

Тема № 6

**Атомная
эмиссионная и
флуоресцентная
спектроскопии**

Методы оптической атомной спектроскопии, применяемые в аналитических целях. Спектры имеют линейчатый характер (методы элементного анализа, в основном неорганических соединений)

- Атомно-абсорбционный спектральный анализ
- Атомно-эмиссионный спектральный анализ
- Атомно-флуоресцентный спектральный анализ

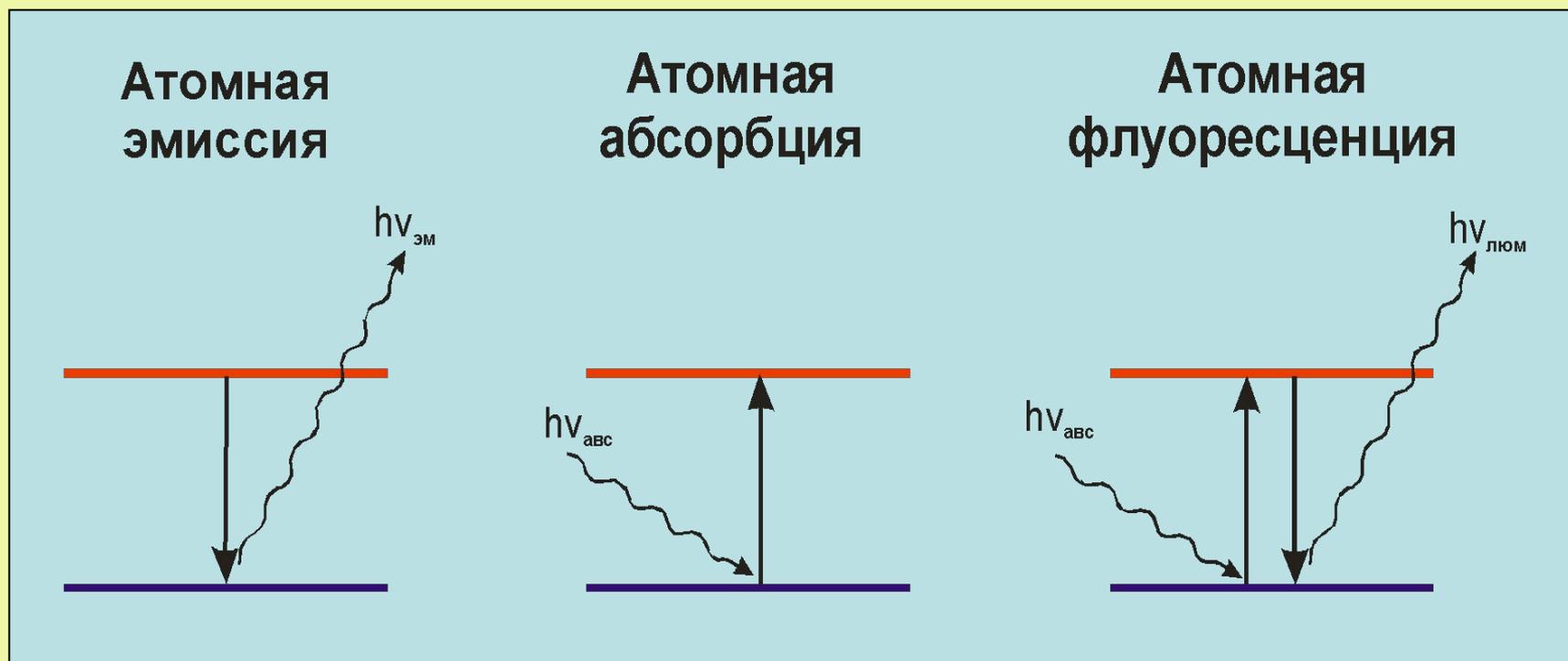
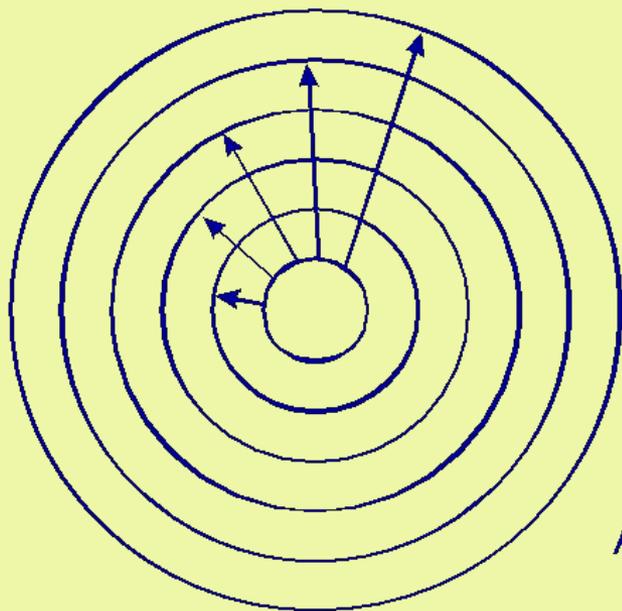
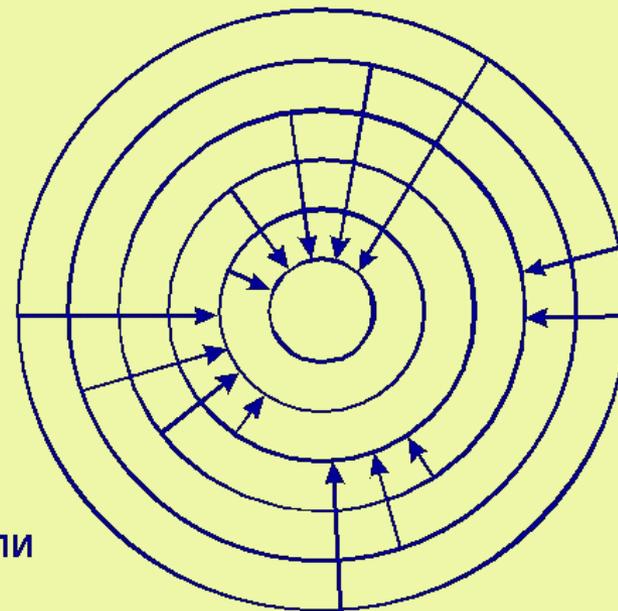


Схема электронных переходов при атомной абсорбции и атомной эмиссии

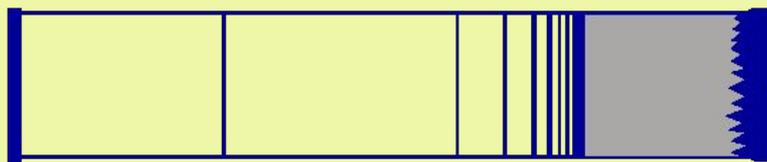
Атомная абсорбция



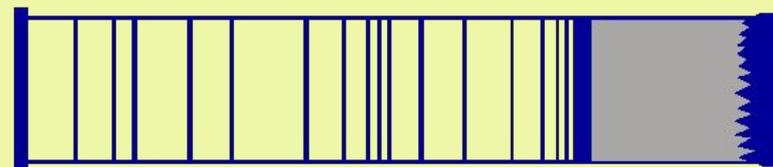
Атомная эмиссия



Атомные орбитали



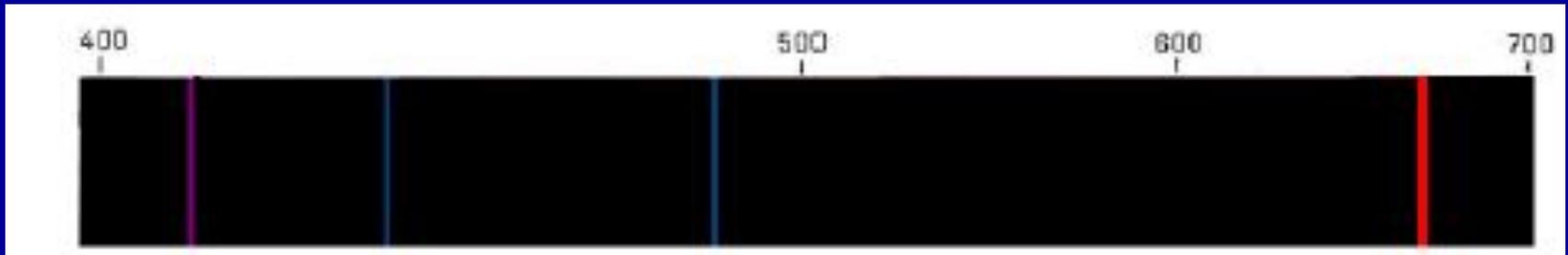
Сплошной спектр
ионизации



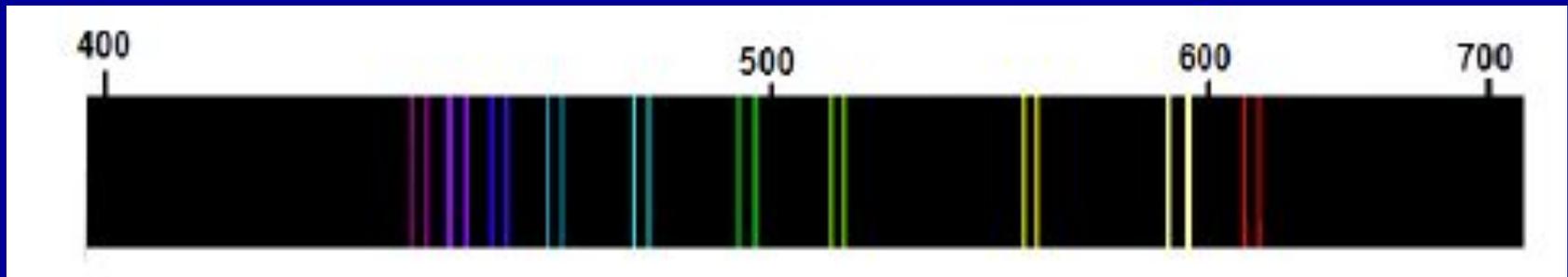
Сплошной спектр
ионизации

АЭС — способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и др.

Спектр атомарного водорода



Эмиссионный спектр паров натрия



ОБЛАСТИ ДЛИН ВОЛН СООТВЕТСТВУЮЩИЕ РАЗНЫМ ЦВЕТАМ

Цвет	Диапазон, нм
Фиолетовый	390 – 450
Синий	450 – 480
Голубой	480 – 510
Зеленый	510 – 550
Желто-зеленый	550 – 575
Желтый	575 – 585
Оранжевый	585 – 620
Красный	620 – 800

Глаз воспринимает свет в диапазоне длин волн от 390 до 700 нм.

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных звеньев:

- **Пробоподготовка** (подготовка образца)
- **Испарение** анализируемой пробы (если она не газообразная);
- **Диссоциация** — атомизация её молекул;
- **Возбуждение** излучения атомов и ионов элементов пробы;
- **Разложение** возбужденного излучения в спектр;
- **Регистрация** спектра;
- **Идентификация** спектральных линий — с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ);
- **Измерение интенсивности** аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;
- **Нахождение количественного содержания** элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.

Физические основы атомно-эмиссионной спектроскопии

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов. Аналитическим сигналом служит интенсивность испускаемого излучения.

Возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии, которое описывается законом распределения Больцмана:

$$\frac{N_e}{N_o} = \frac{g_e}{g_o} e^{-\frac{E}{kT}}$$

где N_e и N_o – число возбужденных и невозбужденных атомов при температуре T , g_e и g_o – статистические веса возбужденного и невозбужденного состояний, k – постоянная Больцмана, E – энергия возбуждения, T – абсолютная температура (в атомно-эмиссионном анализе доля возбужденных частиц очень мала).

Статистический вес какого-либо энергетического уровня определяется квантовым числом этого уровня: $g = 2j + 1$

Основные параметры спектральных линий

Интенсивность спектральной линии – это мощность электромагнитного излучения, спонтанно испускаемого единицей объёма вещества и обусловленного определенным квантовым переходом в атомах исследуемого элемента.

Возбужденные атомы испускают излучение не строго определенной длины волны λ (или частоты ν), поэтому спектральные линии несколько размыты по оси длин волн или частот. Это явление описывается понятием ширина спектральной линии.

Ширина спектральной линии - это мера немонохроматичности спектральной линии. Ширину спектральной линии определяют как расстояние $\delta\lambda/\delta\nu$ между точками контура спектральной линии, в которых интенсивность равна половине её максимального значения.

