

Аналитическая химия II. Физические и физико- химические методы анализа

Лекция 5. Спектроскопические методы
анализа.

Оптическая спектроскопия

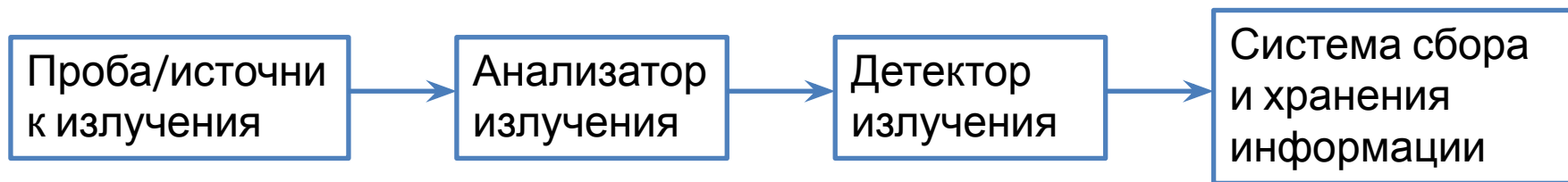
Оптическая спектроскопия

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

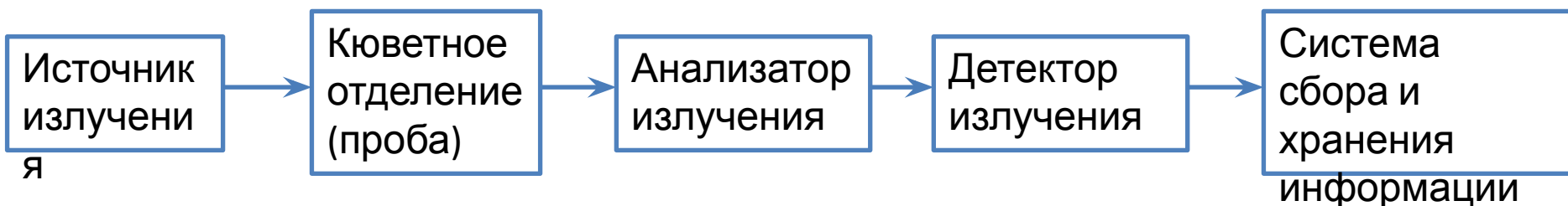
Методы оптической спектроскопии	Определяемые частицы (вид анализа по определяемым компонентам)	Взаимодействие ЭМИ с веществом
Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	атомы (элементный анализ)	поглощение
Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)	атомы (элементный анализ)	испускание
Атомно-флуоресцентная 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)

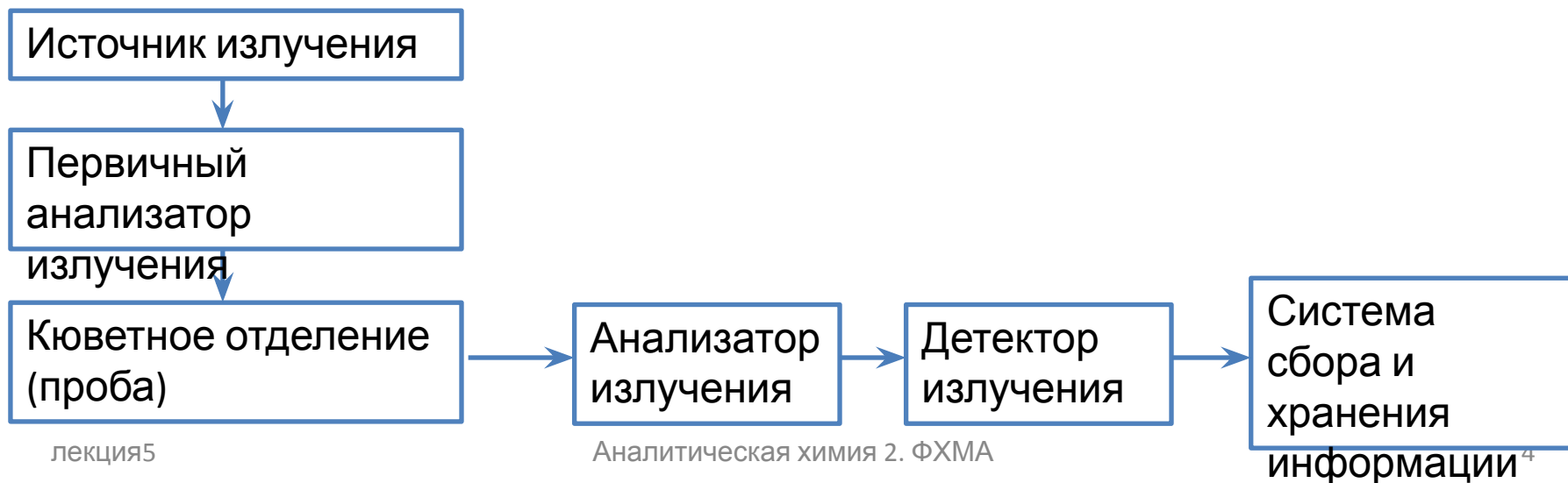
эмиссионный



абсорбционный



флуоресцентный



Анализаторы частоты (монохроматоры)

