



Уральский
федеральный
университет

Физико-химические методы анализа.

Атомно эмиссионный спектральный анализ.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Химические методы основаны на химической реакции. Аналитическим сигналом эффект химической реакции.

Физические методы основаны на выделении и измерении аналитического сигнала от какого-либо физического свойства определяемого компонента

Физико-химические методы основаны на таких химических реакциях в результате которых меняется физическое свойство, подлежащее инструментальной регистрации.

Достоинства:

- Простота
- Низкая себестоимость
- Точность определения больших концентраций

Недостатки:

- Невозможность определения микроколичеств
- Длительность выполнения
- Невозможность автоматизации

Достоинства:

- Высокая чувствительность определения
- Возможность определения как микро так и макроколичеств
- Документальная регистрация результатов анализа
- Возможность проведения дистанционного и неразрушающего анализа

Недостатки:

- Требуется наличие эталонов
- Высокая стоимость анализа
- Требуются специалисты высокой квалификации

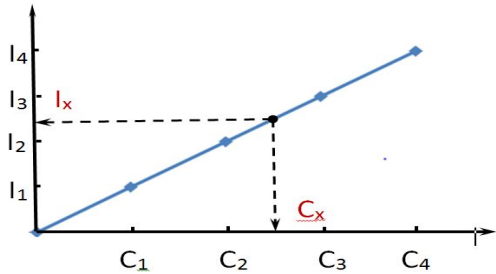
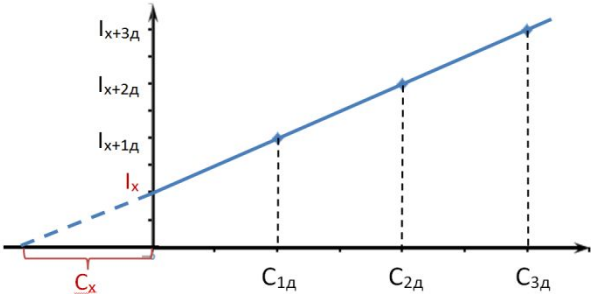
Способы нахождения концентрации и массы вещества в ФХМА.

Аналитическую информацию в ФХМА получают виде аналитического сигнала, который каким-то образом связан с концентрацией компонента в пробе.

$$I = f(C)$$

*I = KC – условие проведения анализа

Общие способы нахождения концентрации и массы:

1. Теоретический расчетный	<p style="text-align: center;">$I = KC$</p> 
2. Метод градуировочного графика	
3. Метод сравнения	
4. Метод добавок	

Классификация методов инструментального анализа

❖ **Спектральные методы анализа.**

Абсорбционные и эмиссионные методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения веществом.

❖ **Электрохимические методы анализа**

Основаны на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества.

❖ **Ядерно-физические методы анализа**

Основаны на облучении исследуемых образцов потоками возбуждающего излучения (нейтронами, заряженными частицами, γ -квантами) и затем регистрации возникающего вторичного излучения атомов образца.

❖ **Хроматографические методы анализа**

Динамический **метод** разделения и определения веществ, **основанный на** многократном распределении компонентов между двумя фазами - подвижной и неподвижной.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Под АЭСА понимают методы определения элементного состава вещества по оптическому спектру, испускаемому его возбужденными атомами.

- 1) Проба вводится в устройство для атомизации и возбуждения.
- 2) При определенных условиях часть атомов переходит в возбужденное состояние за счет перескоков валентных электронов с основного уровня на более высокие энергетические уровни.
- 3) При возвращении электронов на свои основные уровни испускается излишек энергии в виде квантов электромагнитного излучения с частотой ν , равной:

