Li	670,8	0,01
Na	570,8	0,001
K	766,5-766,9	0,01
Rb	794,8	0,1
Cs	852,1	10,1
Mg	285,2	5,0
Ca	422,7	0,06
Sr	460,7	0,05
Ba	870	0,6

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**

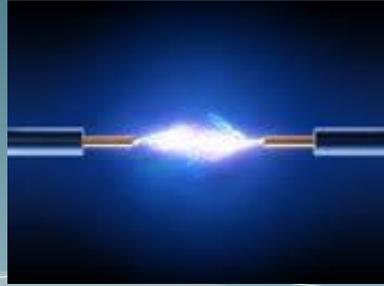
Электрическая дуга



- * 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,
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)

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.

Индуктивно связанная плазма (ИСП)

Индуктивно связанная плазма (ИСП) – самый современный источник атомизации

По центральной трубке подается жидкая проба в виде аэрозоля

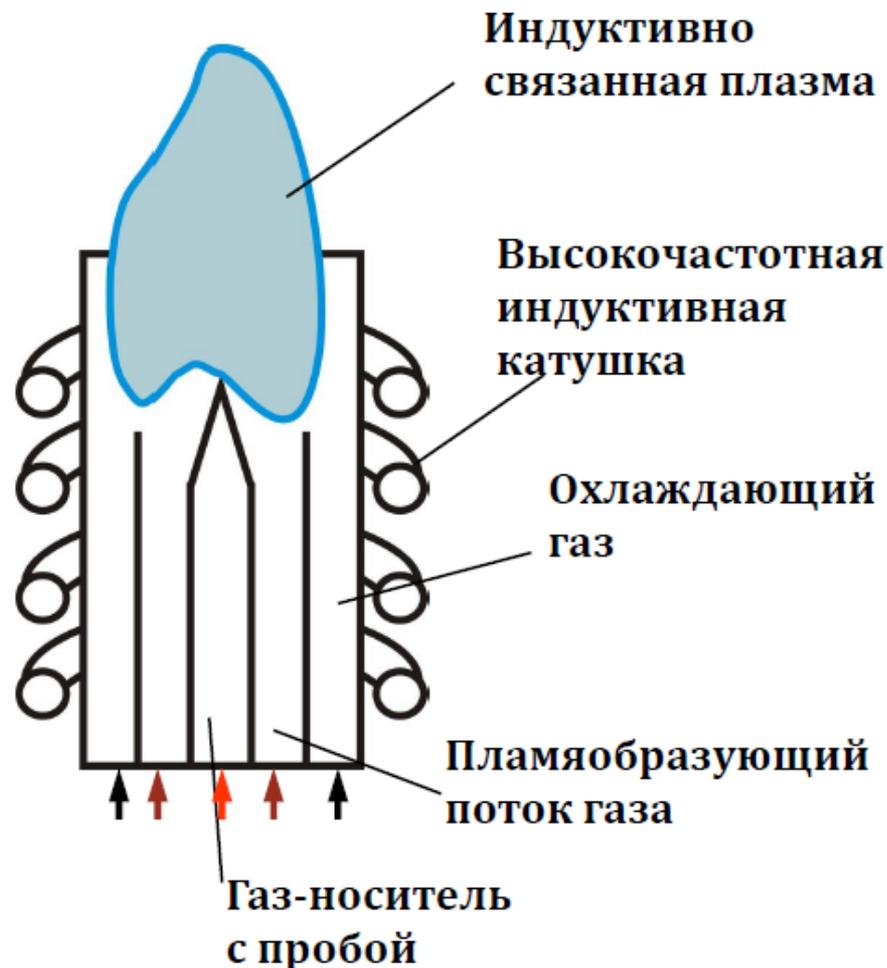
Плазма возникает за счет искрового разряда

Плазма возникает за счет искрового разряда

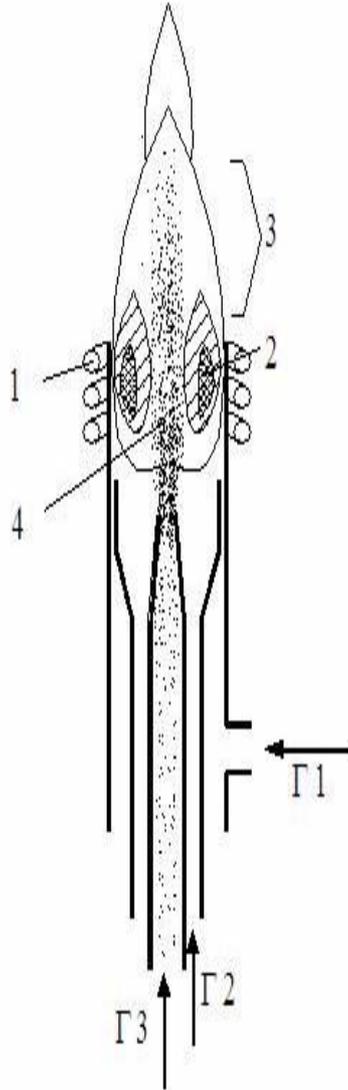
Плазма возникает за счет искрового разряда

(5000÷10000 °C)

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

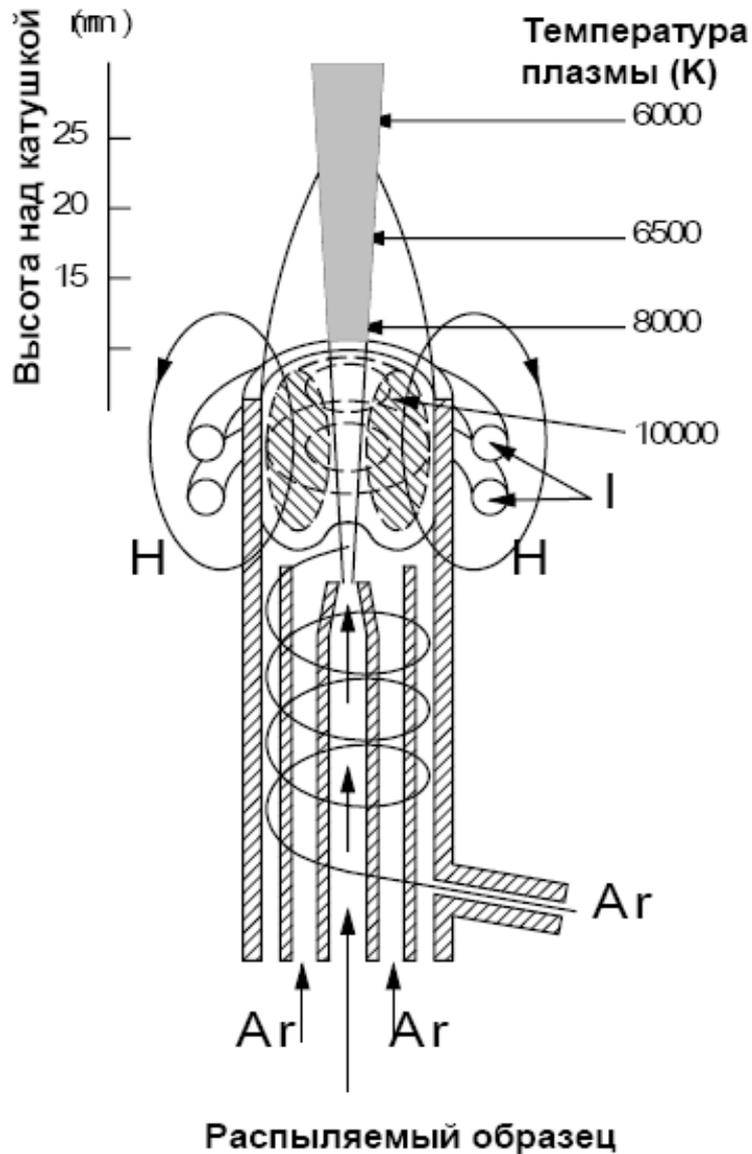


Классическая реализация ИСП плазмы.