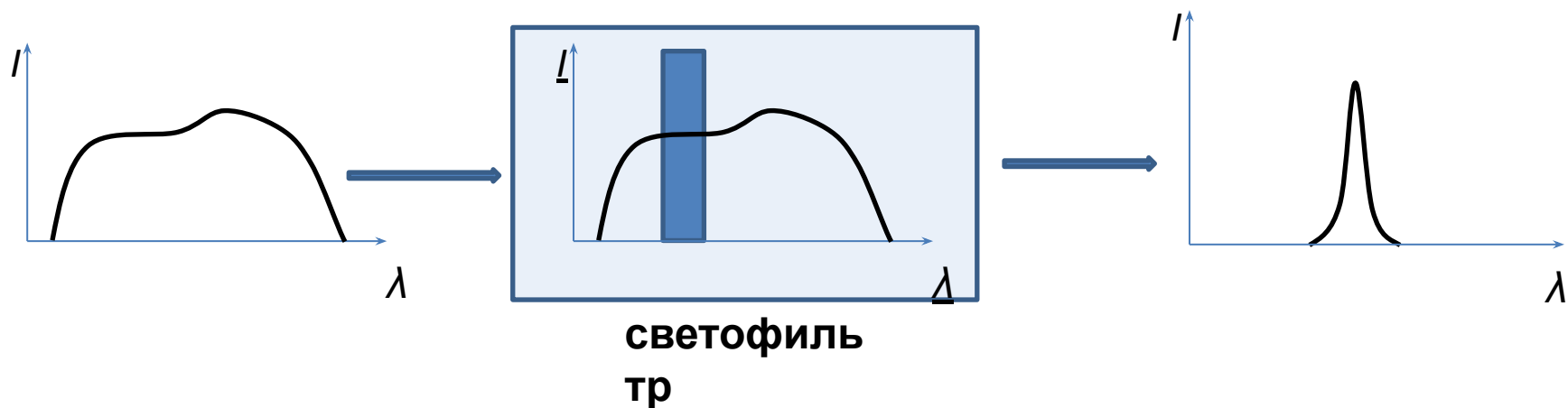
Анализатор частоты – устройство для разложения потока электромагнитного излучения по частотам (или длинам волн) или выделение из него узкого участка с определенной частотой.

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
- λ – длина волны излучения, прошедшего через фильтр
- m – порядок отражения
- n – показатель преломления диэлектрического слоя

Характеристики светофильтров:

λ_{max} – длина волны максимального пропускания

$\Delta\lambda$ – ширина спектральной полосы пропускания

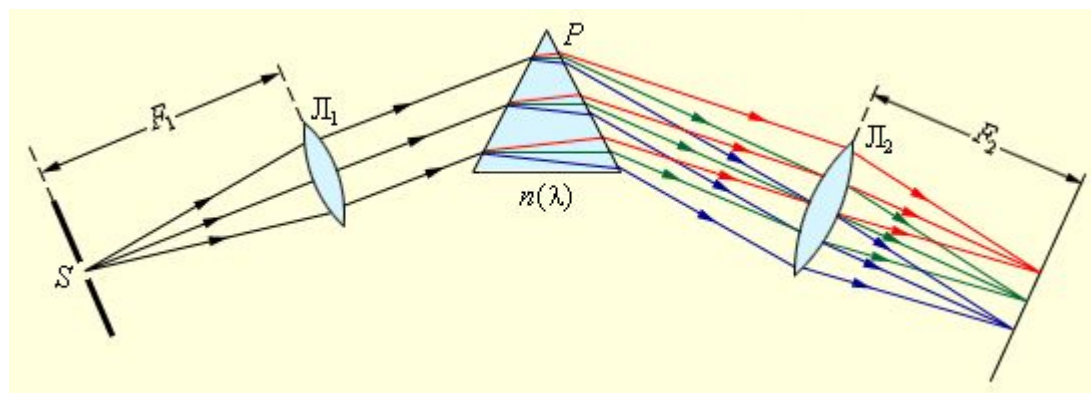
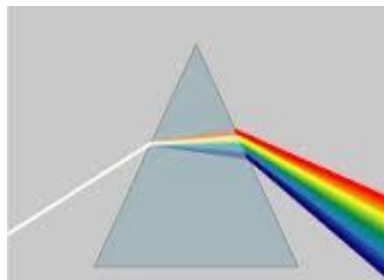
(абсорбционные ~10нм; интерференционные ~1 нм)

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

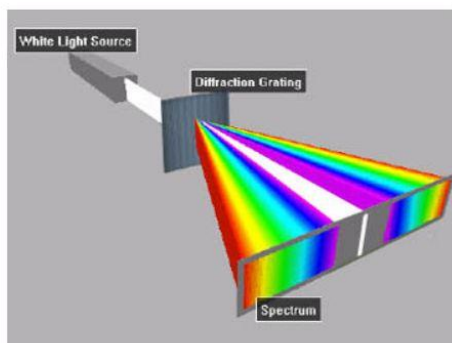
(абсорбционные до 1; интерференционные 0.4 –

