

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
- ¹H-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.**

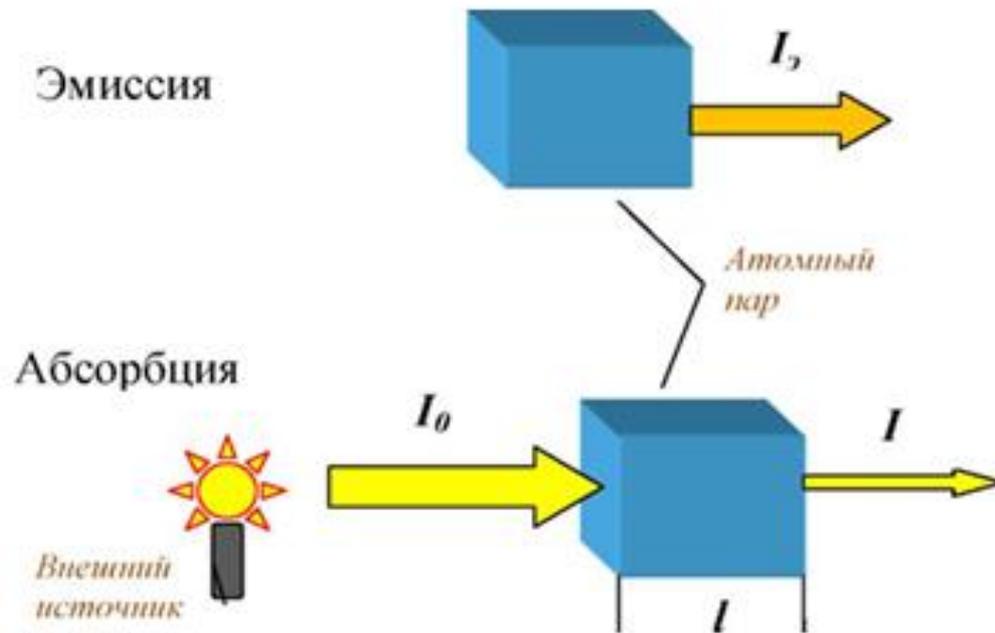
2. В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ ВСЕ СПЕКТРЫ И МЕТОДЫ ДЕЛЯТСЯ:

- 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 (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}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

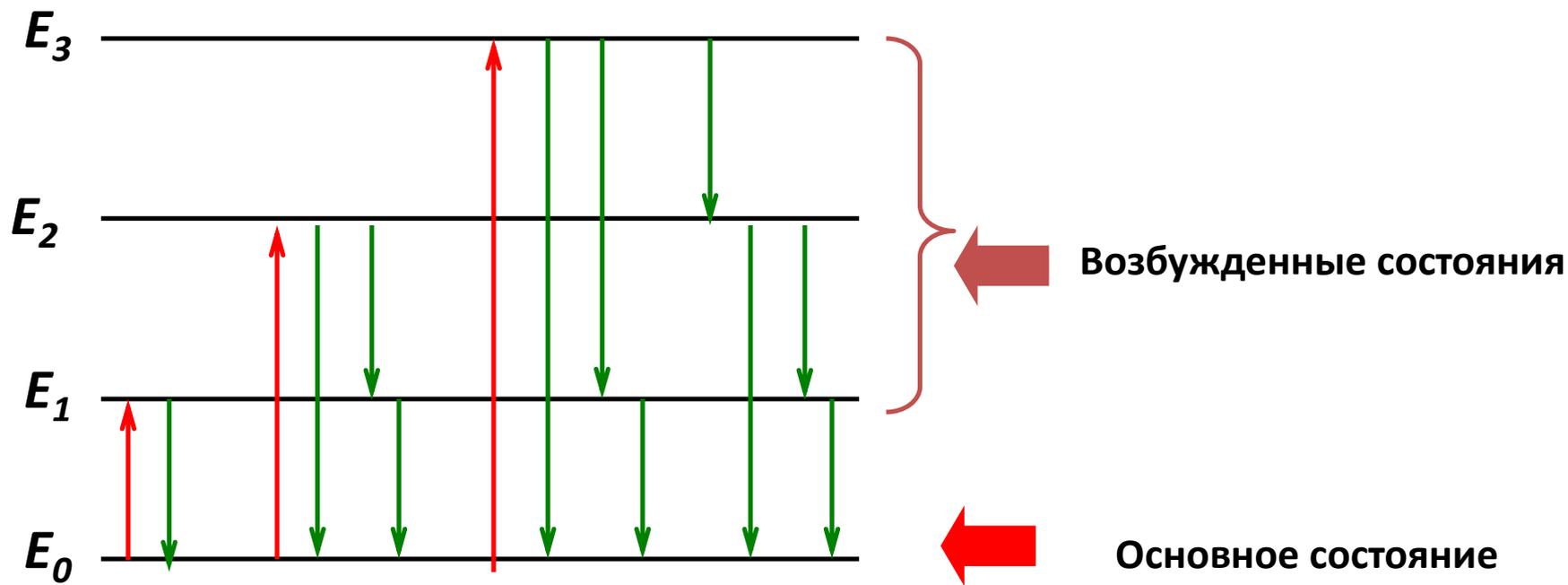
Через очень короткое время (около 10^{-8} с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое энергетическое состояние

