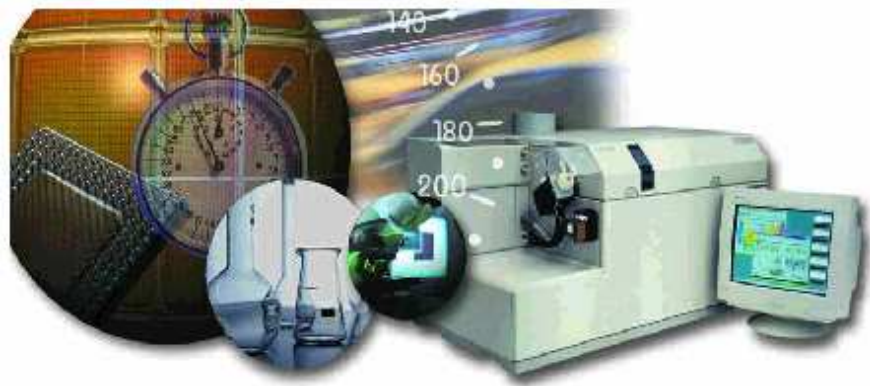




# **ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ I част**

## **АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ**



***УХ II курс редовно летен  
семестър 2009***

**1. Въведение в Курса по ИМХ I.**

- Конспект и програма.
- Литература за подготовка.
- Оценка на знанията.

**2. Предмет и задачи на Аналитичната Химия.**

- Класическа (мокра) АХ и Инструментални Методи.
- Видове инструментални методи.
- Научно-приложни проекти на ИГАС

**3. Спектроскопия, спектроскопски величини.**

- Природа на светлината.
- Характеристики на електромагнитното лъчение.

# **ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОСКОПИЯ**

- 1. Значение на инструменталния анализ в съвременната аналитична практика.**
- 2. Основи на спектроскопията. Електромагнитно лъчение, природа и характеристики, области на електромагнитния спектър.**
- 3. Взаимодействие между електромагнитното лъчение и веществото. Видове спектрални методи и връзката им с областите на ЕМЛ спектър. Качествен и количествен спектрален анализ.**
- 4. Атомни спектри. Вероятност за преход, подборни правила, интензитет. Населеност на енергетичните нива. Ширина и форма на спектралните линии и ивици.**
- 5. Атомно-абсорбционна спектроскопия - принцип на метода, правила на Уолш. Източници на възбуждане и атомизация. Пламъков атомно-абсорбционен анализ.**

# **ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОСКОПИЯ**

- 6. Електротермичен атомно-абсорбционен анализ - аналитични характеристики и приложение.**
- 7. Пречеци влияния при атомно-абсорбционния анализ. Спектрални и неспектрални пречения. Корекция на неселективната абсорбция.**
- 8. Атомно-емисионен спектрален анализ. Източници за възбуждане - видове. Дисперсия на лъчението, регистрация. ICP-OES аналитични характеристики.**
- 9. Масспектрометър с индуктивно свързана плазма. Принцип на метода, аналитични характеристики.**
- 10. Количествено определяне в спектроскопията: методика на калибриране, работна област, метод на стандартната добавка.**

# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАФИЯ

11. Хроматография - същност и основни понятия. Класификации на хроматографските методи. Избор на вариант.
12. Хроматографски методи според механизма на разделяне: особености и области на приложение.
13. Високо ефективни хроматографски методи: качествен анализ. Параметри и индекси на задържане. Хроматографски и нехроматографски методи за идентификация.
14. Високо ефективни хроматографски методи: количествен анализ. Методи за количествена обработка на хроматограмите: характеристика и област на приложение.

## УПРАЖНЕНИЯ - изисквания

ДВА колоквиума	22.5% първи КОЛОКВИУМ I + 7.5% втори КОЛОКВИУМ
ИЗПИТ - ТЕСТ	+ 70% Семестриален изпит = КРАЙНА ОЦЕНКА

# ЛИТЕРАТУРА

1. Гари Крисчън, Джеймс О'Рейли “Инструментален Анализ” СУ, 1998
2. Свитък с ЛЕКЦИИ електронна версия: <http://web.uni-plovdiv.bg/kmetov/>
3. Lauri H. j. Lajunen, “Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission” RSC, 1992
4. Димитров, И. Колева, Ц. Йотов, А. Петракиев – “Ръководство по атомен спектрален анализ”. Изд. СУ, С-я 1993 г.
5. Хр.Даиев. Ст. Белчев, Л. Шишкова, Ю. Харизанов, Б. Желяскова, Д. Цалев, М. Митева, Н. Пиперов "Ръководство по физични методи за изследване на неорганични обекти" СУ, София 1992
6. Хавезов И., Цалев Д. "Атомно-абсорбционен анализ", София, Изд. НИ, 1980.
7. Еленкова Н., "Аналитична химия с физични методи", София Изд. "Техника", 1983.
8. Футеков Л., Пенчев П., "Теория на експеримента", Пловдив, Изд. ПУ, 1992.
9. Хр.Димитров, Н.Пецев “Газова хроматография” Наука и изкуство, София, 1974.
11. П.Илинов “Тънкослойна хроматография” Техника, 1990



ТУК МОЖЕТЕ ДА СВАЛИТЕ УЧЕБНИ ПРОГРАМИ И ЛЕКЦИОННИ МАТЕРИАЛИ

**ВНИМАНИЕ** - помагалата са НЕДОСТАТЪЧНИ за самоподготовка  
ПОСЕЩАВАЙТЕ ЛЕКЦИИТЕ И УПРАЖНЕНИЯТА!!!

Вашите критични забележки и коментари  
ще бъдат посрещнати с признателност от лектора!

E-mail: [kmetov@uni-plovdiv.bg](mailto:kmetov@uni-plovdiv.bg)

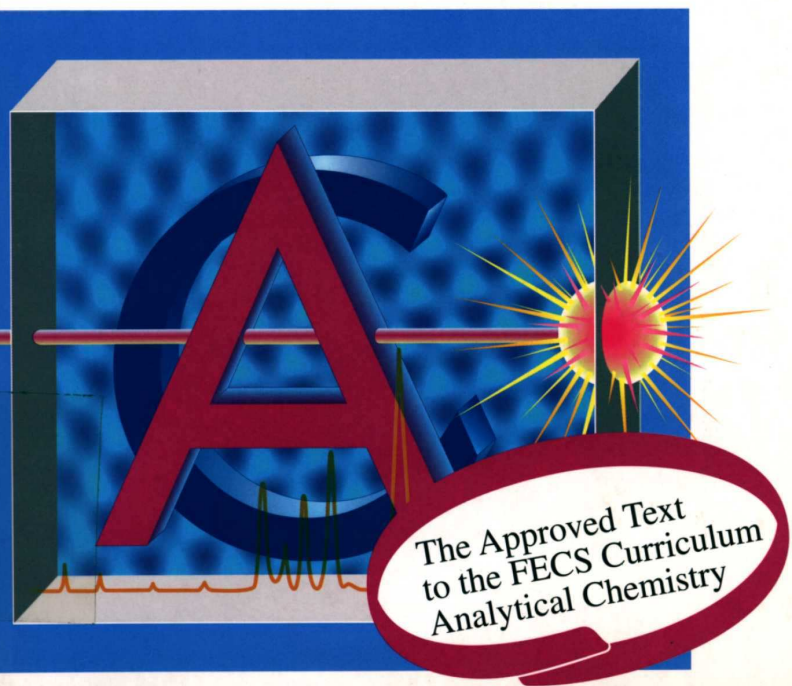
## ОКС - БАКАЛАВЪР

<b>ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ I част</b>	<b>Химия</b> II курс редовно	<a href="#">програма</a> <a href="#">план упражнения</a> <a href="#">ЛЕКЦИИ СВИТЪК ААС</a> <a href="#">задачи ИМА</a> <a href="#">оценки изпит</a>
	<b>Химия</b> III курс задочно	<a href="#">програма - лекции&amp;упраж.</a> <a href="#">ЛЕКЦИИ СВИТЪК ААСz</a> <a href="#">оценки изпит</a>
<b>МЕТРОЛОГИЯ И СТАТИСТИКА В ХИМИЯТА</b>	<b>Химия</b> II курс редовно	<a href="#">програма</a> <a href="#">план упражнения</a> <a href="#">ЛЕКЦИИ СВИТЪК МСХ</a> <a href="#">задачи за упражнения</a> <a href="#">неопределеност</a> <a href="#">изчисления с EXCEL</a> <a href="#">оценки изпит</a>
	<b>Химия</b> III курс задочно	<a href="#">програма</a> <a href="#">план упражнения</a> <a href="#">ЛЕКЦИИ СВИТЪК МСХz</a> <a href="#">задачи за упражнения</a> <a href="#">неопределеност</a> <a href="#">изчисления с EXCEL</a> <a href="#">оценки изпит</a>
<b>СТАТИСТИКА И МЕТРОЛОГИЯ В ХИМИЯТА</b>	<b>Компютърна Химия</b> II курс редовно	<a href="#">програма</a> <a href="#">план упражнения</a> <a href="#">ЛЕКЦИИ СВИТЪК СМХ</a> <a href="#">задачи за упражнения</a> <a href="#">неопределеност</a> <a href="#">изчисления с EXCEL</a> <a href="#">оценки изпит</a>
<b>КОМПЮТЪРНА КВАПИМЕТРИЯ</b> СВОБОДНО ИЗБИРАЕМ	<b>Компютърна Химия</b> IV курс редовно	<a href="#">програма</a> <a href="#">план упражнения</a> <a href="#">изчисления с EXCEL</a> <a href="#">оценки изпит</a>
<b>ИНСТРУМЕНТАЛЕН АНАЛИЗ</b>	<b>Компютърна Химия</b> III курс редовно	<a href="#">програма</a> <a href="#">план упражнения</a> <a href="#">ЗАДАЧИ за упражнения</a> <a href="#">оценки колоквиум</a>

## ANALYTICAL

## Chemistry

Edited by R. Kellner,  
J.-M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer



## ABSORPTION AA

UK

## Practical Flame AA\*

L020- 0030

1 Day

Tuition

£385

Starting with an overview of atomic absorption, the attendee is introduced to operational parameters, optimization and calibration, followed by a set of experiments designed to give the operator a better understanding of various techniques, including setting up the system, optimization of flame conditions and simple fault solving. The course concludes with a session on data handling, method archiving, software optimization and basic quality control. Although this introduction to the flame atomic absorption analytical technique includes some theoretical background of atomic absorption spectrometry, the major emphasis will be on practical work and achieving competence in the use of the instrument.

## Prerequisite

The course is designed for first time users and will assume no previous knowledge of Atomic Spectroscopy.

## Lectures and Labs

- Overview of atomic absorption
- Routine tests of instrument performance
- Instrument optimization
- Calibration for a range of elements
- Overview of the software (AA WinLab)
- Data storage, report writing

## DATES

\*THIS COURSE IS SCHEDULED UPON REQUEST.



# СТИМУЛИТЕ СА ВАЖНИ!!

Четирите фактора за повишаване на доходите:

- Квалификация
- Капитали
- Технологии
- Организация на труда

Ресурсите (капиталите)  
са ограничени

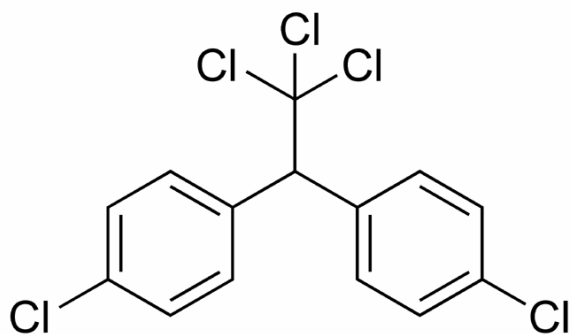
ПОЗНАНИЕТО  
Е БЕЗКРАЙНО !!



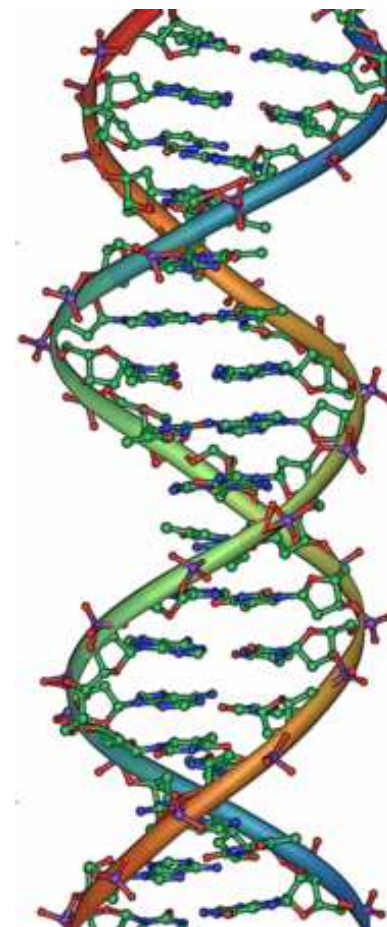
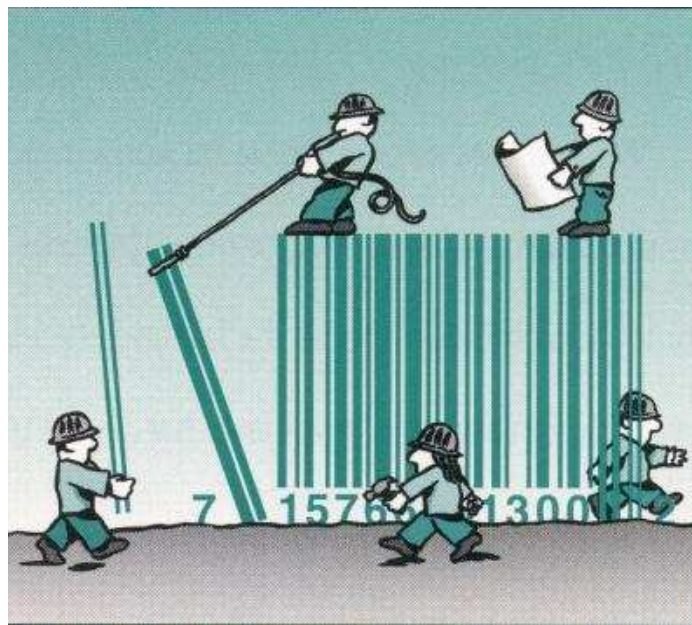
# What does it mean INFORMATION ?

A A A

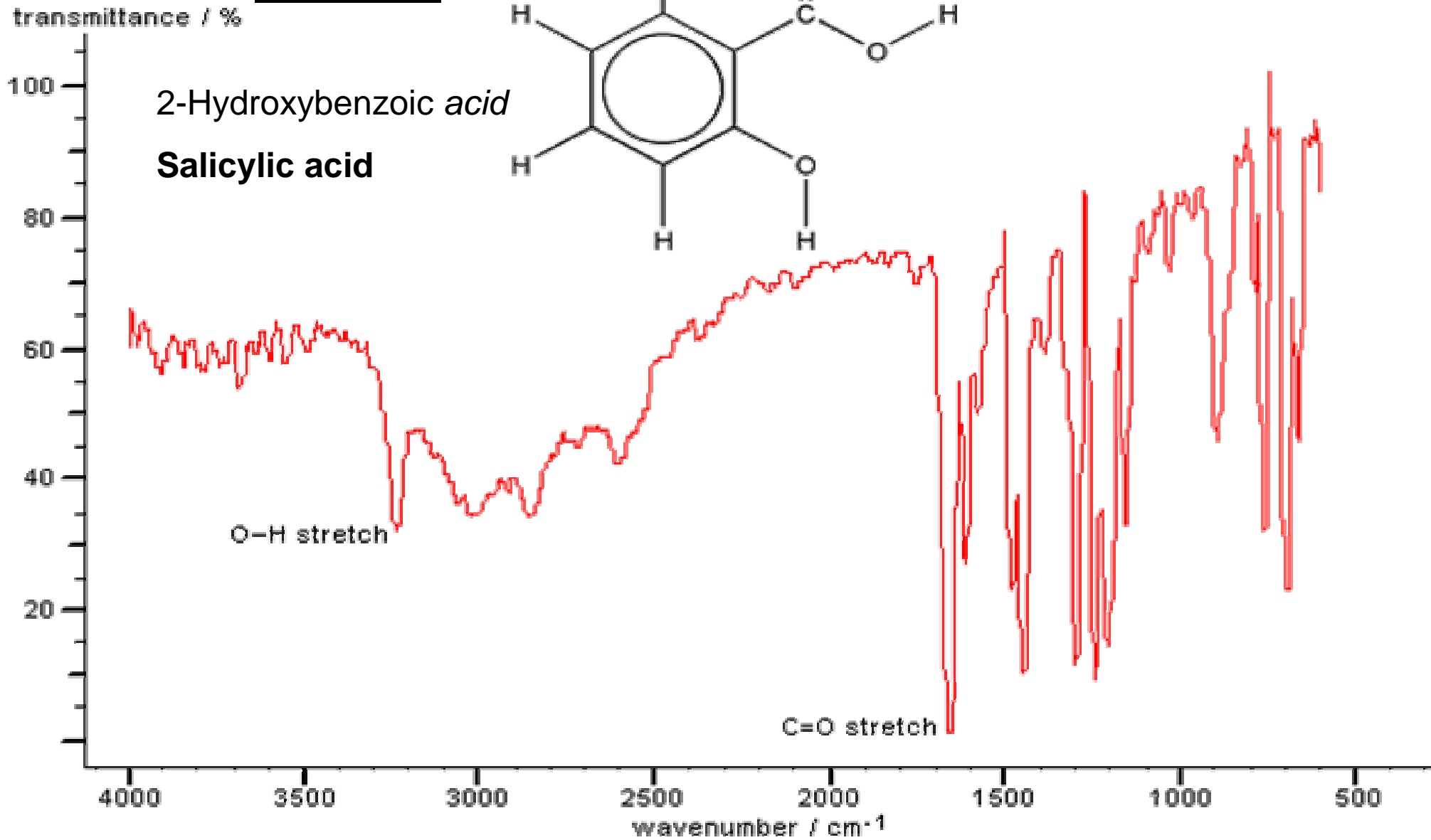
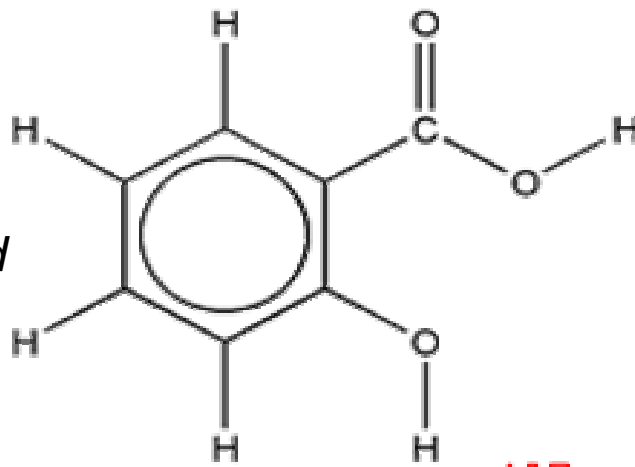
The information is  
arrangement (sequence)

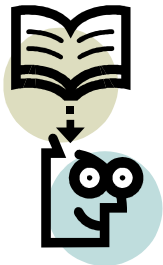


Dichloro-Diphenyl-  
Trichloroethane



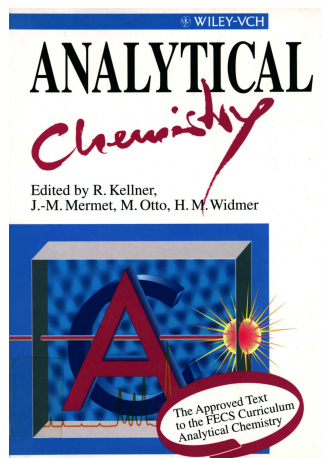
# КАКВО Е ТОБА?





# АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ

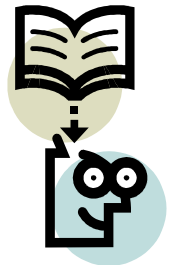
**НАУКА, КОЯТО РАЗВИВА И ПРИЛАГА МЕТОДИ, ИНСТРУМЕНТИ И СТРАТЕГИИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ИНФОРМАЦИЯ ЗА СЪСТАВА И ПРИРОДАТА НА ВЕЩЕСТВОТО В ПРОСТРАНСТВОТО И ВРЕМЕТО**



**DAC - Division of Analytical Chemistry**  
Federation of European Chemical Societies

Good Laboratory Practice (**GLP**) - Добра лабораторна практика  
Good Manufacturing Practice (**GMP**) - Добра производствена практика

ISO/IEC 17025 *Общи изисквания относно компетентността на лабораториите за изпитване и калибриране*



## ДЕФИНИЦИЯ ЗА АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ Във II изд. на европейския учебник (2004 г.)

Взето от лекция на проф. Цалев

“Аналитичната химия е **метрологична** дисциплина, която разработва, оптимизира и прилага процеси на **измерване**, предназначени за извличане на **качествена** (био)химична **информация** от глобален и конкретен вид от природни и изкуствени обекти или системи, с оглед решаване на аналитични проблеми, породени от **информационните нужди**”

Edited by R. Kellner, J.-M. Mermet,  
M. Otto, M. Valcárcel, H. M. Widmer

WILEY-VCH

### Analytical Chemistry

A Modern Approach to Analytical Science  
Second Edition

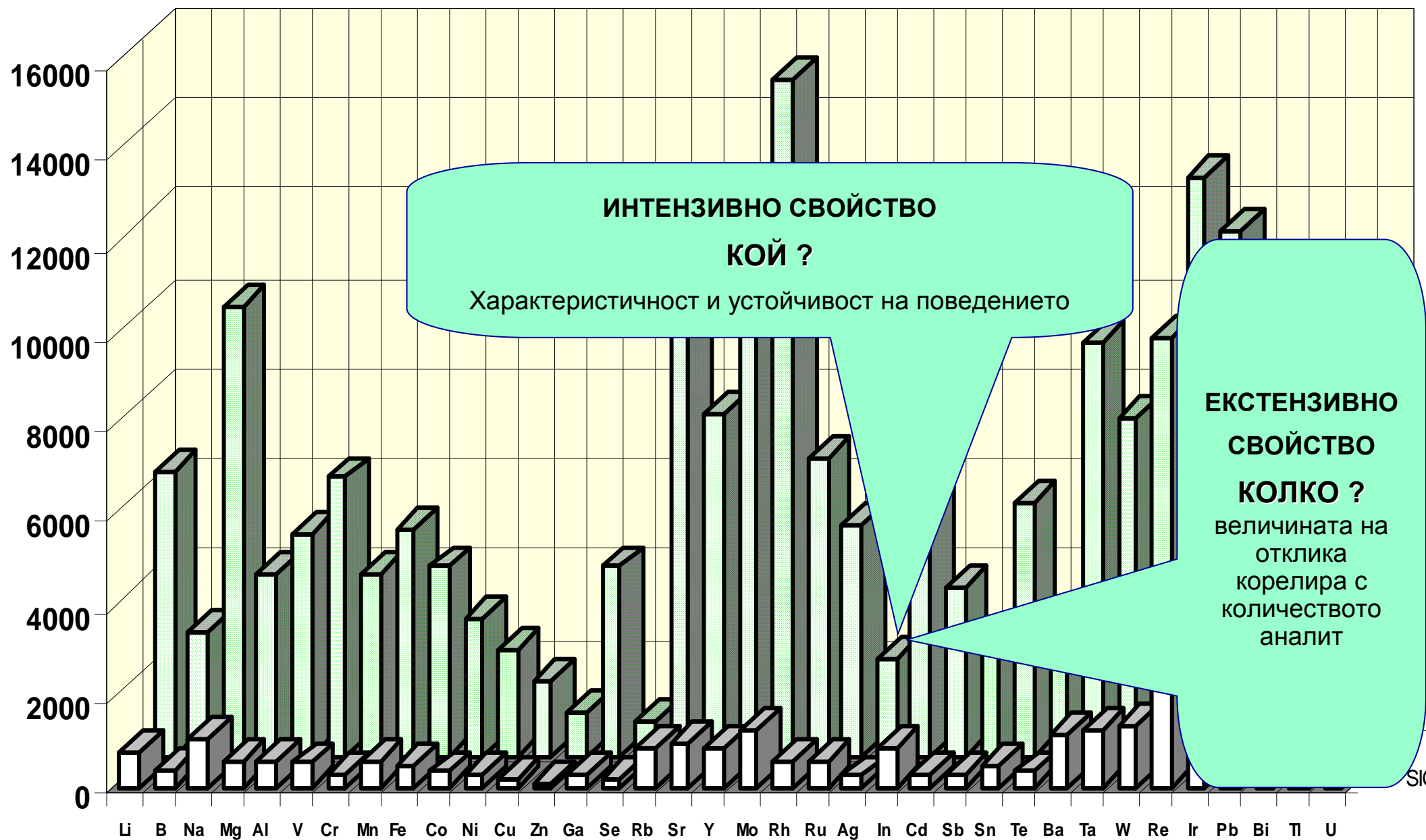


# КОНЦЕПЦИЯ на анализа

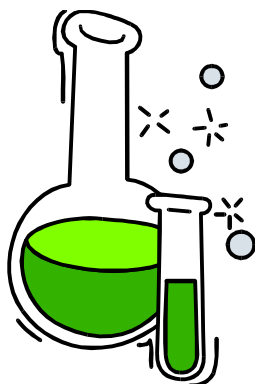
- ❖ Какво е веществото?
  - Идентификация - **Качествен анализ**
- ❖ В какво количество - пропорции?
  - **Количествен анализ** - абсолютен и относителен



# Качествен и количествен анализ??

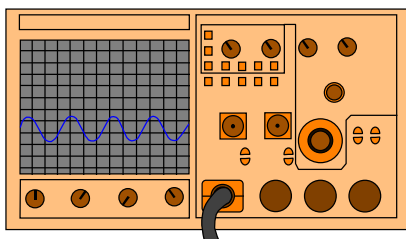
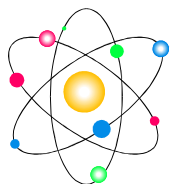


# АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ



**КЛАСИЧЕСКА АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ** - изучава и прилага аналитични методи, основаващи се на химичните свойства и отношения на веществата ("мокра химия").

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ - ВЕЩЕСТВО ↔ ВЕЩЕСТВО**



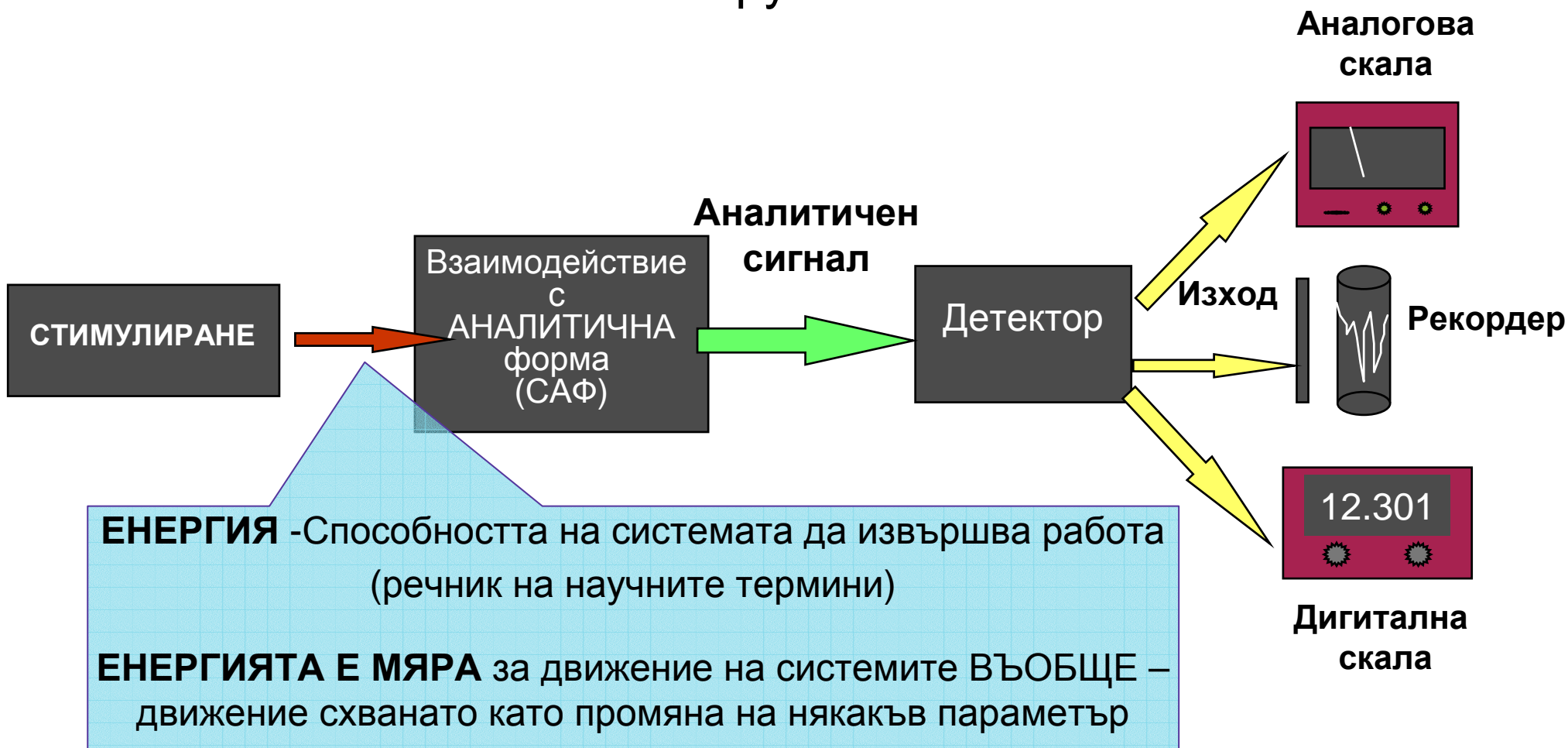
**ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ (ФИЗИЧНИ МЕТОДИ)** - част от съвременната аналитична химия, която изучава и прилага подходи, основаващи се на измерването с подходяща апаратура на физични и физикохимични свойства на веществата.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ - ВЕЩЕСТВО ↔ ЕНЕРГИЯ**



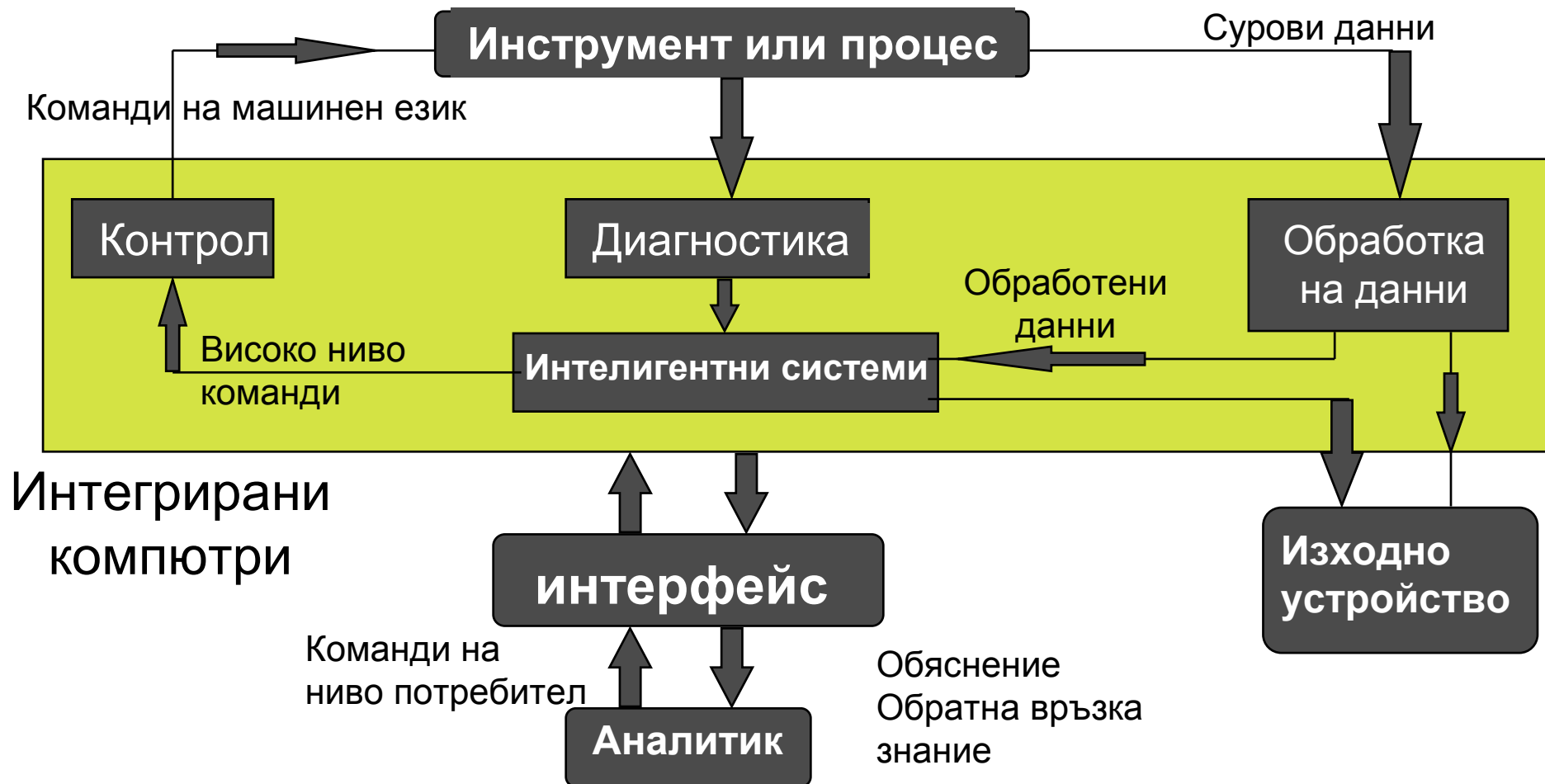
# ИНСТРУМЕНТИ НА АНАЛИЗА

## Компоненти на типичен инструмент



# ПЕТА генерация аналитични инструменти

СПЕЦИАЛИЗИРАНИ КОМПЮТРИ



# Основни физически принципи на ИМА

## СПЕКТРОМЕТРИЧНИ

---

- Емисия Емисионна спектроскопия (*рентгенова, УВ, видима, електронна,*) флуорисценция; фосфорисценция и луминисценция
  - Абсорбция Спектрофотометрия и фотометрия (*рентгенова, УВ, видима, инфрачервена*); фотоакустична спектроскопия; ядрен магнитен резонанс и електрон спин резонанс спестроскопия
  - Разсейване Турбодиметрия; нефелометрия; Раман спектроскопия
  - Рефракция Рефрактометрия; интерферометрия
  - Дифракция Рентгенови и електрон дифракционни методи
  - Ротация Поляриметрия; оптична кръгова дисперсия; кръгов дихроизъм
- 

## Електричен

- потенциал Потенциометрия; хронопотенциометрия
- заряд Кулонометрия
- ток Полярография; волтаперометрия
- съпротивление Кондуктометрия

Отношение маса/заряд Мас спектрометрия

Скорост на реакцията Кинетични методи

---

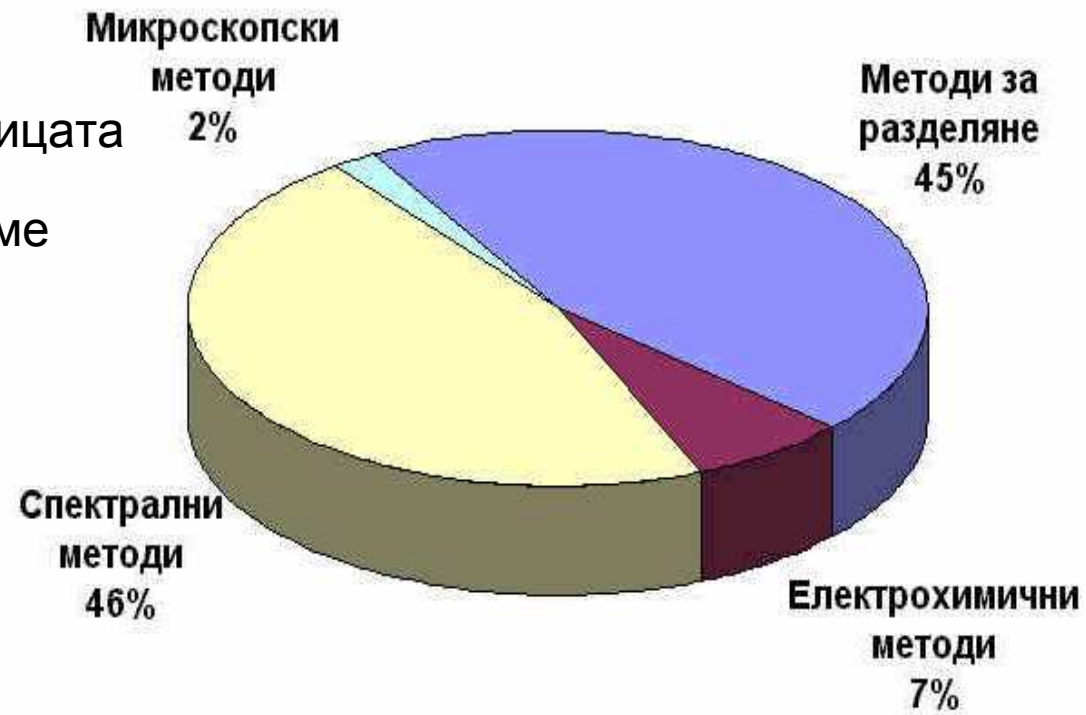
Термични свойства Термична проводимост и енталпия методи

Радиоактивност Активационни и методи на изотопно разреждане

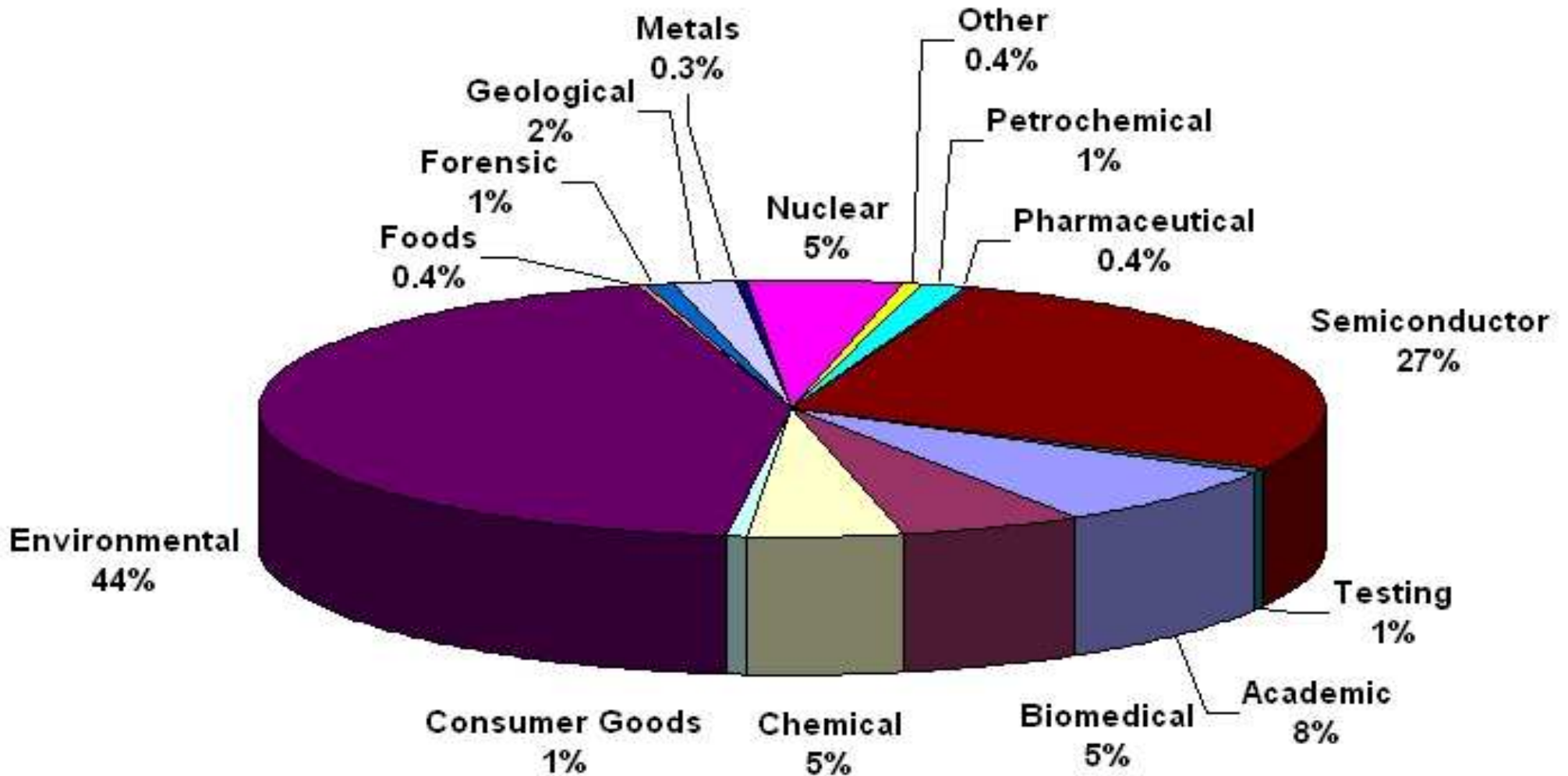
# Избор на аналитичен метод

- ❖ Определяеми компоненти - едновременност
- ❖ Изискваната НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ
- ❖ Необходимото количество проба
- ❖ Концентрационния интервал за измерване
- ❖ Възможните пречения
- ❖ Химичните и физични свойство на матрицата
- ❖ Броя проби анализрани за единица време
- ❖ ЦЕНА
- ❖ Достъпност на апаратурата
- ❖ КВАЛИФИКАЦИЯ НА СПЕЦИАЛИСТА

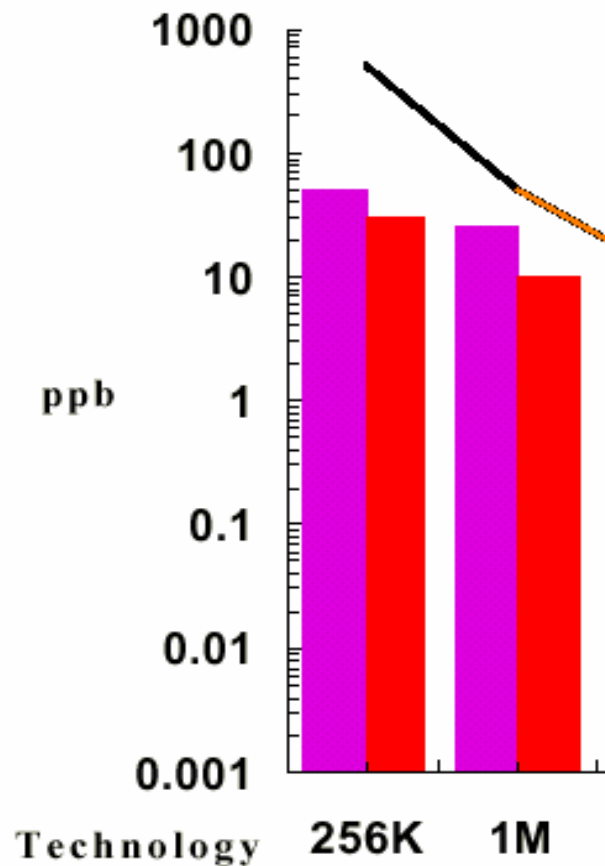
РАЗПРОСТРАНЕНИЕ НА ИНСТРУМЕНТАЛНИТЕ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ ПО ДАННИ ОТ 1998



# Приложения на Атомния Спектрален анализ



# Requirements for Analytical Detection Limits in DRAM production *Series 300*



# Изследователска група атомна спектрохимия ИГАС

## АНАЛИТИЧНИ ЗАДАЧИ

### ЕКОЛОГИЧНИ ОБЕКТИ И ПРИРОДНА СРЕДА:

• *Питейни, повърхностни  
и отпадни води*

Министерство на околната среда и водите ,  
БАН - Институт по Хидрология и Метеорология  
Напоителни системи ЕАД - Пазарджик  
ИДЕАЛ Стандарт - Севлиево  
ЕТ "КОНТРОЛ " - Пазарджик  
ФПС ЗЕЛЕНИ БАЛКАНИ  
ТПК Михалково

• *Почви, торове, дънни утайки, руди*

БИОВЕТ АД -Пещера  
НЕК - язовири  
ИЯИЯЕ -БАН

• *Растения*

ЕКОФЛОРА -ООД  
Институт по БОТАНИКА - БАН  
ЕТ "Христо Славов " - Карлово  
Българо-Швейцарска Програма за Опазване на Биоразнообразието

• *Био-тъкани и течности*

Аграрен университет Пловдив  
Районна ветеринарна инспекция - Пловдив  
КЦМ - АД - Пловдив  
ВМИ - Пловдив

## ФАРМАЦИЯ:

• *витамини, лекарства - материали*

## КОЗМЕТИКА:

• *Продукти: пасти за зъби, кремове, шампоани, маски, къна и бои за коса*

## ЯДРЕНИ:

• *Уран и изотопни отношения*

## ИНДУСТРИАЛНИ

• *Материали*

## ДРУГИ

БИМЕДА - ООД Пловдив  
БИОВЕТ - Пещера  
PG Pharma  
ГАЛЕН-ФАРМА ООД

АЛЕН МАК ООД Пловдив  
ИНТЕРДЕО ООД Пловдив,  
СОЛВЕКС - Пловдив  
КАЛА КОЗМЕТИК,  
МЕДИНА,  
ИРЕС МЕНМЕД

Министерство на околната среда и водите,  
ИЯИЯЕ – БАН  
BUSINESS SUPPORT GmbH - <sup>74</sup>Se

ТЕРЕМ - ЕАД Пловдив  
ОЦК - Кърджали  
"АСКОН " АД - Асеновград  
ЕТ"Димитър Гиндрув - Деси"- Пловдив  
"ИНТЕРПАЦИФИК " ООД -Пловдив  
Стъкларски завод ДРУЖБА - Пловдив  
ВЕСТА ИНД

"EGED-97" - Пловдив  
БАН - ИХМ - защита против градушка  
Romautoplast Inc. България Ст. Загора



# КОЗМЕТИКА анализирана за тежки метали



# ЕЛЕМЕНТИ В ЖИВАТА ПРИРОДА

## СТРУКТУРНИ ЕЛЕМЕНТИ

C; H; O; N; P; S; Si; Ca



## ЕЛЕКТРОЛИТИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

K; Na; Ca; Cl; Mg



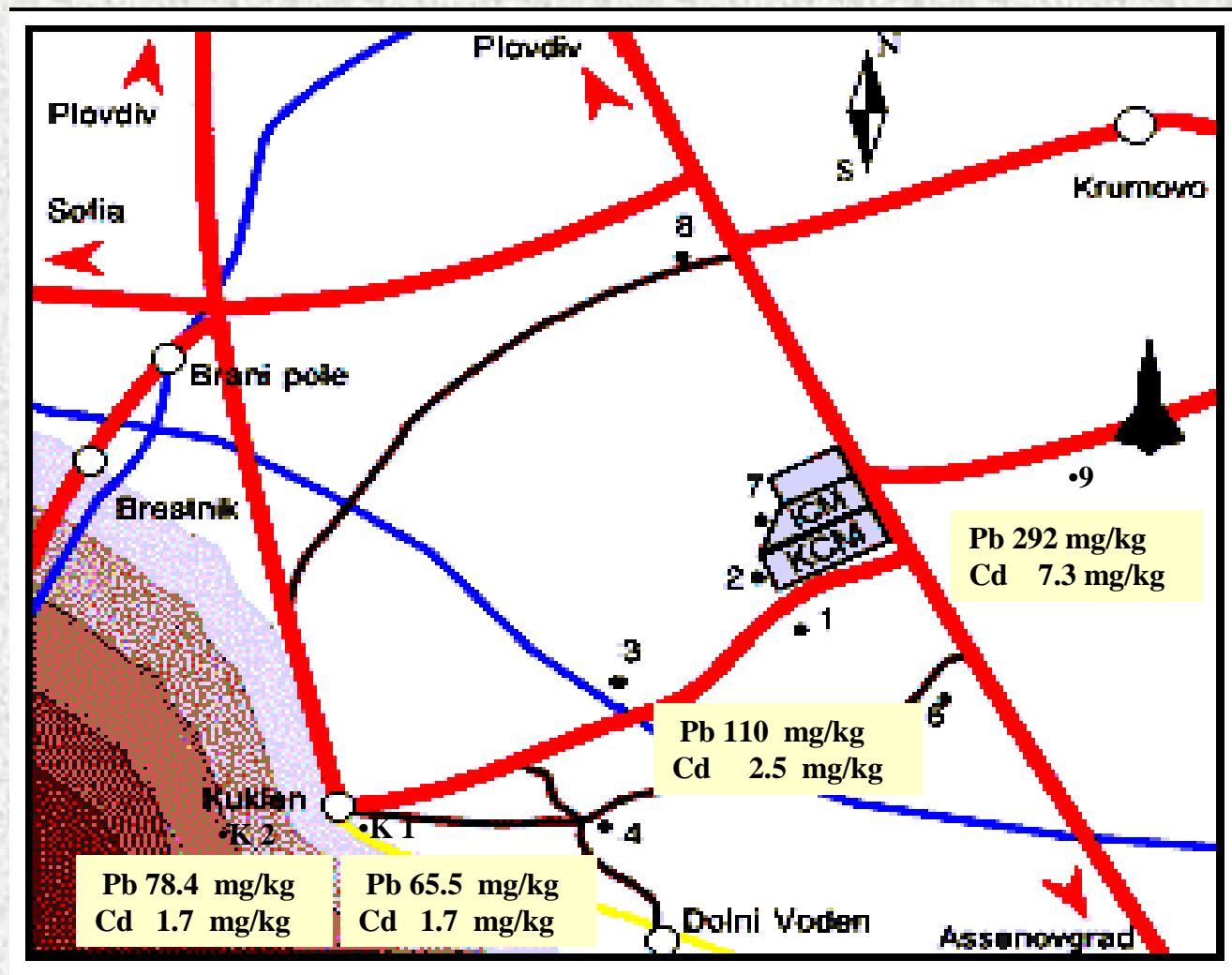
## ЕНЗИМНИ ЕЛЕМЕНТИ

Cr; Mo; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; B; Sn; Se; F; I; Mg

## ЕЛЕМЕНТИ С НЕИЗЯСНЕНА ДО СЕГА ФУНКЦИЈА, НО ОТКРИТИ В РАСТИТЕЛНИ ОБЕКТИ

Li; Rb; Cs; Al; Ga; In; Tl; As; Sb; Bi; Br; Sc; Y; Rh; Ir; Ag; Au; Be; Sr;  
Ba; Ra; Ge; Pb; Te; Po; Ti; Zr; Hf; W; Ru; Os; Pd; Pt; Cd; Hg;  
лантаниди и актиниди

