



АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод основан на измерении длины волны и интенсивности светового потока, излучаемого возбужденными атомами в газообразном состоянии (регистрируется оптический спектр испускания возбужденных атомов)

В возбужденном состоянии атом находится $10^{-9} - 10^{-8}$ с, при возвращении на более низкий энергетический уровень испускает квант света строго определенной частоты и длины волны

Идентификация – по набору спектральных линий



ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬЦМАНА

□
$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}}$$

N^* - число возбужденных атомов;

N_0 – число невозбужденных атомов;

g^* и g – статистические веса возбужденного и невозбужденного состояния;

E – энергия возбуждения;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура

При постоянной температуре число возбужденных частиц прямо пропорционально числу невозбужденных частиц, т.е. фактически общему числу данных атомов N в атомизаторе ($N^* \ll N_0$)



Аналитический сигнал – интенсивность эмиссионной спектральной линии (I)

$$I = a \cdot C,$$

где a – const, зависящая от источника возбуждения и свойств пробы

В АЭС решающее значение имеет правильный выбор условий атомизации и измерения аналитического сигнала

В реальных условиях линейная зависимость нарушается из-за разнообразных побочных эффектов



ОСНОВНЫЕ ТИПЫ АТОМИЗАТОРОВ

Источник атомизации	T, °C
Пламя	1500 – 3000
Электрическая дуга	3000 – 7000
Электрическая искра	10000 – 12000
Индуктивно связанная плазма	6000 - 10000

