

20.03.01 - Техносферная безопасность

Профиль: Охрана природной среды и ресурсосбережение

Предмет: Аналитические методы контроля в
техносферной безопасности

Кафедра: Обогащение полезных ископаемых и
охрана окружающей среды – И-122.

Преподаватель: д.т.н., проф. Богданов Андрей
Викторович

Спектральные методы аналитического контроля в техносферной безопасности



Спектральные методы — наиболее обширная по числу и важная по практическому значению группа **физико-химических** методов анализа. В техносферной безопасности данные методы применяются для определения широкого спектра различных загрязняющих веществ.

Данные методы основаны на измерении различных **эффектов**, возникающих при **взаимодействии вещества** и **электромагнитного излучения**, которое имеет двойственную природу, — это и волна, и частица (корпускула).

Электромагнитное излучение может **поглощаться** атомами или молекулами или **испускаться** атомами вещества. При этом частицы переходят **из одного энергетического состояния в другое.**

Каждому переходу отвечает **монохроматическая спектральная линия.** **Интенсивность** спектральной линии зависит от многих факторов, в том числе и от **концентрации** испускающих или поглощающих частиц, что, собственно, и позволяет проводить количественный спектральный анализ.

Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (МАС) основана на избирательном **поглощении света** молекулами или ионами вещества в растворе.

Поглощение квантов электромагнитного излучения ($h\nu$) видимого ($\lambda = 400\text{—}750$ нм) и УФ ($\lambda = 200\text{—}400$ нм) диапазонов молекулой или ионом обусловлено **переходом электронов на орбитали с более высокой энергией**.

Излучение в видимой области спектра поглощают только **окрашенные соединения**, излучение в ближней УФ-области спектра поглощают **окрашенные и бесцветные растворы**.

В МАС различают методы **фотоколориметрии** и **спектрофотометрии**, подчиняющиеся единому **закону светопоглощения Бугера — Ламберта — Бера**, в соответствии с которым при прохождении через слой раствора монохроматического светового потока с интенсивностью I_0 его интенсивность в результате поглощения уменьшается до значения по уравнению

$$I = I_0 * 10^{-k \cdot l \cdot C},$$

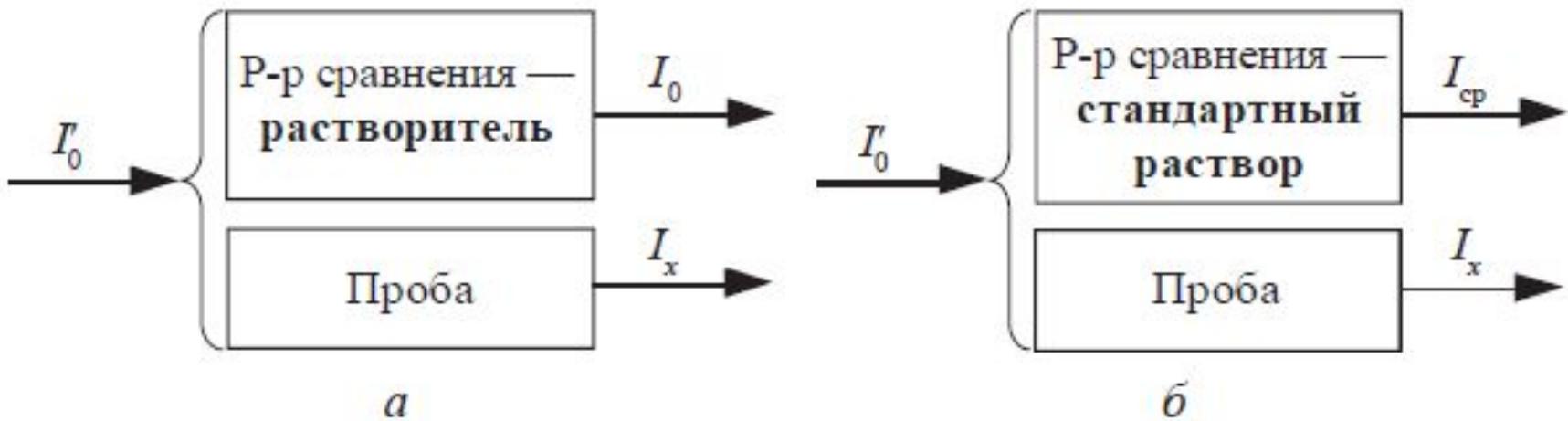
где k — **коэффициент светопоглощения**, зависящий от природы растворенного вещества, температуры, растворителя и длины волны света; C — **концентрация раствора**; l — **толщина поглощающего слоя**.



