

# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

## Лекция 21.

### Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопии

Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ  
Сулейманов Евгений Владимирович

# Литература (специализированная)

1. Ганеев А.А., Шолупов С.Е., Пупышев А.А., Большаков А.А., Погарев С.Е. **Атомно-абсорбционный анализ: учебное пособие.** СПб.: Издательство Лань, 2011. 304 с.
2. Интернет-учебник (есть фильмы о пробоподготовке)  
<http://www.cord.edu/dept/chemistry/analyticalabmanual/experiments/aa/method.html#>  
<http://www.cord.edu/dept/chemistry/analyticalabmanual/experiments/icpaes/intro.html>
3. <http://www.personal.psu.edu/hxg3/MCL/icpaes.htm>
4. Интернет-учебник (есть фильмы, иллюстрирующие процессы)  
<http://people.whitman.edu/~dunnivfm/>
5. <http://www.saugstelle.de/60.html>

ISP-MS:

<http://minerals.cr.usgs.gov/icpms/intro.html>

<http://www.icp-ms.ru/basics.html#6>

---

## История открытий

1955 г. - А. Уолш (Австралия) изобрел атомно-абсорбционный анализатор

x

# Атомно-спектральные методы

Эти методы предназначены для качественного и количественного элементного анализа веществ. Они основаны на измерении испускаемого или поглощаемого атомами электромагнитного излучения в видимом и УФ диапазонах (200 – 800 нм)

## **Эмиссионные методы**

Пламенная фотометрия (FAES)

Искровая оптико-эмиссионная спектрометрия (OES)

Атомно-эмиссионная спектрометрия (AES)

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индукционно-связанной плазмой (ISP-AES) /прибор имеется на физическом факультете ННГУ, КЭФиК/

## **Абсорбционные методы**

Атомно-абсорбционная спектроскопия (AAS/FAAS) /прибор имеется на химическом факультете ННГУ, КХТТ и в НИИ Химии/

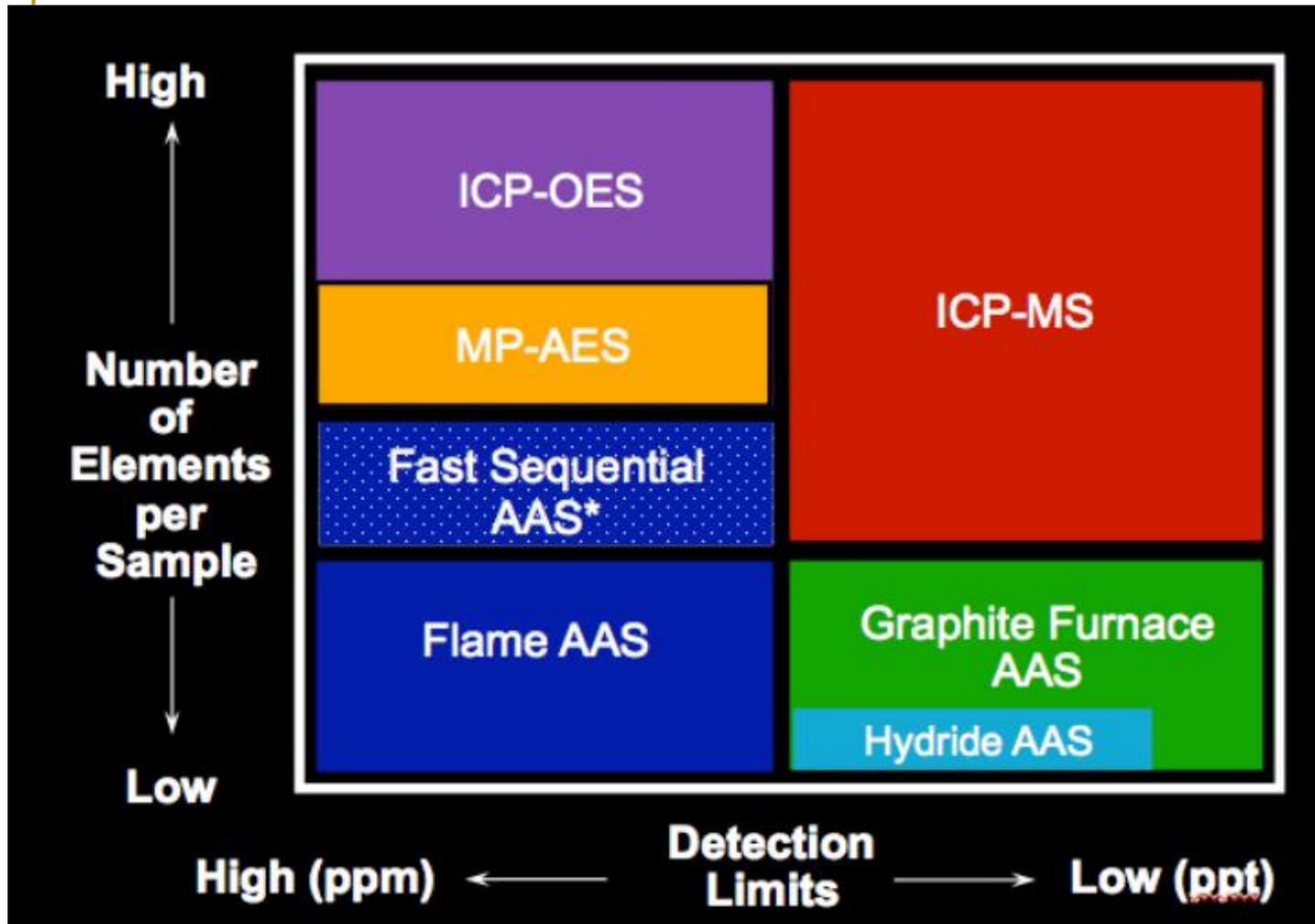
## **Масс-спектрометрические методы**

Масс-спектрометрия с индукционно-связанной плазмой (ISP-MS)

## Обозначения методов в англоязычной литературе

| <b>Акроним</b> | <b>Technique/Instrument</b>   |
|----------------|---|
| AAS            | Atomic Absorption Spectrometry  |
| AES            | Atomic Emission Spectrometry  |
| OES            | Optical Emission Spectrometry   |
| FAAS           | Flame Atomic Absorption Spectrometry  |
| FAES           | Flame Atomic Emission Spectrometry  |
| ICP            | Inductively Coupled Plasma  |
| ICP-AES or OES | Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (Optical Emission Spectroscopy) |
| ICP-MS         | Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry  |

# Возможности методов



ppm (мг/л)  
ppb(мкг/л)

1 ppm=0.0001%; 1 ppb=0.001ppm; 1 ppt=0.000001ppm

# Виды процессов

В результате взаимодействия вещества с электромагнитным излучением происходит испускание (эмиссия) или поглощение (абсорбция) света.

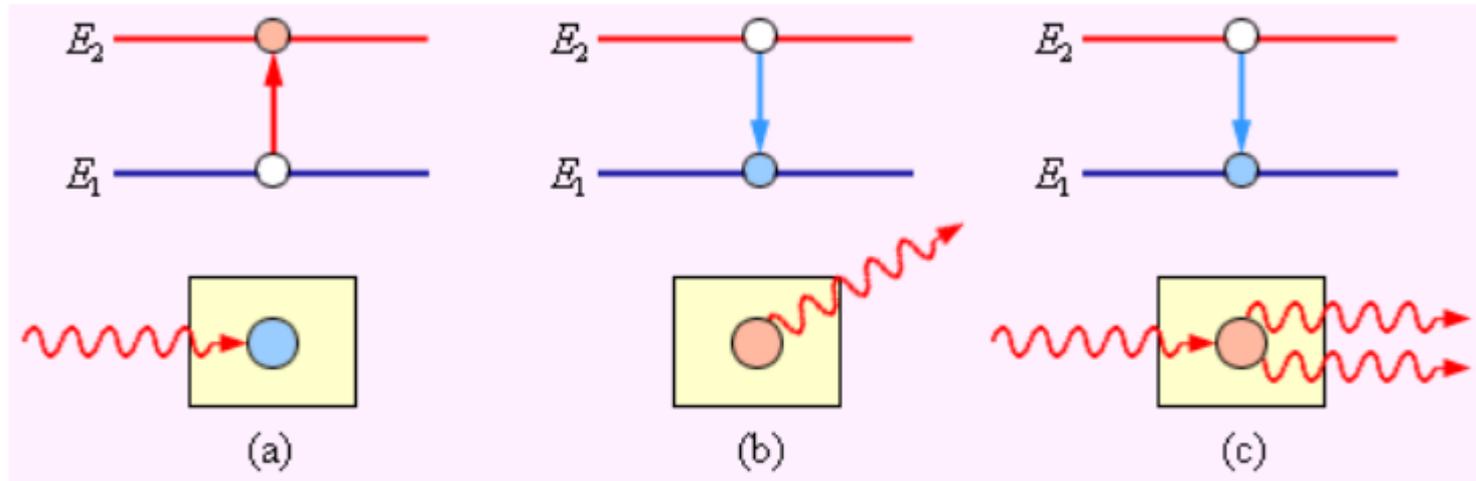


Схема возможных механизмов переходов между двумя энергетическими состояниями атома с (a) поглощением, (b) спонтанным испусканием и (c) индуцированным испусканием фотона.