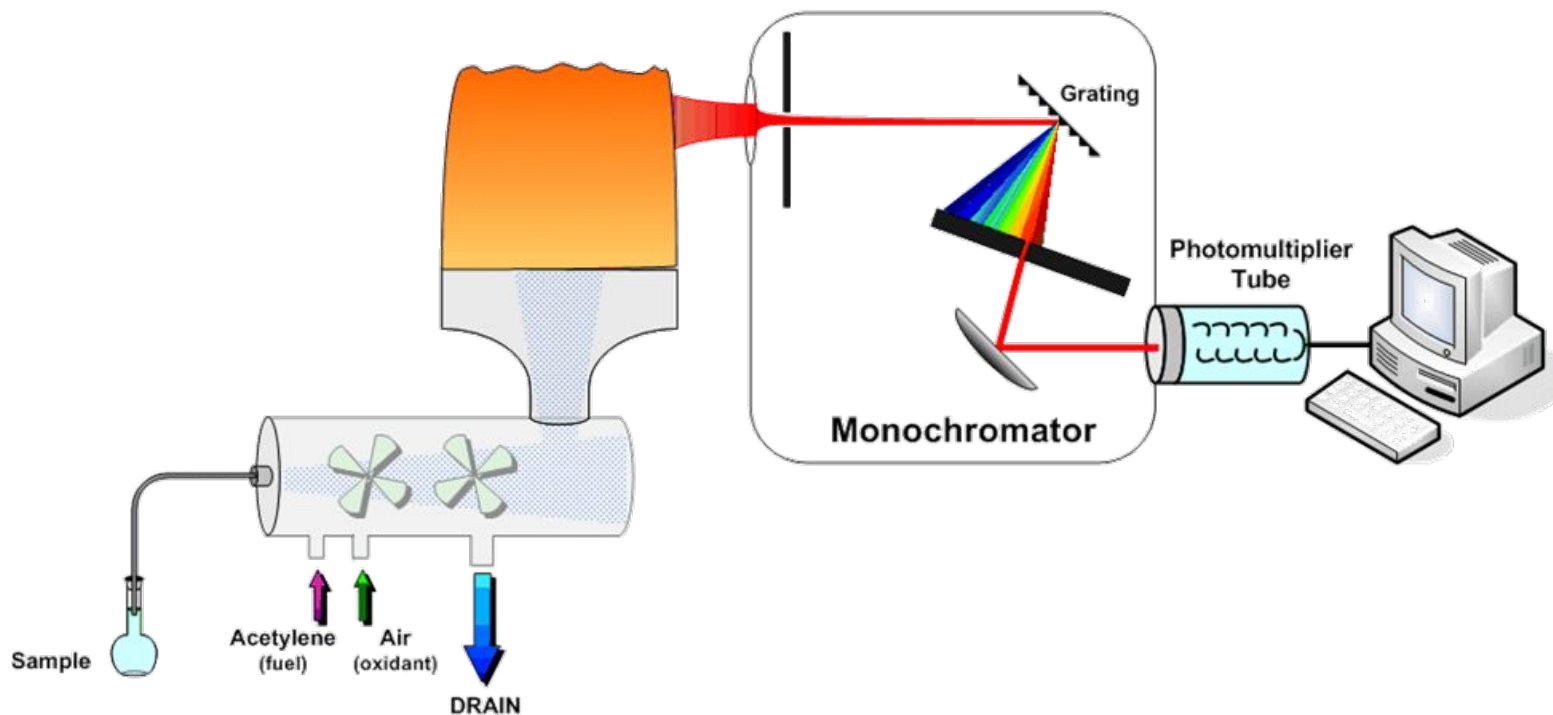


ТЕМПЕРАТУРА ПЛАМЕНИ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Горючий газ	Окислитель	T, °C	Возбуждаемые элементы
Природный газ (пропан-бутан)	Воздух	1800	Щелочные металлы
C ₂ H ₂	Воздух	2200	Щелочные и щелочноземельные металлы
H ₂	O ₂	2800	Щелочные, щелочноземельные, тяжелые
C ₂ H ₂	O ₂	3100	Ag, Cu, Mn
C ₂ H ₂	N ₂ O	3200	Тяжелые металлы



Atomic Emission Spectroscopy



Применяется для определения щелочных и щелочно-земельных металлов. Sr ~ 0,01 – 0,05, PrO 10⁻⁷ % масс.



ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Элемент	Длина волны спектральной линии, нм	Чувствительность, мкг/мл
Литий	670,8	0,01
Натрий	589,6	0,001
Калий	769,9	0,01
Рубидий	794,8	0,1
Цезий	852,1	10,1
Магний	285,2	5,0
Кальций	422,7	0,06



ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДУГА

Применяются дуговые разряды постоянного и переменного тока

Дуговой атомизатор – пара угольных электродов, между которыми пропускают электрический разряд

Наиболее удобен для анализа твердых проб

3000 - 7000 °С – достаточно для атомизации большинства элементов (кроме галогенов)

PrO 10^{-4} - 10^{-2} % масс.

S_r 0,1 – 0,2

Электрическая искра

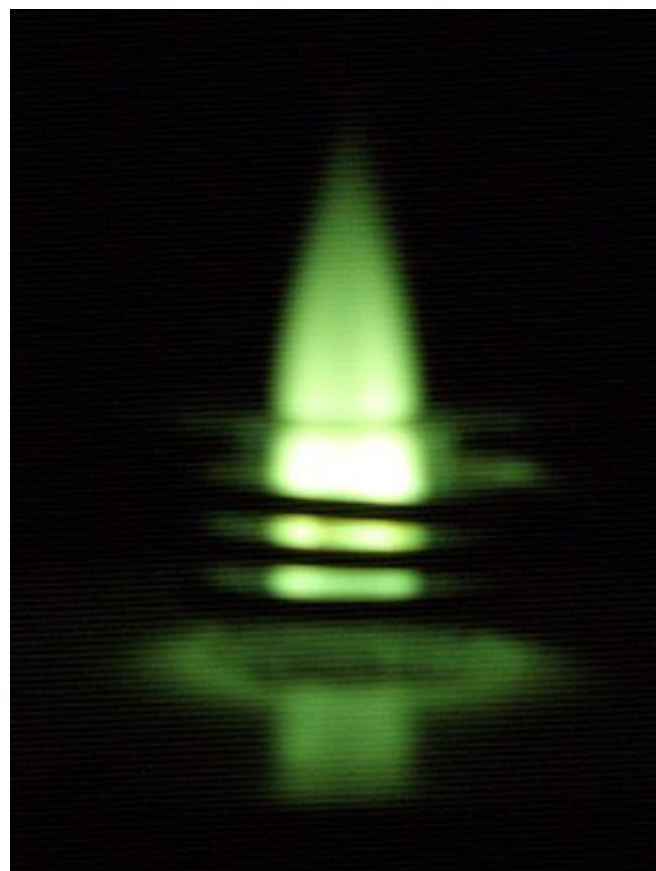
для анализа твердых образцов. Эффективная температура атомизации – 10000 °С. Достаточно для возбуждения галогенов.

Стабильнее дугового, S_r 0,05 – 0,1



ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННАЯ ПЛАЗМА

- Аргоновая плазма инициируется искровым разрядом, стабилизируется с помощью высокочастотной индуктивной катушки



АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЭС с ИСП

- Чувствительность: $10^{-7} - 10^{-8} \%$
- Диапазон: 4 - 5 порядков
- Воспроизводимость:

$$S_r = 0,01 - 0,05$$

АЭС – многоэлементный анализ

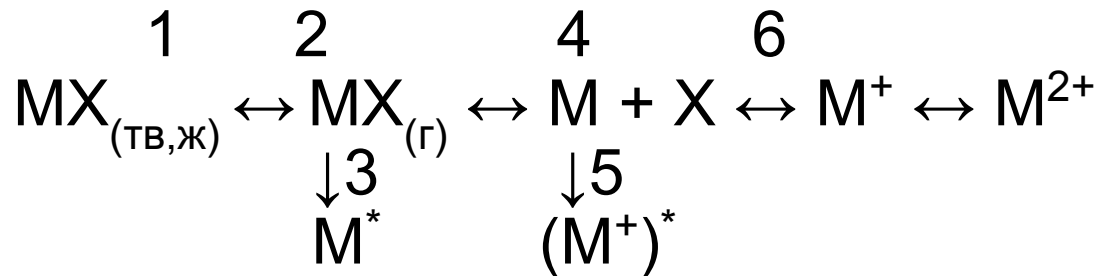
Для идентификации элементов используют наиболее интенсивные линии

Ограничение – высокая стоимость оборудования и расходных материалов (аргон высокой частоты)



ПОМЕХИ В АЭС

Процессы, происходящие в атомизаторе:



1 – испарение

2 – атомизация

3, 5 – возбуждение

4, 6 – ионизация

Аналитический сигнал формируют только возбужденные одноатомные частицы!