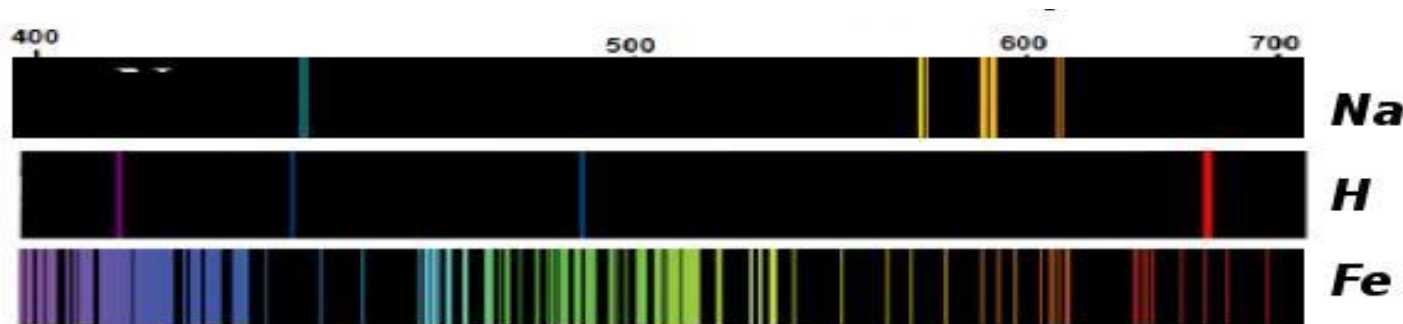
$$\Delta E = E_1 - E_0 \approx h\nu$$

(h – постоянная Планка, E_1 и E_0 – энергии уровней электрона)

- 4) Прием и регистрация излучения.

Эмиссионные линейчатые спектры.

Число линий, длины их волн и интенсивность в спектре специфичны для атомов каждого элемента.



Интенсивность каждой линии в спектре зависит от числа атомов, излучающих данную частоту.

$$I_{mn} = A_{mn} N_{mn} h \nu_{mn} \quad (1)$$

A_{mn} - вероятность перехода электрона с уровня m на уровень n

$$N_m = N_0 g_m / g_0 e^{E_m / kT} \quad (2)$$

N_{mn} - число возбужденных атомов

N_0 – общее число атомов в плазме

g_m, g_0 - статистические массы уровней (некая атомная константа)

Объединяя уравнения получим

$$I_{mn} = A_{mn} N_0 g_m / g_0 e^{E_m / kT} h \nu_{mn} \quad (3)$$

Наиболее интенсивные (яркие) линии обладают наибольшей вероятностью перехода A_{mn} и самым низким потенциалом возбуждения. Они обусловлены переходами электронов с возбужденного уровня на 1-й или 2-й основные уровни. Такие линии носят название **резонансных линий**.

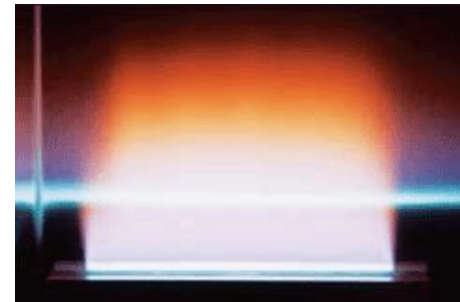
По величинам потенциалов возбуждения резонансных линий элементы делят на три группы

- 1,6 – 3,0 эВ – легковозбудимые (щелочные и щелочноземельные)
- 3 – 12 эВ - средневозбудимые (остальные элементы)
- 12 – 20 эВ – трудновозбудимые (инерт. газы, галогены)

Источники возбуждения.

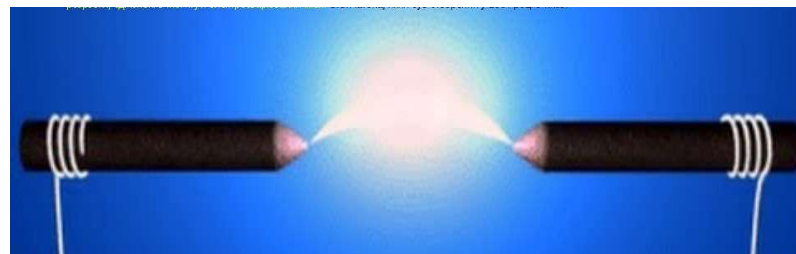
1) Газовое пламя

- ❖ $T = \text{до } 3000^{\circ}\text{C}$
- ❖ Для легковозбудимых щел. и щел.зем Me
- ❖ Для анализа газообразных и жидких проб, впрыскиваемых в поток горючей смеси
- ❖ Достоинство – высокая стабильность работы устройства и хорошая воспроизводимость результатов анализа.