- 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

Горелка



Тороидальная форма плазмы –
эффективность ввода

Температура плазмы на периферии ниже
чем в центре – отсутствие самопоглощения

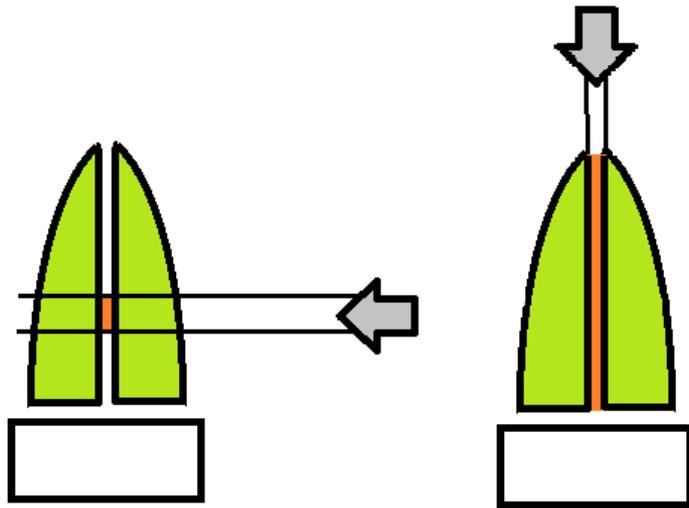
Холодный хвост (самопоглощение) - обдув

Материалы :

1. Кварцевое стекло
2. Корунд (Al_2O_3)
3. Сапфир

Повышается
Устойчивость
к температурным
деформациям

Режимы обзора плазмы



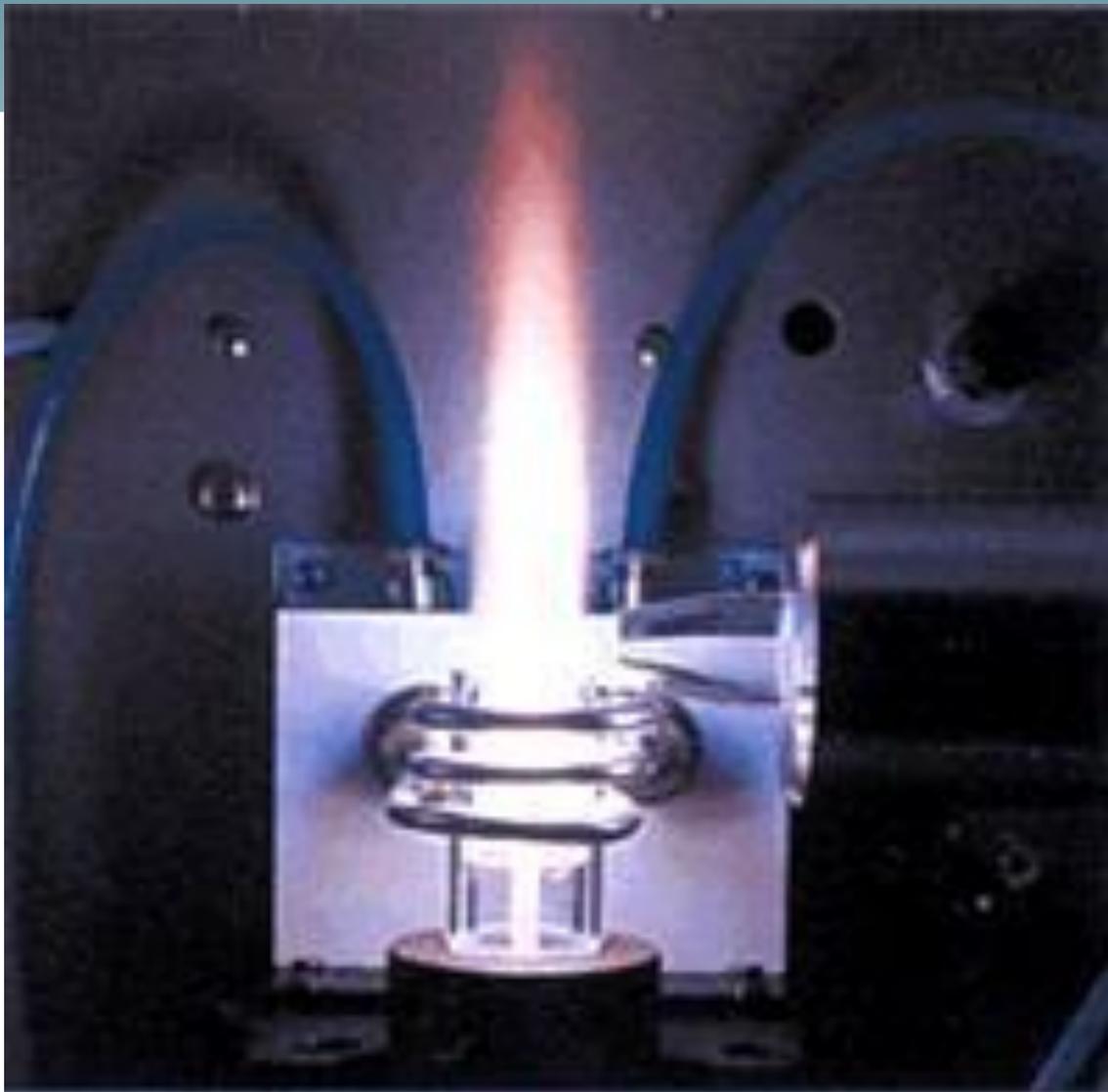
Аксиальный обзор плазмы "end-on":

- Меньшее излучение фона - $\uparrow S/N$;
- Высокая чувствительность

Радиальный обзор плазмы "side-on" :

- возможность анализа высоких содержаний без разбавления пробы
- Широкий динамический диапазон определяемых концентраций
- Уменьшение ионизационных помех

Пламя ИСП-атомизатора



Свойства ИСП

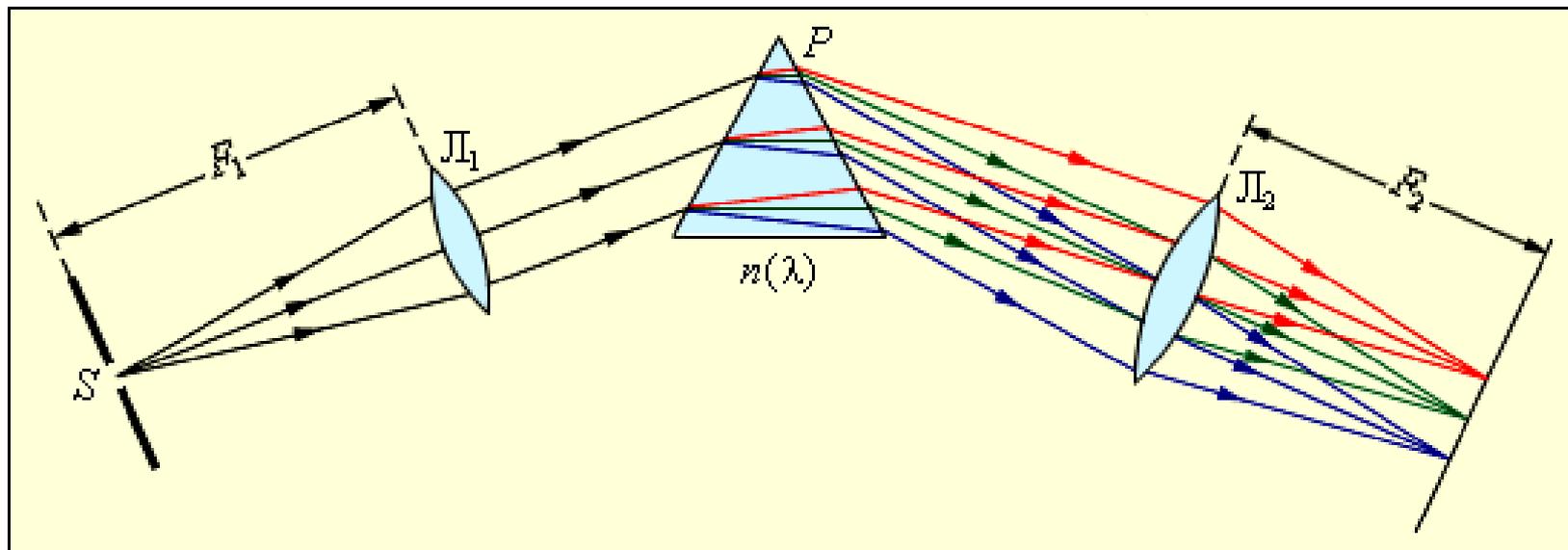
ИСП с аргоном:

- 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



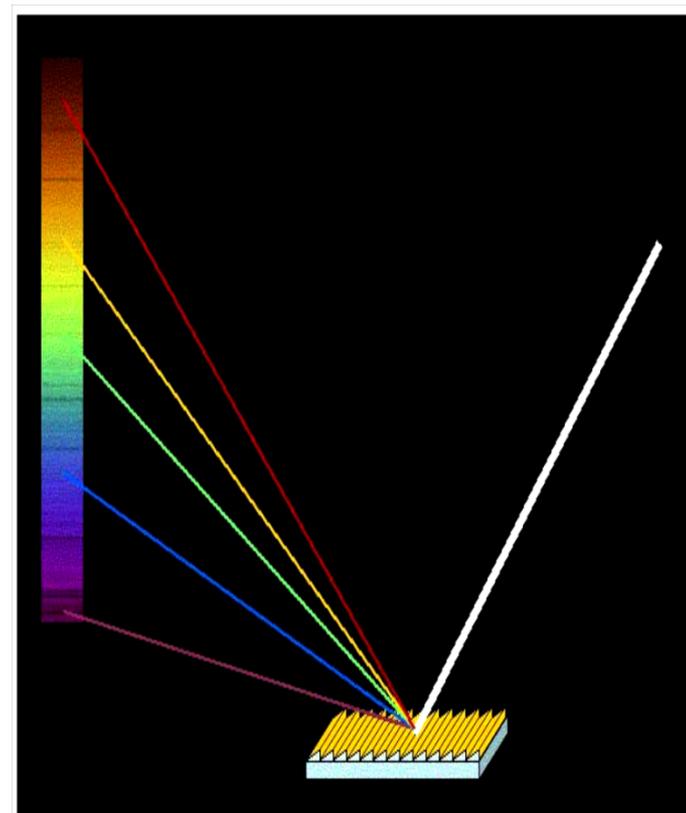
Разложение излучения в спектр при помощи призмы