Особенности методов фотоколориметрии и спектрофотометрии

Оптическую плотность исследуемых растворов определяют относительно раствора **сравнения**, оптическая плотность которого принимается за ноль.

Метод **абсолютной** спектрофотометрии (фотоколориметрии) основан на измерении **светопоглощения** анализируемого раствора относительно **раствора сравнения**, в качестве которого может использоваться **чистый** растворитель или раствор, содержащий все компоненты анализируемого раствора, кроме определяемого вещества (рис.).



Прохождение светового потока в абсолютном (а) и дифференциальном (б) методах МАС

Метод **дифференциальной** МАС основан на измерении **светопоглощения** анализируемого раствора относительно **раствора сравнения**, содержащего **определенное количество** стандартного образца испытуемого вещества или его заменителя (рис.). Такой прием расширяет область концентраций, в которой соблюдается основной закон светопоглощения, и увеличивает точность анализа концентрированных растворов.

Примеры оборудования для МАС



Спектрофотометр UV-1800



ФОТОМЕТР КФК-3 КП



Кюветы для спектрофотометров

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

ААС — спектральный метод количественного анализа, основанный на избирательном поглощении излучения *свободными невозбужденными атомами* вещества, **способными поглощать излучение** тех же частот, которые сами способны испускать. Атом при поглощении кванта света переходит в более высокое энергетическое состояние. В возбужденном состоянии атом находится в течение непродолжительного времени (10^{-8} с), затем он **возвращается** в основное состояние **с выделением энергии** в виде **излучения или тепла**. Таким переходам соответствуют так называемые **резонансные линии** в спектрах поглощения данного элемента с частотой:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h},$$

где E_2 и E_1 — энергии возбужденного и основного уровней соответственно, эВ; h — постоянная Планка; ν - частота колебаний, Гц.

При ААС анализируемую пробу предварительно переводят в **парообразное состояние**. Через слой атомного пара пропускают **монохроматическое излучение определенной длины волны** (в диапазоне 190—850 нм). **Интенсивность** излучения, прошедшего через атомный слой, **уменьшается** в зависимости от **концентрации** поглощающих атомов.

В ААС используют прецизионные высокоавтоматизированные приборы — **атомно-абсорбционные спектрофотометры**, основными узлами которых являются: **источник излучения, атомизатор, монохроматор** и устройство для **детекции и регистрации** аналитического сигнала.

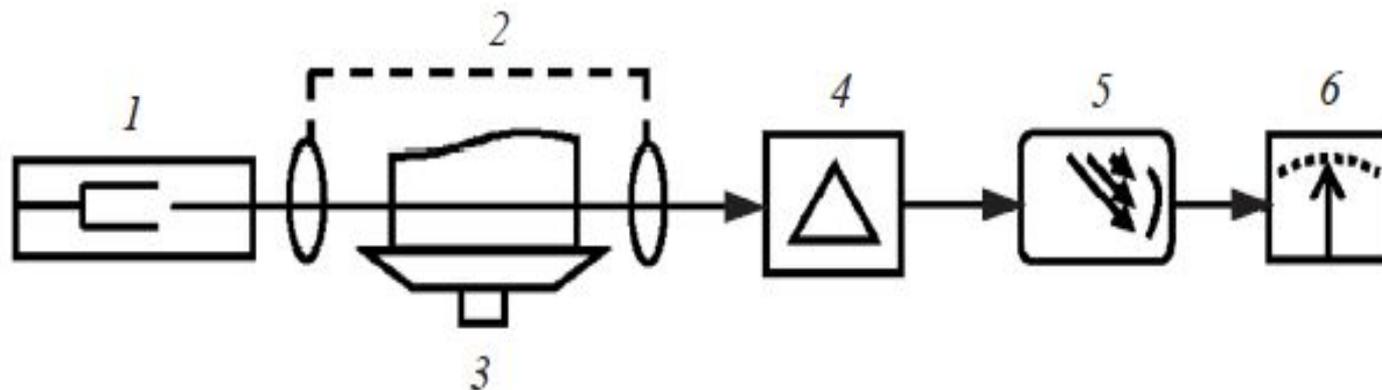


Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 – источник излучения; 2 – оптическая система; 3 – атомизатор; 4 – монохроматор; 5 – детектор; 6 – блок обработки сигнала