# Анализ на почви в района на КЦМ АД Пловдив



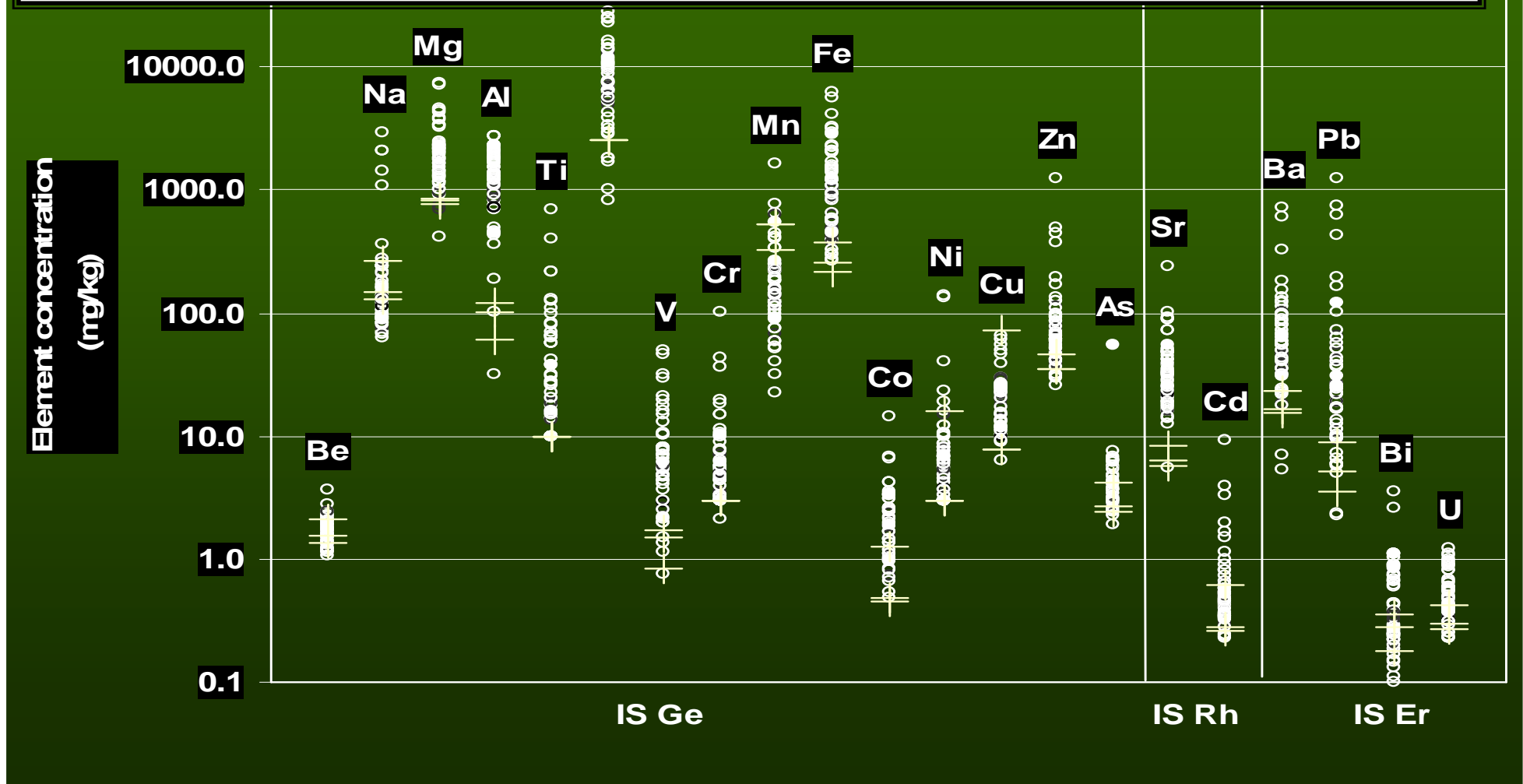
ПДК за  
съдържание  
на тежките  
метали в  
почва

Pb 80 mg/kg  
Cd 3 mg/kg

## Pb и Cd в почви

# Мъх - 62 проби от различни области на Б-я) ICP-MS анализ на 21 елемента

• **Биоиндикатори**- обекти притежаващи измерим, времеви-детерминиран и чувствителен отклик на оказано въздействие, позволяващи установяване на антропогенно влияние върху околната среда



# АНАЛИЗ листна маса CRM's, ICP-MS

	certified (mg/kg)	Found (mg/kg)
<sup>43</sup> Ca	2.90%	2.82%
<sup>39</sup> K	1.53%	1.53%
<sup>52</sup> Cr	-	1.36
<sup>53</sup> Cr		1.42
<sup>54</sup> Fe	-	0.27
<sup>56</sup> Fe		0.27
<sup>63</sup> Cu	(12.2)	11.5
<sup>65</sup> Cu	(12.2)	11.6
<sup>75</sup> As	0.068	0.068
<sup>78</sup> Se	0.117	0.109
<sup>111</sup> Cd	2.89	2.57

	certified (mg/kg)	Found (mg/kg)
<sup>43</sup> Ca	5.05%	5.08%
<sup>39</sup> K	2.70%	2.62%
<sup>52</sup> Cr	(1.99)	1.73
<sup>53</sup> Cr	(1.99)	1.70
<sup>54</sup> Fe	(368)	368
<sup>56</sup> Fe	(368)	368
<sup>63</sup> Cu	(4.7)	4.43
<sup>65</sup> Cu	(4.7)	4.46
<sup>75</sup> As	0.112	0.115
<sup>78</sup> Se	0.054	0.061
<sup>111</sup> Cd	1.52	1.42

**NIST 1570 (spinach leaves)**  
**СПАНАК**

**NIST 1573 (tomato leaves)**  
**ДОМАТЕНИ ЛИСТА**

# Резултати от анализ на БИРА

Element	Element	units	Bulgaria KAMENITZA	min
Na				17.1
Mg	Mn	ppb	126	61.7
Al				134.5
K	Cu	ppb	36	397.3
Ca	Co	ppb	<5	25.4
Cr	Ni	ppb	<5	65.4
Fe				98.6
Co	Zn	ppb	124	0.229
Ni	Sr	ppb	159	3.67
Cu				25
Zn	Pb	ppb	<5	59.3
Cd	Bi	ppb	<5	0.116
Pb	U	ppb	94	0.003

# БЕЗРАЗМЕРНИ ЕДИНИЦИ ЗА КОНЦЕНТРАЦИЯ (състав)

**1 % (процент) =  $1 \times 10^{-2}$  g/ml (или g/100g) = 10g/l = 10000 ppm**

**1 ‰ (промил) =  $1 \times 10^{-3}$  g/ml (или g/1000g) = 1g/l = 1000 ppm**

**1 ppm (part per million) =  $1 \times 10^{-6}$  g/ml (g/g) = 1  $\mu$ g/ml = 1 mg/L = 1000 ppb**

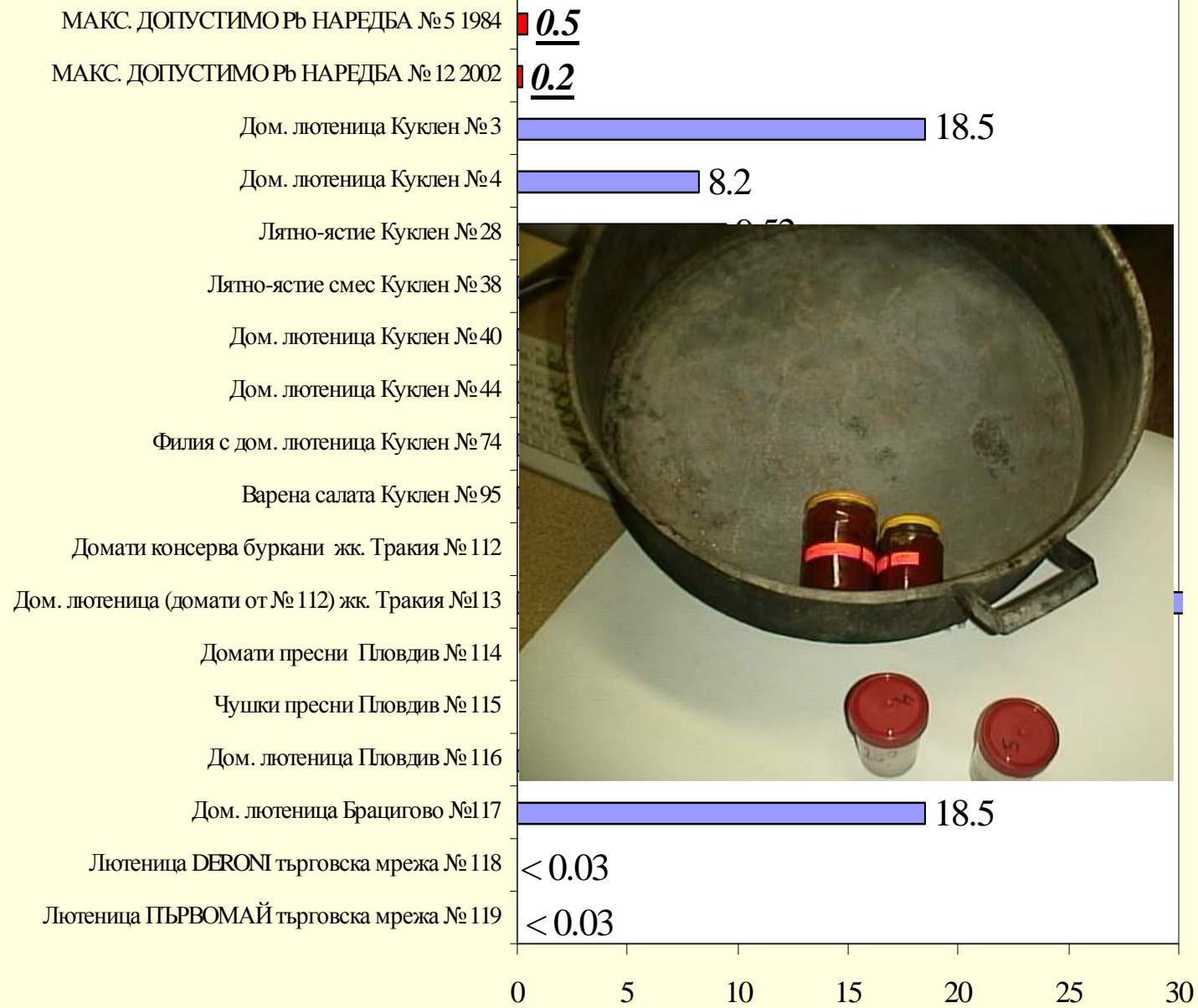
**1 ppb (part per billion) =  $1 \times 10^{-9}$  g/ml (g/g) = 1 ng/ml = 1  $\mu$ g/L = 1000 ppt**

**1 ppt (part per trillion) =  $1 \times 10^{-12}$  g/ml (g/g) = 1 pg/ml = 1 ng/L = 1000 ppq**

**1 ppq (part per quadrillion) =  $1 \times 10^{-15}$  g/ml (g/g) = 1 fg/ml = 1 pg/L = 1000 ppa**



**Съдържание на Pb (mg/kg) в хранителни продукти**





# АНАЛИЗ НА УРАН в природни обекти



# As в Минеална вода МИХАЛКОВО

ISO 9001:2000

МИХАЛКОВО  
MIHALKOVO

**МИХАЛКОВО**

Подходяща за всекидневна употреба.  
Бутилирана от ТПК „МИХАЛКОВО“  
с. Михалково, тел.: 030472/389 ц.,  
030472/336 ц.

Good for everyday use.  
Bottled by Mihalkovo Cooperative,  
Mihalkovo,  
tel.: 030472/389, 030472/336

Химичен състав/Chemical composition:

Аниони/Anions mg/l	Катиони/Cations mg/l
F ..... 3,2	Na ..... 436,3
Cl ..... 50,7	K ..... 21,0
SO <sub>4</sub> ..... 269,5	Ca ..... 218,0
HCO <sub>3</sub> ..... 1641,4	Mg ..... 43,7
pH 6,5	
Общ минерализация/Total mineral content 2755,168 mg/l	

Водата извира от сърцето  
на Родопите и е с традиции на пазара  
от половин век.

The water springs from  
the heart of Rhodopi Mountain  
and has half-century market traditions

**МИНЕРАЛНА ВОДА**

*Естествено газурана*

1.5Le

БДС/BDS 14947-80

Сертификати на МЗ рез. № 18 и № 19 от 03.02.2000 г., Национален център по физикално лечение и рехабилитация – гр. София. Концесия за разпор от 12.02.1999 г. Разрешение за бутилиране на МЗ № 9/7.12.2000 г. Ministry of Health certifies reg.

**1. Въведение в Курса по ИМХ I.**

- Конспект и програма.
- Литература за подготовка.
- Оценка на знанията.

**2. Предмет и задачи на Аналитичната Химия.**

- Класическа (мокра) АХ и Инструментални Методи.
- Видове инструментални методи.
- Научно-приложни проекти на ИГАС

**3. Спектроскопия, спектроскопски величини.**

- Природа на светлината.
- Характеристики на електромагнитното лъчение.

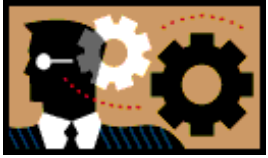
# СПЕКТРОСКОПСКО НАБЮДЕНИЕ

**СПЕКТРОСКОПИЯ** - наука изследваща взаимодействието на ЕМЛ с веществото.

Това взаимодействие включва процеси на излъчване, поглъщане, пречупване, разсейване и поляризация на електромагнитното лъчение

Терминът спектроскопия означава - разделяне, откриване и регистриране на енергетични промени засягащи **ядра, атоми, йони, молекули**, продуциращи резонансни пикове в подредени в спектри,

# ВЪПРОСИ



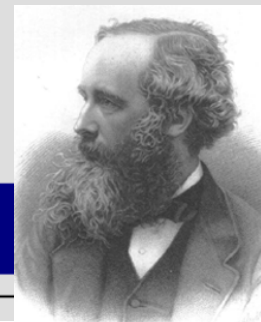
- Каква е природата на светлината?
- Има ли различни видове светлина?
  - ◆ По какво си приличат?
  - ◆ По какво се отличават?
- Как се разпространява светлината?



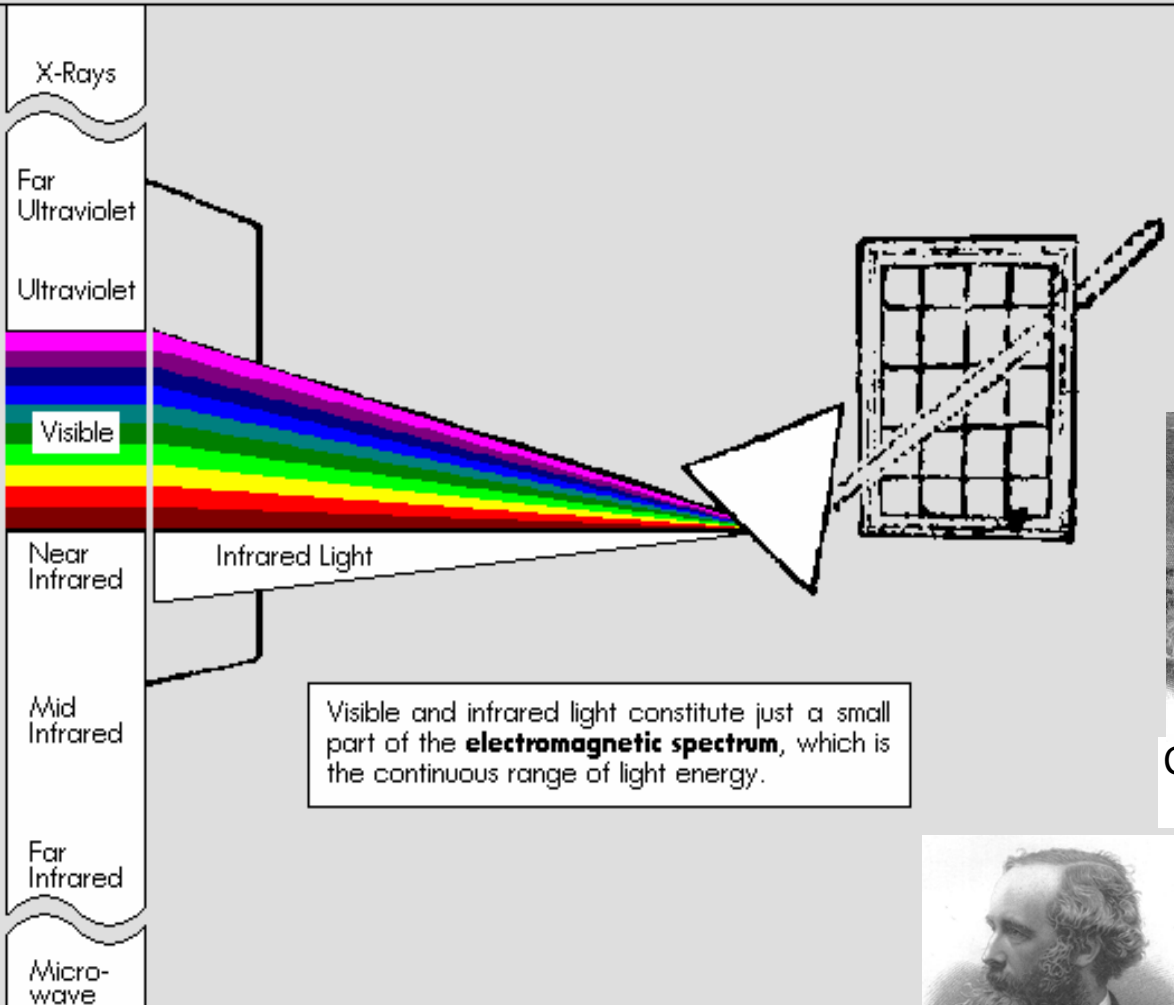
Isaak Newton  
(1643-1727)



Christiaan Huygens  
(1629 - 1695)



James Clerk Maxwell  
(1831-1879)



Visible and infrared light constitute just a small part of the **electromagnetic spectrum**, which is the continuous range of light energy.

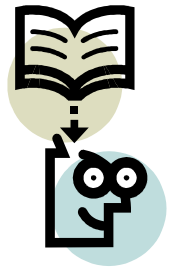
**PERKIN ELMER**

IR Tutor Copyright © 1993-97 Charles B. Abrams

Main Menu

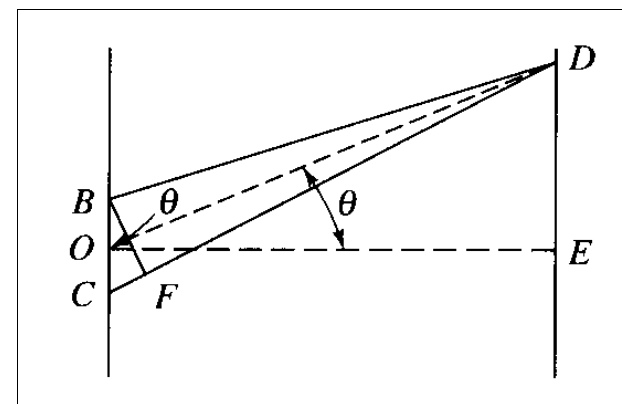
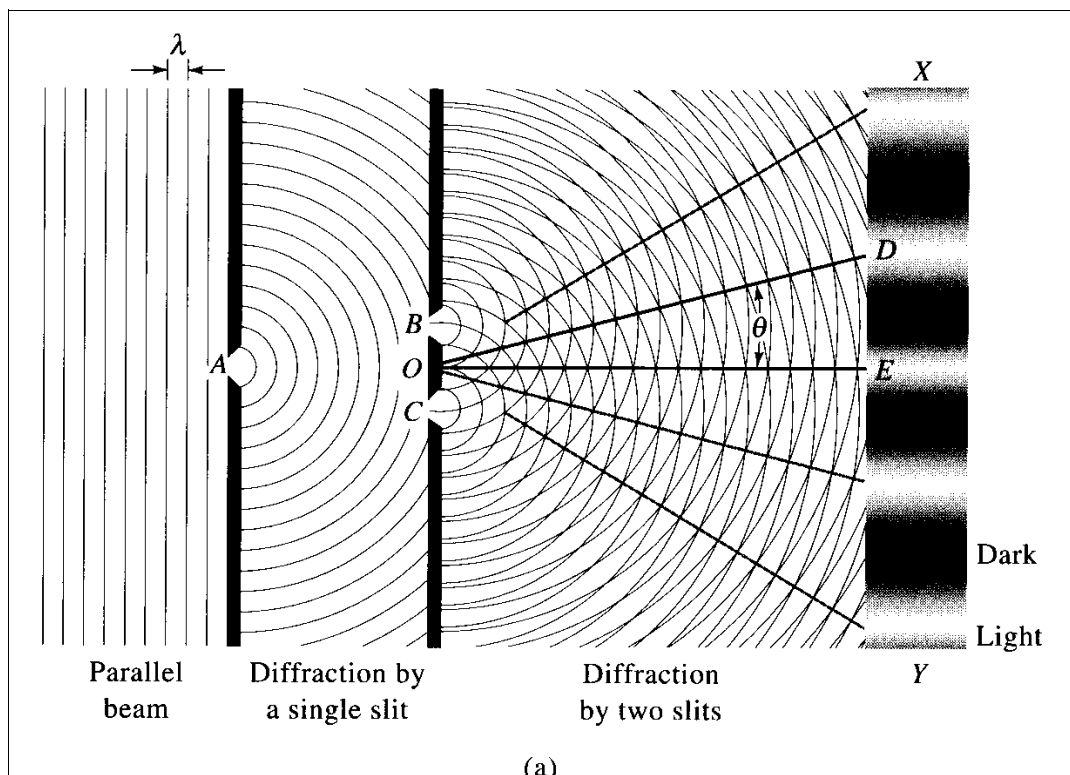
Help

Quit



# ЩО Е СВЕТЛИНА?

- СВЕТЛИНАТА Е ФОРМА НА ЕНЕРГИЯ
- Светлината се разпространява с изключително висока скорост през пространството (**дори във вакуум**)
  - ◆ Скоростта на светлината (**c**) ~  $3 \times 10^{10}$  cm/s или  $3 \times 10^8$  m/s
- Светлината притежава вълнови свойства



large triangle

$$DE = OD \sin \theta$$

$$\sin \theta = \frac{DE}{OD} \quad (\text{from large triangle})$$

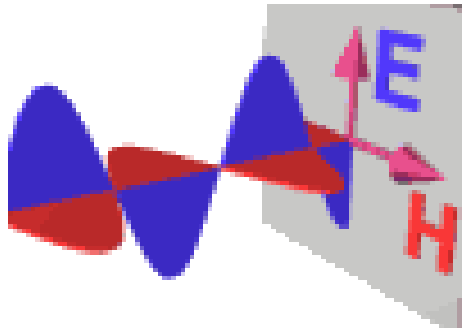
$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{BC} \quad (\text{from small triangle})$$

$$n\lambda = \frac{BC \times DE}{OD}$$

# ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СВЕТЛИНАТА

Светлината се проявява като ЕЛЕКТРОМАГНИТНА вълна.

Тя може да се представи като алтерниращи  
електрично и магнитно полета



Светлината се държи като поток от частици

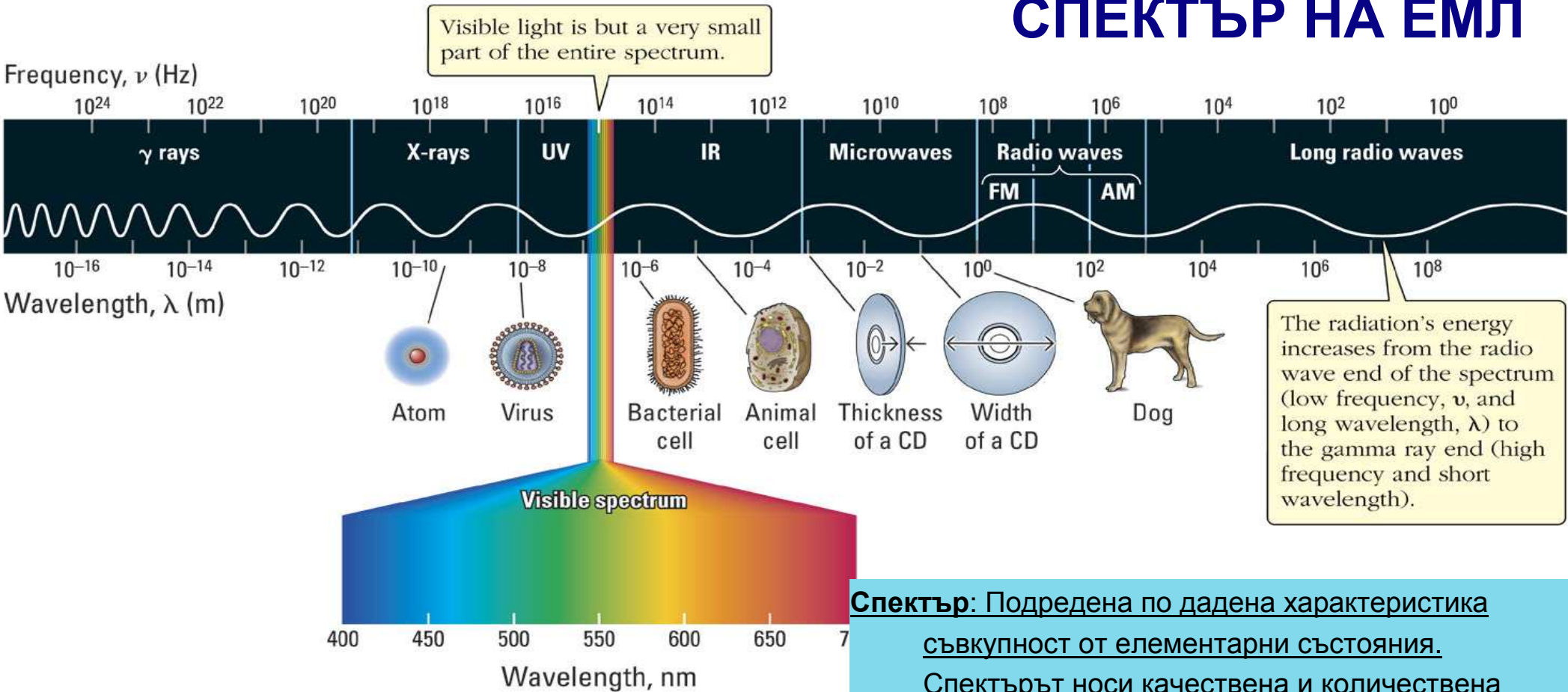
Фотони- фотоелектричен ефект

Днес приемаме че светлината е пакети от енергия наречени фотони които могат да имат двойствена природа – на частици и вълна

- **Wavelength ( $\lambda$ )** is the distance from one wave crest to the next.
- **Amplitude** is the vertical distance from the midline of a wave to the peak or trough.
- **Frequency ( $\nu$ )** is the number of waves that pass through a particular point in 1 second (Hz = 1 cycle/s)

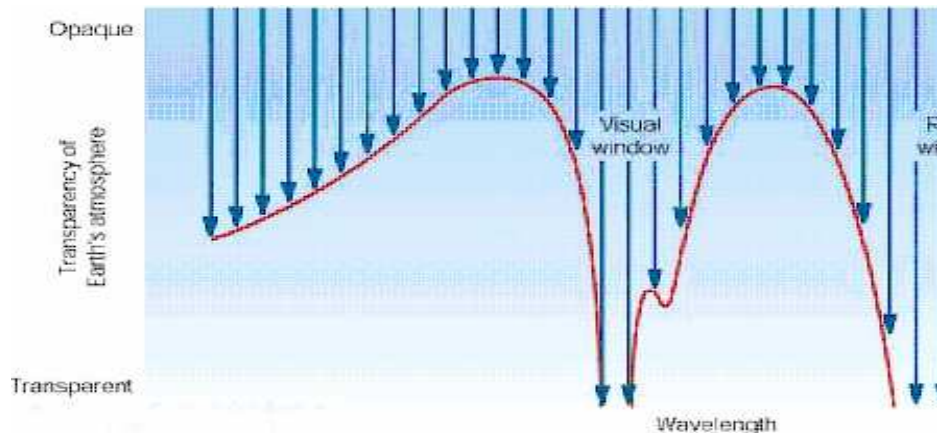


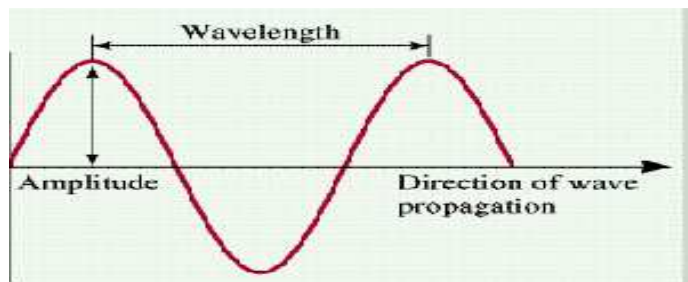
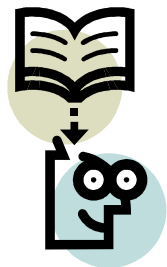
# СПЕКТЪР НА ЕМЛ



**Спектър:** Подредена по дадена характеристика съвкупност от елементарни състояния. Спектърът носи качествена и количествена информация.

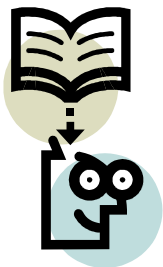
**Електромагнитен спектър** – подредена по дължината на вълната съвкупност от елементарни лъчения (съставни части на електромагнитните вълни), получена чрез разлагането им с диспергиращо устройство (призма, дифракционна решетка или друг метод)





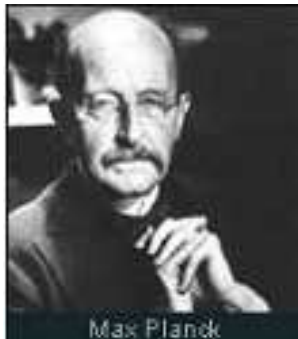
## Спектроскопски величини

<b>Период</b>	<b><math>T</math> [s]</b>	- най-малкият интервал от време, след който се повтарят всички величини, характеризиращи вълната.
<b>Дължина на вълната</b>	<b><math>\lambda</math> [m]</b>	- разстоянието между две еквивалентни точки на хармоничната вълна.
<b>Честота</b>	<b><math>\nu</math> [Hz]</b>	- броят на вълните, които преминават през дадена точка за една секунда.
<b>Вълново число</b>	<b><math>\tilde{\nu}</math> [cm<sup>-1</sup>]</b>	- брой цели дължини на вълната, съдържащи се в 1cm по посока на разпространението на ЕМЛ
<b>Енергия</b> eV.	<b><math>E</math> [J]</b>	- в спектроскопията по-често се използва единицата <b><math>1 \text{ eV} = 1,60201 \cdot 10^{-19} \text{ J}</math></b>
<b>Интензитет</b> <b><math>I</math> [cd]</b>		- светлинния поток преминал за единица време през единица площ



## Корпускулни свойства на ЕМЛ

- Энергията на фотона зависи от честотата ( $\nu$ )

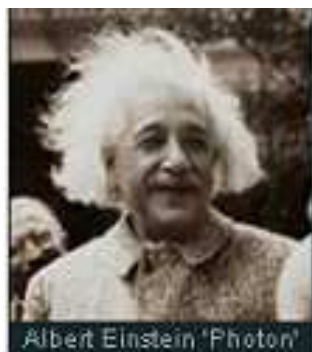


$$E_{\text{photon}} = h\nu$$

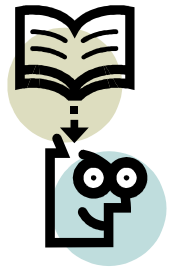
**Планк** – *“Веществото излъчва светлината на порции”*

$h$  = Константа на Планк (Planck's constant)

$h = 6.63 \times 10^{-27}$  erg sec или  $6.63 \times 10^{-34}$  Js



**Айнщайн** - Светлината не само се излъчва но и поглъща от веществото на порции, и се разпространява като поток от енергийни частици – кванти наречени фотони



## Връзка между отделните спектроскопски величини

$$\nu = \frac{1}{T}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$c = \lambda \times \nu$$

$$\lambda = c \cdot T$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$E = h \times \nu$$

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

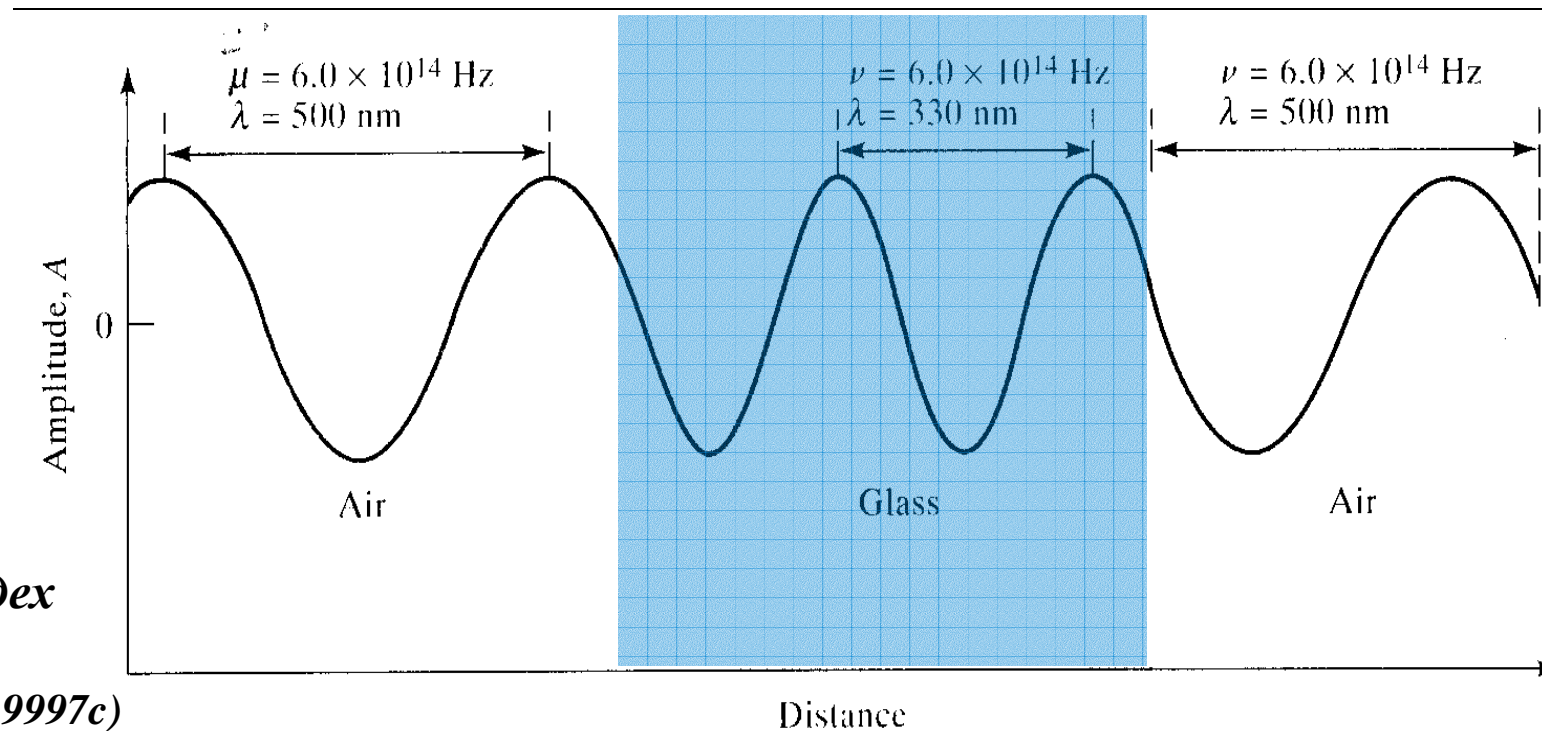
$$\Delta E = E_2 - E_1 = E = h \nu$$

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_2 - E_1}$$

# Скорост и честота на ЕМЛ

- Честота на вълната се диктува от нейния източник (тя е фиксирана) и не се променя при преминаването на вълната през различни среди
- Скоростта на вълната ( **$u$** ), обаче, може да се променя при промяна в средата в която се разпространява вълната

$$u_{\text{medium}} = \lambda \nu = c/n$$



$n$  = рефрактивен индекс

$$n_{\text{vacuum}} = 1$$

$$n_{\text{air}} = 1.0003 \quad (v_{\text{air}} = 0.9997c)$$

$$n_{\text{glass}} \sim 1.5 \quad (v_{\text{glass}} \sim 0.67c)$$

- Следователно  $\nu$  е фиксирана, а ако  $\lambda$  се намали,  $u$  трябва също да се понижи

## Връзка между вълнови и корпускулни свойства

$$E_{\text{photon}} = h\nu ; \quad u_{\text{medium}} = \lambda \nu = c/n$$

- От тези два израза следва, че ако е известен един от трите параметъра, то другите два могат да бъдат изчислени:
  - ◆ Энергията на фотона  $E_{\text{photon}}$
  - ◆ Дължината на вълната  $\lambda$
  - ◆ Честотата на вълната  $\nu$



Дължината на вълната ( $\lambda$ ), честотата ( $\nu$ ) и енергията ( $E$ ) на ЕМЛ са взаимно свързани.

С нарастване на дължината на вълната, енергията и честотата намаляват



## КРАЙ НА ПЪРВА ЛЕКЦИЯ

### ЗАПОМНИХТЕ ЛИ ?!!!

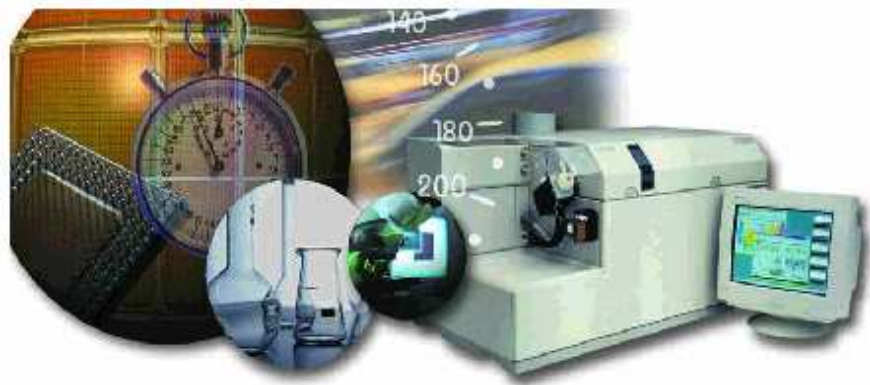
- Инструменталните методи –  
физико-химични процеси на взаимодействие **E** и **в-во**
- Смисъла им е – ДА НАПРАВЯТ ЖИВОТА НИ ПО-ЛЕСЕН !
- Светлината е енергия пренасяща се като ЕМЛ и във вакуум
- Вълновите характеристики дължина на вълната, честота и скорост на разпространение са свързани
- Светлината има двойствен характер проявява се като вълна, но и като поток от частици – **Фотони** носители на порция (квант) енергия – зависеща от честотата



# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

## ЛЕКЦИЯ 2

КВАНТОВА ПРИРОДА НА  
МИКРОСВЕТА. АТОМНИ  
СПЕКТРИ. КАЧЕСТВЕНИ И  
КОЛИЧЕСТВЕНИ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ В  
СПЕКТРАЛНИЯ АНАЛИЗ



*УХ II курс редовно летен семестър 2007*

*У "П. Хилендарски" КАХ ИМА I част УХ II курс редовно 2009 доц.д-р В. Кметов*



## **Лекция 2**

# **КВАНТОВА ПРИРОДА НА МИКРОСВЕТА АТОМНИ СПЕКТРИ - КАЧЕСТВЕНИ И КОЛИЧЕСТВЕНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СПЕКТРАЛНИЯ АНАЛИЗ**

### **1. Електромагнитен спектър, връзка със спектрометричните методи.**

- Квантова природа на микро-света.
- Видове квантови преходи - изследване на връзката промяна на вътрешната енергия  $\Delta E$  - ЕМЛ.

### **2. Атомни спектри.**

- Преходи на валентни електрони.
- Спектрални термове.
- Вероятност на прехода - подборни правила.
- Населеност на нивата - уравнение на Болцман.

### **3. Качествена и количествена характеристика на ЕМЛ в спектралния анализ.**

- Характеристичност на спектрите.
- Интензитет - оценка на интензитета.

# Взаимодействие на Светлинната енергия с веществото СПЕКТРОМЕТРИЧНИ МЕТОДИ

- АТОМНА СПЕКТРОМЕТРИЯ
- МОЛЕКУЛНА СПЕКТРОМЕТРИЯ

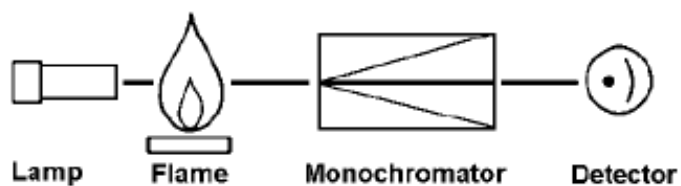


Взаимодействието между лъчение и енергетични състояния на веществото се основава на **квантовата природа на процеса на пренос на енергия** от полето към веществото и обратно.

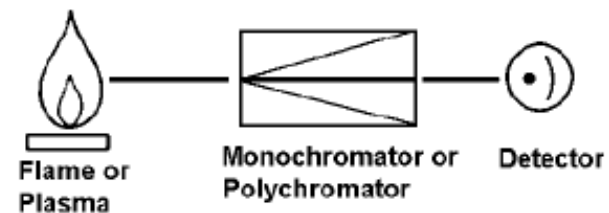
$$E_{\text{ф}} = \Delta E$$

# Методи на атомната спектрометрия

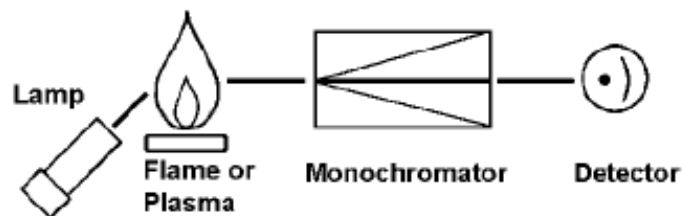
Atomic Absorption



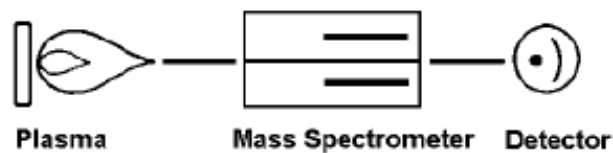
Atomic Emission



Atomic Fluorescence



Atomic Mass Spectrometry



# Цветови спектър на видимата светлина

## Видима светлина -

електромагнитно лъчение което може да бъде разпознато от човешкото око – вълни в диапазона от 400 до 720 nm

## Полихроматично лъчение

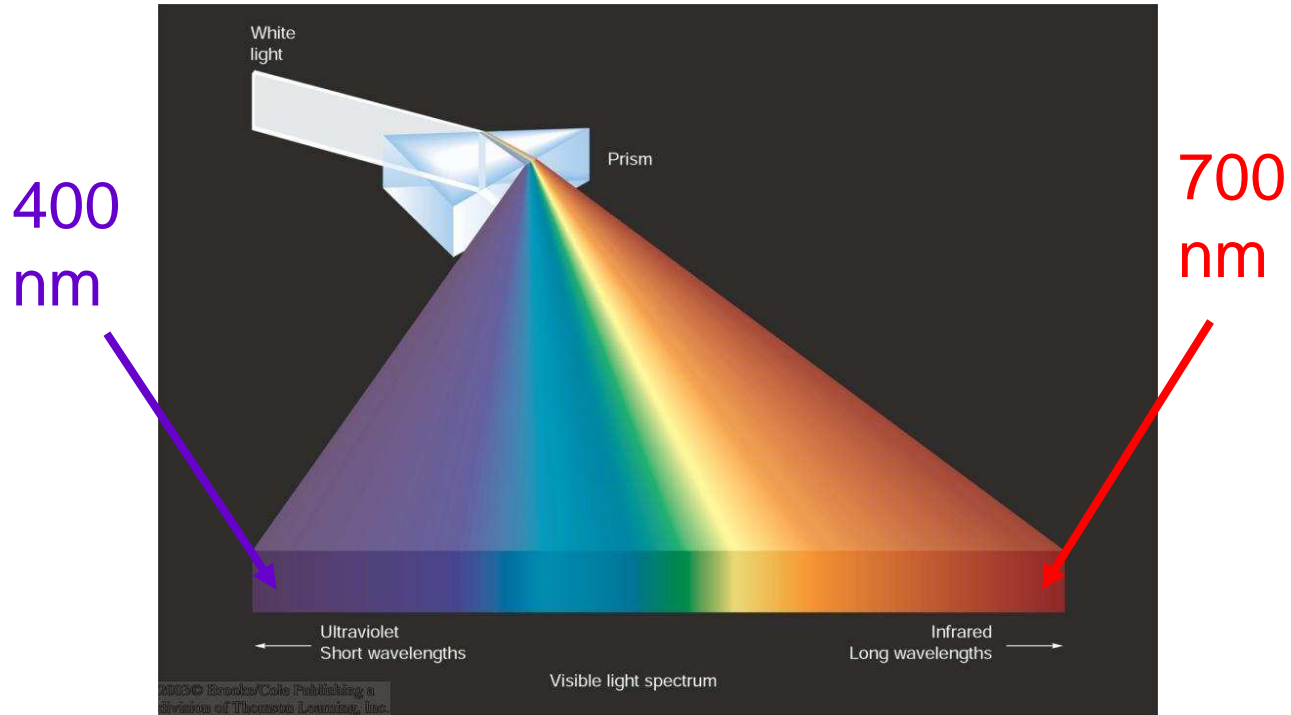
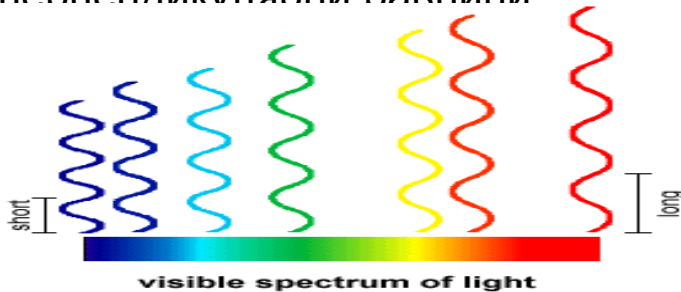
включва електромагнитни вълни с различни параметри (дължина, честота и енергия)

## Монохроматично лъчение

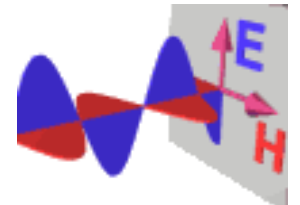
съставено само от ЕМЛ вълна с определена дължина, честота или енергия.

## Поляризирана светлина

електричния и магнитния вектор трептят само в две перпендикулярни равнини



Електромагнитно лъчение - поле разпространяващо се в пространството съставено от алтерниращи във взаимно перпендикулярни посоки електричен и магнитен вектор на полето – перпендикулярно на посоката на разпространение

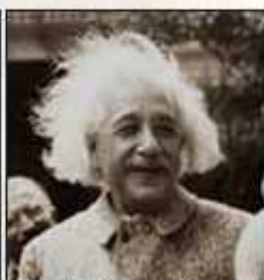


## Quantum Physics

*The Wave Structure of Matter (WSM) and Spherical Standing Wave Interactions explains Discrete Energy States of Quantum Physics (Quantum Theory / Quantum Wave Mechanics).  
A Simple Solution to the Particle / Wave Duality of Light and Matter & Quantum Entanglement*



Max Planck  
Quantum Physics  
Discrete Light Quanta



Albert Einstein 'Photon'  
Quantum Theory  
Photoelectric Effect



Niels Bohr Quantum  
Physics Copenhagen  
Interpretation



Louis de Broglie  
Physics Matter Waves  
Particle Wave Duality



Erwin Schrodinger  
Quantum Physics  
Wave Equations



Max Born  
Quantum Physics  
Probability Waves



Werner Heisenberg  
Quantum Mechanics  
Uncertainty Principle



Paul Dirac  
Quantum Physics  
Dirac Equation



Richard Feynman  
Quantum Physics  
Electrodynamics QED



John Bell's Inequality  
Quantum Mechanics  
EPR Paradox



David Bohm  
Quantum Physics  
Bohmian Mechanics

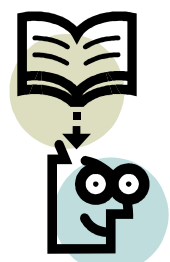
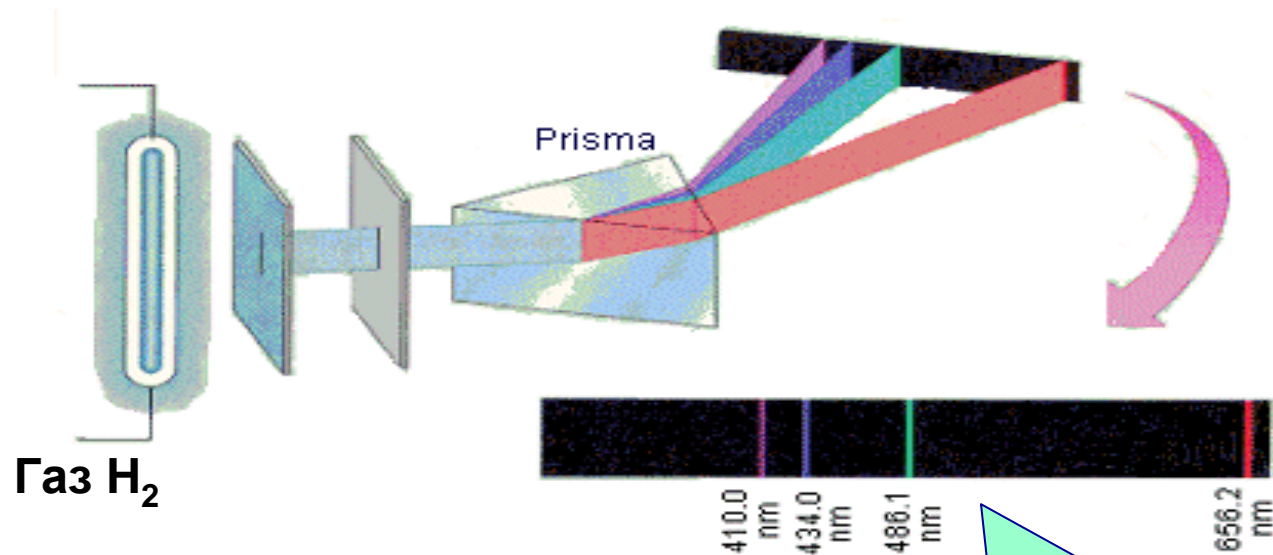


Milo Wolff  
Quantum Mechanics  
Wave Structure Matter

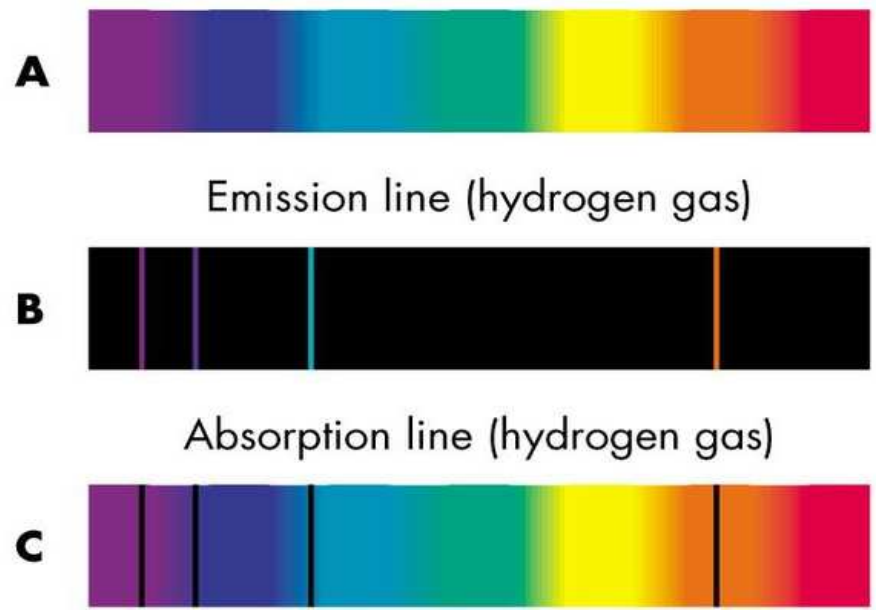


**Какво разбирате под квантова система ?**

# НЕПРЕКЪСНАТ И ПРЕКЪСНАТ СПЕКТЪР



Continuous

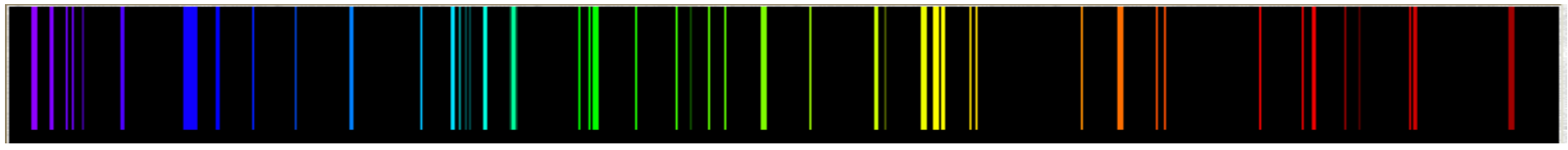
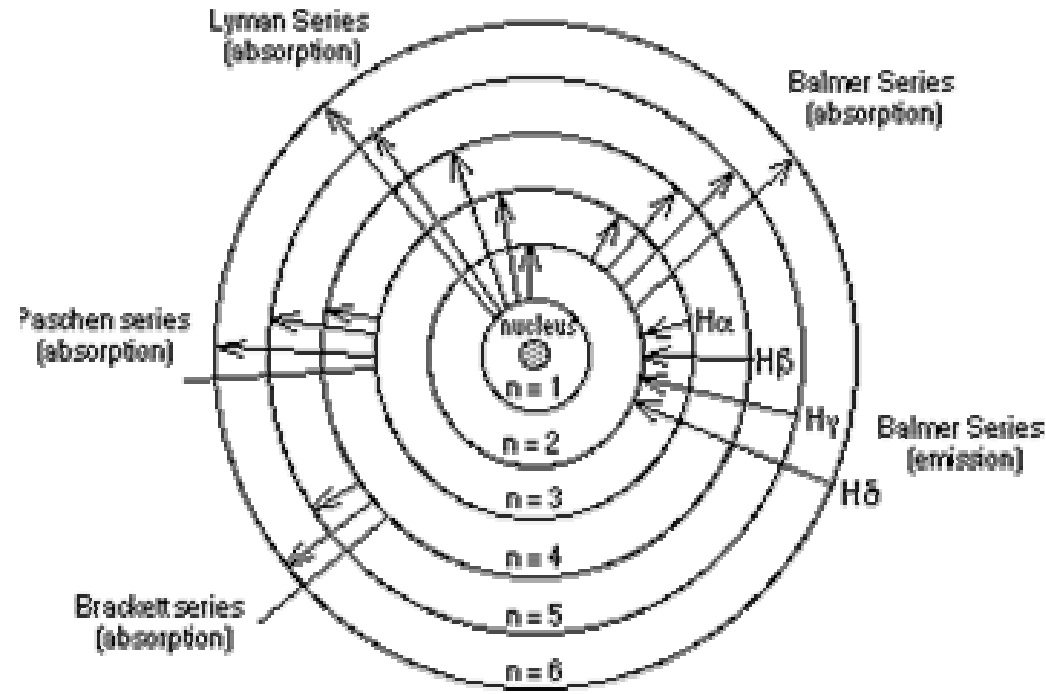
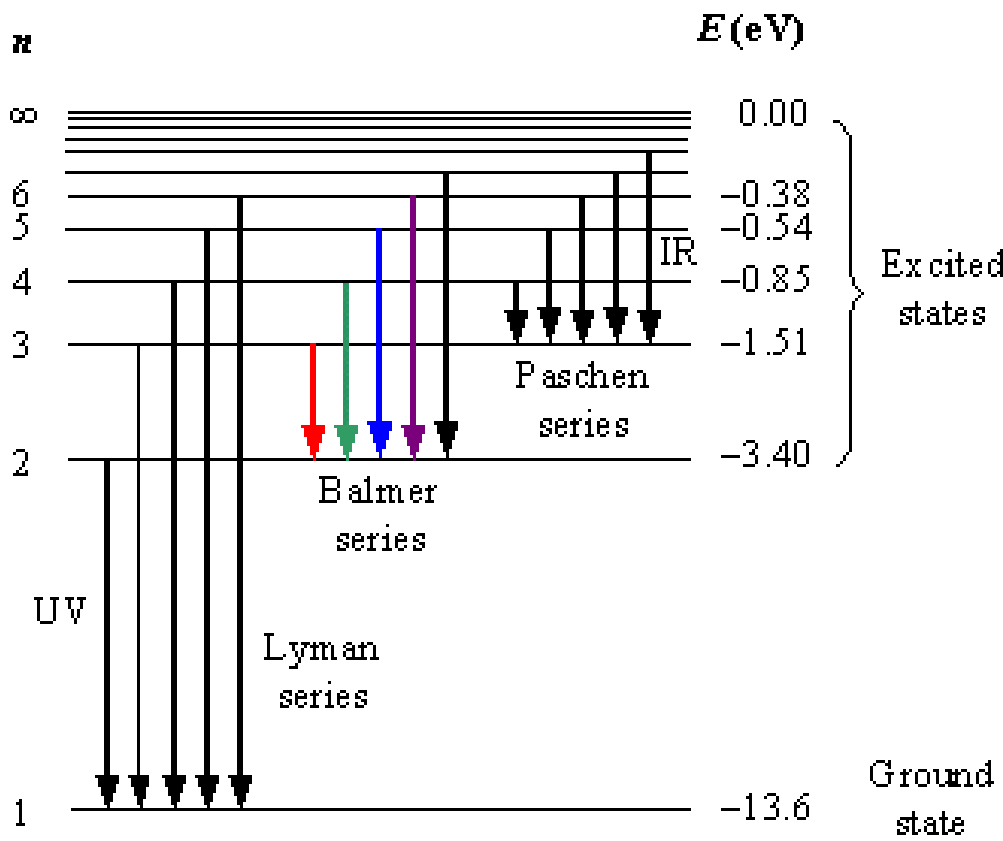


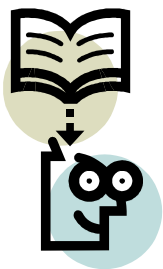
**АТОМИТЕ на ВЕЩЕСТВОТО ПОГЛЪЩАТ И ИЗЛЪЧВАТ ПРЕКЪСНАТ СПЕКТЪР**  
порции електромагнитно лъчение  
**кванти** или **фотони**.