Дифракционная решетка

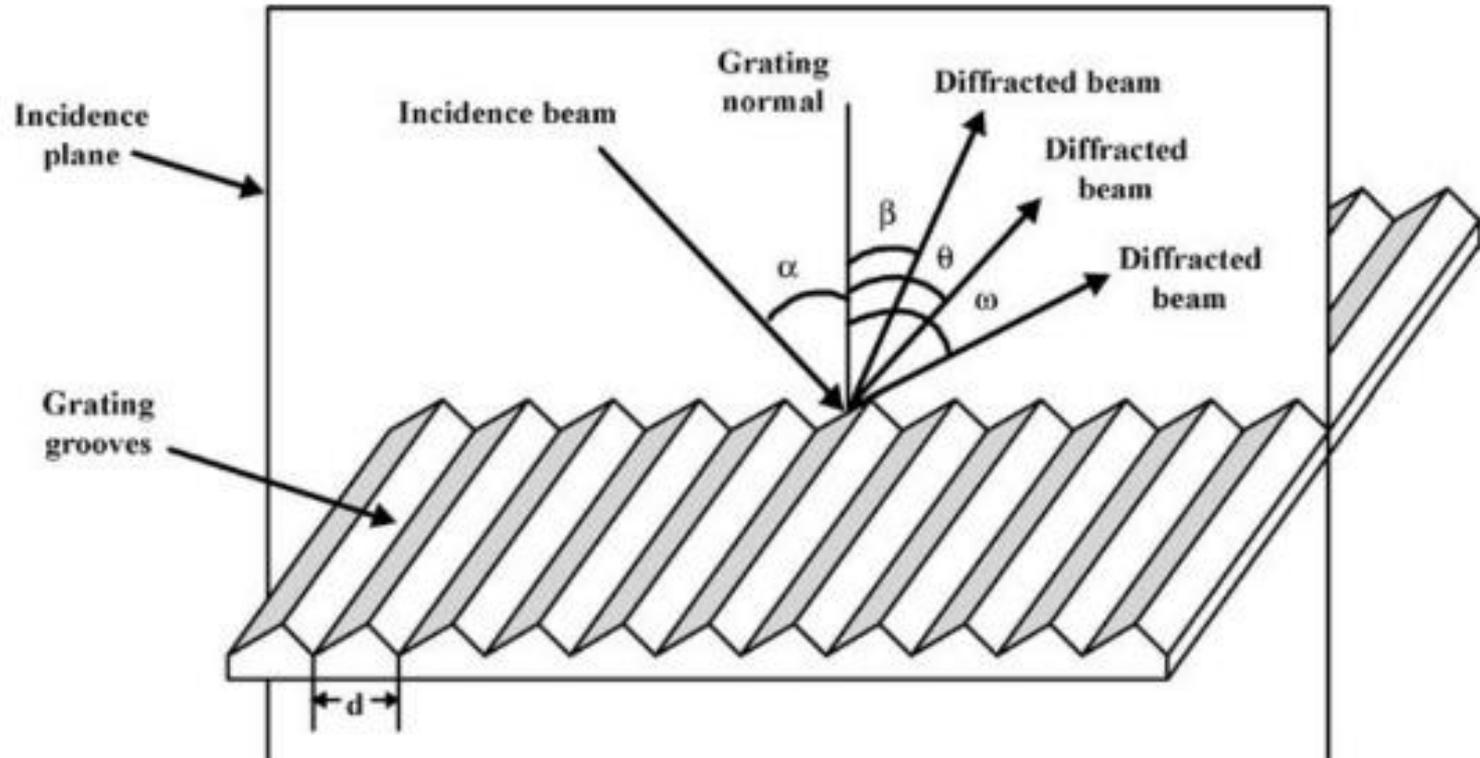
состоит из прозрачных участков (щелей), разделенных непрозрачными промежутками

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

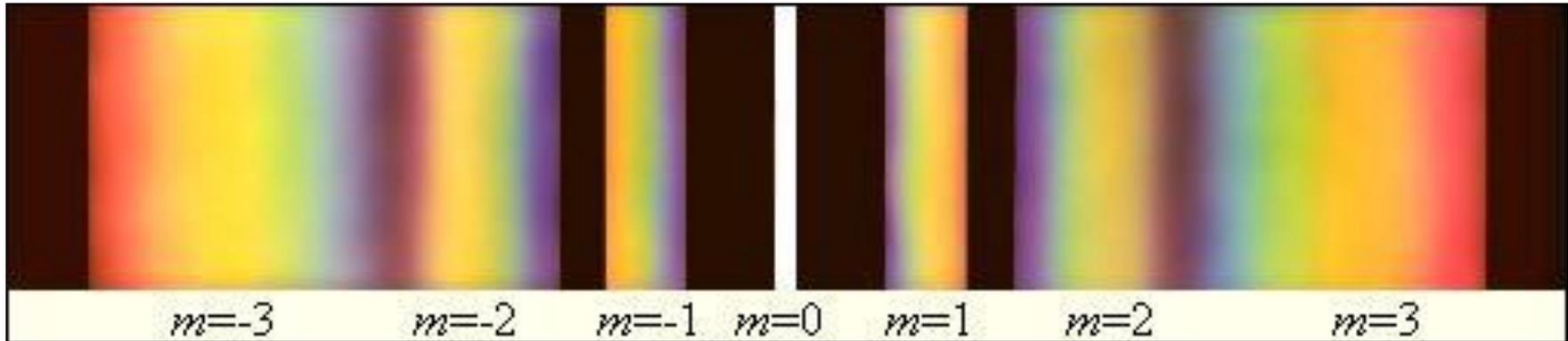
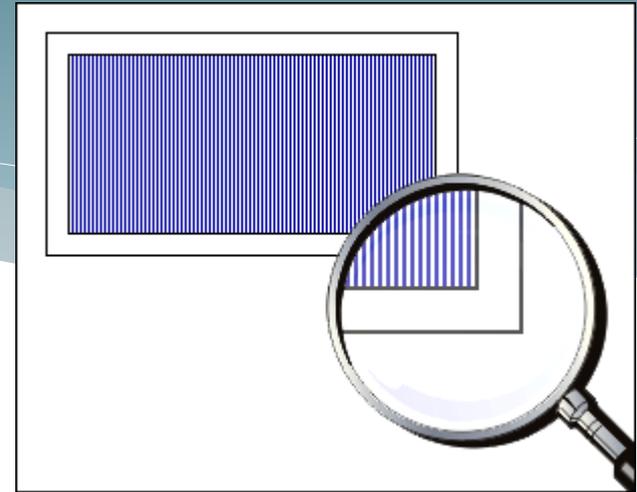
Разрешающая способность более высока



Дифракционная решетка

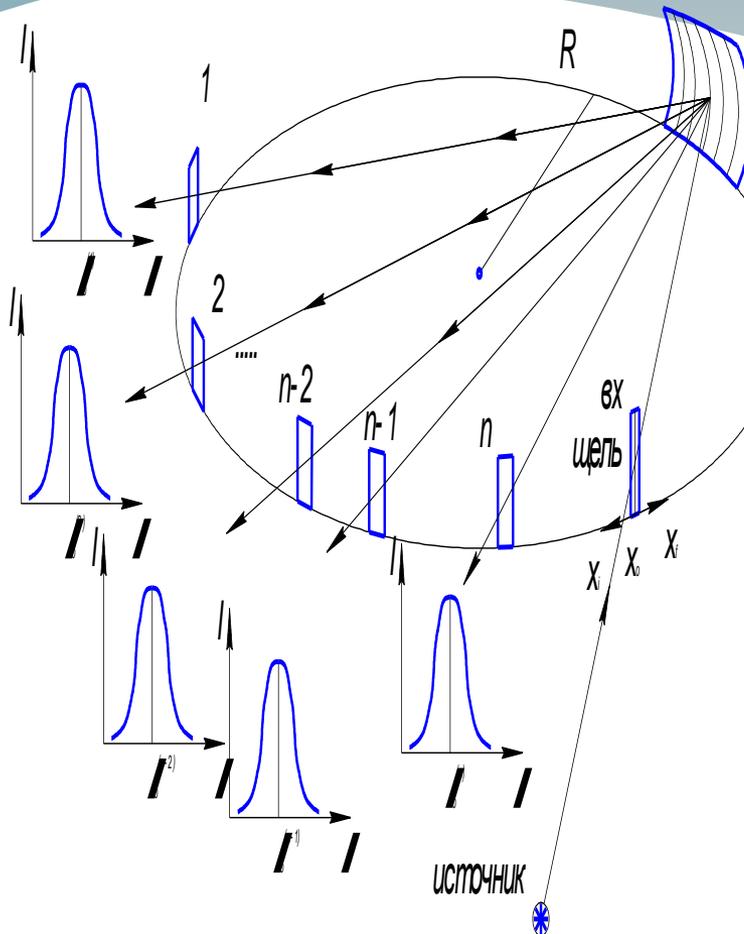


Дифракционная решетка



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

Прохождение света через полихроматор (дифракция)