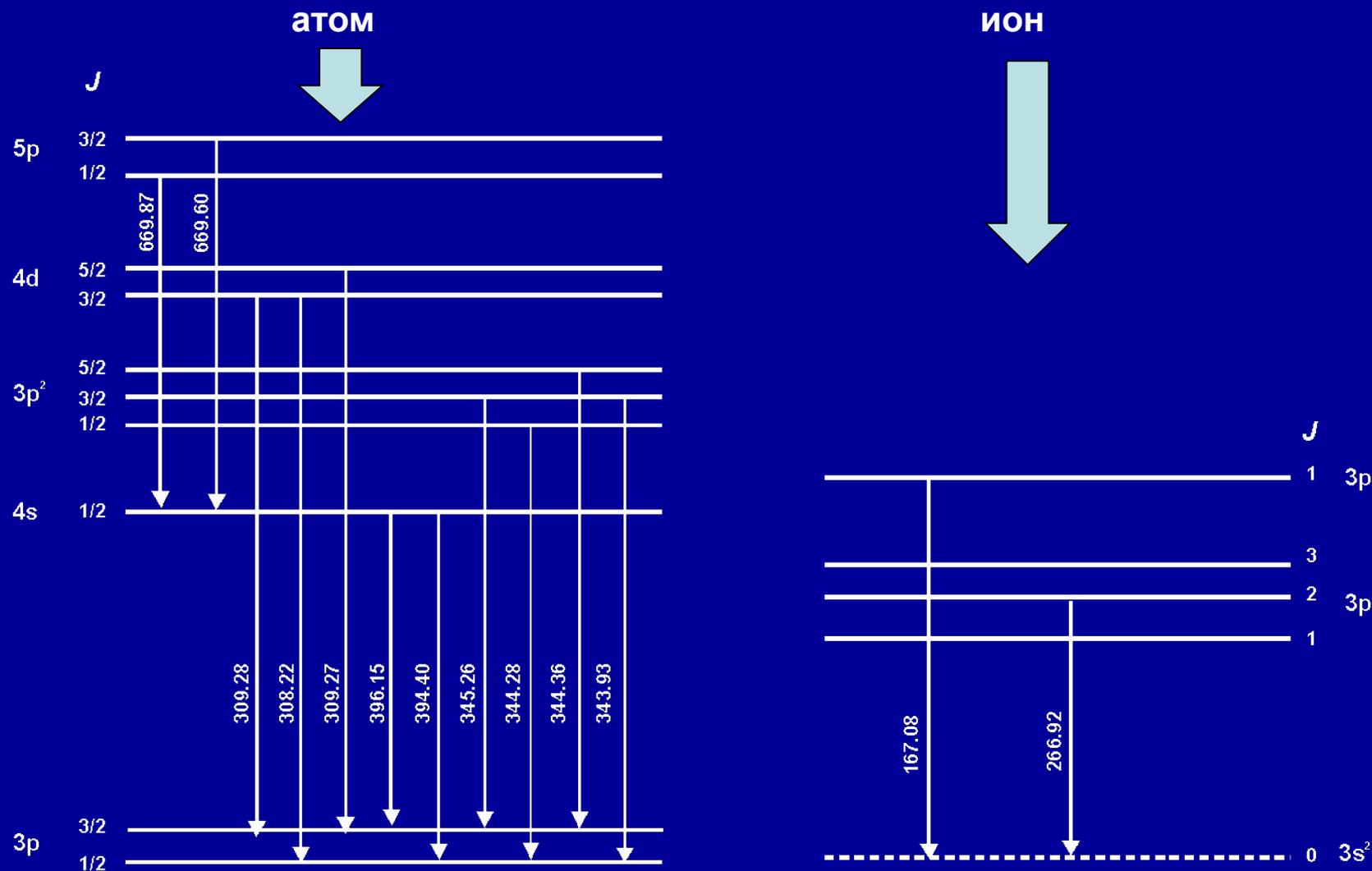
Допплеровское уширение – за счет движения излучающей частицы частота излучения.

Ударное (лоренцевское) уширение. Частица может переходить из возбужденного состояния в основное и наоборот не только излучательным путем но безизлучательно, при соударениях с другой частицей.

Физические основы атомно-эмиссионной спектроскопии

Рассмотрим электронную конфигурацию Al - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$:

Примеры электронной конфигурации основного и возбужденного состояний Al



Длины волн возможных оптических переходов приведены в нм.

Потенциалы возбуждения и резонансные линии некоторых элементов

Элемент	Потенциал возбуждения (эВ)	Длина волны (нм)
Гелий	21,20	58,43
Неон	16,59	74,38
Аргон	11,57	106,67
Криптон	9,98	123,59
Ксенон	8,39	146,99
Водород	10,20	121,57
Хлор	9,20	134,72
Тантал	5,05	271,26
Железо	4,11	302,06
Никель	4,09	305,08
Титан	4,07	308,80
Марганец	3,08	403,07
Хром	2,91	425,43
Стронций	2,69	460,73
Барий	2,24	553,55
Натрий	2,10	589,06
Калий	1,60	766,50

Последовательность процессов, приводящая к появлению излучения:

энергия теплового движения E

+

основное состояние



возбужденное состояние



разрядка возбужденного состояния
 $h\nu$



Основные типы атомизаторов, применяемых в АЭС

Типы источников атомизации	Т, °С	Состояние пробы	C _{min} , % масс	Воспроизводимость C _r
Пламя.....	1500 – 3000	Раствор	10 ⁻⁷ – 10 ⁻²	0,01 – 0,05
Электрическая дуга.....	3000 – 7000	Твердая	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	0,1 – 0,2
Электрическая искра.....	~10000 - 12000	Твердая	10 ⁻³ – 10 ⁻¹	0,05 – 0,10
Индуктивно связанная плазма.....	6000 – 10000	Раствор	10 ⁻⁸ – 10 ⁻¹	0,01 – 0,05
Индуцированная лазерным излучением	6000 – 10000	Твердая	10 ⁻⁸ – 10 ⁻	0,01 – 0,05

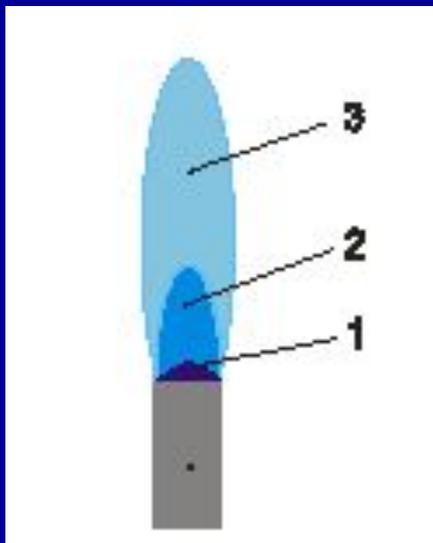
Пламенная атомизация в атомно-эмиссионной спектроскопии.

Пламя – старейший источник излучения в АЭС.

Пламя – экзотермическая реакция между двумя (или более) элементами или соединениями в газообразной форме, одно из которых является **горючим** (ацетилен, пропан), другое – **окислителем** (воздух, кислород, оксид азота). Обычно пламя получают с помощью горелки, к которой подведены два газа и анализируемая проба.

Температура и скорость горения пламен

Состав горючей смеси	Температура пламени, °K	Скорость горения см/с
Метан – воздух	1970	
Пропан-бутан – воздух	2200	45
Ацетилен – воздух	2450	160
Ацетилен – закись азота	3200	285
Водород – воздух	2300	320
Водород – закись азота	2900	380
Пропан-бутан – закись азота	2900	250



1 – первичная реакционная; 2 – внутреннего конуса;

3 – вторичная реакционная

Ламинарное пламя сгорания углеводородов состоит из трех зон которые различаются по температуре и химическому составу.

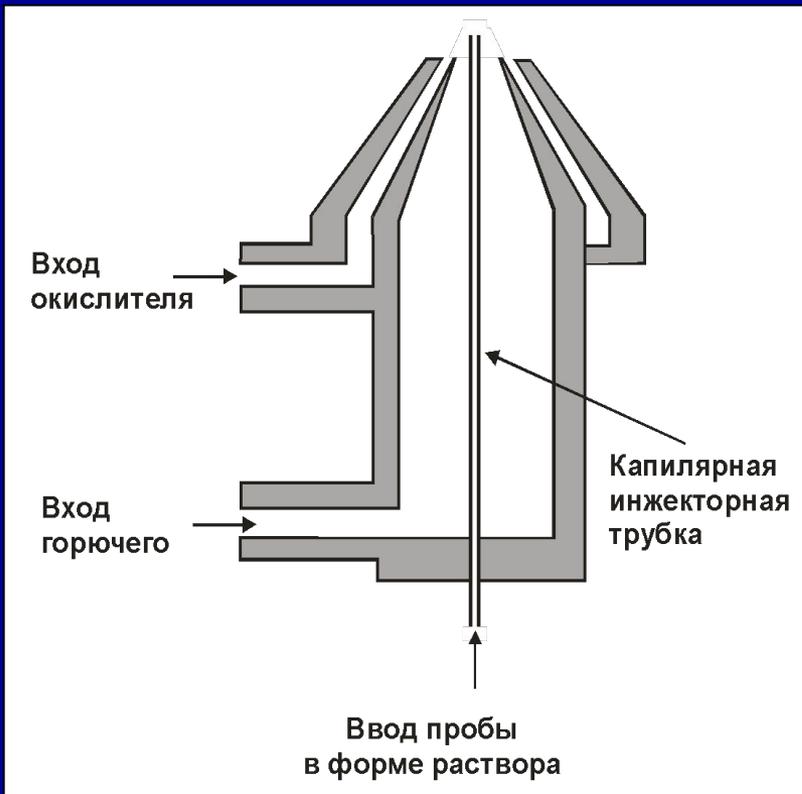
В первичной реакционной зоне происходит первичная деструкция горючего, обычно она имеет ширину не более 1 мм. Температура в ней менее 1000 °К, поэтому для анализа эту зону не используют.

В зоне внутреннего конуса преобладают отрицательно заряженные радикалы и молекулы, обладающие восстановительным действием: C_2 ., CN ., CO ., CH ., H_2 , NH .. Температура этой зоны близка к максимальной для данной газовой смеси.

Во вторичной реакционной зоне, соприкасающейся с окружающим воздухом, окисление горючих газов идет до конца, т. е. в случае углеводородов – до образования CO_2 и H_2O . В этой зоне преобладают радикалы с окислительным действием (H_3O ., CO ., O ., OH ., NO ., $НСО$.), и она является предпочтительной для наблюдений эмиссии элементов, не образующих термостойких оксидов. Измерения в этой зоне характеризуются наибольшей стабильностью и наименьшими шумами.

Горелки

Наиболее известны два типа газовых горелок: Бунзена и Бекмана. В горелке Бунзена горючий газ и окислитель смешиваются до выхода из сопла, а пламя является ламинарным. Горелка Бекмана представляет собой две концентрические трубки, через внешнюю подается горючий газ, через внутреннюю – окислитель. Смешение газов происходит непосредственно в зоне горения над соплом. Горелка Бекмана дает турбулентное пламя.



Схематическое изображение горелки прямого ввода.

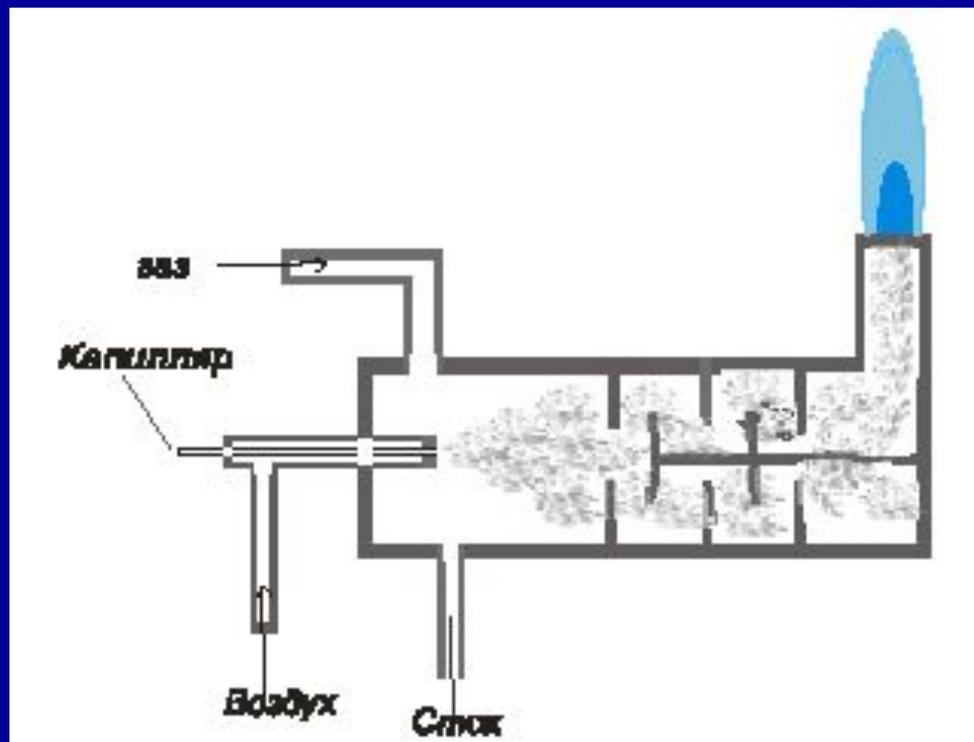
В такой горелке пламя турбулентно.
Отсутствует риск взрыва.

В горелке предварительного смешивания раствор распыляют в виде аэрозоля с помощью окислителя через смесительную камеру. Полученную смесь аэрозоль-окислитель смешивают с горючим перед введением в горелку.

В результате происходит отделение крупных частиц аэрозоля.

Это обеспечивает более полное испарение капель и атомизацию частиц.

Ламинарные пламена получают в горелках предварительного смешения, которые, по сути, являются модифицированными горелками Бунзена. В смесительной камере аэрозоль, получаемый распылением раствора сжатым газом - окислителем, смешивается с горючим газом. Полученная смесь затем поступает в сопло. Перегородки, расположенные перед распылителем, служат для предотвращения попадания крупных капель в пламя.