Характерните за конкретното  
веществото преходи между  
квантовите състояния на  
вътрешната му енергия определят  
енергията на фотоните

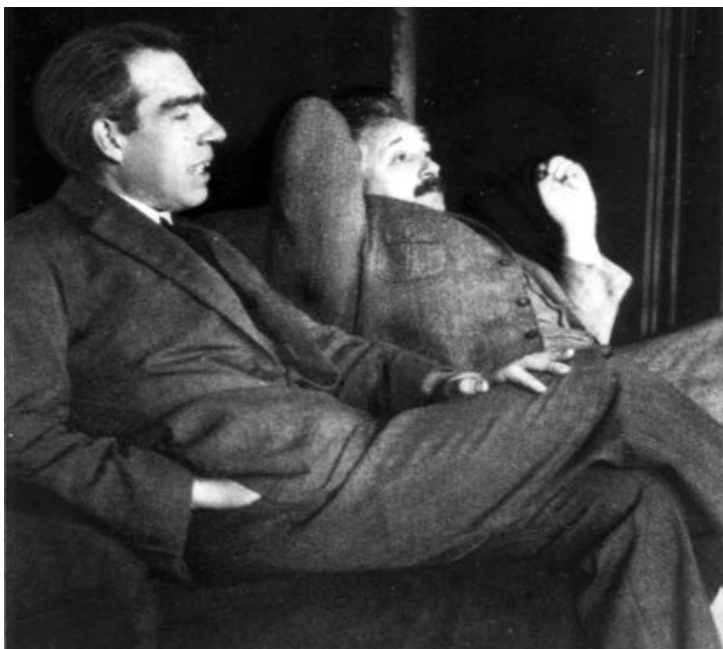
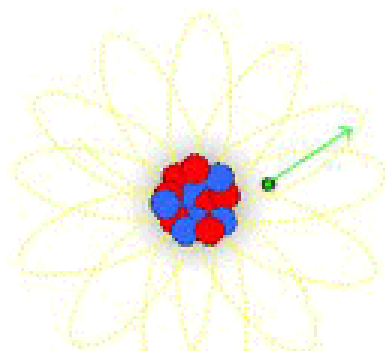
**$E_{ph} = \Delta E$**

# Линейният (прекъснат) спектър е феномена доказващ квантовата природа на микро-света





## ПОСТУЛАТИ НА БОР:



1. Атомните системи съществуват в стабилни състояния без да излъчват ЕМ енергия.
2. Абсорбция или емисия на ЕМ Енергия се осъществява когато една атомна ситема преминава от едно енергетично състояние в друго
3. Процесът абсорбция или емисия съответства на фотон с лъчева енергия  $h \cdot \nu = E' - E''$ , където това е разликата в енергията между двете състояния в атома



## Връзка между отделните спектроскопски величини

$$\nu = \frac{1}{T}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$c = \lambda \times \nu$$

$$\lambda = c \cdot T$$

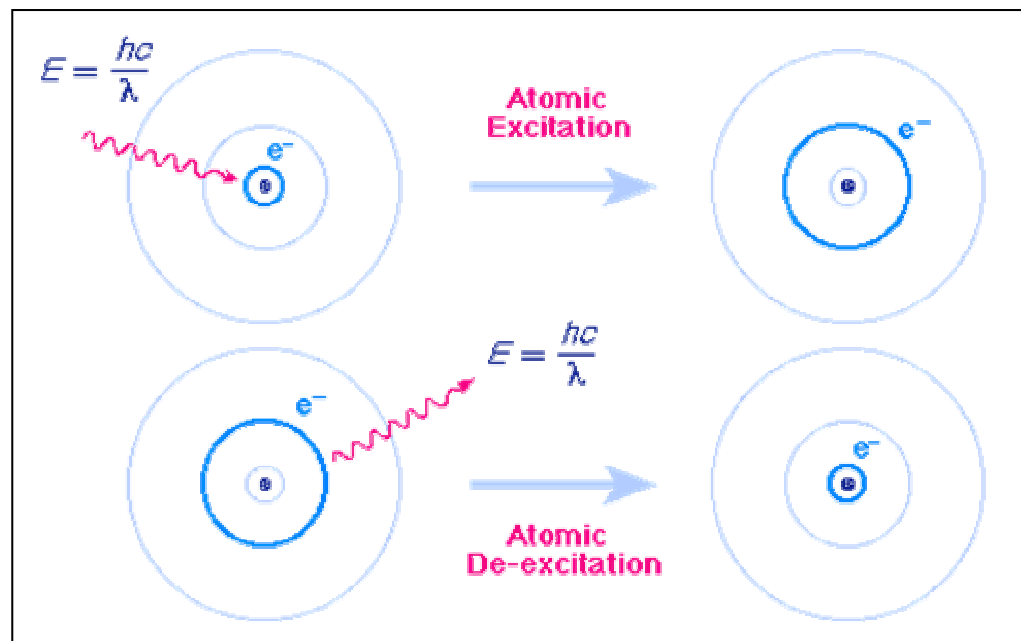
$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$E = h \times \nu$$

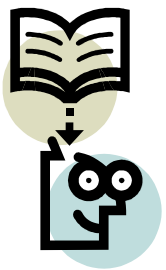
$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E = h \nu$$

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_2 - E_1}$$



# КВАНТОВА ПРИРОДА НА МИКРОСВЕТА



- Коя система е квантова?  
Системи които са устойчиви само в точно определени, **дискретни** енергетични състояния.
- Примери за квантови системи в микро-света
  - ◆ Ядро, електронна обвивка .....

$$E = E_k + E_{\text{рот}} + E_{\text{виб}} + E_{\text{вал}} + E_{\text{въл}} + E_{\text{я}}$$

- Дуализъм в представите за характера на микро-света.  
Веществото съставено от частици – протони, неутрони и електрони понякога се отнася като вълна.
- Квантова природа на преноса на енергия от полето на ЕМЛ към веществото и обратно.

$$E_{\text{ph}} = h \cdot \nu = \Delta E$$

# Електромагнитен спектър

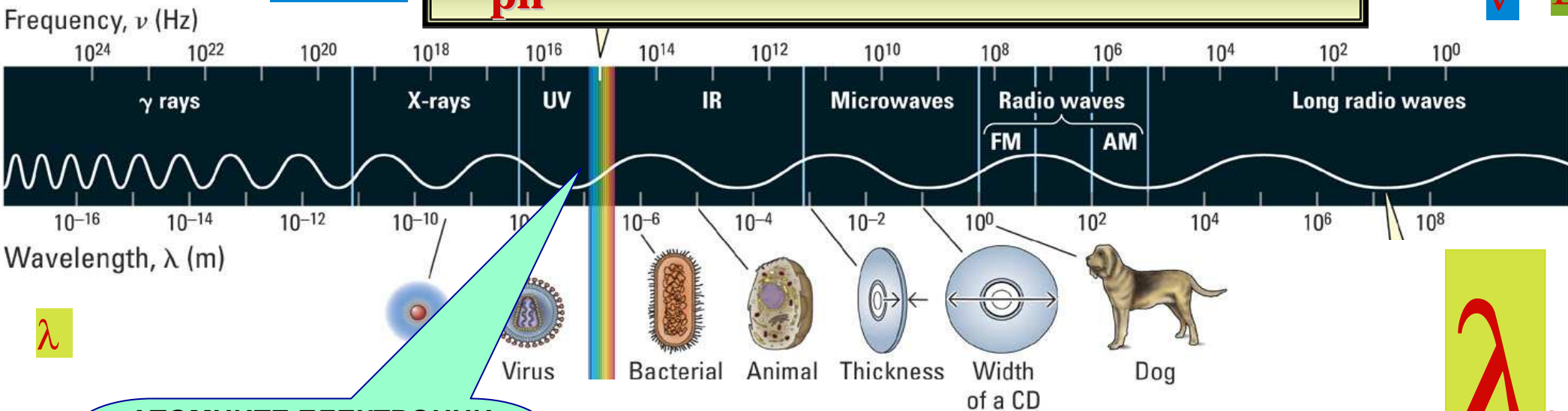
E

v

$$c = v \cdot \lambda$$

$$E_{ph} = h\nu = hc/\lambda = \Delta E = E^* - E^0$$

v E



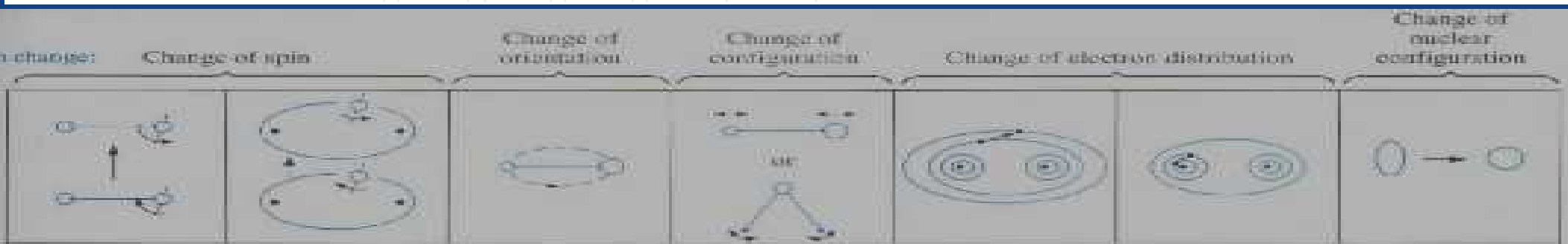
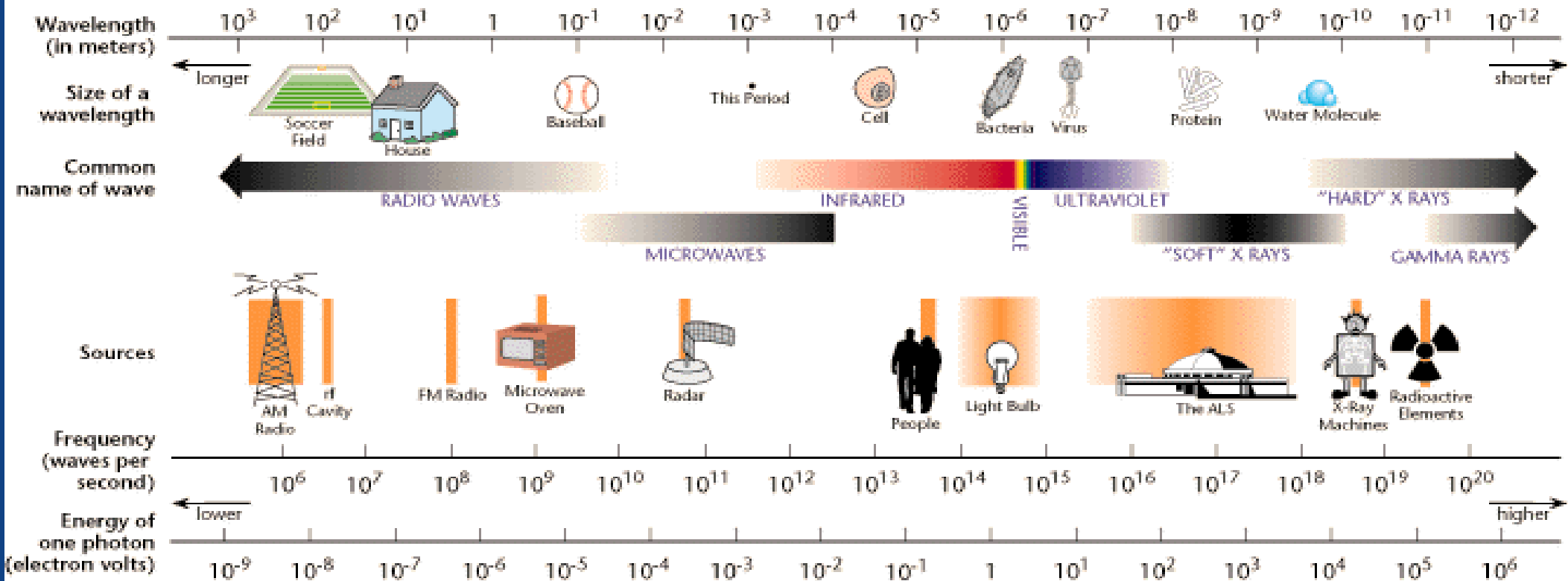
$\lambda$

$\lambda$

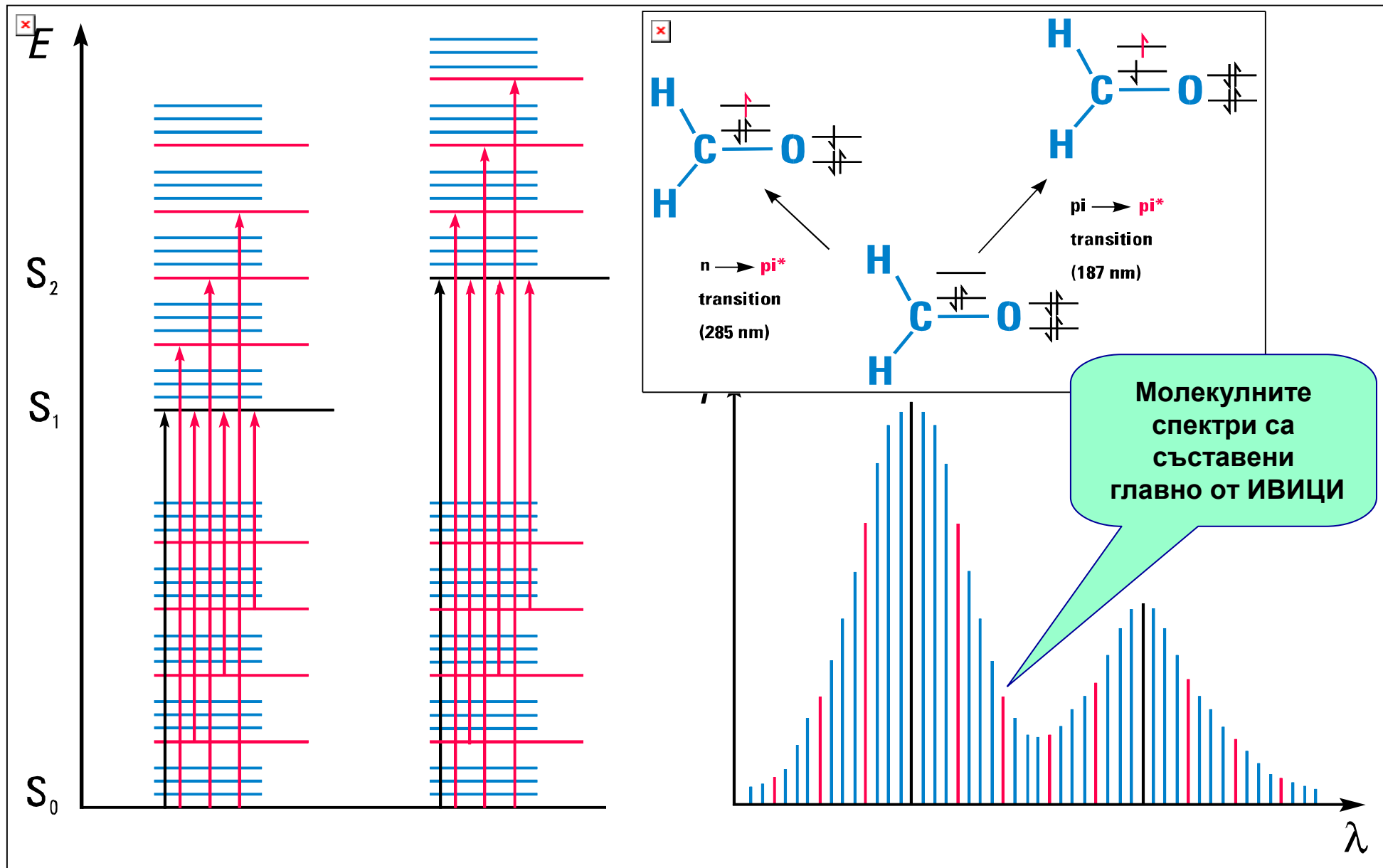
АТОМНИТЕ ЕЛЕКТРОННИ СПЕКТРИ от преходи на валентни електрони се наблюдават във ВИДИМАТА и БЛИЗКАТА УВ области

$$\lambda = \frac{hc}{E^* - E_0}$$

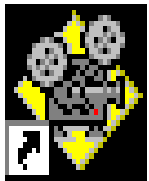
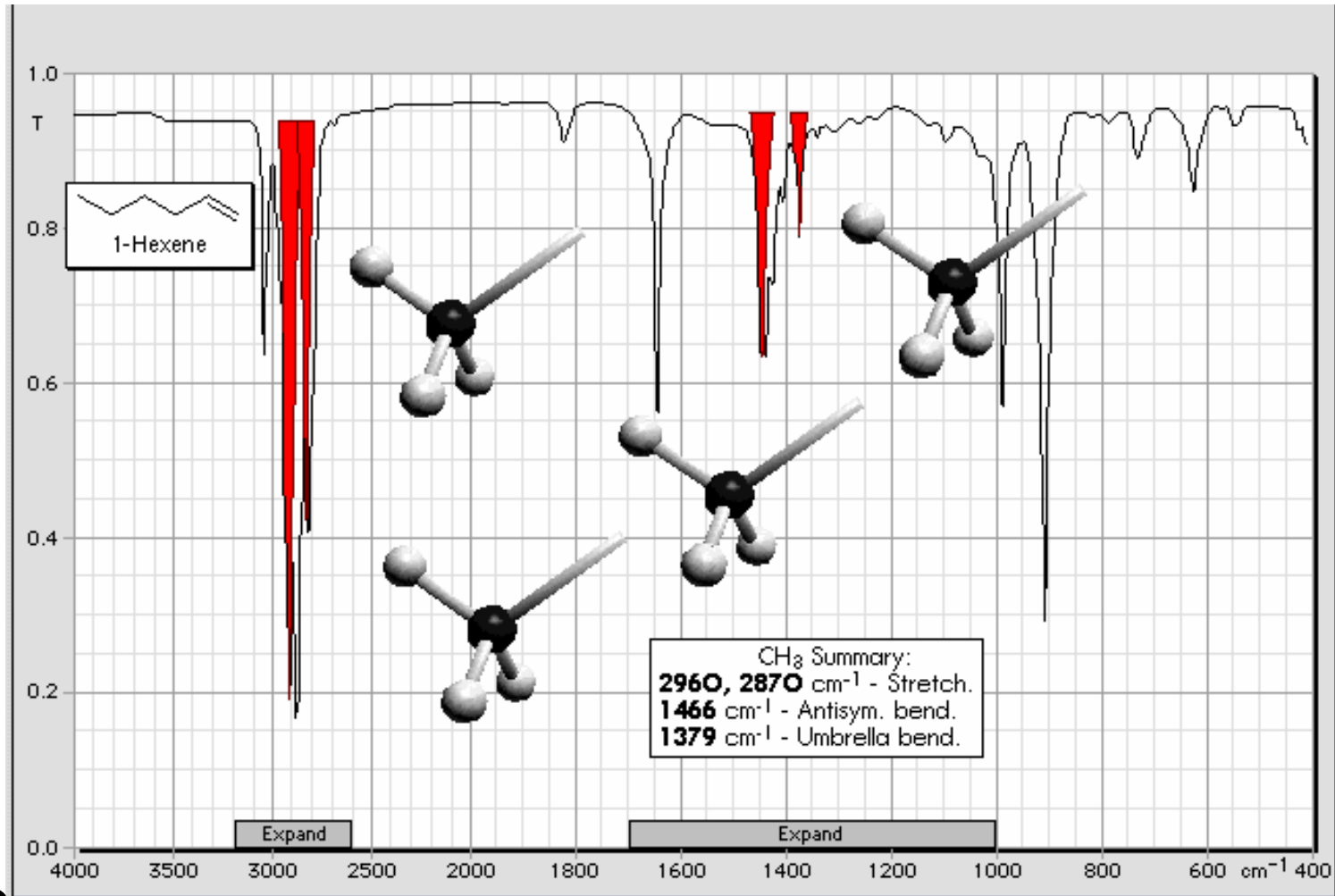
# THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



# Електронни преходи при UV-видима спектри на формалдехид



# Вибрационни преходи отчетени чрез ИЧ спектрометрия



it to IRTUTO

$$E_{ph} = hc/\lambda = \Delta E = E^* - E^0$$

## **Лекция 2**

# **КВАНТОВА ПРИРОДА НА МИКРОСВЕТА АТОМНИ СПЕКТРИ - КАЧЕСТВЕНИ И КОЛИЧЕСТВЕНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СПЕКТРАЛНИЯ АНАЛИЗ**

### **1. Електромагнитен спектър, връзка със спектрометричните методи.**

- Квантова природа на микросвета.
- Видове квантови преходи - изследване на връзката промяна на вътрешната енергия  $\Delta E$  - ЕМЛ.

### **2. Атомни спектри.**

- Преходи на валентни електрони.
- Спектрални термове.
- Вероятност на прехода - подборни правила.
- Населеност на нивата - уравнение на Болцман.

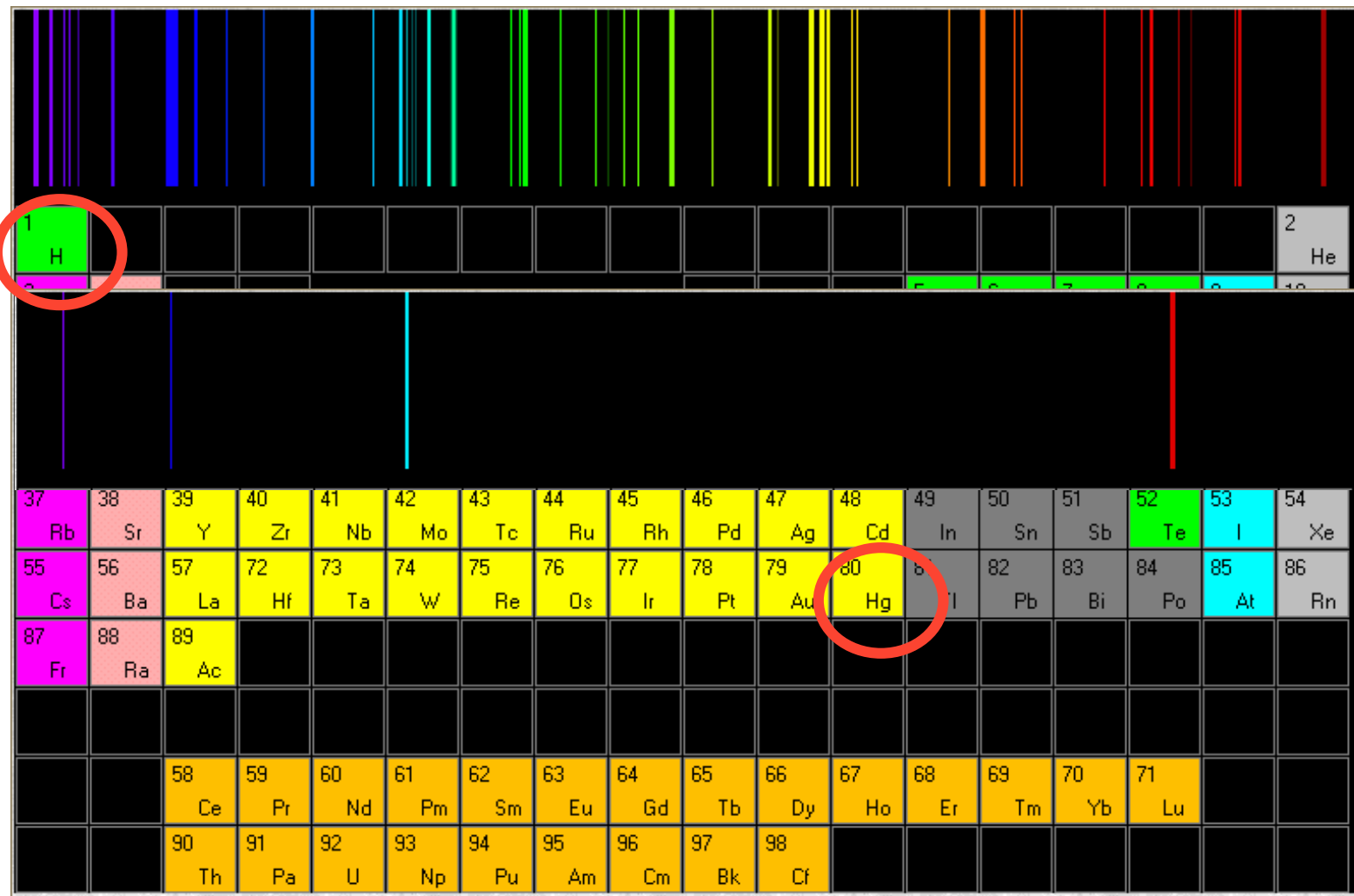
### **3. Качествена и количествена характеристика на ЕМЛ в спектралния анализ.**

- Характеристичност на спектрите.
- Интензитет - оценка на интензитета.



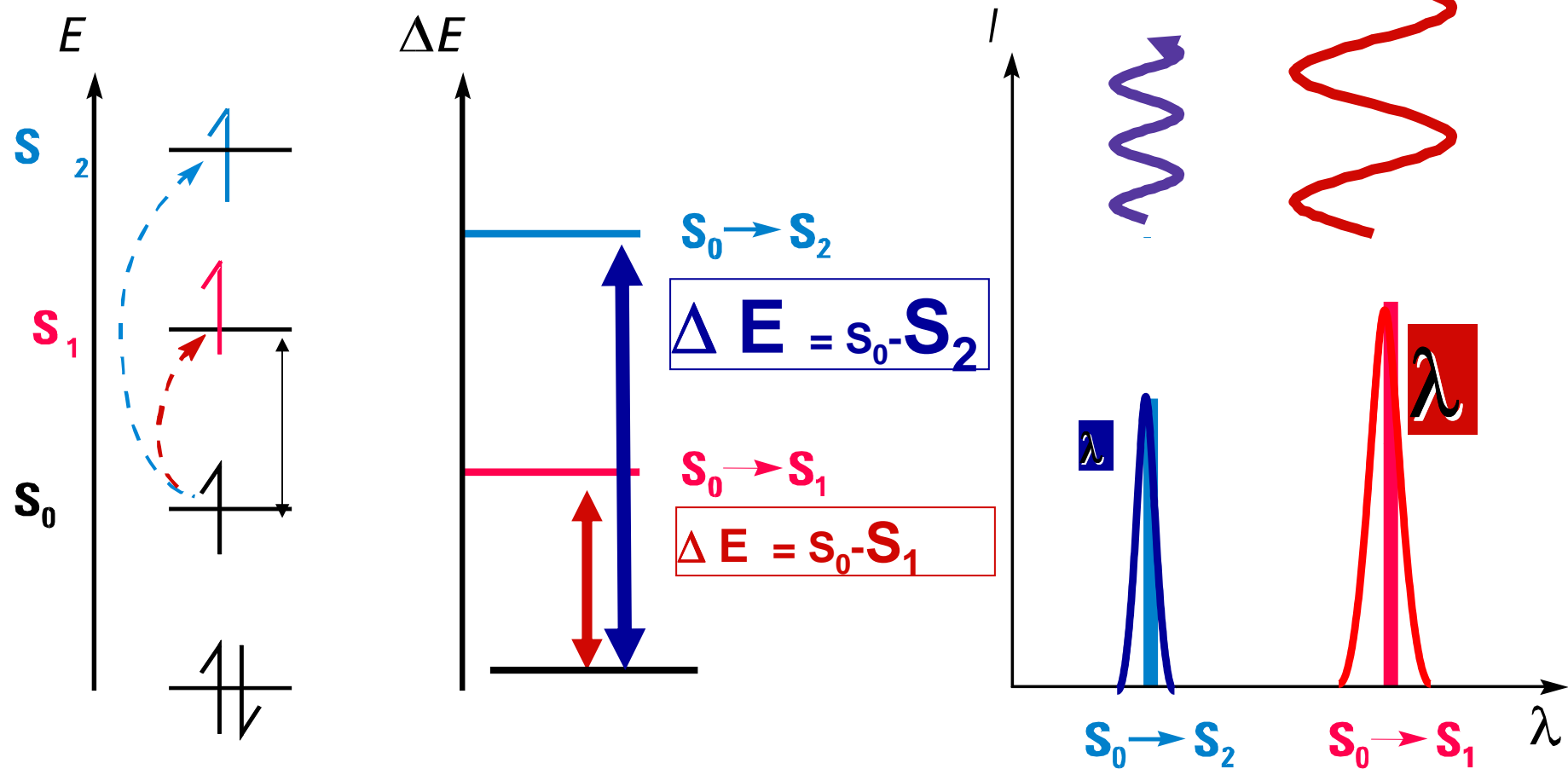
# Спектрални емисионни линии на Hg и H

<http://jersey.uoregon.edu/vlab/elements/Elements.html>



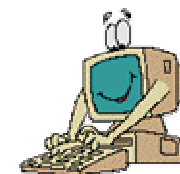
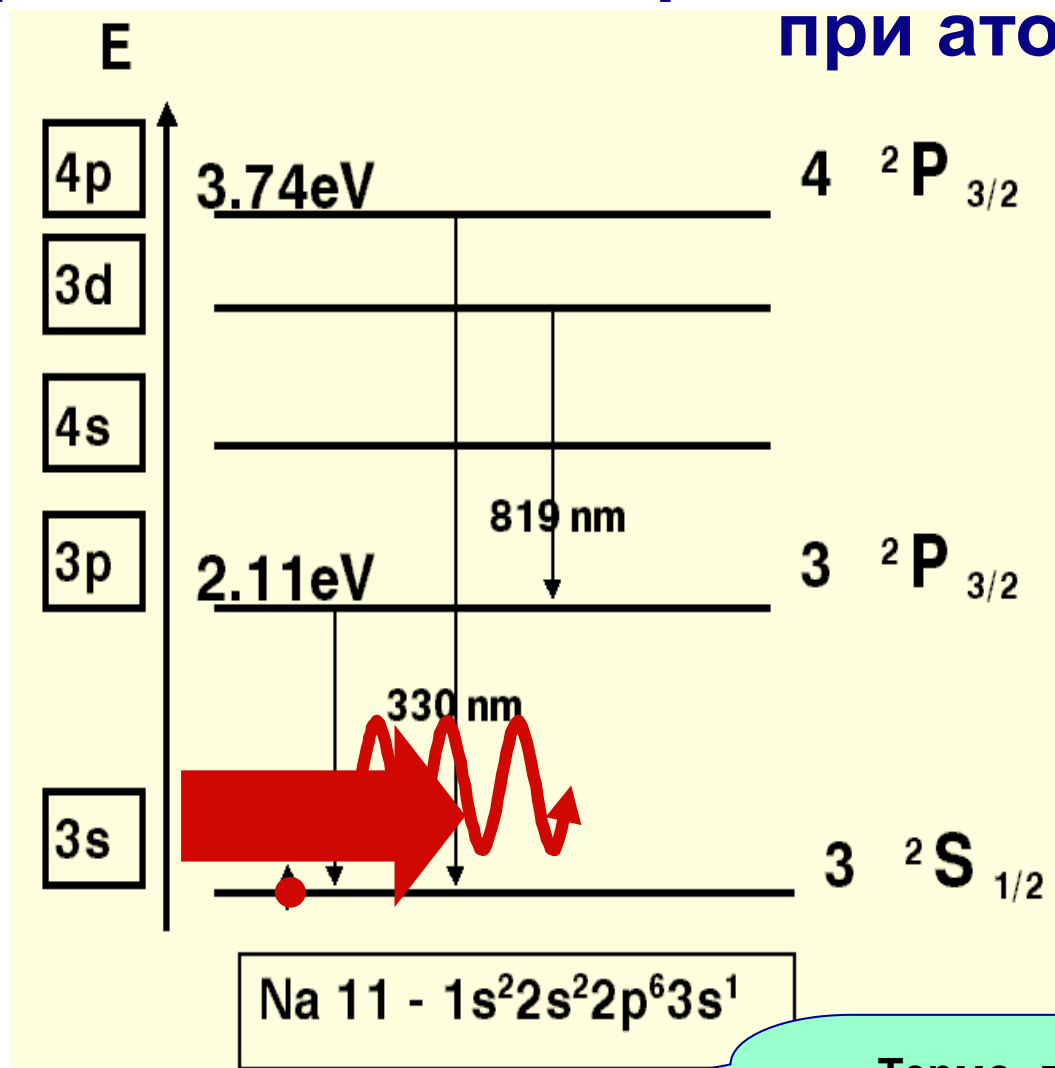
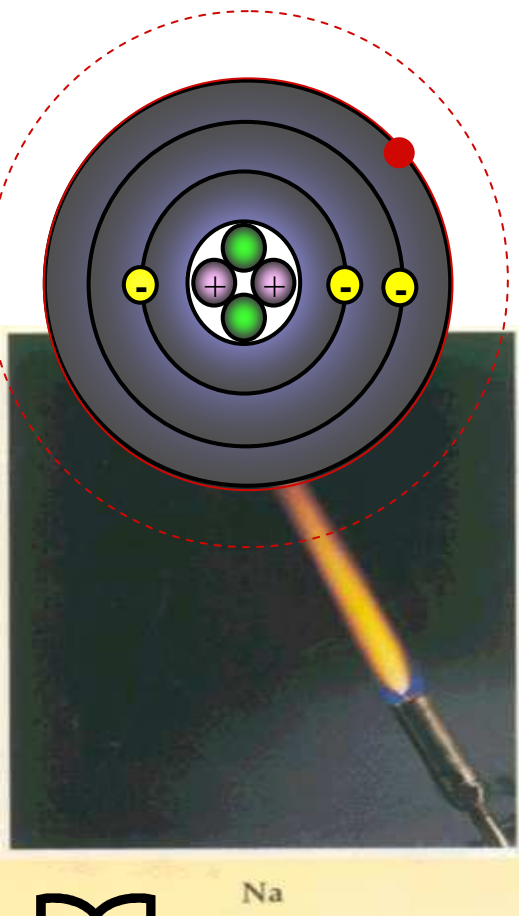
$$E_{ph} = hc/\lambda = \Delta E = E^* - E_0$$

# Електронни преходи на валентни е<sup>-</sup> в атомите - линейни спектри



$$E_{ph} = hc/\lambda = \Delta E = E^* - E_0$$

# Електронни квантови преходи на валентни е<sup>-</sup> при атомите на Na.



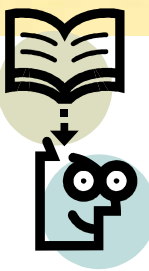
$$\Delta E = 2.1051 \text{ eV}$$

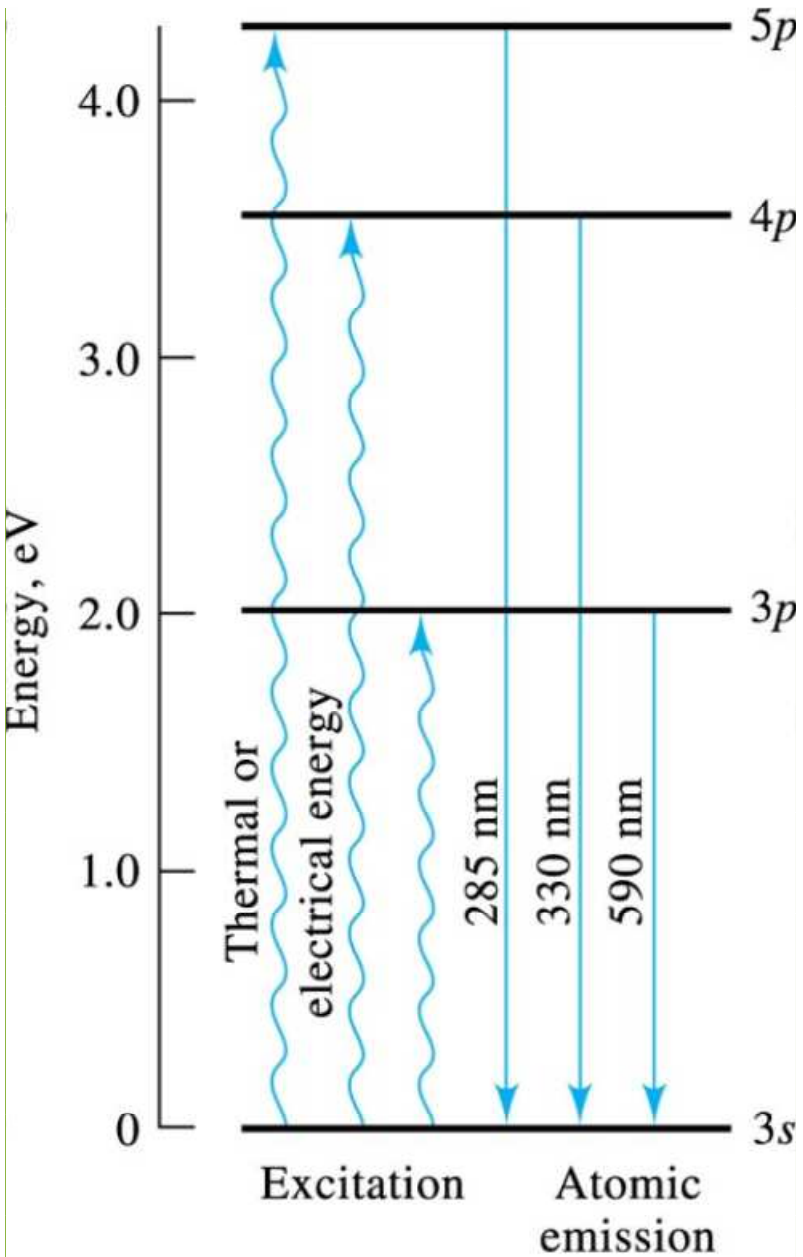
$$\lambda = ?$$

$$E_k = \Delta E + E_k'$$

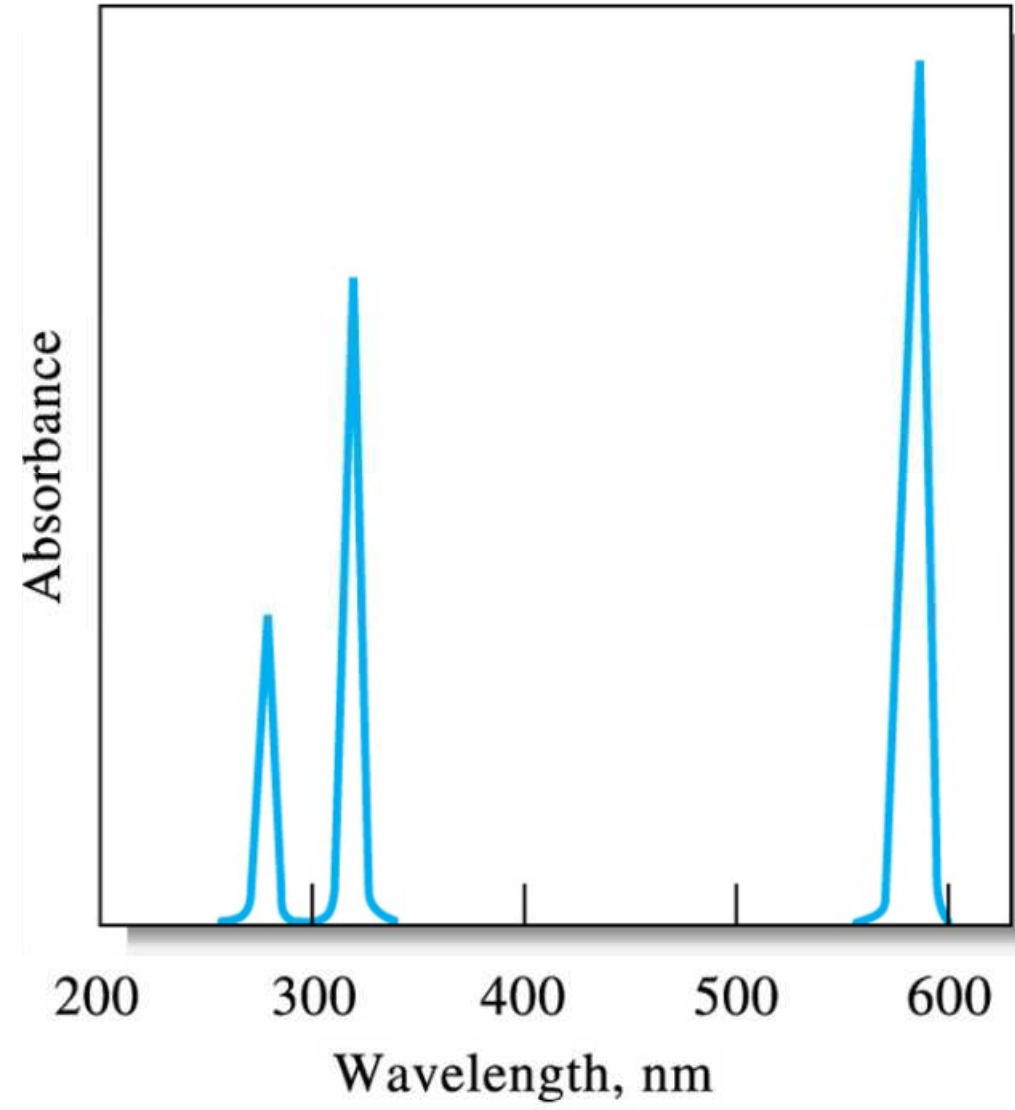
$$\Delta E = E_\phi = hc/\lambda = E^* - E_0$$

Термо- възбуждане в следствие на нееластичен удар част от кинетичната  $E_k$  преминава във вътрешна  $\Delta E$ , но винаги остава остатъчна  $E_k'$





© 2004 Thomson - Brooks/Cole



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Microsoft Excel - Reshenia'exers'tasks

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help Adobe PDF

Type a question for help

Object 1  $\text{=EMBED("Equation.3", "")}$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	<b>Стойности на константи използвани в спектроскопията</b>									
2										
3	Скорост на светлината	c=	3,0E+08	m/s						
4	Константа на Планк	h=	6,63E-34	J.s						
5	Число на Авогадро	N <sub>A</sub> =	6,02E+23							
6	Константа на Болцман	K=	1,39E-23	J.K <sup>-1</sup>						
7		K=	8,67E-05	eV.K <sup>-1</sup>						
8	Еденици за енергия	1J=	6,25E+18	eV						
9		1eV=	1,60E-19	J						
10		1J=	0,238846	cal						
11	Абсолютна нула	0K=	-273,15	°C						
39										
40	<b>3. E на електромагнитното лъчение е</b>									
41		E=	2,1051	eV						
42	Определете:									
43	дължината на вълната									
44		λ=	5,890E-07	m						
45		λ=	589,0	nm						
46										
47										
48	каква енергията ще излъчва 1mol вещество в J, eV и cal ?									
49		E=	2,03E+05	J						
50		E=	1,27E+24	eV						
51		E=	4,85E+04	cal						
52										
53	4. Изчислете населеността на нивата на основно и първо възбудено състояние за									
54	54. Определете дължината на вълната на електромагнитното лъчение									

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

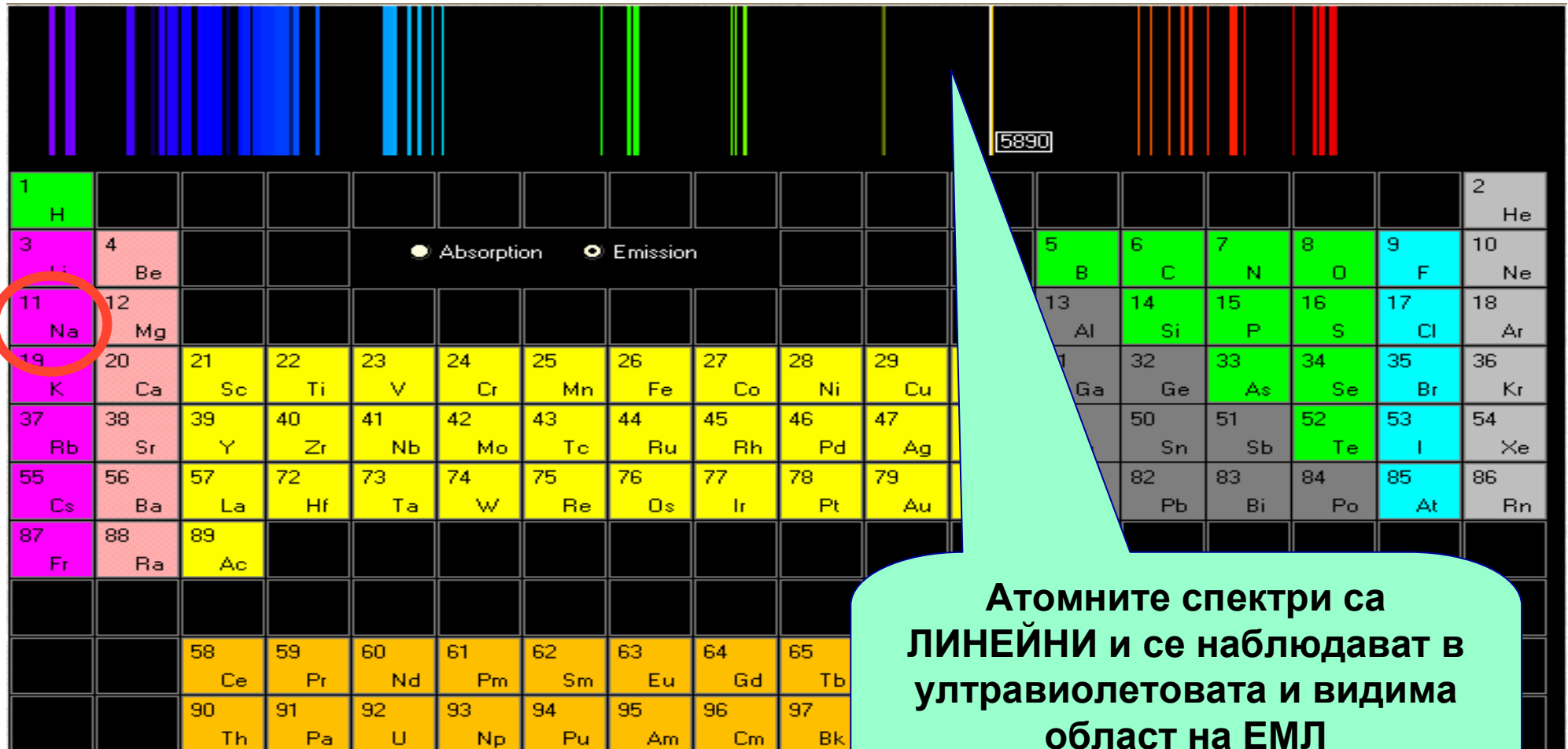
Draw AutoShapes

Ready

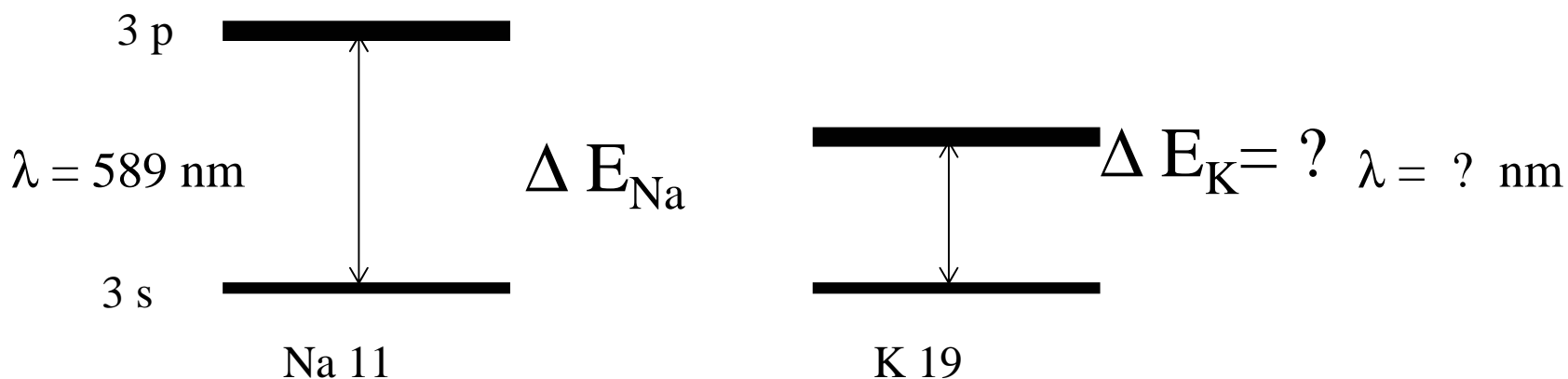
Start 3 Windows Explorer 3 Microsoft Excel 3 Microsoft PowerPoint EN 17:14



# Емисионен спектър на Na



# ЗАЩО АТОМНИТЕ СПЕКТРИ СА ХАРАКТЕРИСТИЧНИ ЗА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ?



Елемент	I A				II A		IB IIB		IIIA	VA	
	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Fe	Zn	Al	Bi	As
<b>E eV</b>	2.11	1.62	1.60	1.46	2.95	2.70	5.02	5.83	4.3	5.59	6.43
<b>λ nm</b>	589.0	766.6	780.0	852	422.7	460.7	248.3	213.8	309.3	223.0	193.7





# Електронни конфигурации

Електронът заселва винаги най-ниската по енергия орбитала.