2) Дуга электрического тока (постоянного или переменного)

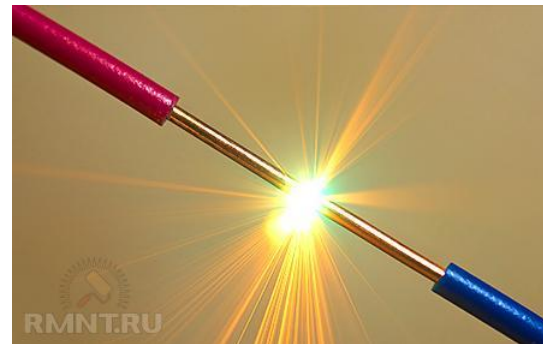
- ❖ $T = 4000 - 8000^{\circ}\text{C}$
- ❖ Для средневозбудимых элементов
- ❖ Для анализа твердых проб
- ❖ Менее стабильны в работе (флуктуация дуги), воспроизводимость результатов анализа ниже.



Источники возбуждения

3) Электрическая искра

- ❖ $T = 10000-12000^{\circ}\text{C}$
- ❖ Для трудновозбудимых элементов
- ❖ Для анализа твердых проб
- ❖ Особенность - кратковременность воздействия и отсутствие термодинамического равновесия
- ❖ Достоинство – стабильность выше, чем у дуги.



4) Индуктивно связанная плазма (ИСП)

- ❖ Самое современное устройство для атомизации и возбуждения с лучшими аналитическими возможностями
- ❖ $T = 6000-10000^{\circ}\text{C}$
- ❖ Для средне- и трудновозбудимых элементов
- ❖ Для анализа любых проб
- ❖ Недостаток – высокая стоимость устройства



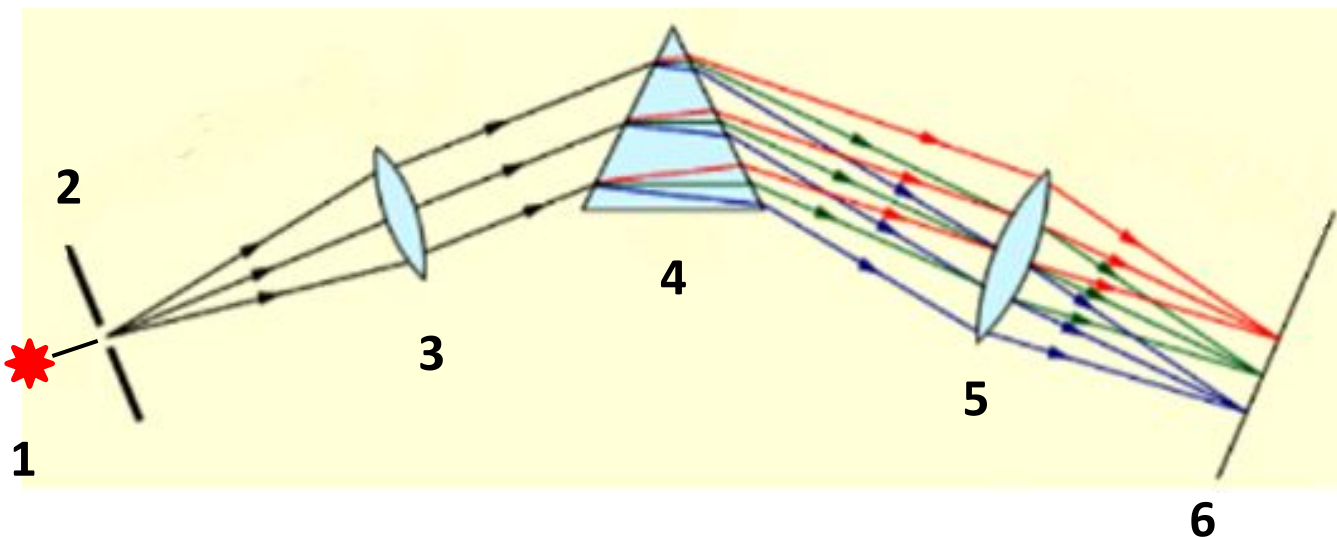
Источники возбуждения

5) Лазер

- ❖ Анализ элементного состава образца в различном агрегатном состоянии (твердом, жидком, газообразно)
- ❖ Малое количество вещества (около 1-10 нг)
- ❖ Возможность послойного и локального анализа
- ❖ Определение концентраций элементов на уровне $10^{-4} - 10^{-6} \%$.
- ❖ Слабая зависимость процессов испарения и абляции от физико-химических свойств материалов.