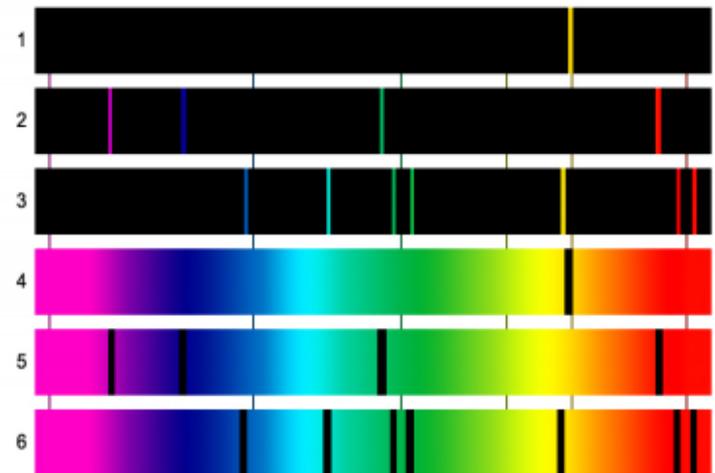
# Виды спектров

## *Спектры испускания*

Спектр **линейчатый** обусловлен процессами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов, является **характеристичным спектром данного элемента**. У двух различных элементов не бывает одной и той же последовательности длин волн. Спектральные линии появляются на выходе спектрального прибора на месте той длины волны, которая излучается из источника.

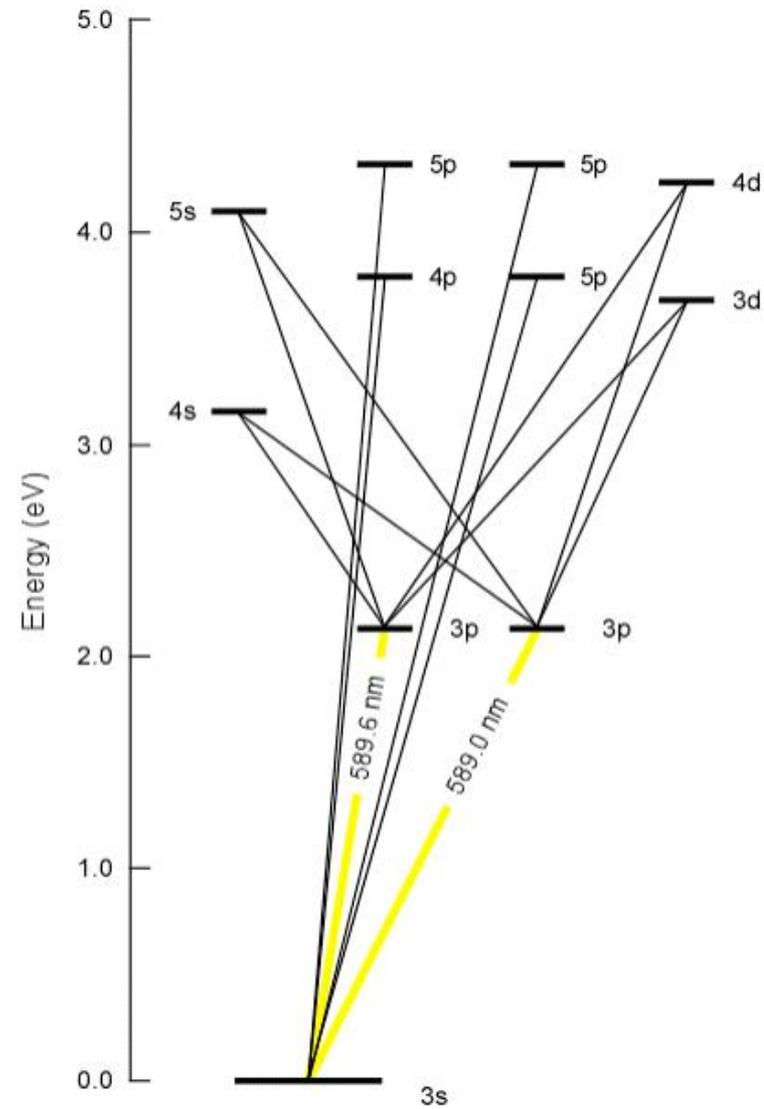
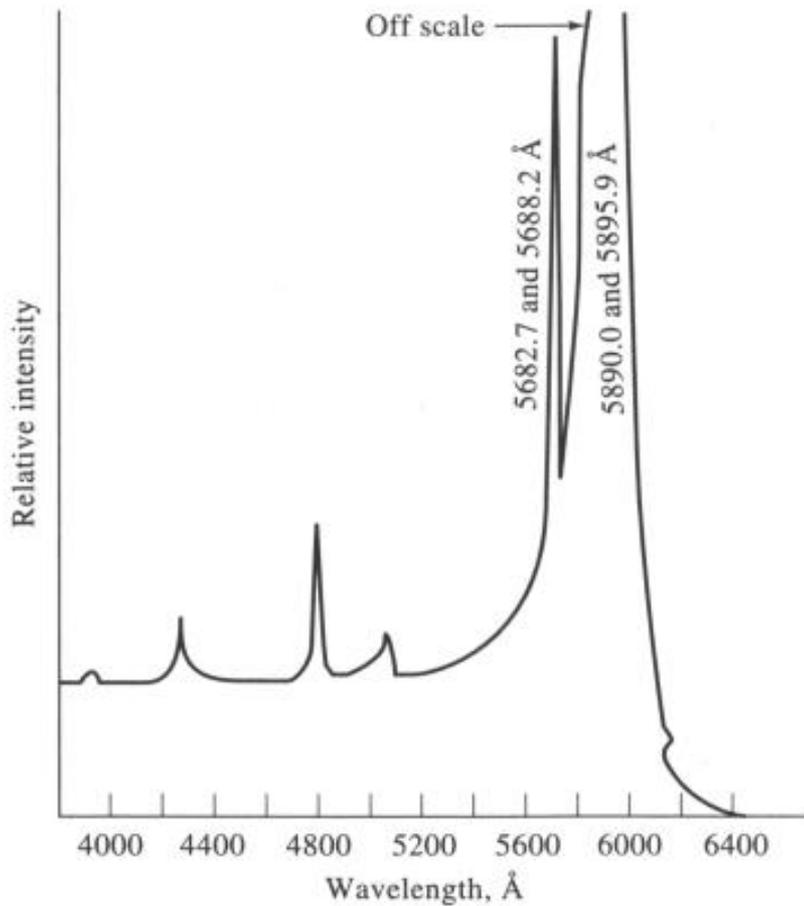
## *Спектры поглощения*

Спектр **поглощения** отличается от спектра **испускания** тем, что излучение проходит через поглощающую среду. Это темные линии на фоне непрерывного или линейчатого спектра, характеризуют химический состав поглощающего вещества, т.к. **ОНО поглощает те длины волн, которые может излучить.**

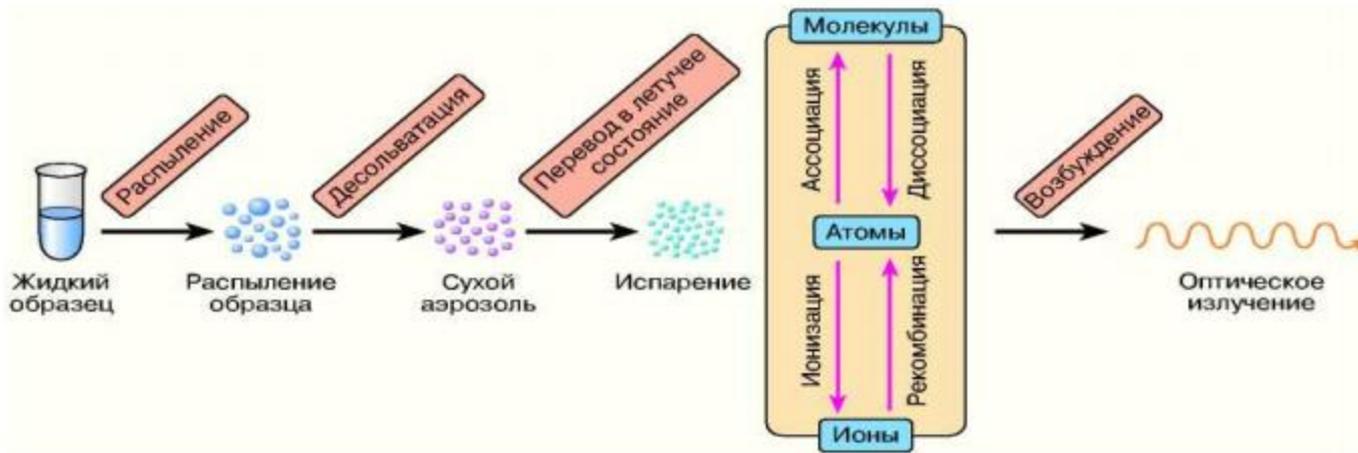


Спектры испускания: 1 - натрия; 2 - водорода; 3 - гелия.  
Спектры поглощения: 4 - натрия; 5 - водорода; 6 - гелия.

