Лекция 5 такхс 21

Задание: сделать конспект , ответить на вопросы.

Тема: Качественный и количественный эмиссионный спектральный анализ.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы происходят в веществе при абсорбции и эмиссии излучения?

2. Почему поглощение и излучение энергии атомами происходит только при определённых её значениях?

3. Чему равна разность энергий двух энергетических уровней атома при эмиссии излучения с длиной волны 456 нм?

4. Назовите причины возникновения полосатых и непрерывных спектров в эмиссионном анализе. 5. Чем определяется интенсивность спектральных линий?

6. Какие процессы приводят к появлению у спектральных линий конечной ширины?

7. Типы спектральных наложений и методы устранения их негативного влияния.

8. Методы устранения влияния матричных эффектов на результаты.

9. Каково назначение плазмы в эмиссионном анализе? 10. Каким образом создаётся плазма в атомно-эмиссионном спектрометре?

Лекция.

**Качественный спектральный анализ основан на индивидуальности эмиссионных спектров каждого элемента и сводится, как правило, к определению длин волн линий в спектре и установлению принадлежности этих линий тому или иному элементу.**

**Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элемента зависит от концентрации этого элемента в пробе.**

Атомно-эмиссионный спектральный анализ является наиболее широко применяемым методом определения содержаний элементов в самых разнообразных природных и искусственных материалах. С его помощью можно анализировать твердые, жидкие и газообразные вещества практически на все химические элементы, начиная со щелочноземельных металлов и кончая инертными газами. Многоэлементность метода, а также достаточно низкие пределы обнаружения элементов в сочетании с относительно низкой себестоимостью анализа и простотой его выполнения ставят его в разряд крайне необходимых для любой аналитической лаборатории, претендующей на выполнение широкого круга аналитических работ. Эмиссионный спектр пробы, возбуждаемый в источнике света, регистрируется с помощью спектрографа, спектроскопа или спектрометра (монохроматор или полихроматор). В связи с этим все способы проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа можно разделить на три группы: спектрографические, визуальные и спектрометрические (с фотоэлектрической регистрацией спектра). В методическом отношении в каждой из указанных групп имеется своя специфика, связанная со способом регистрации аналитического сигнала и получением информации о наличии и содержании определяемых элементов в анализируемых пробах. Наряду с этим некоторые методические приемы, разработанные для одной группы методов, могут быть успешно применены и для другой группы с несущественными модификациями, учитывающими специфику регистрации спектра.

**Спектрографический анализ**

**Качественный анализ**

При проведении качественного атомно-эмиссионного спектрального анализа можно выделить три типа задач:

* общий качественный анализ, позволяющий определить компонентный состав пробы;
* частный качественный анализ, с помощью которого устанавливается присутствие или отсутствие одного или нескольких искомых (наперед заданных) элементов в данной пробе;
* качественный анализ следов элементов, позволяющий определить наличие в малых концентрациях загрязняющих или примесных элементов в пробе анализируемого материала.

Качественный анализ металлов и сплавов проводят с возбуждением спектра в дуге переменного тока при силе тока 5-10 А. При этом одним из электродов (обычно нижним) служит анализируемый образец, а другой электрод изготавливают из угольного, алюминиевого или медного стержня путем заточки его торца на конус. Если не требуется определять следовые содержания элементов, то для общего качественного анализа металлических проб можно применять, наряду с возбуждением в дуге переменного тока, и искровое возбуждение спектра. В последнем случае в разрядный контур генератора электрического питания низковольтной искры (U = 1 кВ, С = 50 мкФ, L = 100 мкГн) включают сопротивление R ≈ 100 Ом, которое делает разряд затухающим. Спектр такого источника света по характеру излучения спектральных линий близок к дуговому спектру и поэтому более удобен для расшифровки и проведения качественного анализа. При анализе монолитных металлических образцов многоступенчатая съемка не применяется, поскольку очевидно, что полученные при этом спектры будут идентичны. Однако обыскривание образца перед экспозицией спектра все же следует проводить.

Высоковольтная искра (U = 12 кВ, С = 10 мкФ, L = 500 мкГн) также пригодна для общего качественного анализа металлов и сплавов, когда не требуется определять элементы с содержанием менее 10–20%. При этом увеличение индуктивности благоприятно сказывается на обнаружении элементов с низкими энергиями возбуждения.

**Полуколичественный анализ**

Полуколичественный метод спектрографического анализа включает приемы, с помощью которых не только констатируется наличие в пробе каких-либо элементов, но и приблизительно определяется их содержание. Важной особенностью данного метода является быстрота его проведения, поэтому он используется в основном для решения таких аналитических задач, для которых экспрессность анализа важнее его точности.

Методические основы и ряд способов проведения полуколичественного анализа были разработаны еще в 20–30-х годах, т. е. в период перехода от качественного к количественному спектрографическому анализу. Полуколичественный анализ, являющийся, по сути, разновидностью количественного спектрального анализа, методически основан на субъективном (визуальном) сравнении интенсивностей спектральных линий либо в спектре анализируемой пробы, либо в спектрах анализируемой и эталонных проб.