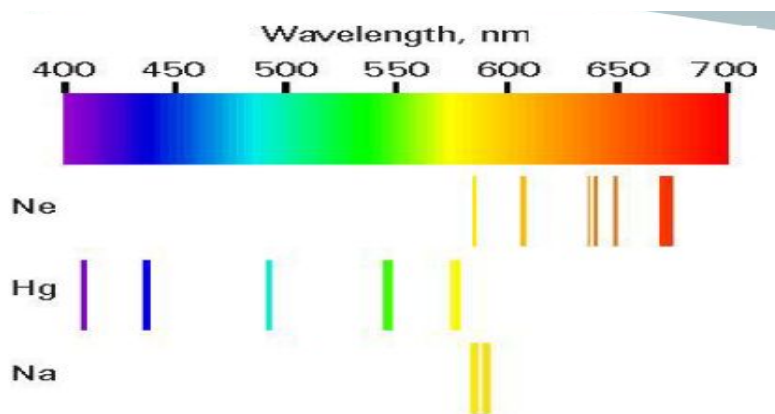
Принципиальная схема спектрографа



1. Источник возбуждения
2. Щель прибора
3. Коллиматор
4. Диспергирующее устройство
5. Фокусирующее устройство
6. Регистрирующее устройство



Качественный спектральный анализ



В основе качественного анализа лежит индивидуальность спектров испускания атомов. Каждый элемент имеет свой неповторимый спектр, то качественный анализ сводится к отождествлению линий спектра неизвестной пробы с линиями того или иного элемента.

- ❖ Для целей качественного анализа используют так называемые *аналитические (последние) линии*. Это наиболее интенсивные линии, которые при разбавлении пробы исчезают последними.
- ❖ Последние линии хорошо изучены, их длины волн помещены в специальные **таблицы и атласы** спектральных линий.
- ❖ Для расшифровки спектра и определения длины волны линии пользуются *спектрами сравнения*, чаще всего для этой цели используют спектр железа.

Качественный спектральный анализ

- ❖ Для надежности идентификации в спектре следует обнаружить несколько линий элемента (аналитические и контрольные линии)
- ❖ Метод АЭС позволяет одновременно регистрировать **линии нескольких элементов.**
- ❖ Качественный анализ методом АЭС позволяет определять более 80 элементов.
- ❖ недостатком к метода является возможность определение только элементного состава пробы.

Количественный спектральный анализ

В основе количественного анализа лежит зависимость между интенсивностью спектральной линии и концентрацией элемента в пробе.

$$I_{mn} = A_{mn} N_0 g_m / g_0 e^{E_m / KT} h\nu_{mn} \quad (3)$$

Между содержанием элемента в плазме и образце существует пропорциональность

$$N_0 = \alpha C \quad (4)$$

α - коэффициент, зависящий от условий проведения анализа

$$I_{mn} = A_{mn} \alpha C g_m / g_0 e^{E_m / KT} h\nu_{mn} \quad (5)$$

В это уравнение входят атомные константы постоянные для данной линии при данной температуре. Объединив их в одну и получим

$$I = aC * \quad (6)$$

* - уравнение справедливо для малых концентраций.

Количественный спектральный анализ

При увеличении концентраций

Эмпирическое **уравнение Ломакина–Шайбе**:

$$I = a \cdot C_x^b \quad \text{или} \quad \lg I = \lg a + b \cdot \lg C$$

a – коэффициент, зависящий от свойств источника возбуждения и скорости поступления пробы в плазму, b – коэффициент, учитывающий самопоглощение и самообращение излучения.

Факторы, влияющие на интенсивность спектральных линий.

- ✓ Энергия возбужденного уровня
- ✓ Число атомов в облаке разряда
- ✓ Температура газа
- ✓ Общий состав образца (влияние третьих элементов)
- ✓ В виде какого химического соединения элемент входит в состав образца
- ✓ Термическая обработка сплавов
- ✓ Масса образца.

Внутренний стандарт. Аналитическая пара линий.