Разложения потока электромагнитного излучения по частотам

Призма

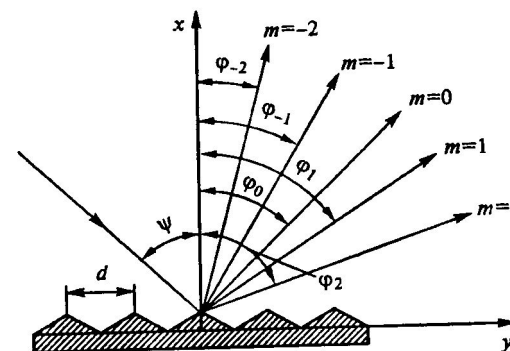


Дифракционная решетка



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

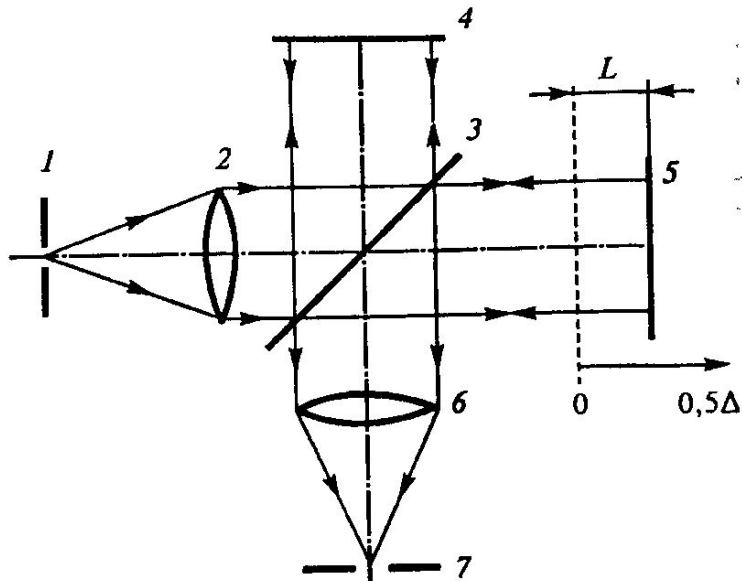
Спектральная полоса пропускания $\Delta\lambda$

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)

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

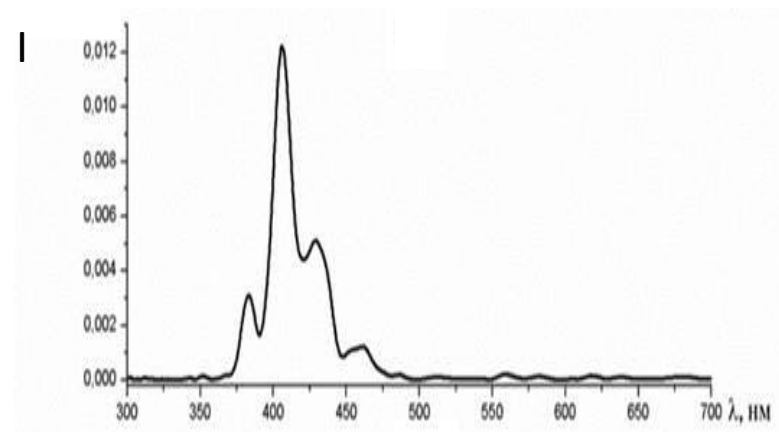
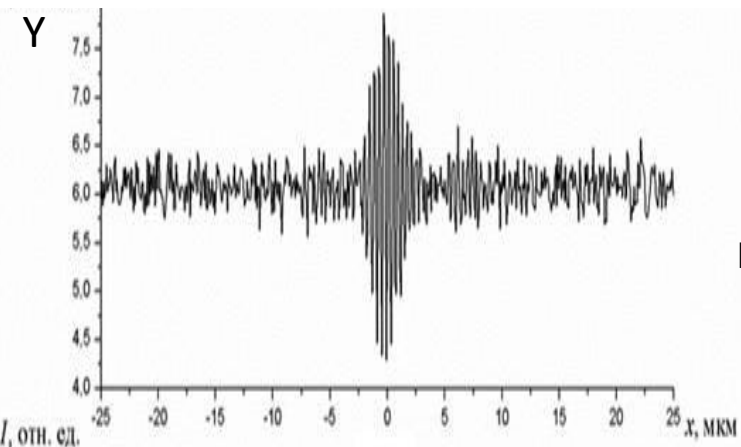
Анализаторы модуляционного типа. Интерферометр Майкельсона



- 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

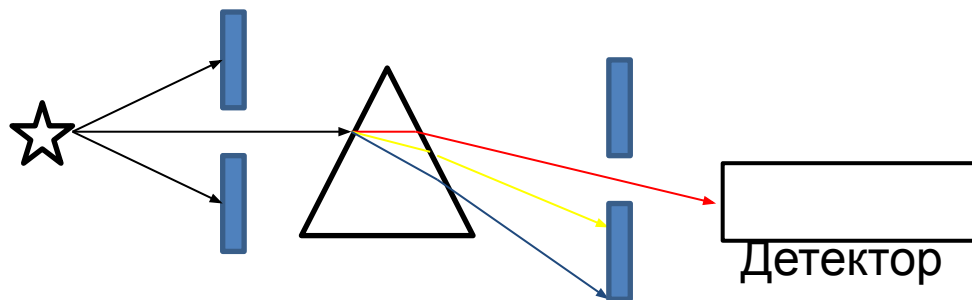
$$I(\lambda_k) = \sum_{n=0}^{N-1} Y(x_n) \cdot e^{-j \frac{2\pi}{N} kn}$$

