

# **Спектральные методы анализа**

## **Лекция 9. Теоретические основы методов атомной и молекулярной спектроскопии**

**Спектроскопия — это наука о взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.**

**Спектроскопию условно можно разделить на эмиссионную и абсорбционную.**

- 1. Эмиссионная спектроскопия (атомно-эмиссионная, оптико-эмиссионная спектроскопия) исследует излучательную способность вещества.**
- 2. Абсорбционная спектроскопия исследует поглощательную способность вещества. При этом анализируемую пробу помещают между источником электромагнитного излучения с определенным диапазоном частот и спектрометром.**
- 3. Молекулярная спектроскопия объединяет методы анализа, в которых уровень взаимодействия электромагнитного излучения (ЭМИ) с веществом – молекула.**

# **Спектроскопические и оптические методы исследования**

## **Основные спектроскопические методы анализа:**

- атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)
- атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)
- электронная спектроскопия в видимом и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах
- инфракрасная (ИК) спектроскопия
- <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопия
- масс-спектрометрия

# **Классификация спектроскопии**

**Спектроскопию характеризуют по ряду признаков:**

## **1. ПО ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ:**

- в ультрафиолетовой области – УФ спектроскопия;**
- в видимой – фотометрия;**
- в инфракрасной области – ИК спектроскопия.**

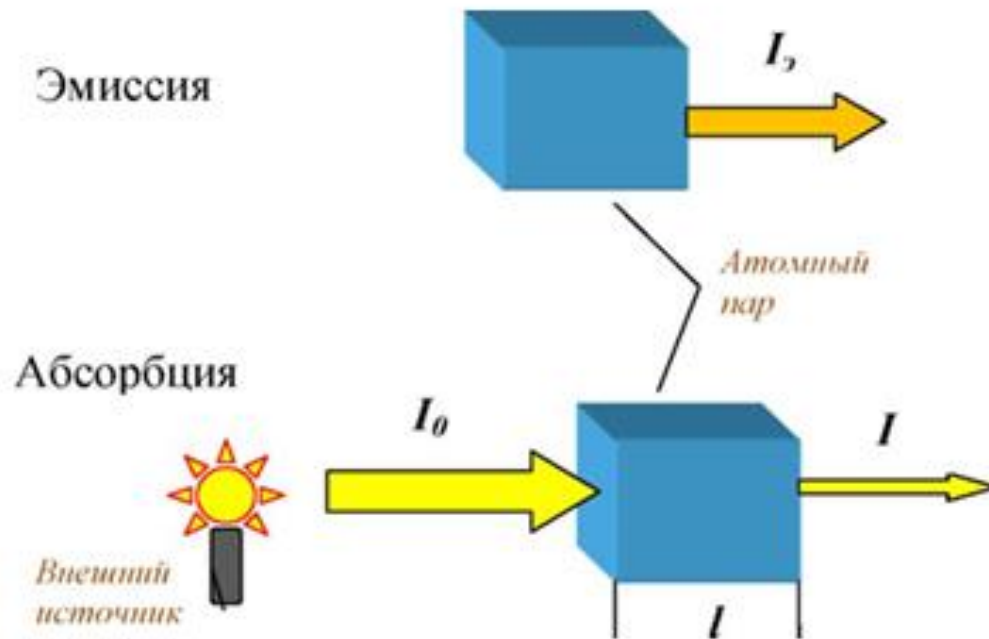
## **2. В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ ВСЕ СПЕКТРЫ И МЕТОДЫ ДЕЛЯТСЯ:**

- а) спектры поглощения – молекулярная абсорбционная спектроскопия.**
- б) спектры испускания – молекулярно-эмиссионная спектроскопия.**
- в) спектры рассеяния – спектроскопия рассеяния.**

# Классификация спектральных методов

Спектроскопия	Источник аналитического сигнала	Аналитический сигнал	Метод
Молекулярная	Молекула	Поглощение (абсорбция)	Молекулярно-абсорбционную спектрометрию (МАС)
		Испускание (люминесценция)	Молекулярно-люминесцентную (МЛС), или флуориметрию
Атомная	Атом	Поглощение (абсорбция)	Атомно-абсорбционную (ААС)
		Испускание (эмиссия)	Атомно-эмиссионную (АЭС)
Магнитного резонанса	Электрон (магнитный момент электрона)	Электронный парамагнитный резонанс – ЭПР-спектр	Спектрометрия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)
	Электрон (магнитный момент электрона)	Электронный парамагнитный резонанс – ЭПР-спектр	Спектрометрия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)
Масс-спектроскопия	Ион	Масс-спектр	Масс-спектрометрия

# Принципы атомной спектроскопии



# Виды магнитного резонанса

Ядра атомов и электроны вращаются вокруг своей оси, создавая магнитное поле, и обладают магнитным моментом. В сильном магнитном поле они способны ориентироваться определенным образом, занимая одно из нескольких возможных положений.

1. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) проявляется у ядер атомов, обладающих магнитным моментом. Спином и магнитным моментом обладают ядра, имеющие нечетное массовое число или нечетный атомный номер ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  и др.). Чаще всего наблюдают спектры ЯМР протонов, находящихся в химических соединениях - протонный магнитный резонанс (ПМР).

2. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) - сходен по своей сути с явлением ЯМР. В спектрах ЭПР фиксируется резонансное поглощение электронов, энергетические уровни которых расщепляются в магнитном поле на два подуровня с ориентацией спинов электронов либо по полю, либо против поля.

# Масс-спектрометрия (МС)

Метод МС основан на ионизации атомов и молекул вещества и последующем разделении образующихся ионов в соответствии с их массовым числом  $m/z$  -отношением массы иона к его заряду - в электрическом или магнитном поле





# **Особенности масс-спектрометрии**

**Масс-спектрометрия занимает особое положение среди спектроскопических методов. В строгом смысле слова этот метод не является спектрометрическим, так как вещество при анализе не подвергается воздействию электромагнитного излучения.**

**Этот метод получил свое название из-за формального сходства и графического изображения масс-спектров со спектрами спектроскопических методов. Масс-спектрометрия основана на изучении тока от фрагментов ионов, полученных из нейтральных молекул вещества путем воздействия на них пучка электронов.**

# Происхождение атомных спектров

Под действием сильных источников возбуждения валентные электроны атомов переходят на более высокие энергетические уровни

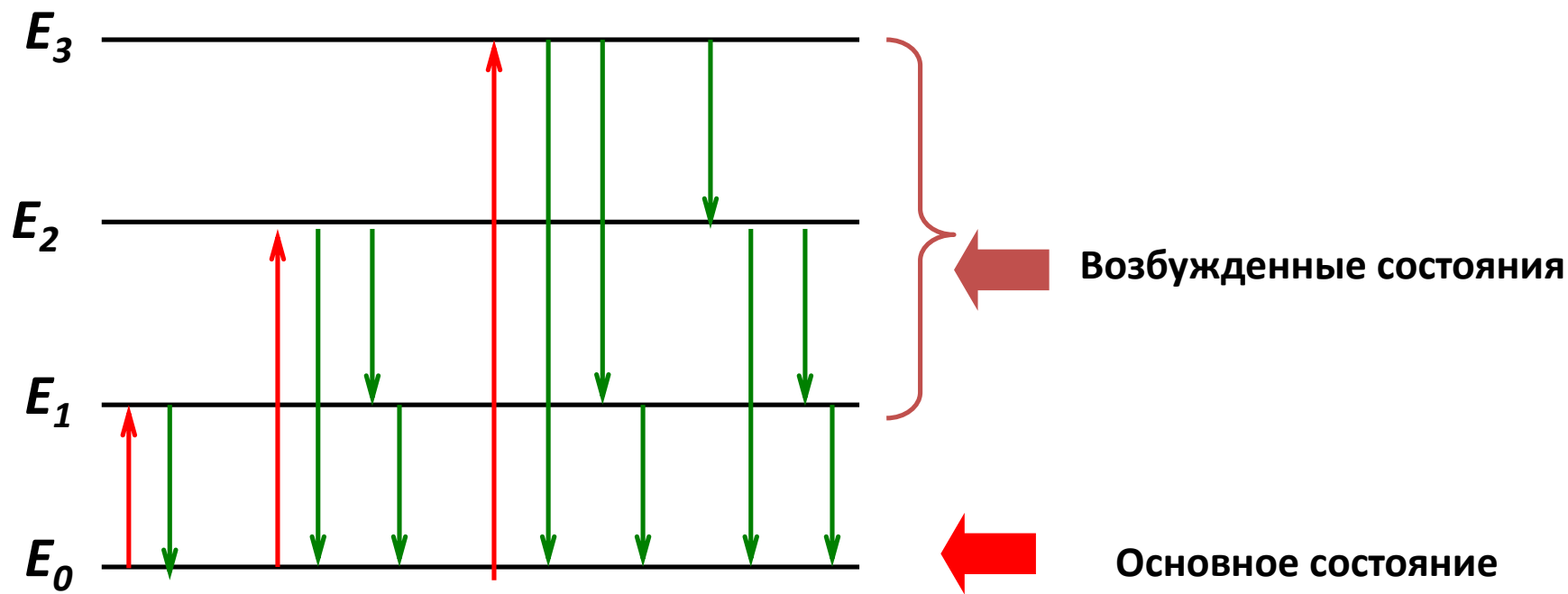
Через очень короткое время (около  $10^{-8}$  с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое энергетическое состояние