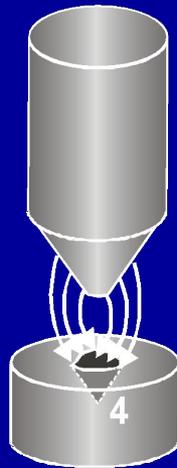
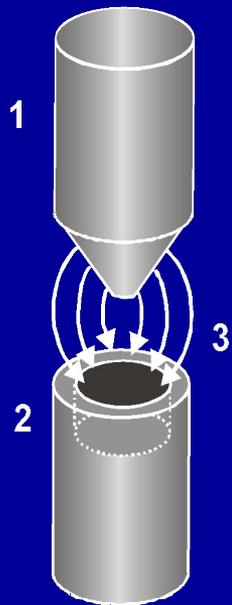
При прохождении вдоль перегородок газовая смесь неоднократно меняет свое направление, и более крупные капли вследствие инерции ударяются и прилипают к перегородкам и стенкам камеры, а затем стекают по дренажной трубке. В результате в пламя попадают только частицы аэрозоля с диаметром менее 10 мкм, которые успевают атомизироваться за время пребывания в пламени.

Атомизация в атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью дуги

Дуга – это устойчивый электрический разряд с высокой плотностью тока и низким напряжением горения между двумя или более электродами.

Напряжение на электродном промежутке составляет до 50 В, сила тока 2-30 А. Разряд можно инициировать разделением двух электродов, находящихся первоначально в контакте. Температура дугового разряда 3000 – 7000⁰ С.

Альтернатива – использование поджига с помощью внешней высоковольтной искры.



Принцип устройства дуги

Слева: стандартная дуга (для анализа сплавов металлов)

1 – графитовый противозлектрод

2 – несущий электрод

3 – чашка для пробы

Справа: глобулярная дуга (для летучих элементов в присутствии устойчивой основы)

4 – глобула для пробы

Дуга может быть постоянного и переменного тока. Особенность дуги – может происходить селективное и неравномерное испарение. Основное применение качественный анализ.

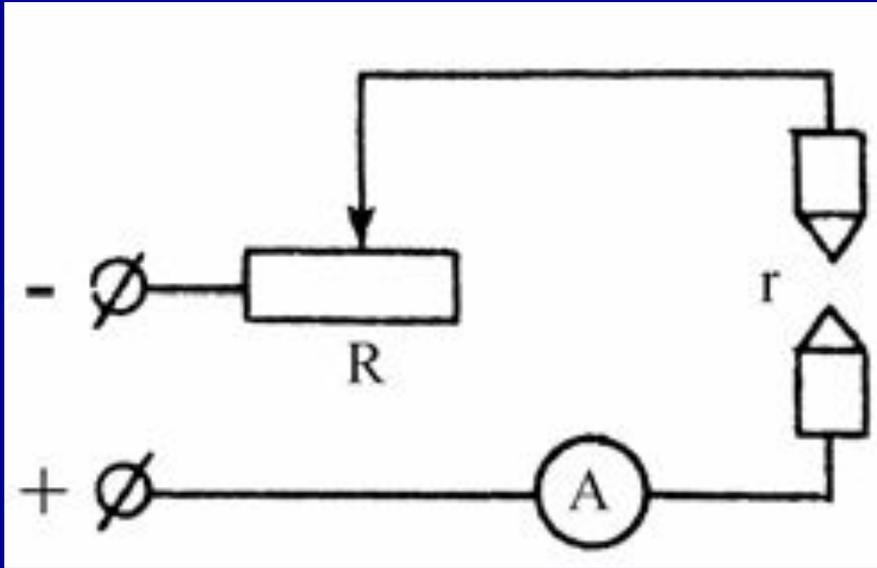


Схема дуги постоянного тока

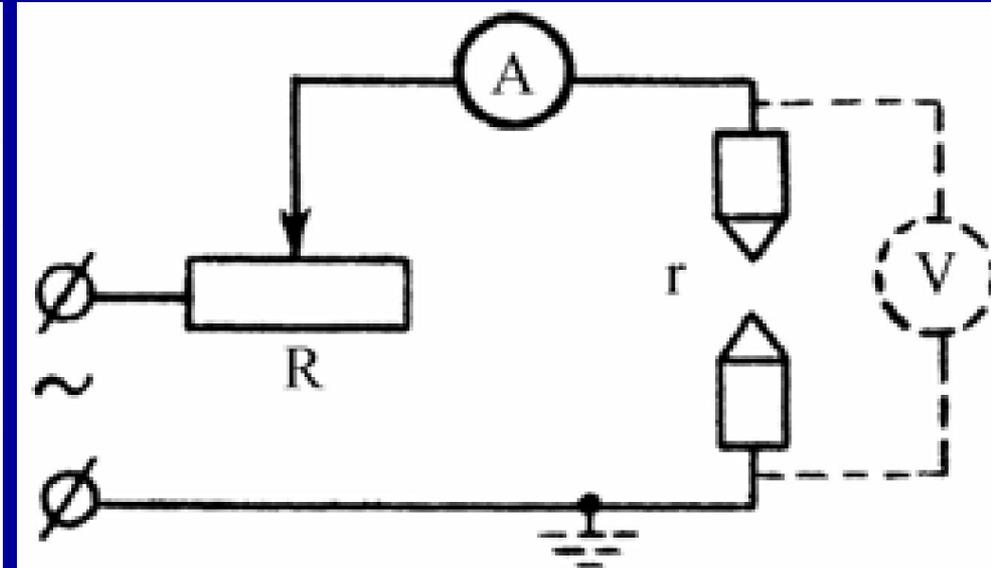


Схема дуги переменного тока

Атомизация в атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью искры

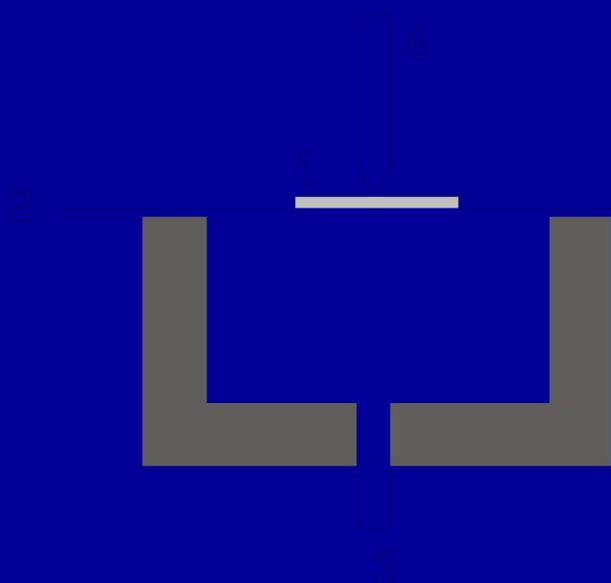
Искра представляет пульсирующий электрический разряд высокого напряжения и относительно низкой средней силы тока между двумя электродами.

Длительность искры – несколько микросекунд. Частота – 50-100 Гц.

Пространство между электродами 3 -6 мм.

Искра может быть классифицирована в соответствии с приложенным напряжением: искра высокого напряжения (10-20 кВ), искра среднего напряжения (500 – 1500 В) и искра низкого напряжения (300 – 500 В). Для искры среднего и низкого напряжения используется поджиг с помощью внешней высоковольтной искры. Температура искрового разряда достигает около 10000°C .

Схематическое изображение искровой системы



Часто для наполнения искровой установки используется аргон.

Каждый импульс искры поражает новую точку пробы. Следовательно серия импульсов обеспечивает усреднение, что приводит к высокой точности аналитического сигнала

1 – проводящая проба, служит электродом

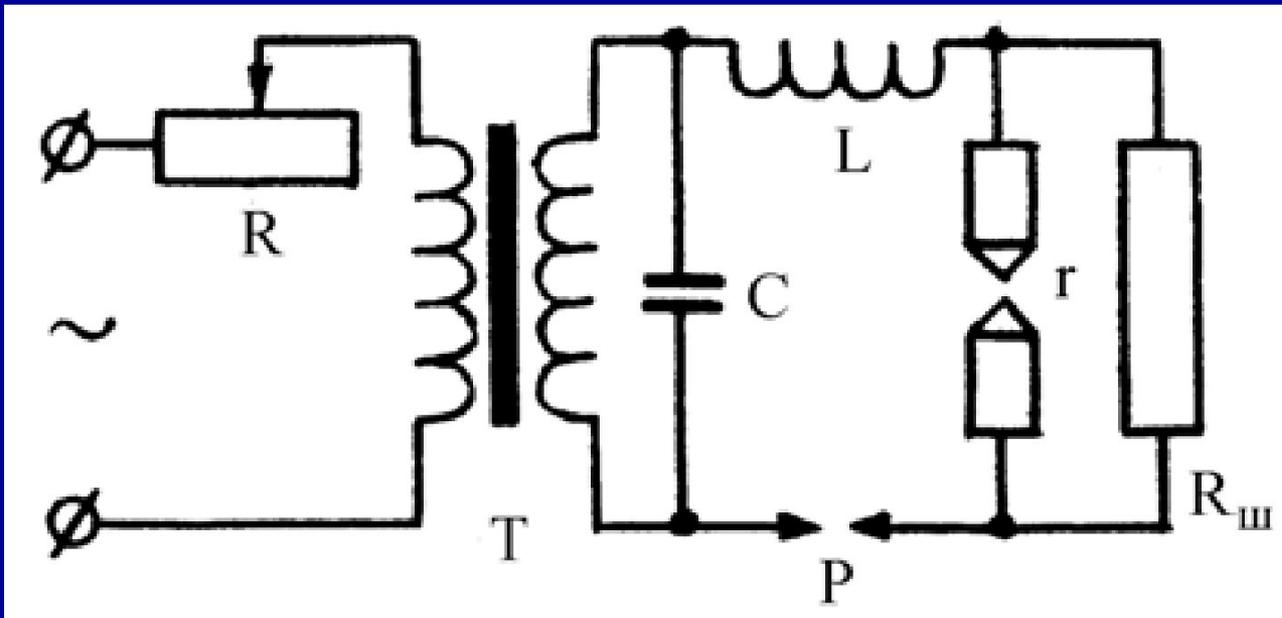
2 – держатель пробы, выполнен из изолирующего материала

3 – вольфрамовый противозлектрод

4 – электрический контакт

5 – аналитический промежуток

Схема искрового генератора



При малых индуктивностях средняя температура искры составляет 10000...12000 К и в ней возбуждаются преимущественно ионы атомов, а при больших – температура разряда падает и приближается к дуговой 5000...7000 К.

Искровые источники целесообразно применять для анализов трудновозбудимых элементов, при изучении излучения ионов, когда необходимо исследовать образец на малой его площади, т.е. провести локальный анализ, при изучении состава образцов без их разрушения и т.д.

ПЛАЗМА

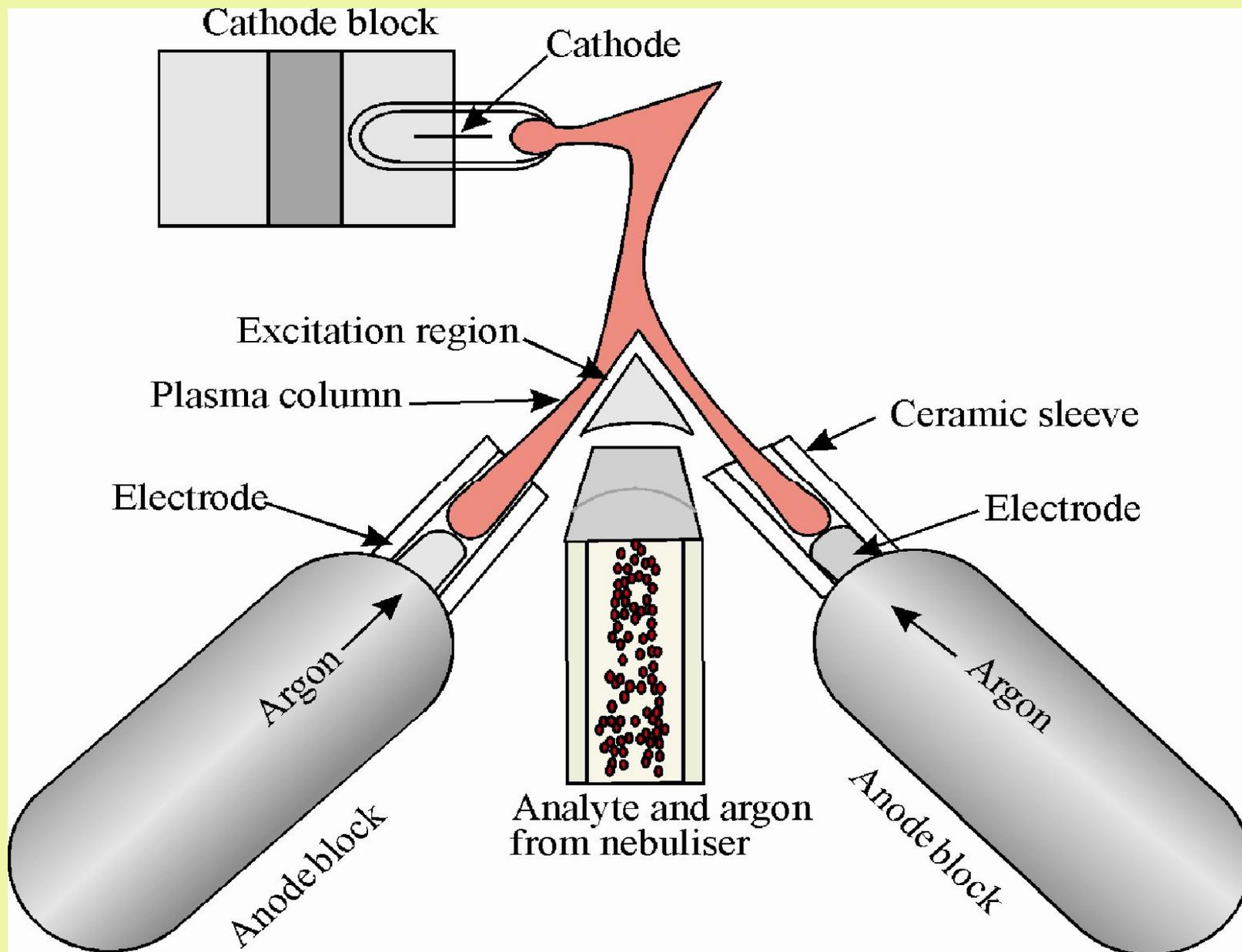
Плазма – это ионизированный газ, который макроскопически нейтрален, т.е. имеет одно и то же число положительных частиц (ионов) и отрицательных частиц (электронов). Отличительной чертой плазмы является высокая плотность носителей заряда.