**Метод появления и усиления линий**

Очевидно, что при уменьшении концентрации какого-либо элемента в ряду проб одного и того же макросостава интенсивность спектральных линий элемента в соответствующих спектрах будет уменьшаться при условии неизменности параметров возбуждения и регистрации спектров. Поскольку спектральные линии, принадлежащие определяемому элементу, имеют различную интенсивность, то по мере уменьшения его концентрации более слабые линии будут исчезать в спектре раньше, чем более интенсивные. В результате по отсутствию в спектрах одних и наличию других, более интенсивных, линий данного элемента можно сделать заключение о его концентрации в пробе.

**Метод сравнения спектров**

Суть метода сравнения спектров заключается в том, что плотности почернения спектральных линий определяемых элементов в спектре пробы сравнивают с таковыми в спектрах нескольких образцов сравнения, которые содержат эти элементы в различных концентрациях. Для этого на фотопластинку с помощью диафрагмы Гартмана одновременно фотографируют некоторое число спектров анализируемой пробы так, что между этими спектрами остаются горизонтальные неэкспонированные полоски фотоэмульсии с шириной, равной высоте спектральных линий.

Метод сравнения спектров весьма удобен в том случае, когда необходимо получить ответ на вопрос: данный элемент присутствует в анализируемой пробе в концентрации выше или ниже заданной концентрации. Для проведения такого анализа достаточно иметь спектр одного образца сравнения, содержание элемента в котором равно граничной концентрации. Тщательно разработанные методики позволяют проводить определение рассмотренным методом концентрации элемента в пробе с погрешностью 15-20%.

**Метод ступенчатого ослабления спектральных линий (метод Клера)**

Метод ступенчатого ослабления основан на том, что интенсивность спектральных линий, сфотографированных при возбуждении спектра одной анализируемой пробы, уменьшается ступенчато по высоте с помощью специального ослабителя, помещаемого непосредственно перед входной щелью спектрографа. На основании визуального рассмотрения спектральных линий в сфотографированных таким способом спектрах проб стандартных образцов можно составить таблицы или построить зависимости числа наблюдаемых ступеней для аналитических линий элементов от их концентрации в пробе.

**Количественный анализ**

Задача количественного спектрального анализа — определение количественного содержания исследуемых элементов в пробе по относительной интенсивности аналитической пары линий.

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий определяемого элемента связана с его концентрацией. Однако, интенсивность спектральных линий зависит не только от концентрации анализируемого элемента, но и от ряда других факторов, учесть которые практически не представляется возможным. В связи с этим, изменение абсолютных интенсивностей спектральных линий является трудновыполнимой задачей, а результаты количественных определений, основанные на измерении абсолютных интенсивностей спектральных линий, не могут считаться достаточно надежными. Поэтому на практике количественный спектральный анализ проводится по измерению относительной интенсивности двух линий: аналитической и линии сравнения. В качестве линий сравнения выбираются линии такого элемента, содержание которого в пробе постоянно. Такая пара линий должна отвечать условию гомологичности, т.е. их относительная интенсивность должна мало зависеть от условий возбуждения. Это возможно в случае, если:

* обе линии имеют одинаковые или близкие потенциалы возбуждения;
* потенциалы ионизации атомов элементов, дающих аналитическую пару линий, также очень близки.

При этом интенсивности обеих линий не должны резко отличаться друг от друга.

**Метод трех эталонов**

Для обеспечения единства измерений элементного состава, в частности, методом атомного спектрального анализа служат государственные стандартные образцы (ГСО). Не касаясь процедуры аттестации элементного состава ГСО, необходимо отметить, что эти образцы являются своего рода И если в масштабах отрасли или отдельного предприятия разрабатываются и используются методики, основанные на применении образцов сравнения, изготовленных собственными силами, то эти образцы должны быть сопоставлены (или соотнесены) с ГСО. В том случае, если такое соотнесение по каким-либо причинам невозможно (например, не существует ГСО на анализируемые объекты), то отраслевые стандартные образцы (ОСО) или стандартные образцы предприятия (СОП) должны быть соответствующим образом аттестованы.

Наряду с упомянутыми выше образцами сравнения в практике спектрального анализа используются рабочие образцы сравнения, которые изготавливаются, например, еженедельно из-за большого расхода или неустойчивости их химического состава во времени. Для этих образцов необходимо иметь аттестованную методику их приготовления или, если есть возможность, следует проводить сопоставление их состава с СОП, ОСО или ГСО. Критерии объективной оценки соответствия состава при аттестации или сопоставлении образцов сравнения разного уровня основаны на методах статистической обработки результатов измерений.

Метод эталонных образцов, или метод трех эталонов, заключается в том, что по используемой для анализа методике наряду со спектрами анализируемых проб фотографируют на одну и ту же фотопластинку спектры нескольких, но не менее трех, образцов сравнения. В этих спектрах измеряют аналитические сигналы определяемого элемента, содержание которого в образцах сравнения известно. Далее строят градуировочную зависимость, по которой для аналитического сигнала анализируемой пробы определяют содержание измеряемого элемента.