- **Формула**

- дифракционной
решетки:**

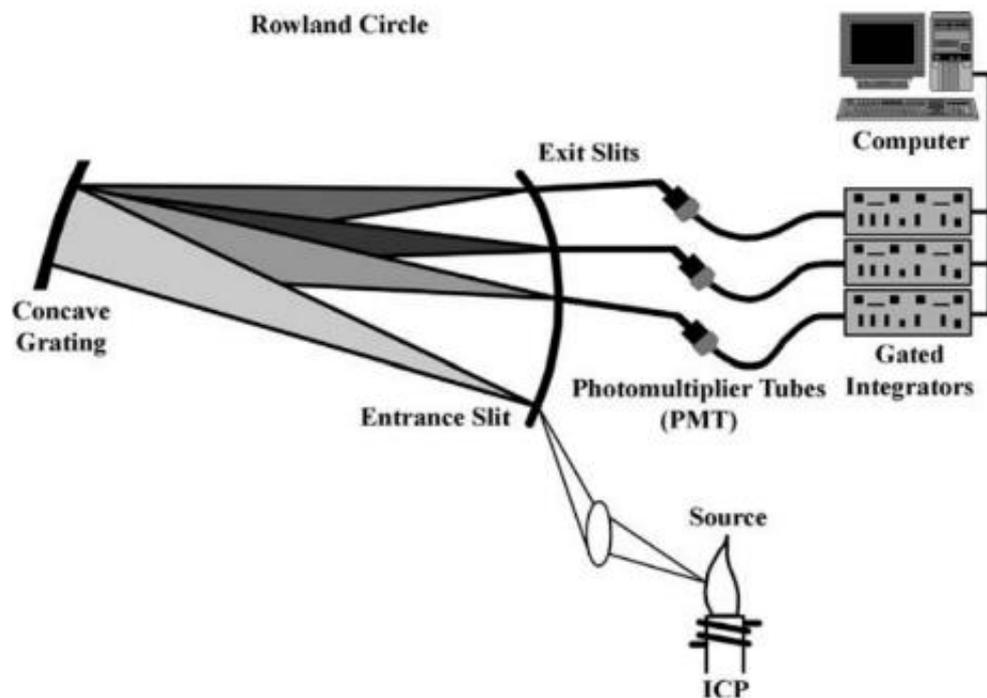
В полихроматоре имеется порядка 40 неподвижных выходных щелей и каждая дает свой участок спектра при движении входной щели.

Таким образом спектр, даваемый полихроматором, представляет собой совокупность участков спектра, даваемых каждой из выходных щелей (в диапазоне от **180 до 900 нм**).

— k — порядок максимума,

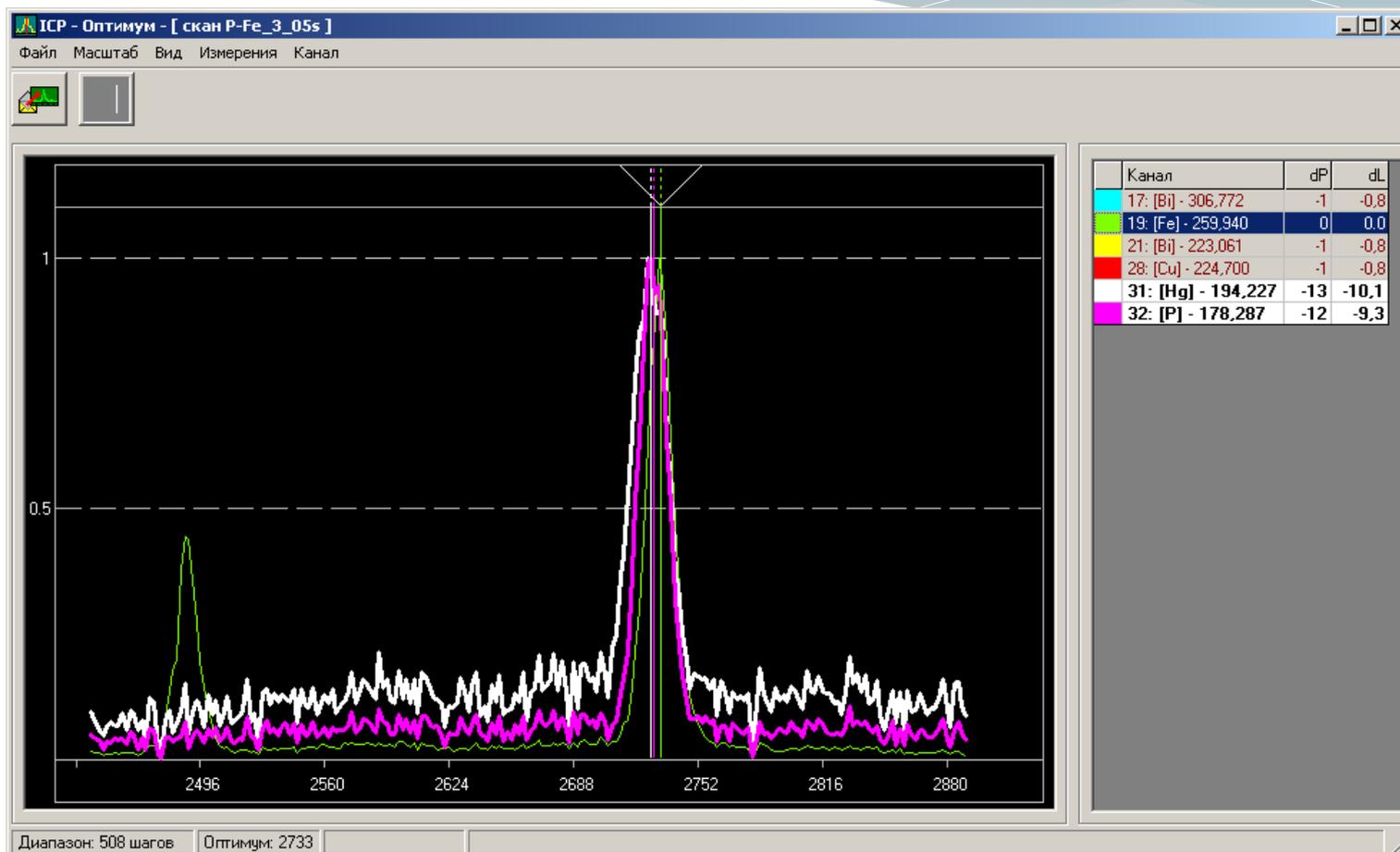
— λ — длина волны.

Полихроматор Пашена-Рунге



Полихроматор использует несколько выходных щелей (все они расположены на периферии так называемого круга Роуланда) и детекторов в одном спектрометре. Каждая выходная щель в полихроматоре выровнена по определенной линии атомной или ионной эмиссии для конкретного элемента, что позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ.

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

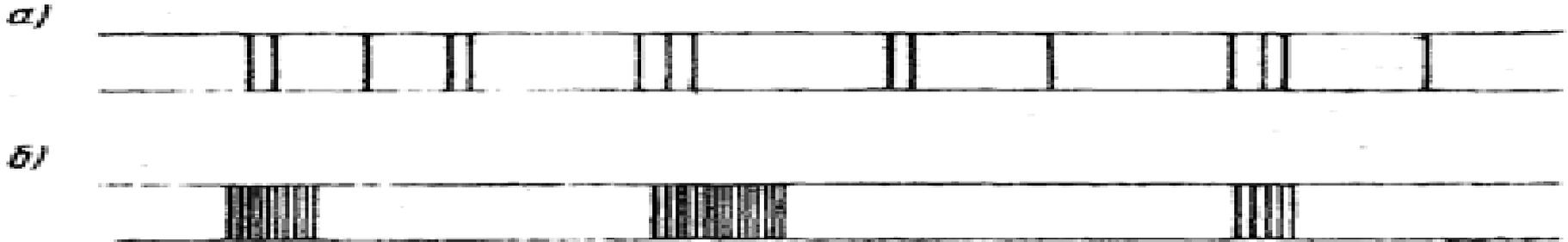
Такой метод применяется для **полуколичественного анализа** сталей

Визуальный способ:



Стилоскоп универсальный

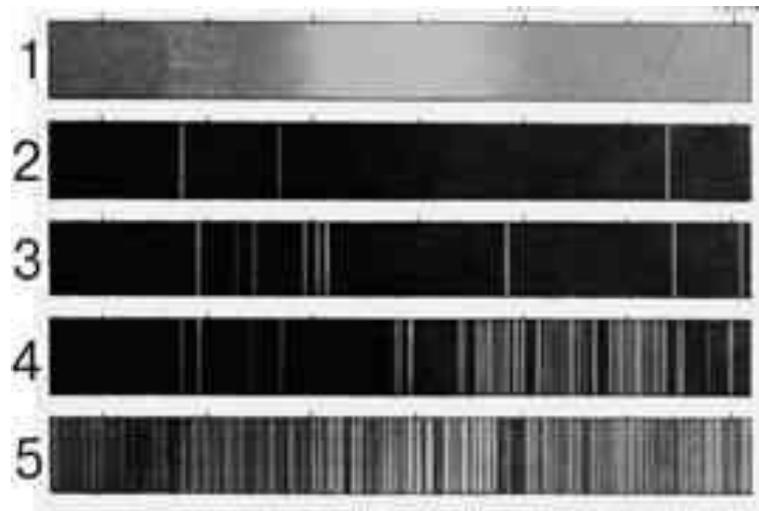
Фотографический (фотохимический) способ



- * **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

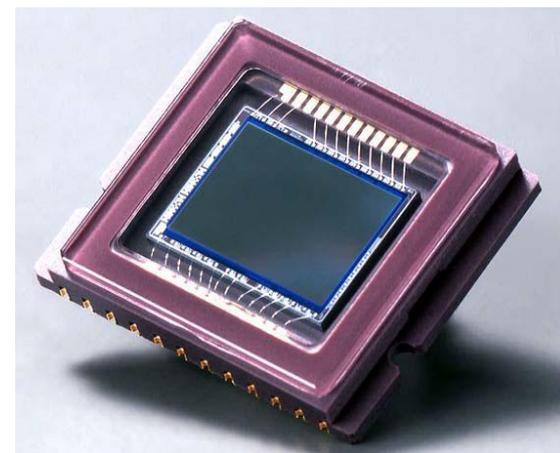
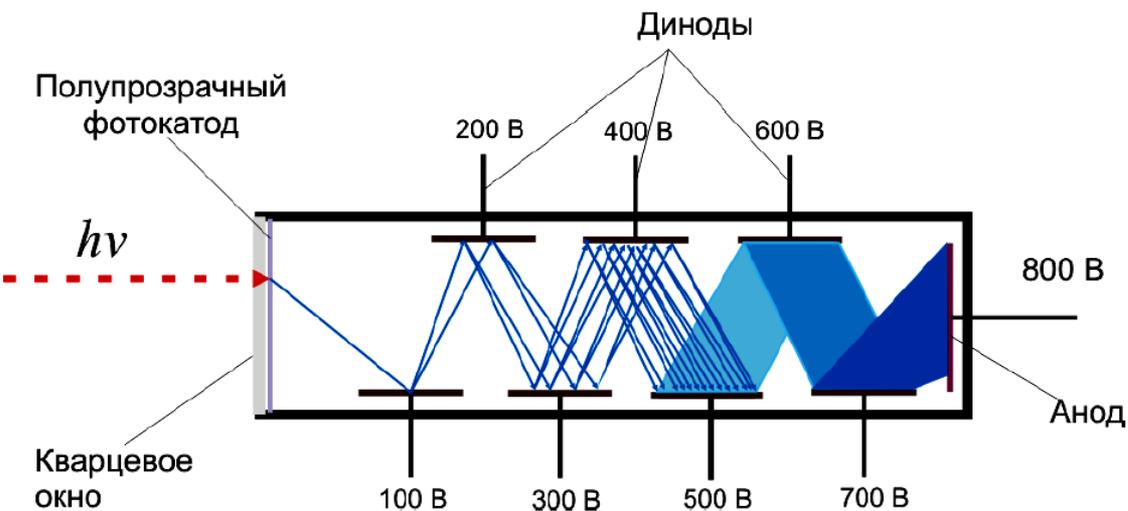
Фотоэлектрическая регистрация

- * **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.

Фотоэлектрическая регистрация

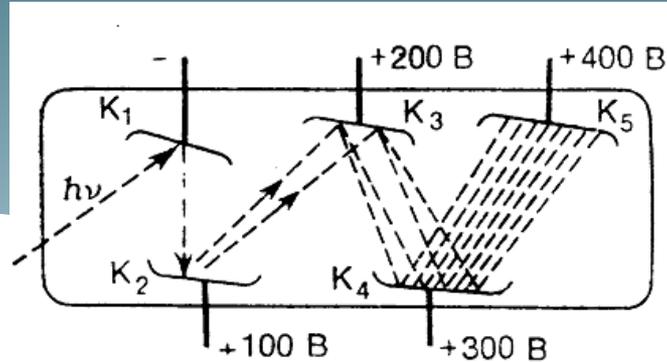
Фотоэлектронный умножитель

Фотодиодная линейка



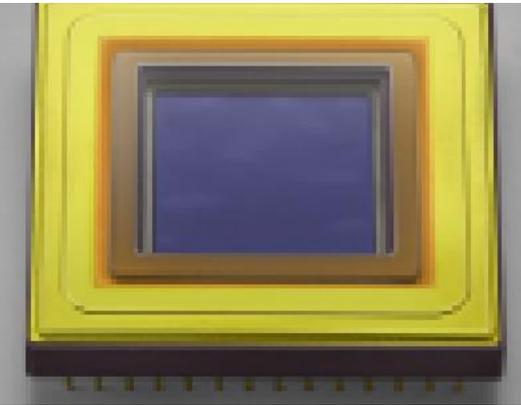


Детектор



ФЭУ

Для последовательного
определения



Полупроводниковые детекторы
Для одновременного определения

- **CID** (Charge Injection Device устройство с инжекцией заряда)
- **CCD** (Charge Coupled Device устройство со связанным зарядом)

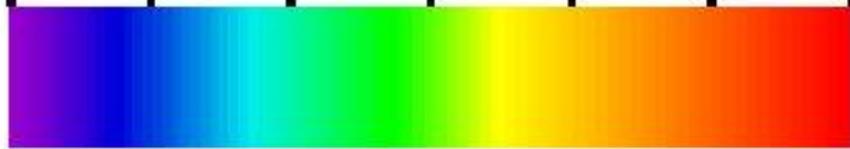
По истечении времени накопления, считывается количество электрического заряда для каждого пикселя. Спектральная интенсивность определяемого элемента получается как количество электрического заряда, которое накапливается в некотором количестве пикселей по длине и высоте детектора.

При использовании CID возможно повторное считывание, а при использовании CCD все пиксели считываются одновременно.

