

# **Аналитическая химия II. Физические и физико- химические методы анализа**

Лекция 5. Спектроскопические методы  
анализа.

Оптическая спектроскопия

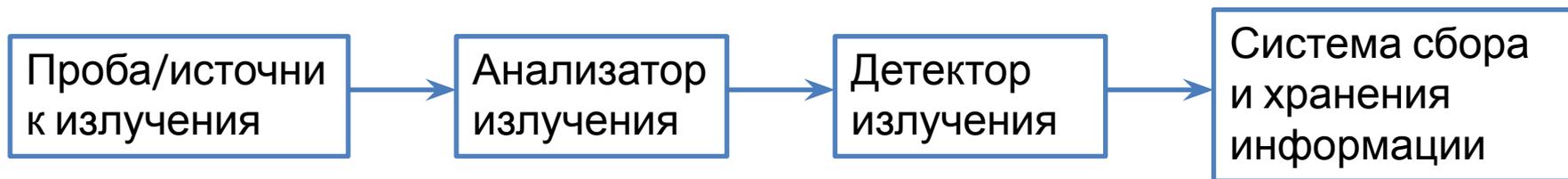
# Оптическая спектроскопия

Оптическая спектроскопия - спектроскопия в видимом (оптическом) диапазоне длин волн с примыкающими к нему ультрафиолетовым и инфракрасным диапазонами

<b>Методы оптической спектроскопии</b>	<b>Определяемые частицы (вид анализа по определяемым компонентам)</b>	<b>Взаимодействие ЭМИ с веществом</b>
Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	атомы (элементный анализ)	поглощение
Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)	атомы (элементный анализ)	испускание
Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)	атомы (элементный анализ)	испускание
Спектрофотометрия и фотоколориметрия	молекулы (молекулярный и элементный анализ)	поглощение
Молекулярная люминисценция и фосфорисценция	молекулы (молекулярный анализ)	поглощение
Спектроскопия в ближней инфракрасной области (БИК-спектроскопия)	молекулы (молекулярный анализ)	поглощение
Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)	молекулы (молекулярный анализ)	поглощение
Спектроскопия комбинационного рассеяния	молекулы (молекулярный анализ)	неупругое рассеяние
Нефелометрия и турбидиметрия	частицы (дисперсный состав)	упругое рассеяние
Оптико-акустическая спектроскопия	молекулы (молекулярный анализ)	поглощение
Термолинзовая спектроскопия	молекулы (молекулярный анализ)	показатель преломления