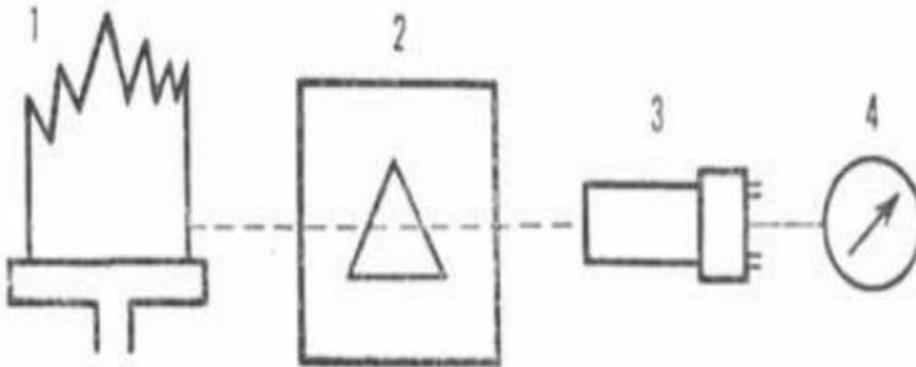
# Эмиссионный спектр натрия



# Эмиссионная фотометрия пламени (пламенная фотометрия)



Превращения жидкого образца при вводе пробы в спектральный прибор.



Принципиальная схема пламенного фотометра:  
1 – пламя; 2 – селектор (светофильтр);  
3 – детектор (ФЭУ);  
4 – регистрирующий или показывающий прибор.

## Эмиссионная фотометрия пламени. Методика.

- **Подготовка анализируемой пробы и стандартных растворов.**
  1. **Растворение проб:**
    - водорастворимые образцы – деионизированная вода;
    - нефтепродукты - циклогексанон + бутанол + метанол;
    - металлы и сплавы – кислоты конц. или разб.: азотная или/и соляная;
    - твердые пищевые продукты, растительное сырье и корма, агрохимические и геохимические материалы – смеси конц. кислот.или *сухая минерализация*.
  2. **Разбавление проб и стандартных растворов (для уменьшения вязкости, уравнивания концентраций):**
    - клинические пробы - деионизированная вода или водный р-р глицерина;
    - жидкие пищевые продукты - деионизированная вода или раствор HCL (1:9),
    - жиры и масла - МИБК, дихлорэтан, циклогексан;
    - нефтепродукты - МИБК или керосин.
- **Выбор оптимальных условий анализа и введение раствора в пламя**
  1. Выбор спектральных линий анализируемых элементов и настройка спектрометра на эти линии; оптимизация параметров горения пламени;
- **Измерение интенсивности спектральной линии определяемого элемента**
- **Обработка результатов (определение концентрации, расчет погрешности)**

# Эмиссионная фотометрия пламени

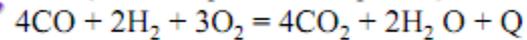
- **Источник возбуждения спектра** - пламя смеси летучих углеводородов с газом-окислителем.
- От температуры пламени зависит пригодность его для возбуждения спектров тех или иных элементов, т.е. для их определения.

## • Пламена, используемые в анализе:

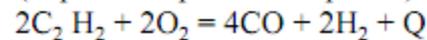
### Горючая смесь

|                   | Т пл. в °С |
|-------------------|------------|
| метан-воздух      | 1800       |
| пропан-воздух     | 1930       |
| водород-воздух    | 2100       |
| ацетилен-воздух   | 2200-2400  |
| ацетилен-кислород | 3100       |
| циан-кислород     | 4600       |

Внешний конус пламени  
(зона вторичного горения)



Внутренний конус пламени  
(первичная реакция горения)



Промежуточная зона  
Т - max и const

«Зажигающее  
кольцо»  
2-3 Vр.пл. = Vг.см.

- Ввод пробы в пламя – в виде **аэрозоля**, полученного с помощью пневматического распылителя.

---

# Эмиссионная фотометрия пламени

Способы разложения спектра:

1. Призма
2. Дифракционная решетка (разрешение – 0,4-0,04 нм)
3. Решетка Эшелле (разрешение – 2 пм)

Способы регистрации:

1. Фотоэлектронный умножитель
2. Полупроводниковый детектор

## Методы определения концентрации вещества в растворе

- градуировочного графика -  $I = f(c)$ ;  $y = a + vx$
- сравнения со стандартом

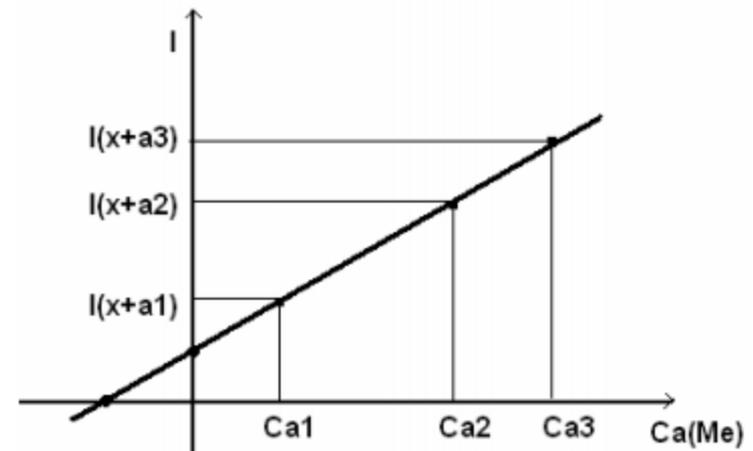
$$C_x = C \cdot \frac{I_x}{I_{cm}}$$

- ограничивающих растворов  $C_x = C_{cm1} + \frac{(C_{cm2} - C_{cm1}) \cdot (I_x - I_{cm1})}{I_{cm2} - I_{cm1}}$