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

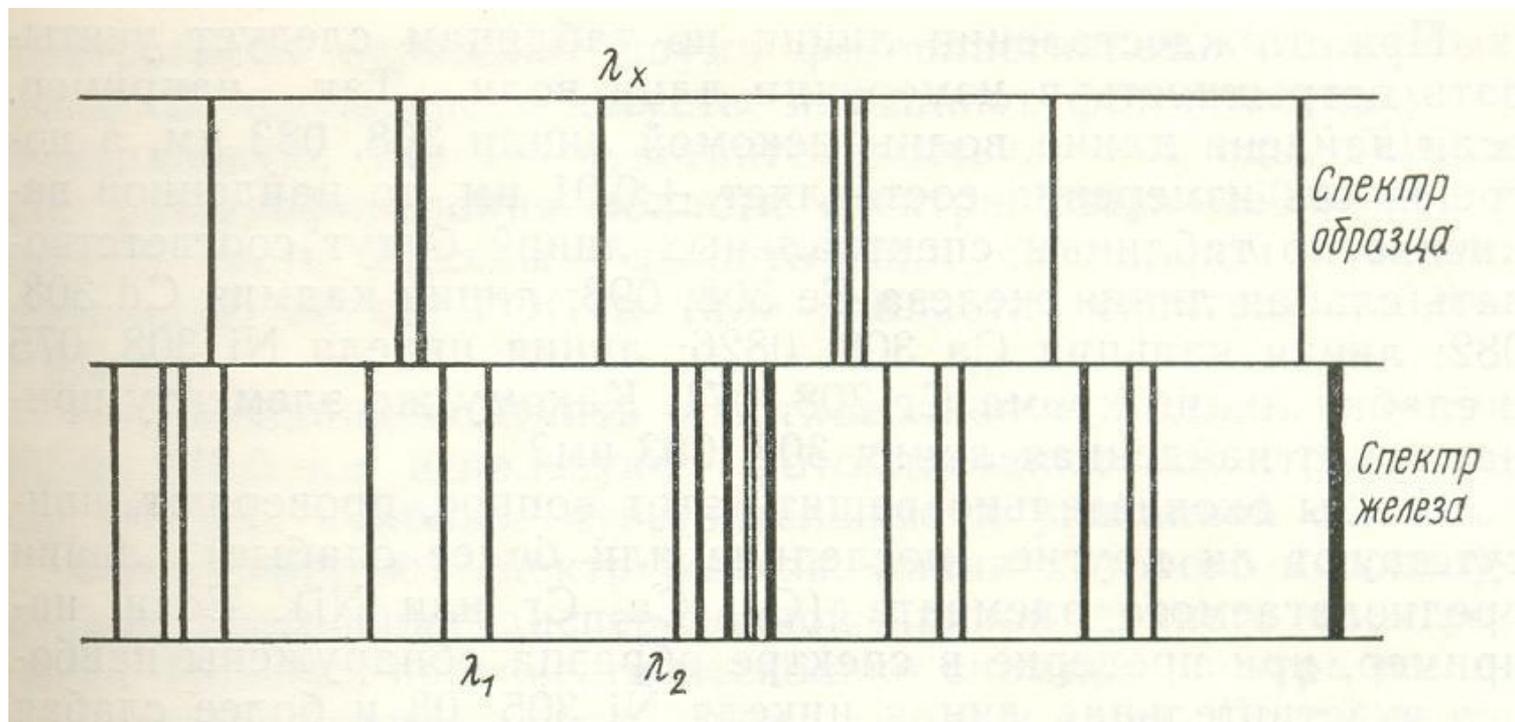
Качественный анализ

- * 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

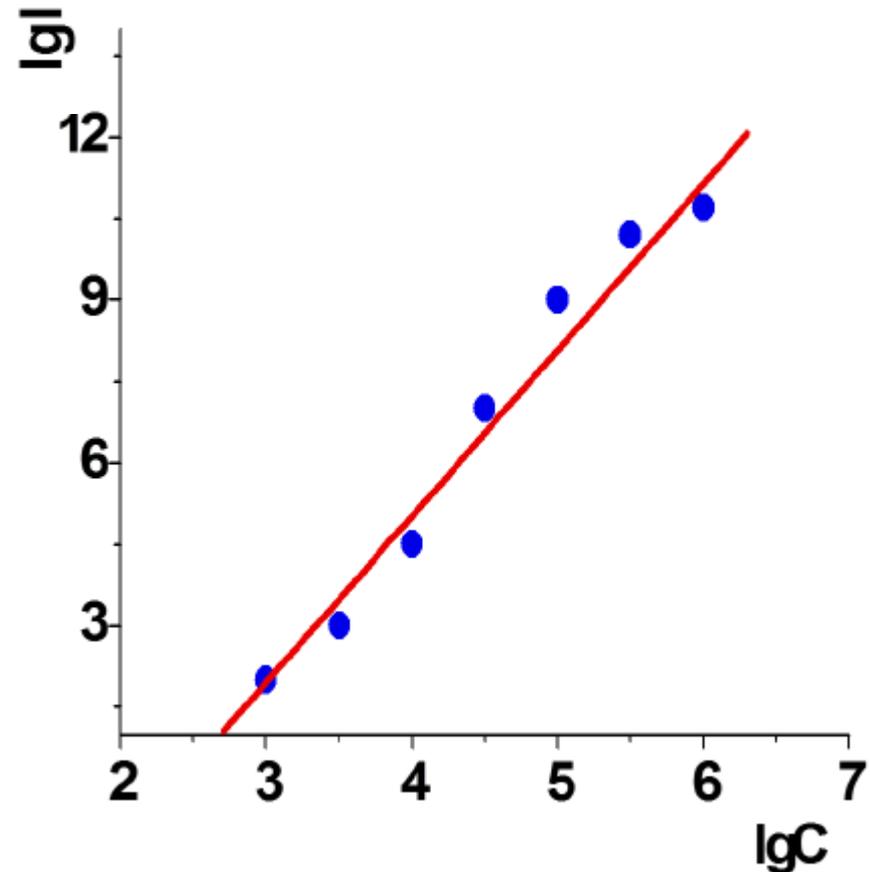
В основе – уравнение Ломакина – Шайбе

$$I = aC^b$$

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

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

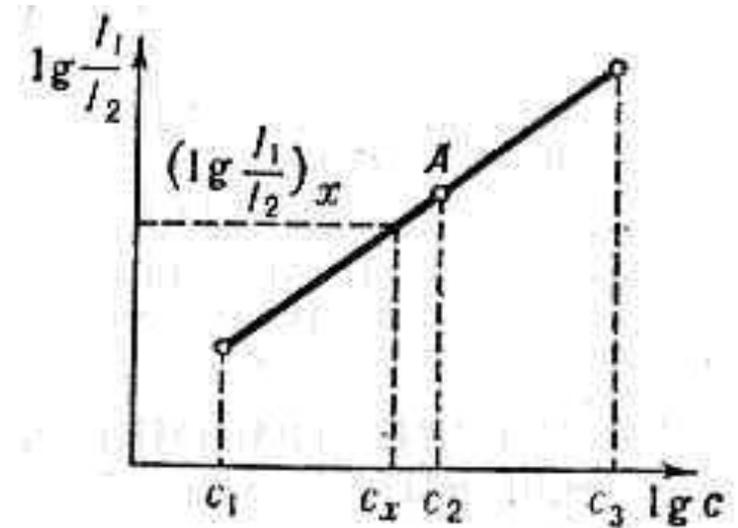
- * удобна для построения градуировочного графика:



- * 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

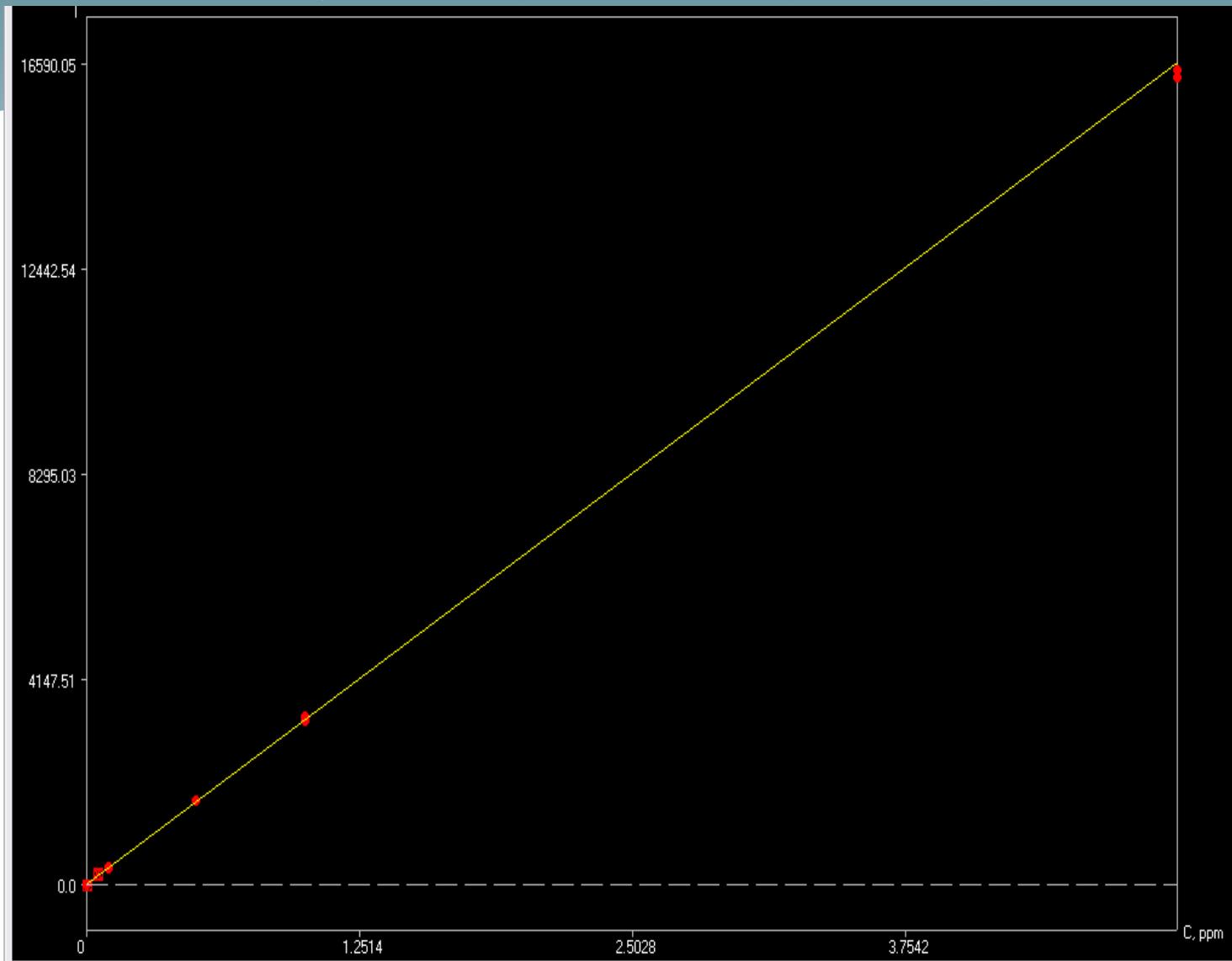
Для количественного анализа используют

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



Метод трех эталонов

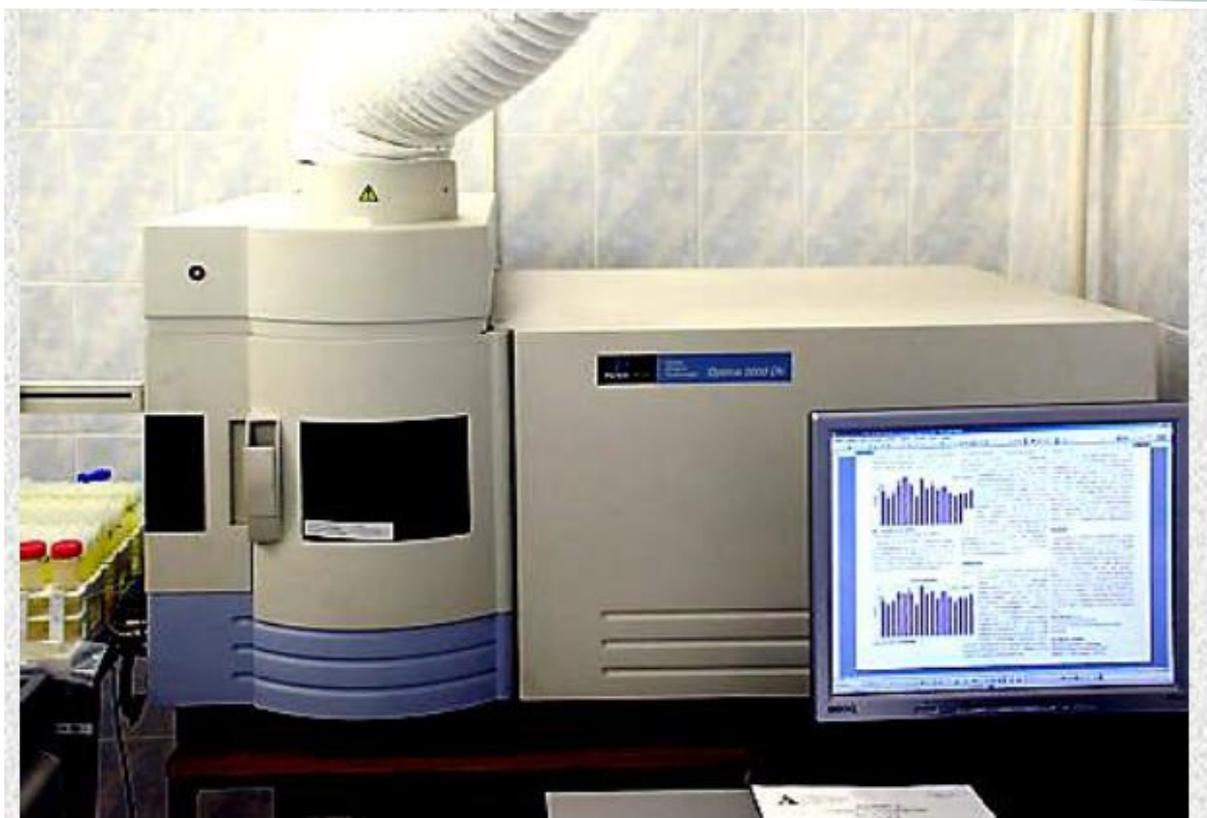
Пример градуировочной кривой построенной по СО(стандартным образцам).

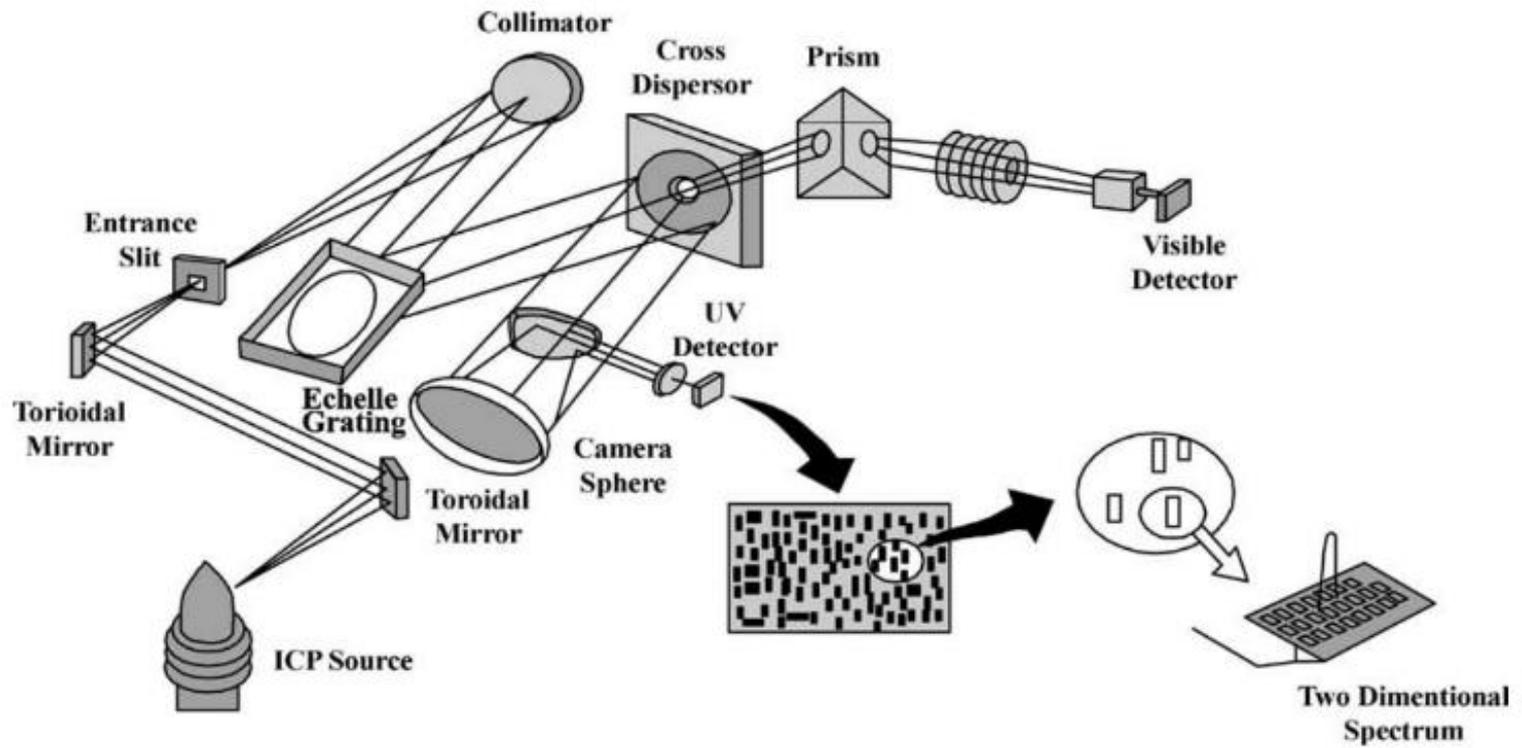


**СПАС-01 — дуговой эмиссионный спектрометр для анализа
порошковых материалов, металлов, сплавов, масел и
других жидкостей.**



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





Пробоподготовка

ICP-OES

ГАЗ

Осаждение на фильтр с последующим озолением/растворением

ЖИДКОСТЬ

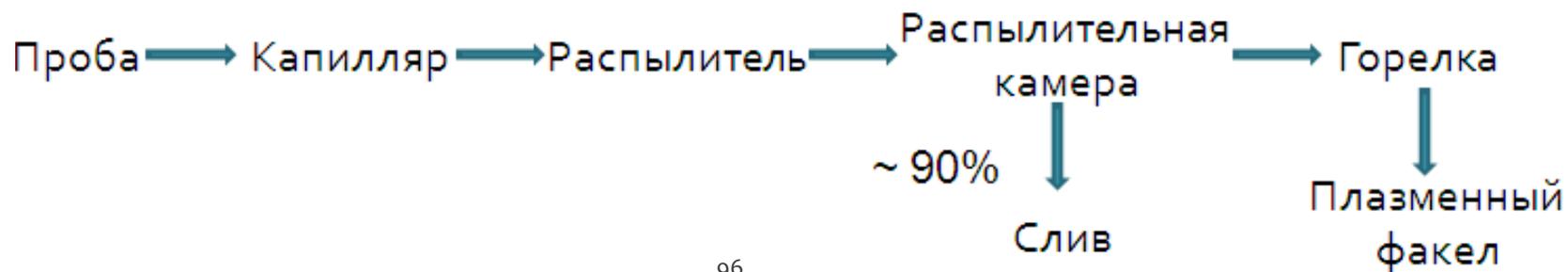
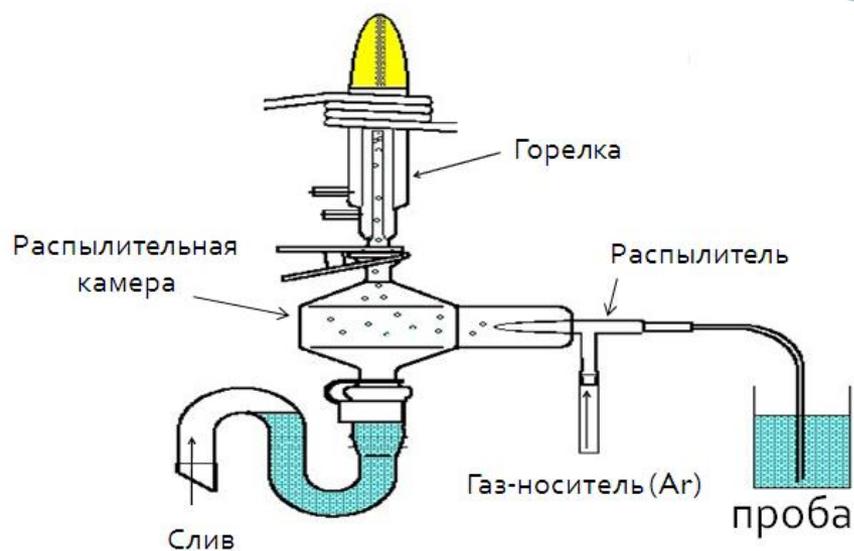
1. Разбавление (орг/неорг р-ми);
2. Разложение (кислотное, МВЧ, и т.д.)