# Основные узлы спектрометра (спектрального прибора)

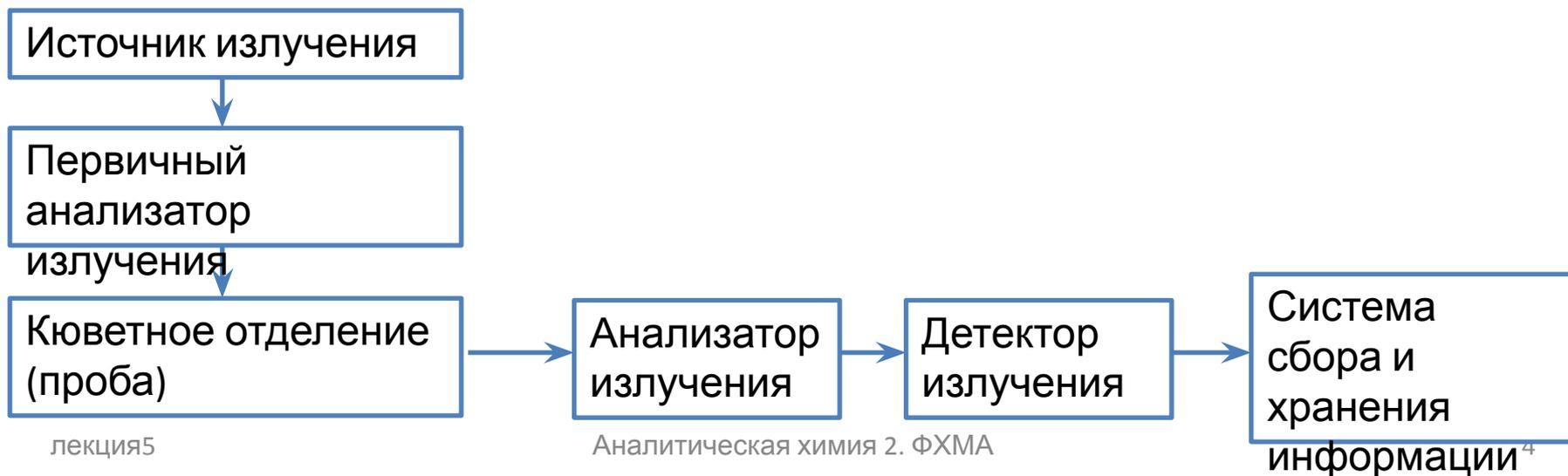
## *эмиссионный*



## *абсорбционный*



## *флуоресцентный*



# Анализаторы частоты (монохроматоры)

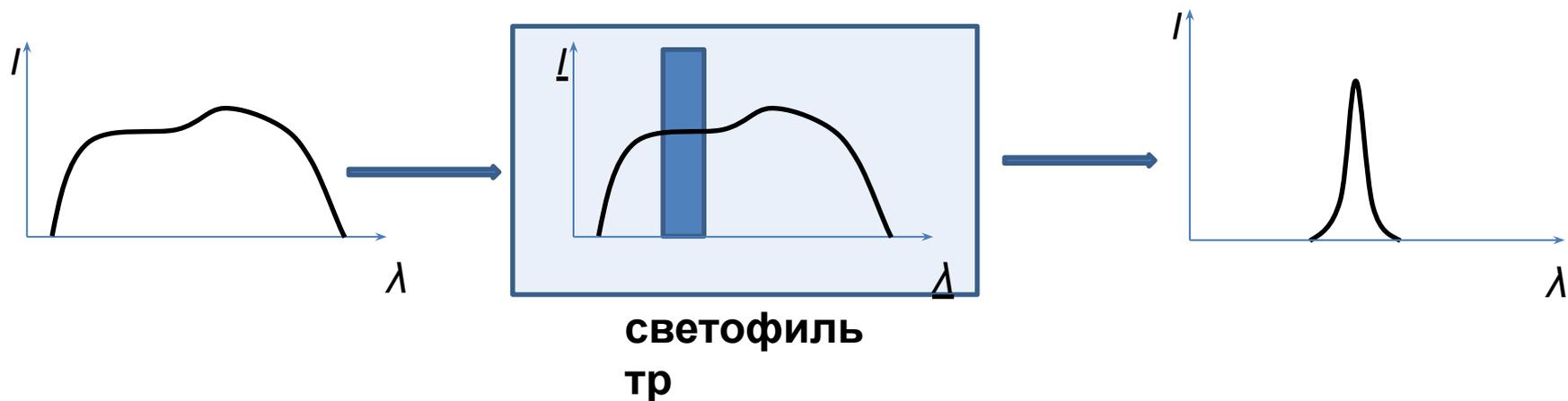
Анализатор частоты – устройство для разложения потока электромагнитного излучения по частотам (или длинам волн) или выделение из него узкого участка с определенной частотой.

Оптические фильтры

Анализаторы дисперсионного типа

Анализаторы модуляционного типа

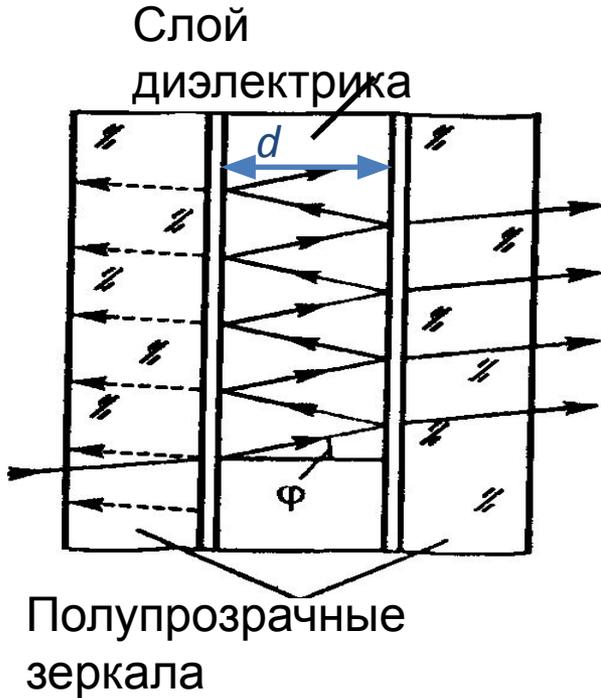
# Оптические фильтры (светофильтры)



*Абсорбционные светофильтры* – слой материала, поглощающего излучение во всем диапазоне, кроме некоторой узкой спектральной области



# Интерференционные (дихроичные) светофильтры



$$nd = m\lambda/2$$

- d – толщина диэлектрического слоя
- $\lambda$  – длина волны излучения, прошедшего через фильтр
- m – порядок отражения
- n – показатель преломления диэлектрического слоя

Характеристики светофильтров:

$\lambda_{max}$  – длина волны максимального пропускания

$\Delta\lambda$  – ширина спектральной полосы пропускания

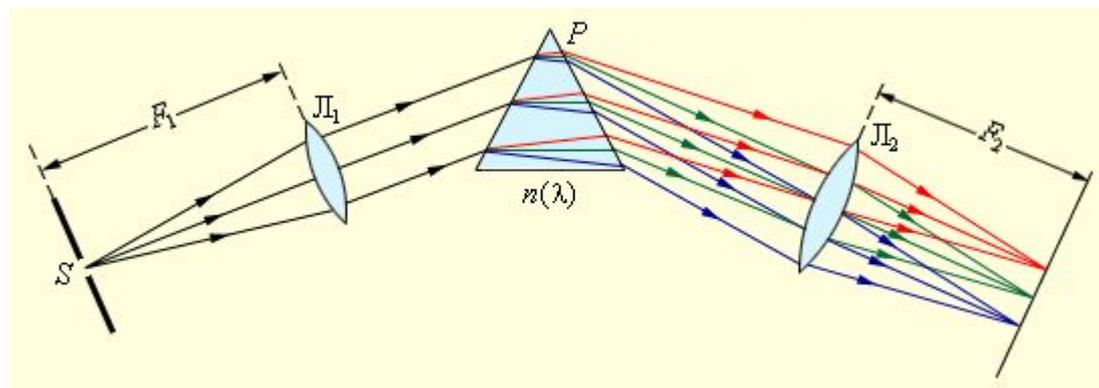
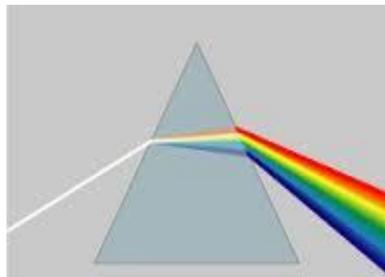
(абсорбционные ~10нм; интерференционные ~1 нм)

$T_{\lambda_{max}} = I_{\lambda_{max}} / I_{0, \lambda_{max}}$  – величина пропускания при длине волны  $\lambda_{max}$

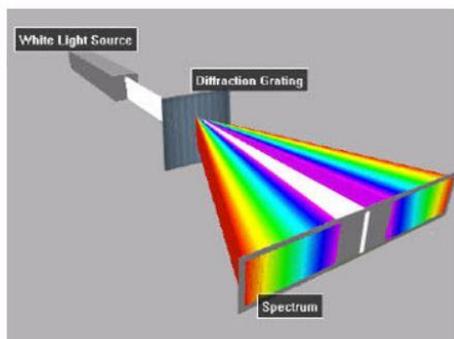
(абсорбционные до 1; интерференционные 0.4 –