Фурье
 преобразование
 \rightarrow
 e

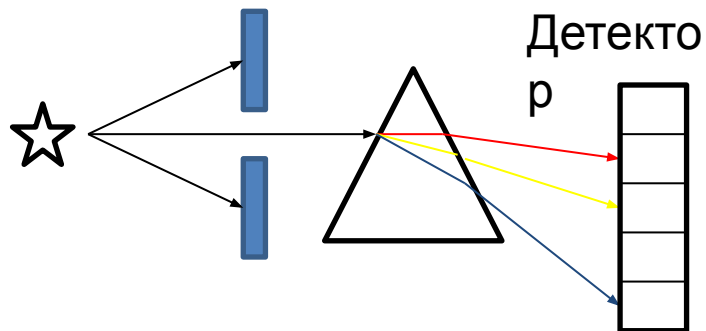


Детекторы излучения

Одноэлементные – один чувствительный элемент



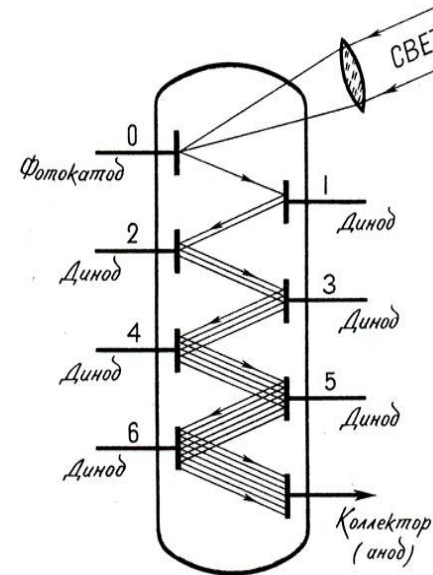
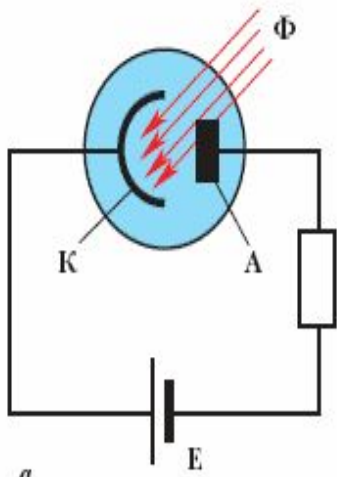
Многоэлементные – несколько чувствительных элементов



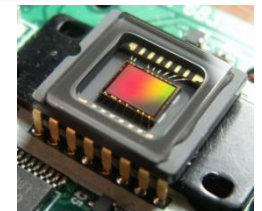
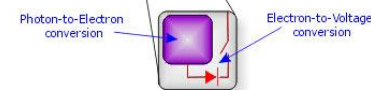
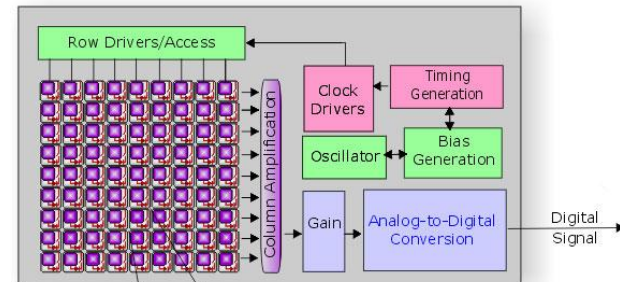
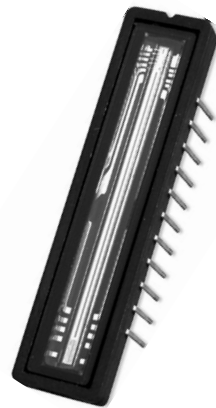
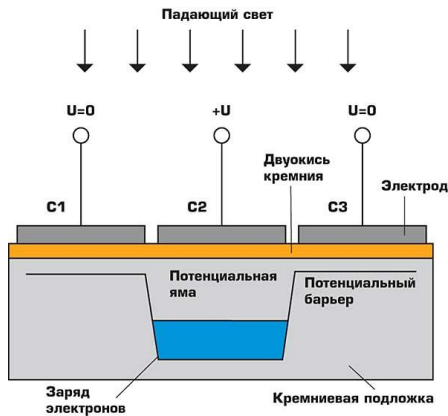
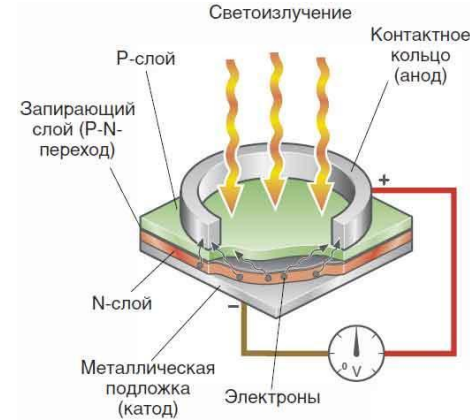
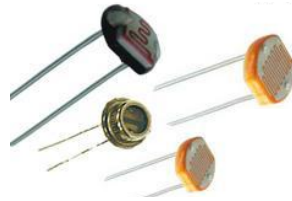
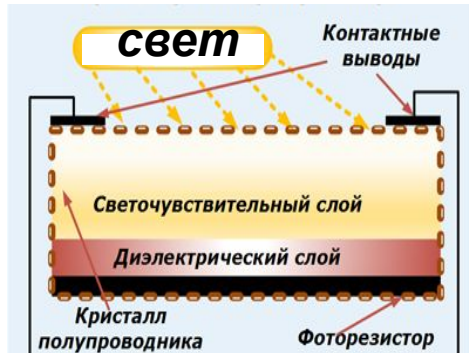
Типы детекторов

