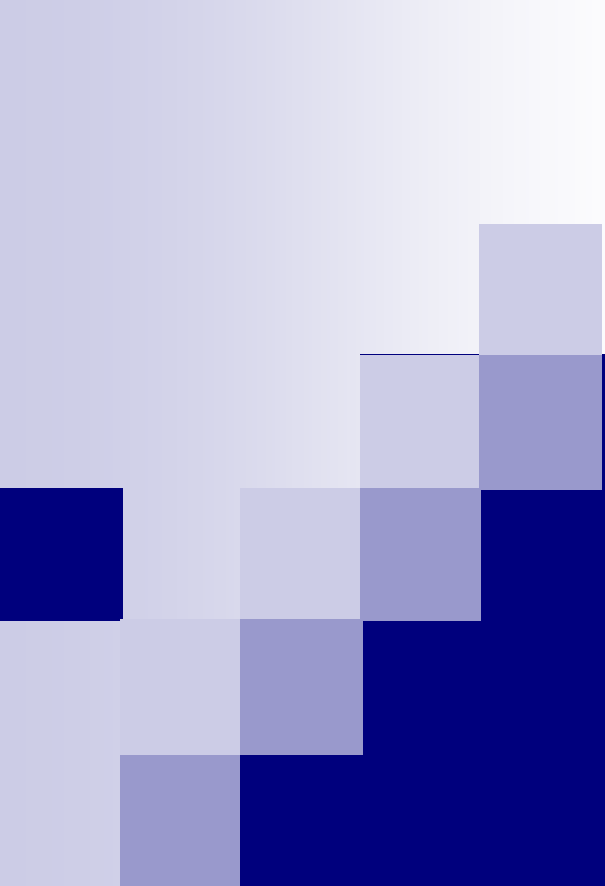




Лекция №5

Спектральные методы

- Спектральные методы являются наиболее распространенным видом исследования элементного состава вещества. Они достаточно экспрессные, разнообразны, широко используются для анализа как жидких, так и твердых и газообразных проб.
- Под спектральным анализом понимают совокупность приемов, с помощью которых в результате измерения спектров исследуемого образца качественно или количественно определяют содержание в нем интересующих элементов. Обычно наблюдают спектральные линии, лежащие в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. При использовании других областей это всегда отмечают в названии соответствующего метода: рентгеноспектральный анализ, инфракрасная спектроскопия, γ -спектроскопия и т.п.

Спектральные методы

- Эмиссионно-спектральный анализ (ЭСА)
- Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES)
- Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP- MS)
- Рентгенофлуорисцентный спектральный анализ (РФСА)
- Атомно-абсорбционный анализ (ААА)

Эмиссионно-спектральный анализ (ЭСА)

ЭСА анализ является наиболее широко применяемым методом определения содержания элементов по характеристическому линейчатому спектру испускания (эмиссии) свободных, нейтральных или ионизованных атомов химического элемента в оптическом диапазоне электромагнитных волн в самых разнообразных природных и искусственных материалах.

С его помощью можно анализировать твердые, жидкие и газообразные вещества более 70 элементов в том числе и радиоактивных.

- Многоэлементность метода, а также достаточно низкие пределы обнаружения элементов (10^{-3} – 10^{-4} %) в сочетании с относительно низкой себестоимостью анализа и простотой его выполнения являются его неоспоримыми достоинствами.
- Принцип спектрального анализа заключается в том, что исследуемое вещество заставляют светиться, например, вводя его в зону электрического разряда, пламя или возбуждая лазером. Спектр возбуждается при столкновениях атомов с быстрыми электронами, существующими в разрядах.



Процесс спектрального анализа можно разделить на следующие этапы.

- Возбуждение спектра – образование аналитического сигнала, когда информация о составе вещества преобразуется в совокупность спектральных линий.
- Передача и преобразование сигнала в регистрирующем спектральном устройстве и переход от измерения спектра к определению химического состава пробы – получение результата анализа.
- Качественное заключение о составе пробы путем идентификации длины волны излучаемого света

Эмиссионный-спектральный анализ делят по конечно получаемой информации на **качественный и количественный**.

- **Качественный** эмиссионный спектральный анализ основан на измерении по шкале-спектру железа длины волн нескольких линий, отвечающих энергиям квантов, испускаемых возбужденными атомами при спонтанном переходе в устойчивое состояние. Полученные в результате спектральные линии, говорит только о наличии конкретного химического элемента в пробе.
- **Количественный** эмиссионный спектральный анализ основан на зависимости интенсивности (яркости) аналитической линии от количества совершившихся квантовых переходов (числа квантов), что при определенных условиях позволяет отградуировать эту зависимость.

- В качестве источника энергии для возбуждения в ЭСА применяют: искровой разряд, дугу переменного или постоянного тока с температурой 3500-7500 К, лазер или пламя.
- Общим для всех источников света является наличие в них плазмы, температура которой, а значит, и кинетическая энергия частиц в ней достаточна для перевода атома в возбужденное состояние

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES)

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (от англ. *Inductively Coupled Plasma* – ICP) основан на использовании для возбуждения характеристического спектра нагрева мелкодисперсного аэрозоля анализируемого вещества в аргонной плазме высокочастотного индукционного разряда.

Для регистрации спектра применяют либо многоканальные спектроанализаторы, допускающие возможность одновременного многоэлементного анализа, либо сканирующие монохроматоры с управлением от компьютера, позволяющие измерять интенсивность спектральных линий.