В отличие от пламени для ионизации газа и поддержания плазмы необходим подвод внешней энергии в виде электрического поля. Плазма в свою очередь передает часть энергии пробе, что приводит к атомизации и возбуждению последней.

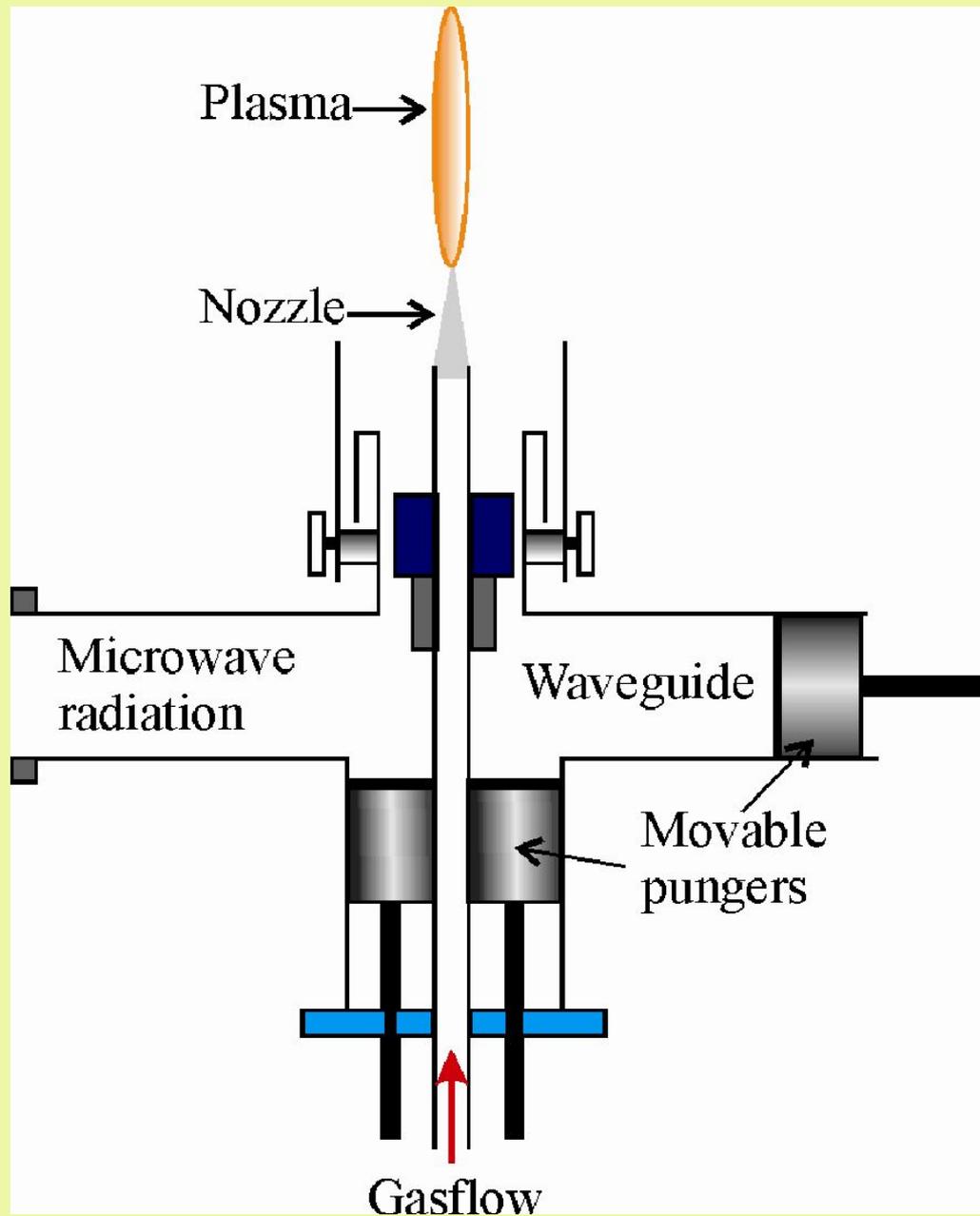
Плазму можно классифицировать в соответствии с типом электрического поля, используемого для создания и поддержания плазмы:

- *плазма постоянного тока (ППТ) образуется при наложении на электроды постоянного потенциала;*
- *индуктивно-связанная плазма (ИСП - ICP) образуется при возбуждении высокочастотного поля в катушке;*
- *микроволновая плазма (МП) образуется при наложении микроволнового поля на кювету.*

Трехэлектродная плазма постоянного тока



СВЧ – индуцированная плазма

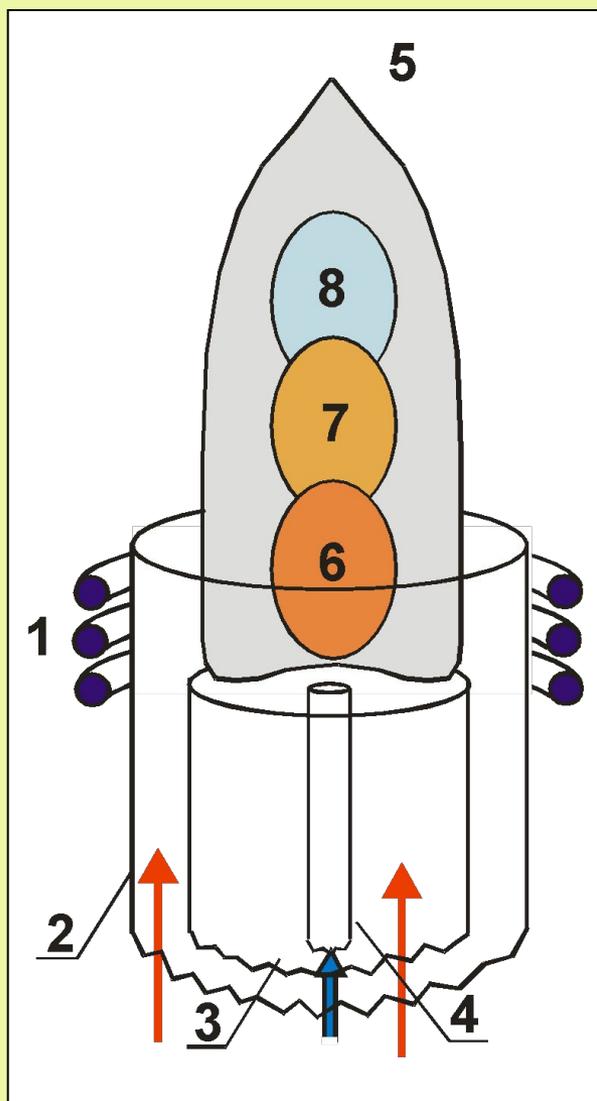


Индуктивно-связанная плазма (ИСП) в атомно-эмиссионной спектроскопии

Первые работы по ИСП, опубликованные в 1964 г. (Гринфилд) и 1965 г. (Вэнд и Фассел), показали большие перспективы применения нового источника в практике атомно-эмиссионного анализа. В 70-х годах XX века налаживается серийный выпуск генераторов и спектрометров для нового метода анализа, который был назван методом ИСП - спектрометрии (ИСПС).

- < ИСП - это самый современный источник атомизации, обладающий по целому ряду показателей наилучшими аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками.**
- < ИСП–АЭС - типичный многоэлементный метод анализа.**
- < Диапазон линейности градуировочного графика в этом методе достигает пяти-шести порядков, а правильность и воспроизводимость достаточно высоки.**
- < В этом методе отсутствуют электроды, что обеспечивает отсутствие загрязнения.**
- < Плазмообразующий газ аргон является химически инертным одноатомным газом.**

Схематическое изображение факела индуктивно связанной плазмы



- 1 – индукционная катушка;
- 2 – внешняя кварцевая трубка;
- 3 – средняя трубка;
- 4 – инжекторная трубка для ввода пробы;
- 5 – плазма;
- 6 – зона атомизации;
- 7 – зона эмиссии атомных линий
- 8 – зона эмиссии ионных линий;

Плазмообразующий (внешний) газ вводят между средней и инжекторной трубками, вспомогательный газ для охлаждения плазмы вводят между внешней и средней трубками и газ носитель вводят через инжекторную трубку.

Температура газовой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000-10000 °С .

Общий расход аргона ~10 ±20 л/мин.

Аргоновая плазма инициируется (поджигается) искровым разрядом и затем стабилизируется с помощью высокочастотной индуктивной катушки.