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

$$\Delta E = h\nu$$

Обратный переход может идти разными путями

Энергетические переходы



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

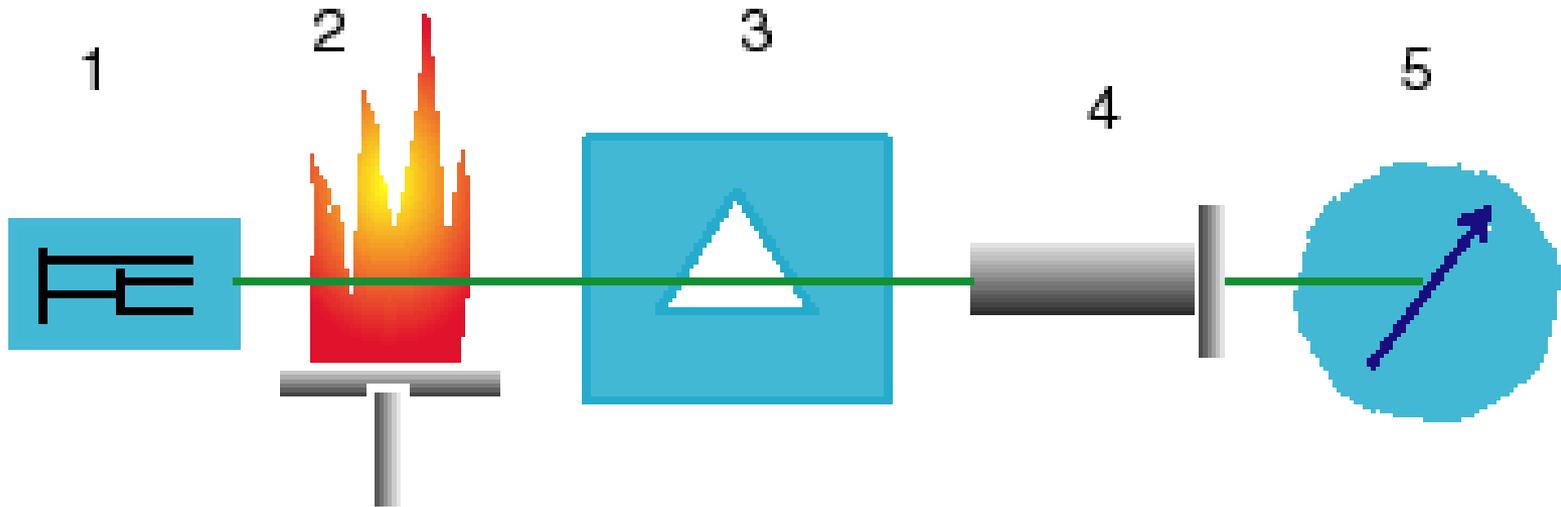


ν_{10}

ν_{20}

ν_{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

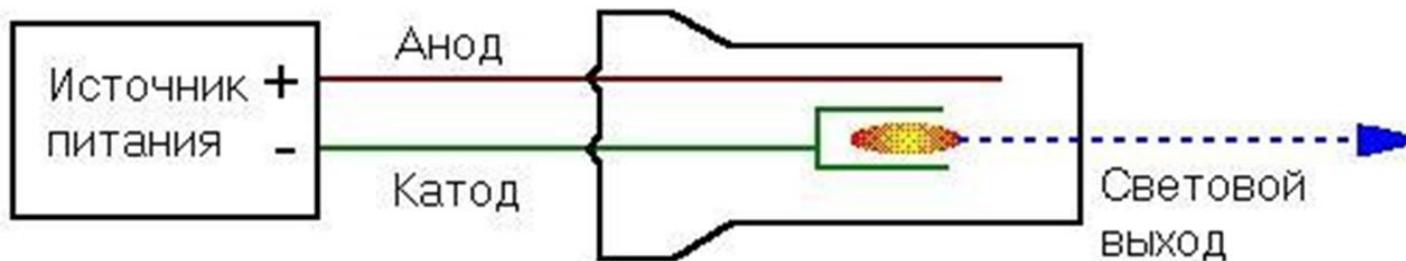
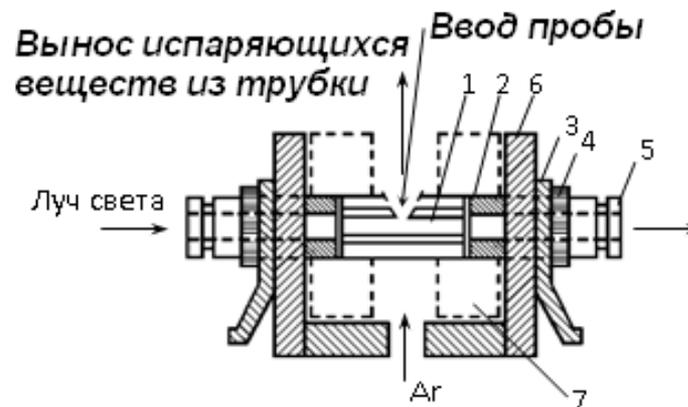


Схема действия