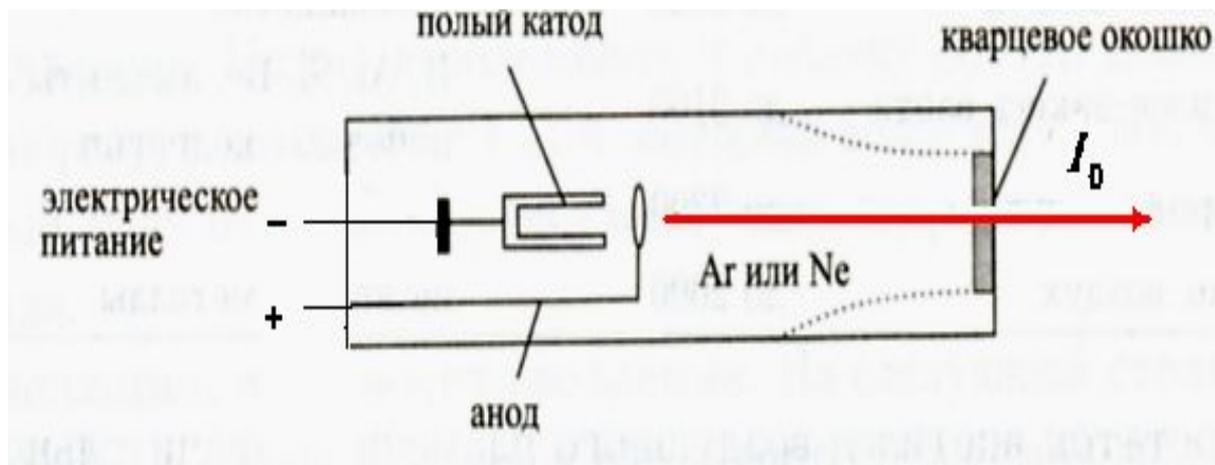
Перевод анализируемой пробы в атомизированное состояние осуществляют в **пламенных** или **электротермических атомизаторах** при температуре до 3000 °С. Первый способ подходит для атомизации и определения **большого числа элементов** при **коротком времени анализа** и относительно **низких затратах**. Во втором случае — выше **эффективность атомизации** и **чувствительность** определения, есть возможность применения **индивидуального программированного температурного режима** для отдельных соединений и проведения измерений в вакуумной УФ-области спектра (< 186 нм).

Способы количественного определения в ААС аналогичны таковым в МАС: по градуировочному графику, сравнением со стандартным образцом или методом добавок.

К источникам первичного излучения для ААС предъявляют следующие требования:

- 1) они должны **испускать спектр** определяемого элемента;
- 2) линии в спектре испускания должны быть **узкими**;
- 3) излучение должно иметь **постоянную интенсивность**;
- 4) **фоновое** излучение должно быть **минимальным**.

Чаще всего для получения поглощаемого излучения используют **лампы с полым катодом**. Лампы с полым катодом относятся к числу источников излучения с разрядом низкого давления. В таких источниках испускание света происходит электрического разряда между двумя электродами при давлении менее 100 кПа.

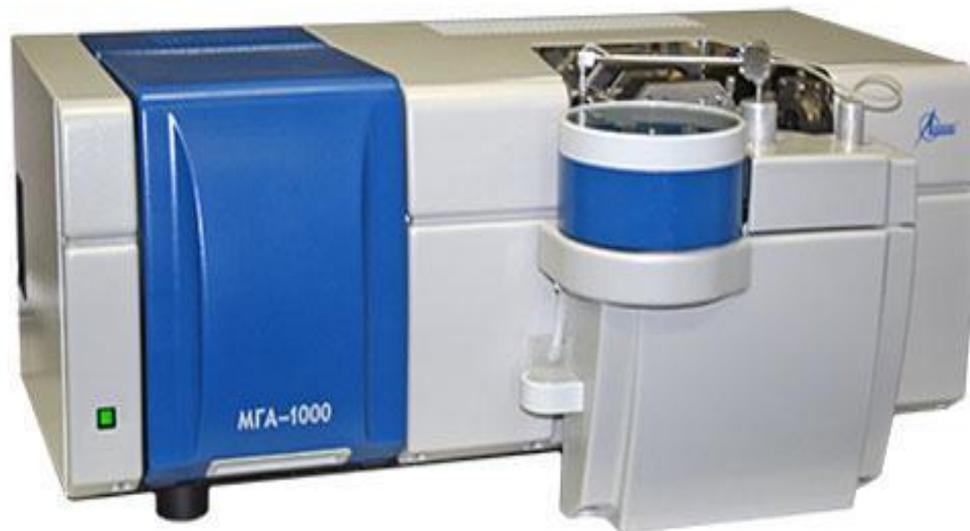


Лампа заполняется **инертным газом** (неоном или аргоном). После приложения напряжения ионы-наполнителя **устремляются к катоду** и бомбардируют его поверхность. **Столкновения** ионов газа-наполнителя с атомами металла приводят к их **возбуждению**. При снятии этого возбуждения **излучается квант света**