# Разложения потока электромагнитного излучения по частотам

*Призма*

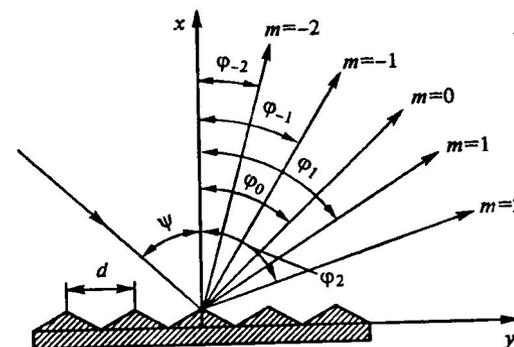


*Дифракционная решетка*



Прозрачные

Отражательны  
е



$$d(\sin \Psi + \sin \phi) = m\lambda$$

## Характеристики анализаторов частоты диспергирующего типа

### *Спектральный диапазон*

- призмы зависит от длины волны падающего излучения и материала призмы: 100-30000нм
- дифракционной решетки зависит от шага  $d$  (числа штрихов на мм): 1нм – 1мм

### *Угловая дисперсия $D_\phi = d\phi/d\lambda$*

- призмы зависит от длины волны падающего излучения и оптической дисперсии ( $dn/d\lambda$ )
- дифракционной решетки  $D_\phi = m/d \cos\phi$

### *Линейная дисперсия $D_l = dl/d\lambda$ ; $D_l = f D_\phi$ ,*

где  $f$  – фокусное расстояние объектива, фокусирующего излучение на регистрирующее устройство

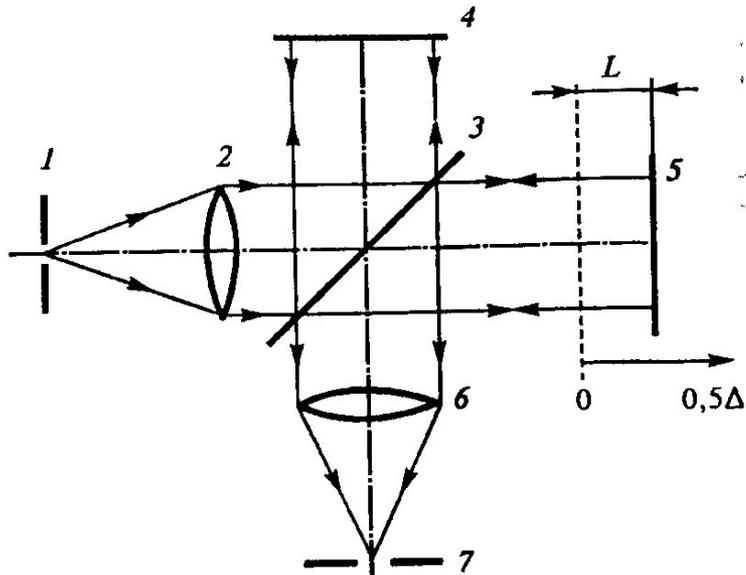
### *Спектральная полоса пропускания $\Delta\lambda$*

*Разрешающая способность* – наименьшая разность длин волн, двух близких спектральных линий равной интенсивности, которая позволяет наблюдать их отдельно  
 $R = \lambda/\Delta\lambda$

*Светосила* – способность анализатора собирать и пропускать излучение  $\sim d/f$  ( $d$ -диаметр объектива,  $f$  – фокусное расстояние)

$$R = D(d/f)$$

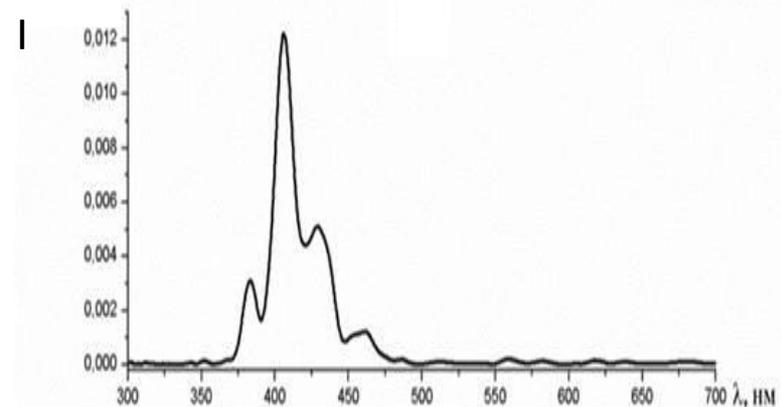
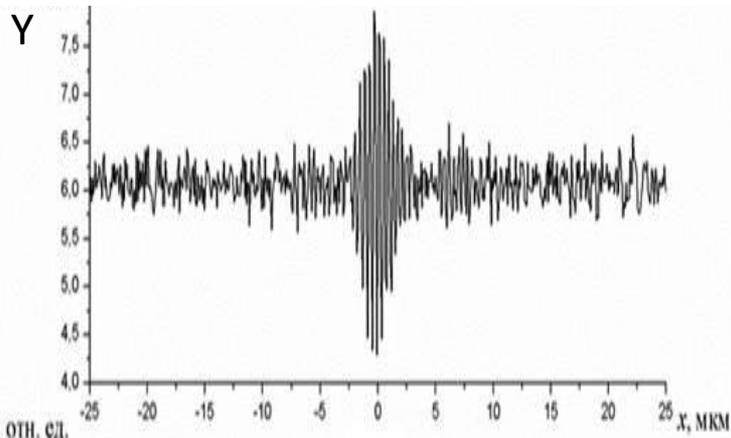
# Анализаторы модуляционного типа. Интерферометр Майкельсона