Частота ВЧ-генератора обычно 27,12 или 40,68 МГц

Источник атомизации с индуктивно связанной плазмой

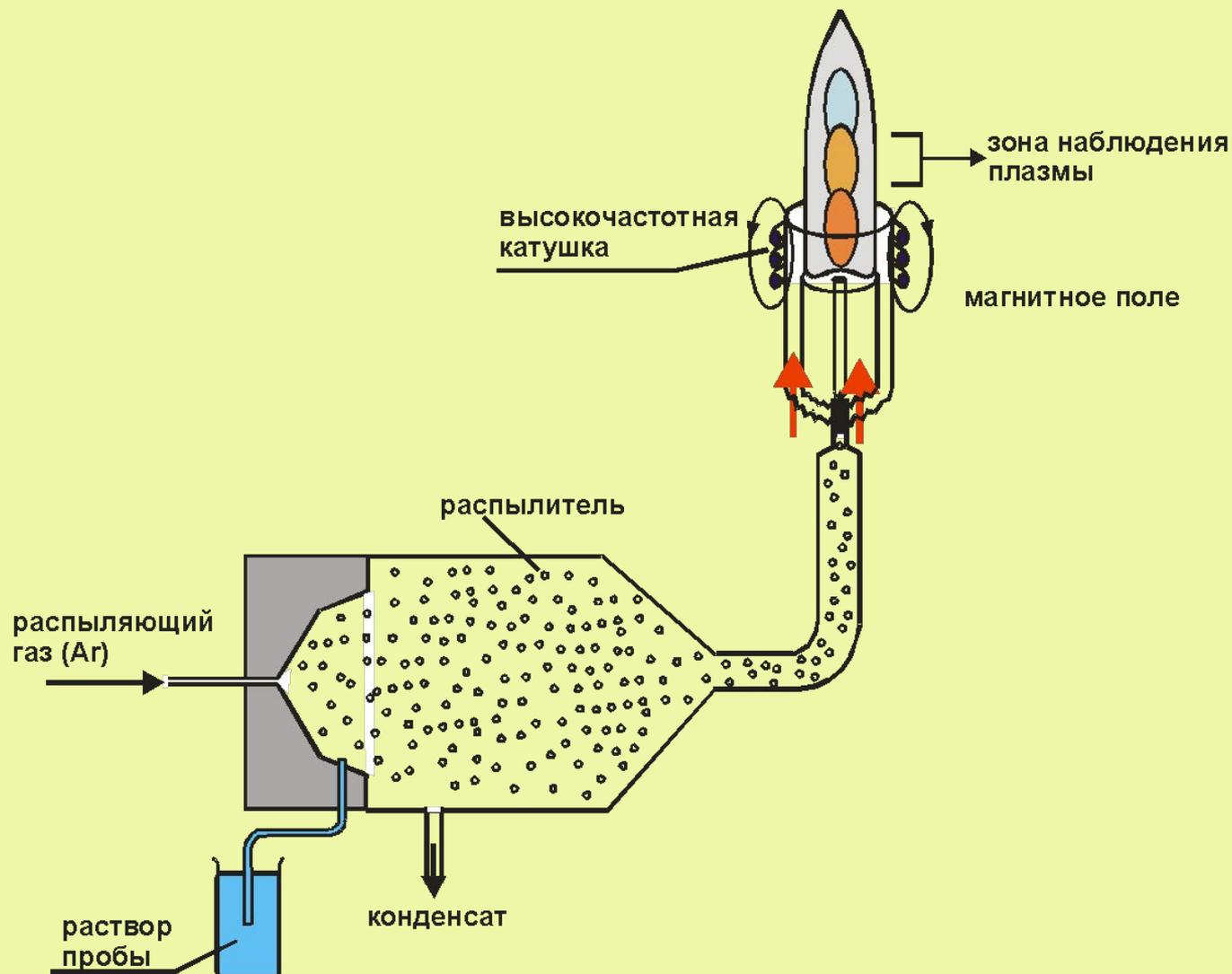
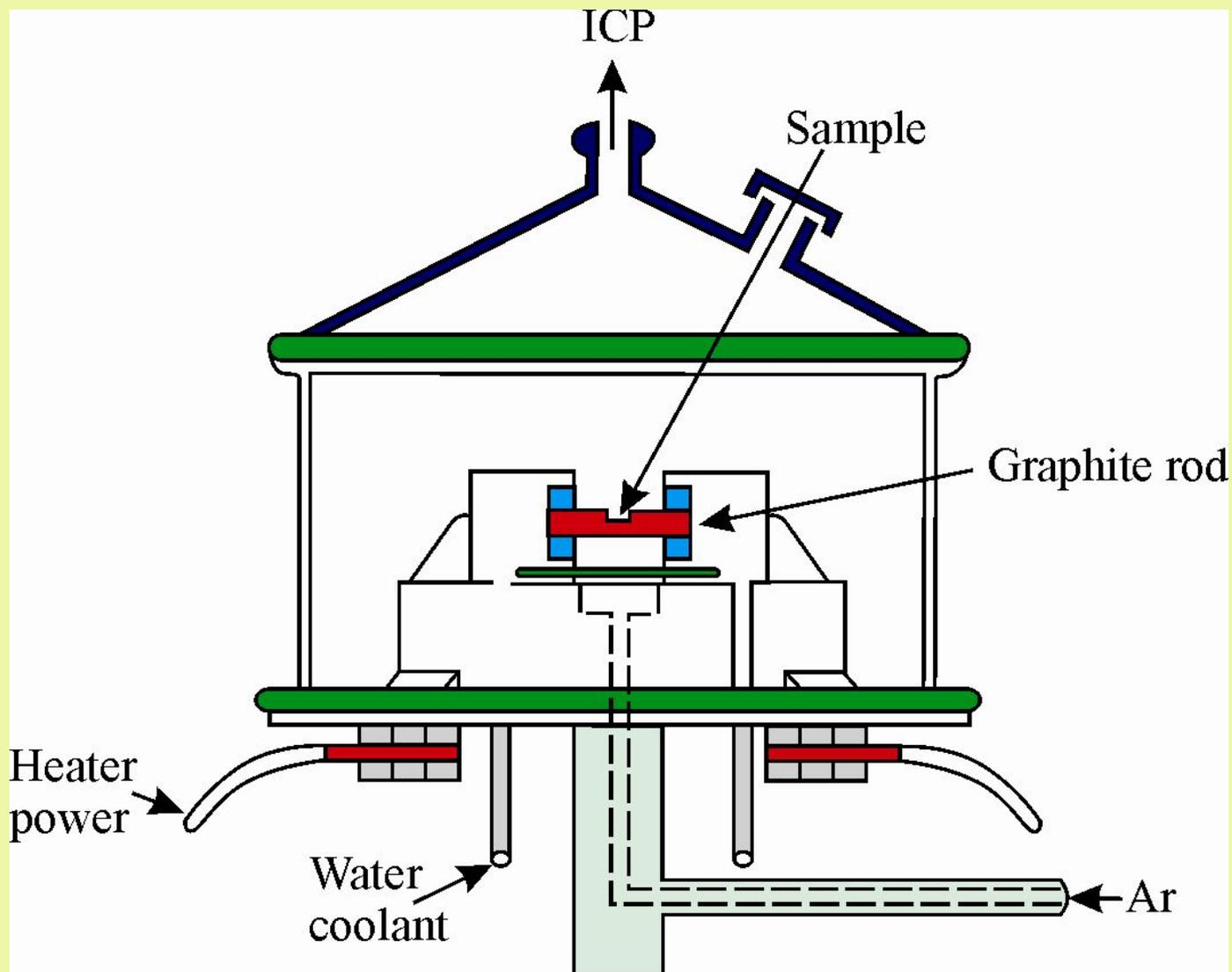
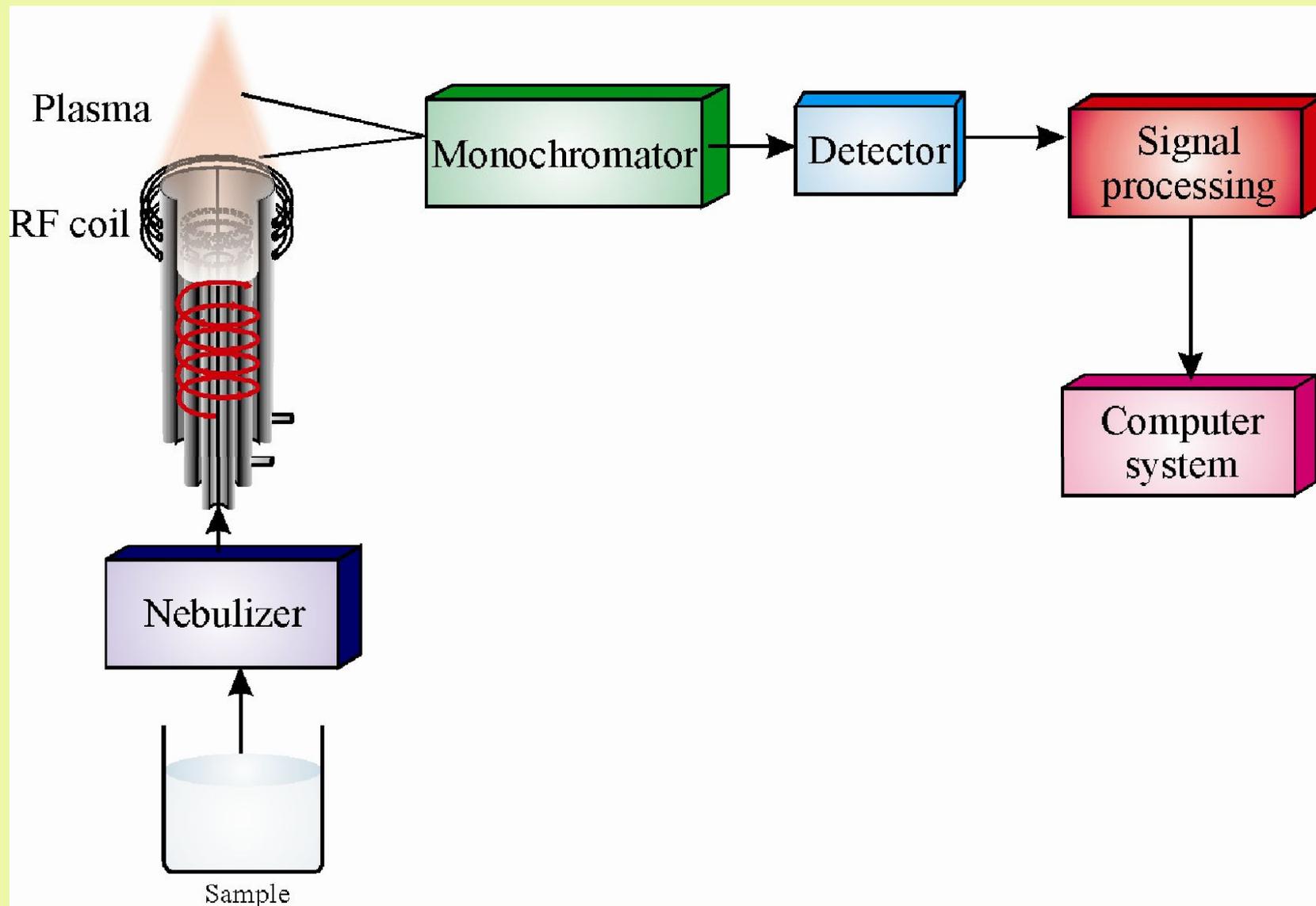


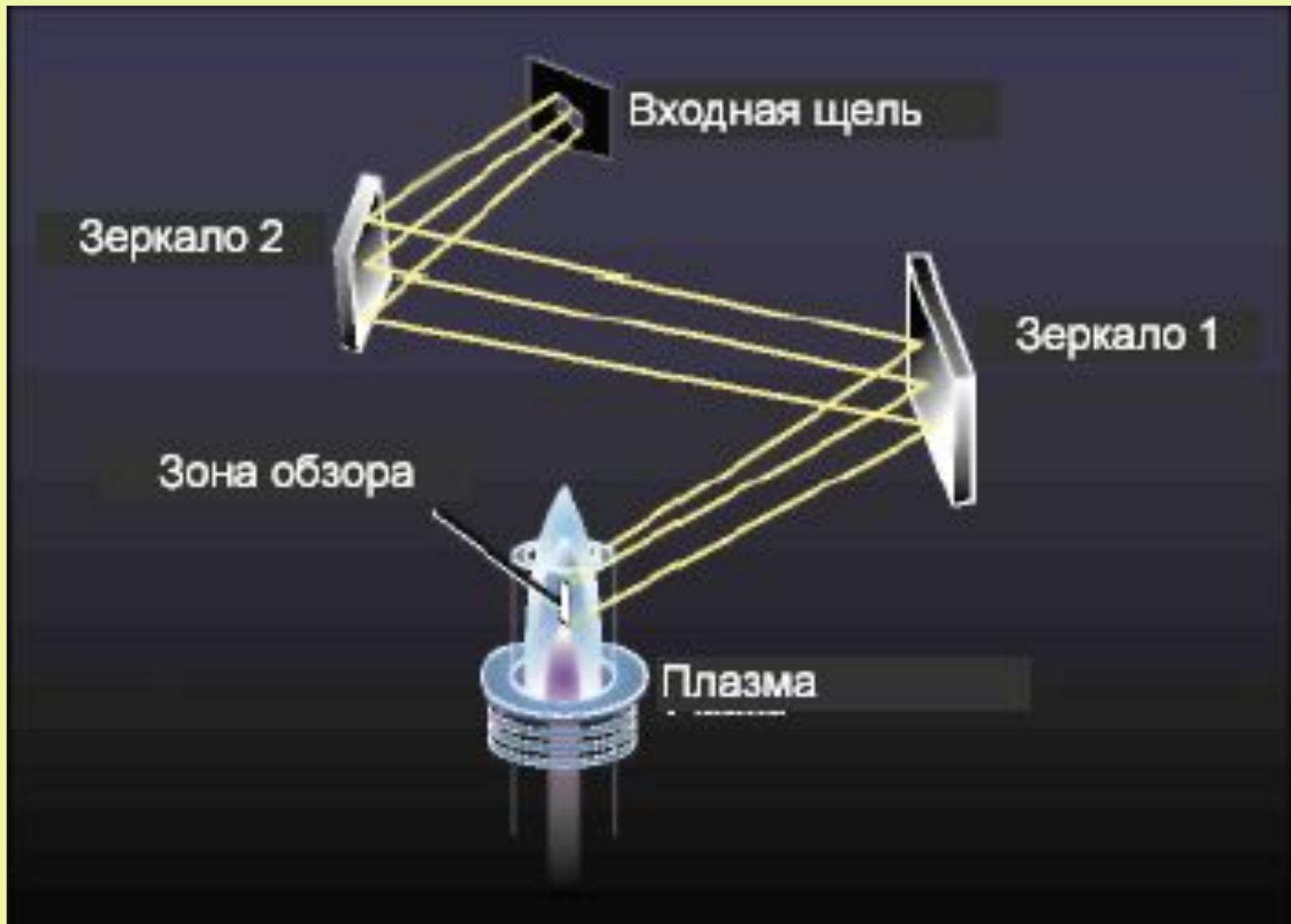
Схема электротермического распылителя-атомизатора