Електронната конфигурация на основното състояние на първите 28 елемента става при пълно населване на съответния слой (2 в K, 8 в L т.н.т.) за останалите заселването става в предходния слой

Atom	K	L		M			N			O	Ground level
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	
H 1	1										$2S_{1/2}$
He 2	2										$1S_0$
Li 3	2	1									$2S_{1/2}$
Be 4	2	2									$1S_0$
B 5	2	2	1								$2P_{1/2}^0$
C 6	2	2	2								$3P_0$
N 7	2	2	3								$4S_{11/2}^0$
O 8	2	2	4								$3P_1$
F 9	2	2	5								$2P_{11/2}^0$

Atom	K	L		M			N			O	Ground level
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	
Ne 10	2	2	6								$1S_0$
Na 11	2	2	6	1							$2S_{1/2}$
Mg 12				2							$1S_0$
Al 13				2	1						$2P_{1/2}^0$
Si 14		10		2	2						$3P_0$
P 15				2	3						$4S_{11/2}^0$
S 16		Ne core		2	4						$3P_2$
Cl 17				2	5						$2P_{11/2}^0$
Ar 18				2	6						$1S_0$
K 19	2	2	6	2	6		1				$2S_{1/2}$
Ca 20							2				$1S_0$
Sc 21						1	2				$2D_{11/2}$
Ti 22						2	2				$3F_2$
V 23			18			3	2				$4F_{11/2}$
Cr 24						5	1				$7S_3$
Mn 25		Ar core				5	2				$6S_{21/2}$
Fe 26						6	2				$5D_4$
Co 27						7	2				$4F_{41/2}$
Ni 28						8	2				$3F_4$

# СИМВОЛИ НА ТЕРМА

## Връзки на Ръсел-Саундерс L – S връзки

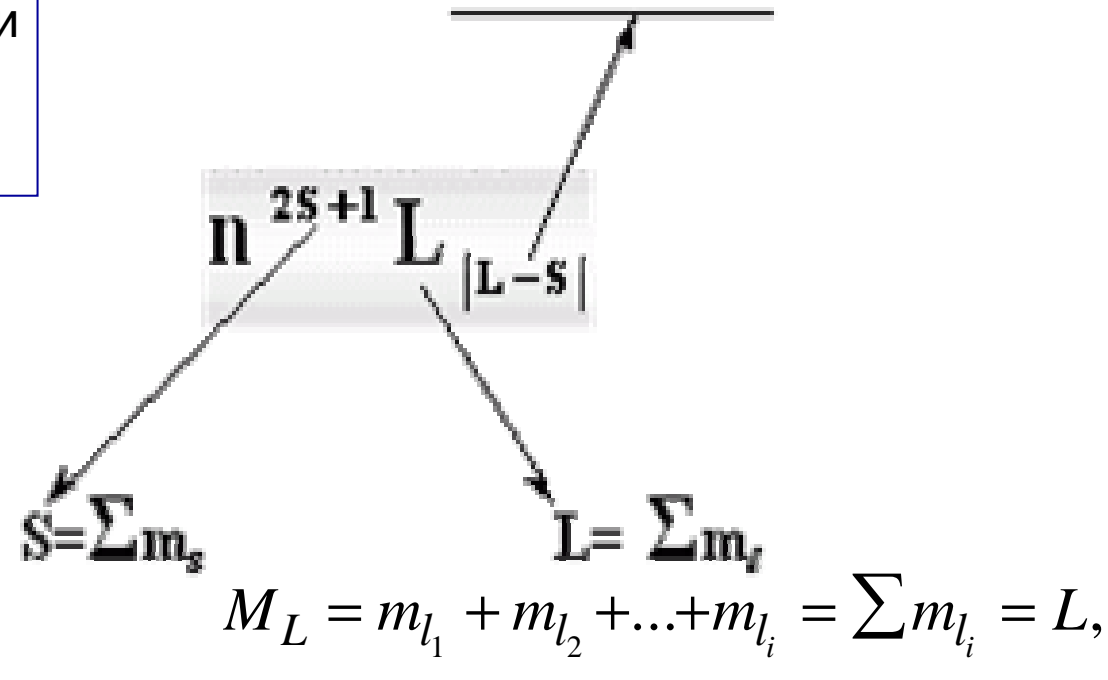
### Подборни правила

- L се променя с  $\pm 1$  или остава без изменение
- Преходи с промяна на S са забранени
- J се изменя също с  $\pm 1$  или с 0 но  $0 \rightarrow 0$  е забранен

J - сумарен ъглов момент- при запълнени:

по-малко от половината  $J = |L - S|$

повече от половината  $J = |L + S|$





## Лекция 2

# КВАНТОВА ПРИРОДА НА МИКРОСВЕТА АТОМНИ СПЕКТРИ - КАЧЕСТВЕНИ И КОЛИЧЕСТВЕНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СПЕКТРАЛНИЯ АНАЛИЗ

### 1. Електромагнитен спектър, връзка със спектрометричните методи.

- Квантова природа на микросвета.
- Видове квантови преходи - изследване на връзката промяна на вътрешната енергия  $\Delta E$  - ЕМЛ.

### 2. Атомни спектри.

- Преходи на валентни електрони.
- Спектрални термове.
- Вероятност на прехода - подборни правила.
- Населеност на нивата - уравнение на Болцман.

### 3. Качествена и количествена характеристика на ЕМЛ в спектралния анализ.

- Характеристичност на спектрите.
- Интензитет - оценка на интензитета.

# Вероятност на прехода

$$A_{ij} = \frac{8\pi^2 e^2}{\lambda^2 mc} f_{ij}$$

- Константа на Айнщайн за принуден преход

**Вероятността за ОПТИЧЕН преход зависи от силата на осцилатора на промяната на диполния момент на системата**

# НАСЕЛЕНОСТ НА ЕНЕРГЕТИЧНИТЕ НИВА

## ◆ УРАВНЕНИЕ НА БОЛЦМАН



$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}}$$

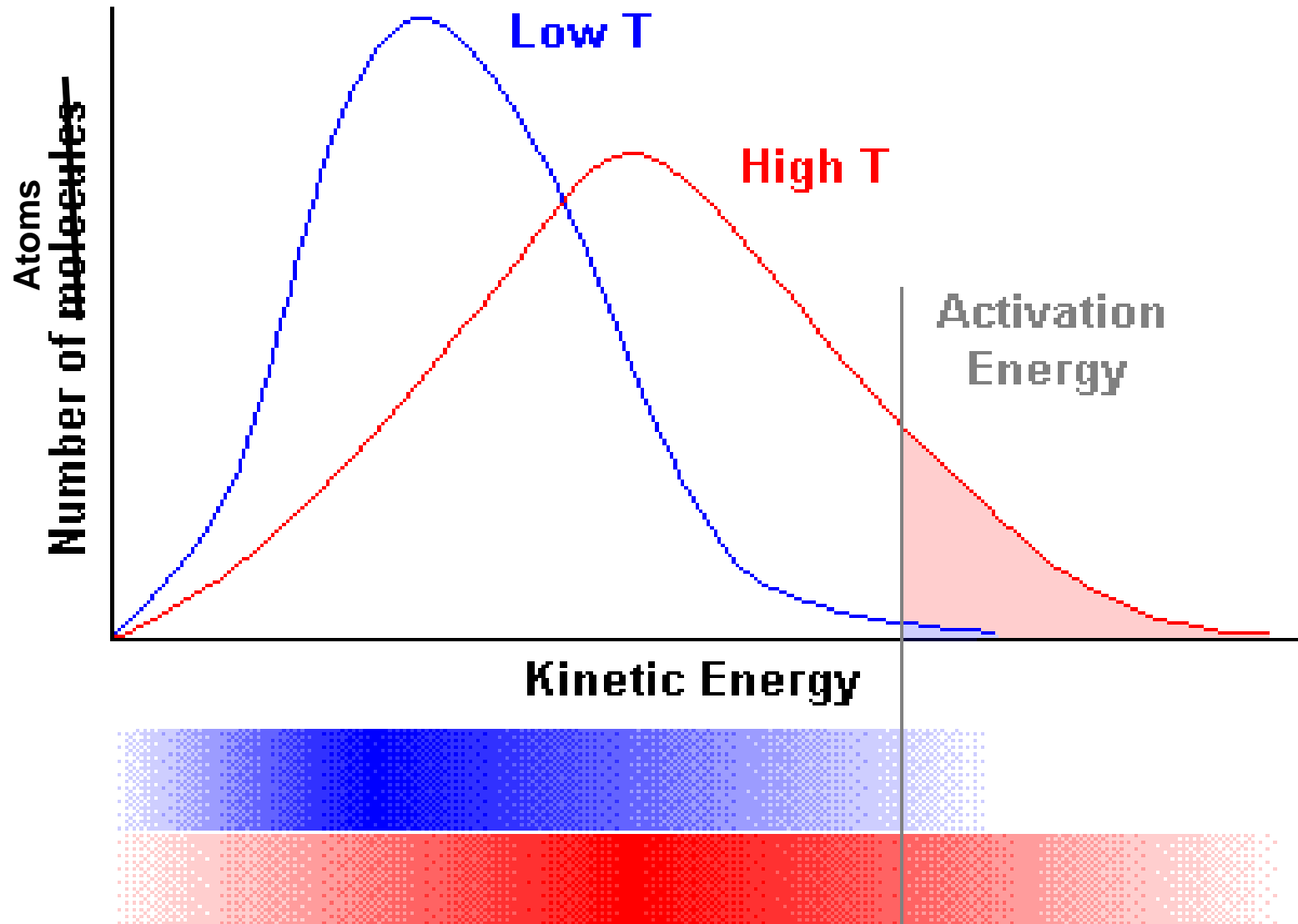
**Населеност** – определя броя ( $N_1^*$ ) възбудени частици заемащи дадено енергетично ниво, към броя частици в основно състояние ( $N_0$ ).

Населеността на дадено състояние е обратно пропорционална на  $\Delta E$  квантовия преход и право пропорционална на температурата

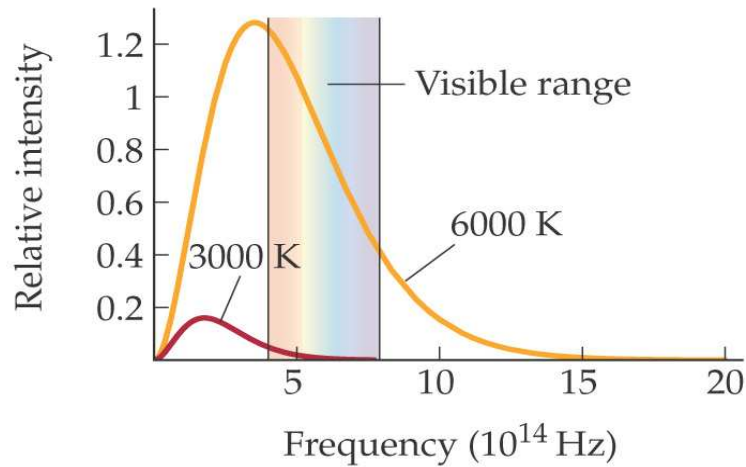
	$\lambda$ nm	$\Delta E$ eV	Ni/No		
			2000 K	3000 K	4000 K
<b>Na</b>	589.0	2.11	$9.86 \cdot 10^{-6}$	$5.88 \cdot 10^{-4}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$
<b>Zn</b>	213.8	5.8	$7.29 \cdot 10^{-15}$	$5.38 \cdot 10^{-10}$	$1.48 \cdot 10^{-6}$

# Boltzmann distribution,

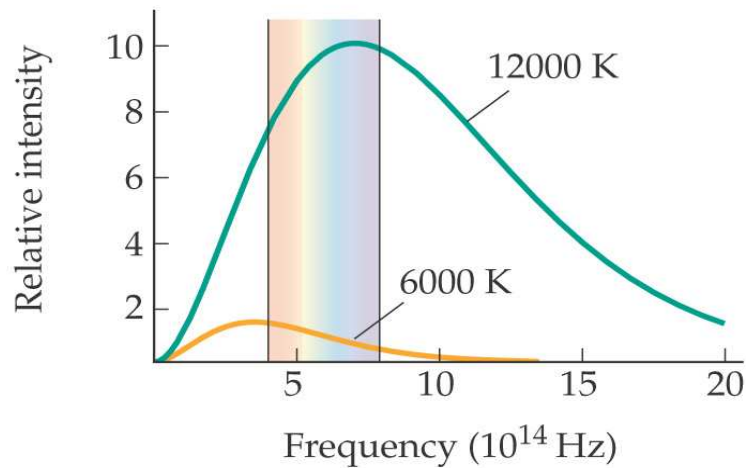
see also pages 419-423 in CIA



# Temperature differences in Flame AA versus GF AA



(a)



## Blackbody background

Graphite furnace:

Maximum temperature: 3000 °C

Ethyne/Acetylene torch:

Maximum temperature: 3300 °C

Inductively Coupled Plasma:

Maximum temperature: 8000 °C



# НАСЕЛЕНОСТ НА НИВАТА - Закон на Болцман



$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}}$$

Елемент	I A				II A		IB IIB		IIIA	V A	
	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Fe	Zn	Al	Bi	As
E eV	2.11	1.62	1.60	1.46	2.95	2.70	5.02	5.83	4.3	5.59	6.43
$\lambda$ nm	589.0	766.6	780.0	852	422.7	460.7	248.3	213.8	309.3	223.0	193.7
	$\lambda$ nm		$\Delta E$ eV		Ni/No						
					2000 K		3000 K		4000 K		
Na	589.0		2.11		9.86.10 <sup>-6</sup>		5.88.10 <sup>-4</sup>		4.44.10 <sup>-3</sup>		
Zn	213.8		5.8		7.29.10 <sup>-15</sup>		5.38.10 <sup>-10</sup>		1.48.10 <sup>-6</sup>		

## Лекция 2

# КВАНТОВА ПРИРОДА НА МИКРОСВЕТА АТОМНИ СПЕКТРИ - КАЧЕСТВЕНИ И КОЛИЧЕСТВЕНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СПЕКТРАЛНИЯ АНАЛИЗ

### 1. Електромагнитен спектър, връзка със спектрометричните методи.

- Квантова природа на микросвета.
- Видове квантови преходи - изследване на връзката промяна на вътрешната енергия  $\Delta E$  - ЕМЛ.

### 2. Атомни спектри.

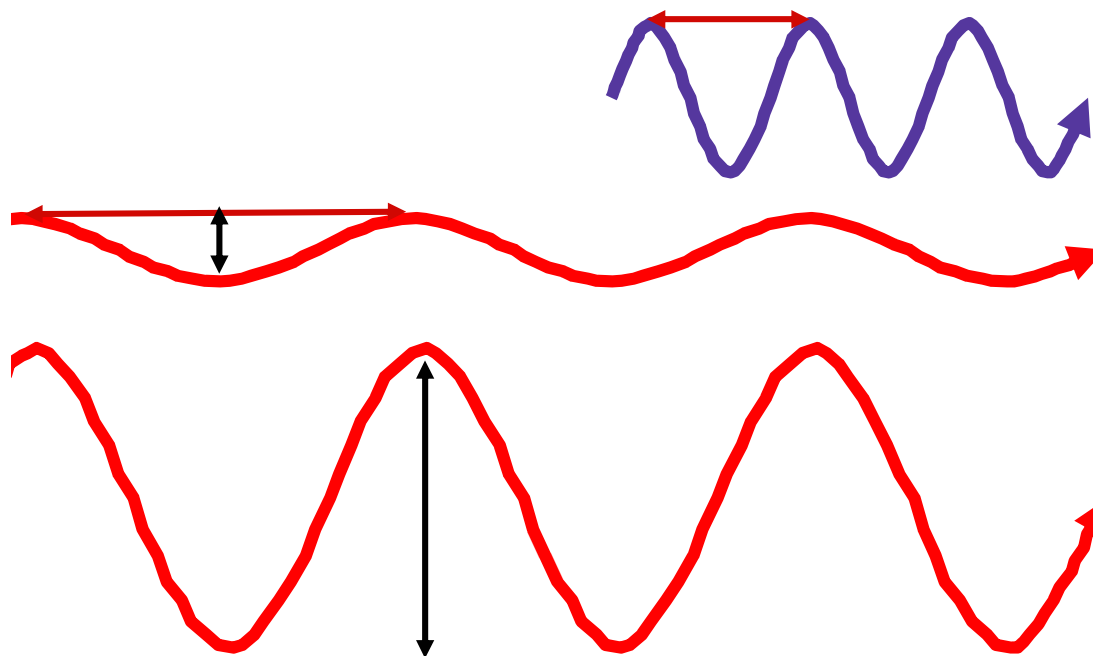
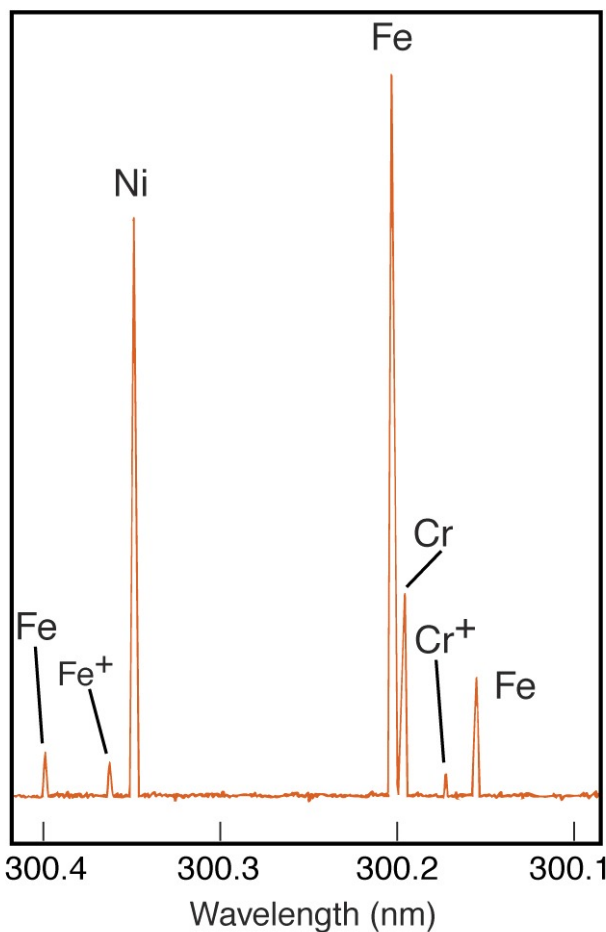
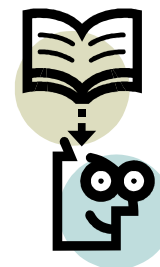
- Преходи на валентни електрони.
- Спектрални термове.
- Вероятност на прехода - подборни правила.
- Населеност на нивата - уравнение на Болцман.

### 3. Качествена и количествена характеристика на ЕМЛ в спектралния анализ.

- Характеристичност на спектрите.
- Интензитет - оценка на интензитета.

# Качествен и количествен анализ!

Качествена характеристика е дължината на вълната, честотата или енергията на ЕМ-лъчение



Количествена характеристика е интензитетът на ЕМ-лъчение

Some data for neutral and singly-charged ions are available in the [Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data](#)

## NIST Atomic Spectra Database Lines Data

**Example of how to reference these results:**  
 Ralchenko, Yu., Jou, F.-C., Kelleher, D.E., Kramida, A.E., Musgrove, A., Reader, J., Wiese, W.L., and Olsen, K. (2007). *NIST Atomic Spectra Database* (version 3.1.3). [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2007, September 12]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

Query NIST Bibliographic Databases for Ga I (new window):  
[Wavelengths](#) [Transition Probabilities](#)

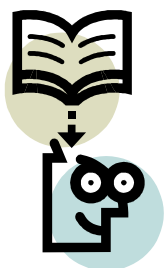
## Ga I: 342 Lines of Data Found

**Wavelength in:** vacuum below 2000 Å, air between 2000 and 20000 Å, vacuum above 20000 Å

**Highest relative intensity:** 100

**Primary data source:** T. Shirai, J. Reader, A. E. Kramida, and J. Sugar, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 36(2), 509 (2007)

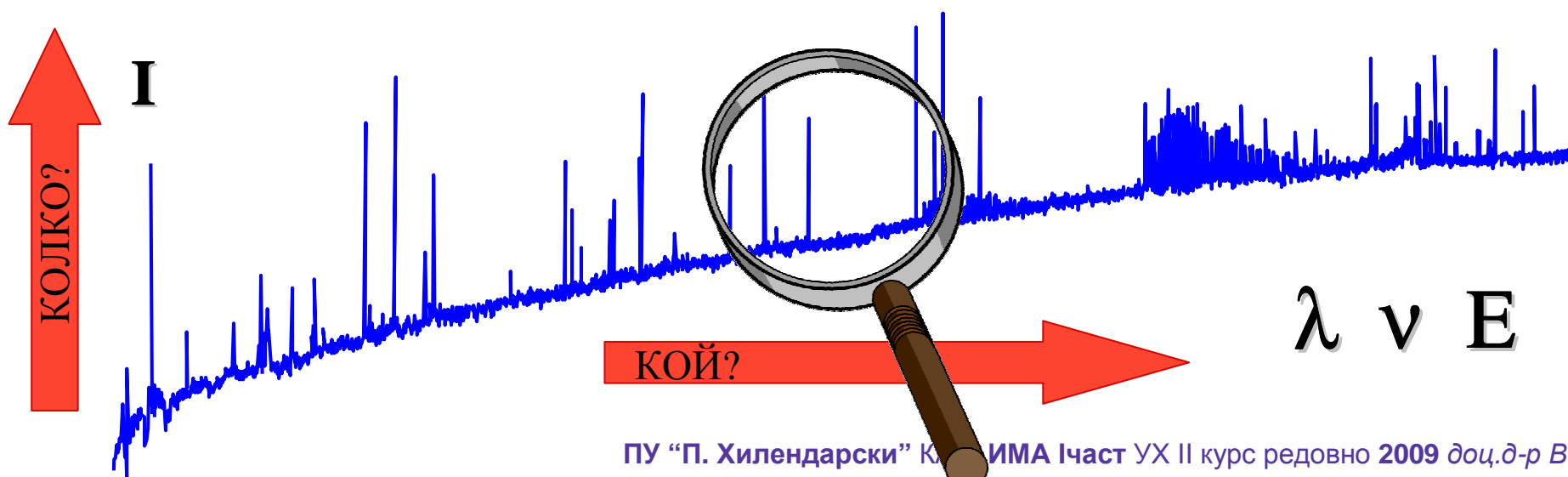
Observed Wavelength Vac (Å)	Ritz Wavelength Vac (Å)	Rel. Int. (?)	$A_{ki}$ (s <sup>-1</sup> )	Acc.	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_k$ (cm <sup>-1</sup> )	Configurations	Terms	$J_i - J_k$	$g_i - g_k$
571.3	571*	2a			0	- 175 010	$3d^{10}4s^24p - 3d^9(^2D)4s^24p^2(^1S)$	$2P^o - ^2D$	$1/2 - 3/2$	2 - 4
574.2	574*	0a			826.190	- 175 010	$3d^{10}4s^24p - 3d^9(^2D)4s^24p^2(^1S)$	$2P^o - ^2D$	$3/2 - 3/2$	4 - 4
584.9	585*	3a			826.190	- 171 790	$3d^{10}4s^24p - 3d^9(^2D)4s^24p^2(^1S)$	$2P^o - ^2D$	$3/2 - 5/2$	4 - 6
601.3	602*	7a			0	- 166 050	$3d^{10}4s^24p - 3d^9(^2D)4s^24p^2(^1D)$	$2P^o - ^2D$	$1/2 - 3/2$	2 - 4
606.1	605*	14a			826.190	- 166 050	$3d^{10}4s^24p - 3d^9(^2D)4s^24p^2(^1D)$	$2P^o - ^2D$	$3/2 - 3/2$	4 - 4
609.8	610*	15a			0	- 163 930	$3d^{10}4s^24p - 3d^9(^2D)4s^24p^2(^1D)$	$2P^o - ^2P$	$1/2 - 1/2$	2 - 2
613.3	613*	13a			826.190	- 163 930	$3d^{10}4s^24p - 3d^9(^2D)4s^24p^2(^1D)$	$2P^o - ^2P$	$3/2 - 1/2$	4 - 2
616.1	616*	7a			826.190	- 163 140	$3d^{10}4s^24p - 3d^9(^2D)4s^24p^2(^1D)$	$2P^o - ^2D$	$3/2 - 5/2$	4 - 6



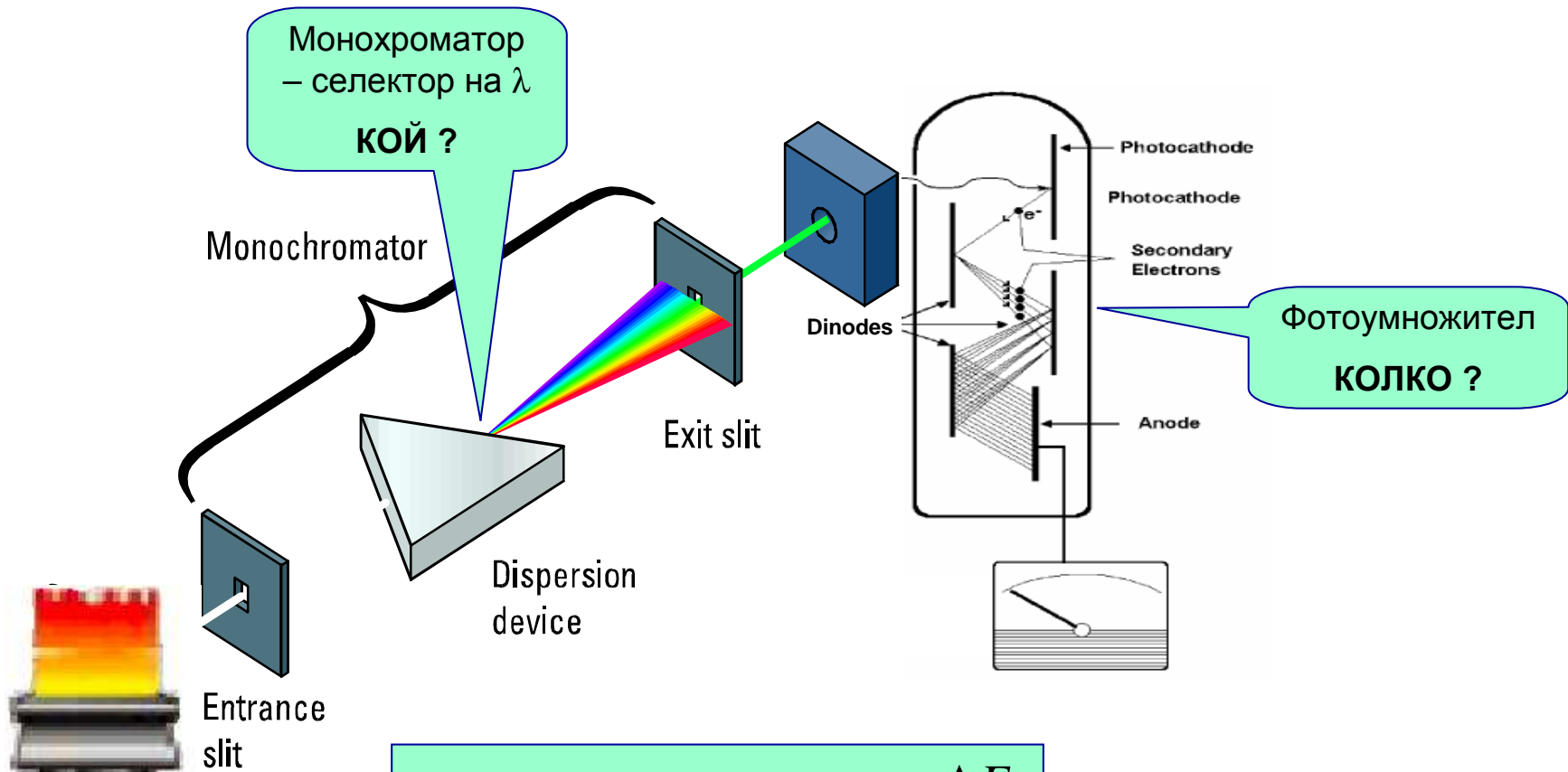
# Качествен и количествен спектрален анализ!

**КАЧЕСТВЕНИЯТ АНАЛИЗ** В СПЕКТРОСКОПИЯТА се основава на характеристикността на спектъра регистриран за анализираното вещество (САФ). Качествени характеристики са дължина на вълната ( $\lambda$ ), честота ( $\nu$ ) и енергия ( $E$ ) на ЕМЛ при взаимодействие с веществото (аналита).

**КОЛИЧЕСТВЕННИЯТ АНАЛИЗ** СЕ ОСНОВАВА НА измерване интензитета на съответния спектрален сигнал.  
Например интензитетът на спектрална линия



# Пламяков емисионен спектрометър



$$I = A_{ij} h \nu N_0 e^{-\frac{\Delta E}{KT}}$$

## Лекция 2

# КВАНТОВА ПРИРОДА НА МИКРОСВЕТА АТОМНИ СПЕКТРИ - КАЧЕСТВЕНИ И КОЛИЧЕСТВЕНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СПЕКТРАЛНИЯ АНАЛИЗ

1. Електромагнитен спектър, връзка със спектрометричните методи.

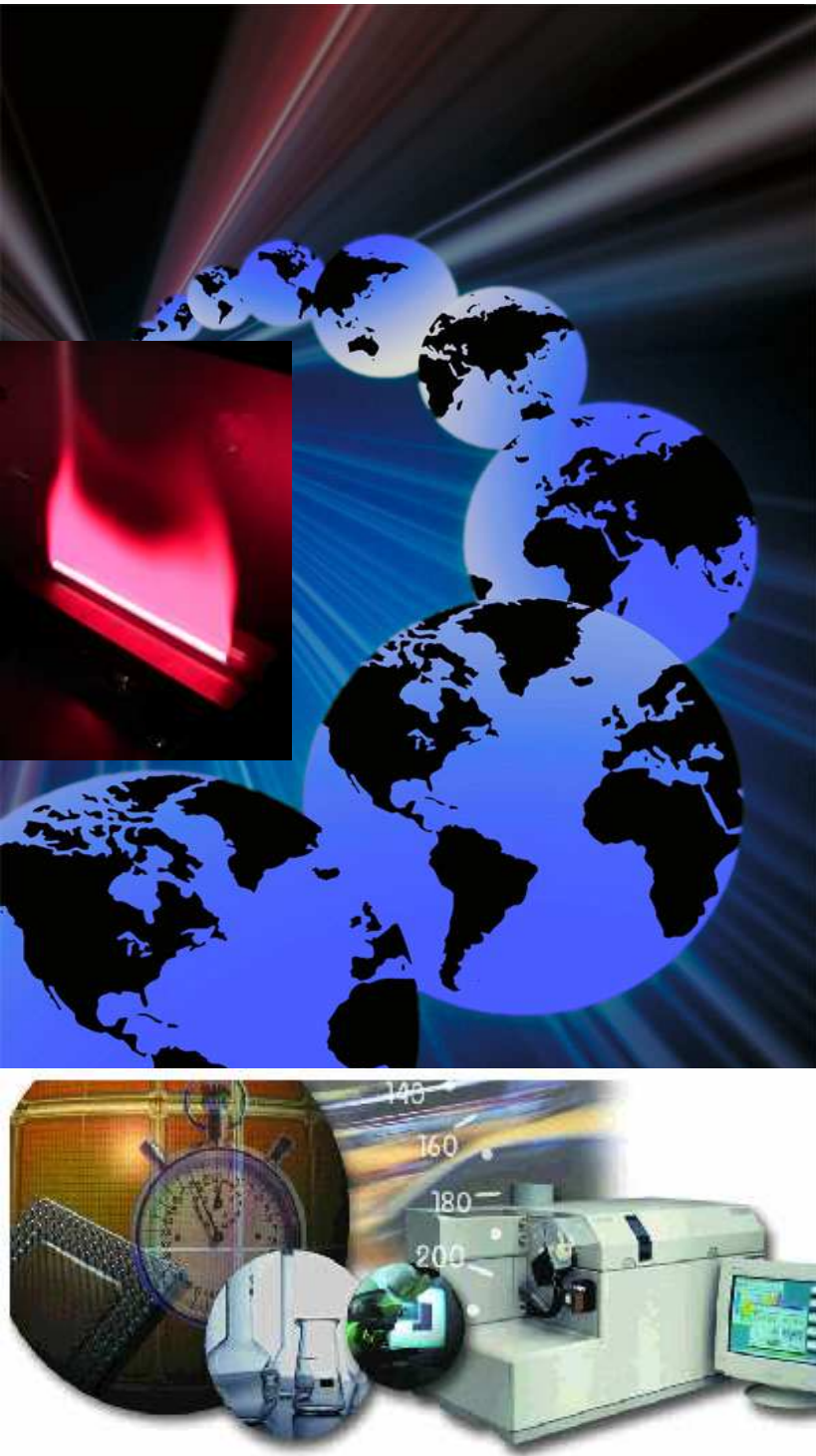
- Квантова природа на микросвета.
- Видове квантови преходи - изследване на връзката промяна на вътрешната енергия  $\Delta E$  - ЕМЛ.

2. Атомни спектри.

- Преходи на валентни електрони.
- Спектрални термове.
- Вероятност на прехода - подборни правила.
- Населеност на нивата - уравнение на Болцман.

3. Качествена и количествена характеристика на ЕМЛ в спектралния анализ.

- Характеристичност на спектрите.
- Интензитет - оценка на интензитета.



# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

## ЛЕКЦИЯ 3

### АТОМНИ СПЕКТРИ

Характеристики на атомните  
спектрални линии

### ПЛАМЪКОВ

АТОМНО-ЕМИСИОНЕН  
АНАЛИЗ (FAES)

*УХ II курс редовно летен семестър 2007*

*У "П. Хилендарски" КАХ ИМА I част УХ II курс редовно 2009 доц.д-р В. Кметов*



**1. Атомни емисионни спектри- Ширина и форма на спектралните линии.**

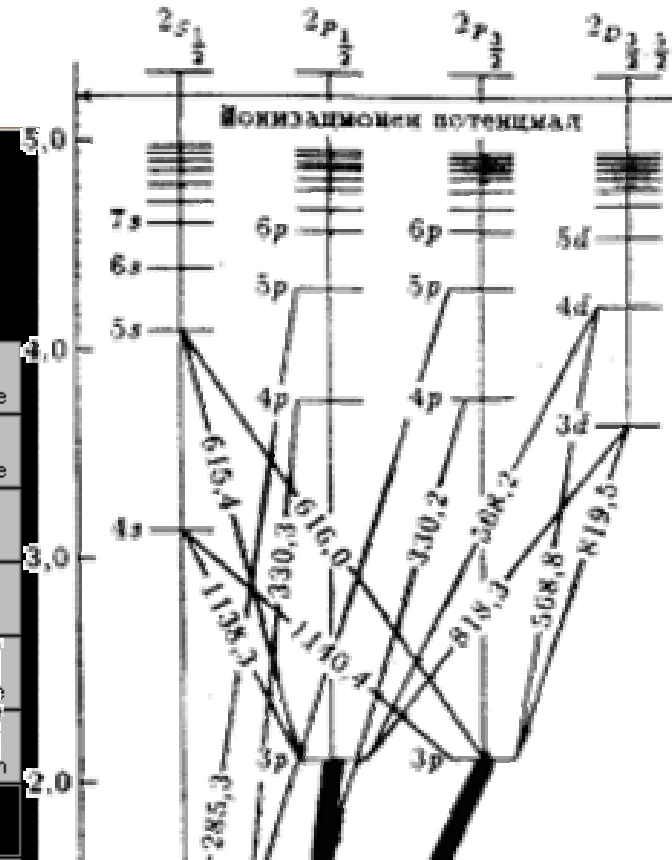
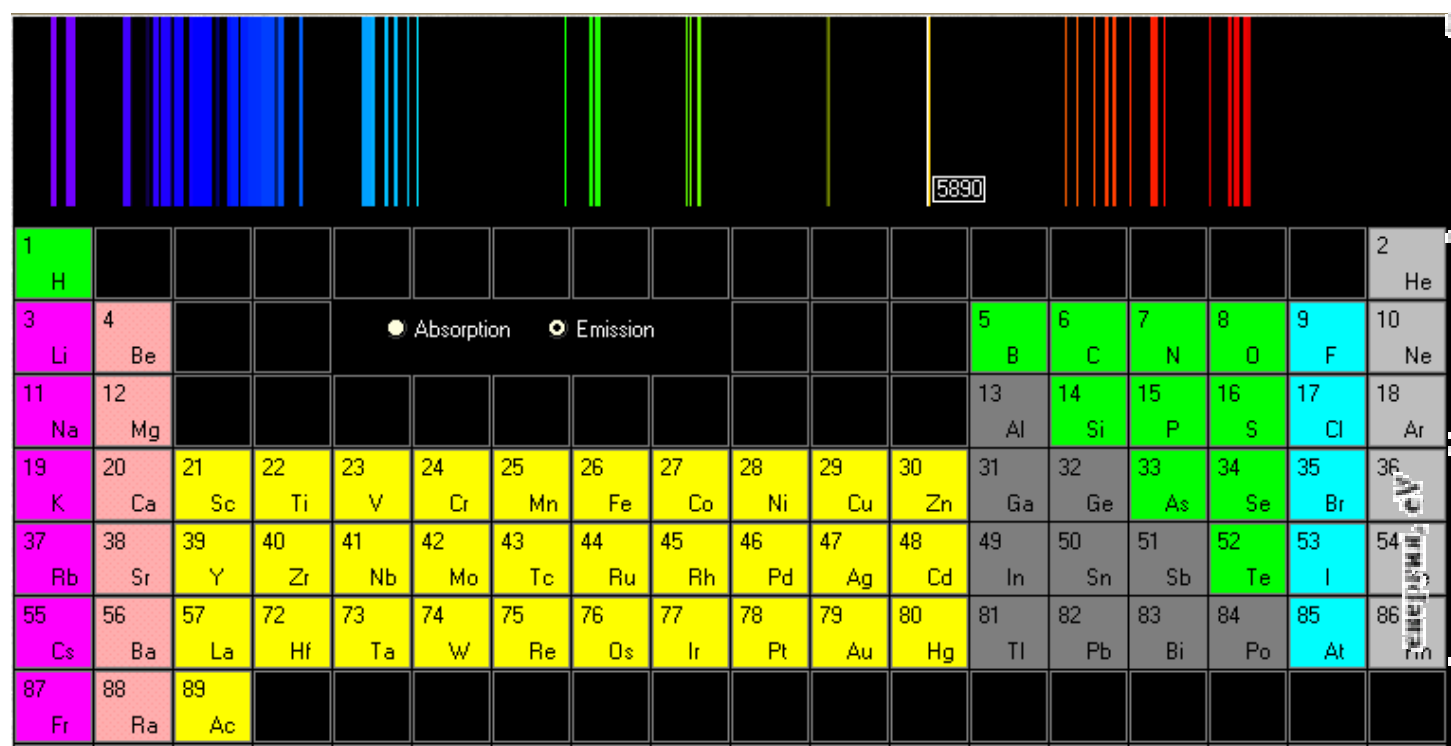
- **Естествено уширение**
- **Доплерово уширение**
- **Лоренцово уширение**

**2. Пламъка като източник на възбуждане.**

- **Спектрално активна форма (САФ) при емисионният анализ.**
- **Интензитет на емисионните линии**

**3. Пламъков атомно емисионен анализ **FAES** – характеристики и приложения**

# Емисионен спектър на Na



## Подборни правила за атомни електронни преходи

**Разрешени преходи** – извършват се с голяма вероятност - интензивни линии.

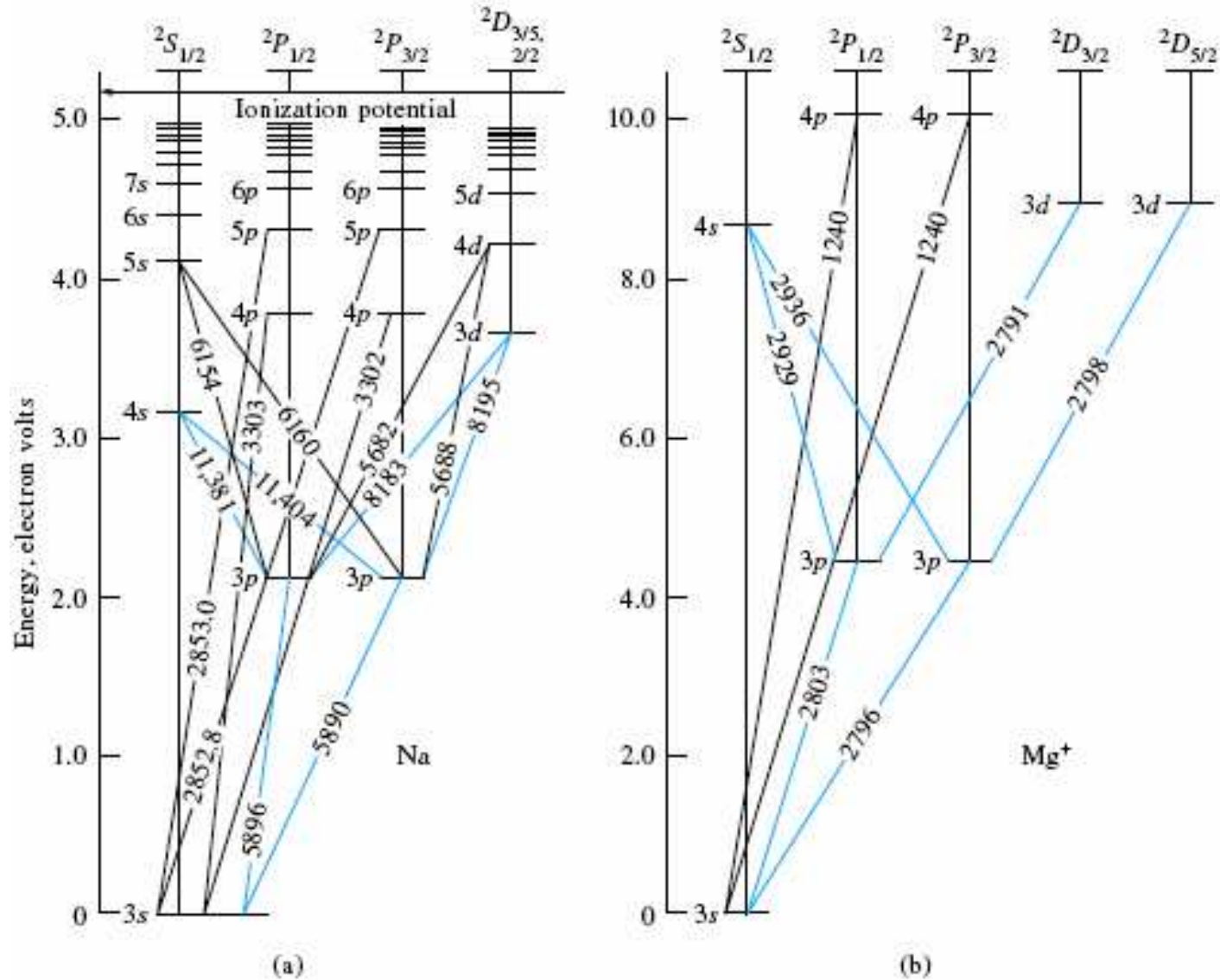
**Забранени преходи** – малко вероятни (но все пак възможни)

Разрешени са преходи при които  $\ell$  се променя с  $\pm 1$

Преходи с промяна на спина са забранени

Разрешени са преходи само на един електрон

(едновременните преходи на електрони са забранени)



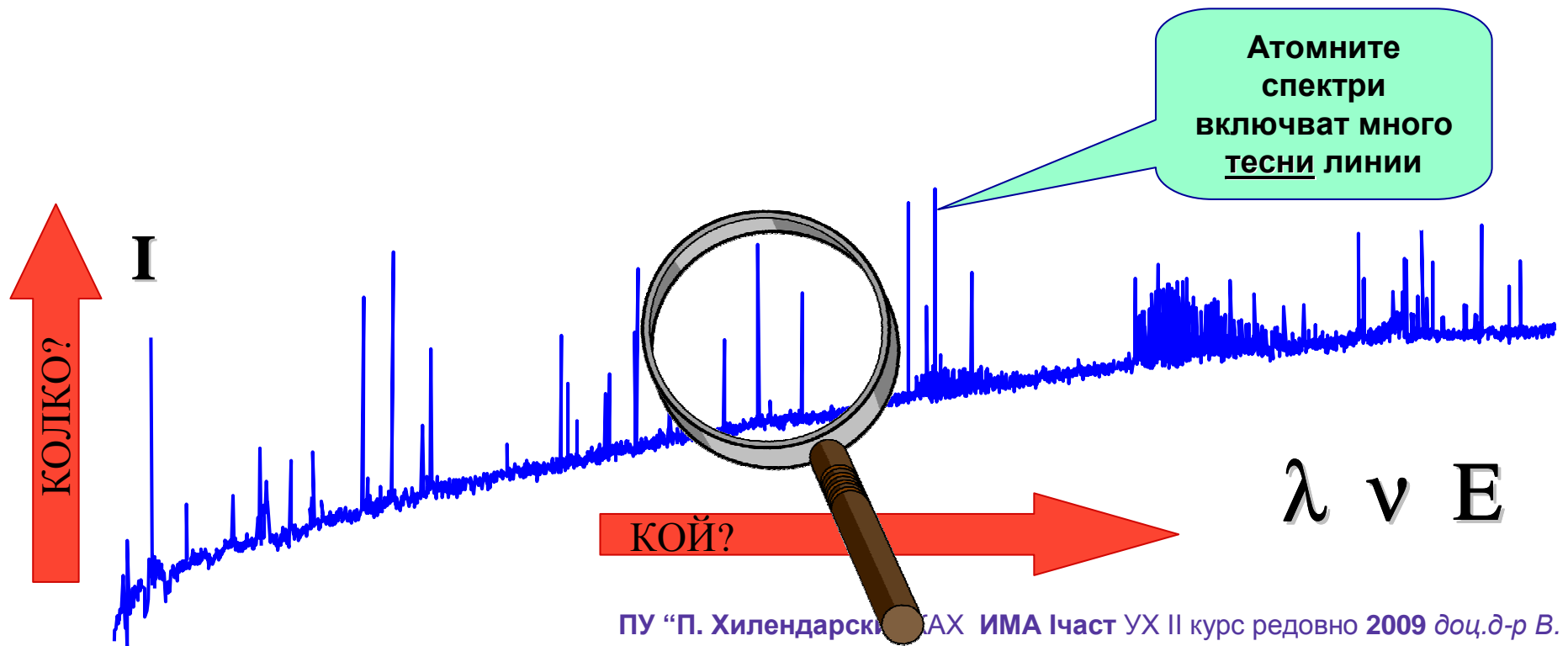
**FIGURE 8-1** Energy level diagrams for (a) atomic sodium and (b) magnesium(I) ion. Note the similarity in pattern of lines shown in blue but not in actual wavelengths (Å).

# Качествен и количествен спектрален анализ!

**КАЧЕСТВЕНИЙ АНАЛИЗ** В СПЕКТРОСКОПИЯТА се основава на характеристикността на спектъра регистриран за анализираното вещество (САФ). Качествени характеристики са дължина на вълната ( $\lambda$ ), честота ( $\nu$ ) и енергия ( $E$ ) на ЕМЛ при взаимодействие с веществото (аналита).

**КОЛИЧЕСТВЕННИЯТ АНАЛИЗ** СЕ ОСНОВАВА НА измерване интензитета на съответния спектрален сигнал.

Например интензитетът на спектрална линия



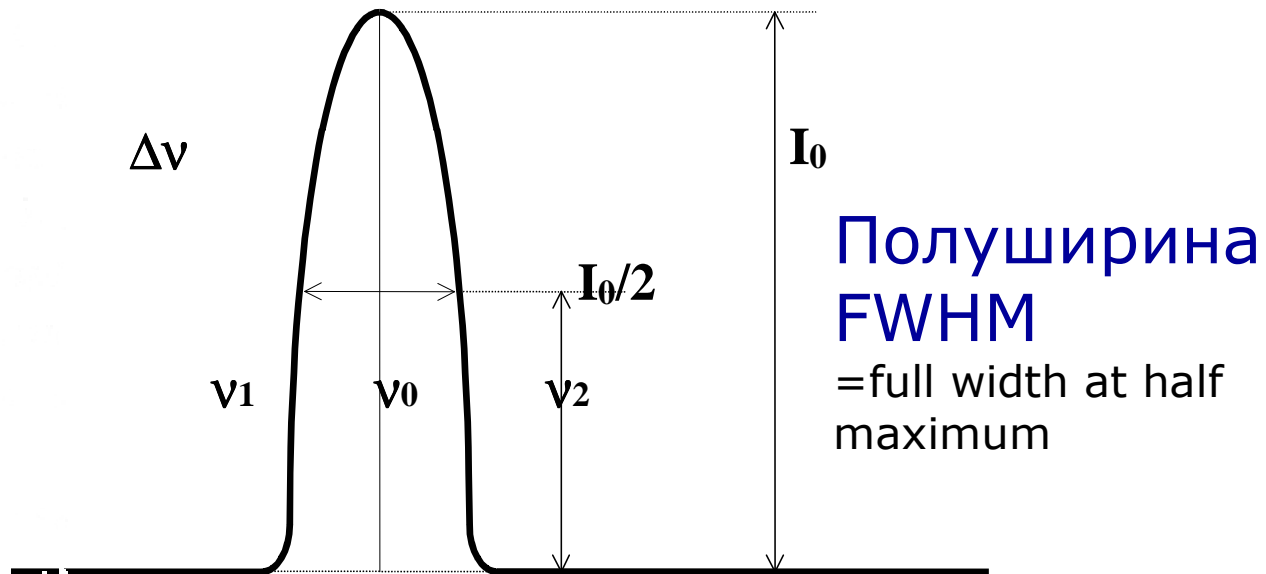
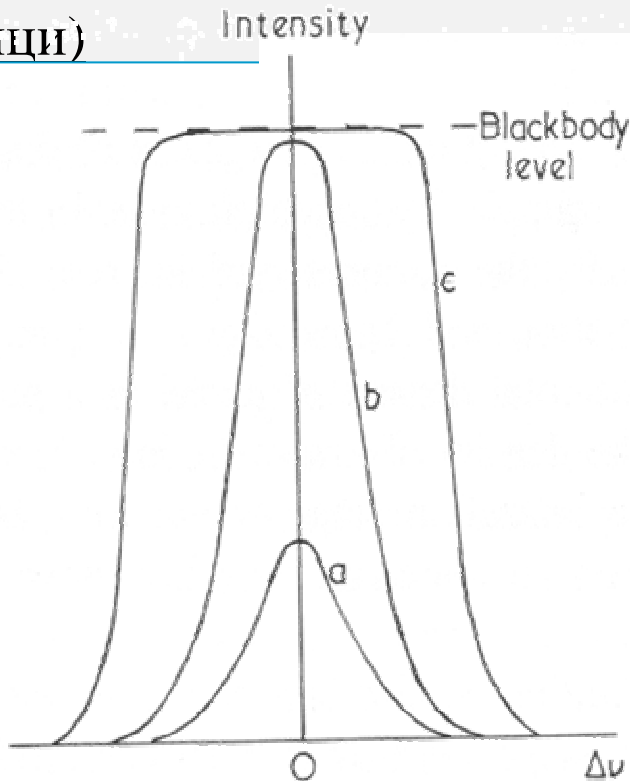
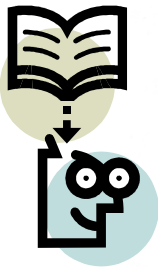
# АТОМНИ ЛИНИИ

## Форма и ширина на атомните спектрални линии

Атомните линии са много тесни (0.01nm) – имат Гаусова форма с изразен максимум.

Полуширина на спектралната линия  $\delta\lambda$  се дефинира като ширината измерена на половината от височината на максимума на спектралната линия.

