

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Иванов М.С. Email: Ivanov1161@scientifictext.ru

Иванов Михаил Сергеевич – бакалавр,
кафедра инжиниринга и менеджмента качества,
Балтийский государственный технический университет «Военмех»
им. Дмитрия Федоровича Устинова, г. Санкт-Петербург

Аннотация: в статье анализируются методы спектрального анализа, рассмотрены их основные отличия, преимущества и недостатки. Под спектральным анализом понимают совокупность приёмов, с помощью которых в результате измерения спектров исследуемого образца количественно определяют содержание в нём 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, гамма-спектроскопия.

Ключевые слова: спектральный анализ, спектроскопия, атомная абсорбция, атомная эмиссия, атомная флуоресценция, рентгенофлуоресценция.

SPECTRAL ANALYSIS METHODS

Ivanov M.S.

Ivanov Mikhail Sergeevich – Bachelor,
DEPARTMENT OF ENGINEERING AND QUALITY MANAGEMENT,
BALTIC STATE TECHNICAL UNIVERSITY «VOENMEH» NAMED AFTER D.F. USTINOV,
SAINT-PETERSBURG

Abstract: the article analyzes the methods of spectral analysis, considers their main differences, advantages and disadvantages. Under the spectral analysis understand the totality of techniques by which, because of measuring the spectra of the studied sample, quantitatively determine the content in it of the elements of interest. Usually observed spectral lines lying in the visible and ultraviolet regions of the spectrum. When using other areas, this is always noted in the name of the corresponding method: X-ray spectral analysis, infrared spectroscopy, gamma spectroscopy.

Keywords: spectral analysis, spectroscopy, atomic absorption, atomic emission, atomic fluorescence, x-ray fluorescence.

УДК 53.082.7

Методы спектрального анализа делятся на:

- 1) Атомно-абсорбционный;
- 2) Атомно-эмиссионный;
- 3) Атомно-флуоресцентный;
- 4) Рентгенофлуоресцентный.

Рассмотрим их более подробно:

1) Атомно-абсорбционный метод. В 1955 году Дж.Н. Уолш предложил использовать для химического анализа линии поглощения атомов вместо линий эмиссии. Атомно-абсорбционный метод широко используется для измерений концентрации тяжёлых металлов в окружающей среде и промышленных выбросах на производстве. Основной принцип метода – поглощение излучения пробы при предварительной атомизации.

Поглощённая величина излучения измеряется в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg * (I_0 / I) = k l C,$$

где D – оптическая плотность атомного пара пробы,

k – коэффициент поглощения,

l – толщина поглощаемого слоя,

C – концентрация определяемого элемента.

Атомизация пробы достигается высокой температурой в 2000-3000 °С. 90% атомов в этом состоянии невозбужденны, что совместно с малым количеством линий поглощения обеспечивает высокую селективность.

Дж. Н. Уолш, изобретатель метода, вывел два условия, выполнение которых необходимо для измерения величины поглощения:

1) $\lambda_{E_{max}} = \lambda_{A_{max}}$, длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров $\lambda_{A_{max}}$, должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника $\lambda_{E_{max}}$.

2) $\delta_A = 2\delta_E$, полуширина линии поглощения атомных паров δ_A должна быть в два или более раза больше полуширины линии испускания источника δ_E .

При невыполнении условия 1 процесс атомной абсорбции не происходит. При невыполнении условия 2 поглощается малая часть излучения источника (так как контур эмиссионной линии шире контура линии поглощения), что приводит к резкому ухудшению чувствительности АА-определения.

Достоинства метода: высокая чувствительность, низкие пределы обнаружения, высокая селективность.

2) Атомная эмиссия. Самый ранний из методов и самый распространённый. Впервые использован Г. Кирхгофом и Р. Бунзенем в 1859 году.

Суть атомного эмиссионного спектрального анализа (АЭСА) заключается в определении элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемых в источниках света (ИВС) [2].

Последовательность работы метода АЭСА:

- 1) Испарение анализируемой пробы (если не газообразная);
- 2) Атомизация молекул пробы;
- 3) Возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы;
- 4) Разложение возбуждённого излучения в спектр;
- 5) Регистрация спектра;
- 6) Идентификация спектральных линий – с целью установления элементного состава пробы;
- 7) Измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;

8) Нахождение количественного содержания элементов с помощью предварительно установленных градуировочных зависимостей.