- 1- входная диафрагма; 2- коллиматорный объектив
- 3- полупрозрачное зеркало
- 4 – неподвижное зеркало
- 5 – подвижное зеркало
- 6- выходной объектив
- 7 – выходная диафрагма
- L – смещение подвижного зеркала
- $\Delta = 2L$  – разность хода интерферирующих пучков

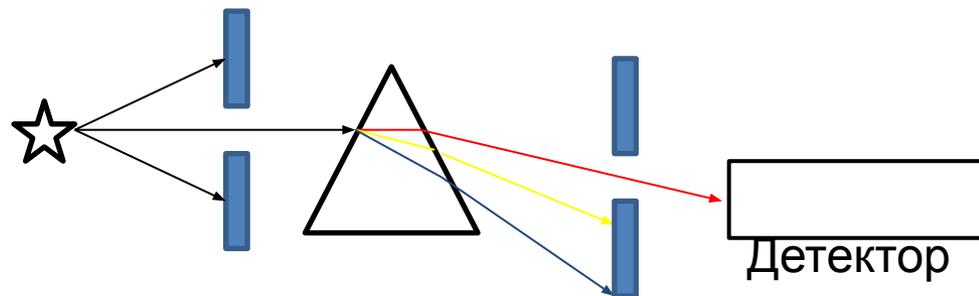
$$I(\lambda_k) = \sum_{n=0}^{N-1} Y(x_n) \cdot e^{-j \frac{2\pi}{N} kn}$$

Фурье  
 преобразование  
 e

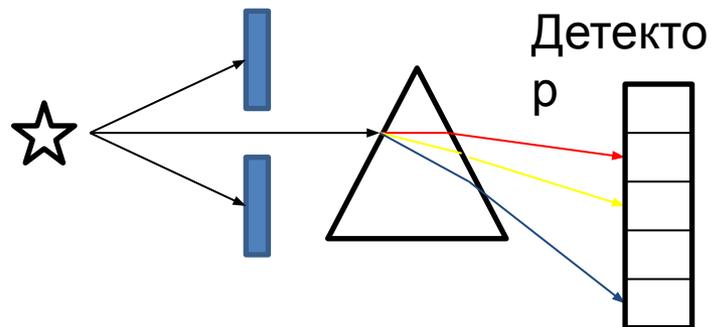


# Детекторы излучения

Одноэлементные – один чувствительный элемент



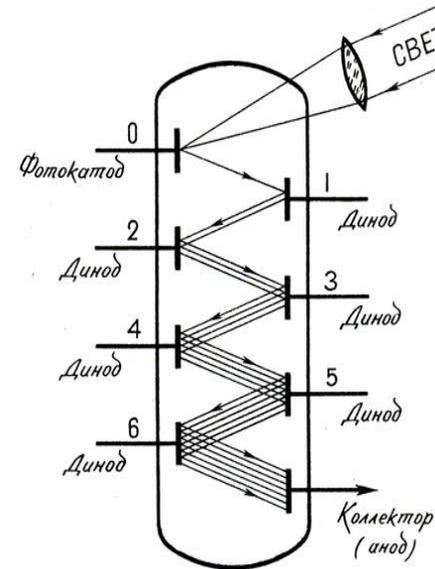
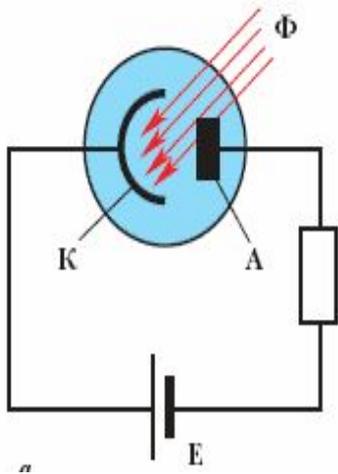
Многоэлементные – несколько чувствительных элементов



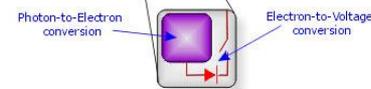
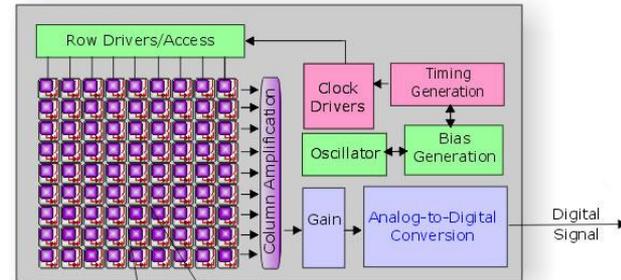
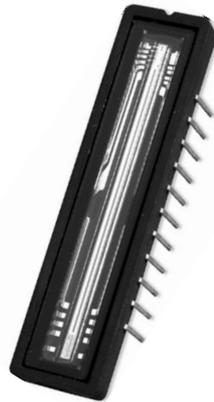
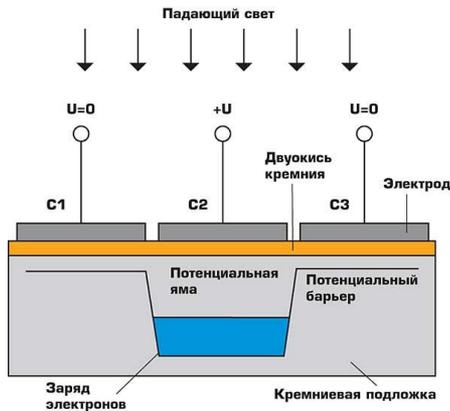
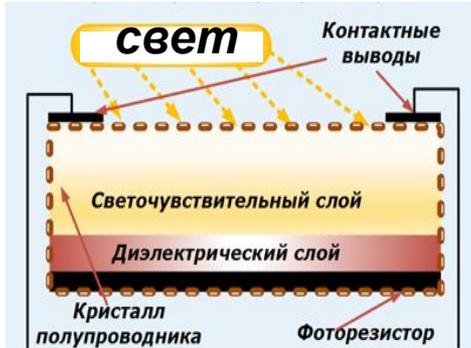
# Типы детекторов

Фотоэлектрические детекторы – основаны на прямом преобразовании энергии излучения в электрический ток.