Максимумът и полуширината се увеличават с повишаване интензитета на електромагнитното лъчение (нарастване на концентрацията на излъчващи частици)



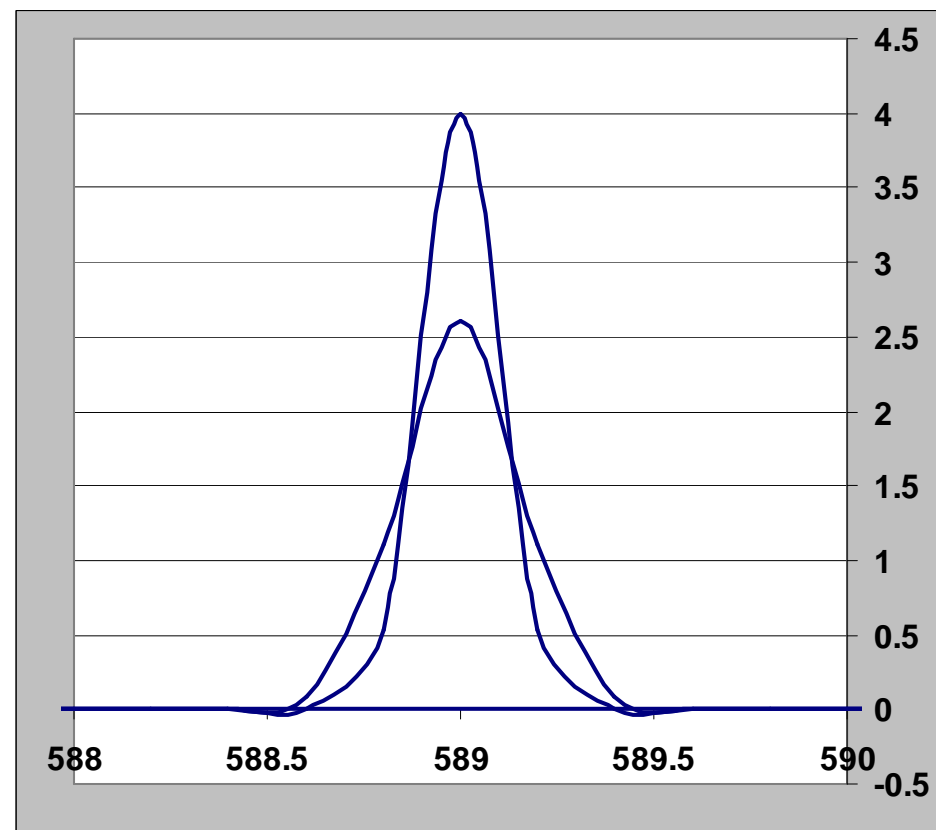
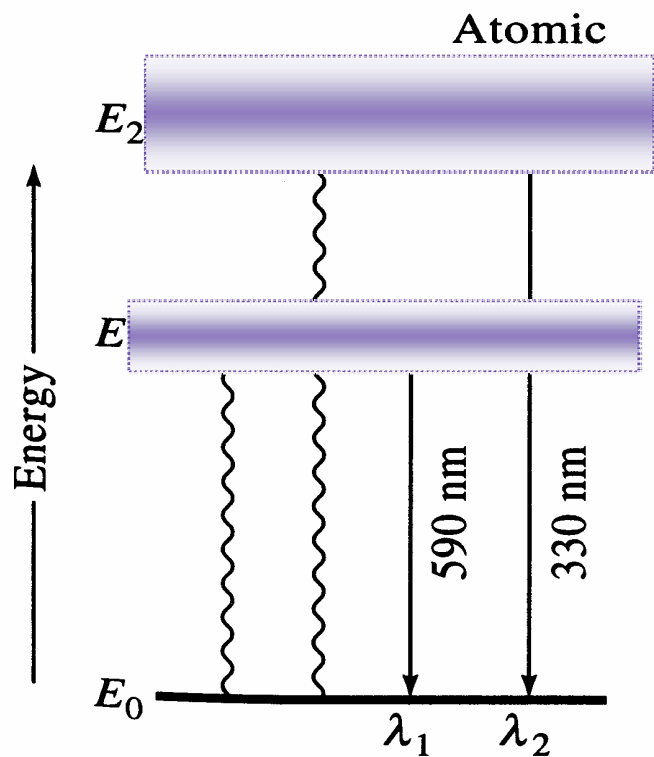


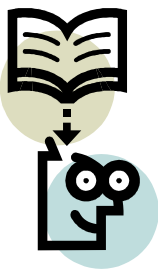
# Естествено Уширение

Естествено уширение - колкото по-кратко е времето на живот на едно енергетично състояние, толкова по-неопределено е то (принцип на неопределеността на Хайзенберг). Проявява се симетрично спрямо максимума.

## Принцип на неопределеността на Хайзенберг

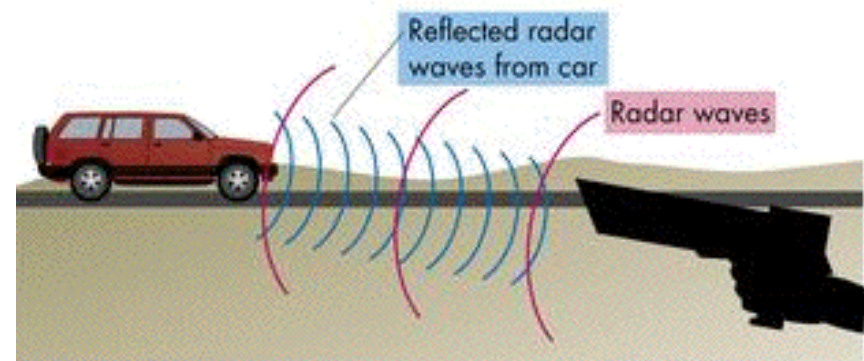
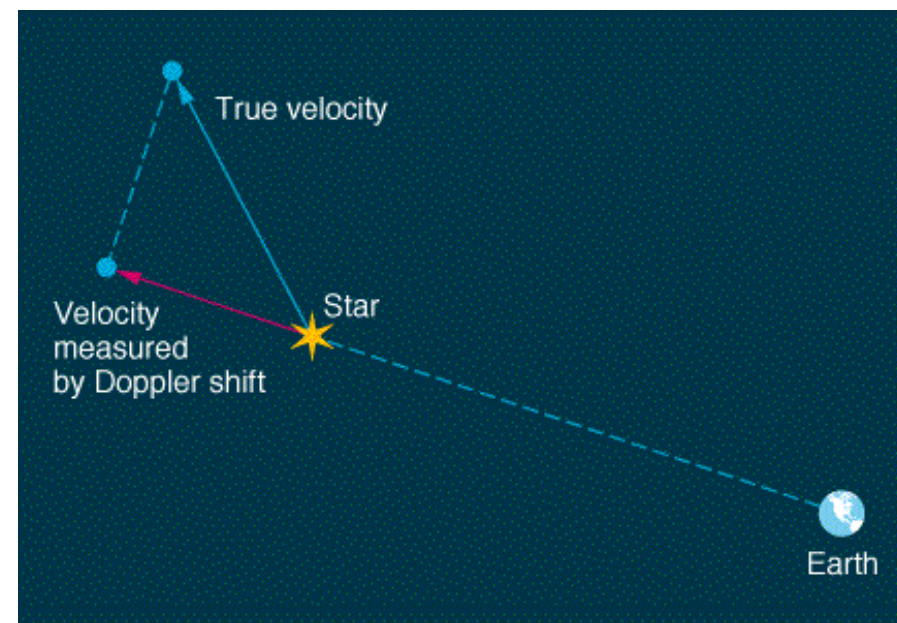
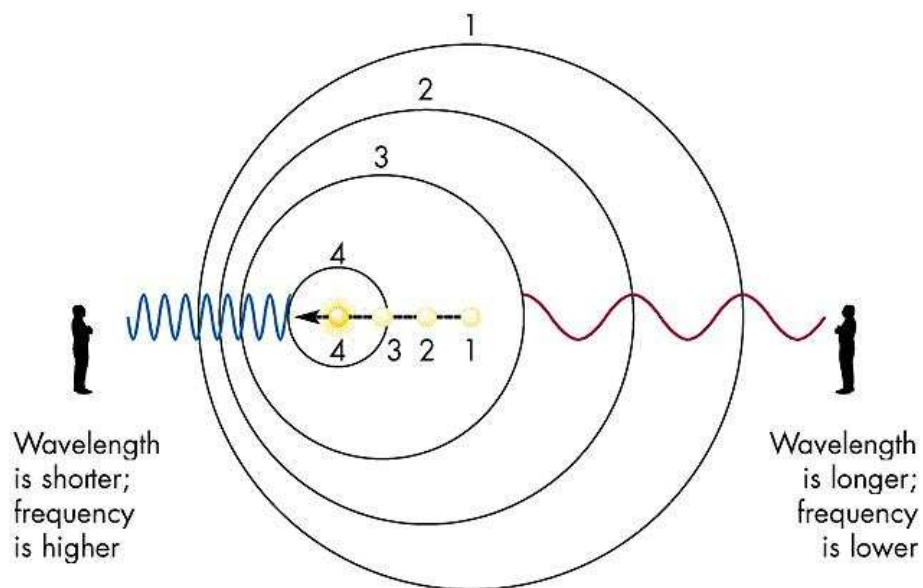
$$\Delta E_i \cdot \Delta t_i \geq \frac{h}{2\pi}$$





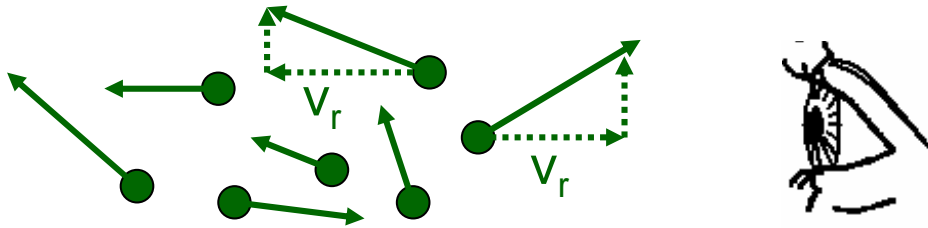
# Доплерово уширение

**Доплерово уширение:** следствие на движението на излъчващите частици-зависи от температурата ( $T$ ). Симетрично спрямо максимума.

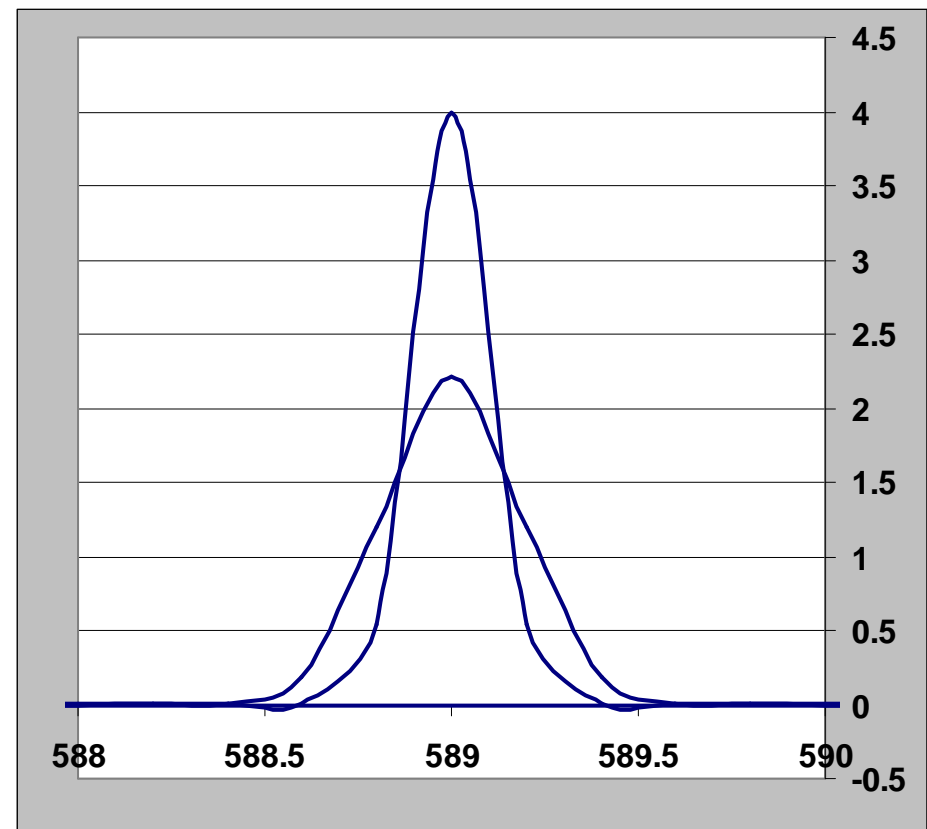


# Доплерово уширение

**Доплерово уширение:** следствие на движението на излъчващите частици-зависи от температурата (Т). Симетрично спрямо максимума.



$$\Delta \nu_D = \frac{\nu}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

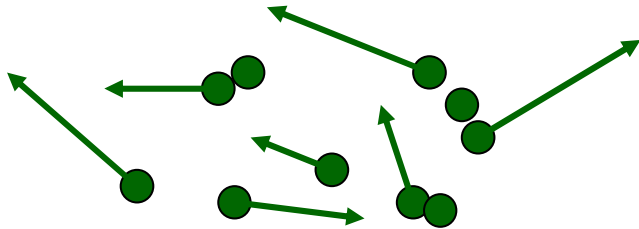




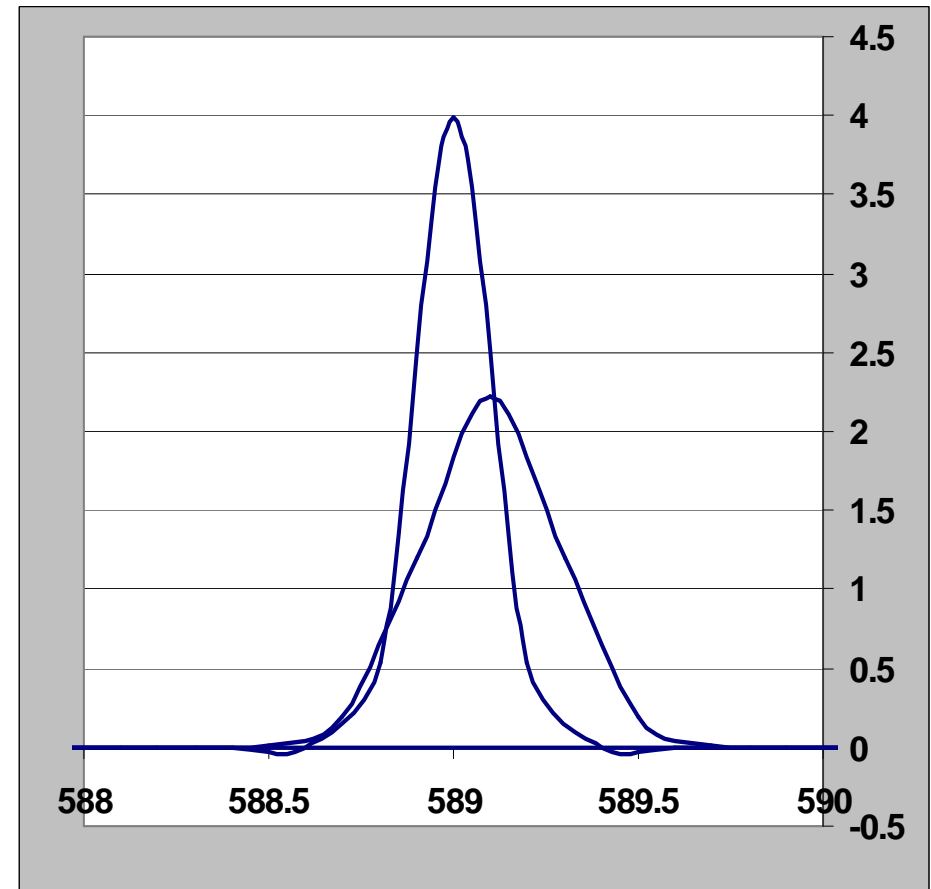


# Лоренцово Уширение

**Лоренцово уширение:** следствие на ударите между частиците- зависи от налягането (P). Несиметрично - отместено към по-големите дължини.



$$\Delta \nu_P = \frac{\sigma_L^2 N_2 \sqrt{2\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}}{\pi}$$



**1. Атомни емисионни спектри- Ширина и форма на спектралните линии.**

- **Естествено уширение**
- **Доплерово уширение**
- **Лоренцово уширение**

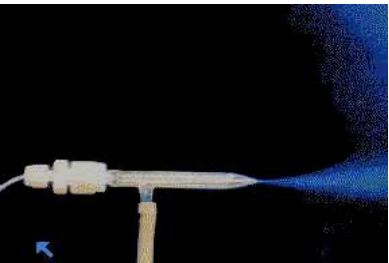
**2. Пламъка като източник на възбуждане.**

- **Спектрално активна форма (САФ) при емисионният анализ.**
- **Интензитет на емисионните линии**

**3. Пламъков атомно емисионен анализ FAES – характеристики и приложения**

# СПЕКТРАЛНО АКТИВНА ФОРМА

състояние, до което се довежда пробата, за да се генерира спектрален сигнал



ТРЕТИЧЕН аерозол

АЕРОЗОЛЕН ТРАНСПОРТ

ПЪРВИЧЕН аерозол

ПУЛВЕРИЗАЦИЯ

ПРОБА разтвор на АНАЛИТ  $C_A$  + МАТРИЦА

$A^* STST$

$$W_{SAF} = C_A \cdot Q_I \cdot \epsilon_a \beta_E$$

$$= C_A \cdot Q_I \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v \cdot \beta_a$$

$$= C_A \cdot Q_I \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v$$

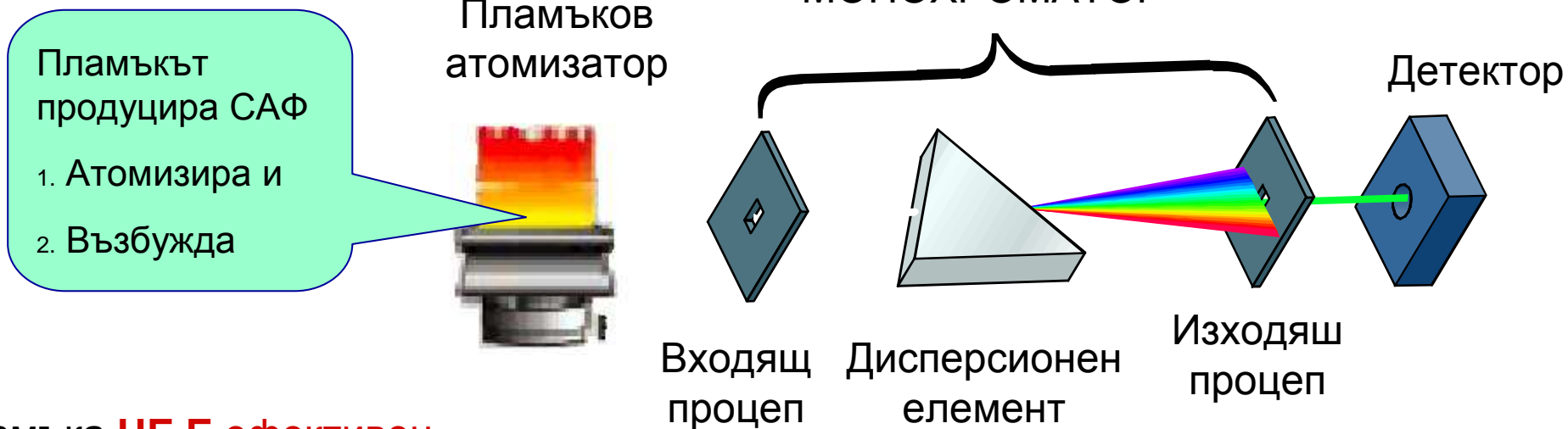
$$= C_A \cdot Q_I \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s$$

$$= C_A \cdot Q_I \cdot \epsilon_n$$

$$= C_A \cdot Q_I$$

$$C_A = C_A^0 / DF$$

# Пламяков емисионен спектрометър



Пламяка **НЕ Е** ефективен източник на възбуждане !!!

*Недостатъчно еротична среда*

## НЕДОСТАТЪЦИ НА FAES

- Само алкални и алкалоземни елементи
- Силно влияние на сигнала от температурата

$$I = A_{ij} h \nu N_0 e^{-\frac{\Delta E}{KT}}$$

**1. Атомни емисионни спектри- Ширина и форма на спектралните линии.**

- **Естествено уширение**
- **Доплерово уширение**
- **Лоренцово уширение**

**2. Пламъка като източник на възбуждане.**

- **Спектрално активна форма (САФ) при емисионният анализ.**
- **Интензитет на емисионните линии**

**3. Пламъков атомно емисионен анализ **FAES** – характеристики и приложения**



# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

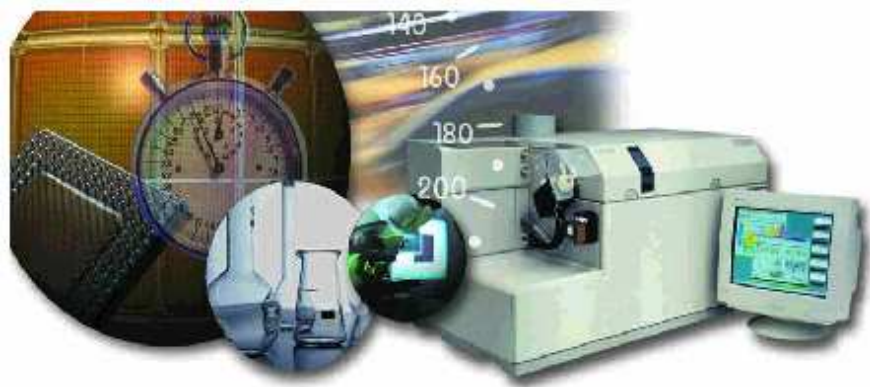
## ЛЕКЦИЯ 4

ПЛАМЪКОВ

АТОМНО-АБСОРБЦИОНЕН

АНАЛИЗ

(ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ)



*УХ II курс редовно летен семестър 2007*

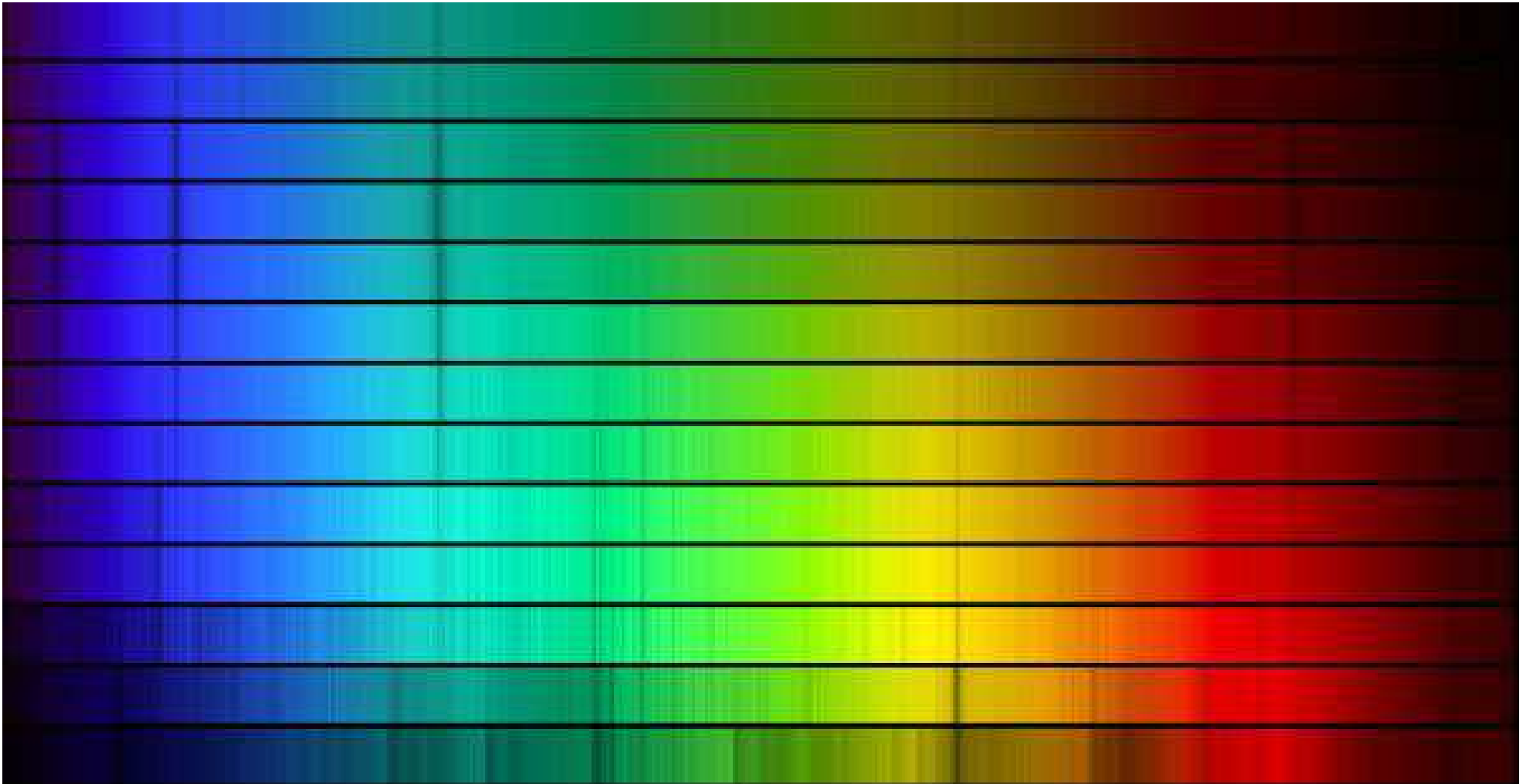
## Лекция 4

# ПЛАМЪКОВ АТОМНО-БСОРБЦИОНЕН АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ.

1. Закон на Кирхов
2. Правила на Уолш
3. Закон на Буге-Ламберт-Беер

# Тъмни линии в спектъра на слънцето

Frownhoffer





## Other elements

As number of outer electrons increase –  
energy level diagrams become very complex



hydrogen

The diagram for hydrogen shows a single vertical line with four distinct energy levels, representing the 1s orbital. The background is a horizontal color gradient from dark blue on the left to dark red on the right.



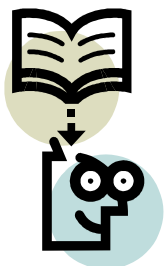
sodium

The diagram for sodium shows a single vertical line with ten energy levels, representing the 3s orbital. The background is a horizontal color gradient from dark blue on the left to dark red on the right.



iron

The diagram for iron shows a single vertical line with 26 energy levels, representing the 3d orbital. The background is a horizontal color gradient from dark blue on the left to dark red on the right.



# СПЕКТРАЛЕН АНАЛИЗ

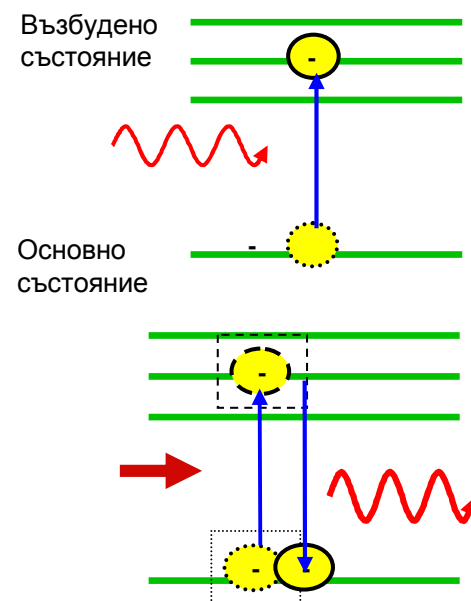
използва **взаимодействие на електромагнитно поле с атомите и молекулите на веществото** с оглед неговото качествено и количествено охарактеризиране.

## НАБЛЮДАВАНИ ПРОЦЕСИ :

- Промяна в посоката на разпространение на лъчението взаимодействащо с веществото - **разсейване, отражение, пречупване**
- Промяна във вътрешната енергия  $\Delta E$  на атомите или молекулите на веществото **квантови енергетични преходи:**

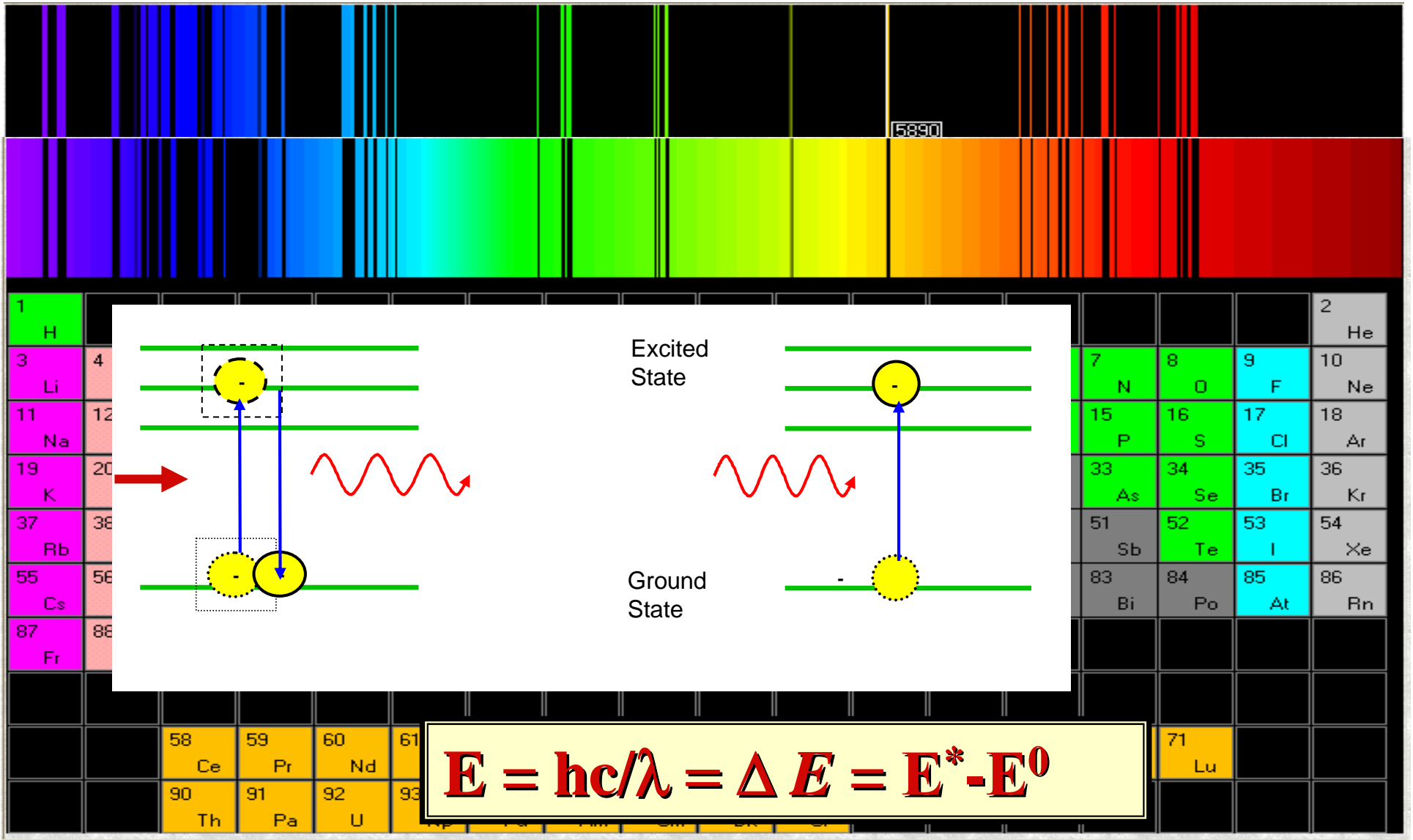
➤ **Абсорбция** – преход от ниско към високо квантово състояние (ниво) и поглъщане на ЕМЛ (квант светлина) енергията се предава от полето към веществото

➤ **Емисия** – преход от високо към ниско квантово състояние в атомите или молекулите и излъчване на квант светлина.



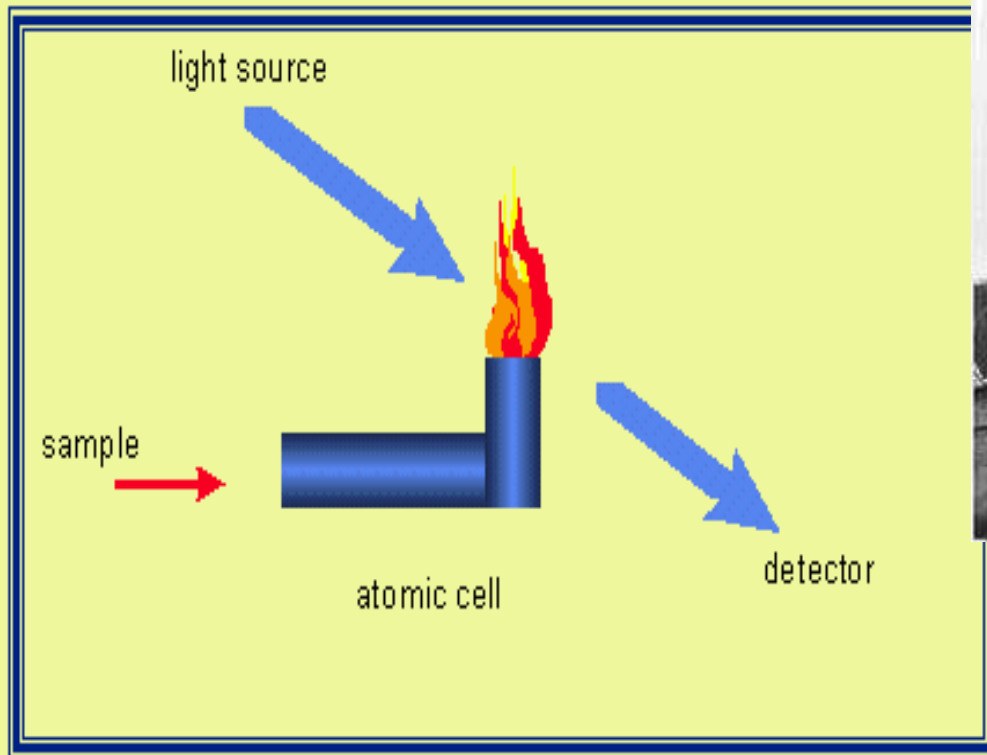
$$E_{\phi} = h\nu = hc/\lambda = \Delta E = E^* - E^0 = E_{\phi}$$

# Закон на Кирхоф - веществата поглъщат тези спектрални линии които и излъчват.

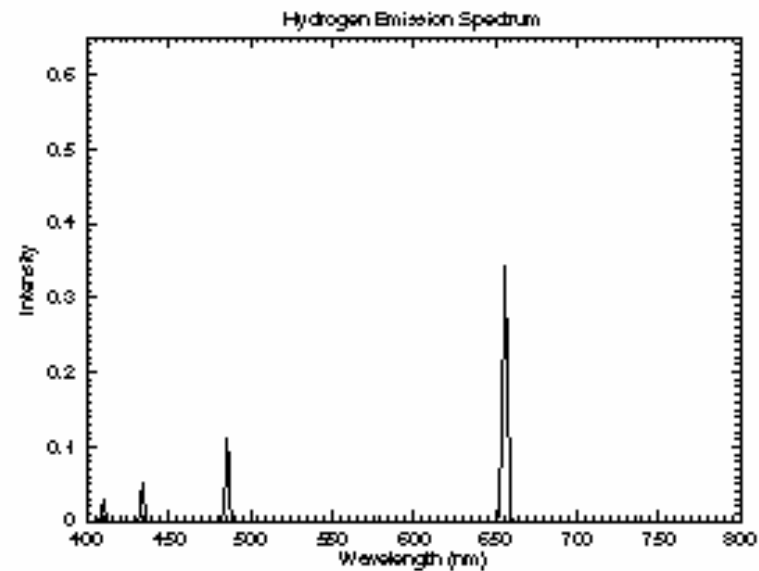
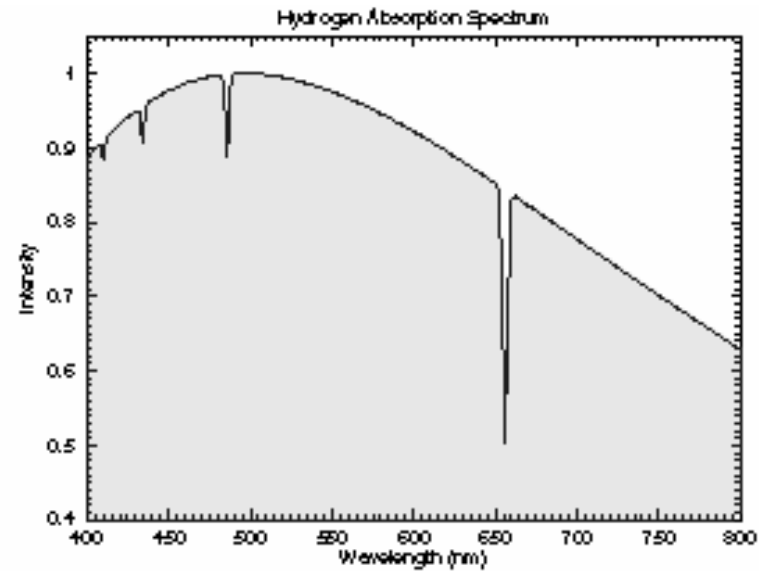
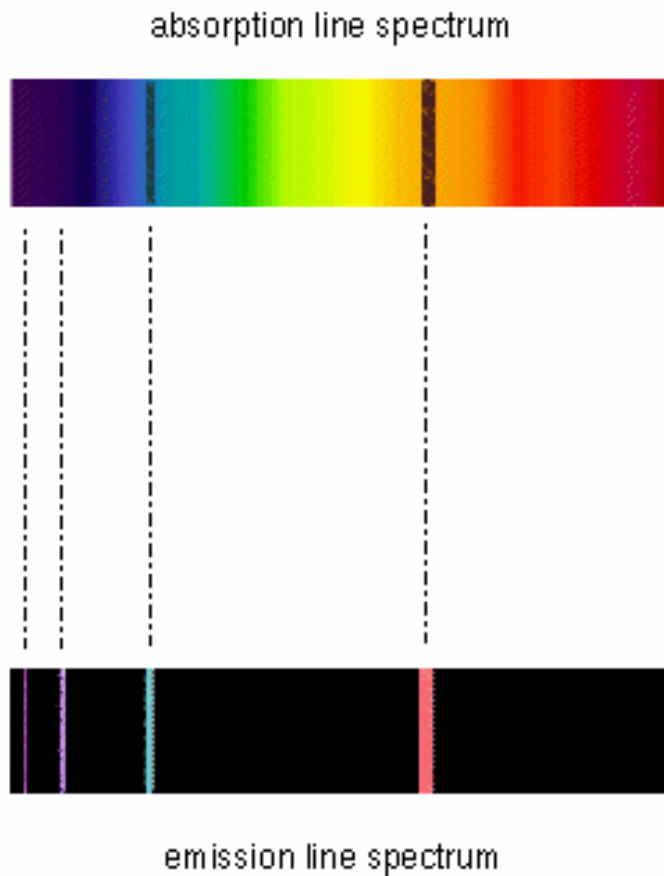


# Пламъкова Атомно-Абсорбционна спектрометрия FAAS Alan Walsh

**AAS** - метод за определяне на следи от елементи основан на селективното поглъщане на монохроматично лъчение от страна на свободни атоми в основно състояние при което се реализира разрешен преход на валентен е- до свободна орбитала с по-висока енергия.



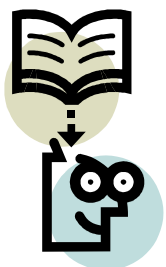
# Абсорбционни и емисионни спектри



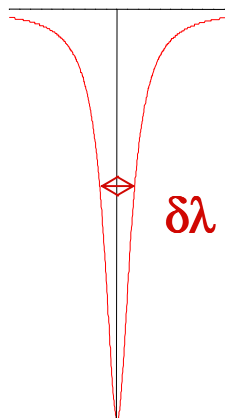
## Лекция 4

# ПЛАМЪКОВ АТОМНО-БСОРБЦИОНЕН АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ.

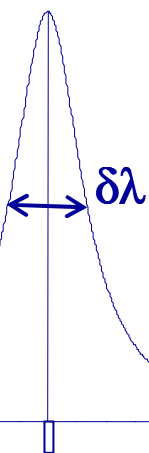
1. Закон на Кирхов
2. Правила на Уолш
3. Закон на Буге-Ламберт-Беер



Емисионен  
профил  
 $\lambda_{\max}$



$\delta\lambda$



$\delta\lambda$

$\lambda_{\max}$

Абсорбционен  
профил

## Условия на Уолш:

- Максимумата на профила на линията на емисионния източник трябва да съвпада с максимумата на профила на абсорбционната линия.

$$\lambda_{\max} \text{ Емисия} = \lambda_{\max} \text{ Абсорбция}$$

- Полуширината на профила на линията на емисионния източник трябва да бъде поне два пъти по-малка от полуширината на профила на абсорбционната линия.

$$\delta\lambda \text{ Емисия} < \frac{1}{2} \delta\lambda \text{ Абсорбция}$$

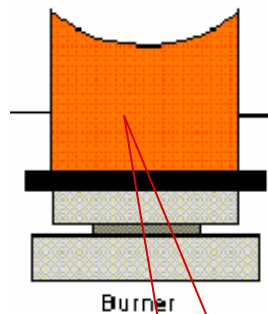
# Пламъков атомно-абсорбционен спектрометър

Източник на възбудене отговарящ на условията на Уолш



Кухо-катодна лампа

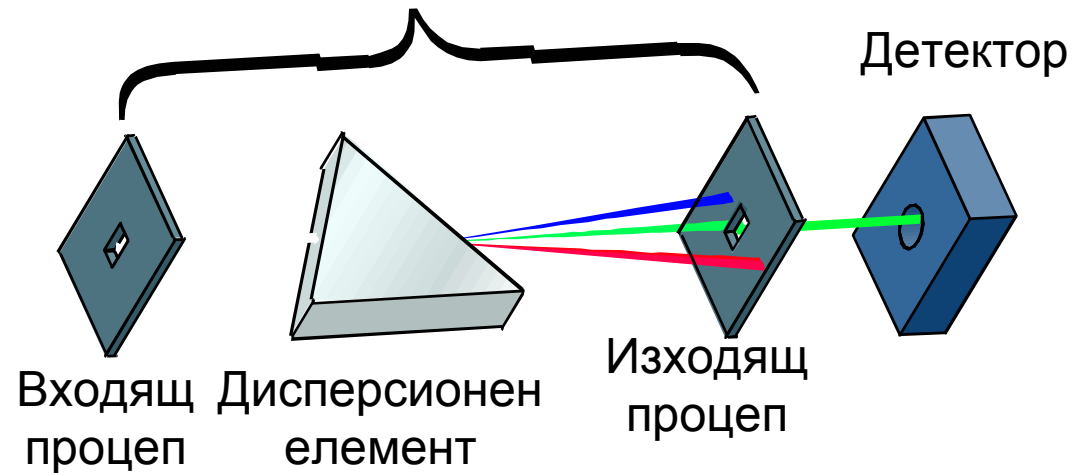
Пламъков атомизатор



Burner

**САФ**  
Свободни атоми в основно състояние

МОНОХРОМАТОР



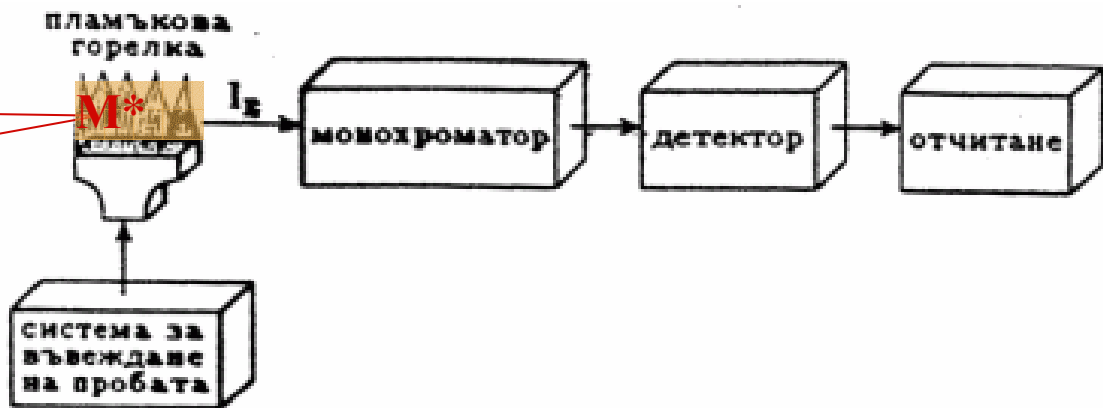


# Сравнение между FAES FAAS

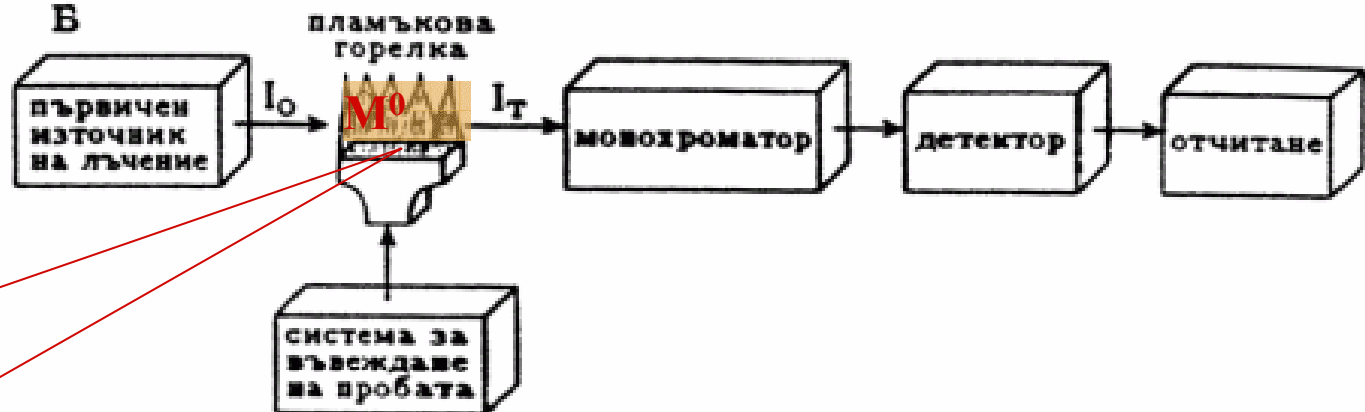
**САФ**

Свободни атоми във възбудено състояние

**A**



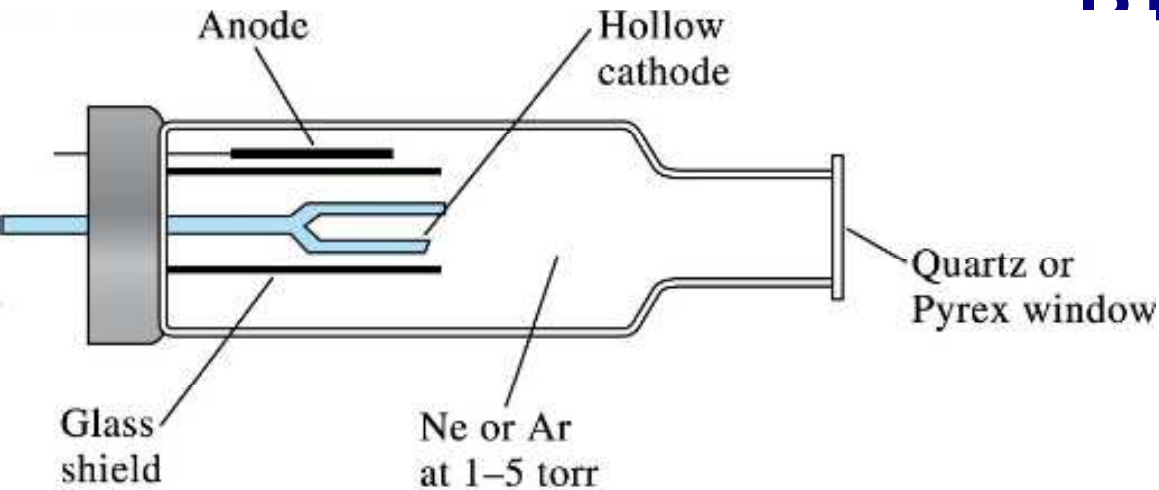
**B**



**САФ**

Свободни атоми в основно състояние

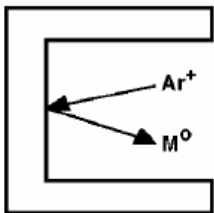
# МОНОХРОМАТИЧНИ ИЗТОЧНИЦИ НА ВЪЗБУЖДАНЕ ПРИ FAAS



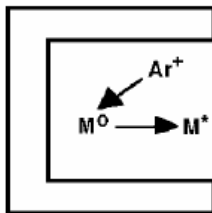
**ЗАЩО КК и БЕ лампите изпълняват условията на Уолш ?**

- Излъчват възбудени атоми на същия елемент който се анализира
- Ниски температура и налягане на разряда в лампата - по-слабо изразени Доплерово и Лоренцово уширения

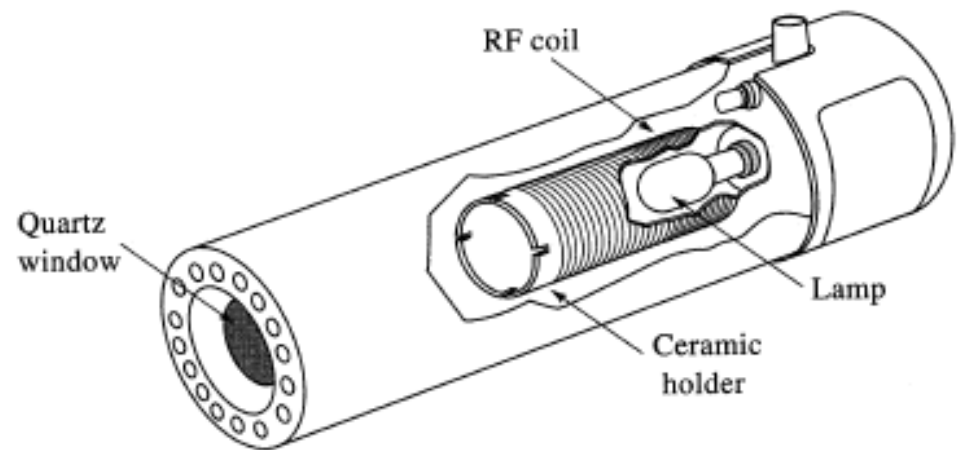
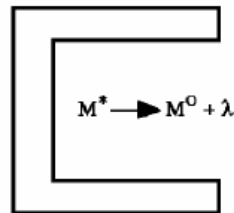
1. SPUTTERING