Освобождающаяся при этом энергия  $\Delta E$  испускается в виде кванта света  $h\nu$

$$\Delta E = h\nu$$

Обратный переход может идти разными путями

# Энергетические переходы



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

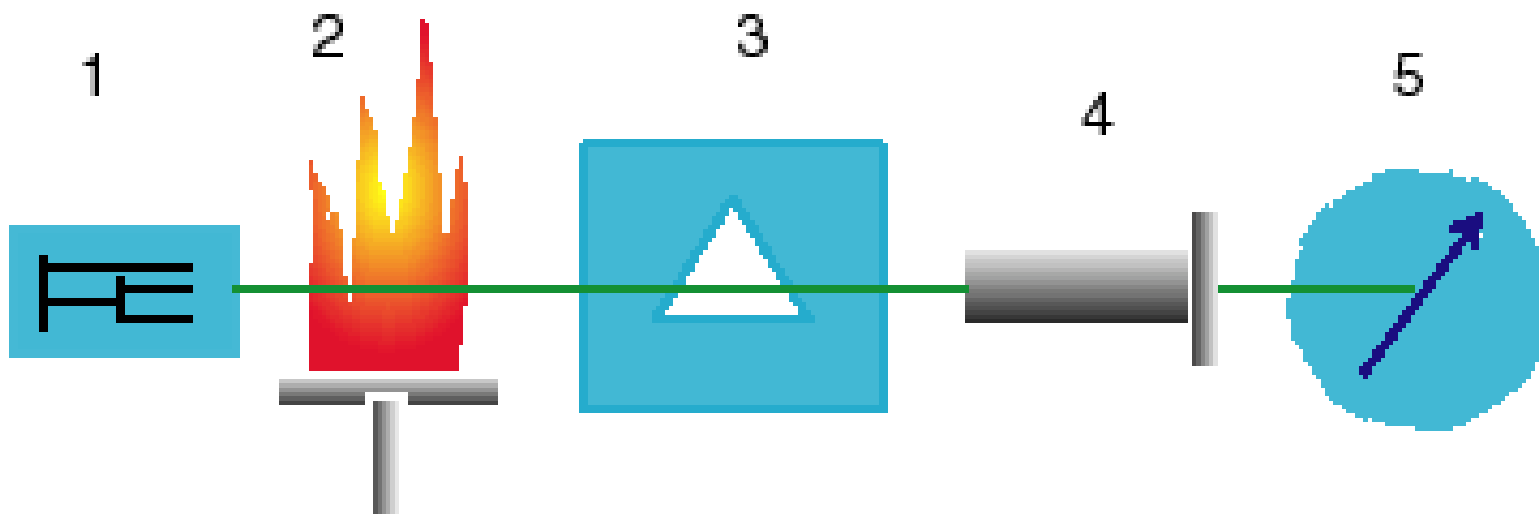


$\nu_{10}$

$\nu_{20}$

$\nu_{30}$

# Основные элементы ААС



1-лампа; 2-атомизатор; 3-монохроматор; 4-преобразователь;  
5-приемник.

# Зависимость величины поглощения от концентрации элемента

Связь между величиной поглощения и концентрацией элемента в пробе выражается из закона Бугера-Ламерта-Бера  $I=I_0e^{-kCl}$ , который можно записать следующим образом:

$$A=\lg(I_0/I)=klC$$

$A$  — величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, абсорбция);

$I_0$  — начальная интенсивность возбуждающего излучения;

$I$  — интенсивность проходящего света;

$k$  — коэффициент поглощения;

$l$  — толщина поглощающего слоя;

$C$  — концентрация определяемого элемента.