Фотоэлементы, фотоэлектронные умножители (ФЭУ) – использование фотоэффекта

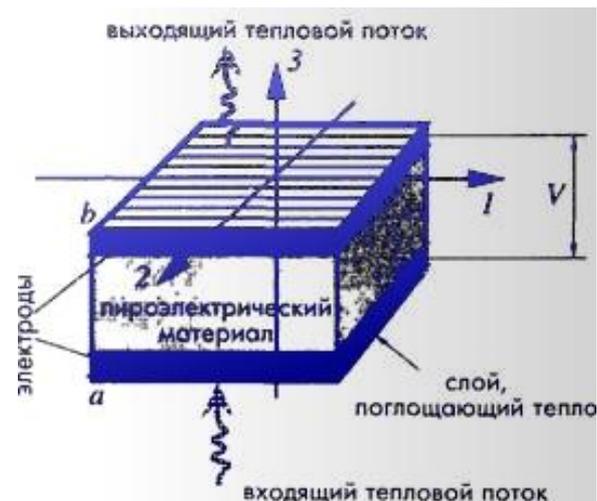
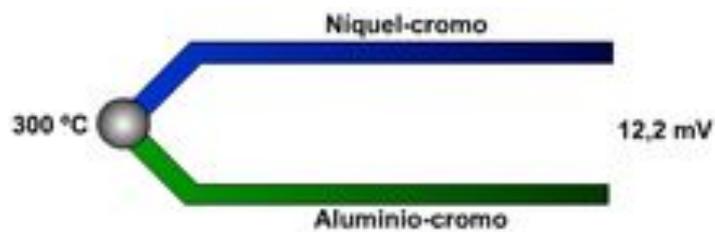


# Фоторезисторы, фотодиоды, приборы с зарядовой связью (ПЗС, ССД), комплементарная структура металл-оксид-полупроводник (КМОП, CMOS)...



*Термоэлектрические детекторы* – преобразование излучения в тепловую энергию и далее в электрическую

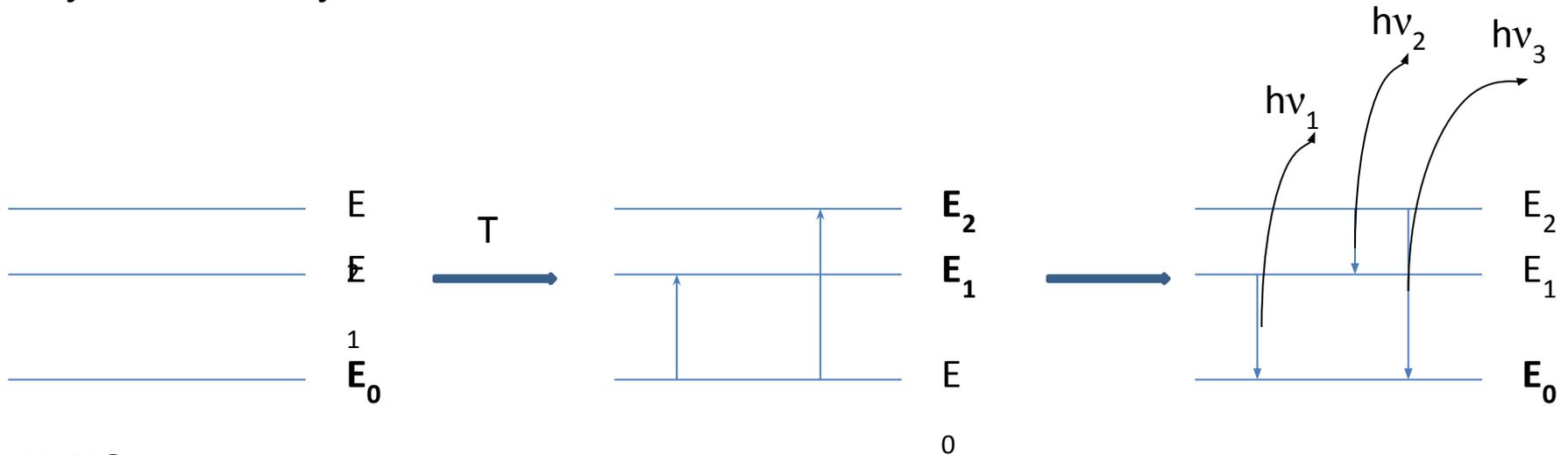
Терморезисторы, термопары, пироэлектрики



*Фотохимические детекторы* – преобразование излучения в химическую энергию

# Атомно – эмиссионная спектроскопия

Атомно – эмиссионная спектроскопия основана на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов

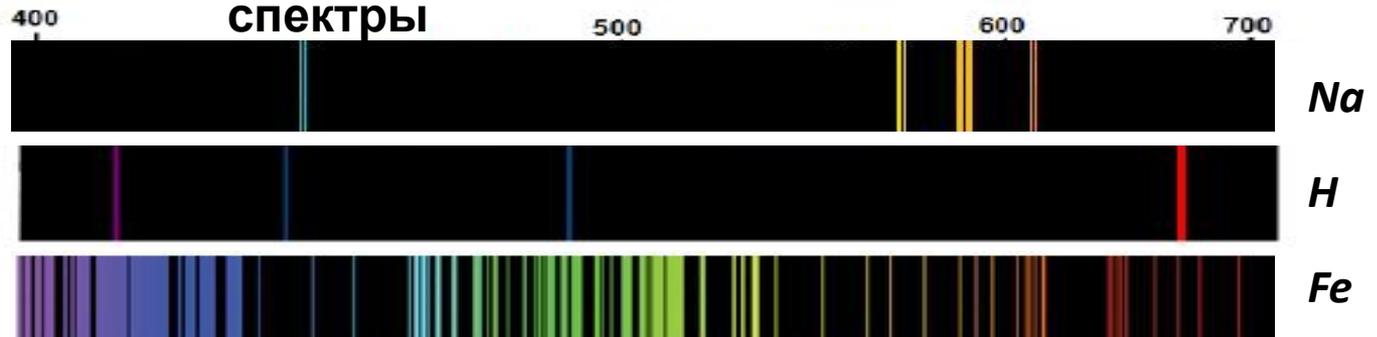


NaNO<sub>3</sub> в  
пламени



лекция5

## Эмиссионные линейчатые спектры



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  $T$  ( $N_e \ll N_o$ ),  $g_e$  и  $g_o$  – статистические веса возбужденного и невозбужденного состояний,