2. EXCITATION



3. EMISSION



# Lamps



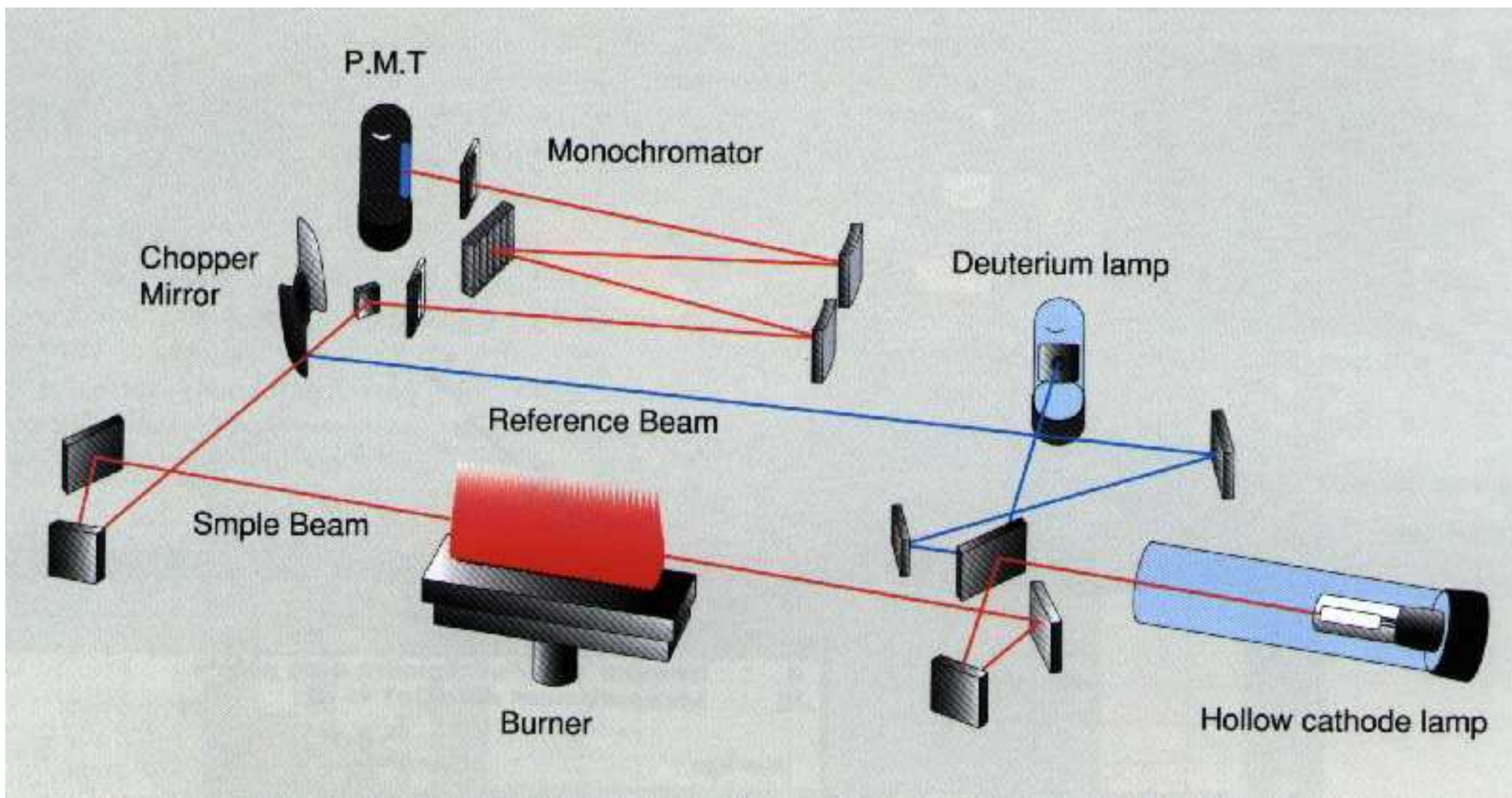
Single wavelength  
(generally)

One constituent at a  
time

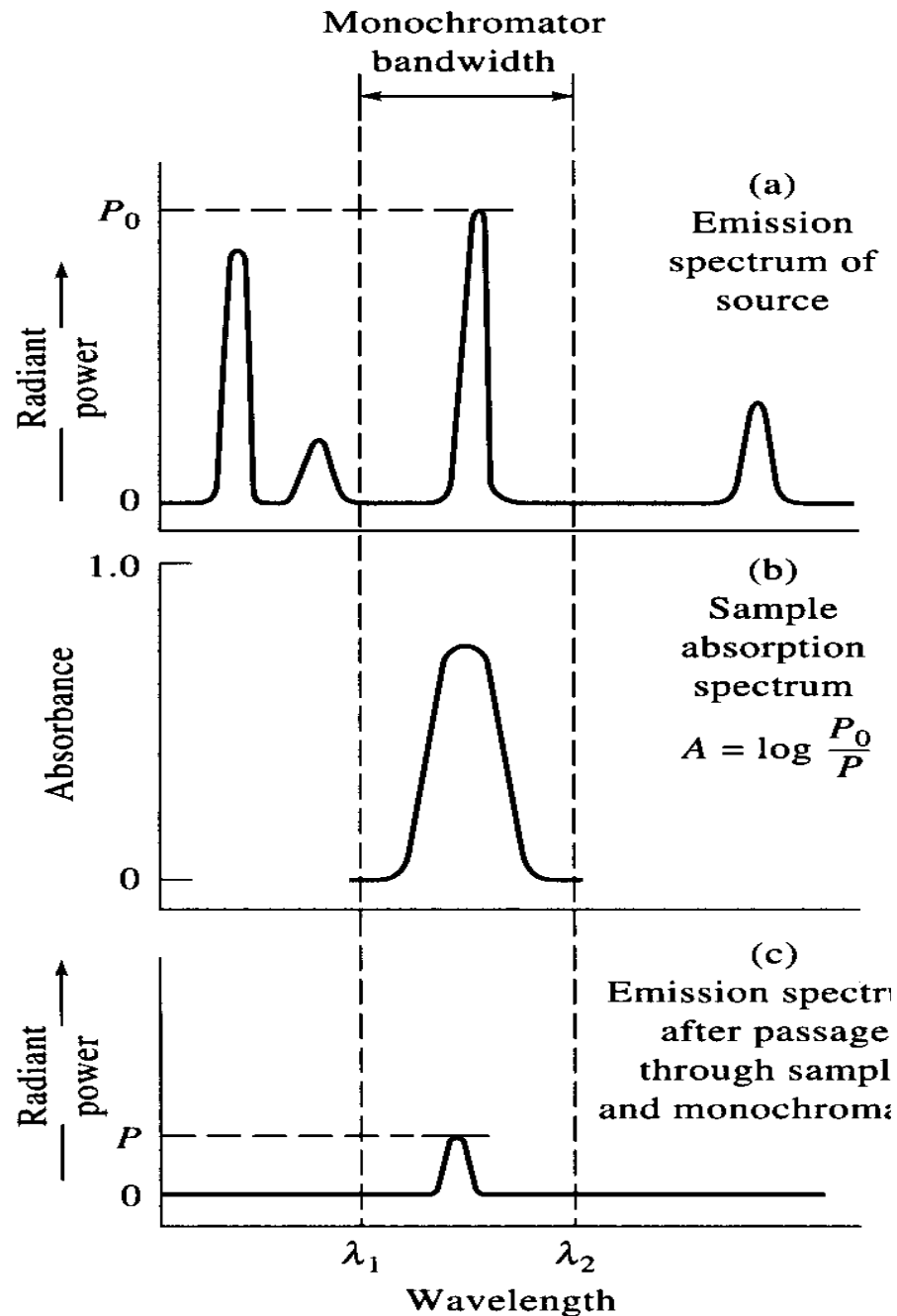
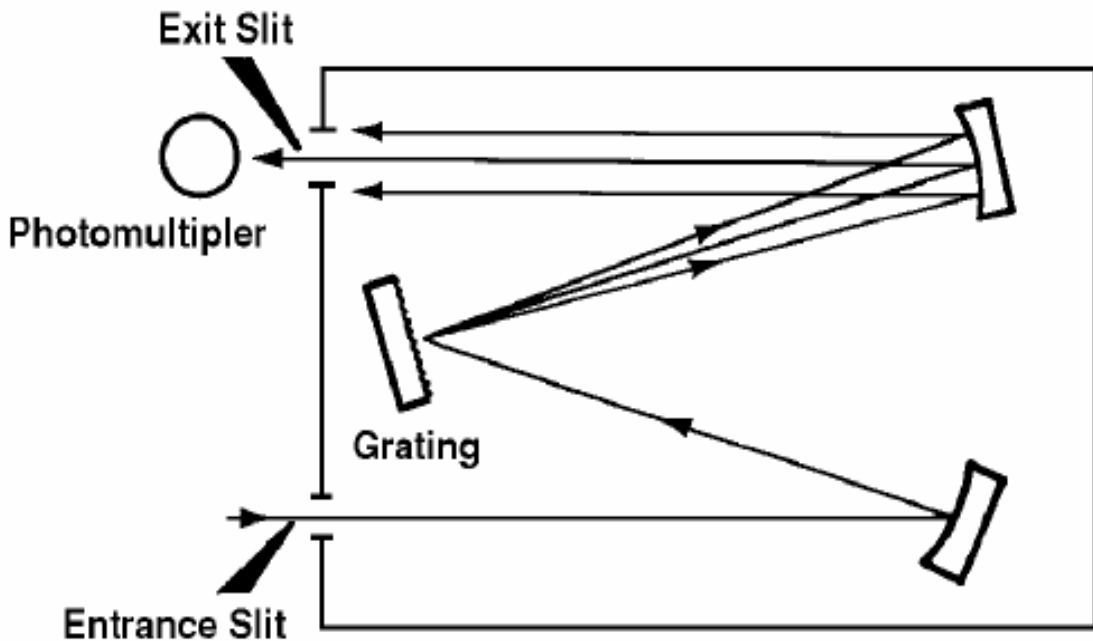
# АТОМНИ ЛИНИИ

I A		PERKIN-ELMER										III A	IV A	V A	VI A	VII A	O
1 <b>H</b>		<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <b>Z</b> — Atomic Number  <b>E</b> — Element Symbol                      0.7 — Recommended Slit (nm)                      324.8 — Analytical Wavelength (nm)                 </div> <div style="text-align: center;">                     Recommended Wavelength                      and Slit Settings for                      Standard Graphite Furnace AAS                 </div> </div>															2 <b>He</b>
3 <b>Li</b> 1.4 670.8	4 <b>Be</b> 0.7 234.9											5 <b>B</b> 0.7 249.7	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 <b>O</b>	9 <b>F</b>	10 <b>Ne</b>
11 <b>Na</b> 1.4 589.0	12 <b>Mg</b> 0.7 285.2											13 <b>Al</b> 0.7 309.3	14 <b>Si</b> 0.2 251.6	15 <b>P</b> 0.7 213.6	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	18 <b>Ar</b>
19 <b>K</b> 1.4 766.5	20 <b>Ca</b> 0.7 422.7	21 <b>Sc</b>	22 <b>Ti</b> 0.2 364.3	23 <b>V</b> 0.7 318.4	24 <b>Cr</b> 0.7 357.9	25 <b>Mn</b> 0.2 279.5	26 <b>Fe</b> 0.2 248.3	27 <b>Co</b> 0.2 240.7	28 <b>Ni</b> 0.2 232.0	29 <b>Cu</b> 0.7 324.8	30 <b>Zn</b> 0.7 213.9	31 <b>Ga</b> 0.7 287.4	32 <b>Ge</b> 0.2 265.1	33 <b>As</b> 0.7 193.7	34 <b>Se</b> 2.0 196.0	35 <b>Br</b>	36 <b>Kr</b>
37 <b>Rb</b> 1.4 780.0	38 <b>Sr</b> 1.4 460.7	39 <b>Y</b> 0.2 410.2	40 <b>Zr</b>	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b> 0.7 313.3	43 <b>Tc</b>	44 <b>Ru</b> 0.2 349.9	45 <b>Rh</b> 0.2 343.5	46 <b>Pd</b> 0.2 247.6	47 <b>Ag</b> 0.7 328.1	48 <b>Cd</b> 0.7 228.8	49 <b>In</b> 0.7 303.9	50 <b>Sn</b> 0.7 224.6	51 <b>Sb</b> 0.7 217.6	52 <b>Te</b> 0.2 214.3	53 <b>I</b>	54 <b>Xe</b>
55 <b>Cs</b> 1.4 852.1	56 <b>Ba</b> 0.4 553.6	57 <b>La*</b> 0.4 550.1	72 <b>Hf</b>	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	76 <b>Os</b> 0.2 290.9	77 <b>Ir</b> 0.2 264.0	78 <b>Pt</b> 0.7 265.9	79 <b>Au</b> 0.7 242.8	80 <b>Hg</b> 0.7 253.7	81 <b>Tl</b> 0.7 276.8	82 <b>Pb</b> 0.7 283.3	83 <b>Bi</b> 0.2 223.0	84 <b>Po</b>	85 <b>At</b>	86 <b>Rn</b>
87 <b>Fr</b>	88 <b>Ra</b>	89 <b>Ac**</b>															
	*	58 <b>Ce</b>	59 <b>Pr</b>	60 <b>Nd</b> 0.2 463.4	61 <b>Pm</b>	62 <b>Sm</b> 0.2 429.7	63 <b>Eu</b> 0.2 459.4	64 <b>Gd</b> 0.2 407.9	65 <b>Tb</b>	66 <b>Dy</b> 0.2 421.2	67 <b>Ho</b>	68 <b>Er</b> 0.2 400.8	69 <b>Tm</b> 0.2 371.8	70 <b>Yb</b> 0.2 398.8	71 <b>Lu</b>		
	**	90 <b>Th</b>	91 <b>Pa</b>	92 <b>U</b> 0.2 351.5	93 <b>Np</b>	94 <b>Pu</b>	95 <b>Am</b>	96 <b>Cm</b>	97 <b>Bk</b>	98 <b>Cf</b>	99 <b>Es</b>	100 <b>Fm</b>	101 <b>Md</b>	102 <b>No</b>	103 <b>Lr</b>		

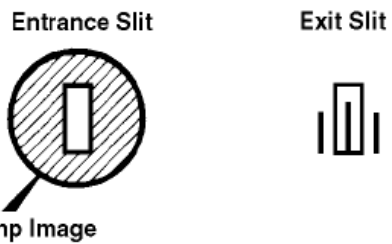
# Схема на пламъков атомно-абсорбционен спектрометър



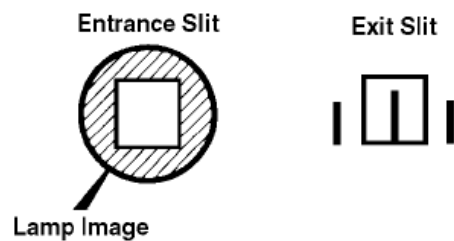
# СЕЛЕКТИВНОСТ НА FAAS определянията



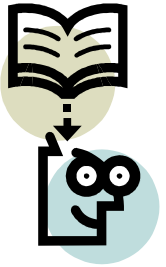
LOW DISPERSION



HIGH DISPERSION



- 1. Закон на Кирхов**
- 2. Правила на Уолш**
- 3. Закон на Буге-Ламберт-Беер**



# Закон на Буге-Ламбрт-Беер за светлинната абсорбция

Интензитетът на електромагнитно лъчение, преминаващо през хомогенна поглъщаща среда намалява експоненциално.

Погълнатата част от лъчението е пропорционална на концентрацията на поглъщащи частици и зависи от дебелината на слоя.

Всеки последователен слой с фиксирана дебелина поглъща една и съща част от лъчението.

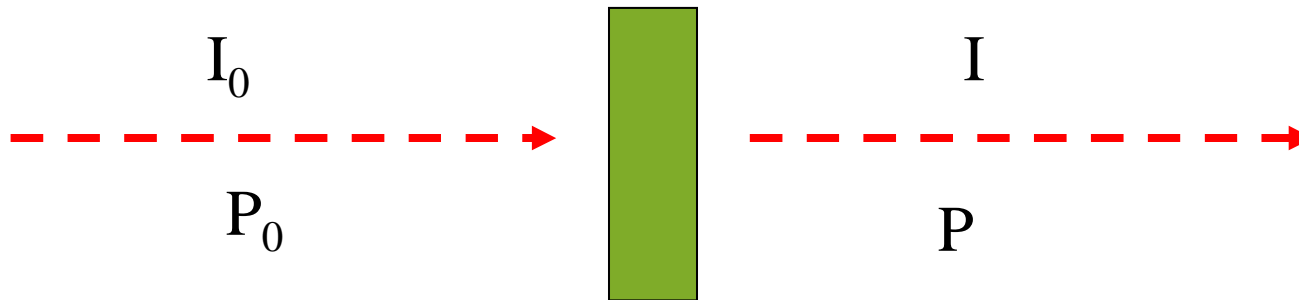
Логаритъм от отношението на интензитетите на попадащата и преминала през поглъщащ слой светлина се нарича **АБСОРБЦИЯ ABSORBANCE** .

**Абсорбцията (A)** е линейна функция на дебелината на слоя (**b**) и концентрацията поглъщащи частици (**c**) **absorbance**

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot b \cdot c$$



# Закон на Беер за светлинната абсорбция

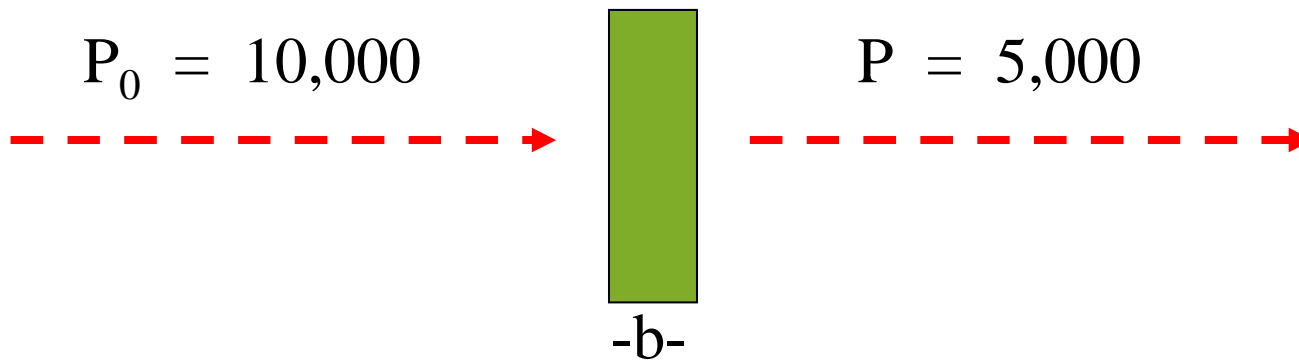


$$T = \frac{I}{I_0}$$

## Пропускливост Transmittance

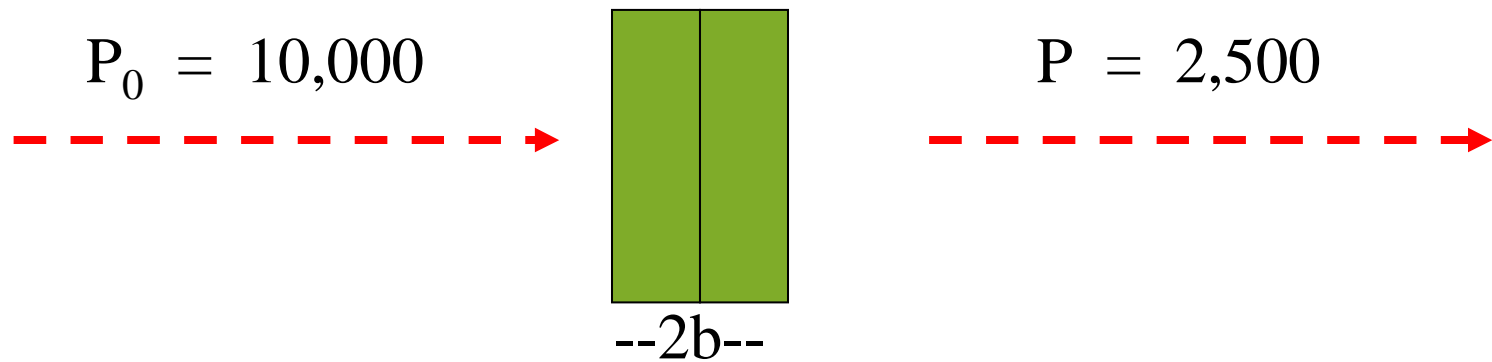
Отношението на паднал към  
преминал светлинен поток

# Закон на Беер за светлинната абсорбция



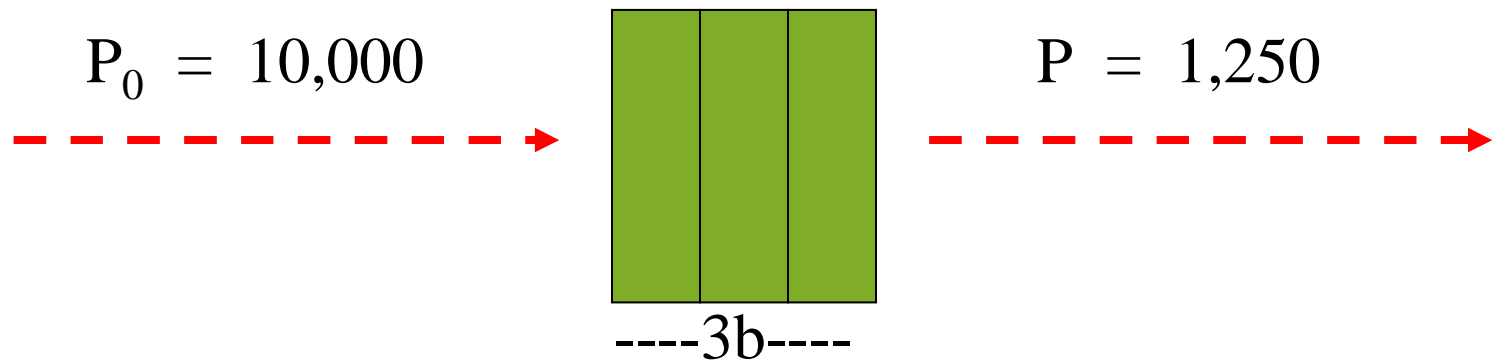
$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{5000}{10000} = 0.5$$

# Закон на Беер за светлинната абсорбция



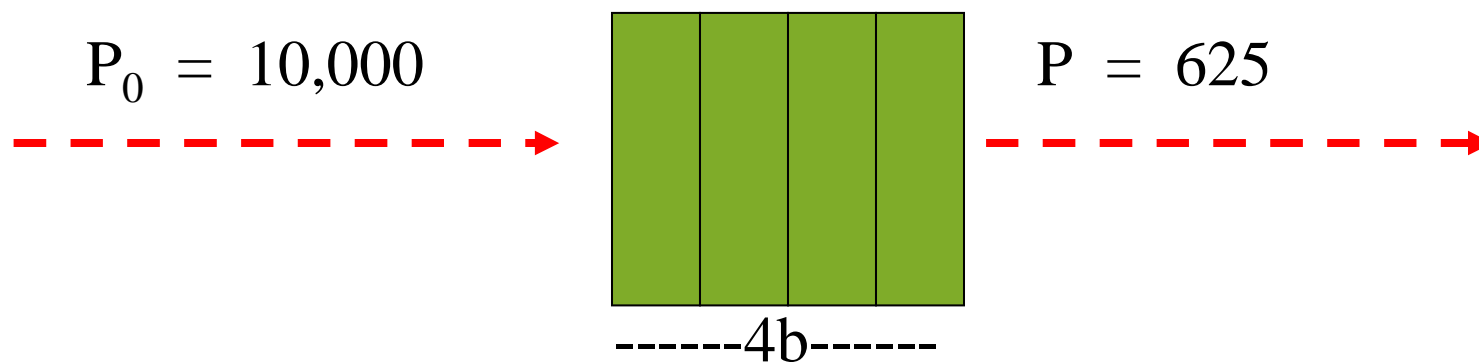
$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{2500}{10000} = 0.25$$

# Закон на Беер за светлинната абсорбция



$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{1250}{10000} = 0.125$$

# Закон на Беер за светлинната абсорбция

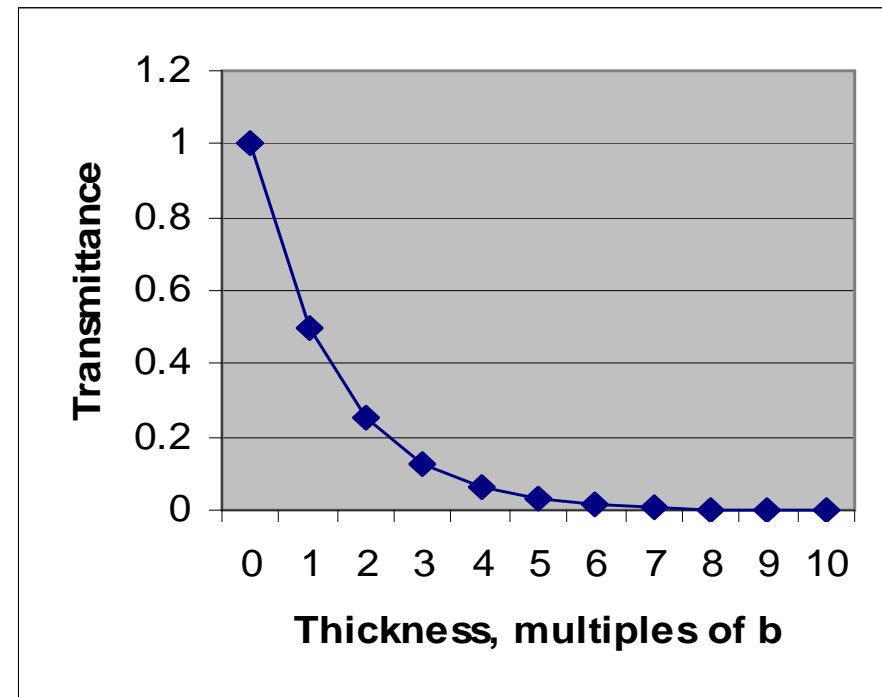


$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{625}{10000} = 0.0625$$

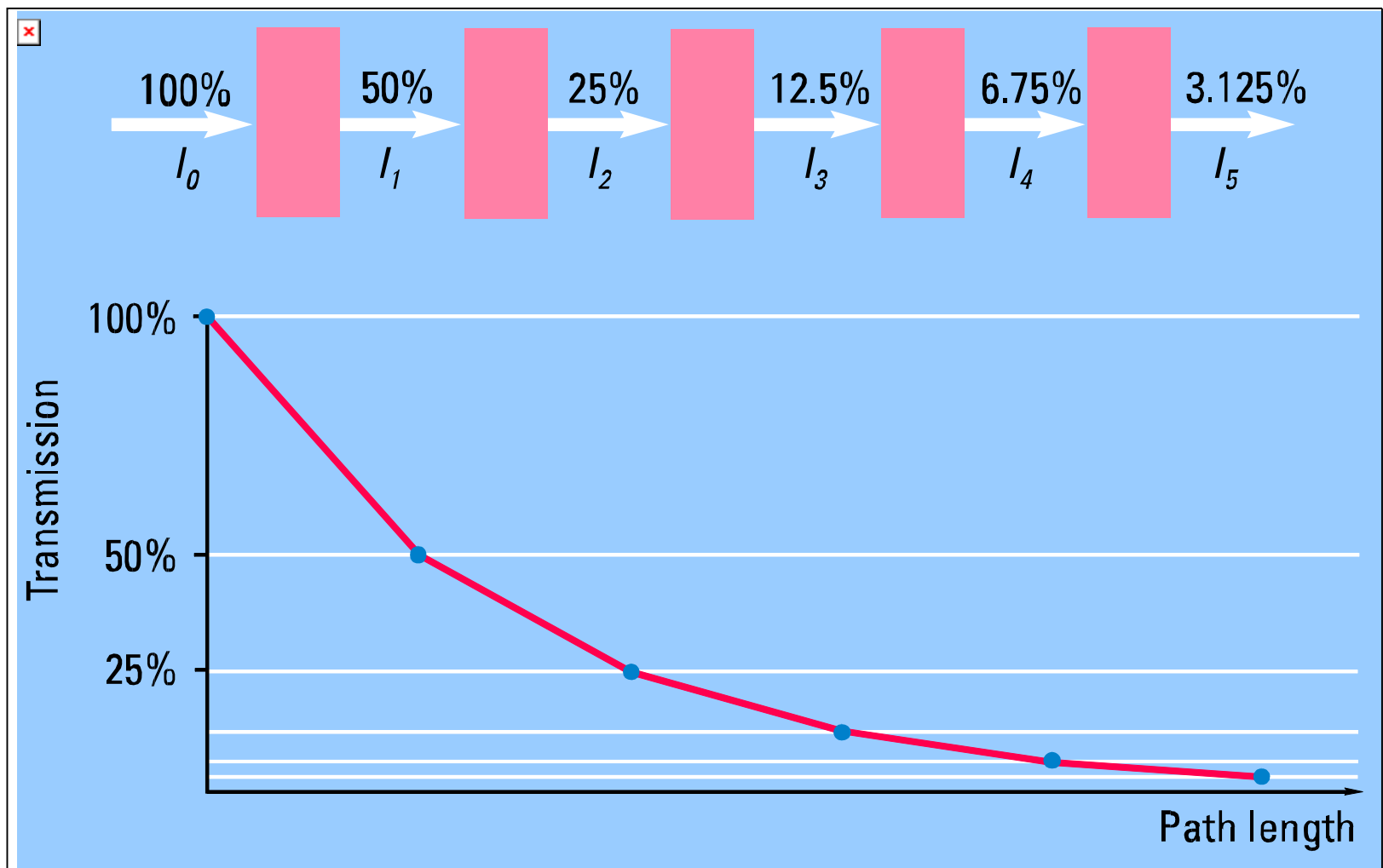
# Закон на Беер за светлинната абсорбция

Thickness, b	Transmittance, T
0	1
1	0.5
2	0.25
3	0.125
4	0.0625
5	0.03125
6	0.015625
7	0.0078125
8	0.00390625
9	0.001953125
10	0.000976563

$$T = \frac{P}{P_0}$$



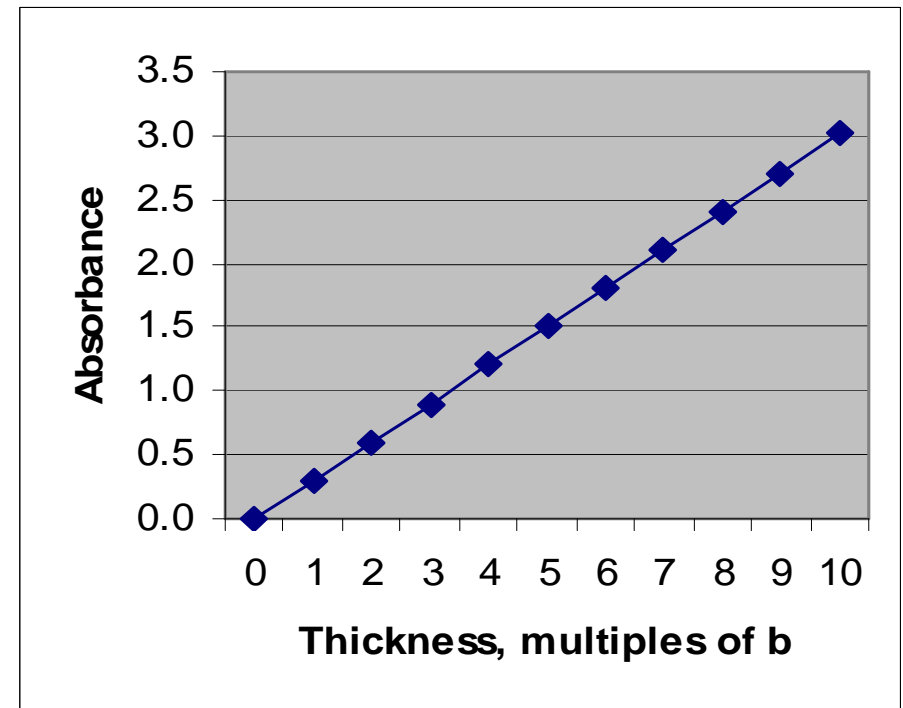
# Пропускливост и дебелина на оптичната среда The Beer's Law



$$T = I / I_0 = e^{-Const \cdot Pathlength}$$

# Закон на Буге-Ламбрт-Беер за светлинната абсорбция

Thickness, $b$	Transmittance, $T$	$A = -\log T$
0	1	0.000
1	0.5	0.301
2	0.25	0.602
3	0.125	0.903
4	0.0625	1.204
5	0.03125	1.505
6	0.015625	1.806
7	0.0078125	2.107
8	0.00390625	2.408
9	0.001953125	2.709
10	0.000976563	3.010



$$A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0}$$

$$A = abc$$

$A$  = absorbance

$a$  = absorptivity

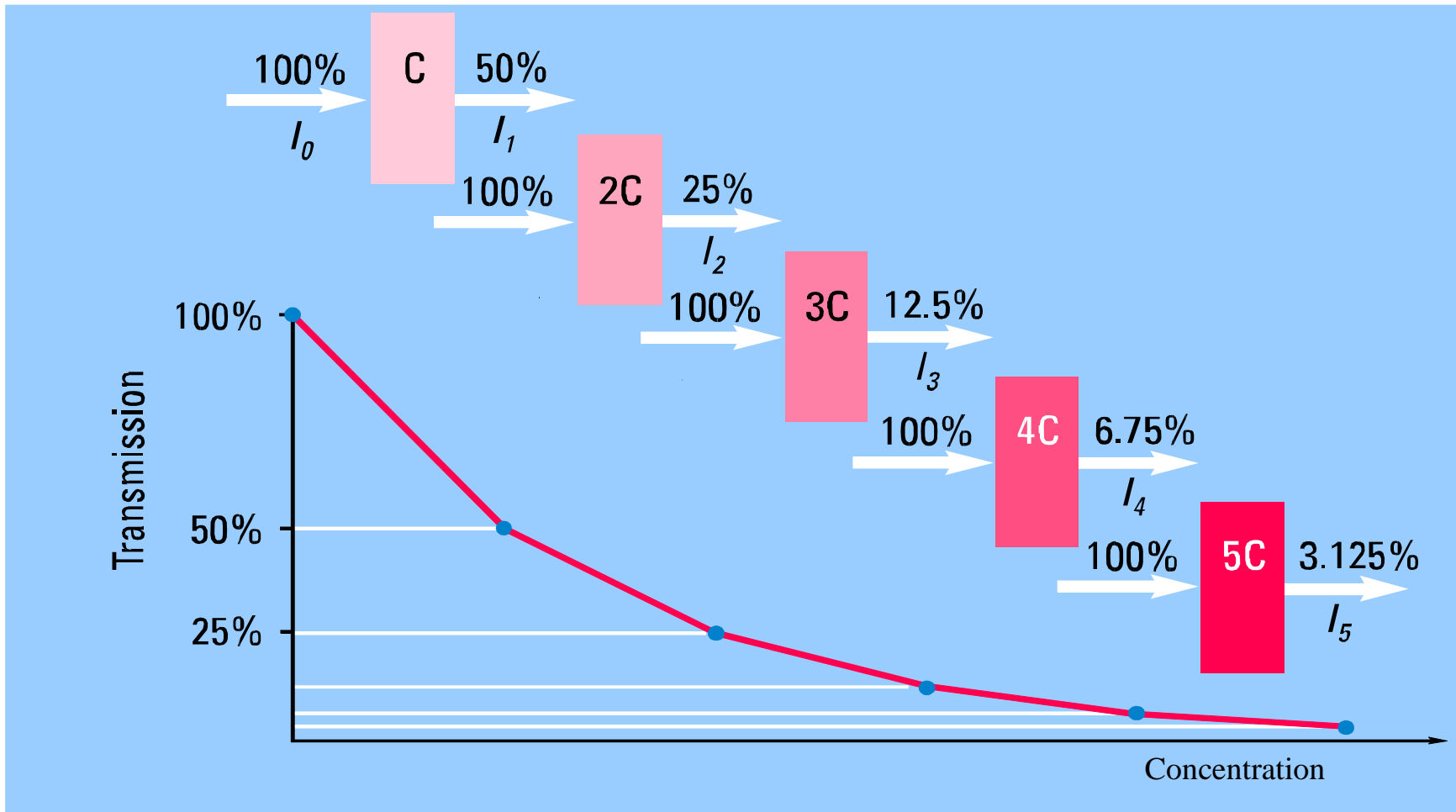
$b$  = thickness

$c$  = concentration



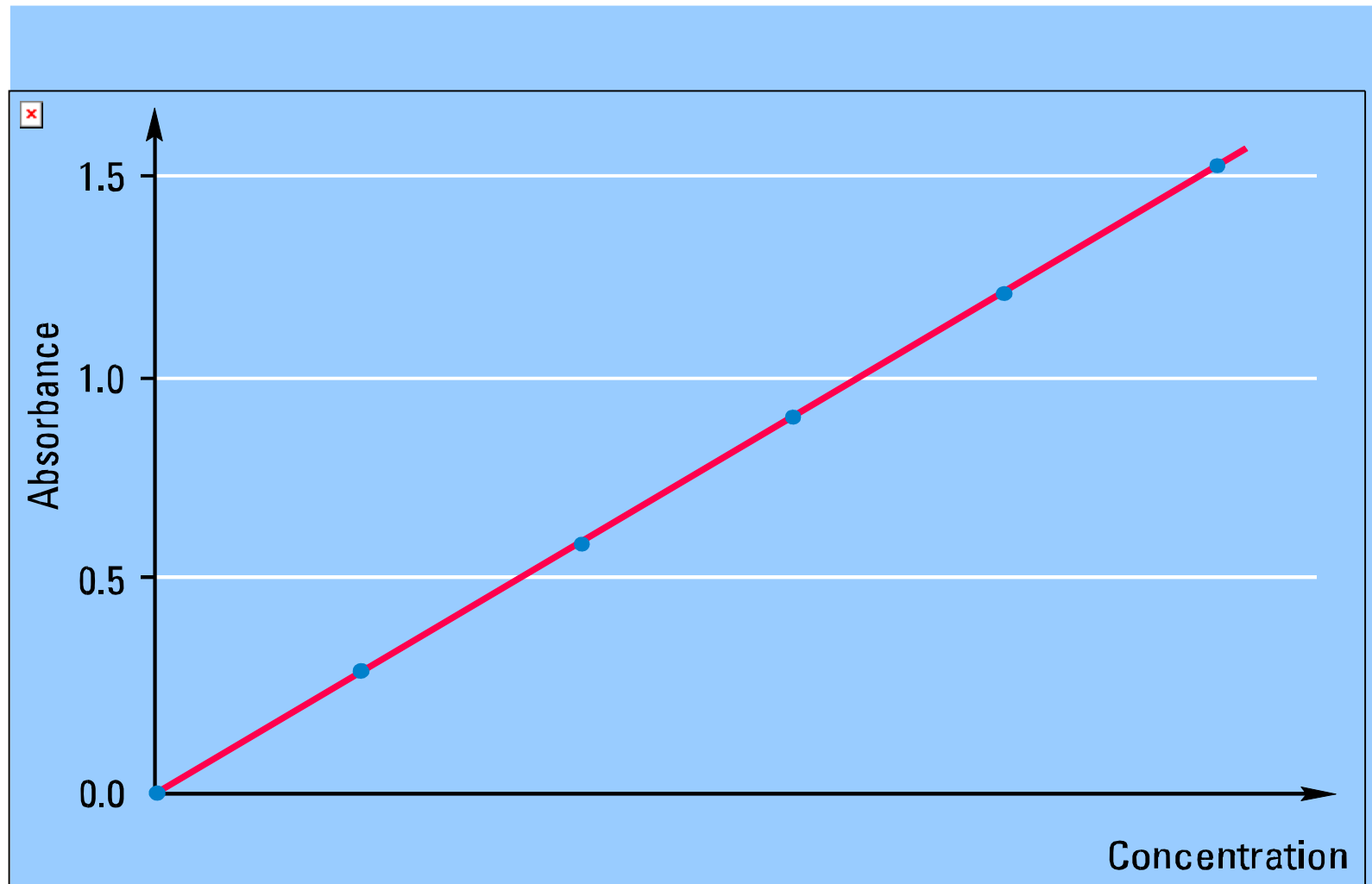
# Пропускливост и концентрация

## The Bouguer-Lambert Law



$$T = I / I_0 = e^{-\text{Const} \cdot \text{Concentration}}$$

# The Beer-Bouguer-Lambert Law



$$A = -\log T = -\log(I / I_0) = \log(I_0 / I) = \varepsilon \cdot b \cdot c$$



# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

## ЛЕКЦИЯ 5

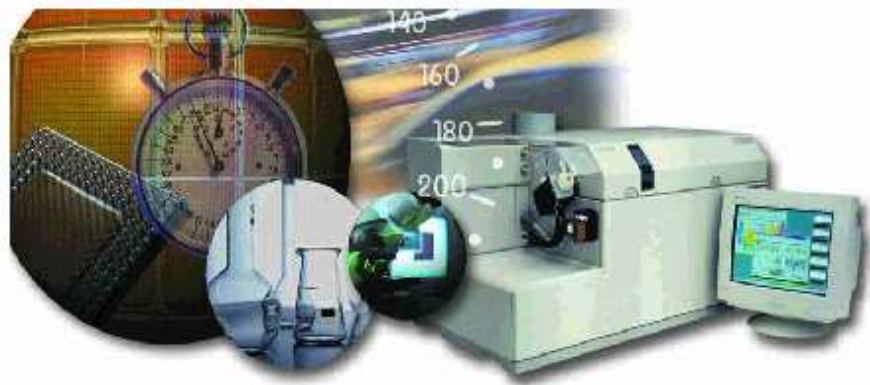
ПЛАМЪКОВ

АТОМНО-АБСОРБЦИОНЕН

АНАЛИЗ

(инструментариум  
и приложение)

*УХ II курс редовно летен семестър 2009*



**1. Основни компоненти на пламъков атомно-абсорбционен спектрометър**

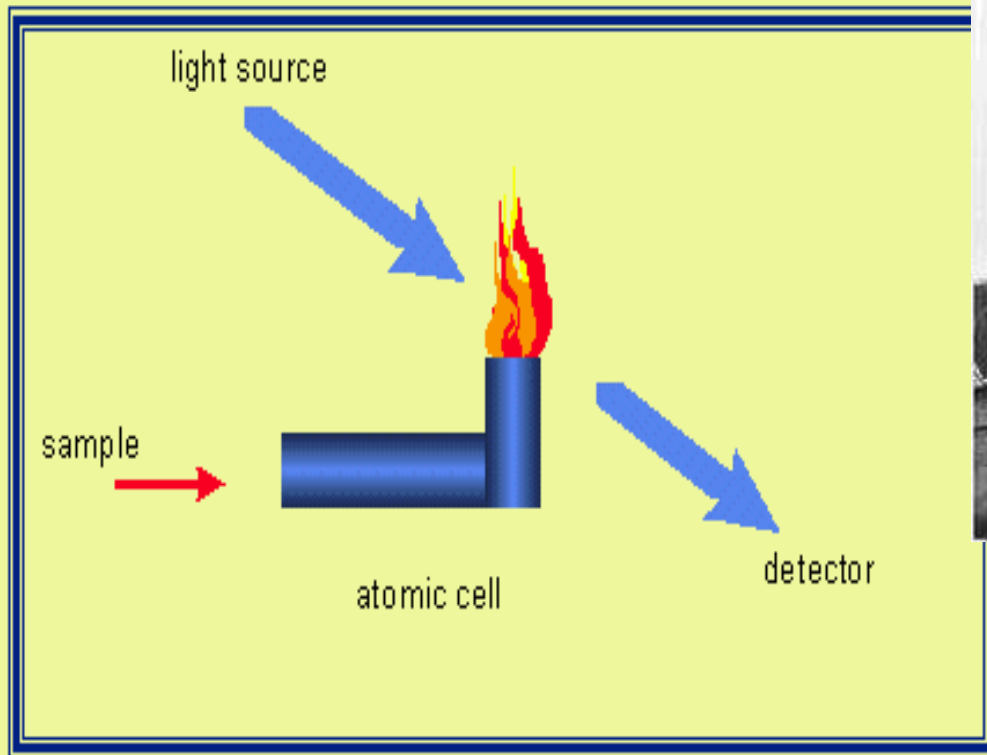
- Атомизатор- горивни смеси, горелки, пулверизатори и смесителни камери
- Оптични системи – еднолъчев и двулъчев спектрометър, елементи
- Дисперсионно устройство. Призма и дифракционна решетка като оптико-дисперсионни елементи. Монохроматор и детектор.

**2. Аналитични характеристики на FAAS - определяеми елементи, чувствителност, *характеристична концентрация*, работна област, граници на откриване и определяне, инструментална и методична граница на определяне.**

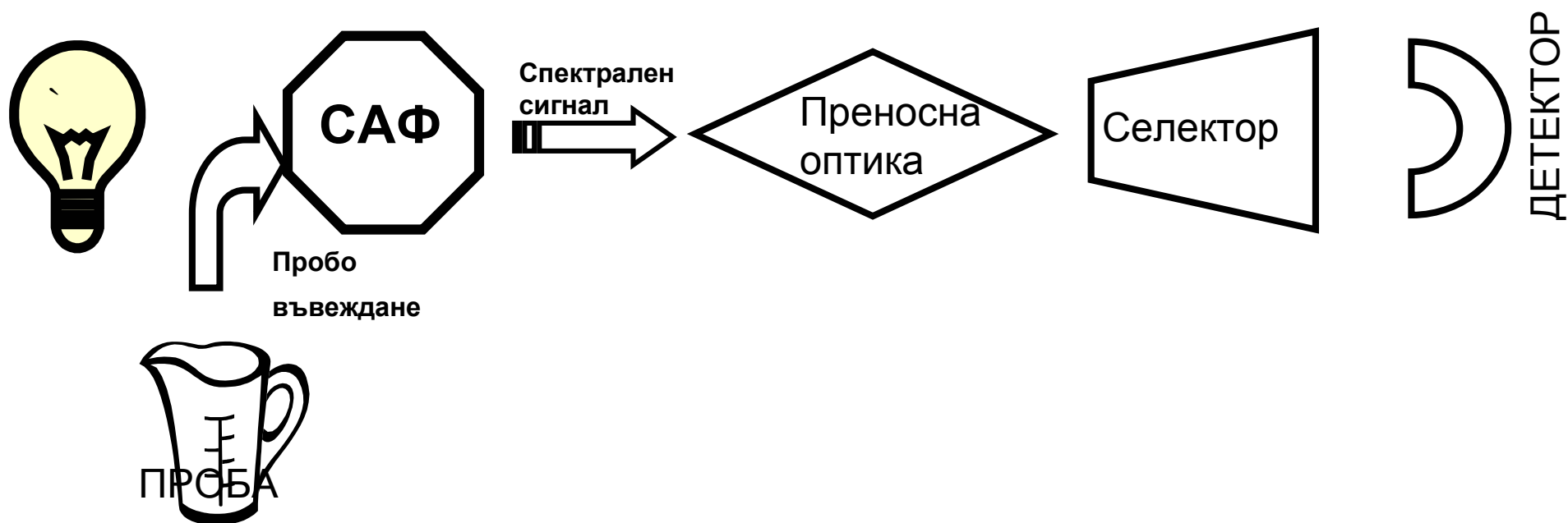
**3. Приложения на пламъковия атомно-абсорбционен анализ.**

# Пламякова Атомно-Абсорбционна спектрометрия FAAS Alan Walsh

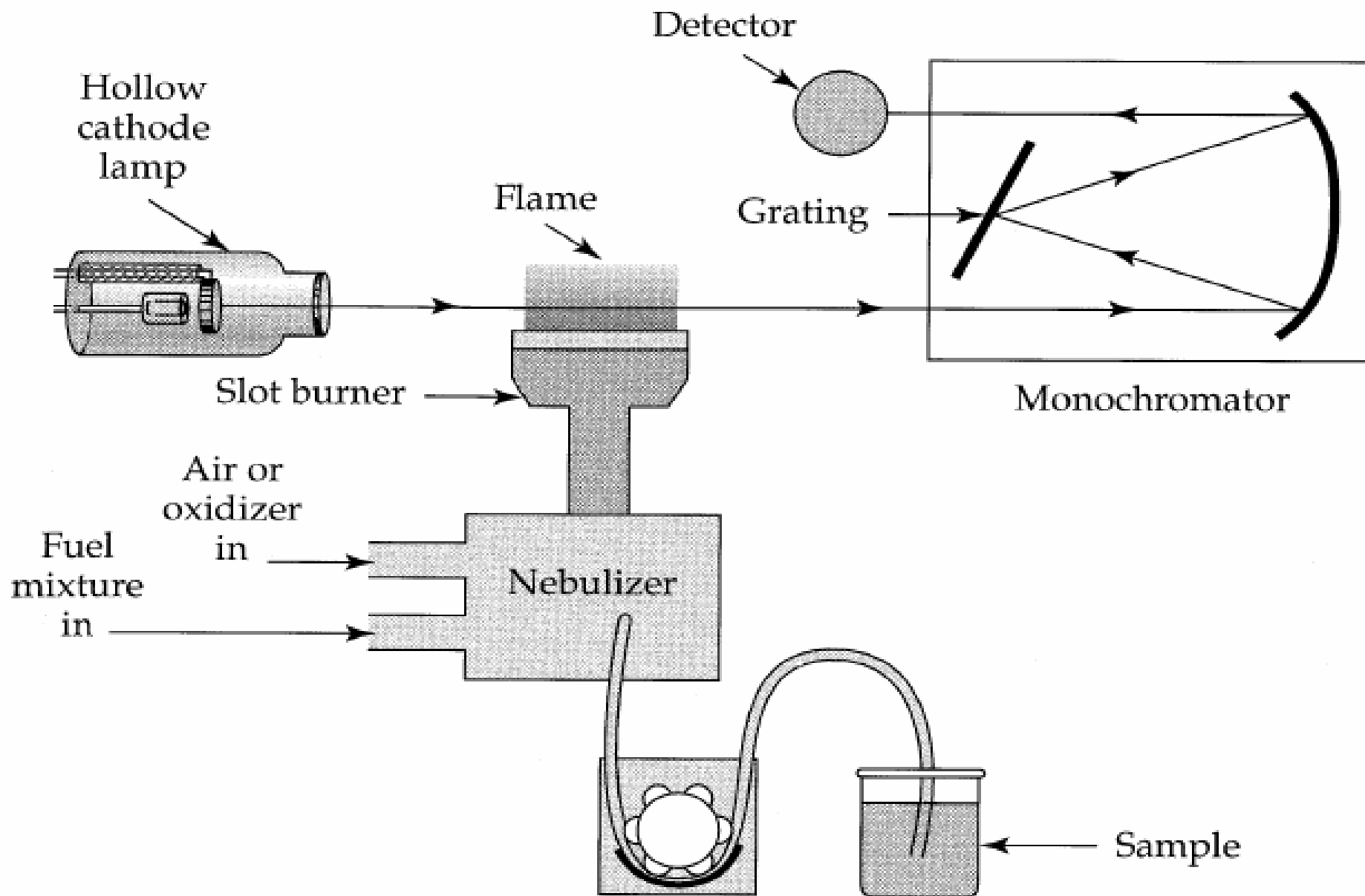
**AAS** - метод за определяне на следи от елементи основан на селективното поглъщане на монохроматично лъчение от страна на свободни атоми в основно състояние при което се реализира разрешен преход на валентен е- до свободна орбитала с по-висока енергия.