Источники свечения. Кювета Львова



Графитовая кювета Львова



- 1-графитовая трубка, кювета;
- 2-графитовые шайбы для контакта;
- 3-контакт 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

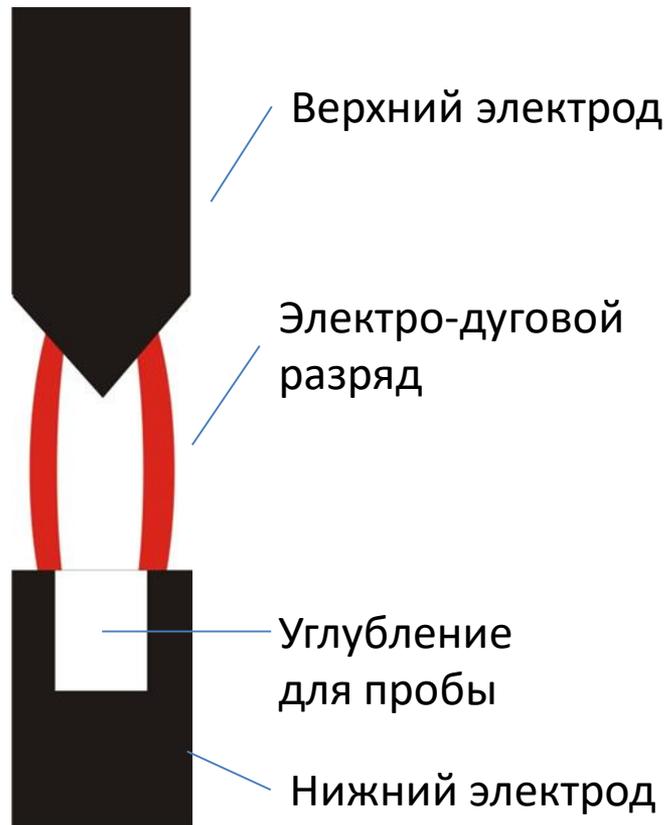
Призма,
дифракционная
решетка



Анализатор излучения

Фотопластинка,
фотоэлемент

Электрическая дуга



Дуга. Используется для анализа твердых проб. Температура достигает $5000\div 6000\text{ }^{\circ}\text{C}$