# Источники свечения. Лампа с полым катодом



Общий вид лампы

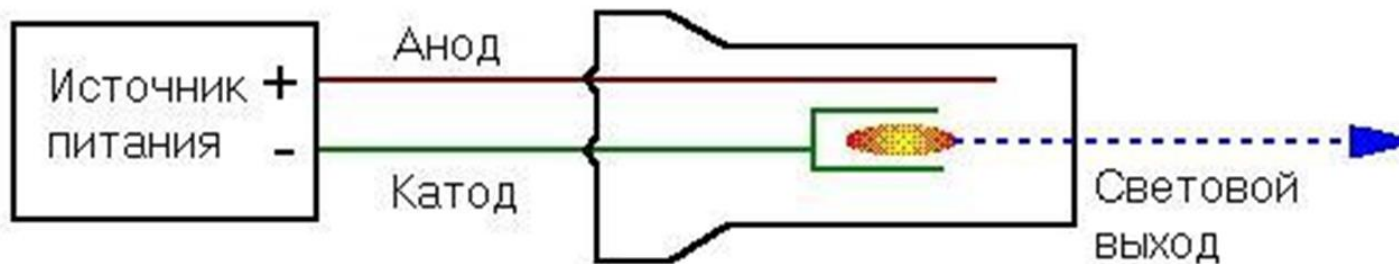
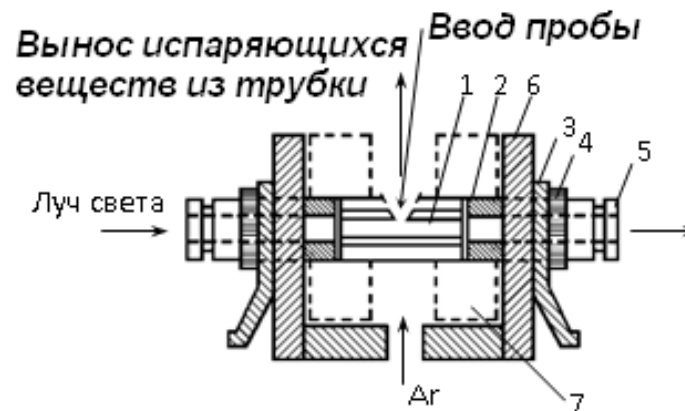


Схема действия

# Источники свечения. Кювета Львова



Графитовая кювета Львова



- 1-графитовая трубка, кювета;
- 2-графитовые шайбы для контакта;
- 3-конттакт для кабеля от блока питания;
- 4-гайки;
- 5-патрубки, снабженные кварцевыми окнами;
- 6-стойки;
- 7-цилиндры, охлаждаемые водой.

# Основные виды Атомно-абсорбционных спектрометров



Атомно-абсорбционный спектрометр «МГА-1000»



Атомно-абсорбционный спектрометр А-2



Атомно-абсорбционный спектрометр Квант-Z.ЭТА



# **ЭСА – основные операции проведения анализа**

**ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ – СЛОЖНАЯ ПРОЦЕДУРА, СОСТОЯЩАЯ ИЗ ЦЕЛОГО РЯДА РАЗЛИЧНЫХ ОПЕРАЦИЙ:**

1. Выбор спектральных линий анализируемых элементов и настройка спектрометра на эти линии;
2. Подбор оптимальных режимов анализа конкретных материалов;
3. Подбор стандартных образцов для градуировки спектрометра;
4. Градуировка спектрометра по выбранным стандартным образцам;
5. Отбор пробы и подготовка ее к анализу;
6. Экспонирование (прожиг) пробы на эмиссионном спектрометре (как правило, 2-х или 3-х кратное);
7. Обработка результатов

# Требования к стандартным образцам

Требования, предъявляемые к используемым стандартным образцам:

1. Соответствие анализируемым пробам по химическому составу.
2. Содержание анализируемых элементов в стандартах должно охватывать весь интервал возможных массовых долей элемента в пробах.
3. Равномерное распределение всех элементов в комплекте стандартных образцов.
4. Максимальное соответствие анализируемым пробам по структуре и физико-химическим свойствам.
5. Стабильность состава и свойств на длительный период времени.
6. Минимальное количество стандартов с равномерной разбивкой концентраций для градуировки – 4-6 образцов.

# Блок-схема атомного эмиссионного спектрометра



Источник  
возбуждения  
(перевод в газовую  
фазу)