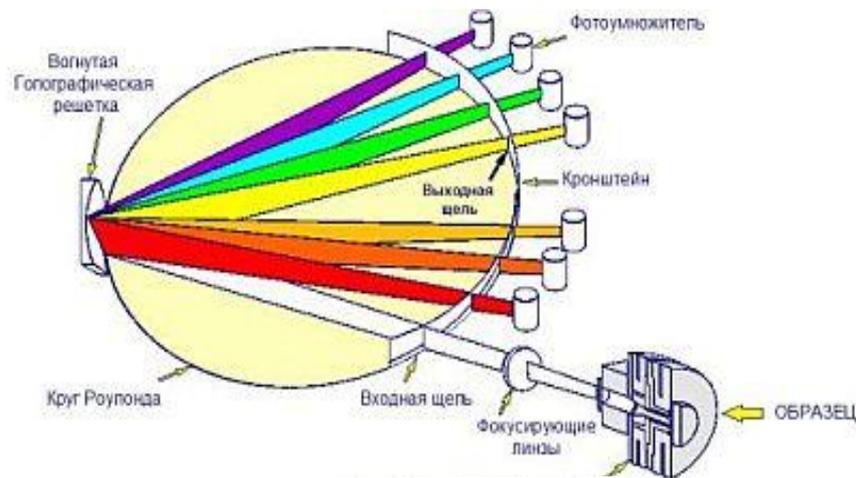
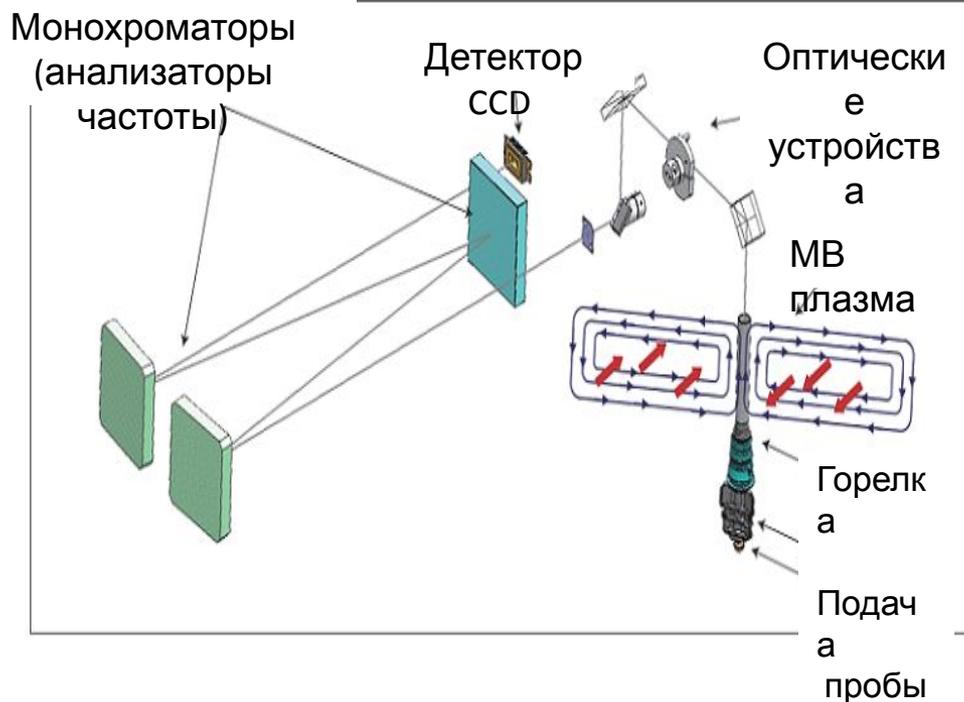
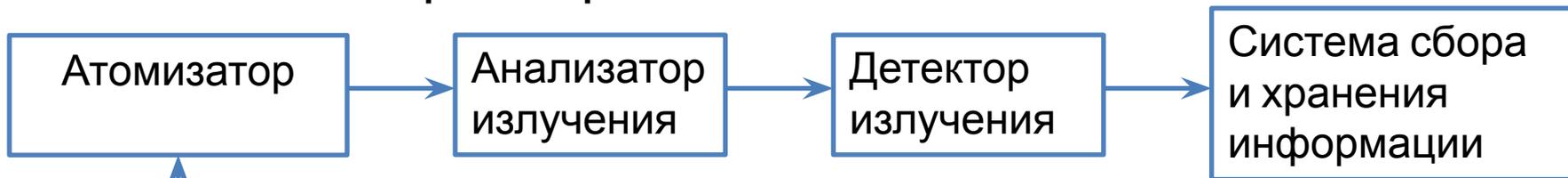
$k$  – постоянная Больцмана,  $E$  – энергия возбуждения,

$$I = A \cdot N_e \cdot h\nu \qquad I = A \cdot N_o \cdot h\nu \cdot \left( \frac{g_e}{g_o} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \right)$$