- добавок

$$I_x = K \cdot C_x \quad I_{x+a} = K(C_a + C_x)$$

$$C_x = C_a \cdot \frac{I_x}{(I_{x+a} - I_x)}$$



# Аппаратура

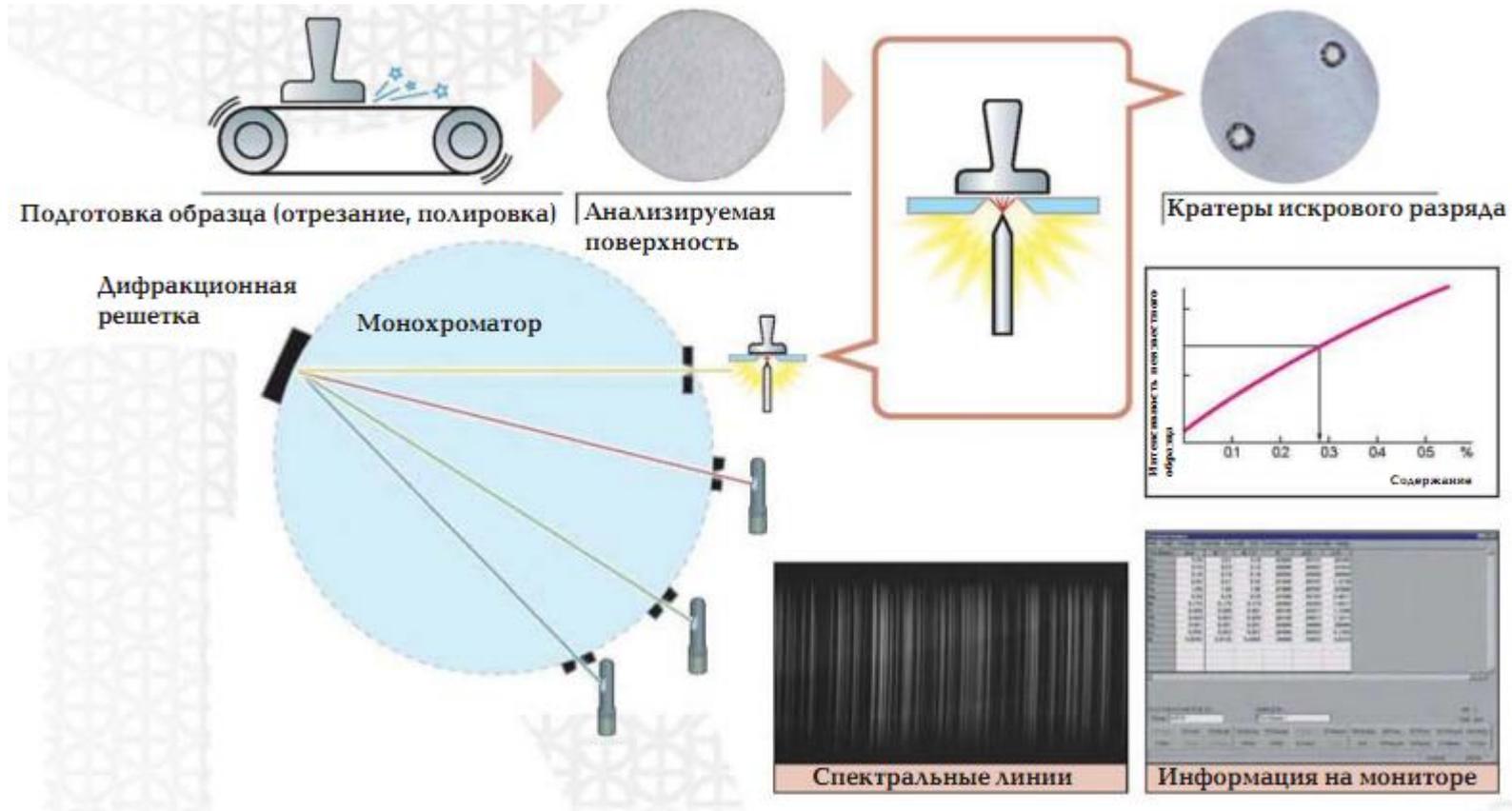
## Пламенный фотометр ПФА-378



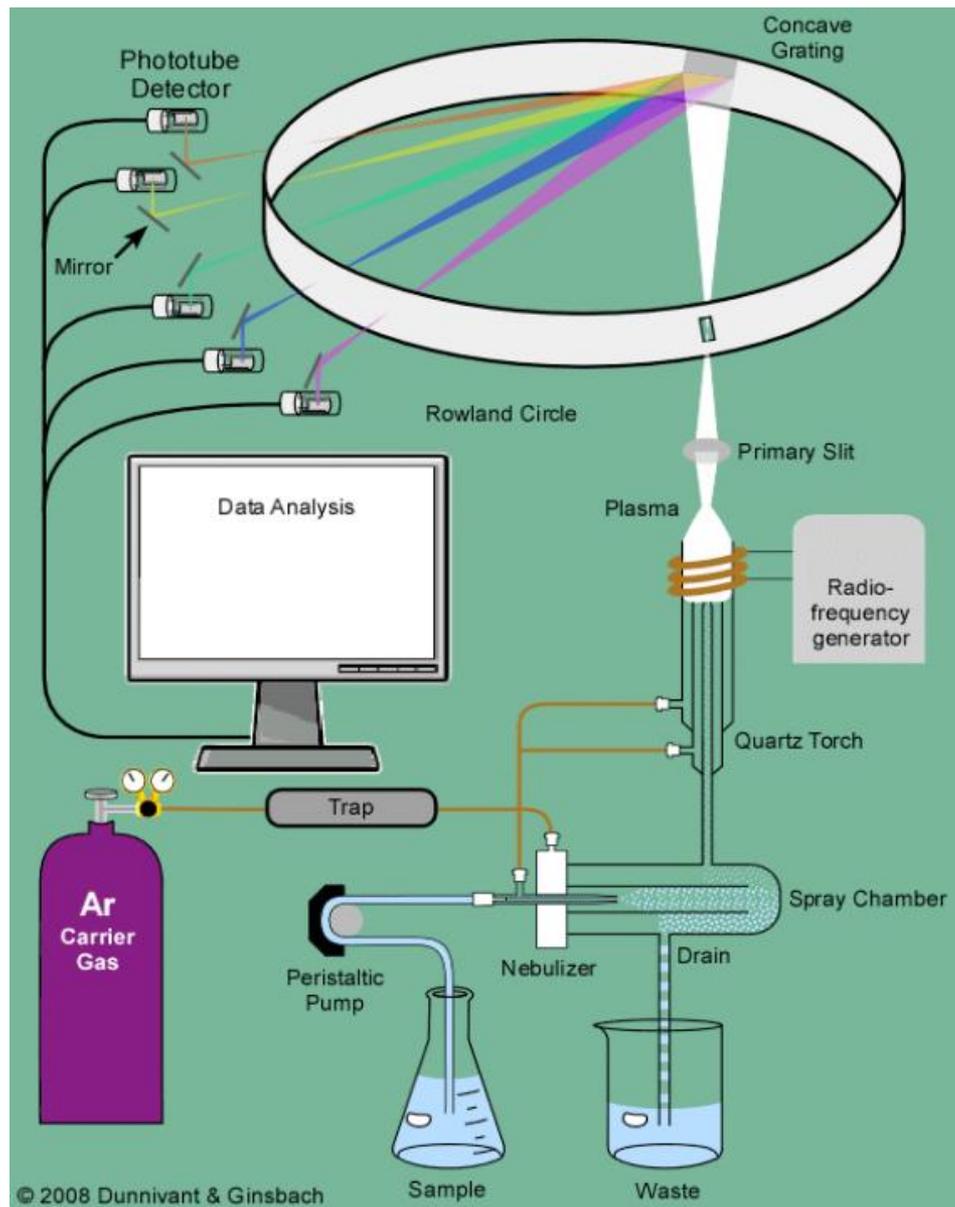
НАЗНАЧЕНИЕ:  
определение  
концентрации щелочных  
металлов (*K, Na, Li*) и  
кальция (*Ca*) в растворах,  
питьевых, минеральных,  
сточных, водах, винах,  
напитках, биологических  
жидкостях, фарм-  
препаратах, почвах,  
минералах.

# Искровая оптико-эмиссионная спектрометрия (OES)

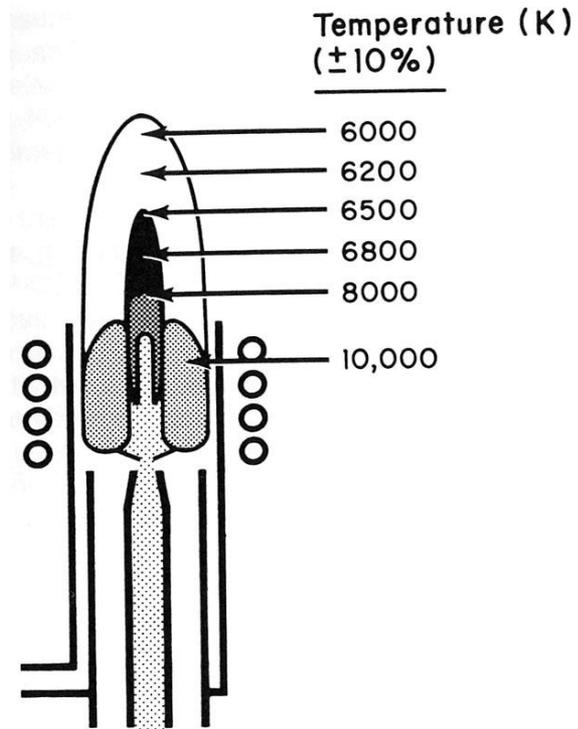
Одновременное количественное определение основных и следовых элементов в черных и цветных металлах. Высокочувствительное определение азота в стали с пределом обнаружения 2 ppm. Быстрое количественное определение кислоторастворимого и нерастворимого алюминия в стали за 11 секунд. Экспрессное определение C, P, S в различных матрицах на уровне ppm.



# Атомно-эмиссионная спектрометрия с индукционно-связанной плазмой (ISP-AES)

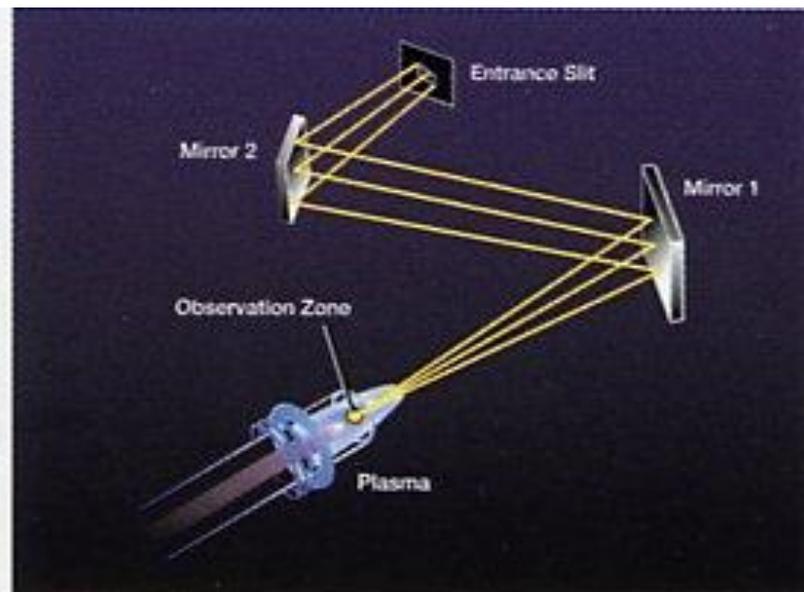
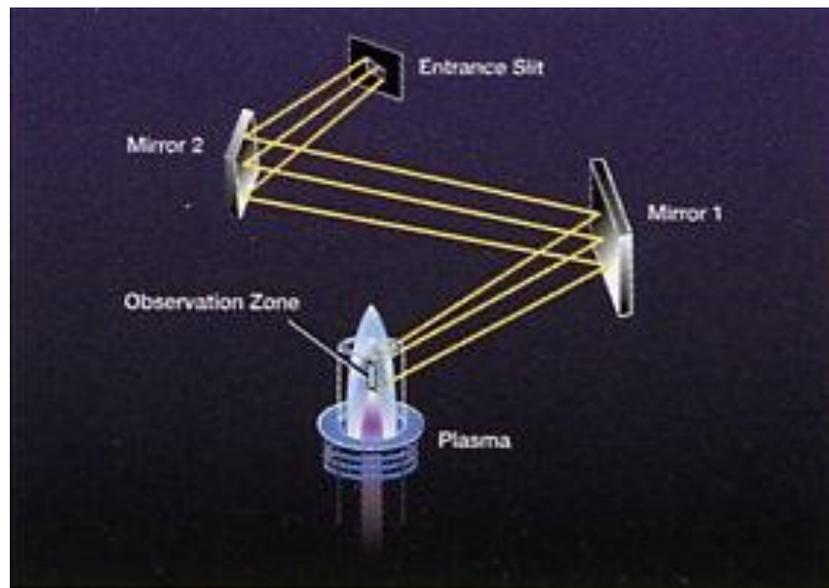