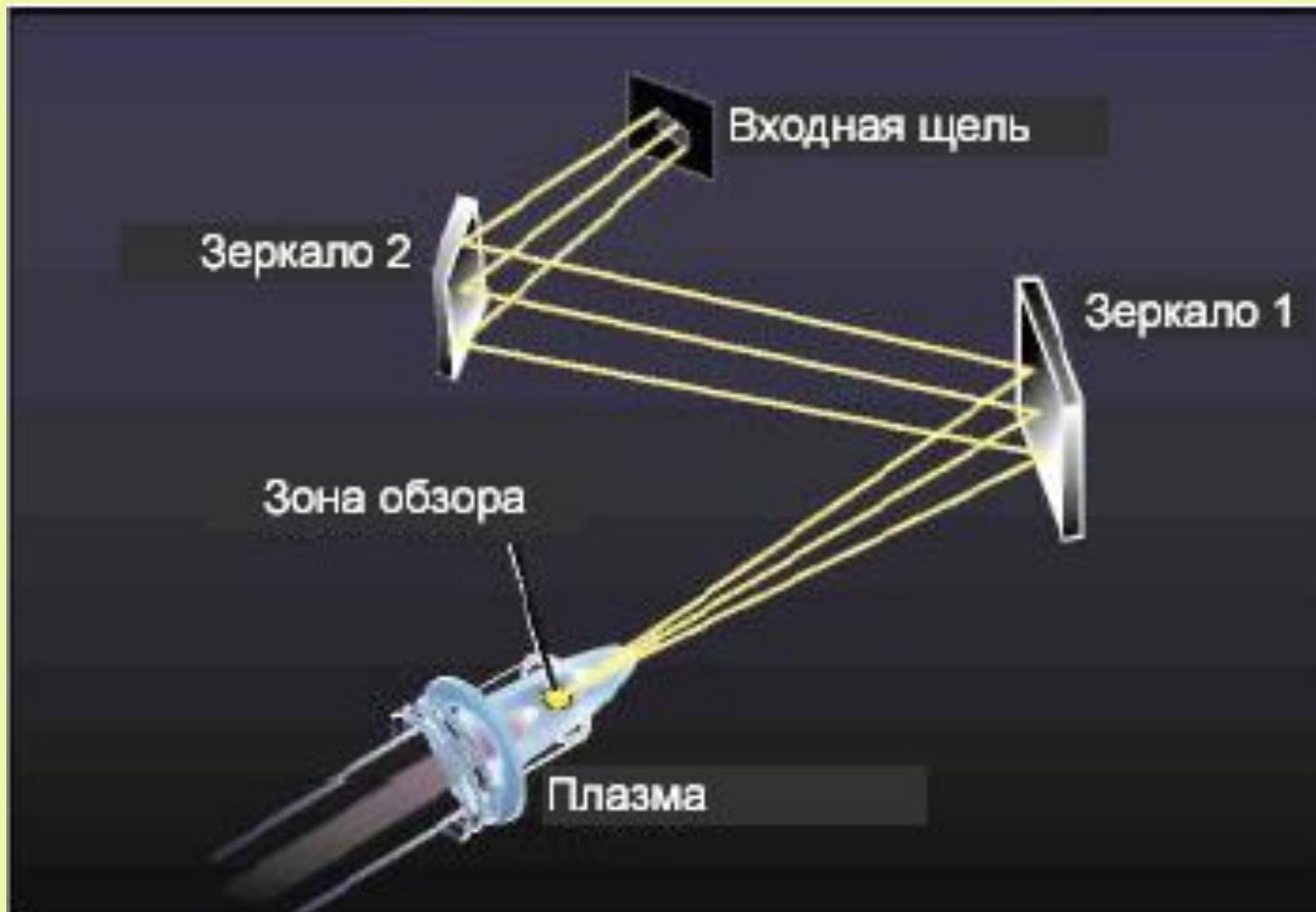
Общая схема АЭС с ИСП



Радиальный обзор плазмы с вертикальным профилем светового пучка, попадающего во входную щель спектрометра.



Аксиальный обзор плазмы с торцевым профилем светового пучка, попадающего во входную щель спектрометра.



Связь интенсивности спектральных линий с концентрацией элемента в пробе

Основным механизмом возбуждения спектра, используемого во всех источниках света, является тепловое движение частиц (атомов, ионов, электронов), находящихся в термодинамическом равновесии. Концентрация возбужденных атомов в этих условиях определяется формулой Больцмана:

$$\frac{N_e}{N_0} = \frac{g_e}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}}$$

Интенсивность излучения, определяется как число квантов электромагнитного излучения за 1 сек. при переходе между двумя энергетическими уровнями.

$$I = A \cdot N_e \cdot h\nu$$

A – вероятность спонтанного перехода между уровнями.

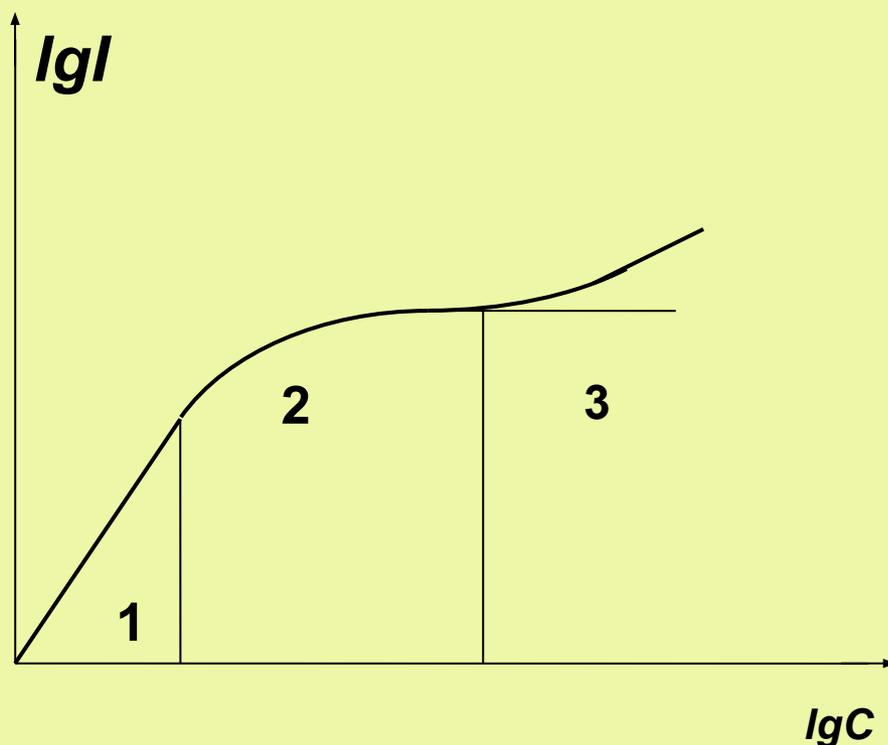
Тогда
$$I = A \cdot N_0 \cdot h\nu \cdot \left(\frac{g_e}{g_0} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \right)$$

В этом выражении, основными факторами, определяющими интенсивность линии, будут T и N_0 .

Реально наблюдаемая зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации описывается **эмпирическим уравнением Ломакина-Шайбе**

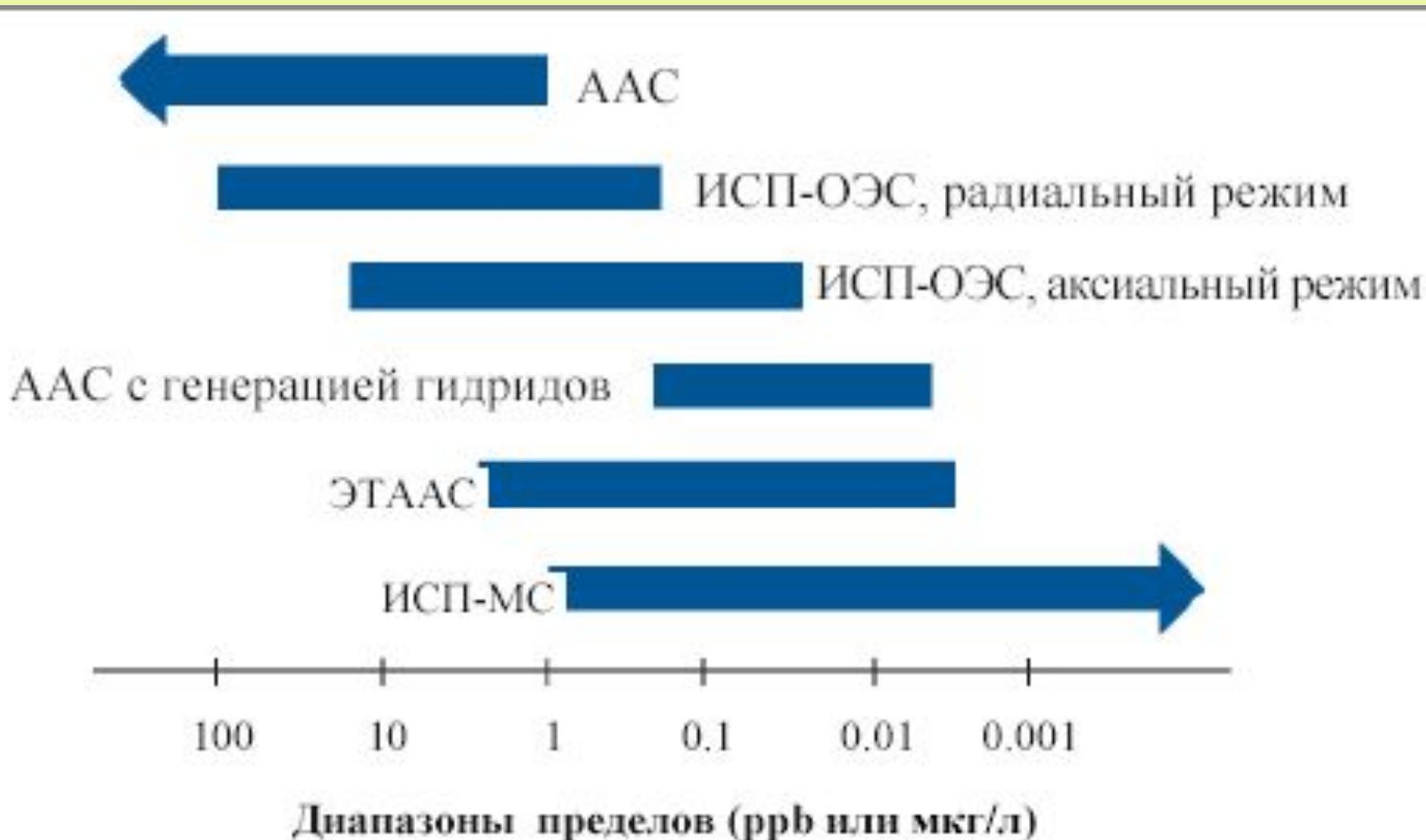
$$I = aC^b$$

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



Графически зависимость выражается в виде «кривой роста». Ее удобно представлять в логарифмических координатах

Характерные диапазоны пределов обнаружения для основных атомно-спектральных методов



Характерные аналитические рабочие диапазоны основных атомно-спектральных методов



ICP-спектрометр ICPE-9000



ICPE-9000: технические характеристики

Блок регистрации

**Двумерный CCD-детектор – один миллион
пятьдесят тысяч пикселей!!!!**

Размер пикселя 20мкм * 20мкм

Двойная система охлаждения детектора

Датчик запотевания детектора

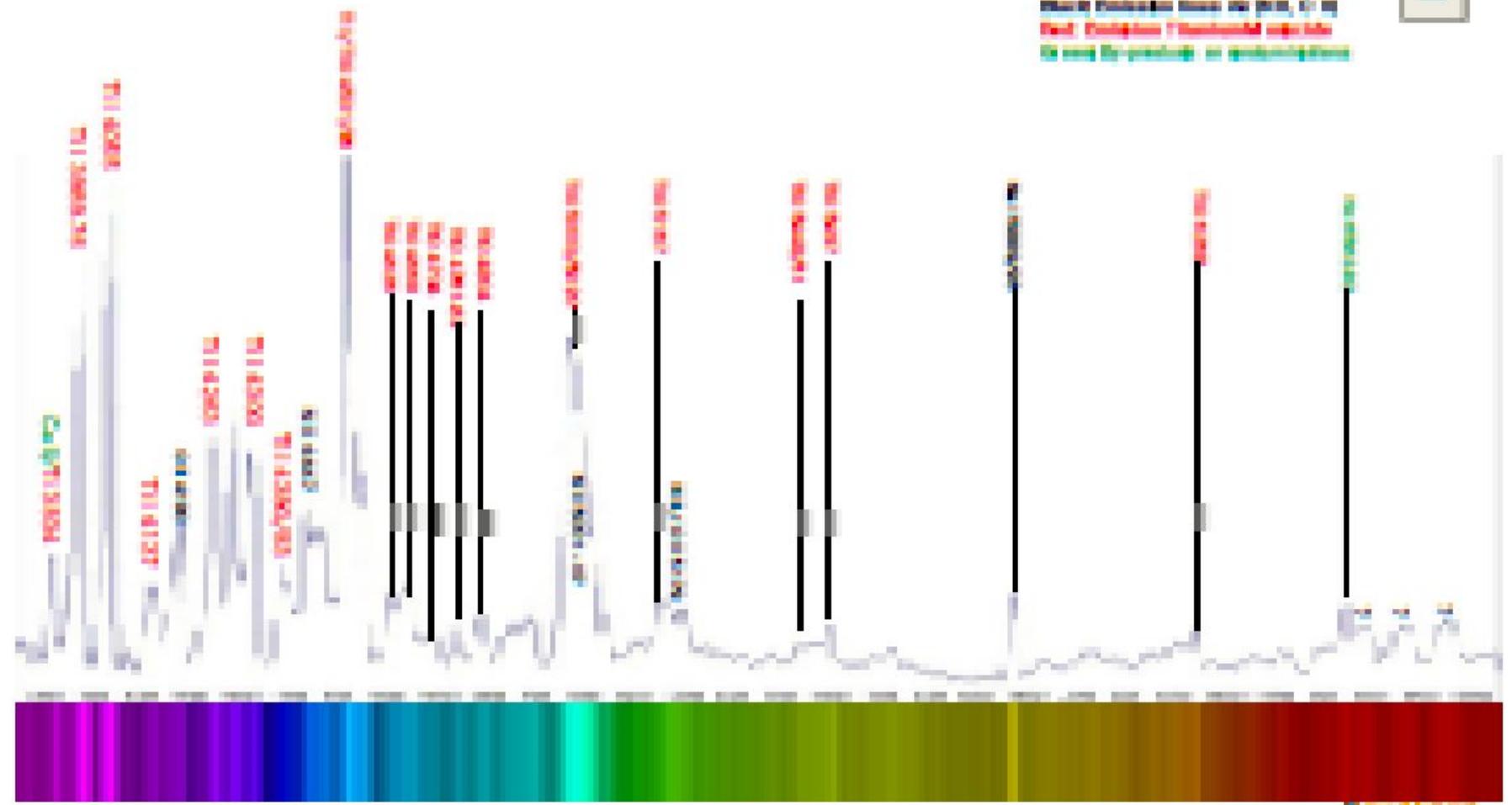
**Одновременно регистрируется более 300000
спектральных линий!!!**