Три первых процесса происходят в ИВС, которыми в данном случае выступают различные электрические разряды, пламя горючих газов, термические (высокотемпературные и комбинированные) ИВС.

Разложение возбуждённого оптического излучения в спектр происходит с помощью оптических спектральных приборов: спектрографов, монохроматоров, многоканальных спектрометров.

Фундаментальными принципами метода АЭСА являются:

1) Спектр, испускаемый предварительно возбуждёнными атомами и ионами данного химического элемента, строго индивидуален (т.е. характерен только для данного химического элемента).

2) Интенсивность линий этого спектра зависит от концентрации этого элемента, определение которой и является целью анализа.

Количественное определение элементов методами АЭСА основывается на зависимости интенсивности аналитических линий элемента от его абсолютного содержания или концентрации в пробе, характеризуемой формулой Ломакина-Шайбе:

$$I_d = aCb,$$

где I_d – средняя интенсивность аналитической линии,

C – концентрация элемента в пробе,

а, b – некоторые постоянные, зависящие от конкретных условий и параметров метода анализа, в частности, от общего состава и свойств пробы, применяемых в ИВС и способа регистрации аналитических сигналов.

Преимущества перед другими методами: возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с достаточной точностью при использовании малой массы пробы.

3) Атомно-флуоресцентный метод впервые был описан Дж.Д. Вайнфорднером в 1965 году. Метод основывался на наблюдении спектров флуоресценции атомов определяемых элементов. Флуоресценция – кратковременная люминесценция, затухающая сразу после прекращения возбуждения. Люминесценция – свечение вещества после поглощения им энергии возбуждения.

Принцип действия. Нейтральные атомы анализируемого элемента в газовой фазе возбуждаются в ячейке атомизации внешним источником света, как и в атомной абсорбции, измеряется доля энергии, испускаемая возбужденными атомами, претерпевающими переход в основное состояние путём излучения, как в атомной эмиссии [1, с. 2].

4) Рентгено-флуоресцентный. Флуоресценция – кратковременная люминесценция, затухающая сразу после прекращения возбуждения. Люминесценция – свечение вещества после поглощения им энергии возбуждения. Источниками возбуждения люминесценции могут служить как электромагнитные волны различного диапазона, так и электронные пучки, механическое воздействие и химические реакции.

Процесс возникновения рентгенофлуоресценции следующий. Первичное рентгеновское излучение, достигнув образца, проникает в его толщу, на глубину от долей миллиметра (металлические сплавы) до нескольких миллиметров (в жидких средах) и выталкивает электроны из оболочек атома, вызывая переход их с одного энергетического уровня на другой. На свободное место сразу попадает другой электрон, перешедший с более высокого энергетического уровня с излучением вторичного (флуоресцентного) кванта. По причине большого количества вовлечённых атомов происходит большое количество переходов, излучение которых и составляет аналитический сигнал.

Чем больше средний атомный вес материала, тем на меньшую глубину проникает возбуждающее излучение. Соответственно, именно эта небольшая область даёт аналитический сигнал, содержащий информацию о составе образца. Вторичное рентгеновское излучение при выходе из образца частично поглощается, причём длинноволновые линии, принадлежащие лёгким элементам, поглощаются значительно сильнее, чем коротковолновые, характерные для тяжёлых элементов.

Подобно АЭСА, принцип действия РФ основан на регистрации эмиссионного спектра, только с другим рабочим диапазоном длин волн – рентгеновского.

Общее у этих методов то, что атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный методы используют источники возбуждения, испускающие энергию, соответствующую и приближённую к энергии, необходимой для возбуждения выбранных энергетических уровней каждого атома. Однако, использование этих источников возбуждения сильно ограничивает количество энергетических уровней для возбуждения.

Проведём сравнительный анализ аналитических возможностей методов:

1) Агрегатное состояние и подготовка пробы.

Метод АЭСА позволяет производить анализ пробы как в жидком, так и в твёрдом состоянии, метод ААС работает только с жидкой.

2) Количество одновременно определяемых элементов.

Метод АЭСА способен производить одновременный анализ элементов, чьи линии излучения находятся в некотором спектральном интервале. Единственный многоэлементный метод из списка спектральных.