# Индукционно-связанная аргонная плазма

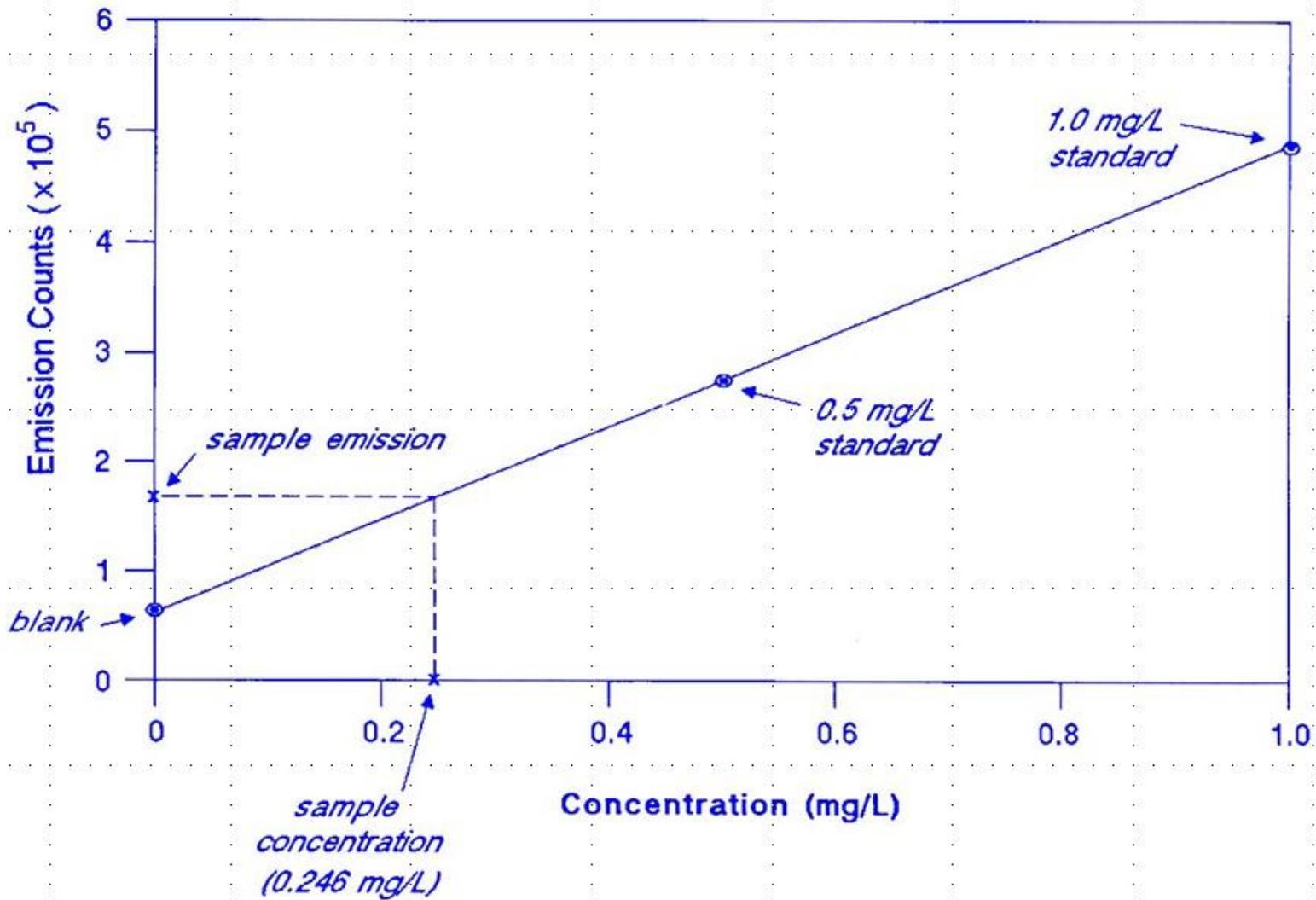


Через витки пропускается высокочастотный ток ( $\sim 25$  МГц), который вызывает ионизацию аргона

# Радиальная и аксиальная съемка спектра



# Калибровка в ISP-AES



# Пределы обнаружения ISP-AES

| <sup>31</sup> Sb<br>206.836<br>I   |                                   | Atomic Number, Element            |                                   | Wavelength                        |                                   | Ionization States                 |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                  |                                  |                                  |                  |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|
| Detection Limit Ranges<br>< 0.1 ppb<br>0.1-1 ppb<br>1-10 ppb<br>> 10 ppb |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                  |                                  |                                  |                  |
| Wavelength (nm)<br>Ionization States<br>I = Neutral Atom<br>II = +1 ion  |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                  |                                  |                                  |                  |
| <sup>1</sup> H   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   | <sup>2</sup> He                   |                                   |                                   |                                  |                                  |                                  |                  |
| <sup>3</sup> Li<br>670.784<br>I  | <sup>4</sup> Be<br>313.107<br>II  |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   | <sup>5</sup> B<br>249.772<br>I    | <sup>6</sup> C<br>193.030<br>I    | <sup>7</sup> N                   | <sup>8</sup> O                   | <sup>9</sup> F                   | <sup>10</sup> Ne |
| <sup>11</sup> Na<br>589.592<br>I   | <sup>12</sup> Mg<br>280.271<br>II |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   | <sup>13</sup> Al<br>396.153<br>I  | <sup>14</sup> Si<br>251.611<br>I  | <sup>15</sup> P<br>213.617<br>I  | <sup>16</sup> S<br>180.659<br>I  | <sup>17</sup> Cl<br>725.070<br>I | <sup>18</sup> Ar |
| <sup>19</sup> K<br>766.490<br>I  | <sup>20</sup> Ca<br>393.356<br>II | <sup>21</sup> Sc<br>361.383<br>II | <sup>22</sup> Ti<br>334.940<br>II | <sup>23</sup> V<br>290.880<br>I   | <sup>24</sup> Cr<br>267.716<br>II | <sup>25</sup> Mn<br>257.610<br>II | <sup>26</sup> Fe<br>238.204<br>II | <sup>27</sup> Co<br>228.616<br>II | <sup>28</sup> Ni<br>231.604<br>II | <sup>29</sup> Cu<br>327.393<br>I  | <sup>30</sup> Zn<br>206.200<br>II | <sup>31</sup> Ga<br>417.206<br>I  | <sup>32</sup> Ge<br>265.118<br>I  | <sup>33</sup> As<br>188.979<br>I | <sup>34</sup> Se<br>196.026<br>I | <sup>35</sup> Br<br>863.866<br>I | <sup>36</sup> Kr |
| <sup>37</sup> Rb<br>780.023<br>I   | <sup>38</sup> Sr<br>407.771<br>II | <sup>39</sup> Y<br>371.029<br>I   | <sup>40</sup> Zr<br>343.023<br>II | <sup>41</sup> Nb<br>309.418<br>II | <sup>42</sup> Mo<br>202.031<br>II | <sup>43</sup> Tc<br>249.677<br>II | <sup>44</sup> Ru<br>240.272<br>II | <sup>45</sup> Rh<br>343.489<br>I  | <sup>46</sup> Pd<br>340.458<br>I  | <sup>47</sup> Ag<br>328.068<br>I  | <sup>48</sup> Cd<br>228.804<br>I  | <sup>49</sup> In<br>230.606<br>I  | <sup>50</sup> Sn<br>189.927<br>II | <sup>51</sup> Sb<br>206.836<br>I | <sup>52</sup> Te<br>214.281<br>I | <sup>53</sup> I<br>178.215<br>I  | <sup>54</sup> Xe |
| <sup>55</sup> Cs<br>455.531<br>I   | <sup>56</sup> Ba<br>455.403<br>II | <sup>57</sup> La<br>408.672<br>II | <sup>72</sup> Hf<br>264.141<br>II | <sup>73</sup> Ta<br>226.230<br>II | <sup>74</sup> W<br>207.912<br>II  | <sup>75</sup> Re<br>197.248<br>I  | <sup>76</sup> Os<br>228.226<br>II | <sup>77</sup> Ir<br>224.268<br>II | <sup>78</sup> Pt<br>214.423<br>I  | <sup>79</sup> Au<br>267.595<br>I  | <sup>80</sup> Hg<br>194.168<br>II | <sup>81</sup> Tl<br>190.801<br>II | <sup>82</sup> Pb<br>220.353<br>II | <sup>83</sup> Bi<br>223.06<br>I  | <sup>84</sup> Po                 | <sup>85</sup> At                 | <sup>86</sup> Rn |
| <sup>87</sup> Fr   | <sup>88</sup> Ra                  | <sup>89</sup> Ac                  |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                  |                                  |                                  |                  |
| <sup>58</sup> Ce<br>413.764<br>II  | <sup>59</sup> Pr<br>414.311<br>II | <sup>60</sup> Nd<br>406.109<br>II | <sup>61</sup> Pm                  | <sup>62</sup> Sm<br>442.434<br>II | <sup>63</sup> Eu<br>381.967<br>II | <sup>64</sup> Gd<br>342.247<br>II | <sup>65</sup> Tb<br>350.917<br>II | <sup>66</sup> Dy<br>353.170<br>I  | <sup>67</sup> Ho<br>345.600<br>II | <sup>68</sup> Er<br>337.271<br>II | <sup>69</sup> Tm<br>313.126<br>II | <sup>70</sup> Yb<br>328.937<br>II | <sup>71</sup> Lu<br>261.542<br>II |                                  |                                  |                                  |                  |
| <sup>90</sup> Th<br>283.730<br>II  | <sup>91</sup> Pa<br>385.958<br>II | <sup>92</sup> U<br>385.958<br>II  | <sup>93</sup> Np                  | <sup>94</sup> Pu                  | <sup>95</sup> Am                  | <sup>96</sup> Cm                  | <sup>97</sup> Bk                  | <sup>98</sup> Cf                  | <sup>99</sup> Es                  | <sup>100</sup> Fm                 | <sup>101</sup> Md                 | <sup>102</sup> No                 | <sup>103</sup> Lr                 |                                  |                                  |                                  |                  |