На практике обычно используют отношение интенсивности линии определяемого элемента к интенсивности линии элемента сравнения который называют **внутренним стандартом**. Обычно за элемент сравнения принимают основу сплава.

$$\frac{I_x}{I_{cp}} = \frac{a}{I_{cp}} \cdot C_x^b$$

Эти линии образуют **аналитическую (гомологическую) пару**, которые удовлетворяют следующим требованиям:

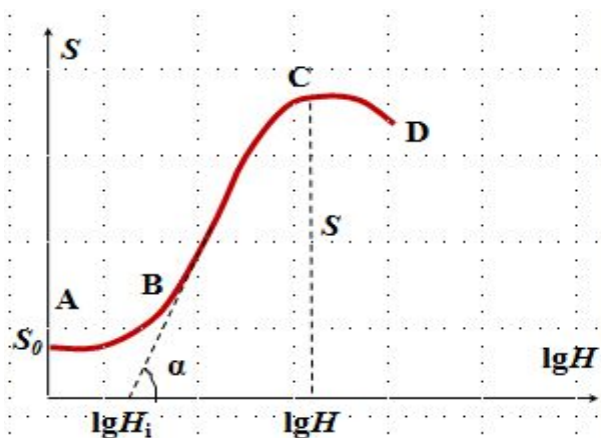
1. Близость потенциалов возбуждения
2. Концентрация элемента сравнения постоянная величина
3. Интенсивности линий не должны отличаться более чем в 10 раз.
4. Расстояние между линиями не должно превышать 100 Å.

Относительная интенсивность аналитической пары линий связана с концентрацией.

$$I_{ан} / I_{cp} = C_{ан}^b \cdot a / I_{cp} \quad \lg I_{ан} / I_{cp} = b \lg C_{ан} + B$$

Измерение интенсивности аналитической пары линий.

Поскольку изображение линии (почернение) на фотопластинке зависит от свойств фотоэмульсии, времени экспозиции и т.д. следует учитывать все факторы.



S – почернение линии

$H = K I t$ – экспозиция

AB – область недодержек

CD – область передержек

BC – область нормальных почернений
(область линейной зависимости S от $\lg H$)

S_0 – вуаль фотопластинки

$\lg H_i$ – инерция фотопластинки

γ – коэффициент контрастности: $\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{S}{\lg H - \lg H_i}$

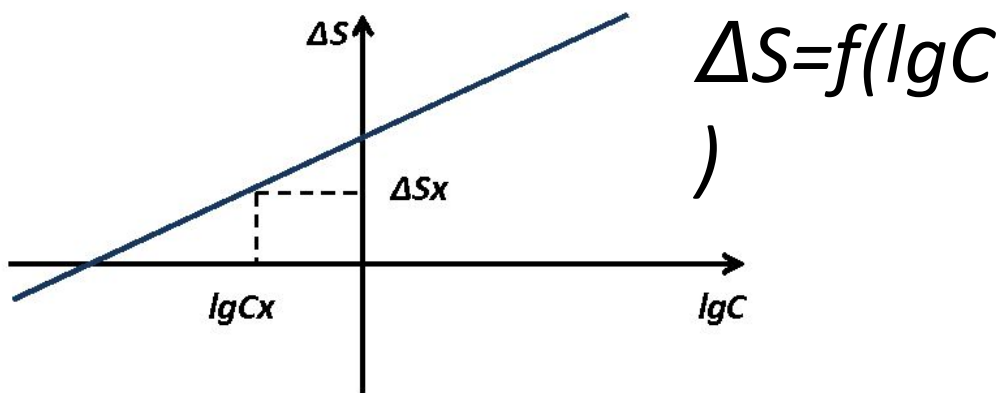
$S_{ан} - S_{ср} = \Delta S = \gamma \lg \frac{I_{ан}}{I_{ср}}$ Объединив эти формулы можно выразить зависимость интенсивности аналитической пары линий и концентрации элемента

$$\lg \frac{I_{ан}}{I_{ср}} = b \lg C_{ан} + B$$

$$S_{ан} - S_{ср} = \Delta S = \gamma b \lg C_{ан} + B \gamma = K \lg C_{ан} + A$$

$$\Delta S / \gamma = b \lg C_{ан} + B$$

Метод трех эталонов.



$$\lg C_x = -0,4$$

$$C_x = 10^{\lg C_x}$$

$$C_x = 10^{-0,4}$$