# БЛОК - СХЕМА НА СПЕКТРОМЕТЪР

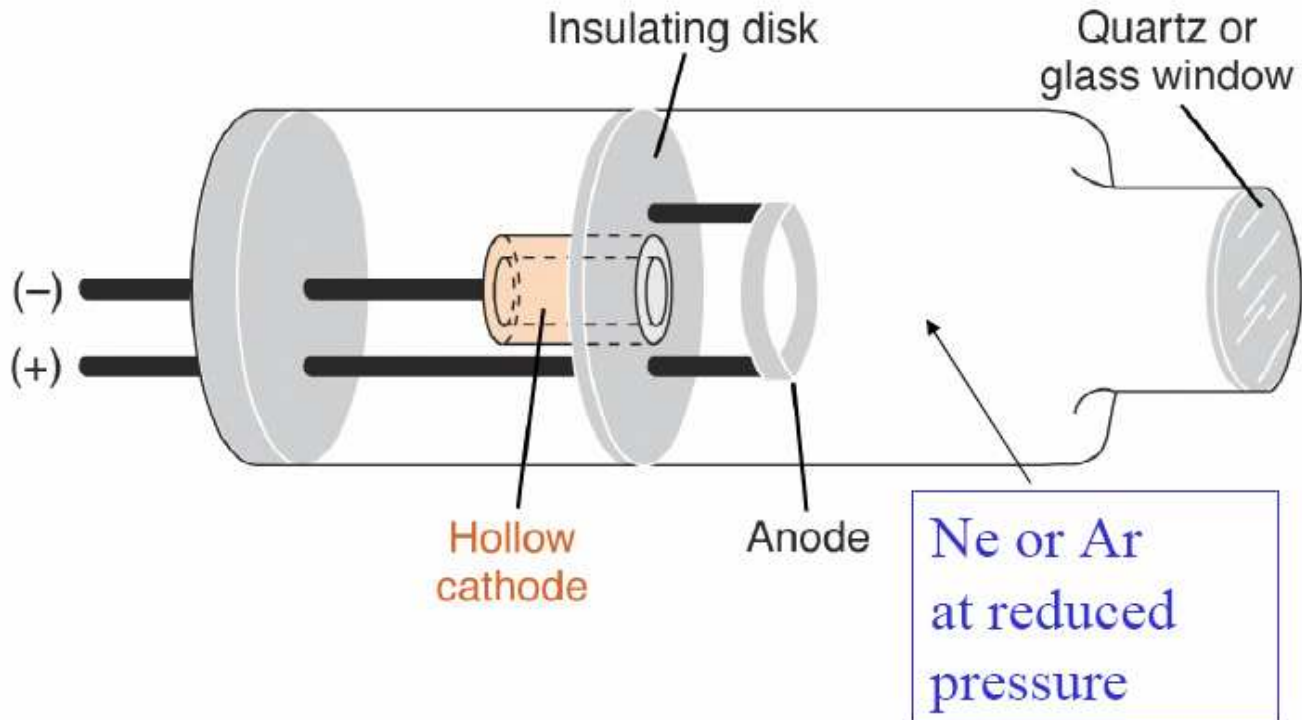


# Пламяков атомно абсорбционен спектрометър



# МОНОХРОМАТИЧЕН ИЗТОЧНИК

## Кухо-катодна лампа





# ПЛАМЪКОВ АТОМИЗАТОР



## Изисквания към пламъка като атомизатор в FAAS -

- Да продуцира висока температура за ефективна атомизация
- Да има ниска скорост на разпространение на фронта на горене за да може да се работи в ламинарни условия
- Да е прозрачен със слаба собствена емисия
- Да не йонизира
- Да е лесно достъпен, евтин без токсични продукти при горене

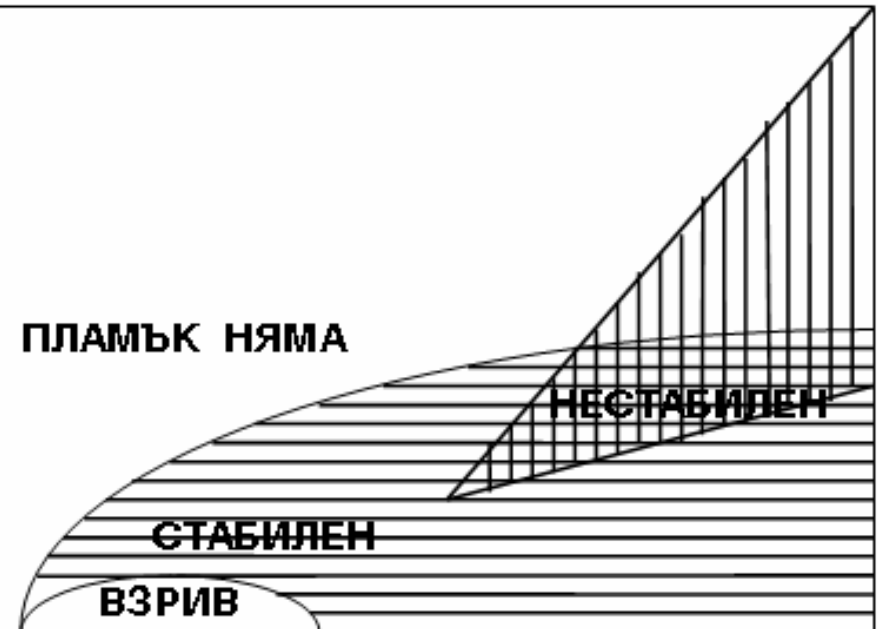
# Типове пламъци



СЪСТАВ НА ГОРИВНАТА СМЕС	СКОРОСТ НА РАЗПРОСТРАНЕНИЕ НА ФРОНТА НА ГОРЕНЕ m\ s	ТЕРМОДИНАМИЧНО РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ Температура К
ВЪЗДУХ-ПРОПАН БУТАН	0.21	1950
ВЪЗДУХ - АЦЕТИЛЕН	0.266	2520
ВЪЗДУХ - ВОДОРОД	0.440	2350
ДВУАЗОТЕНОКСИД -АЦЕТИЛЕН	1.80	2950
КИСЛОРОД-ВОДОРОД	3.68	3050

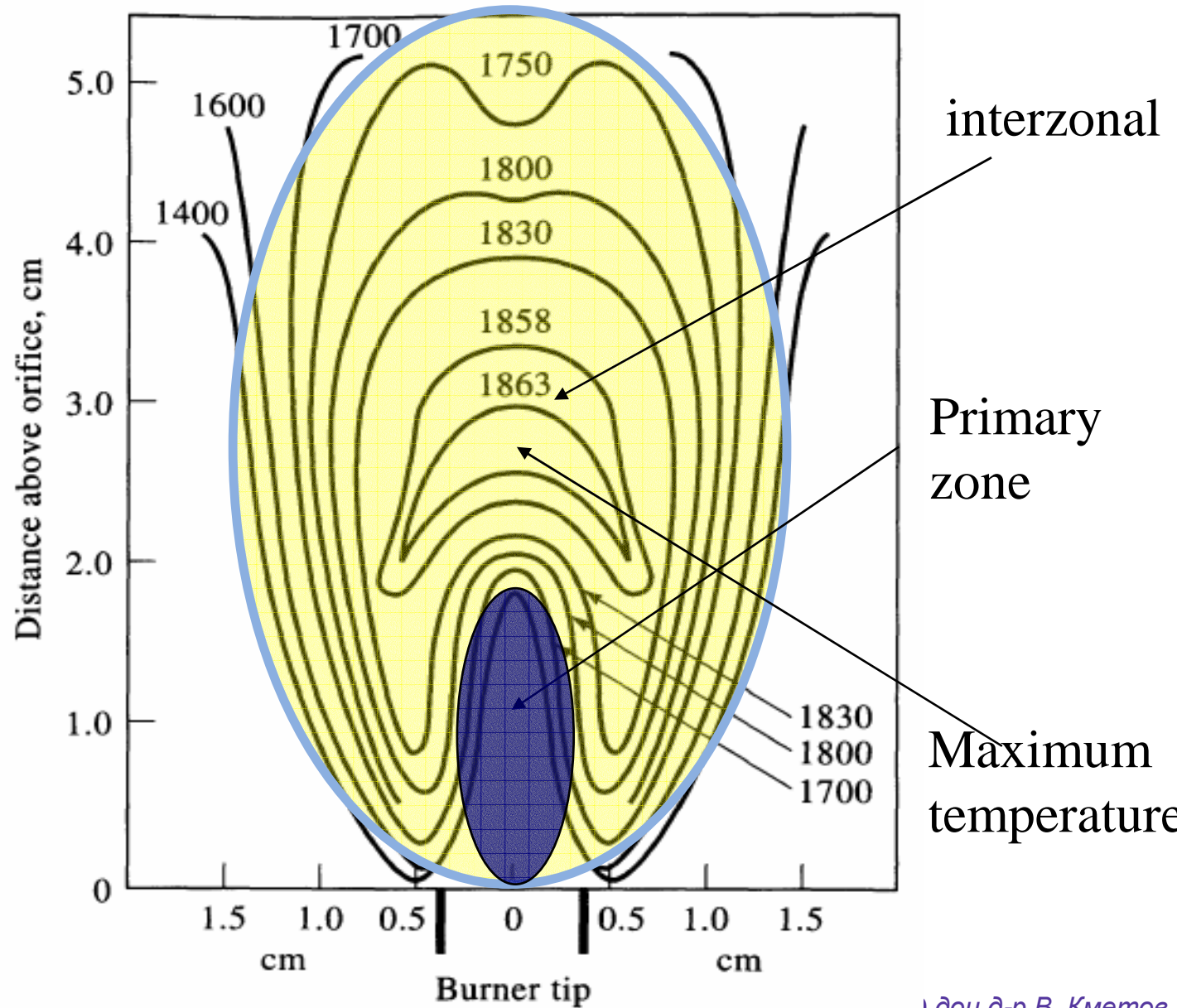
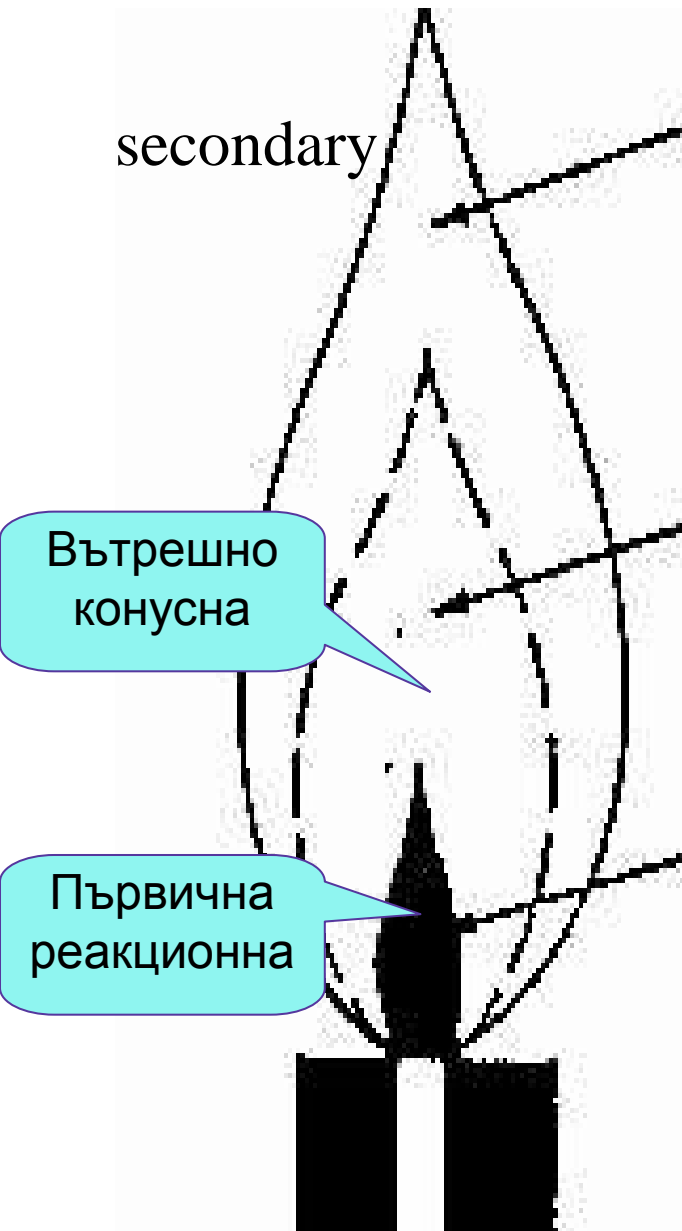
СКОРОСТ НА ИЗТИЧАНЕ

Fuel	Oxidant	Temperatures, °C	Maximum Burning Velocity (cm s <sup>-1</sup> )
Natural gas	Air	1700-1900	39-43
Natural gas	Oxygen	2700-2800	370-390
Hydrogen	Air	2000-2100	300-440
Hydrogen	Oxygen	2550-2700	900-1400
Acetylene	Air	2100-2400	158-266
Acetylene	Oxygen	3050-3150	1100-2480
Acetylene	Nitrous oxide	2600-2800	285

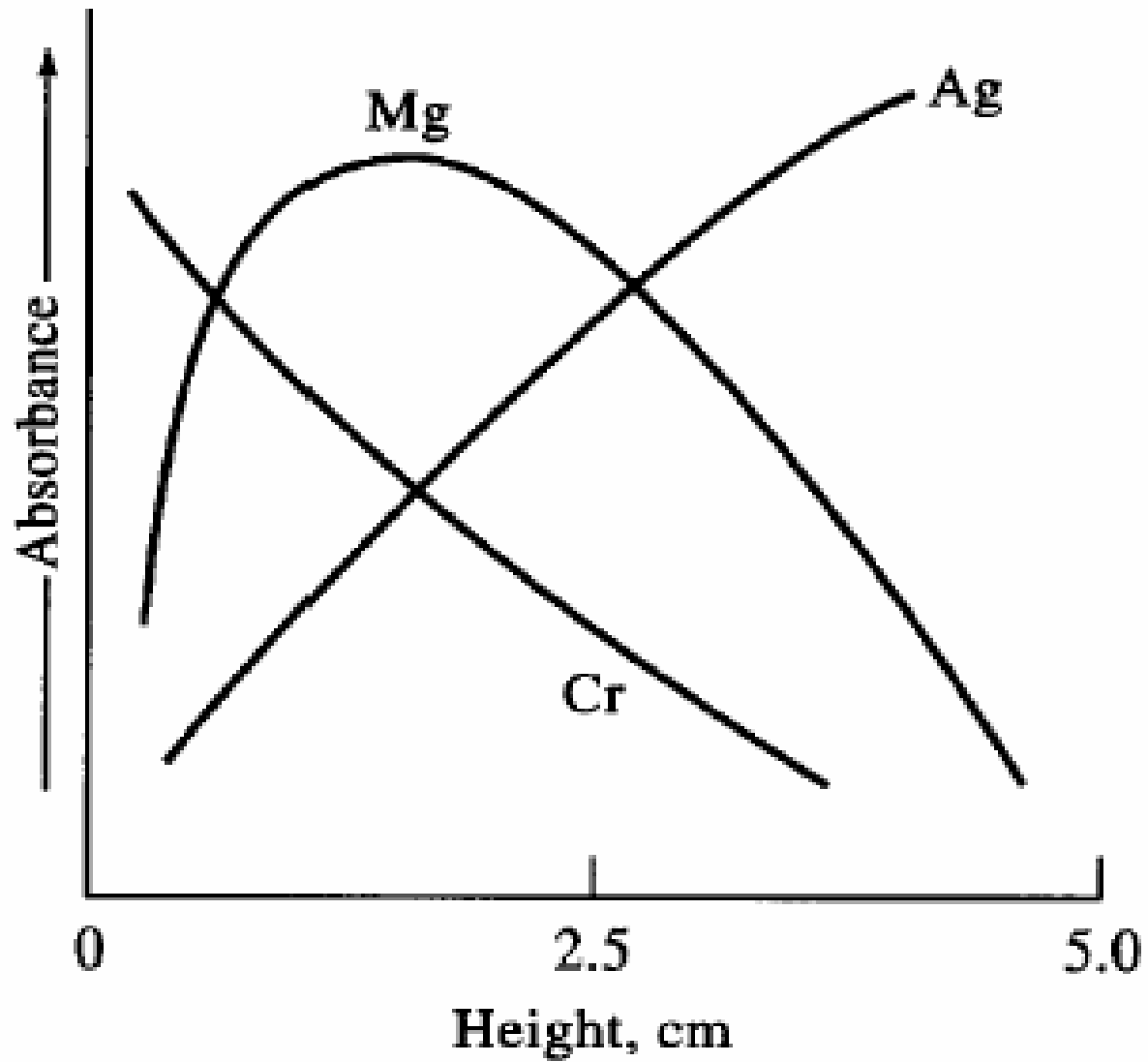


ОТНОШЕНИЕТО ГОРИВО/ОКИСЛИТЕЛ НАРАСТВА и тове

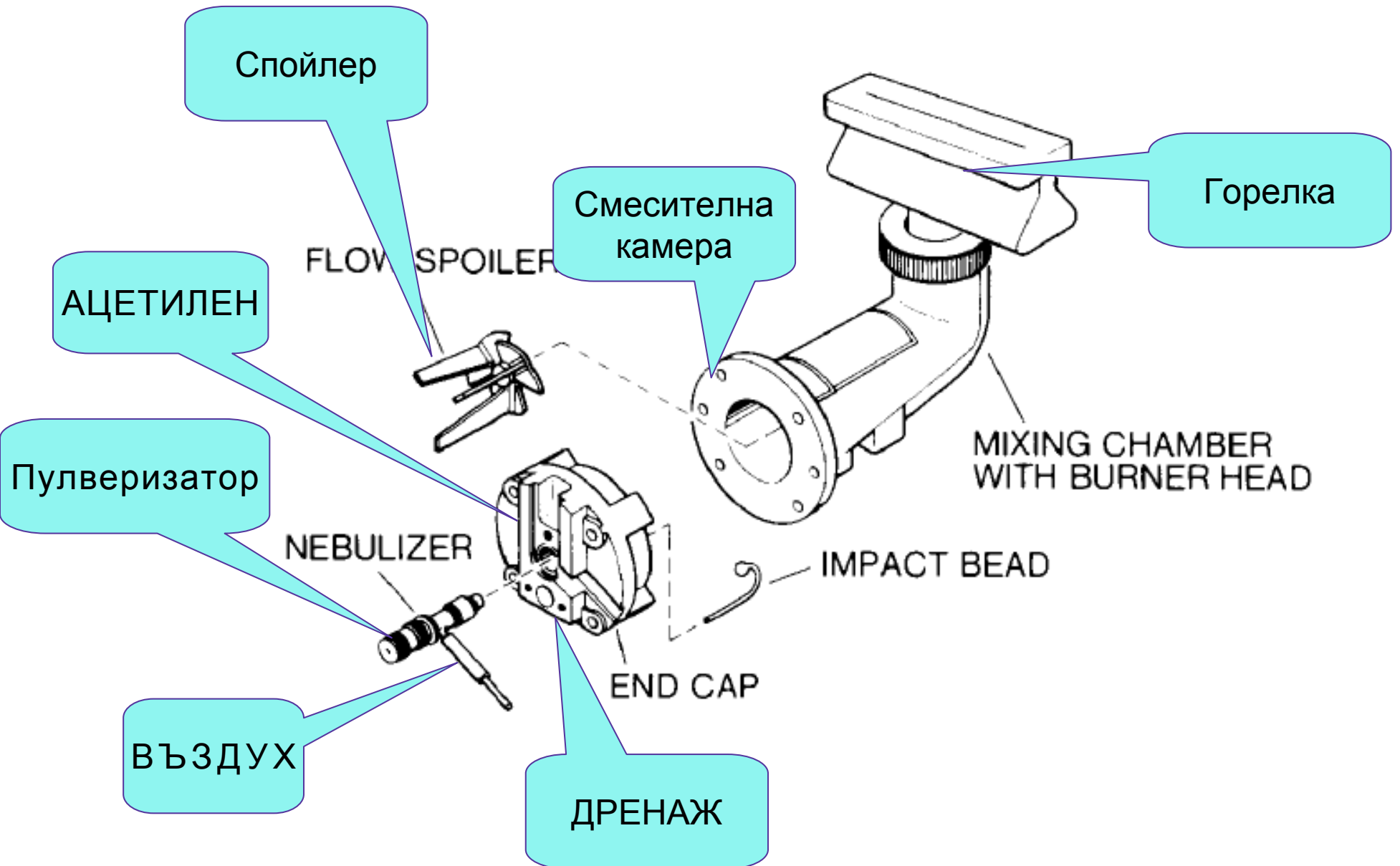
# ЗОНИ НА ПЛАМЪКА



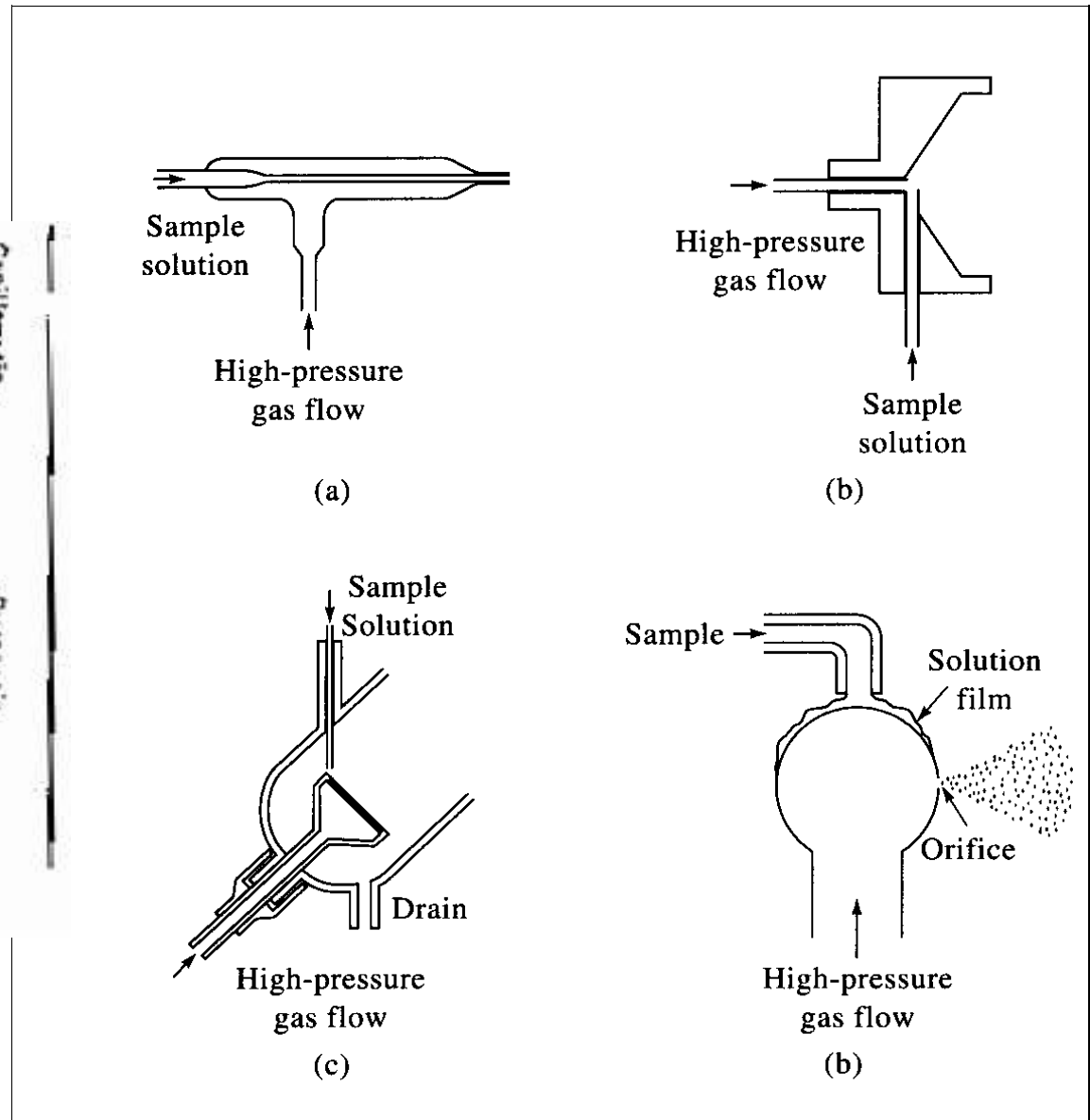
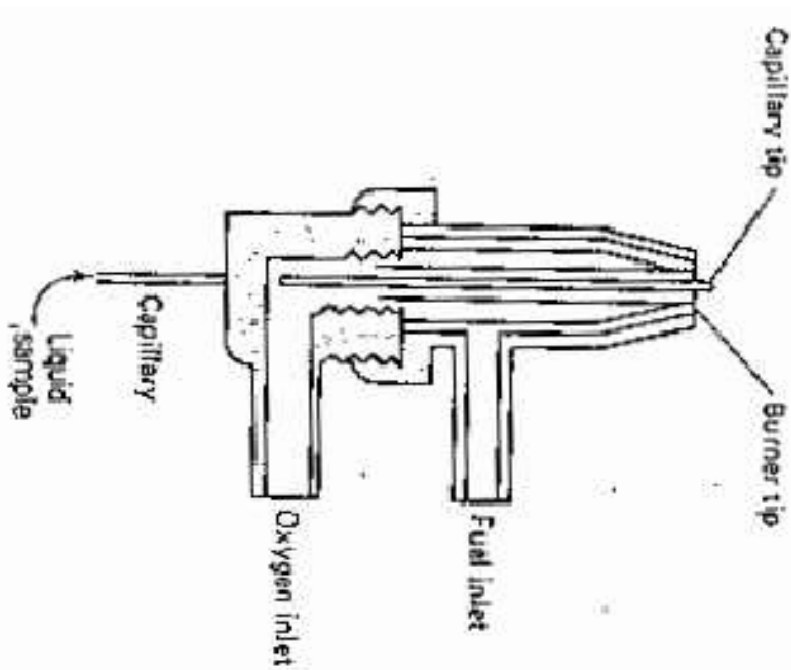
# Absorbance Profile



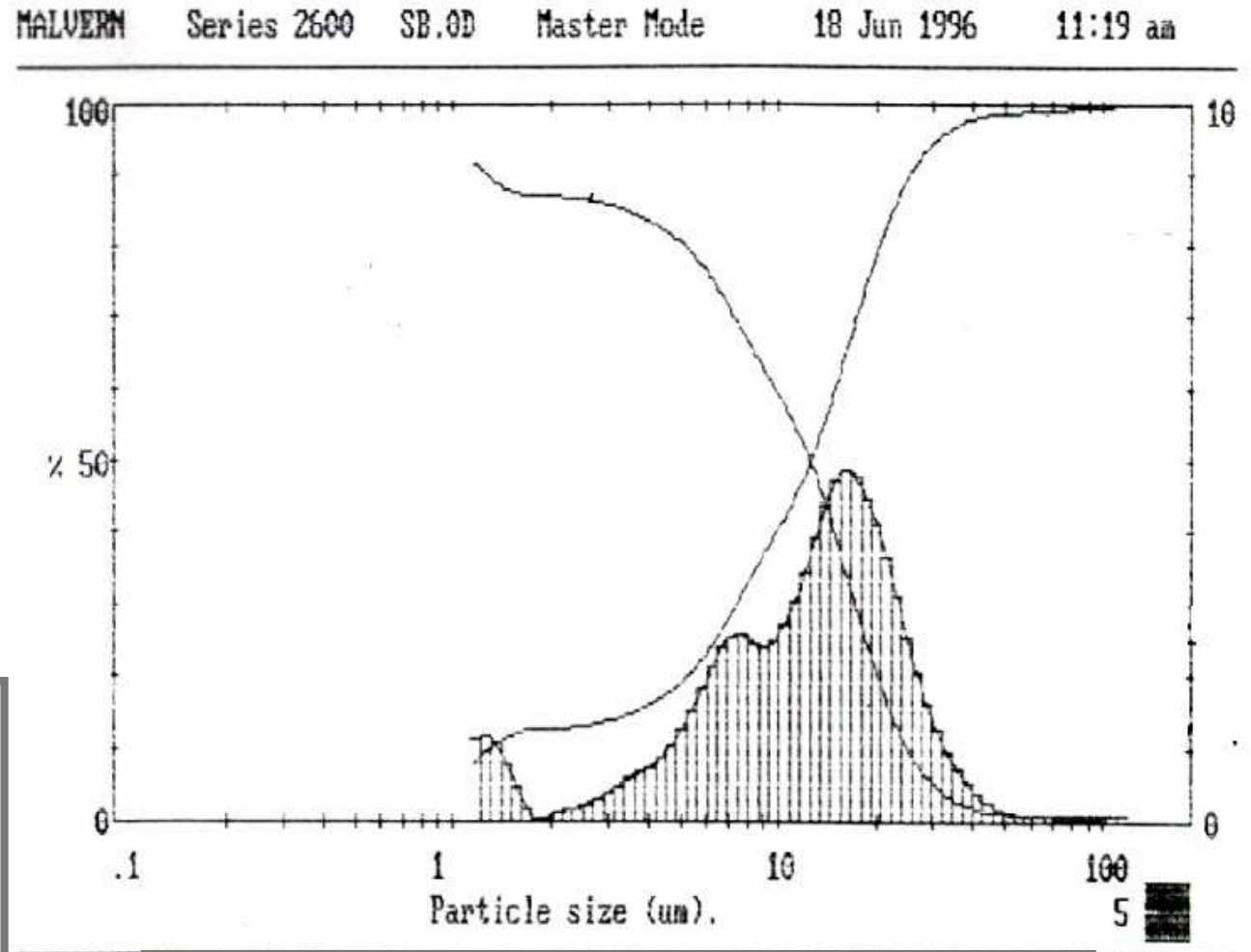
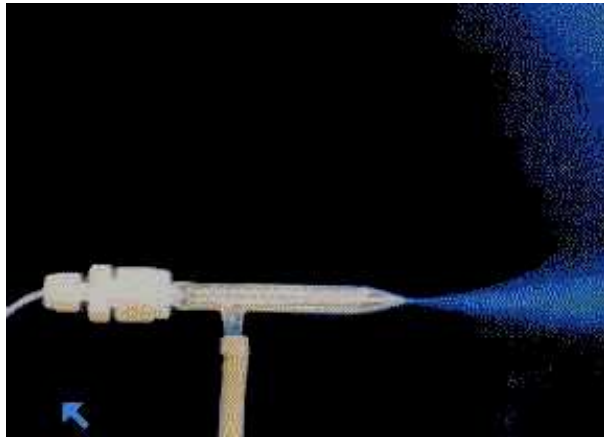
# ПЛАМЪКОВ АТОМИЗАТОР



# Пулверизатори

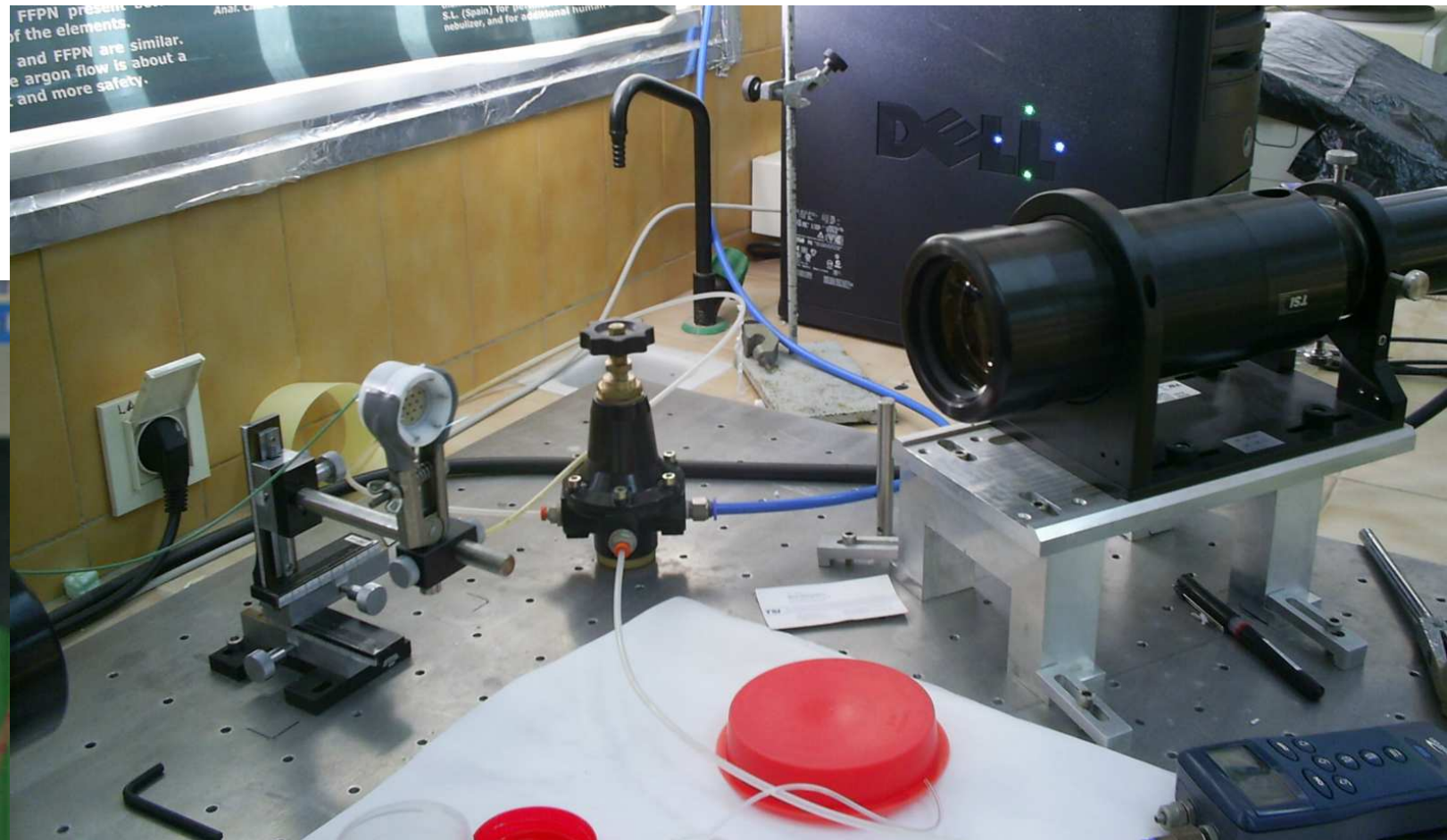


# Размер на капчици аерозол



$$d_{3,2} = \frac{\int_0^{\infty} d_i^3 n(d_i) dd}{\int_0^{\infty} d_i^2 n(d_i) dd}$$

$$d_{3,2} = \frac{585}{V} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} + 597 \left( \frac{\eta}{\sqrt{\sigma\rho}} \right)^{0.45} * \left( 1000 \frac{Q_l}{Q_g} \right)^{1.5}$$





# ПОЛУЧАВАНЕ НА СПЕКТРАЛНО АКТИВНА ФОРМА

Уравнение  
на Саха

$$\frac{M^+}{M} = \frac{g^+}{g} g_e \frac{(2\pi m_e)^{3/2} K T)^{5/2}}{\eta_e h^3} e^{-\frac{\Delta E_i}{K T}}$$

Уравнение  
на  
Срезновски

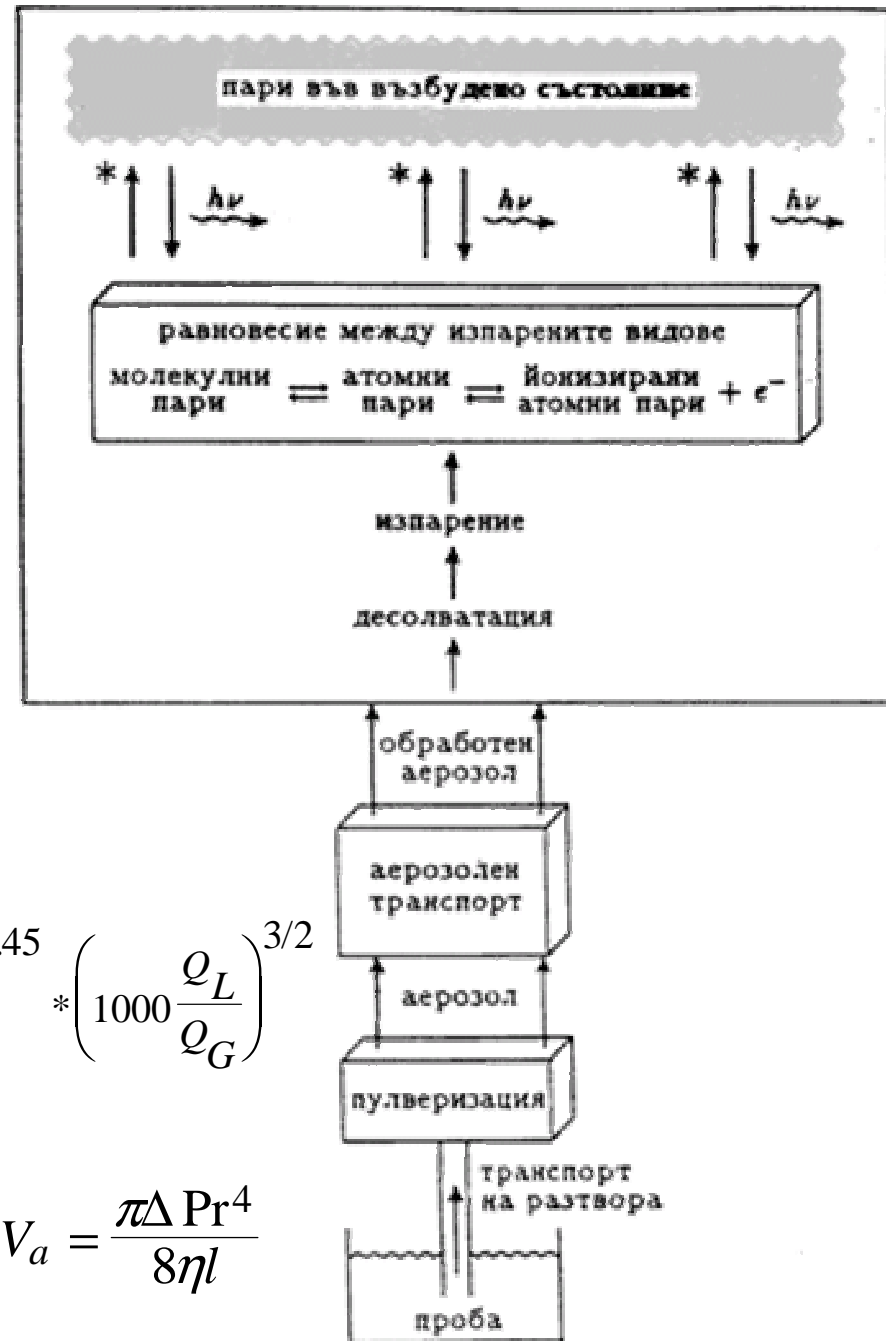
$$d_t^2 = d_0^2 - kt$$

Уравнение  
на Нукаяма  
и Танасава

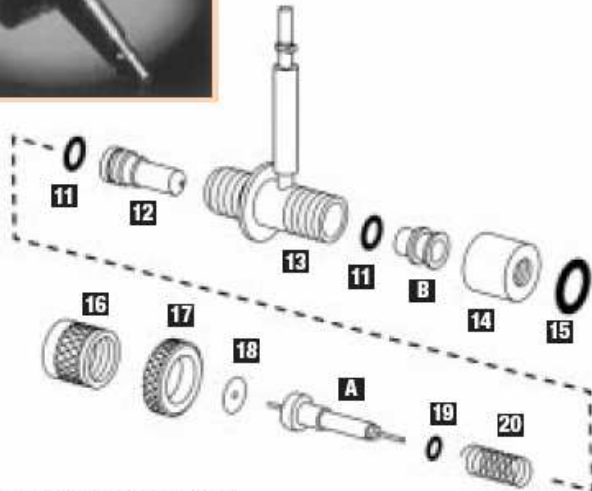
$$d_0 = \frac{585}{V_G} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} + 597 \left( \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho}} \right)^{0.45} * \left( 1000 \frac{Q_L}{Q_G} \right)^{3/2}$$

Уравнение  
на Поазьойл

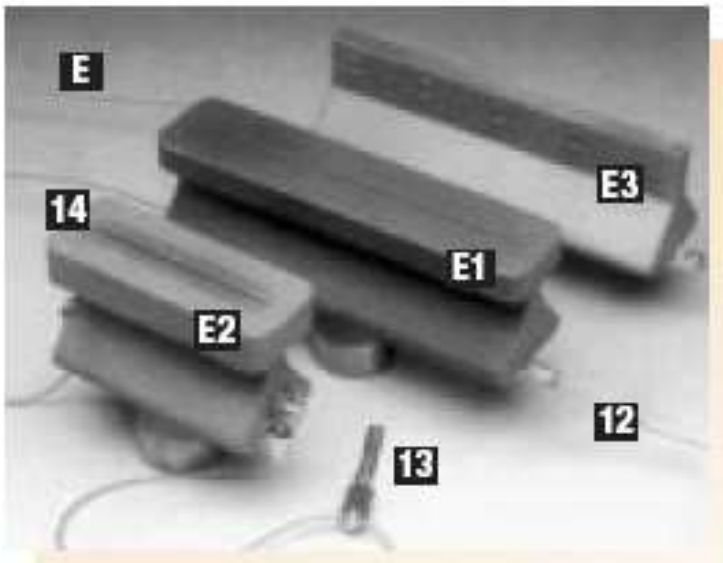
$$V_a = \frac{\pi \Delta \text{Pr}^4}{8 \eta l}$$



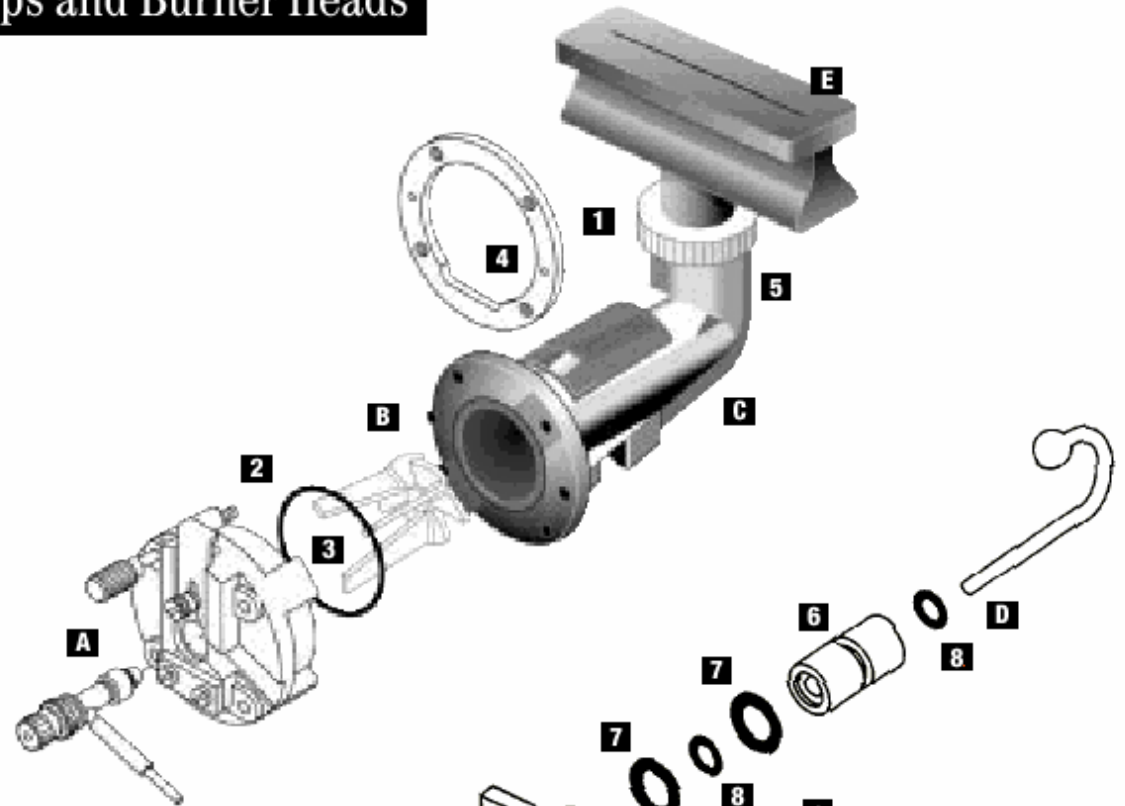
# Пламякови горелки



stant and platinum alloy nebulizers



## Caps and Burner Heads



**A End Cap Assembly\***  
Part No. 00570984

**B Flow Spoiler**  
Part No. 00572561

**C Burner Mixing Chamber**  
Part No. 00570948

**D Impact Bead**  
Part No. 00572615

**6** Part No. 00572624  
**7** Part No. 09902240  
**8** Part No. 09902236

$$W =$$



ТРЕТИЧЕН  
аерозол

**A STST**

$$W_{SAF} = C_A \cdot Q_1 \cdot \epsilon_a$$

$$= C_A \cdot Q_1 \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v \cdot \beta_a$$

$$= C_A \cdot Q_1 \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v$$

$$= C_A \cdot Q_1 \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s$$

В FAAS се въвеждат разтвори, съдържащи < 2 % сухо вещество, т.е. **DF > 50**

Пробни разтвори с по-високо съдържание на сухо вещество условно се наричат - **високо концентрирани разтвори (HDS)**

ПУЛВЕРИЗАЦИЯ

ПРОБА разтвор на АНАЛИТ **C<sub>A</sub>** + МАТРИЦА

$$C_A = C_A^0 / DF$$

**Мас-пренос на анализ** - масата на анализа, достигаща атомизатора за единица време

$$W = \frac{\varepsilon_n \cdot Q_l}{100} \cdot C_A = \frac{\varepsilon_n \cdot Q_l}{100} \cdot \frac{C_A^o}{DF}$$

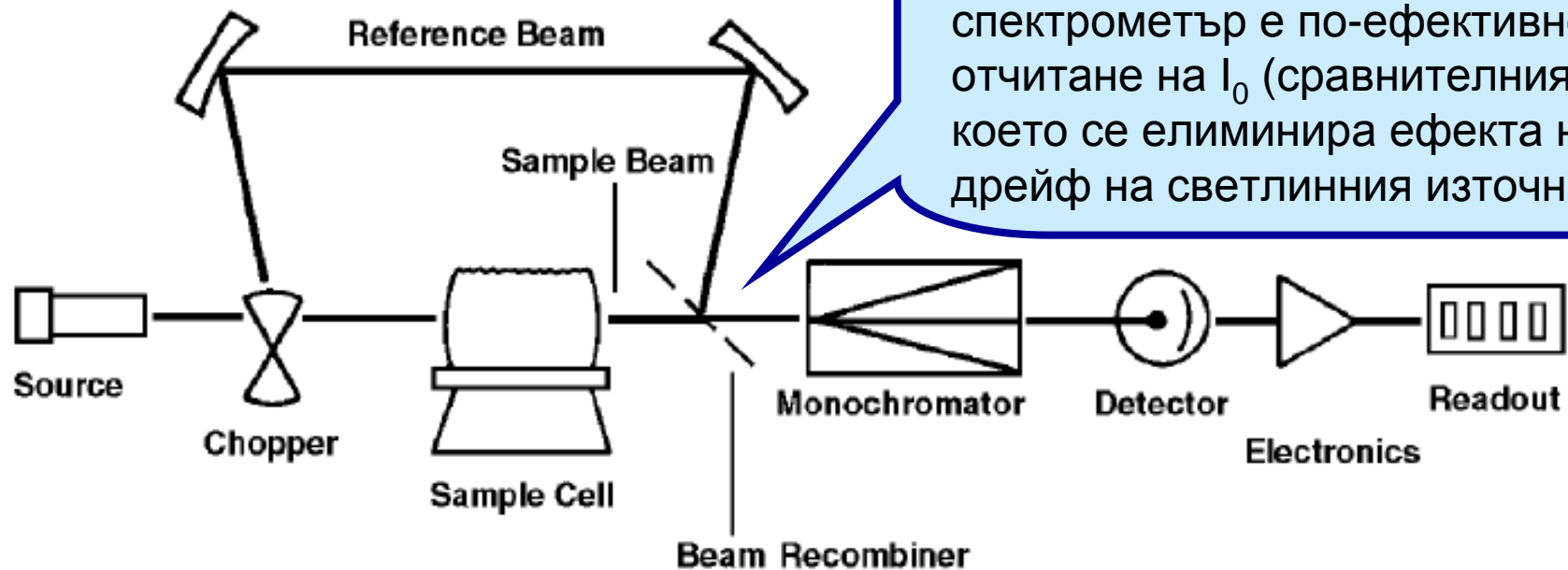
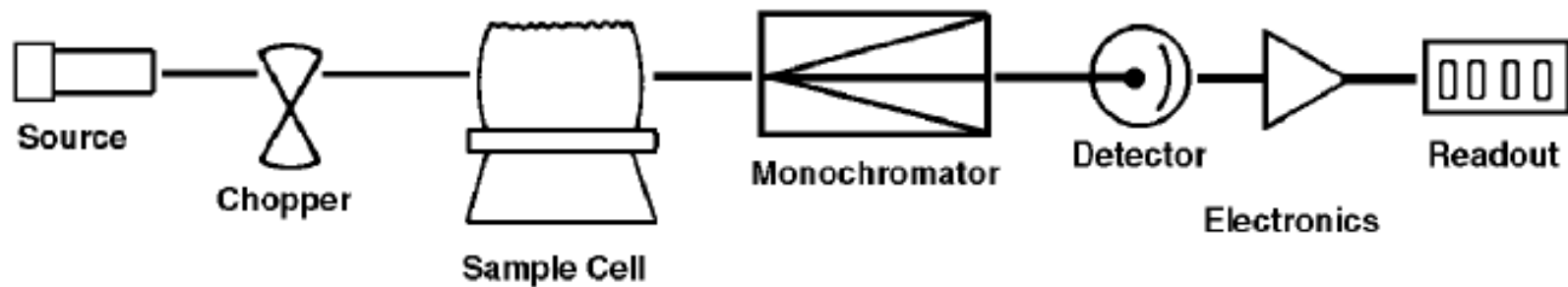
За  $d_{max}$  се приема такъв диаметър на аерозолни капчици, при който тези с по-голям размер от него, допринасят по-малко от 10% към стойността на сигнала

$$- \quad \underbrace{\quad \quad \quad}_u \quad \quad \quad \underbrace{\quad \quad \quad}_e$$

$$W_u = \sum_0^{d_{max}} W$$

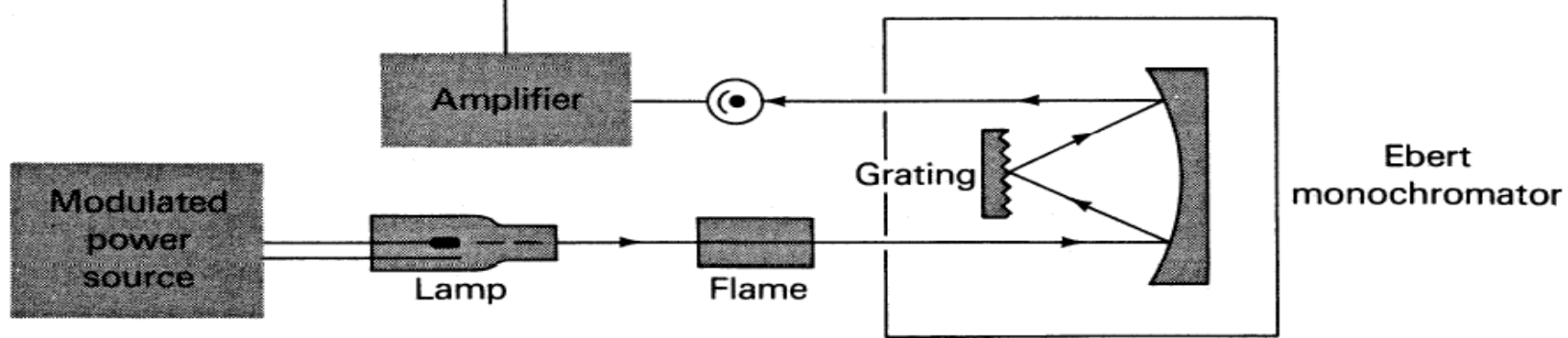
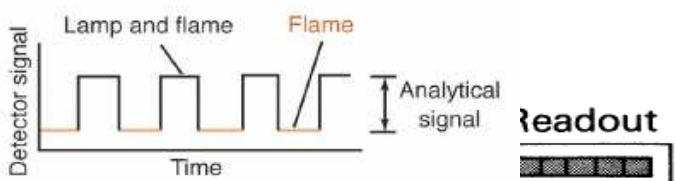
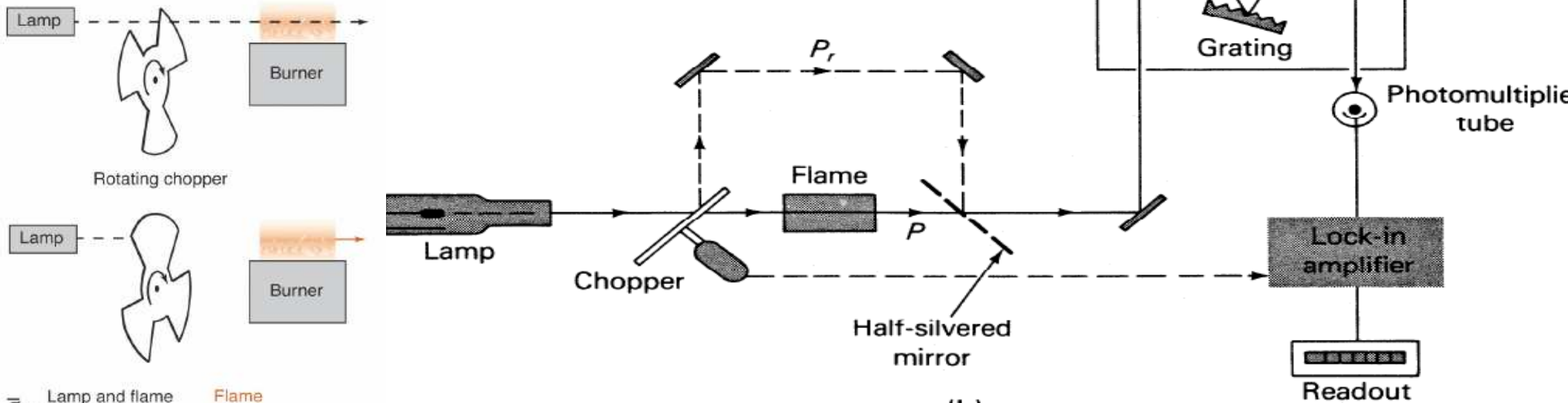
$$W_e = \sum_{d_{max}}^{\infty} W$$

# ЕДНОЛЪЧЕВ И ДВУЛЪЧЕВ СПЕКТРОМЕТЪР



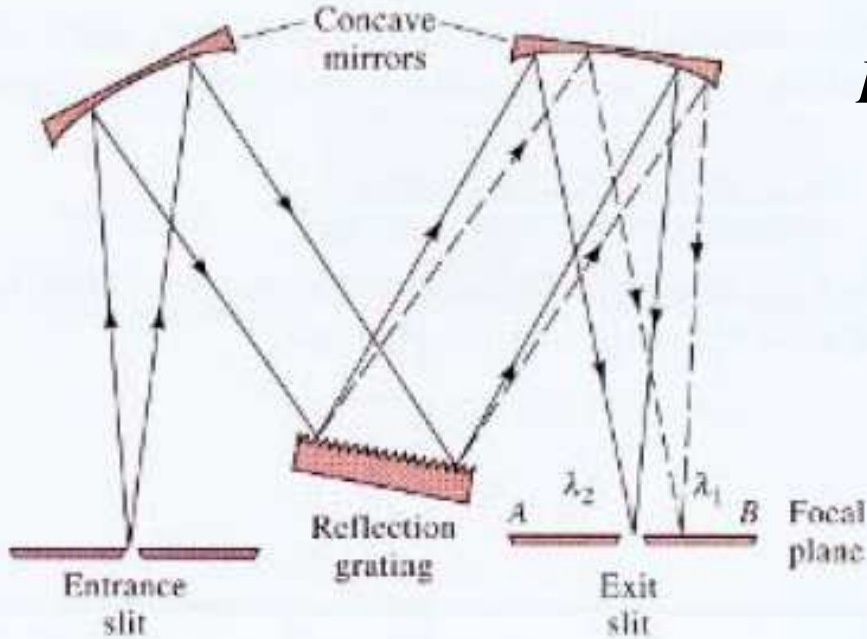
Предимството на двулъчевия спектрометър е по-ефективното отчитане на  $I_0$  (сравнителния лъч), с което се елиминира ефекта на дрейф на светлинния източник

# ЕДНОЛЪЧЕВ И ДВУЛЪЧЕВ СПЕКТРОМЕТЪР

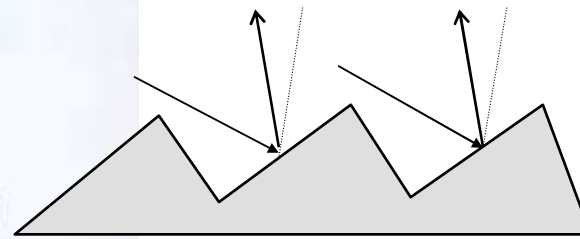


(a)

# Дисперсионни елементи



$$D_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{K}{b \cos \varphi}$$

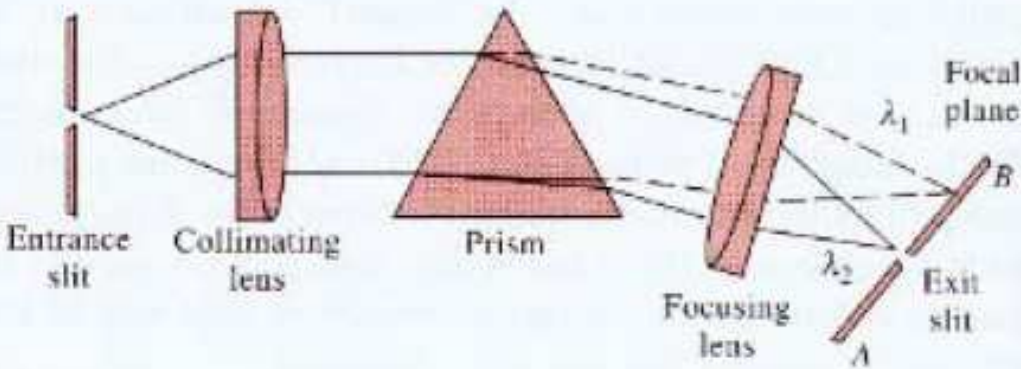


$$D_l = \frac{dl}{d\lambda}$$

$$D_l = F D_{\varphi}$$

$$D_l = \frac{F n m}{\cos \varphi}$$

(a)



(b)

$$D_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

$$d' = F D_{\varphi} \Delta \lambda$$

**1. Основни компоненти на пламъков атомно-абсорбционен спектрометър**

- Атомизатор- горивни смеси, горелки, пулверизатори и смесителни камери
- Оптични системи – еднолъчев и двулъчев спектрометър, елементи
- Дисперсионно устройство. Призма и дифракционна решетка като оптико-дисперсионни елементи. Монохроматор и детектор.