# Атомно-абсорбционная спектроскопия (AAS)

метод *количественного* элементного анализа по *атомным спектрам поглощения*

**Принцип метода:** через *слой атомных паров* пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают *просвечивающее излучение* в диапазоне 190-850 нм. В результате *поглощения* квантов света (*фотонное поглощение*) атомы переходят в *возбужденные* энергетические состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют **резонансные линии**, характерные для данного элемента.

Мера концентрации элемента: оптическая плотность или *атомное поглощение*:

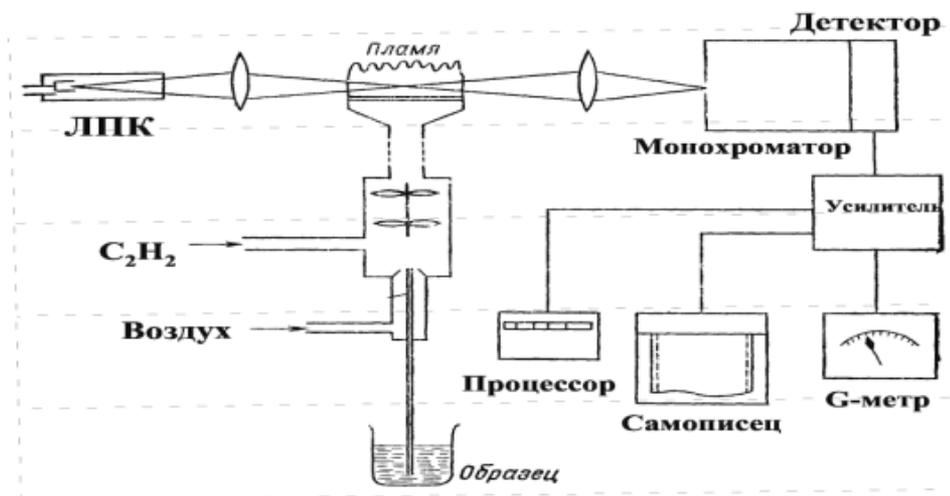
$$A = \lg(I_0/I) = KLC \text{ (закон Бугера-Ламберта-Бера)}$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности излучения от источника соответственно до и после прохождения через поглощающий слой атомного пара;

$K$  – коэффициент пропорциональности (коэф-нт вероятности эл. перехода);

$L$  – толщина поглощающего слоя атомного пара;

$C$  – концентрация определяемого элемента



# AAS

- **Назначение AAS:**

Определение порядка **70** элементов (главным образом, **металлов**).

- **Преимущества AAS:** простота, высокая селективность и малое влияние состава пробы на результаты анализа ( возможность коррекции неселективного поглощения с помощью дейтериевой лампы или обратного эффекта Зеемана). Гибридный метод анализа: сочетание с экстракцией, дистилляцией, ионным обменом, хроматографией позволяет **косвенно** определять некоторые **неметаллы и органические соединения**.

- **Скорость анализа** (в автоматическом режиме работы):

пламенный спектрометр **до 500 проб в час**,  
спектрометр с графитовой печью - **до 30 проб**.

- **Чувствительность AAS:**

- **Пределы обнаружения** большинства элементов в растворах при атомизации: в пламени **1-100 мкг/л**, в графитовой печи **0,001- 1 мкг/л** (**абсолютные пределы обнаружения 0,1-100 п г**)

- **Относительное стандартное отклонение**

- (повторяемость и воспроизводимость) в оптимальных условиях измерений

- **0,2-0,5 %** для пламени и **0,5-1,0 %** для печи.

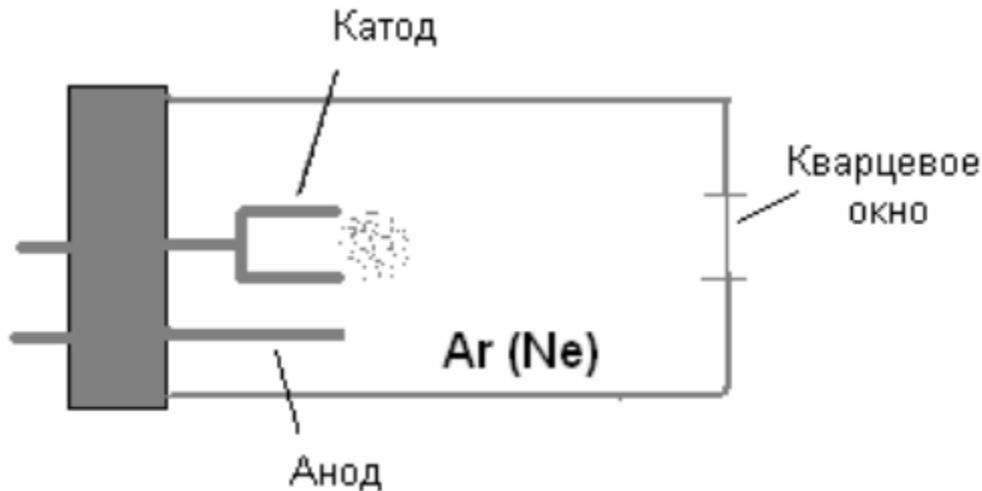
- **Ограничения метода AAS** - необходимость переведения пробы в раствор; невозможность одновременного определения нескольких элементов при использовании линейчатых источников излучения.

**Не определяют:** газы и неметаллы, резонансные линии которых лежат в вакуумной области спектра (длина волны меньше 190 нм); с применением графитовой печи **Hf, Nb, Ta, W и Zr**, образующие с углеродом **труднолетучие карбиды**.