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

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

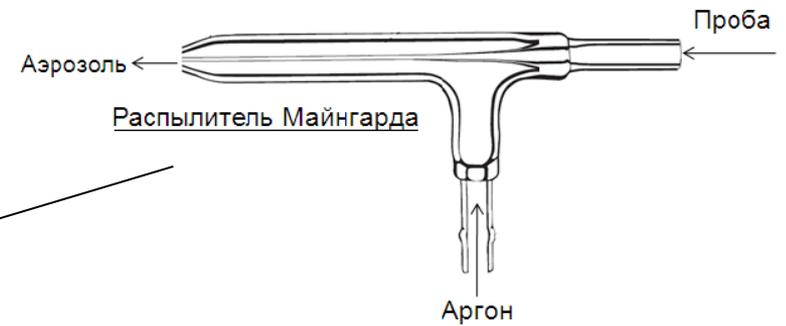


Вертикальная система ввода пробы

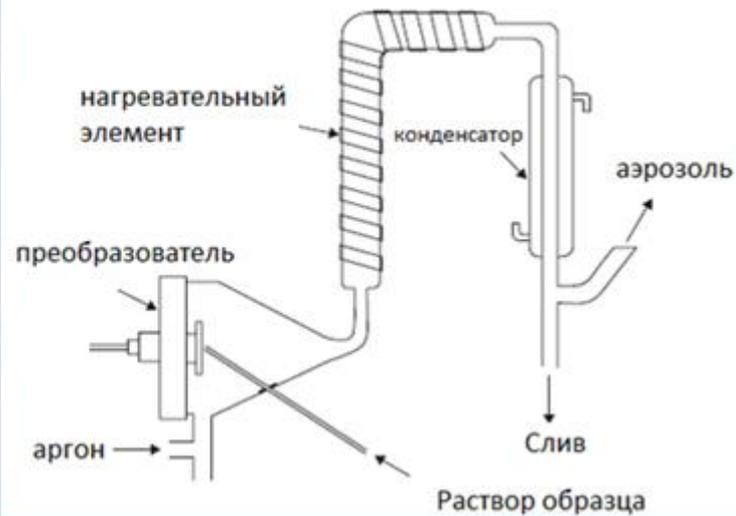


Распылители

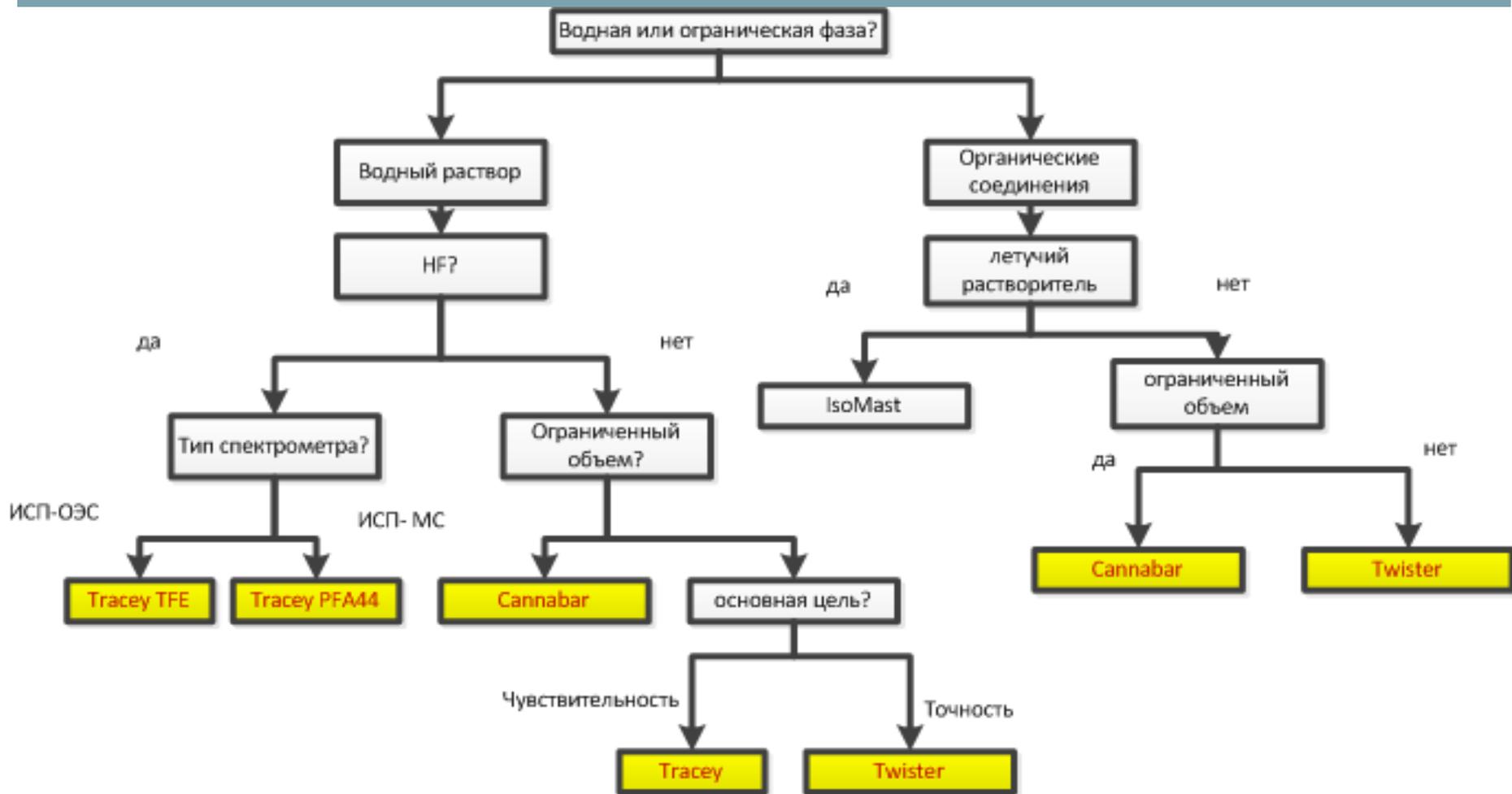
Повышение
чувствительности



Ультразвуковой распылитель



Выбор распылительной камеры



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)	105 Ha (262)																	

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)

ICPE-9000
detection limits (ppb)

Элементы, определяемые методом ИСП-АЭС

1 ppb and below
Between 1 and 10 ppb
Between 10 and 100 ppb
100 ppb and above

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8					1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
H ¹																		He ²	
Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰		
Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸		
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶		
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴		
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	* L	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶		
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	** A																	

* L	La ⁵⁷	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹
** A	Ac ⁸⁹	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³

ICPE-9000
detection limits (ppb)

1 ppb and below
Between 1 and 10 ppb
Between 10 and 100 ppb
100 ppb and above

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

Перспективы

Это относительно устоявшаяся и зрелая техника, что будет продолжать процветать и развиваться вместе с ICP-MS.

Нет сомнений, что более автоматизированные, более мощные, более дешевые и небольшие приборы ICP-OES будут продолжать выставляться на рынок в будущем в различные сферы деятельности по всему миру.

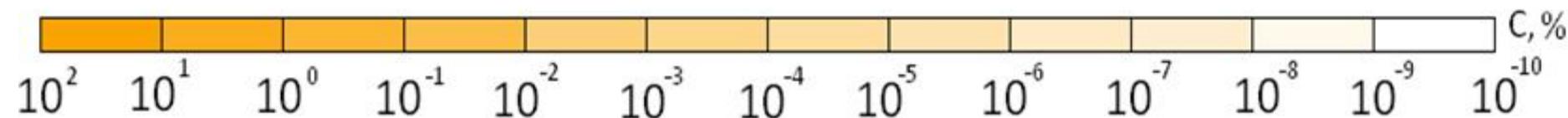
Диапазоны концентраций, определяемых различными методами

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ,
ВКЛЮЧАЯ ICP-OES

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (С ПЛАМЕННЫМ И
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИМ АТОМИЗАТОРОМ)

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ



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

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

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

Спасибо за внимание!