3) Пределы обнаружения.

Наиболее низкие пределы обнаружения у АФА. Пределы обнаружения АЭСА выше, чем у ААС, но приемлемые для большого круга аналитических задач.

4) Воспроизводимость результатов.

Наилучшую воспроизводимость даёт ААС. У других методов воспроизводимость несколько ниже. Исключением является АЭ анализатор на основе ИСП-спектрометра: при таких условиях воспроизводимость значений аналитических сигналов очень высока.

5) Возможность автоматизации.

Наиболее удобными для автоматизации являются методы АЭСА и ААС.

Сравнение АЭСА и РФА

1) Перечень измеряемых элементов.

Из-за слабой флуоресценции, РФА испытывает трудности с измерением концентрации лёгких элементов ниже 22 атомного номера (титана). Измерение следующих элементов является невозможным: углерод, фосфор, сера, кремний, алюминий, магний, натрий, литий, бериллий, бор, азот.

В свою очередь АЭСА позволяет определять концентрации всех требуемых элементов с высокой точностью, начиная от 0,0001%.

2) Диапазон измеряемых концентраций и нижний предел обнаружения, точность измерений.

Как можно видеть из таблицы 1, от АЭСА требуется большая точность. Однако у ручных РФ анализаторов гарантируемые погрешности в 5-10 раз хуже требований ГОСТ на метод РФА.

Таблица 1. Сравнение диапазонов измерений методов анализа

Определяемый элемент	Массовая доля, %	
	Методом РФ анализа по ГОСТ 28033-89	Методом АЭС анализа по ГОСТ Р 54153-2010
Углерод	-	0,002 до 3,0
Сера	от 0,002 до 0,20	от 0,001 до 0,20
Фосфор	от 0,002 до 0,20	от 0,001 до 0,20
Кремний	от 0,05 до 5,0	от 0,002 до 5,0
Марганец	от 0,05 до 20,0	от 0,0005 до 35,0
Хром	от 0,05 до 35,0	от 0,001 до 35,0
Никель	от 0,05 до 45,0	от 0,001 до 45,0
Кобальт	от 0,05 до 20,0	от 0,0005 до 20,0
Алюминий	-	от 0,001 до 10,0
Алюминий кислоторастворимый (к. р.)	-	от 0,002 до 0,20
Медь	от 0,01 до 5,0	от 0,001 до 5,0
Мышьяк	-	от 0,0002 до 0,5
Молибден	от 0,05 до 10,0	от 0,0002 до 10,0
Вольфрам	от 0,05 до 20,0	от 0,002 до 20
Ванадий	от 0,01 до 5,0	от 0,001 до 10,0
Титан	от 0,01 до 5,0	от 0,001 до 5,0
Ниобий	от 0,01 до 2,0	от 0,001 до 3,0
Цирконий	-	от 0,001 до 0,5
Свинец	-	от 0,001 до 0,5
Олово	-	от 0,0005 до 0,25
Цинк	-	от 0,001 до 0,05
Сурьма	-	от 0,001 до 0,05
Бор	-	от 0,0001 до 0,10
Висмут	-	от 0,001 до 0,05
Кальций	-	от 0,0005 до 0,05
Азот	-	от 0,001 до 0,05
Магний	-	от 0,001 до 0,20
Церий	-	от 0,001 до 0,20

Итоги:

- 1) Метод АЭСА незаменим для экспрессного определения следов элементов (т.к. он единственный многоэлементный)
- 2) Метод может быть с успехом использован при количественном анализе определённых элементов, концентрация которых в данной пробе выше минимального предела обнаружения.
- 3) Является наиболее предпочтительным методом для анализа малой массы пробы.

Список литературы / References

1. Мазо Г.Н. Методы атомного спектрального анализа. Москва: Издательство Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 2000. 4 с.
 2. Википедия. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%BD%D0%BE-%D1%8D%D0%BC%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F/ (дата обращения: 24.08.2019).
 3. Горелик С.С., Распоргуев Л.Н., Скако Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Практическое руководство по рентгенографии, электронографии, и электронной микроскопии металлов, полупроводников и диэлектриков. Издание второе, исправленное и дополненное. Москва: Издательство «Металлургия», 1970. 370 с.
-