Пламя, дуга,  
лазер, плазма



Диспергирующий  
элемент

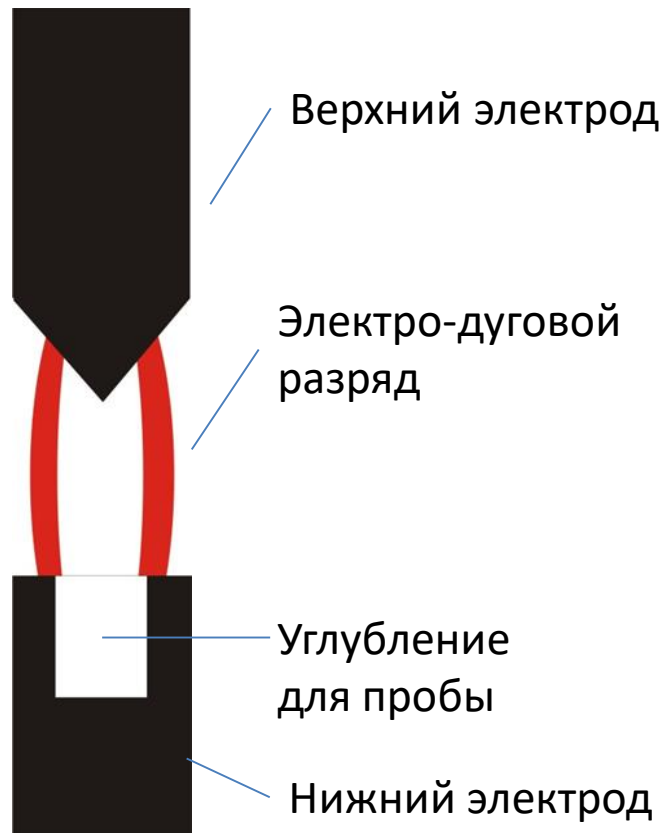
Призма,  
дифракционная  
решетка



Анализатор излучения

Фотопластинка,  
фотоэлемент

# Электрическая дуга



**Дуга. Используется для анализа твердых проб. Температура достигает  $5000 \div 6000$  °С**

**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**

# ИСКРА

**При горении искры развивается температура 7000÷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).**

# Модели оптических эмиссионных спектрометров

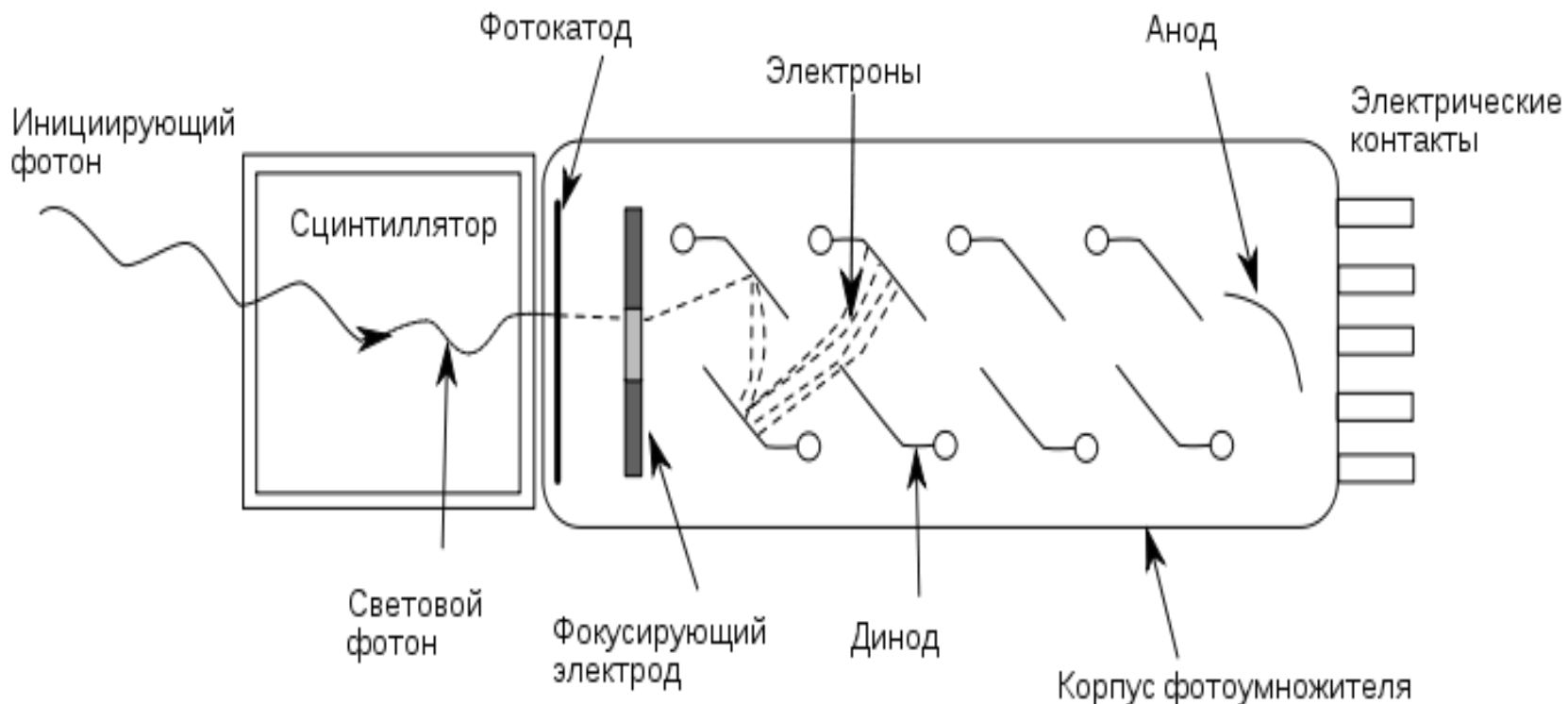


Новое поколение ОЭС  
СПЕКТРОМЕТРОВ с искровым  
источником возбуждения спектра  
(Spark-OES) – максимальная  
производительность и новый стандарт  
качества для исследований и  
технологического контроля.