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

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

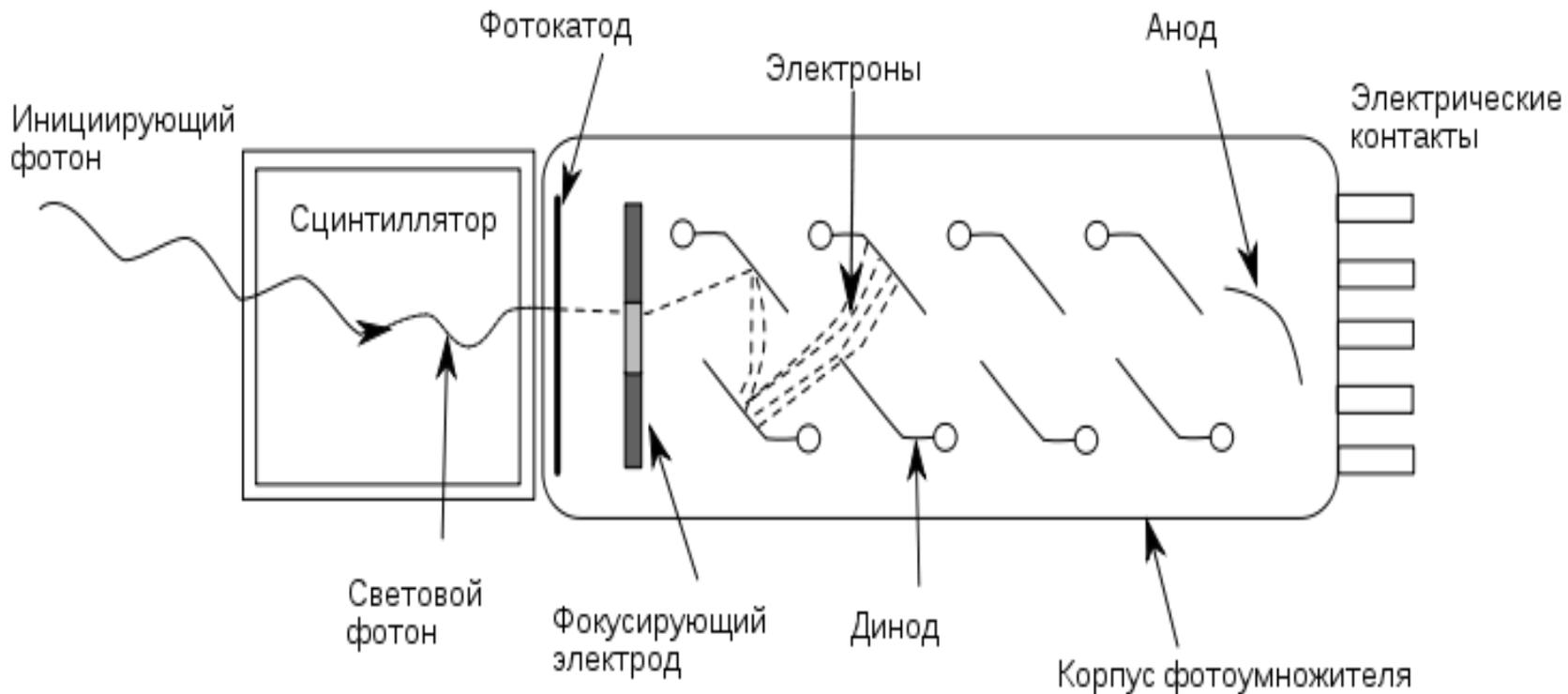


Новое поколение ОЭС СПЕКТРОМЕТРОВ с искровым источником возбуждения спектра (Spark-OES) – максимальная производительность и новый стандарт качества для исследований и технологического контроля.