Уравнение Ломакина – Шайбе:

$$I = ac^b$$

# Схема атомно-эмиссионного спектрометра

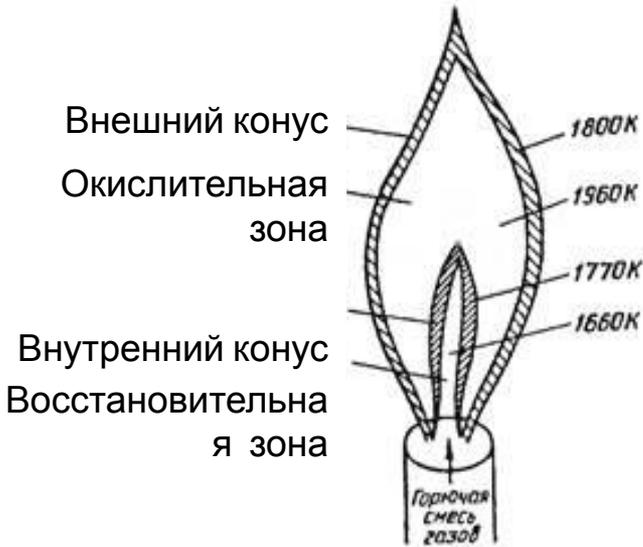


# Типы атомизаторов в АЭС

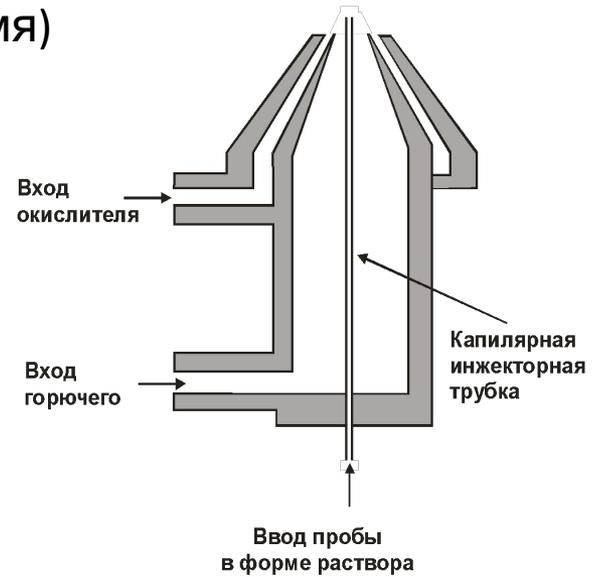
Типы источников атомизации	T, °C	Состояние пробы	C <sub>min</sub> , % масс	Воспроизводимость S <sub>r</sub>
Пламя.....	1500 – 3000	Раствор	10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-2</sup>	0,01 – 0,05
Электрическая дуга.....	3000 – 7000	Твердая	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-2</sup>	0,1 – 0,2
Электрическая искра.....	~10000 - 12000	Твердая	10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-1</sup>	0,05 – 0,10
Индуктивно связанная плазма.....	6000 – 10000	Раствор	10 <sup>-8</sup> – 10 <sup>-1</sup>	0,01 – 0,05
Индукцированная лазерным излучением .....	6000 – 10000	Твердая	10 <sup>-8</sup> – 10 <sup>-3</sup>	0,01 – 0,05

# Пламя

Эмиссионная фотометрия пламени – атомно-эмиссионная спектроскопия с атомизацией в пламени



Горелка Бекмана (турбулентное пламя)



горелка Бунзена (ламинарное пламя)



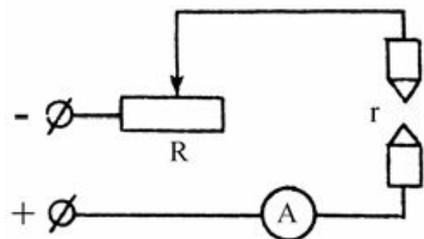
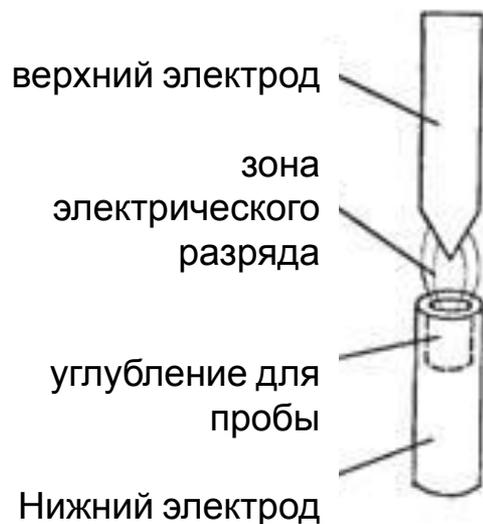
# Температура и скорость горения некоторых горючих смесей

Состав горючей смеси	Температура пламени, °К	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

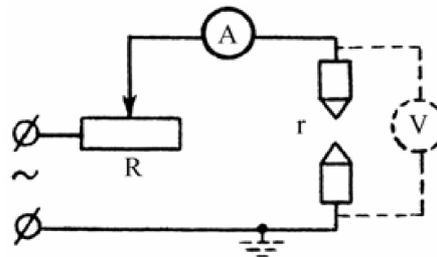
# Электрическая

## дуга

*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 инициируют либо разделением двух электродов, находящихся первоначально в контакте, либо поджигом с помощью внешней высоковольтной искры.