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

Фотоэлементы, фотоэлектронные умножители (ФЭУ) – использование фотоэффекта

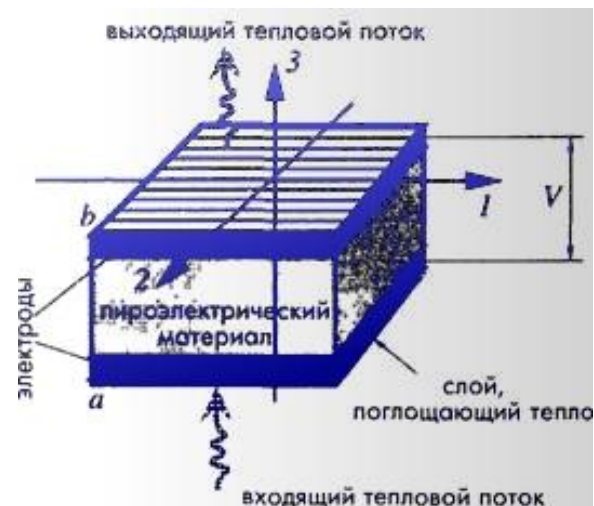
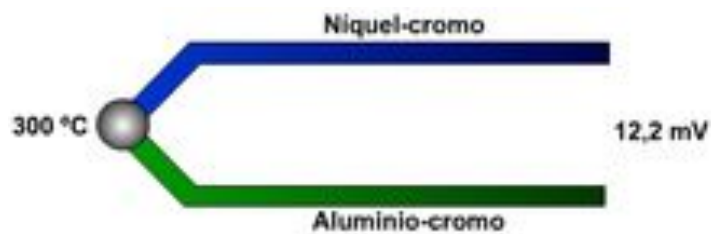


Фоторезисторы, фотодиоды, приборы с зарядовой связью (ПЗС, ССД), комплементарная структура металл-оксид-полупроводник (КМОП, CMOS)...



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

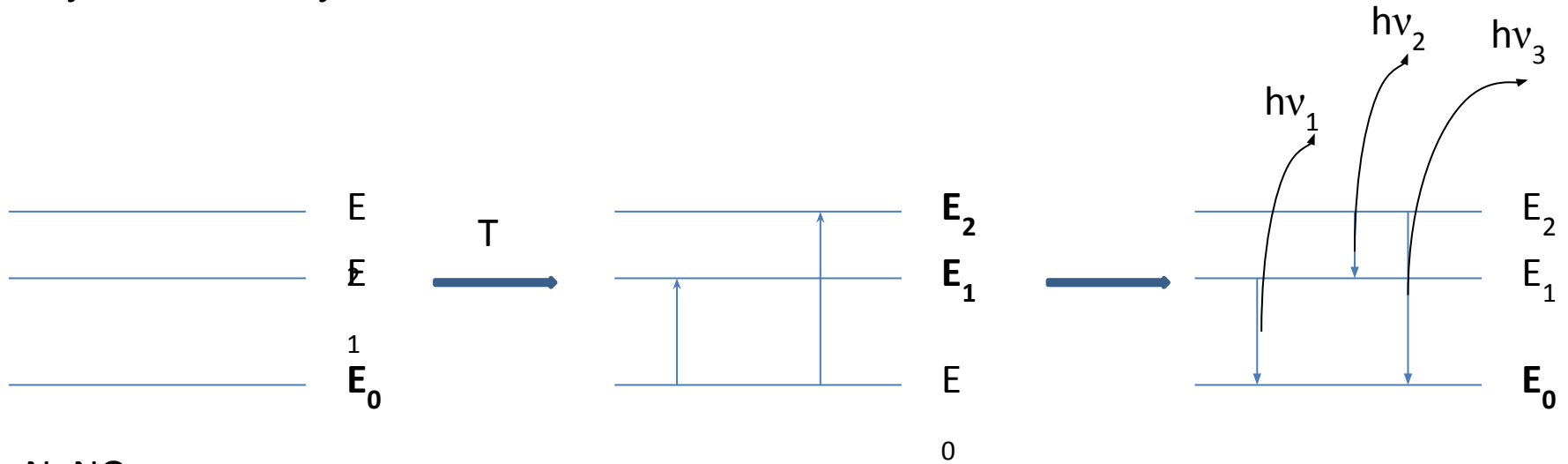
Терморезисторы, термопары, пироэлектрики



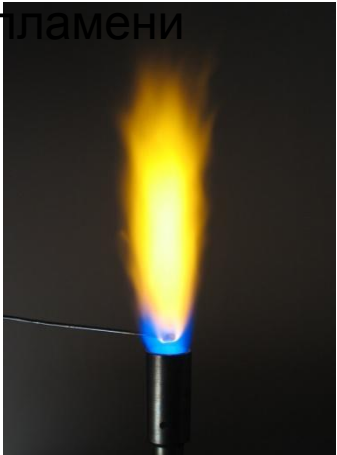
Фотохимические детекторы – преобразование излучения в химическую энергию