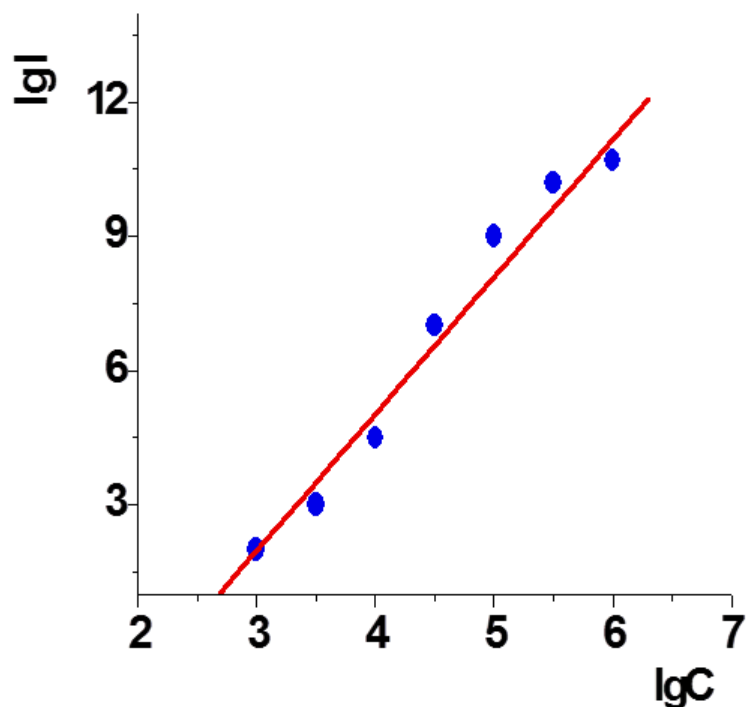


SPECTROMAXx: SPECTROMAXx  
великолепно подходит для решения  
большинства аналитических задач :  
контроль качества готовой продукции  
контроль производственного процесса  
входной контроль

# Схема ФЭУ с присоединённым сцинтиллятором



# Обработка результатов



В основе – уравнение Ломакина – Шайбе

$$I = aC^b$$

$I$  – интенсивность спектральной линии  
 $a$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты, зависят от условий возбуждения

$C$  – концентрация элемента в пробе

Логарифмическая зависимость

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

Более удобна для построения градуировочного графика



# Масс-спектрометрия (МС)



Метод МС - метод исследования и анализа веществ основан на ионизации атомов и молекул вещества и последующем разделении образующихся ионов в соответствии с их массовым числом  $m/z$  - отношением массы иона к его заряду - в электрическом или магнитном поле

Первые масс-спектры были получены в Великобритании в 1910 г. (Томсон) и 1919 г. (Астон)

# Масс-анализаторы

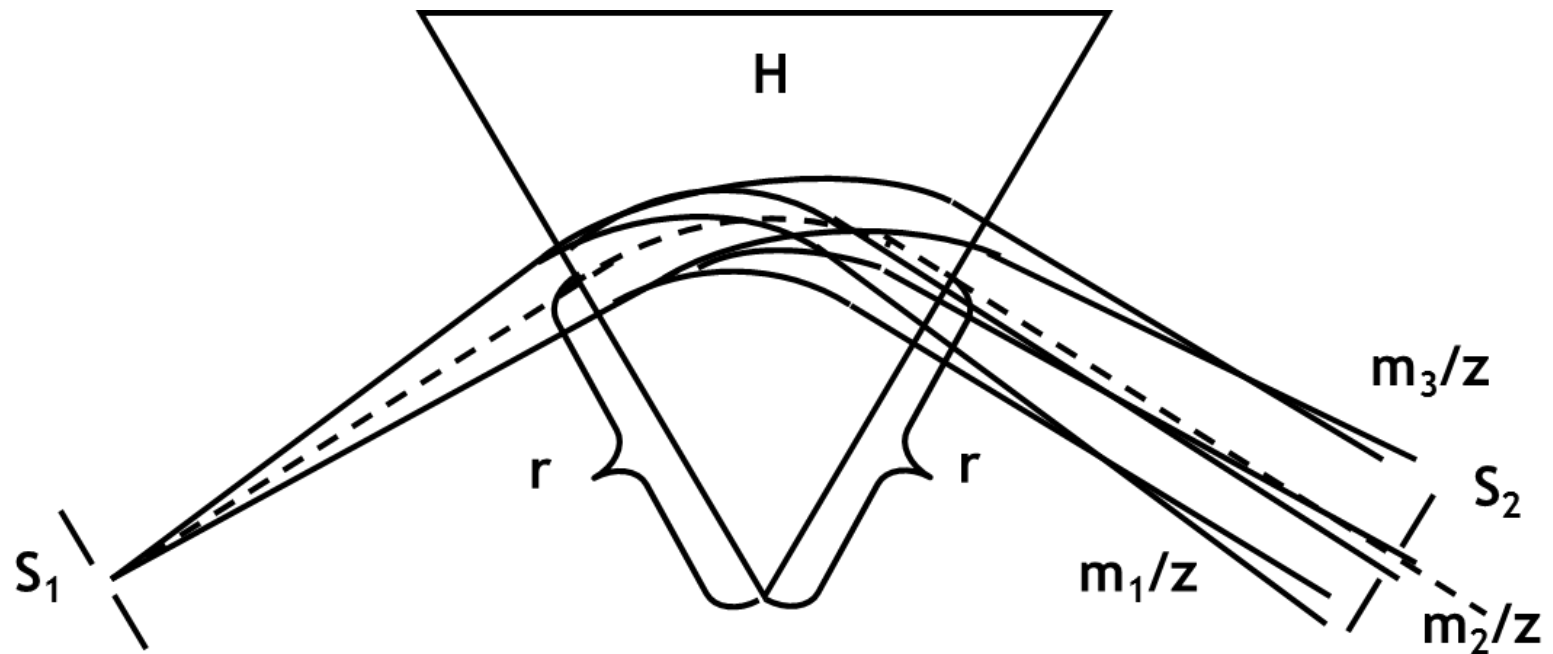
Масс –анализатор – устройство для разделения ионов в соответствии с отношением  $m/z$