Composite Spectrum: Titanium Monoxide (TiO) Coating + Air DADOS 200L/mm

TABLE 11

Legend:

Black: Reference lines for TiO₂ (1-10)
 Red: Reference lines for TiO₂ (11-15)
 Green: Reference lines for TiO₂ (16-20)



Composite Spectrum: C15E Steel + Air DADDS 800L/mm

TABLE 6

Peak Position (nm) 40 60 80 90
 Peak Wavelength (nm) 100 150
 Peak Intensity (a.u.) 100 100

Composite spectrum (C15E + Air)
 Experimental data

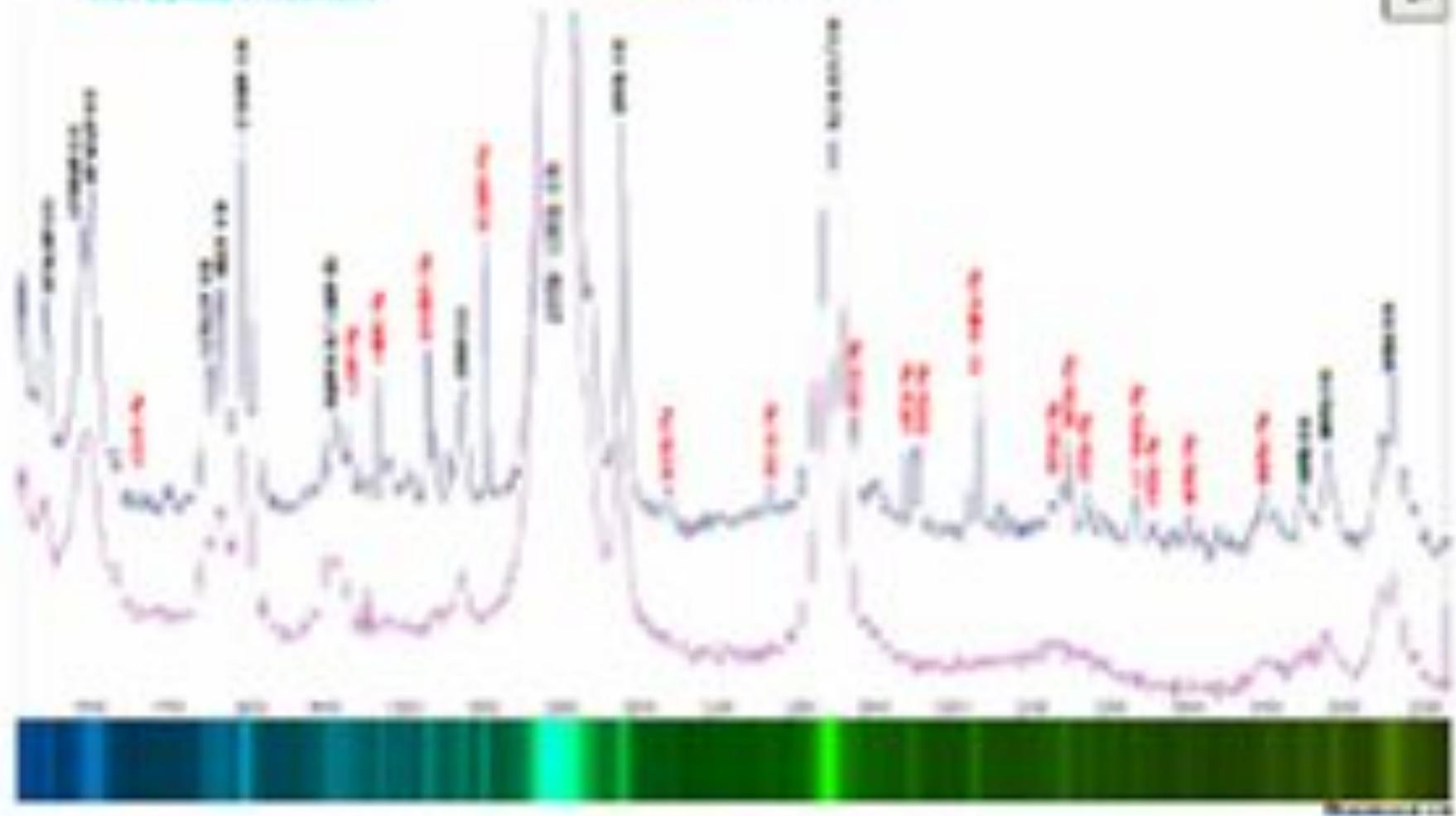
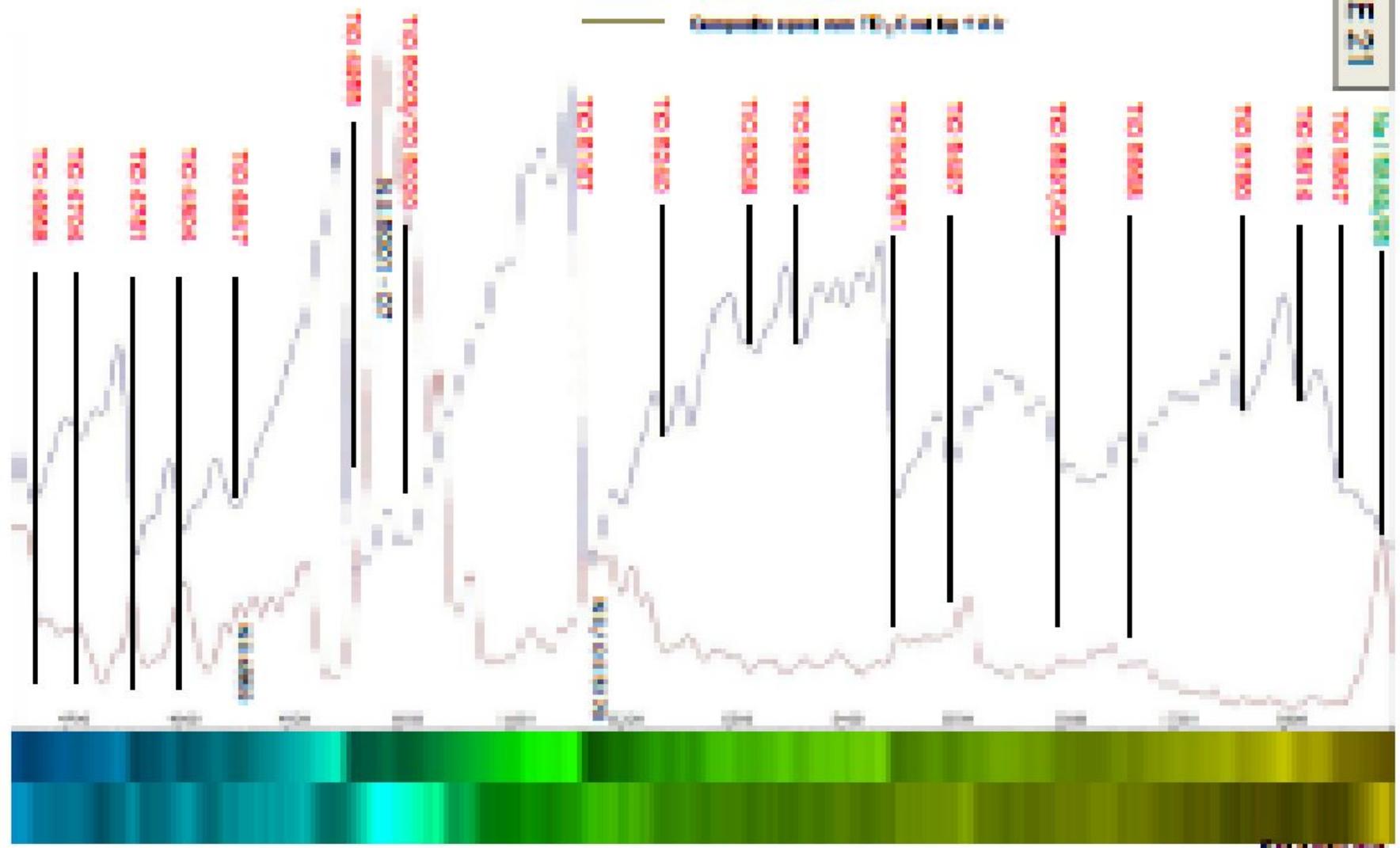