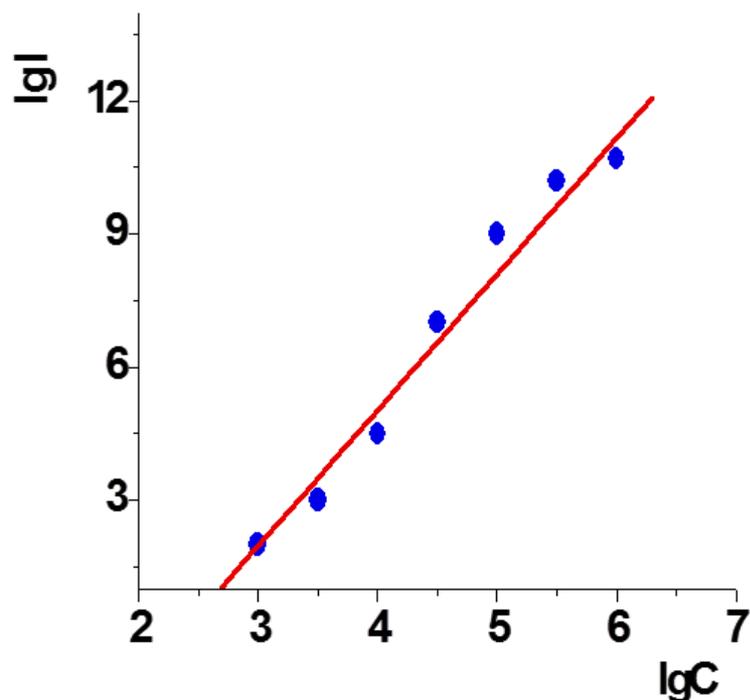


SPECTROMAXx: SPECTROMAXx великолепно подходит для решения большинства аналитических задач : контроль качества готовой продукции контроль производственного процесса входной контроль

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

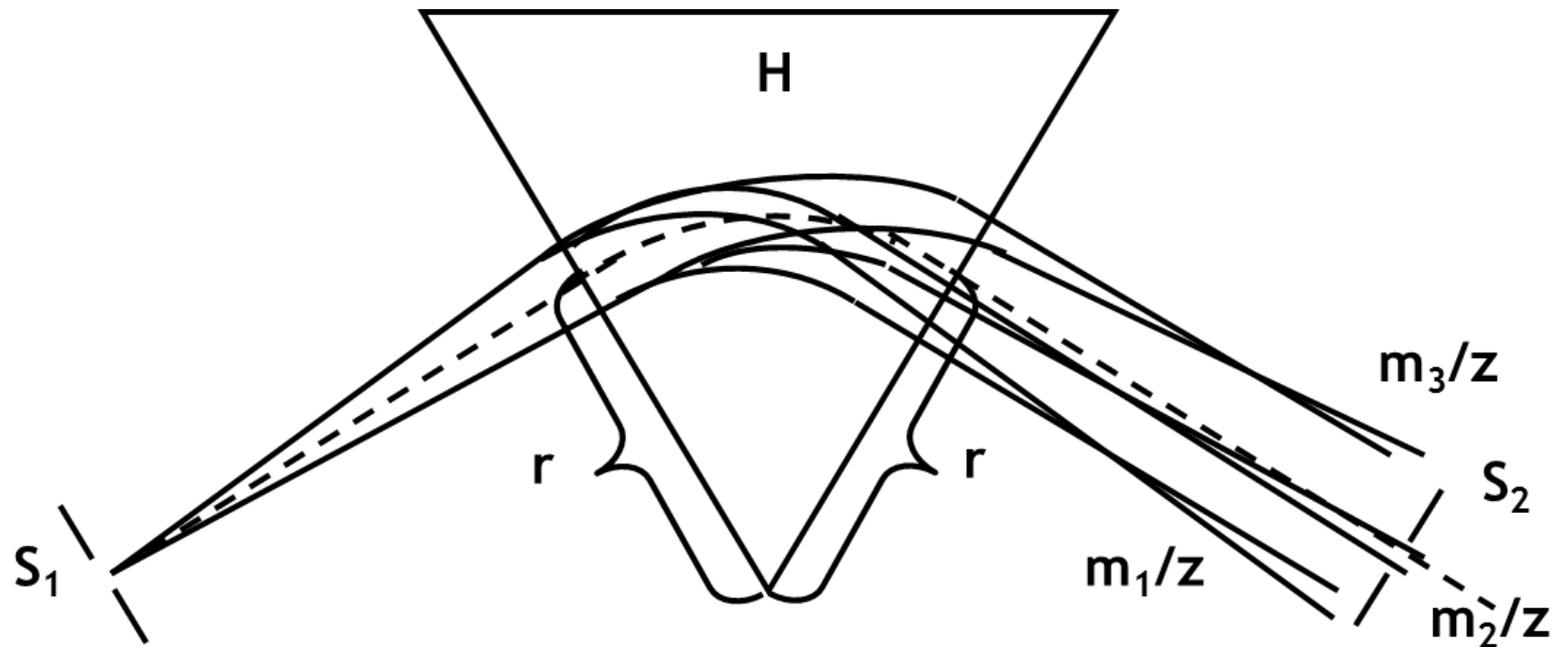
Масс –анализатор – устройство для разделения ионов в соответствии с отношением m/z