Атомно – эмиссионная спектроскопия

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

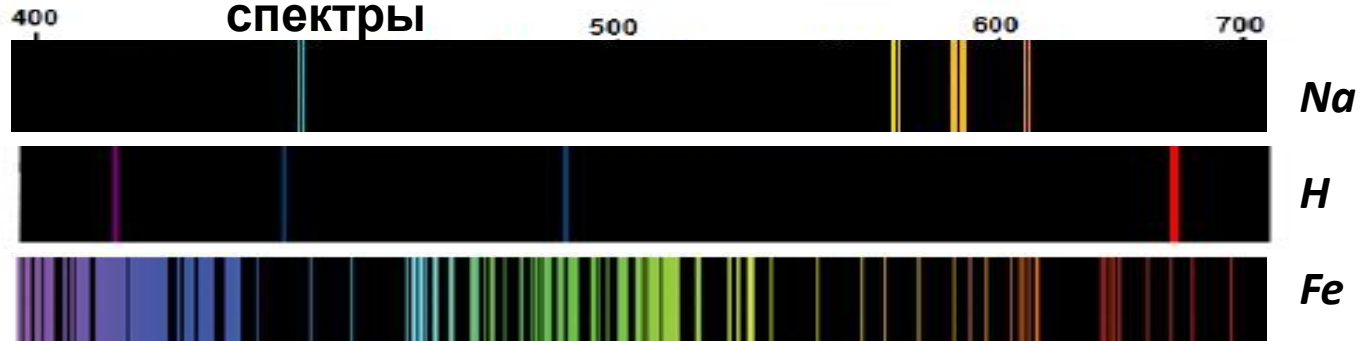


NaNO₃ в
пламени



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,

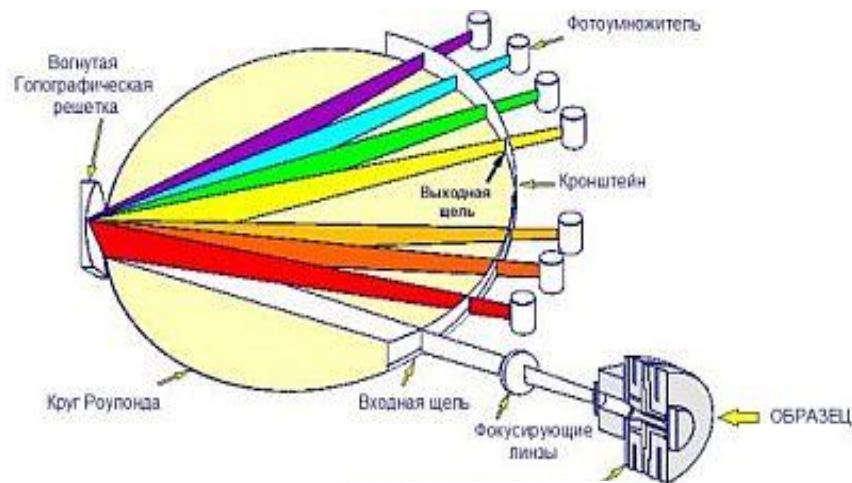
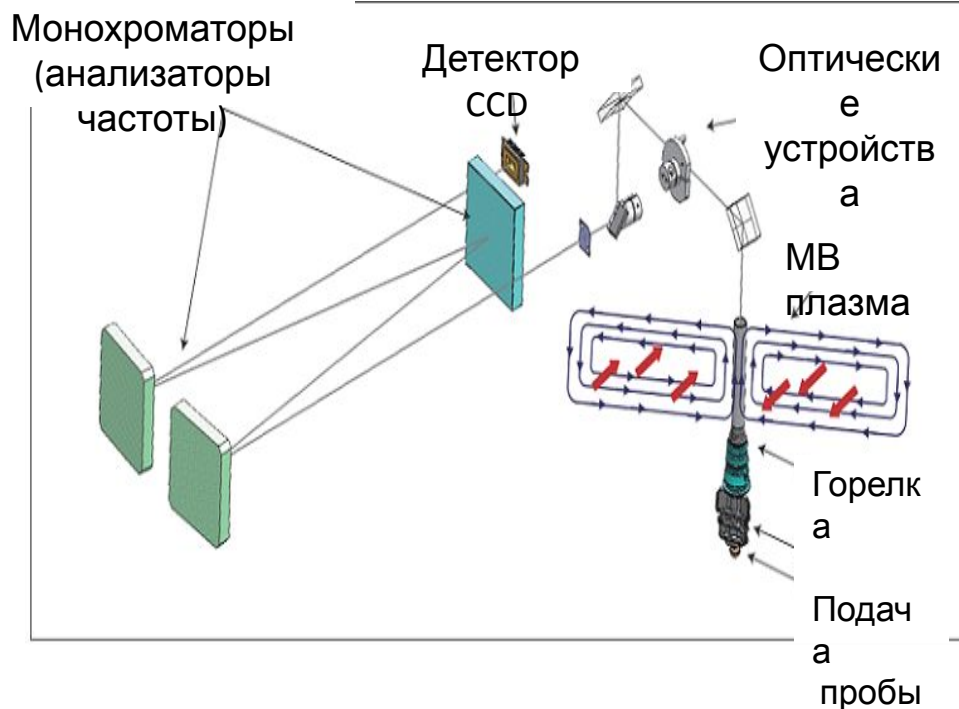
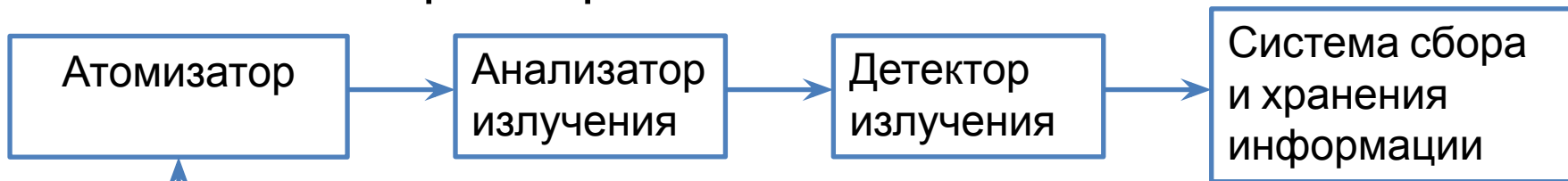
k – постоянная Больцмана, E – энергия возбуждения,