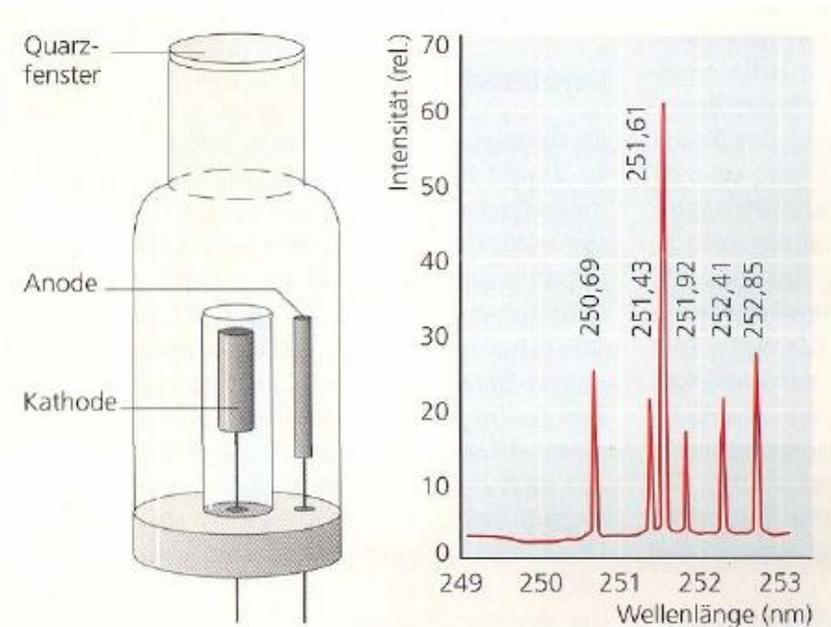
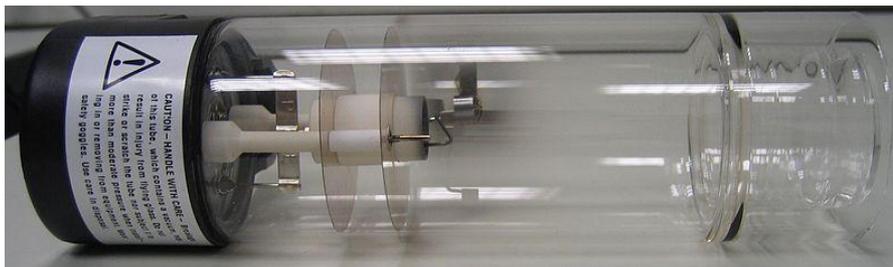
# AAC

Источники просвечивающего излучения

1. Одно- и многоэлементные лампы с полым катодом
2. Высоочастотные безэлектродные лампы
3. Перенастраиваемые лазеры



Лампа с полым катодом



Emissionsspektrum einer Si-Hohlkathodenlampe

# Способы атомизации

1. Пламенная горелка (ацетилен-воздух – 2300°C, ацетилен-кислород, ацетилен-закись азота – 2700°C)

2. Графитовый атомизатор

Дозирование с помощью микропипетки (ручного или автодозатора) водного раствора пробы (объемом 5-50 мкл) на внутреннюю поверхность печи и высушивание при 100 °С. Далее пиролиз и атомизация при быстром (от 200 до 2000 К·с<sup>-1</sup>) нагреве до 2000-3000 К.



Пламенная горелка

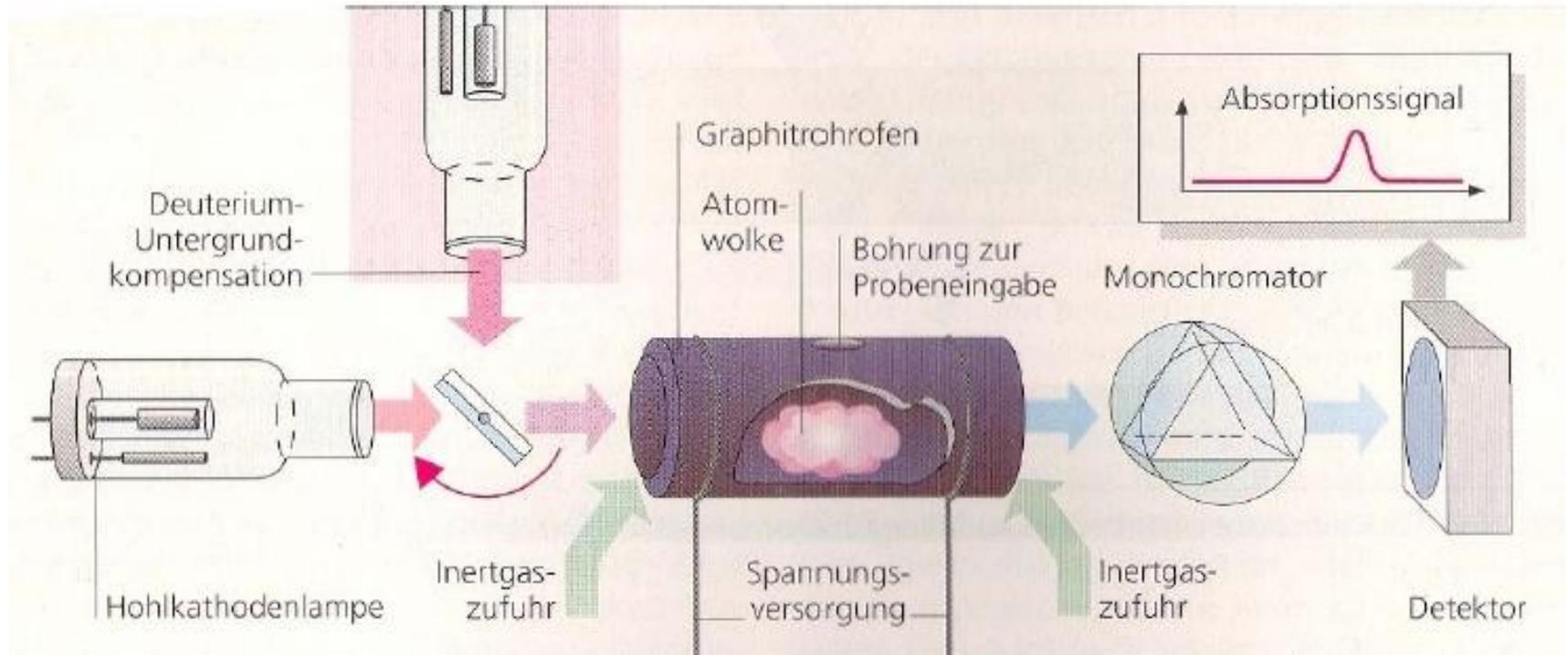


Графитовый атомизатор



Графитовые  
печи Львова

# Схема ААС с графитовым атомизатором



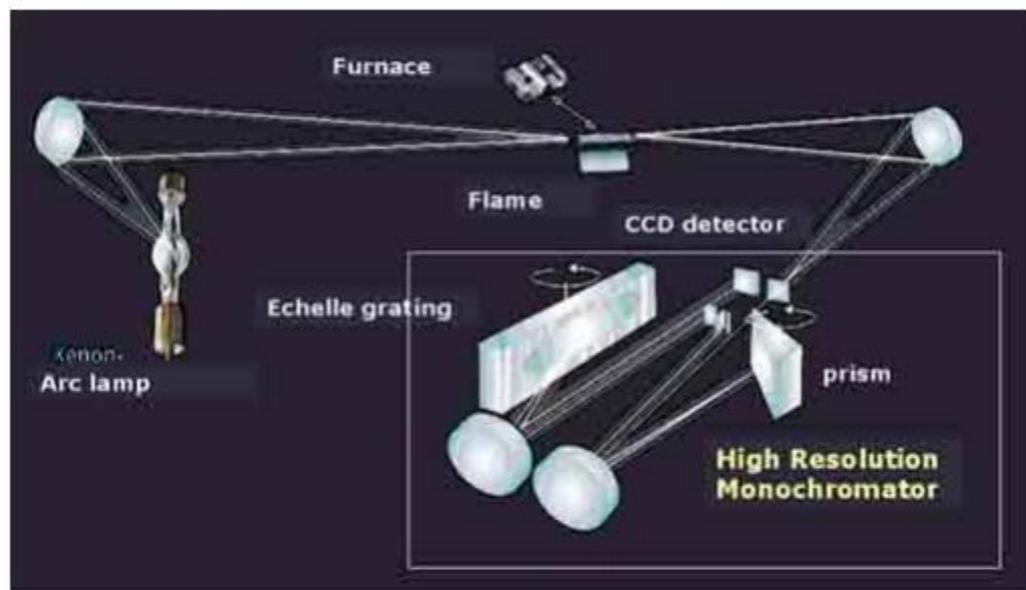
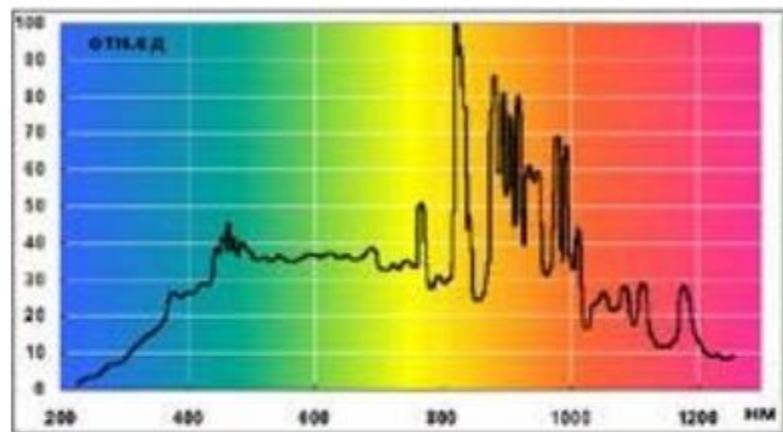
## Специальные приемы. Гидрирование пробы.

Растворы проб подвергают в реакционном сосуде обработке восстановителями, чаще всего  $\text{NaBH}_4$ . При этом Hg отгоняется в **элементарном виде**, As, Sb, Bi и др. в виде **гидридов**, которые вносятся в атомизатор **поток** инертного газа.