Существует более 10 типов динамических масс-анализаторов

Основные типы масс-анализаторов:

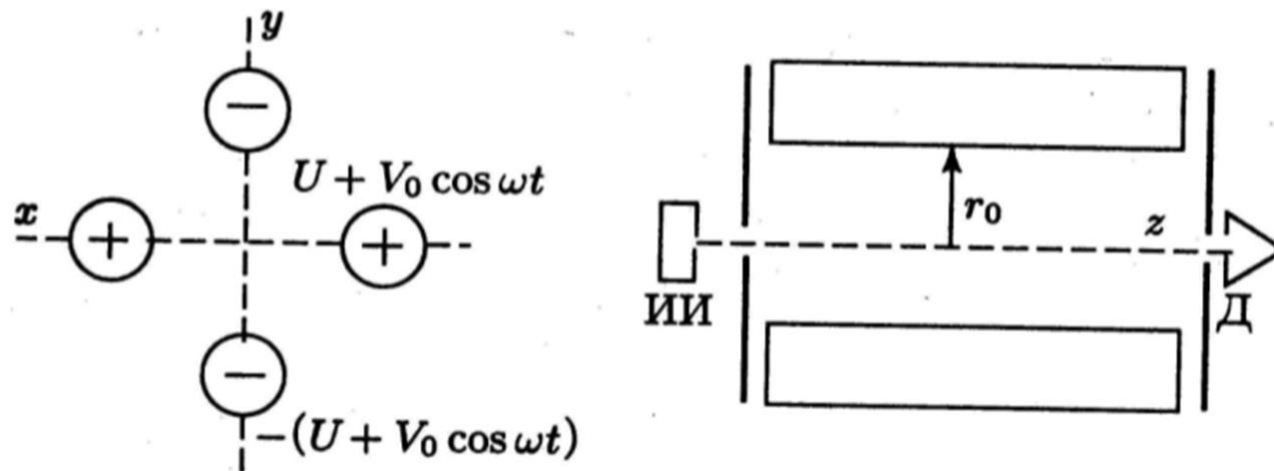
- магнитные
- квадрупольные
- времяпролетные
- ионно-циклотронного резонанса

# Магнитные анализаторы. Принцип действия.



$S_1$  и  $S_2$  – щели источника и детектора ионов  
 $H$  – магнитное поле  
 $r$  – радиус центральной траектории ионов