TABLE 6

Comparison TiO₂ Coating and Ras Algethi (a Her M5 lb-III) 200L/mm

TABLE 21

— Spectrum Ras Algethi
 — Composite spectrum TiO₂ coating



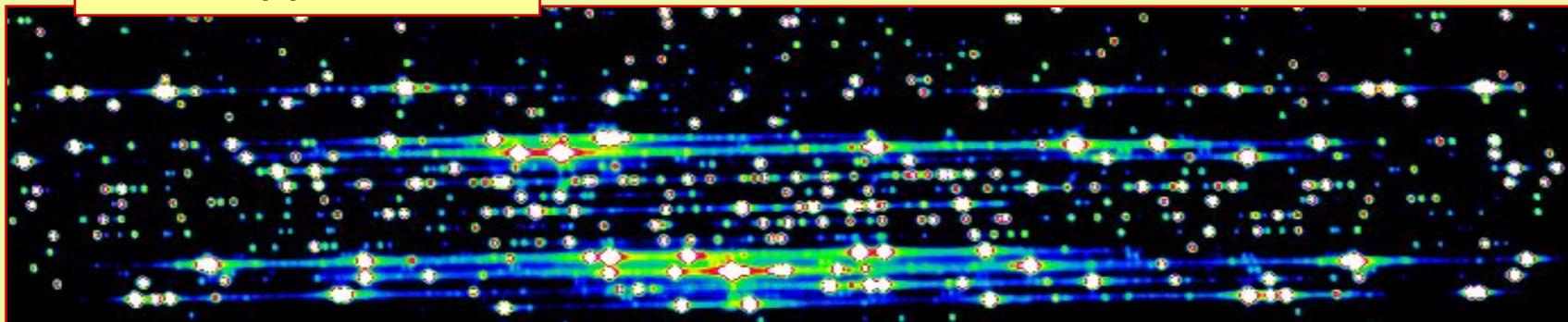
Простые и сложные матрицы

Анализ пищевых продуктов: разные содержания железа

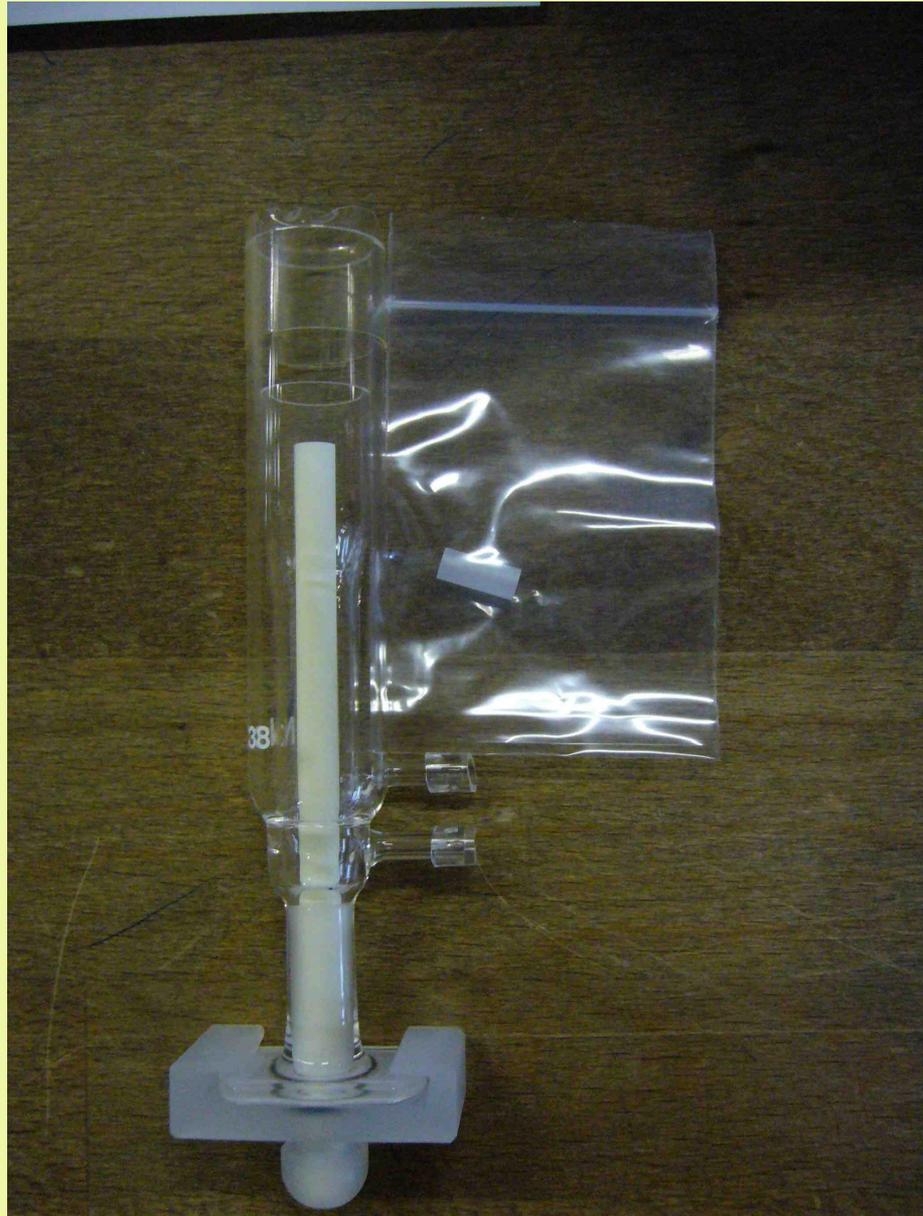
Fe1ppm



Fe1000ppm

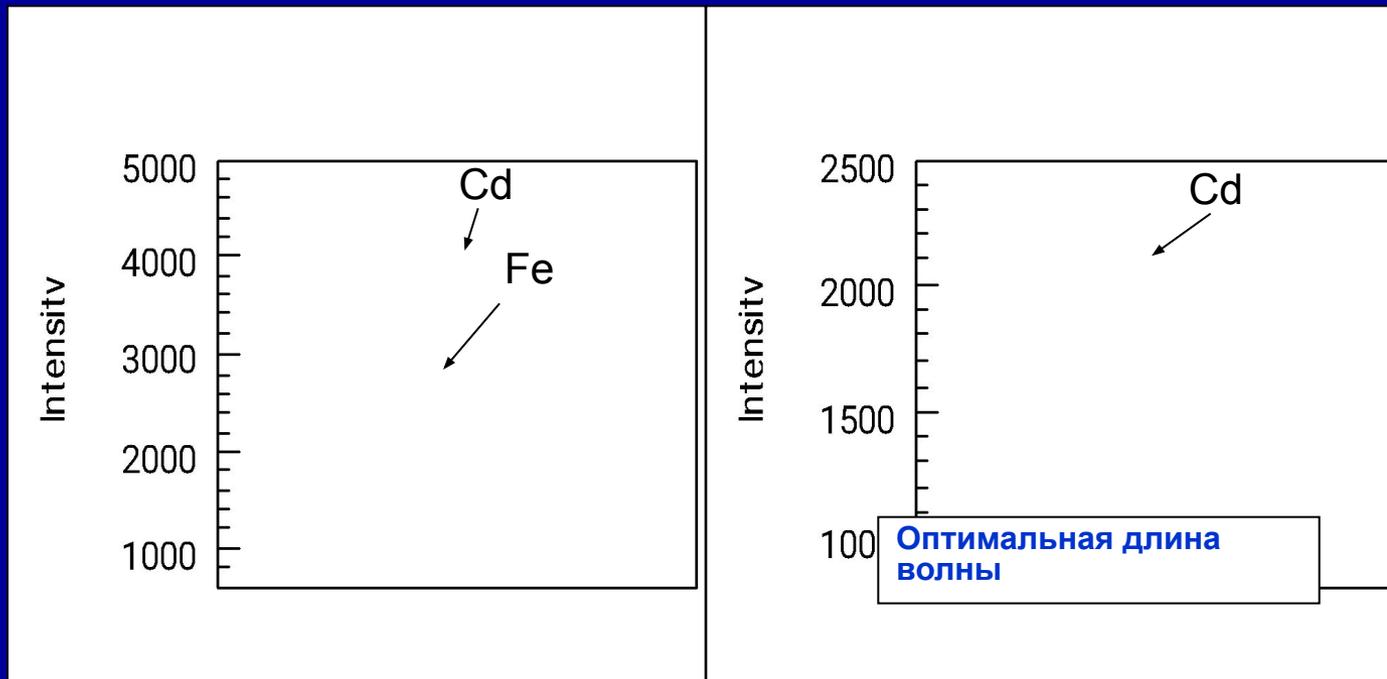


Горелка для работы с HF



Автоматический выбор оптимальных аналитических линий

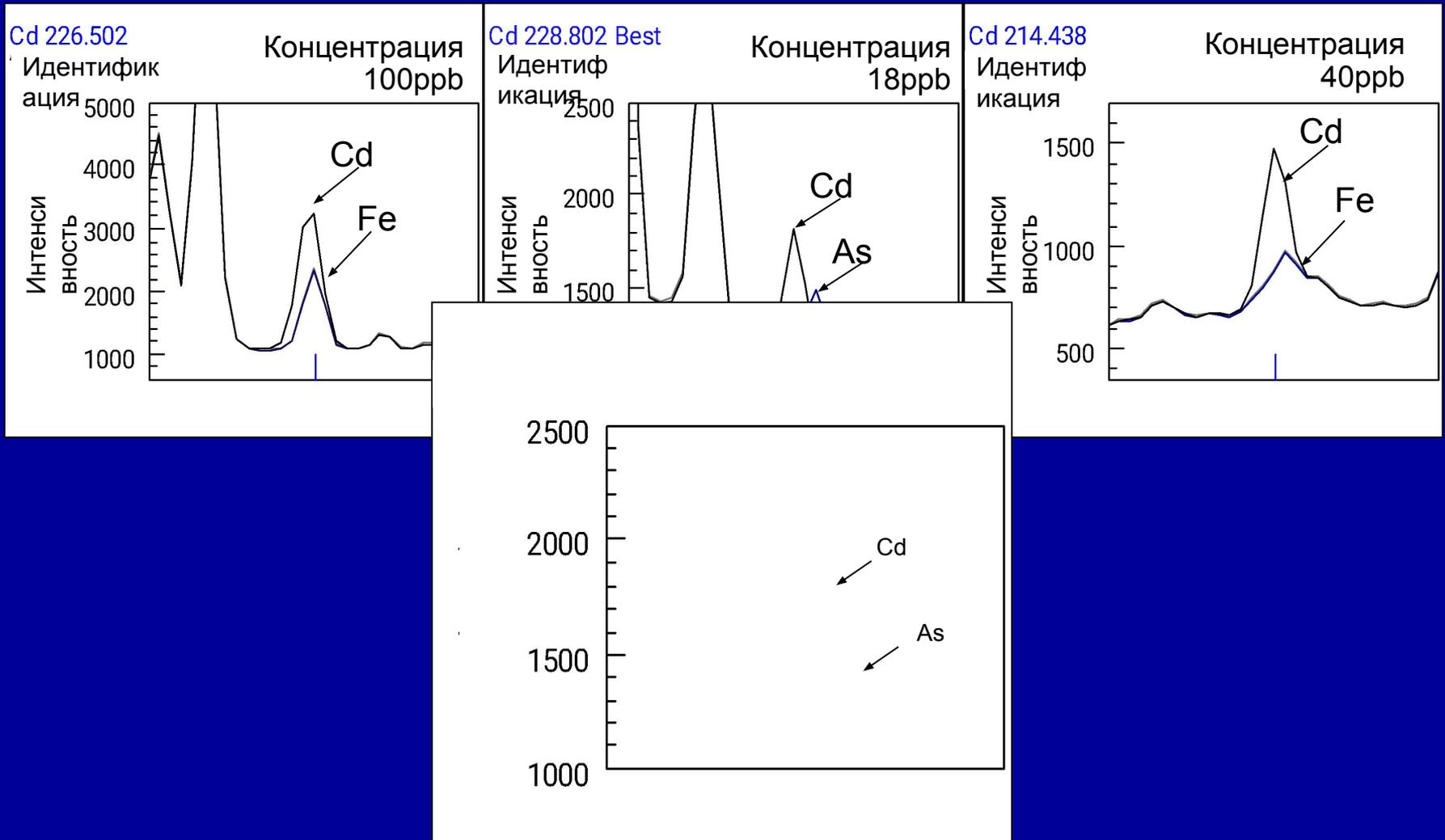
Пример: определение Cd (Fe матрица)



- **Оптимальная длина волны отличается в зависимости от типа и концентрации матрицы**

Учет и коррекция межэлементных влияний

Пример: определение Cd (сложная матрица - почва)



Помехи, возникающие в АЭС

1. Спектральные помехи

1.1. самопоглощение

1.2. излучение и поглощение фона

1.3. наложение атомных спектральных линий

2. Физико-химические помехи

2.1. полнота испарения и атомизации пробы

2.2. ионизация (растет с увеличением температуры)

2.3. температура атомизатора

2.4. модификаторы матрицы – вещества, специально добавляемые

к пробе для смещения физико-химических равновесий в газовой

фазе, изменение состава или физических свойств образца либо

среды атомизатора, стабилизации её параметров с целью увеличения концентрации свободных атомов в атомизаторе и, соответственно, увеличения аналитического сигнала.

Атомная флуоресцентная спектроскопия (АФС)

В АФС измерению подлежит излучение, являющееся результатом дезактивации возбужденных атомов.

В качестве источника электромагнитного излучения в АФС, как и ААСА используют источники линейчатого света – лампы с полым катодом и высокочастотные шариковые лампы. При этом для определения разных элементов требуются разные лампы.

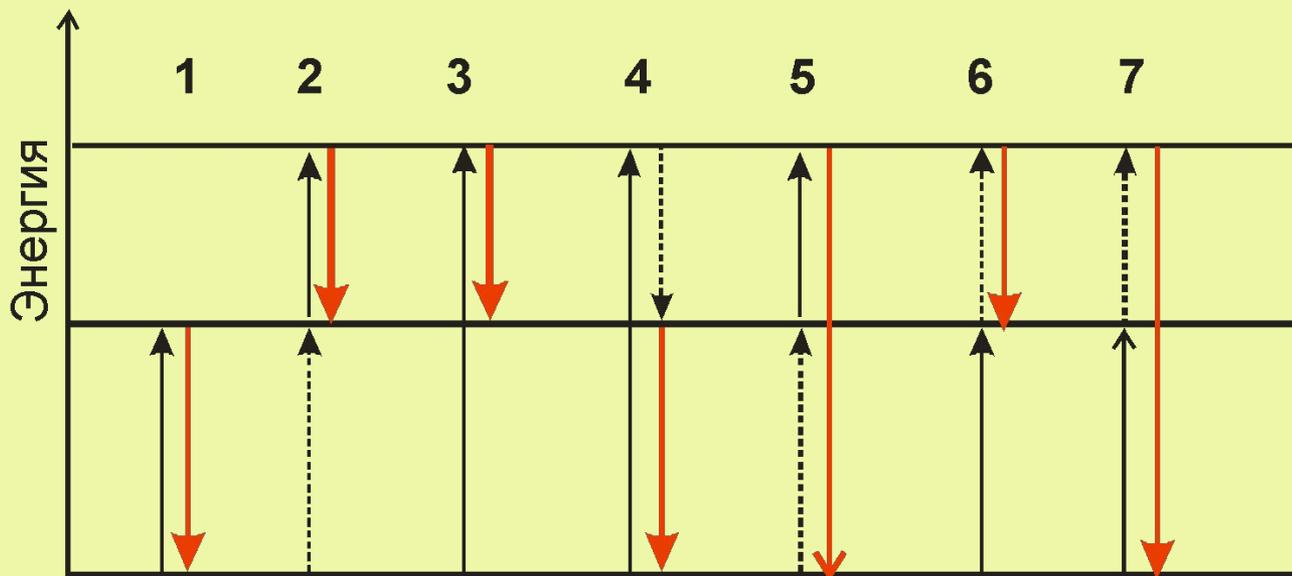
Особое место среди источников света, применяемых в АФС, занимают лазеры с перестраиваемой длиной волны излучения. Они обладают наибольшей эффективностью за счет высокой мощности и монохроматичности излучения.

Атомизаторы проб, такие же как и в ААСА, но отличаются разными модификациями так как необходимо наблюдать рассеянное а не поглощенное излучение.

Пламенная горелка имеет цилиндрическую форму, а графитовая печь не так эффективна за счет того, что необходимо иметь большой телесный угол.

Схемы возбуждения в АФСА

В отличие от ААСА, в которой регистрируется поглощение излучения на длине волны источника излучения, АФСА спектральные линии источника излучения и флуоресценции могут быть разной длины волны. Различают несколько видов флуоресценции:



1. Резонансная флуоресценция
2. Резонансная флуоресценция с термической поддержкой
3. Прямолинейная флуоресценция
4. Ступенчатая линейная флуоресценция
5. Прямолинейная антистоксова флуоресценция с термической поддержкой
6. Прямолинейная флуоресценция с термической поддержкой
7. Резонансная флуоресценция с термической поддержкой
8. Ступенчатая антистоксова флуоресценция с термической поддержкой