Примеры оборудования для ААС



**Атомно-абсорбционный
спектрометр AA-7000 (Shimadzu)**



**Атомно-абсорбционный
спектрометр «МГА-1000»**



**Спектральные источники излучения (лампы с полым катодом) к
атомно-абсорбционным спектрометрам**

Конфигурации атомно-абсорбционного спектрометра AA-7000



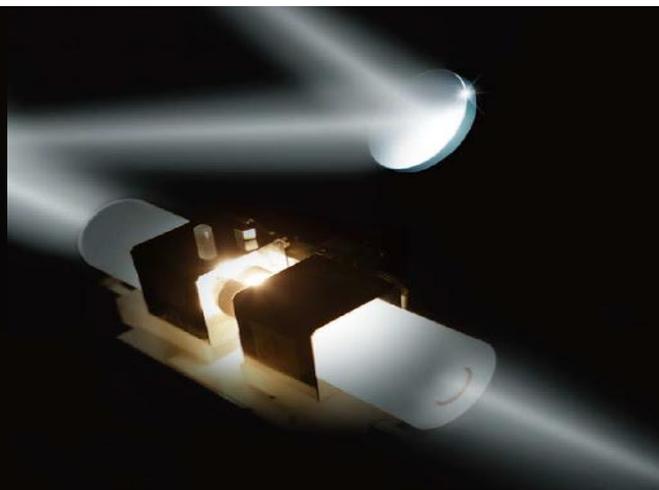
AA-7000F
модель с пламенной
атомизацией



Модель с электро-
термической
атомизацией
AA-7000G



Система с двойной атомизацией



Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)

АЭС — метод определения элементного состава вещества по **оптическому спектру**, испускаемому его **возбужденными атомами**. Проба вводится в **атомизатор**, в котором при **повышенной температуре** часть атомов переходит в **возбужденное состояние** за счет перескоков валентных электронов с основного уровня на более высокие **энергетические уровни**. Через очень небольшой промежуток времени (10^{-8} с) электроны возвращаются на свои основные уровни, испуская **излишек энергии** в виде квантов электромагнитного излучения с частотой ν , равной

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h},$$

где h — постоянная Планка; E_2 и E_1 — энергии возбужденного и основного уровней электрона, эВ.



Схематическое изображение электронных переходов при абсорбции и эмиссии излучения

Если к атому подвести достаточное количество **энергии** (например, термической), то один или несколько электронов данного атома могут **перейти** с низкоэнергетического уровня (основное состояние) на более высокоэнергетический уровень (возбуждённое состояние). Такое явление называется **абсорбцией**. Однако нахождение электрона в возбуждённом состоянии не является устойчивым, поэтому через какое-то время он переходит обратно в основное состояние с выделением избыточной энергии в виде излучения.

Качественный АЭС-анализ основан на том, что каждый химический элемент излучает **характерный** линейчатый спектр с большим числом линий. Для качественного обнаружения элементов устанавливают **наличие или отсутствие** в спектре только так называемых **аналитических (последних) линий**, при уменьшении концентрации элемента в пробе они исчезают в последнюю очередь. Чаще всего последние линии — **резонансные**, для всех элементов они изучены, их длины волн (λ , нм) и интенсивности приведены в спектральных таблицах и атласах.