Существует более 10 типов динамических масс-анализаторов

Основные типы масс-анализаторов:

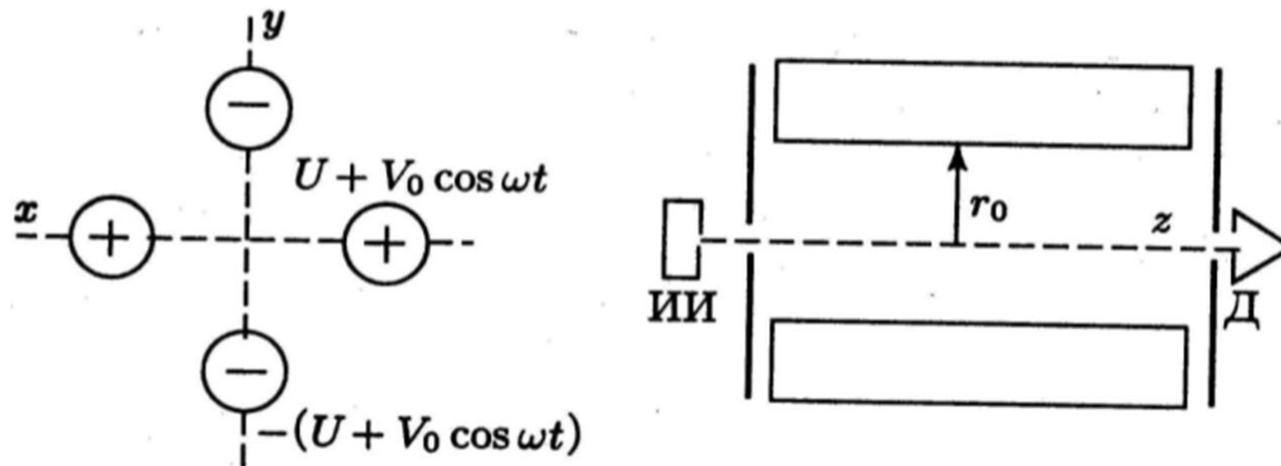
- магнитные
- квадрупольные
- времяпролетные
- ионно-циклотронного резонанса

Магнитные анализаторы. Принцип действия.