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

Уравнение Ломакина – Шайбе:

$$I = ac^b$$

Схема атомно-эмиссионного спектрометра

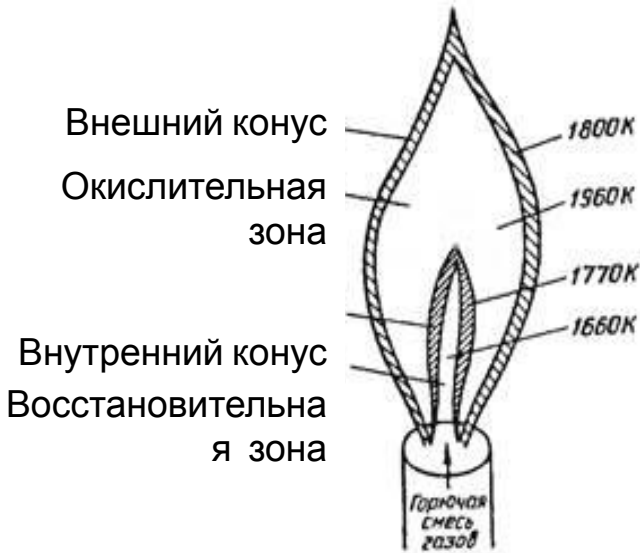


Типы атомизаторов в АЭС

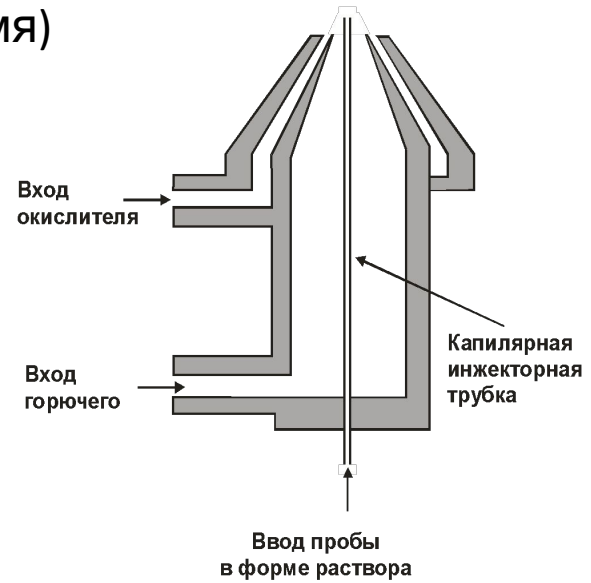
Типы источников атомизации	T, °C	Состояние пробы	C _{min} , % масс	Воспроизводимость S _r
Пламя.....	1500 – 3000	Раствор	10 ⁻⁷ – 10 ⁻²	0,01 – 0,05
Электрическая дуга.....	3000 – 7000	Твердая	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	0,1 – 0,2
Электрическая искра.....	~10000 - 12000	Твердая	10 ⁻³ – 10 ⁻¹	0,05 – 0,10
Индуктивно связанная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

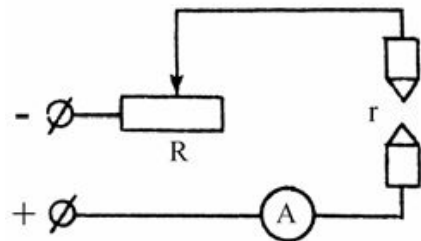
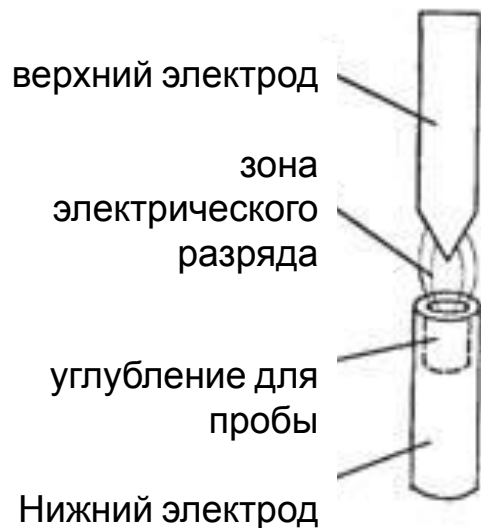