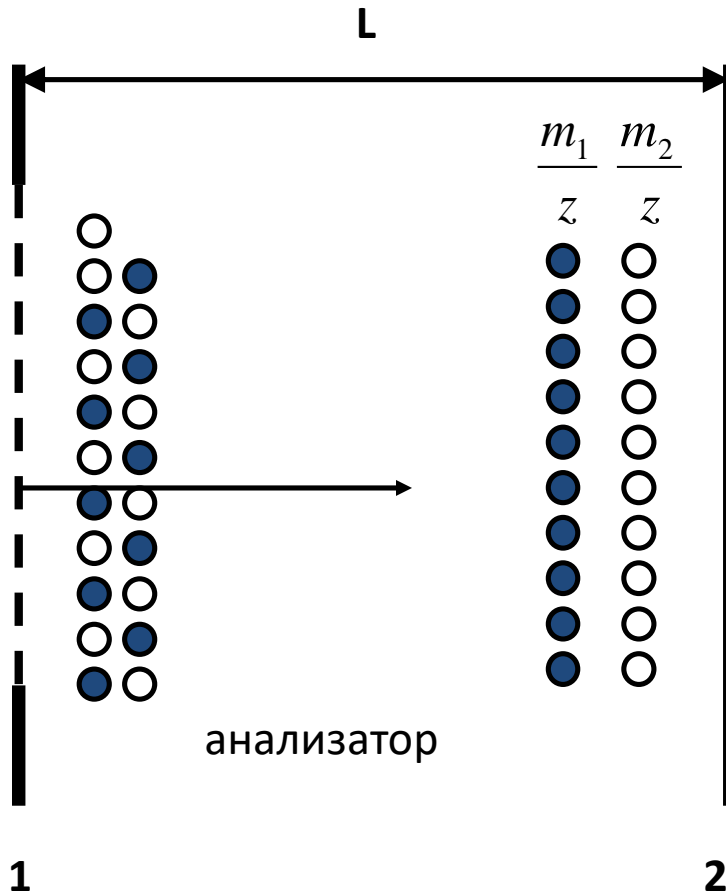
# Квадрупольный анализатор



**Квадрупольный анализатор, поперечный (слева) и продольный (справа) разрезы. Ионный пучок движется от источника ионов (ИИ) по направлению к детектору (Д).**

**Квадрупольный анализатор представляет собой систему из четырех стержней-электродов, к которым приложены высокочастотное переменное и постоянные напряжения, изменяющиеся во времени как  $U + V(\cos \omega t)$ , противоположные стержни заряжены одинаково.**

# Времяпролетные масс-анализаторы



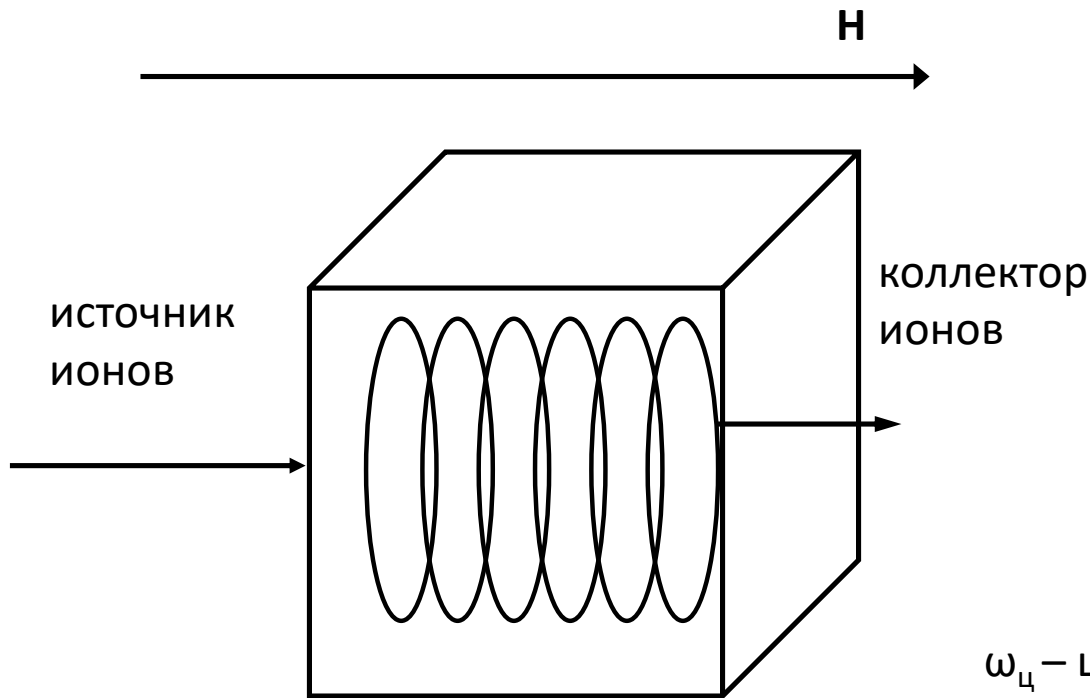
1 – сетка, 2 - детектор

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2eV}}$$

$t$  – время пролета

$V$  - напряжение

# Ионный циклотронный резонанс с Фурье преобразованием



$$\omega_{\zeta} = \frac{\pi \zeta H}{2m}$$

$\omega_{\zeta}$  – циклотронная частота

H – напряженность магнитного поля

# Модели хромато-масс-спектрометров



## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТР С МСД ХРОМАТЭК**

**В составе хромато-масс-спектрометра отечественный квадрупольный масс-спектрометрический (масс-селективный).**



## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТР «КРИСТАЛЛ МС»**

**предназначен для обнаружения и определения веществ и соединений, входящих в состав пищевой, сельскохозяйственной и других видов продукции.**