Любой фактор, снижающий их концентрацию, приводит к уменьшению аналитического сигнала



СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ В АЭС

- ☐ Самопоглощение – часть излучения возбужденных атомов может поглотиться невозбужденными атомами того же элемента, находящимися в периферийной части атомизатора, регистрируемая интенсивность уменьшается

Степень самопоглощения возрастает с ростом концентрации атомного пара – нарушение линейной зависимости I от C

Уравнение Ломакина-Шайбе:

$$I = a \cdot C^b$$

b – параметр, характеризующий степень самопоглощения, является функцией C и при ее увеличении изменяется от 1 до 0

Выход: использование билогарифмических координат



СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ В АЭС

□ Излучение и поглощение фона

Испускать излучение в оптическом диапазоне могут молекулы, свободные радикалы – фоновое излучение

В случае интенсивного фонового сигнала невозможно использовать соответствующую область спектра

Если фоновое излучение невелико, используют компенсацию – измеряют интенсивность фонового излучения и вычитают ее из интенсивности спектральной линии



СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ В АЭС

▣ Наложение атомных спектральных линий

Число спектральных линий может достигать до нескольких тысяч, высока вероятность их наложения. Необходимо выбирать линии, свободные от наложений

При повышении температуры растет количество переходов, АЭ спектры усложняются (расшифровка спектров компьютерными методами)



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОМЕХИ

▣ Полнота испарения и атомизации

Испарение и атомизация – эндотермический процесс

При использовании пламенных атомизаторов может наблюдаться неполное испарение и атомизация

Повышение эффективности – введение ПАВ
Дуговой, искровой атомизатор – влияние физического состояния пробы (при анализе сплава и минерала интенсивность линий может различаться)



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОМЕХИ

Зависимость аналитического сигнала от валового состава пробы (матричные эффекты)

Например

Уменьшение аналитического сигнала при определении Са:

- фосфатных растворов по сравнению с хлоридными
- в присутствии Al (образование смешанных оксидов Са и Al)



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОМЕХИ

- Ионизация конкурирует с процессом возбуждения и снижает величину аналитического сигнала (особенно выражен эффект для легкоионизирующихся элементов – Na, K, Ca)

Эндотермический процесс, степень ионизации возрастает с увеличением температуры

При низких концентрациях возрастает доля ионов, градуировочный график приобретает S-образную форму

Приемы подавления помех:

- Изменение температуры атомизатора
- Использование спектроскопических буферов
- При анализе твердых образцов – обжиг и обыскривание



ПОДАВЛЕНИЕ ПОМЕХ В АЭС

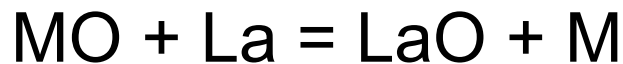
- ▣ Увеличение температуры благоприятствует атомизации и возбуждению атомов, увеличивает степень ионизации ⇒ *чем легче атомизируется, возбуждается и ионизируется определяемый элемент, тем ниже должна быть температура атомизации*



ПОДАВЛЕНИЕ ПОМЕХ В АЭС

- Спектроскопические буферы – вещества, смещающие равновесия в газовой фазе и увеличивающие аналитический сигнал:

для увеличения степени атомизации оксидов Si, Al, Ba, Ti добавляют соединения La



для уменьшения степени ионизации добавляют соединение K (легко ионизируются, подавляя ионизацию определяемого элемента M)



ПОДАВЛЕНИЕ ПОМЕХ В АЭС

- Обжиг – дуговой разряд, обыскривание – искровой – кратковременное пропускание электрического разряда через анализируемый образец. При этом из пробы удаляются более летучие, чем определяемый компонент мешающие компоненты

Оптимальный источник - ИСП:

- Проба изолирована от окружающей среды инертным газом – аргоном
- Распад многоатомных частиц
- Малая степень ионизации вследствие высокой концентрации свободных электронов в аргоновой плазме



Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICP-AES- 6500



возможность прямого анализа твердых образцов без растворения:
проводящих образцов – с приставкой искрового пробоотбора и
непроводящих образцов - приставкой лазерного пробоотбора;
оптическое разрешение (не хуже 0,007 нм) дает возможность
анализировать материалы с самыми сложными спектрами;
автосамплер