Ртутно-гидридная приставка

# AA 800 - Атомно-абсорбционный / эмиссионный спектрометр нового поколения с ксеноновой лампой непрерывного спектра для анализа по всем элементам



Оптическая схема АА 800

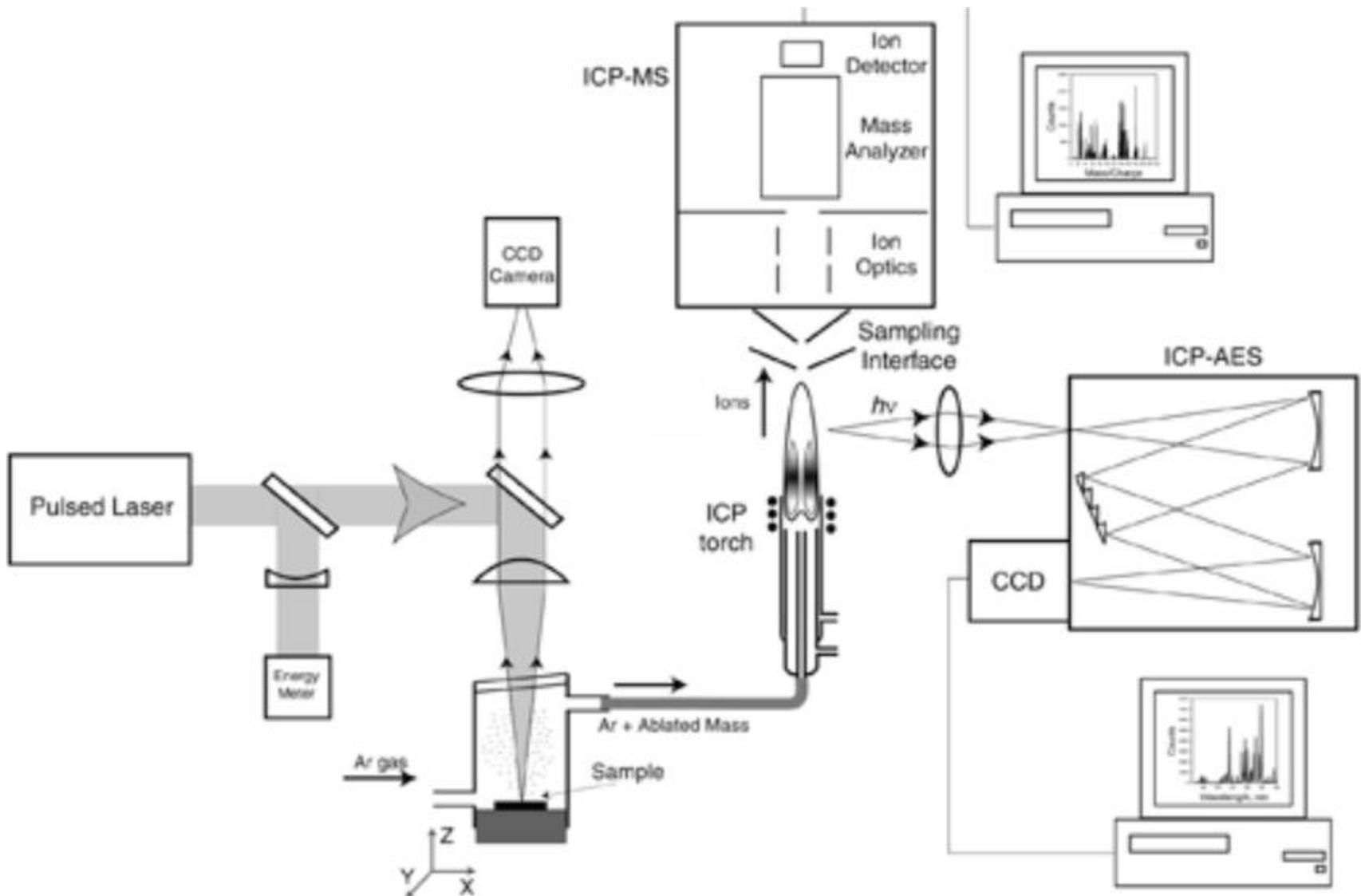
## Технические характеристики

- **Полихроматор** Оптимизированная двойная решетка Эшелле высокого разрешения. Пред- монохроматор с кварцевой призмой. Высокая точность длины волны. Автоматическая коррекция длины волны.
- **Спектральный диапазон** 190-900 нм
- **Спектральная ширина щели** 2 пм / 200 нм
- **Разрешение** 1:145000
- **Детектор** CCD детектор для малозумящих сигналов
- **Источник** Ксеноновая дуговая лампа

# Аппаратура AAC



# Комбинирование приемов регистрации ISP-MS/AES



# Сравнение ISP-MS и ISP-AES

PENNSTATE



Materials Research Institute

Materials Characterization Lab

[www.mri.psu.edu/mcl](http://www.mri.psu.edu/mcl)

ICP-AES

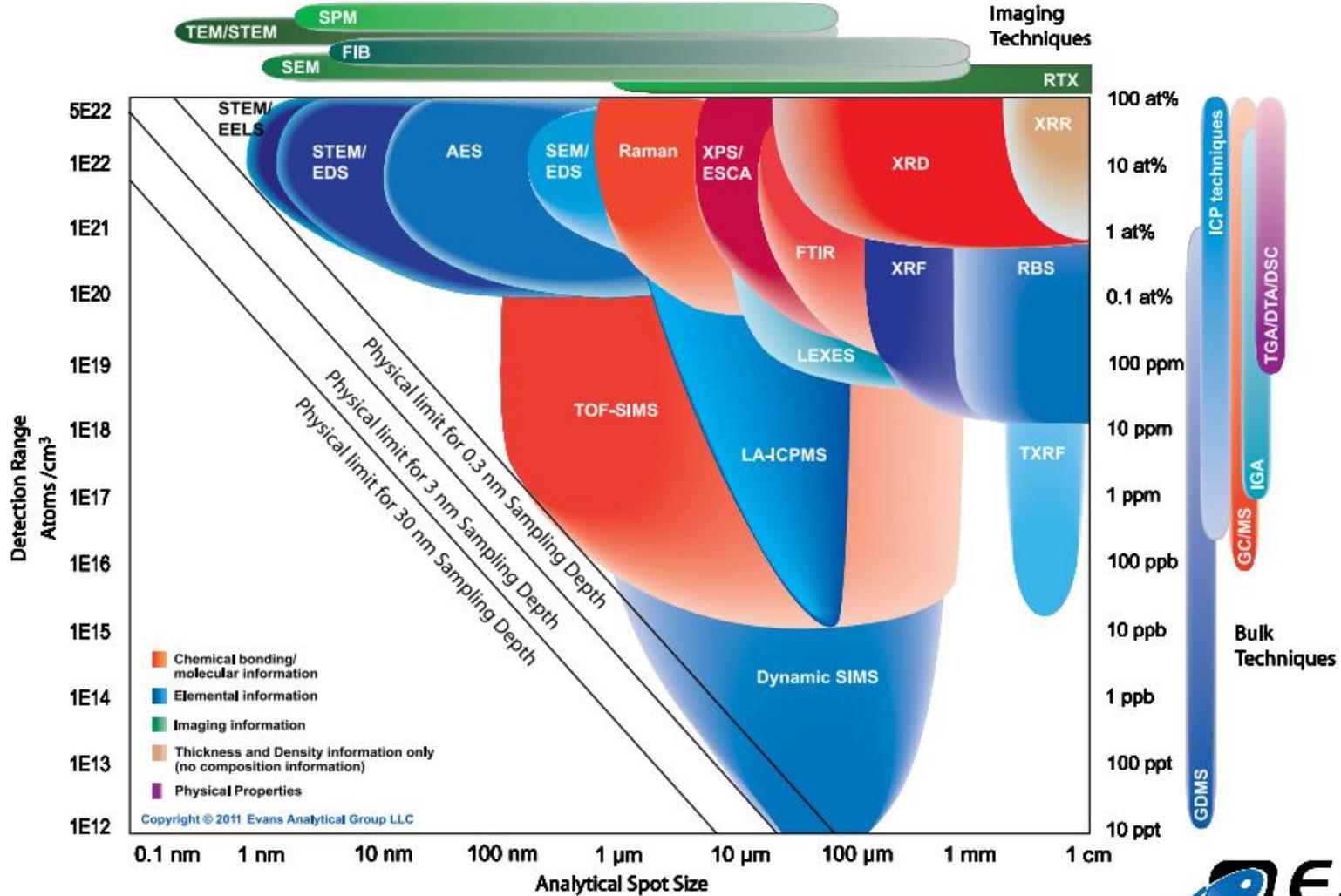


ICP-MS



# Характеристики методов исследования

The EAGLABS™ Bubble Chart



WWW.EAGLABS.COM

Copyright ©2011 Evans Analytical Group, LLC • Printed in USA • 6/11 BR004



# Характеристики методов исследования