*Спектрометр с индуктивно связанной плазмой
(Thermo scientific)*

- За счет высокочастотного индукционного способа возбуждения методу присущи низкие пределы обнаружения, высокая точность и большой линейный диапазон зависимости сигнала от концентрации элемента.
- Чувствительность определения практически всех определяемых в спектральном анализе элементов при исследовании их растворов находится на уровне 10^{-7} – 10^{-8} %.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP- MS)

Масс-спектрометрия – это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду. Этот метод, сегодня рутинно используемый в тысячах лабораторий и предприятий мира, имеет в своей основе фундаментальные знания природы вещества и использует основополагающие физические принципы явлений

- В настоящее время он является наиболее успешным методом в атомной спектроскопии благодаря его высокой чувствительности (предел обнаружения составляет на уровне ppq);
- Диапазон детектора позволяет в одной съемке образца анализировать матрицу и микропримеси, отличающиеся по концентрации друг от друга до 10 порядков;
- Точность определения изотопных отношений (составляет сотые доли процента) и возможности выполнения многоэлементного анализа.



Масс-спектрометрия – как область аналитических измерений, требует довольно сложных приборов, основательного методического и метрологического обеспечения. Она объединяет и согласует длинную цепочку объектов, методов и процессов:

- объект исследования;
- подготовку эталонов, изотопных или элементных меток, поверочных смесей или образцов сравнения;
- метод отбора и подготовки проб;
- ионизацию вводимого вещества;
- разделение ионов по массам;
- их детектирование;
- обработку и представление полученной информации;
- анализ и последующие выводы.

- Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой реализуют с помощью специальных приборов масс-спектрометров.
- Масс-спектрометр – прибор для разделения ионизованных частиц (атомов, молекул, кластерных образований) по их массам (точнее по отношению массы иона m к его заряду e) путем воздействия магнитных и электрических полей, а также для определения их масс и относительных содержаний, т.е. спектра масс.



Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой
(Thermo Finnigan MAT)

Рентгенофлуорисцентный спектральный анализ (РФСА)

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ – это один из распространенных аналитических методов для элементного анализа самых различных проб – жидкостей, твердых веществ и порошков.

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ сочетает высокую точность и воспроизводимость с простой и быстрой пробоподготовкой. При этом можно проводить определение содержания элементов от бериллия до урана.

- Принцип метода основан на том, что при поглощении фотона первичного излучения из атома выбрасывается фотоэлектрон и образуется вакансия в одной из внутренних оболочек. Энергия атома понижается за счет заполнения этой вакансии более удаленным от ядра электроном. Переход может быть радиационным, то есть с испусканием фотона характеристического излучения, или без радиационное с выбрасыванием еще одного электрона (без испускания атомом флуоресцентного излучения) – оже-электрона. Таким образом, метод основан на измерении характеристических спектров флуоресценции атомами элементов анализируемой пробы.

Порог чувствительности составляет $3 \cdot 10^{-4}$ % для U. Примерно такой же порог чувствительности и при определении тория, свинца, селена, рубидия, ниобия и молибдена. Диапазон анализируемых концентраций элементов от 10^{-3} до 100 %

- Основные достоинства рассматриваемого варианта рентгеноспектрального анализа следующие:
 - широкий диапазон определяемых массовых долей, что позволяет выполнять количественный анализ элементов в рудах и в горных породах;
 - высокая воспроизводимость результатов;
 - относительно низкая стоимость одного определения;
 - высокая экспрессность метода;

- слабая зависимость правильности результатов определений от различия матриц анализируемых проб и стандартных образцов, используемых для градуировки, что позволяет не учитывать для большей части проб их индивидуальные особенности; последнее важно для массовых анализов;
- применение сравнительно малых навесок (3–5 г); однако масса навесок достаточна для того, чтобы не учитывать локальную неоднородность материала;
- возможность проведения на одном и том же анализаторе в одной и той же пробе последовательных определений многих компонентов;
- простота методики измерений и расчета окончательных их результатов, что важно для массовых анализов;
- возможность полной автоматизации аналитического цикла.

В последнее время широкое применение получили портативные анализаторы для экспрессного анализа элементов в диапазоне от Mg до U в жидких, твердых, порошковых пробах, глинах, почвах, минералах, рудах и продуктах обогащения. Диапазоны концентраций от нескольких г/т до 100 %.



Портативный рентгено-флуоресцентный анализатор (Innov-X Systems)

Атомно-абсорбционный анализ (ААА) (атомно-абсорбционная спектрофотометрия, атомная абсорбциометрия)

- Метод основан на просвечивании атомизированных паров исследуемой пробы монохроматическим светом с длиной волны, соответствующей резонансной линии поглощения определяемого элемента
- Анализируемую пробу в виде раствора распыляют в пламя
- Атомно-абсорбционный анализ позволяет определить 67 химических элементов.

Установка для работы на ААА состоит из блоков:

- Источник резонансного излучения – обеспечивает интенсивное монохроматическое излучение просвечивающее линии определяемого элемента. Для этого применяются лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы.
- Атомизатор – перевод пробы в атомарный пар. Применяются 2-х типов.: пламенные и электротермические.
Пламенные – распыленная проба (обычно в виде раствора) подается в пламя смеси воздуха и горючего газа (пропан, ацетилен и др). Электротермические – проба помещается в графитовое устройство, разогреваемое электрическим током.
- Спектральный прибор (монохроматор) – служит для выделения аналитической линии определяемого элемента.
- Индикация и регистрация сигнала осуществляется автоматически.