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

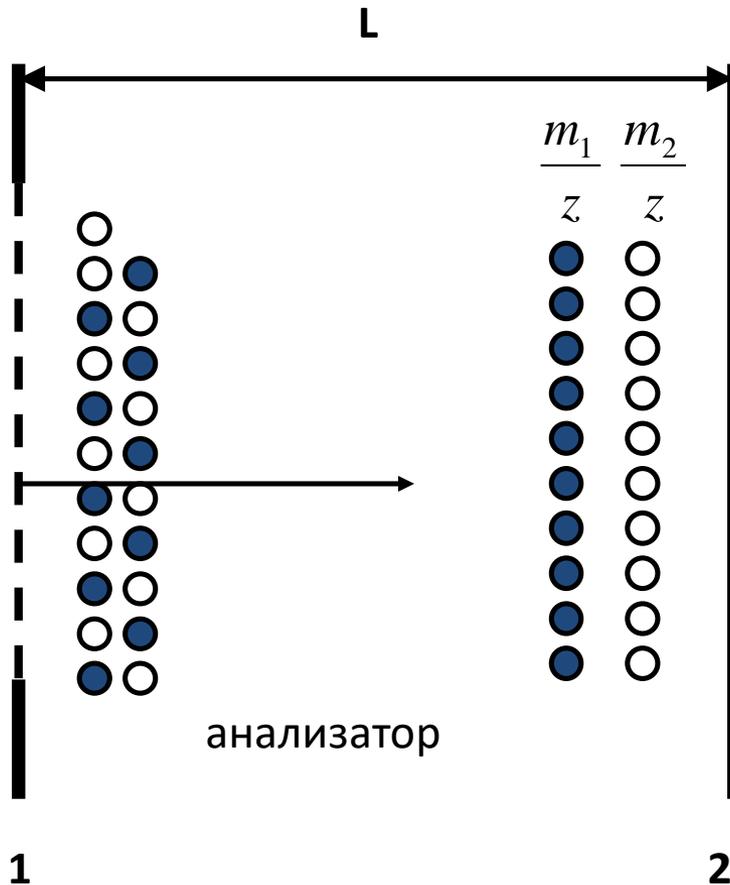
Квадрупольный анализатор



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 постоянное напряжения, изменяющиеся во времени как $U + V(\cos \omega t)$, противоположные стержни заряжены одинаково.

Времяпролетные масс-анализаторы



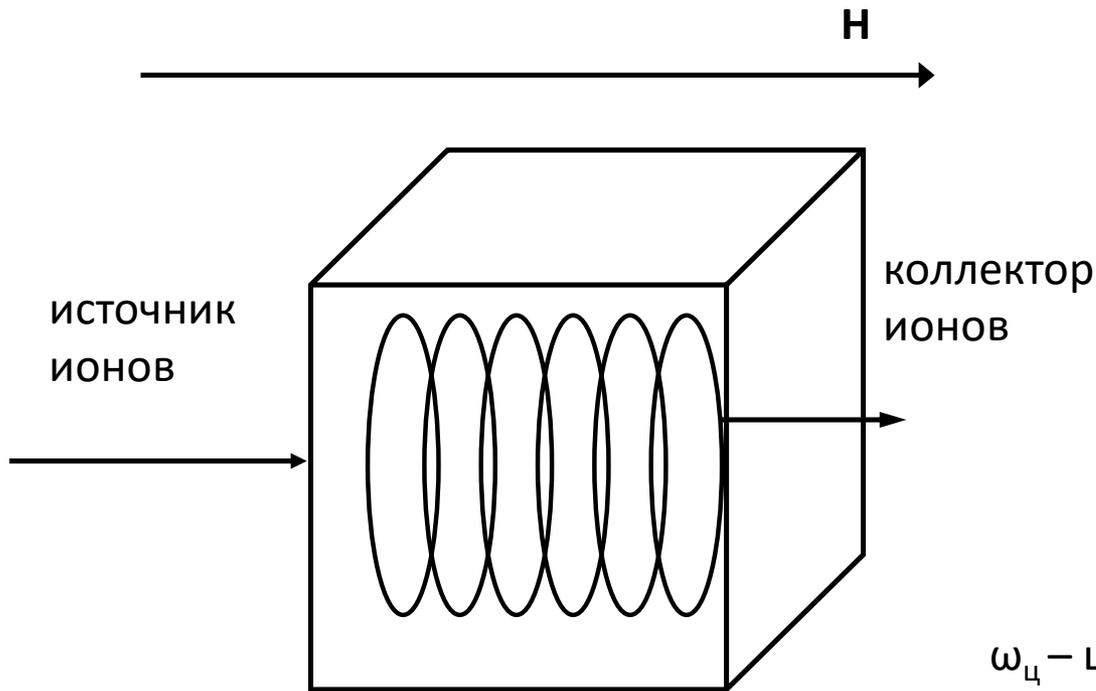
1 – сетка, 2 - детектор

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

t – время пролета

V - напряжение

Ионный циклотронный резонанс с Фурье преобразованием



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

ω_{ζ} – 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.