**Схема дуги постоянного тока**



**Схема дуги переменного тока**

$$T = 3000 - 7000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

# Электрическая

## искра

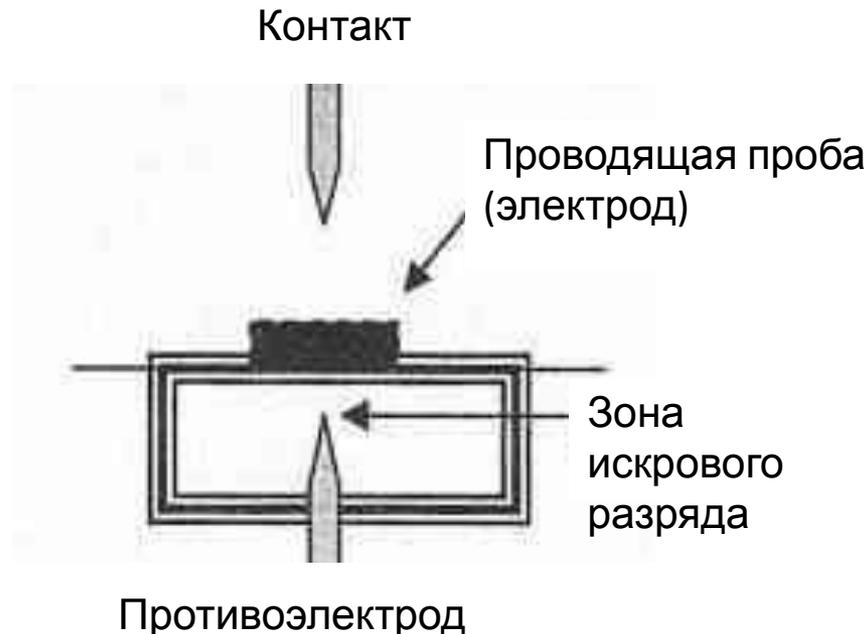
Искра представляет пульсирующий электрический разряд высокого напряжения и относительно низкой средней силы тока между двумя электродами.

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)
- искра низкого напряжения (300 – 500 В).



# ПЛАЗМА

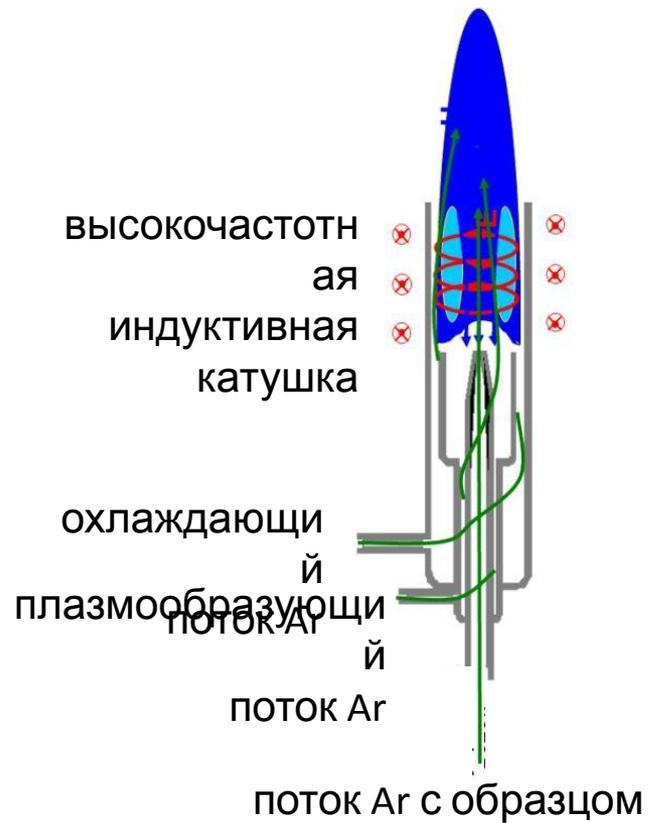
Плазма – это ионизированный газ, который макроскопически нейтрален, т.е. имеет одно и то же число положительных частиц (ионов) и отрицательных частиц (электронов). Отличительной чертой плазмы является высокая плотность носителей заряда.

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.*

# Индуктивно-связанная плазма

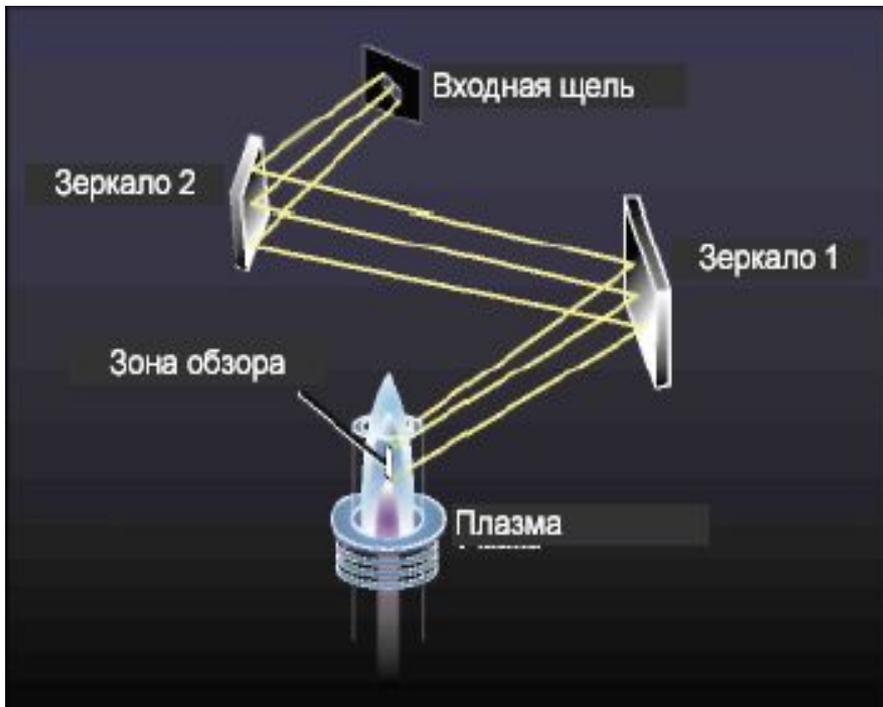


Температура газовой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000-10000 °С

Общий расход аргона ~10 ÷ 20 л/мин.

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

## Радиальный обзор плазмы



## Аксиальный обзор плазмы