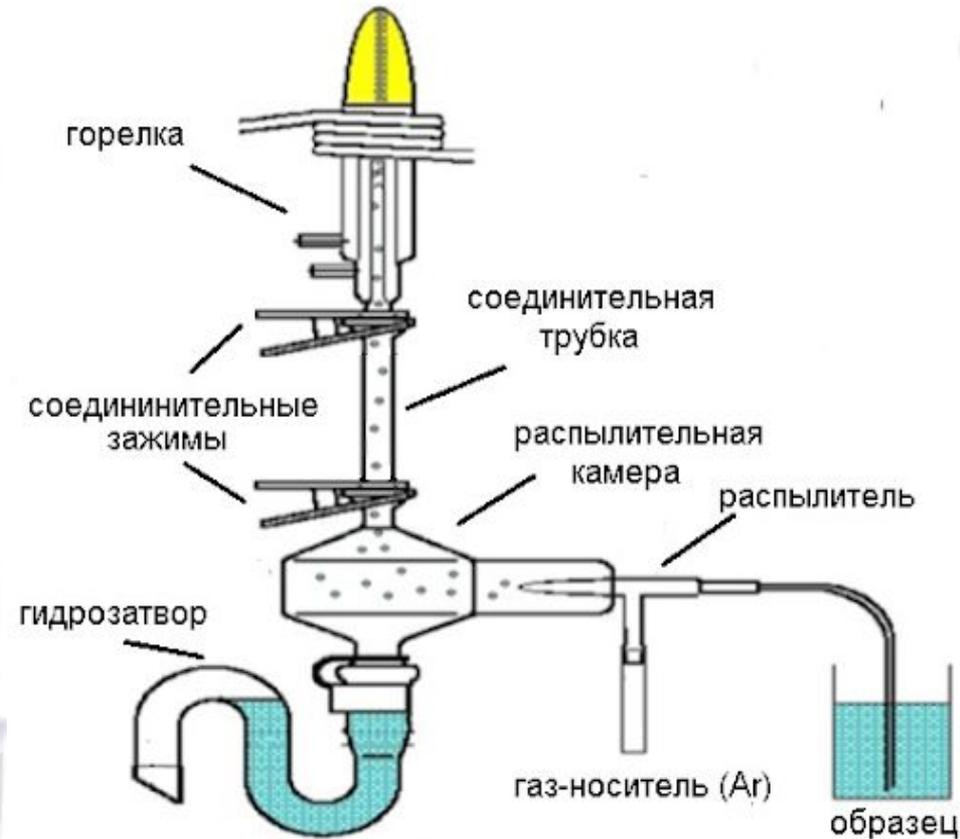
Количественный АЭС-анализ основан на **зависимости интенсивности** излучения (или спектральных линий) от **концентрации** определяемых элементов в пробе. Интенсивность излучения оценивают по силе тока регистратора или визуально, интенсивность спектральных линий — по почернению фотопластины.

Основными расчетными методами количественного АЭС-анализа являются метод **трех эталонов** и **метод добавок** с построением графика.

Метод трех эталонов имеет два варианта: а) переменного графика; б) постоянного графика.

Двух эталонов для построения прямой обычно достаточно, но реально бывают отклонения от линейной зависимости, поэтому третий эталон используют для большей надежности.

Примеры оборудования для АЭС



**Спектрометры эмиссионные с индуктивно связанной плазмой
ICPE 9000**

Блок отделения плазмы эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой ICP-AES 9000



Радиальный обзор



Процесс спектрального анализа МАС, ААС, и АЭС состоит из следующих основных звеньев:

- **Пробоподготовка** (подготовка образца) – перевод пробы в жидкое состояние;
- **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.

Пробоподготовка

МАС, ААС, и АЭС

ГАЗ

Осаждение на фильтр с последующим озолением/растворением.

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

Перевод в раствор:

- Растворение (орг/неорг р-ми);
- Сплавление/спекание;
- Озоление;
- Специальные (МВЧ, УФ, УЗ и тд).

ЖИДКОСТЬ

1. Разбавление (орг/неорг р-ми);
2. Разложение (кислотное, МВЧ, и т. д.).

Основные загрязняющие компоненты	Нормативы	Метод
Цветность	ПДКп.в.= 20 гр.	МАС
Нефтепродукты	ПДКп.в.= 0,1 мг/л ПДКр.х. = 0,05 мг/л ПДКх.п.к.б. = 0,3 мг/л	МАС
Фенолы	ПДКп.в.= 0,25 мг/л	МАС
Лигносulfонаты	ПДКх.п.к.б. = 0,3 мг/л	МАС
Нитраты	ПДКп.в.= 45 мг/л ПДКр.х. = 40 мг/л ПДКх.п.к.б. = 45 мг/л ПДКп. = 130 мг/кг	МАС
ПАВ	ПДКп.в.= 0,5 мг/л ПДКр.х. = 0,1 мг/л	МАС
Алюминий	ПДКп.в.= 0,5 мг/л ПДКр.х. = 0,04 мг/л ПДКх.п.к.б. = 0,2 мг/л	МАС, ААС, АЭС
Железо	ПДКп.в.= 0,3 мг/л ПДКр.х. = 0,1 мг/л ПДКх.п.к.б. = 0,3 мг/л	МАС, ААС, АЭС
Мышьяк	ПДКп.в.= 0,05 мг/л ПДКр.х. = 0,05 мг/л ПДКх.п.к.б. = 0,01 мг/л ПДКп. = 2,0 мг/кг	МАС, ААС, АЭС

Применение спектральных методов для некоторых загрязняющих веществ в окружающей среде.

ПДКп.в – ПДК питьевой воды, ПДКр.х. – ПДК рыбохозяйственных водоемов, ПДКх.п.к.б. - ПДК объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, ПДКп. – ПДК почв.