Схема дуги постоянного тока

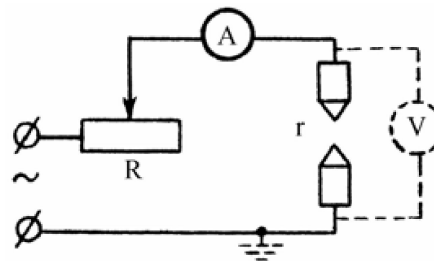


Схема дуги переменного тока

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

Электрическая

искра

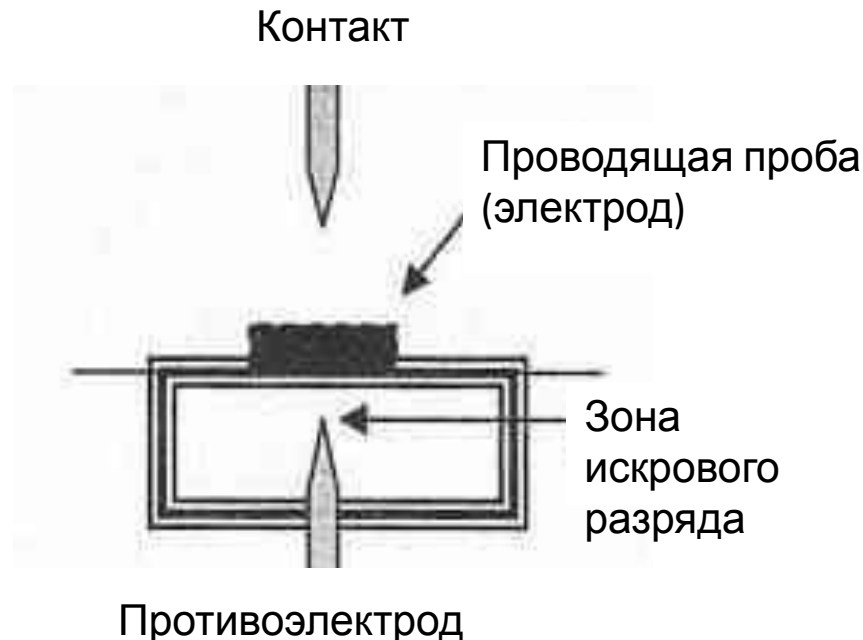
Искра представляет пульсирующий электрический разряд высокого напряжения и относительно низкой средней силы тока между двумя электродами.

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

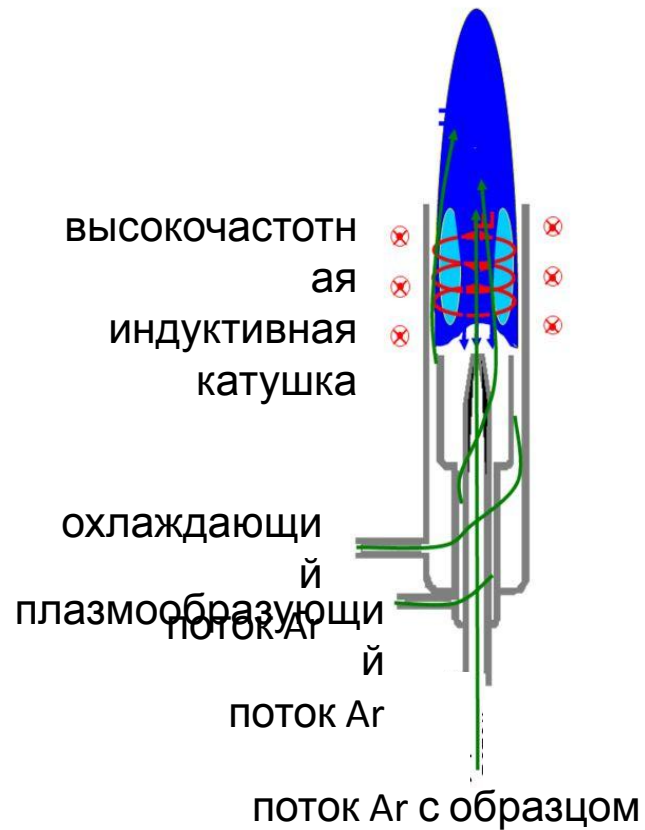
Плазма – это ионизированный газ, который макроскопически нейтрален, т.е. имеет одно и то же число положительных частиц (ионов) и отрицательных частиц (электронов). Отличительной чертой плазмы является высокая плотность носителей заряда.

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

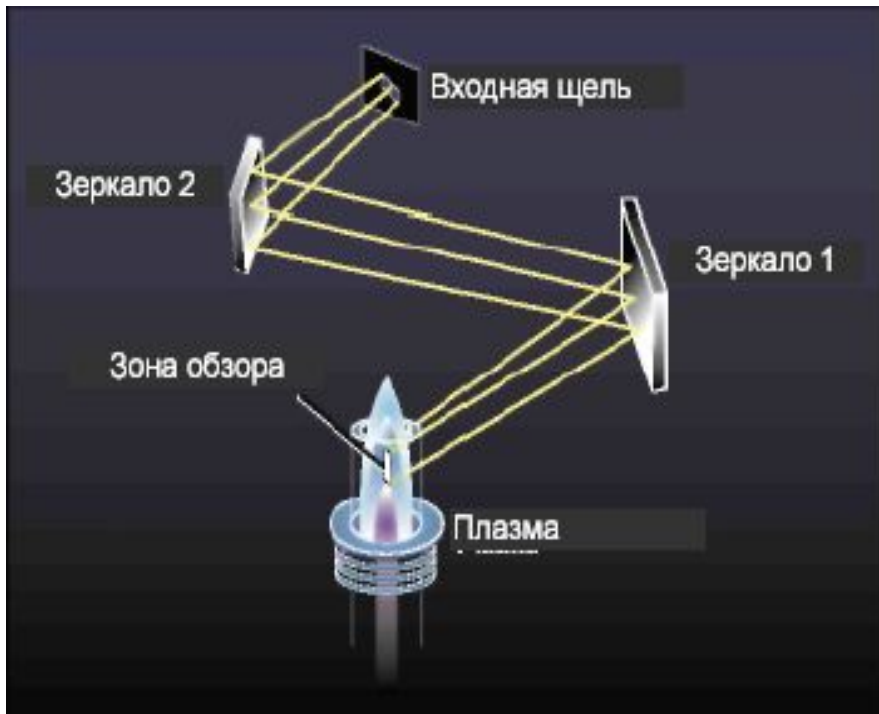


Температура газовой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000-10000 °С

Общий расход аргона ~10 ÷ 20 л/мин.

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

Радиальный обзор плазмы



Аксиальный обзор плазмы