**2. Аналитични характеристики на FAAS - определяеми елементи, чувствителност, *характеристична концентрация*, работна област, граници на откриване и определяне, инструментална и методична граница на определяне.**

**3. Приложения на пламъковия атомно-абсорбционен анализ.**





- Дефиниция:

Промяната в показанията на измервателния прибор, разделена на съответната промяна на измерваното СВОЙСТВО

(VIM 199)

- *Какво означава това:*

Градиентът (наклонът) на калибрационната права

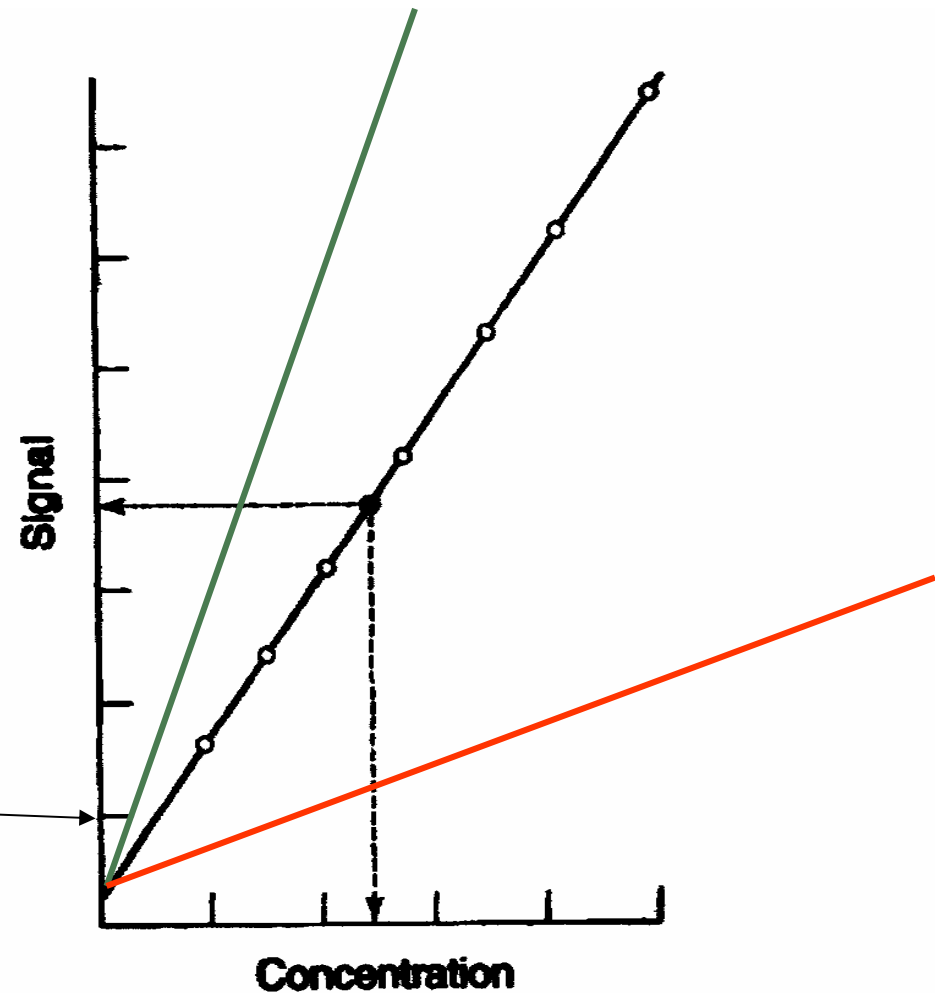
**Характеристична концентрация** – в ААС концентрацията аналит даваща абсорбционен сигнал 0.0044 А

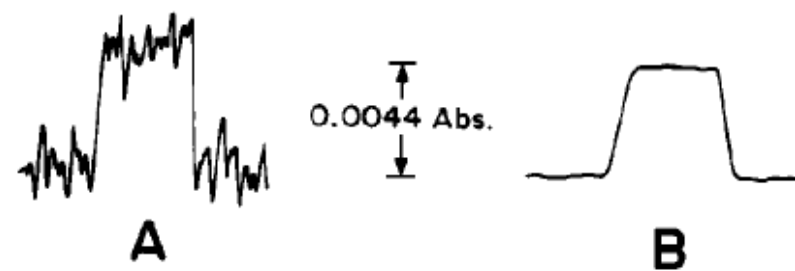
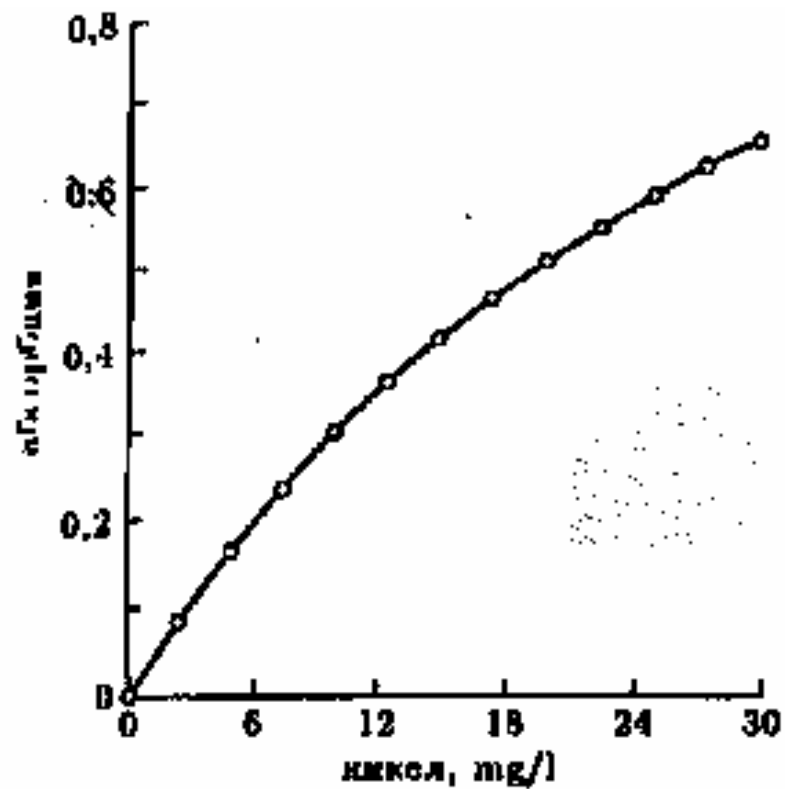
Или – 99% пропускливост (Т)

$$\text{Char Conc. (mg/L)} = \frac{\text{Conc. of Std. (mg/L)} \times 0.0044}{\text{measured absorbance}}$$

## Чувствителност

$$b_1 = m = \frac{d\text{Sig}}{dC} = \text{tg } \alpha$$





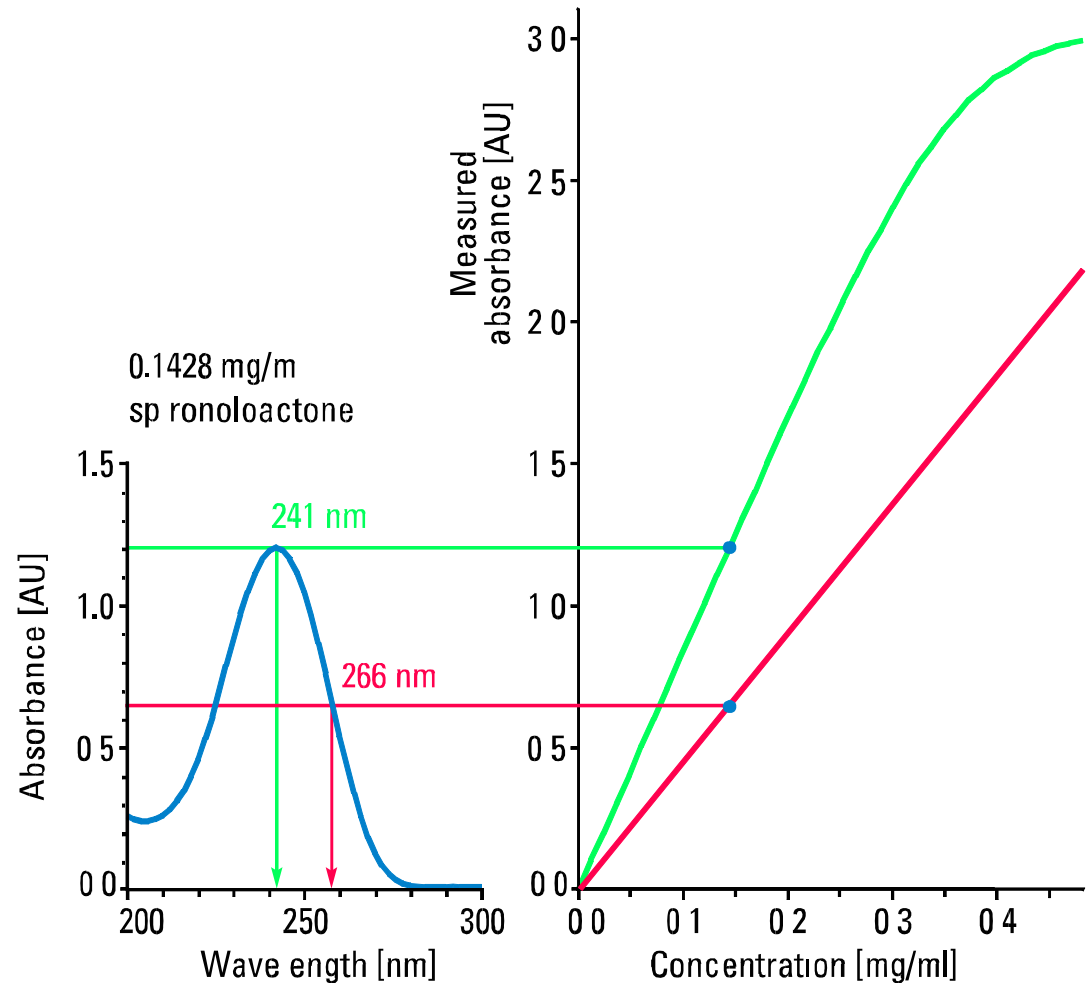
Разлика между граница на откриване LOD и чувствителност !

И двата сигнала показват една съща чувствителност, но при **В** границата на откриване е по-добра (т.е. По-ниска)



# Разширяване на динамичния линеен диапазон

- Избор на по-нечувствителна резонансна линия
- Намаляване дебелината на фотометрирания атомен облак, чрез завъртане на горелката под ъгъл спрямо работния лъч



# AS - характеристики - СЕЛЕКТИВЕН МЕТОД

Аналитични характеристики	FAAS 	GF AAS	ICP-OES	ICP-MS
DL в разтвор	$10^{-6}$ % 0.01 ppm	$10^{-8}$ % 0.1 ppb	$10^{-6}$ % 0.01 ppm	$10^{-9}$ % 0.01 ppb
повтаряемост RSD	1-3%	5-10%	3-5%	5%
работна област	2 порядъка	< 2 порядъка	4-5 порядъка	6 порядъка
производителност	едноелем. бърз	едноелем. бавен	многоелем. много бърз	многоелем. бърз
инструментална цена	евтин	скъп	скъп	многоскъп
цена на анализа	скъп/евтин	скъп	евтин	евтин
Тип пречене	транспортни физ/хим. йонизац. -	- физ/хим. - A-неселект.	транспортни - йонизац. *спектрални	траспортни - йонизац. изобарни дрейф,памет
сложност	лесен	труден	труден	Много труден
популярност	много	средно	средно	малко

# Аналитични характеристики на пламъковата AAS

Могат да се анализират **СЕЛЕКТИВНО** около **60 химични елемента** използвайки последователно монохроматични лампи за всеки определяем елемент

Не е приложим за анализ на: Трудно атомизиращи се Ti, Zr, неметали H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C (продукти на пламъка), S, халогенни елементи и инертни газове (< 150 nm - не се пропуска от въздуха)

Пробите се превеждат в разтвор (до 5%) който се пулверизира в пламъка – /ограничения по отношение на р-ра – транспортни пречения/

Само 5% от аерозола състоящ се от фини капчици достига до пламъка

За анализ се изискват **5-10 ml** разтвор

Бързо и възпроизводимо измерване на абсорбционните сигнали при непрекъснато пробовъвеждане и постоянен сигнал (steady state)

Анализа е деструктивен, метода относителен

Лесна калибрация по водни стандарти.

Линеен динамичен диапазон до 2 порядъка

Възможност за определяне на съдържания 0.1 – 0.01 ppm / 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-6</sup> % /

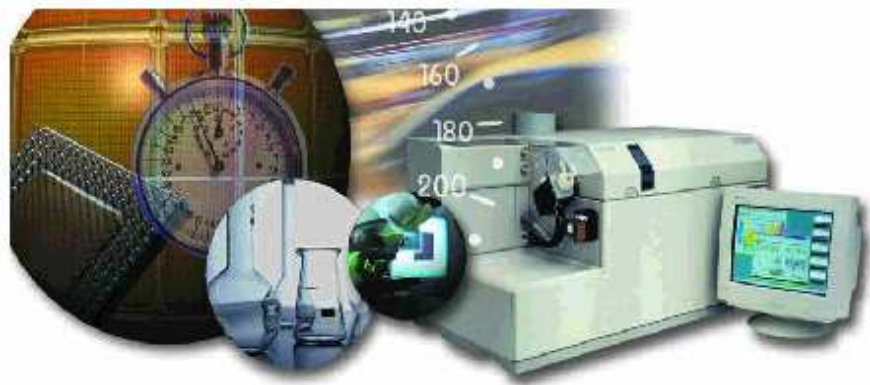
**МОНОЕЛЕМЕНТЕН** – бърз, лесен и евтин за малък брой определяеми елементи  
(цена на проба 15 EUR за елемент)



# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

## ЛЕКЦИЯ 6

### ПРЕЧЕЩИ ВЛИЯНИЯ В АТОМНИЯ СПЕКТРАЛЕН АНАЛИЗ МАТРИЧЕН ЕФЕКТ



*УХ II курс редовно летен семестър 2007*

*У "П. Хилендарски" КАХ ИМА I част УХ II курс редовно 2009 доц.д-р В. Кметов*

## Лекция 5

# ПРЕЧЕЦИ ВЛИЯНИЯ В АТОМНИЯ СПЕКТРАЛЕН АНАЛИЗ. МАТРИЧЕН ЕФЕКТ

### 1. Проблеми на качествения и количествен анализ.

Селективност, характеристичност, специфичност.

### 2. ПРЕЧЕНИЯ - МАТРИЧЕН ЕФЕКТ. Неспектрални пречения.

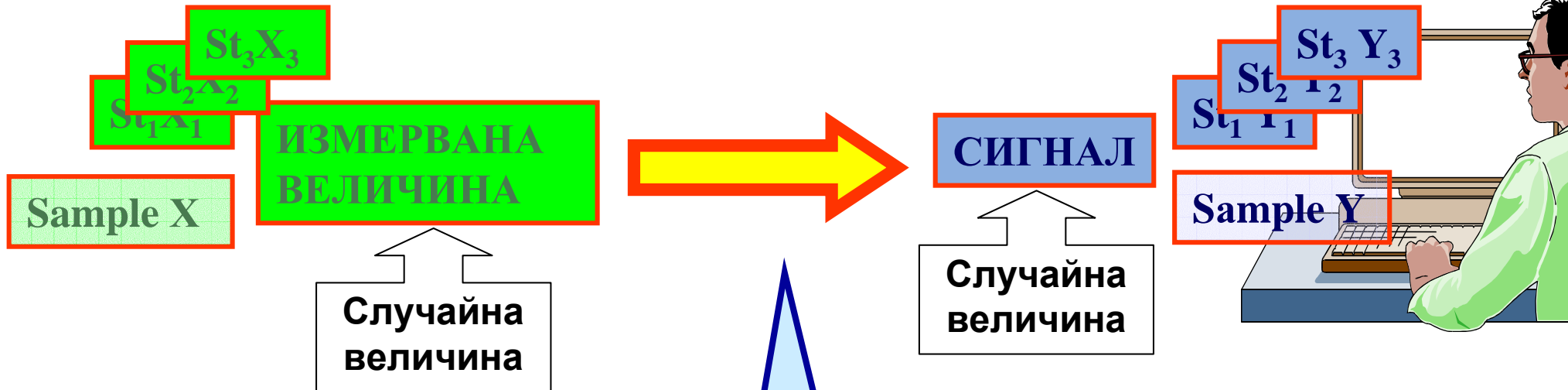
- Транспортни пречения
- Пречения в кондензирана и газова фаза: физично блокиране; химично и йонизационно пречене.

### 3. Методи за отчитане и редукция на матричните ефекти.

- Еталони - RM и SRM
- Изкуствени стандарти
- Дотирани матрици
- Метод на стандартната добавка



# АНАЛИЗЪТ Е СРАВНЕНИЕ !!!!



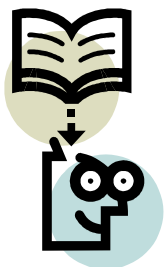
Всяка стойност се разкрива при определено **въздействие** върху околния свят.

Стойността на величината се проявява при връзката на тази величина с други величини или при **сравнението** на въздействието и с това на еталони или стандарти.

$$Y = f(X)$$

**ПРПС**

ПРОВОКАЦИОННО-РЕСПОНСНА  
ПОВЕДЕНЧЕСКА СХЕМА



# СЕЛЕКТИВНОСТ И СПЕЦИФИЧНОСТ

- **Селективността** се отнася до степента, в която методът може да се използва за определяне на дадени анализи в различни матрици, без пречения от страна на други компоненти с подобно поведение.

Характеристичност  
на ПОВЕДЕНИЕТО

(IUPAC, 2001)

- **Специфичността** е 100% селективност

**АТОМНАТА АБСОРБЦИЯ Е ИЗКЛЮЧИТЕЛНО  
СЕЛЕКТИВЕН МЕТОД –**

няма опасност да объркаме един елемент с друг.

Практически няма съвпадение на резонансни линии

# ПРОБЛЕМИ НА КАЧЕСТВЕНИЯ И КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

- На какво се основава качествения анализ при AAS ?  
КОЙ ЕЛЕМЕНТ ПРИСЪСТВА В ПРОБАТА?  
Има ли Pb в проба кръв и по какво ще го отличим от Fe в кръвта ?  
Защо AAS е СЕЛЕКТИВЕН МЕТОД ?
- Коя е количествената характеристика в AAS ?  
КОЛКО Е МАСОВАТА ЧАСТ НА АНАЛИТА В ПРОБАТА?  
Колко ppb е оловото в изследваната кръв ?
- Ако абсорбцията за Pb в кръв е  $A = 0.0044$ , то колко е оловото в кръвта ?



## АБСОЛЮТНИ МЕТОДИ

- ◆ Моделът на връзката сигнал измервана величина е известен параметрите му са постоянни и следователно измерваната величина може да бъде определена без сравнителни измервания.  
(електрогравиметрия, био-тестове, радиоактивен разпад) .

## • ОТНОСИТЕЛНИ МЕТОДИ

- ◆ Моделът на връзката е неизвестен, или известен, но неговите параметри са неизвестни и трябва да бъдат експериментално установени.

### СРАВНЕНИЕ С ЕТАЛОНИ- КАЛИБРИРАНЕ

- ◆ **ВАЖНО** да се избере подходящ модел  
най-често се стремим към линеен  $Y = b_1X + b_0$

но може и произволен полином :

$$Y = b_1X + b_2X^2 + b_3X^3 + b_0$$



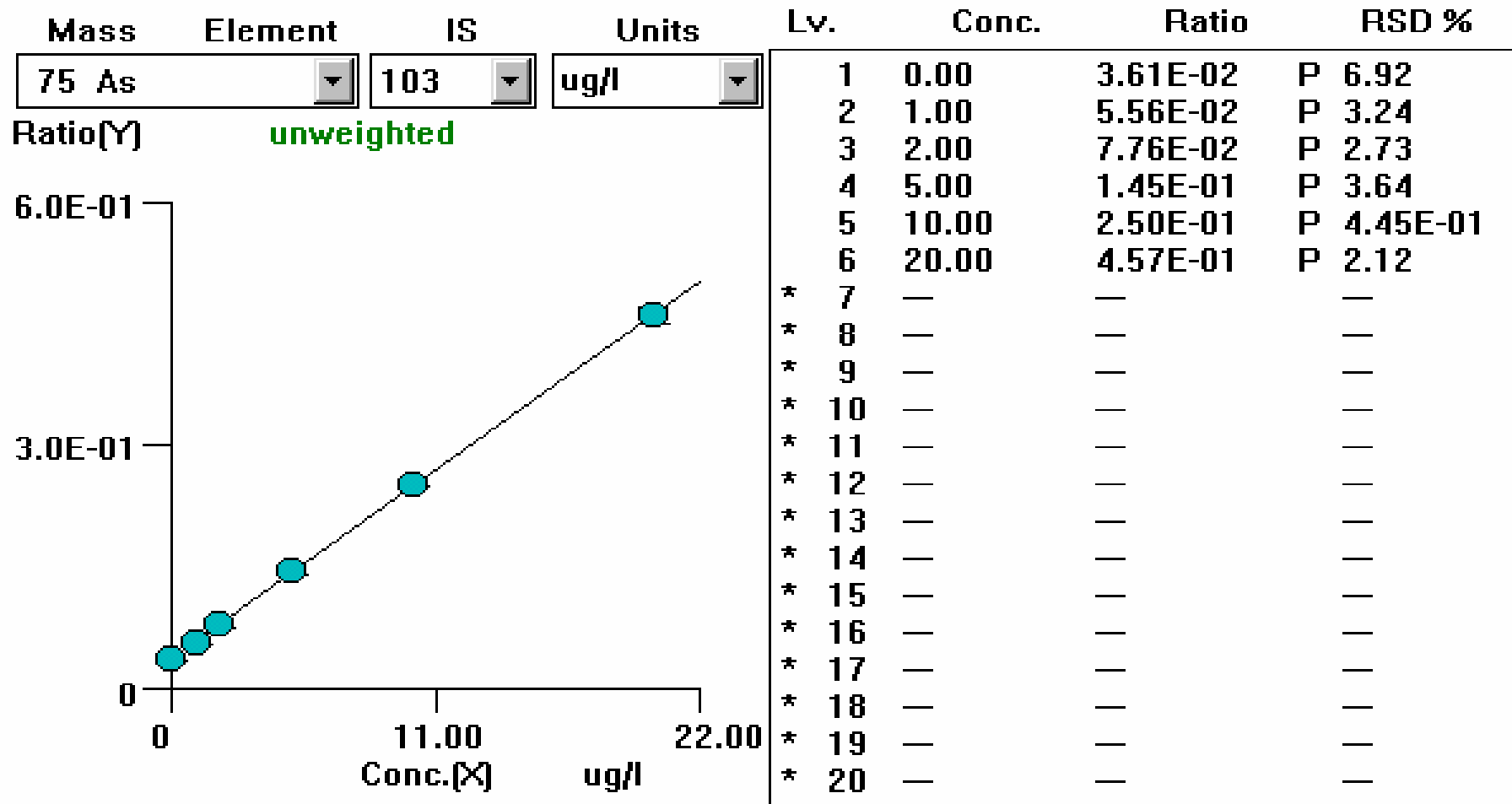
# Корелация и регресия

- При корелация
  - ◆ заданието е да се установи степента на асоциираност (зависимост) между две величини. Оценява се чрез коефициента на корелация.
- При регресия
  - ◆ заданието е да се установи стойността на измерваната величина чрез регресионните параметри (и техните стандартни отклонения) описващи функционалната връзка между две величини.

**КАЛИБРИРАНЕ** - Действие което установява при определени условия връзката между показанията на системата за измерване и стойности на величини дадени от еталони, включвайки и неопределеността на измерване

nVIM

# КАЛИБРИРАНЕ



Curve Fit:

r = 0.9999

Y = 2.112E-002\*X + 3.645E-002

X = 4.734E+001\*Y - 1.726E+000

Min Conc:



## ◆ Какво да разбираме като МАТРИЦА?

химичното обкръжение в което ще се определя анализа

Олово в морска вода - на 1 атом Pb - над 10 милиона съпътстващи атоми.

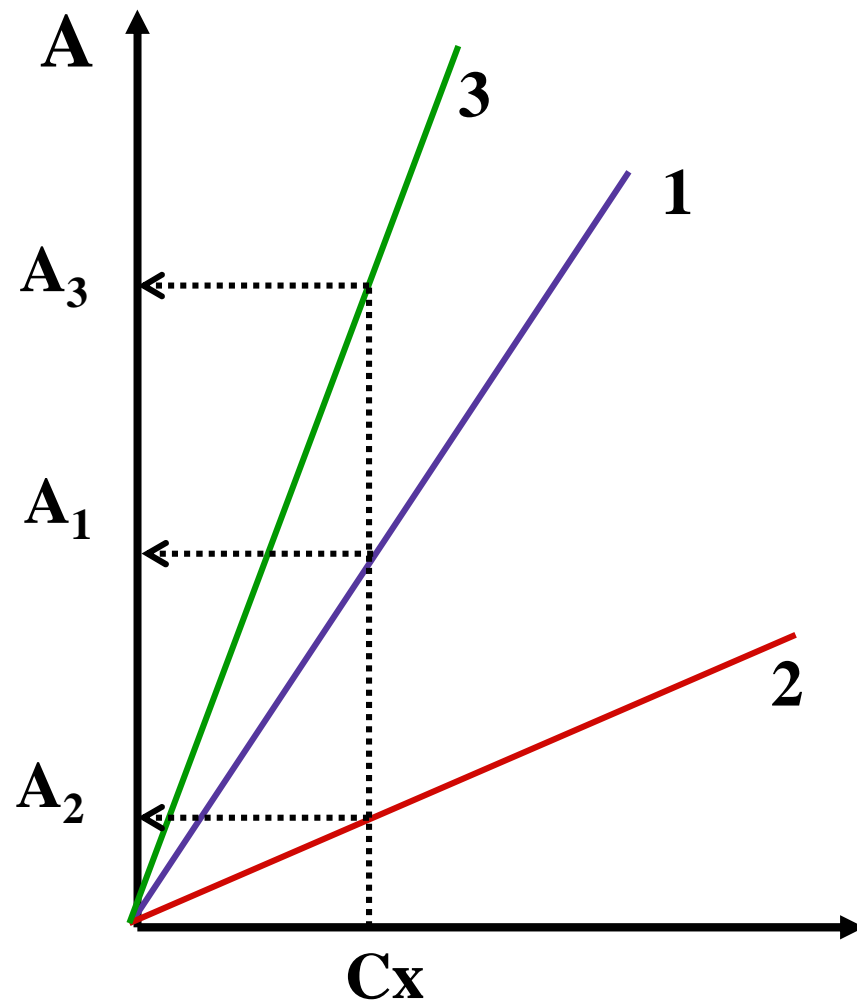
- **Пречене** - всяко систематично отместване на сигнала на анализа обусловено от присъствието на съпътстващ компонент с изключение на горивните потоци
- **КОМПЛЕКСНОТО ВЛИЯНИЕ НА МАТРИЦАТА ВЪРХУ АНАЛИТИЧНОТО ПОВЕДЕНИЕ НА АНАЛИТА НАРИЧАМЕ МАТРИЧЕН ЕФЕКТ**
- Матричният ефект може да увеличава или понижава сигнала, да предизвиква дрейф на чувствителността или да влияе на повторемостта.

**МАТРИЧНИЯ ЕФЕКТ МОЖЕ ДА СЕ ПРОЯВЯВА КАТО ПРЕЧЕНЕ**  
**но пречене и матричен ефект не са еднозначни**

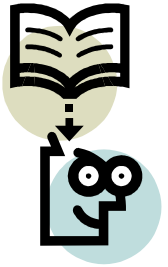


# РАЗЛИЧАВАТЕ ЛИ ПОНЯТИЯТА Калибриране Чувствителност ПРЕЧЕНЕ

- На коя лаборатория да вярваме?
- По какво се различават зависимости 1, 2 и 3?
- Коя ще е най-ниската характеристична концентрация?







- всяко систематично отместване на сигнала на анализа обусловено от присъствието на съпътстващ компонент

**Пречене** – разлика в аналитичното поведение на анализа в пробата спрямо това установено от калибрационите стандарти

**Пречене** - промяна, или симулиране на въздействие на измерваната величина не причинено от анализа.

**Пречене** – изменение на установената чрез стандарти функционална зависимост *измервана величина/сигнал*

$$Y = fst(X) \neq fmatrix(X)$$

# ВЛИЯНИЕ НА МАТРИЦАТА

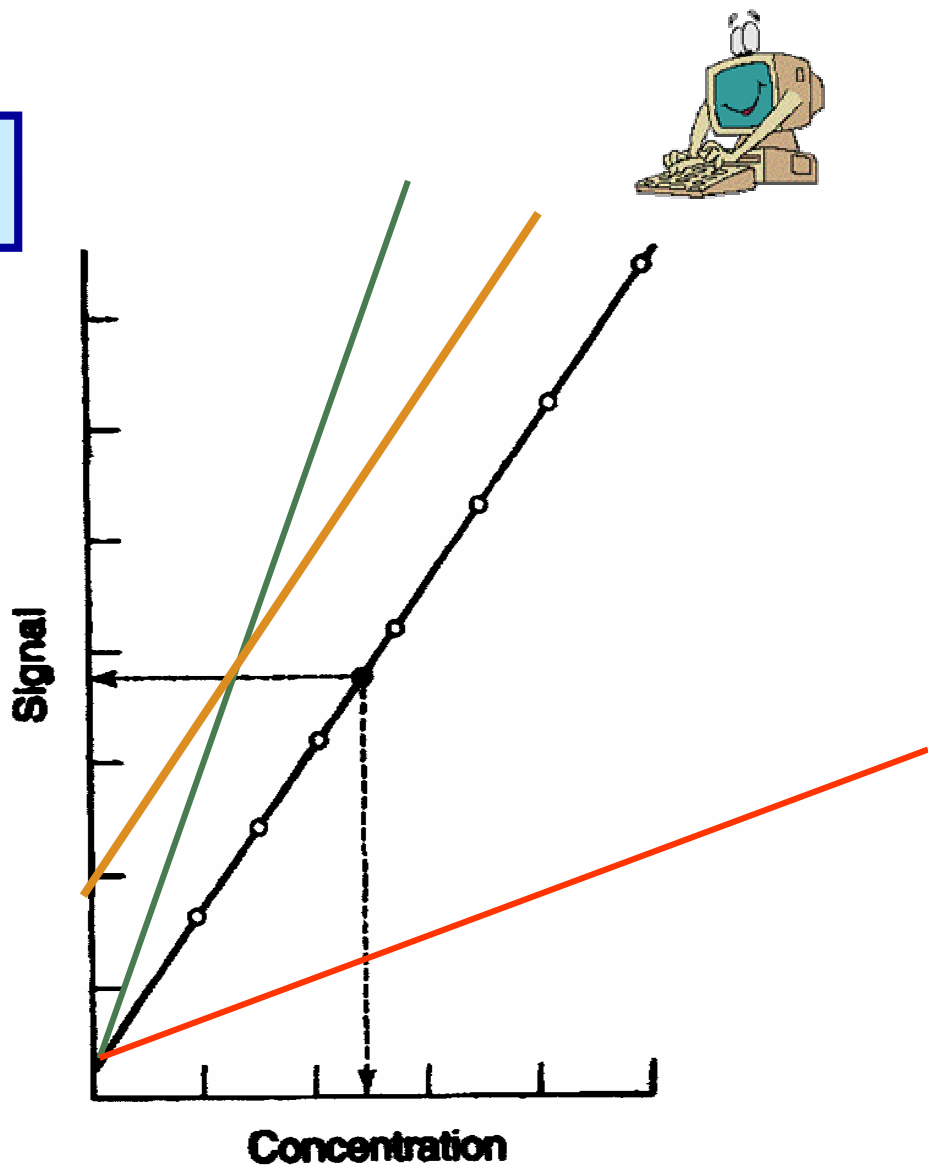
$$Y = f_{st}(X) \neq f_{matrix}(X)$$

$$Y = b_{1st} X + b_{0st} \neq b_{1matrix} X + b_{0matrix}$$

**МАТРИЧЕН ЕФЕКТ** - значимо въздействие на обкръжението върху поведението на анализа.

**Адитивно пречене** - матрицата добавя постоянен сигнал към този на анализа.

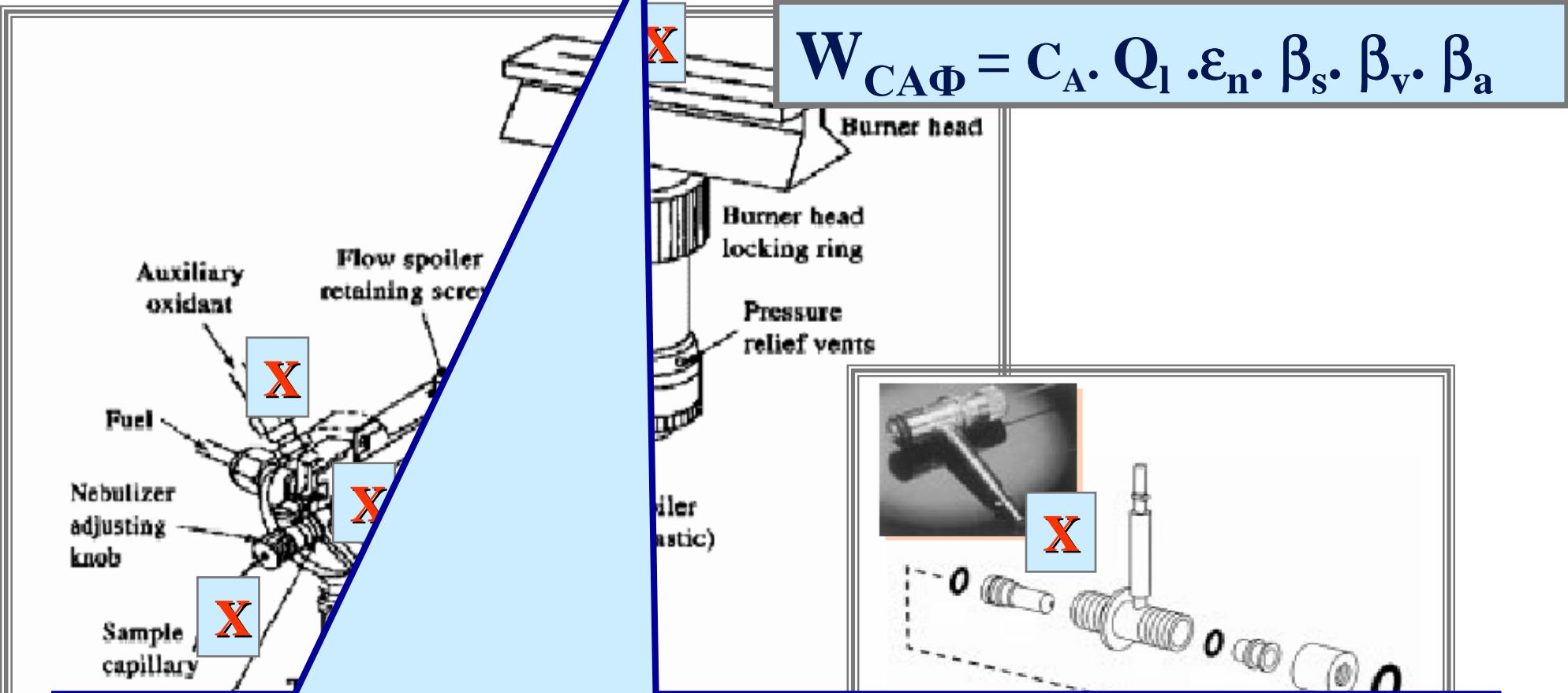
**Мултипликативно** - матрицата изменя величината на сигнала на анализа изменяйки чувствителността.



# ВИДОВЕ ПРЕЧЕНЕ В АТОМНАТА СПЕКТОМЕТРИЯ

- Спектрални – неспособност на детекторната система да отличи полезния сигнал на анализа от всички сигнали попадащи в него.
- **НЕСПЕКТРАЛНИ** – влияния върху процесите на формиране на **САФ** или върху динамиката на равновесието на нейното поддържане

# КУМУЛАТИВНИ пречения при работа с (HDS) - натрупвания на соли, блокиращи анализа



**прагов диаметър на камерата -  $d_c$  (cut-off diameter)** отчита се като точка от ординатата на графиката на разпределение на третичния аерозол по размери, където масовият пренос пада до 50% от съответната пикова стойност

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ИЗПАРЕНИТЕ ВИДОВЕ

молекулни пари  $\Leftrightarrow$  **свободни атоми**  $\Leftrightarrow$  йони +  $e^-$

ИЗПАРЕНИЕ

ДЕСОЛВАТАЦИЯ

Равновесна концентрация за Na 0.1 ppm -  $10^9$  - атома

ТРЕТИЧЕН аерозол

АЕРОЗОЛЕН ТРАНСПОРТ

ПЪРВИЧЕН аерозол

ПУЛВЕРИЗАЦИЯ

ПРОБА разтвор на АНАЛИТ  $C_A$  + МАТРИЦА

$$W_{SAF} = C_A \cdot Q_l \cdot \epsilon_a$$

$$= C_A \cdot Q_l \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v \cdot \beta_a$$

$$= C_A \cdot Q_l \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v$$

$$= C_A \cdot Q_l \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s$$

$$= C_A \cdot Q_l \cdot \epsilon_n$$

$$= C_A \cdot Q_l$$

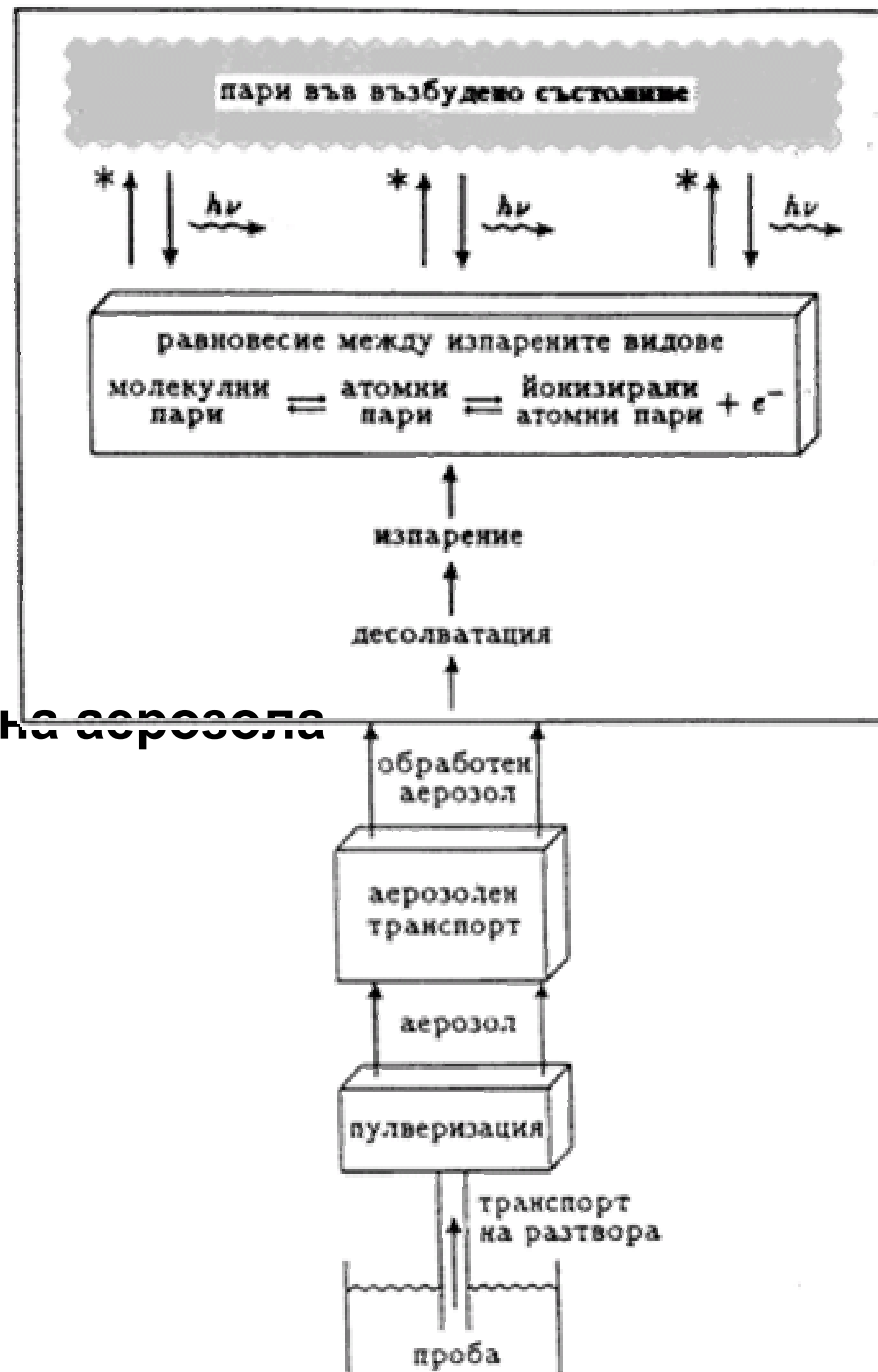
$$C_A = C_A^0 / DF$$

$$W_{sample} =$$

# Видове неспектрални пречения

## 2. ВЛИЯНИЯ В ПЛАМЪКА

- ◆ Йонизационни променлива йонизация
- ◆ химични пречения
- ◆ физично блокиране
- ◆ пречене в кондензирана фаза
- ◆ неравномерно разпределение на аерозола



## 1. ТРАНСПОРТНИ,

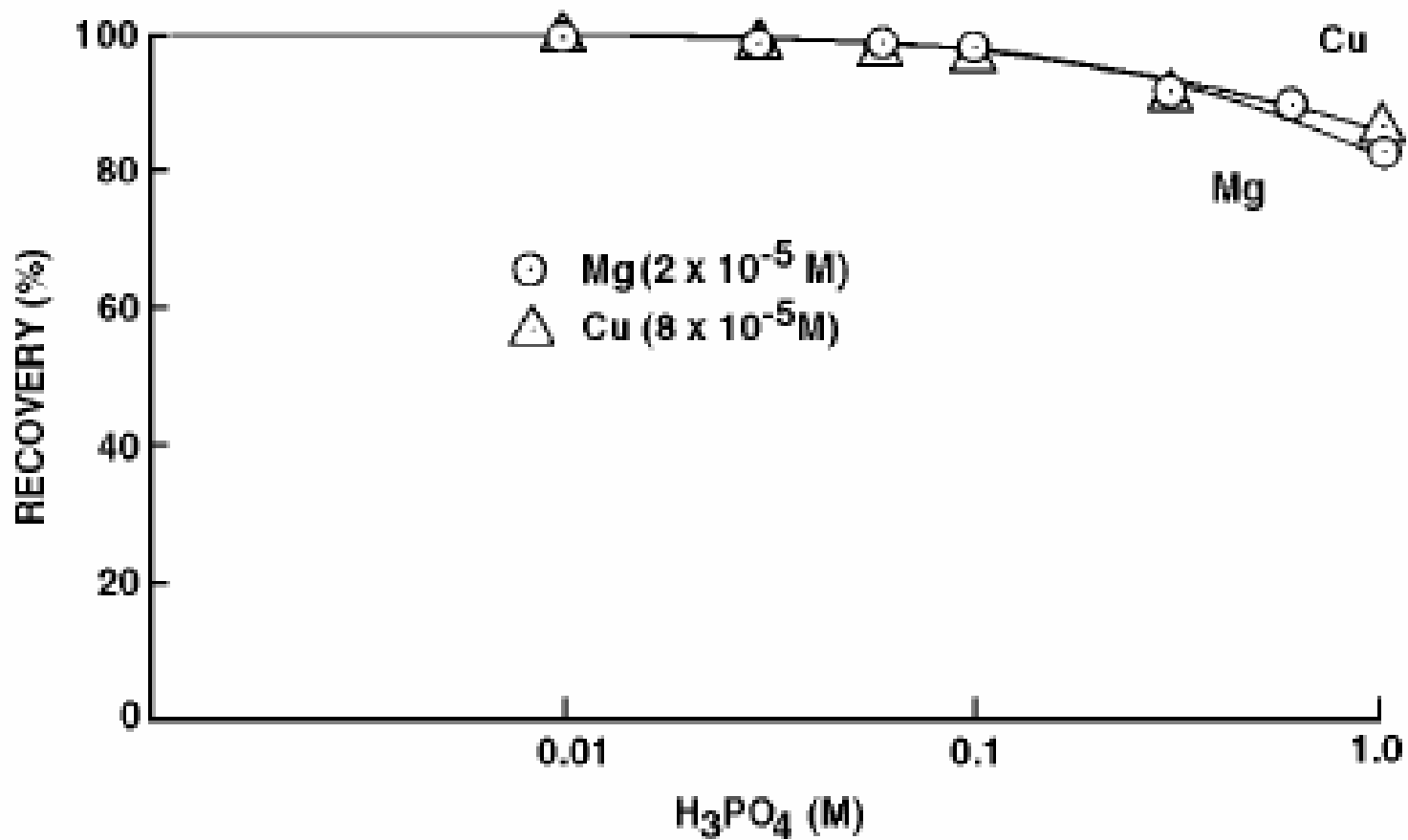


Figure 3-2. Matrix interference from viscosity effects.

# ТРАНСПОРТНИ ПРЕЧЕНИЯ

- Влияния върху скоростта на аспириране  $V_a = \frac{\pi \Delta Pr^4}{8\eta l}$

- Влияния върху процесите на генериране на аерозол

$$d_0 = \frac{585}{V_G} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} + 597 \left( \frac{\eta}{\sqrt{\sigma\rho}} \right)^{0.45} * \left( 1000 \frac{Q_L}{Q_G} \right)^{3/2}$$

- Изменение на режима на аерозолен пренос – отрязващ диаметър на камера
- Пулверизиране на органични разтворители
- Блокиране на системата от тежки матрици




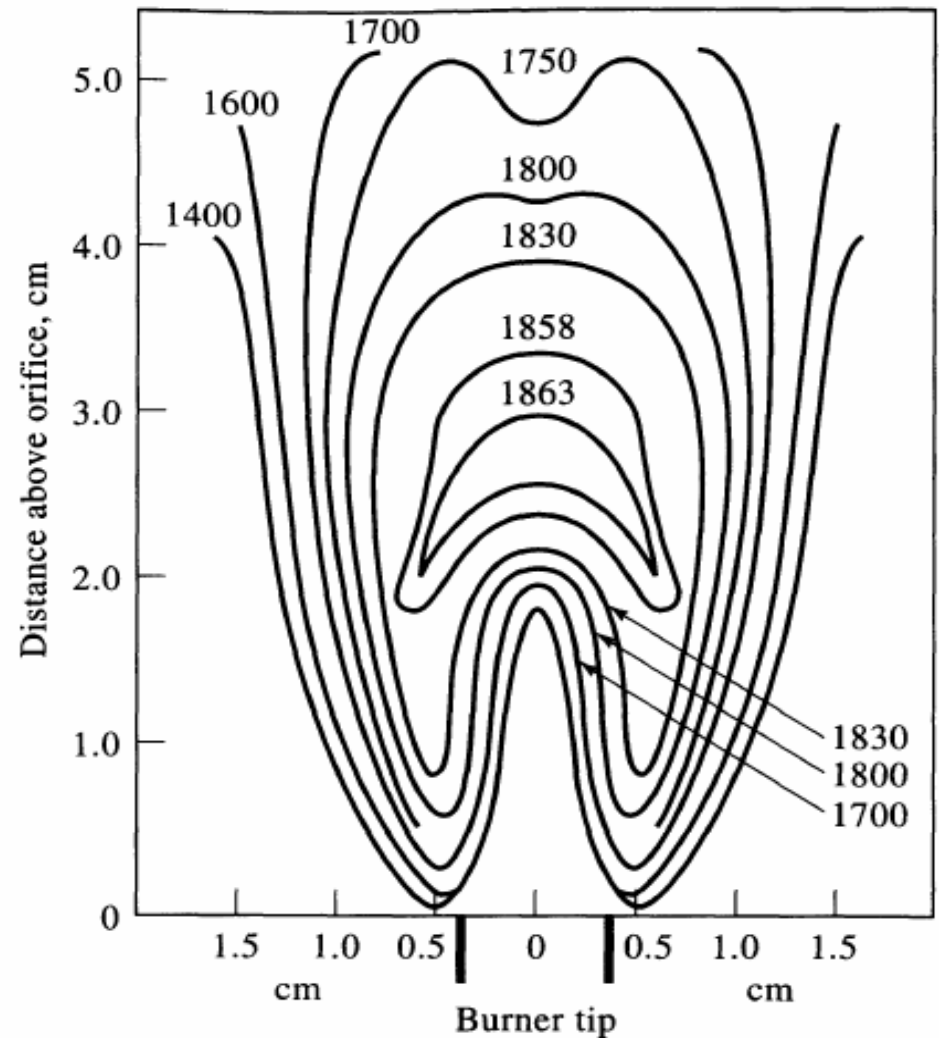
# Неравномерно разпределение на аерозола

- Неравномерно разпределение на капчиците – уравнение на Стокс

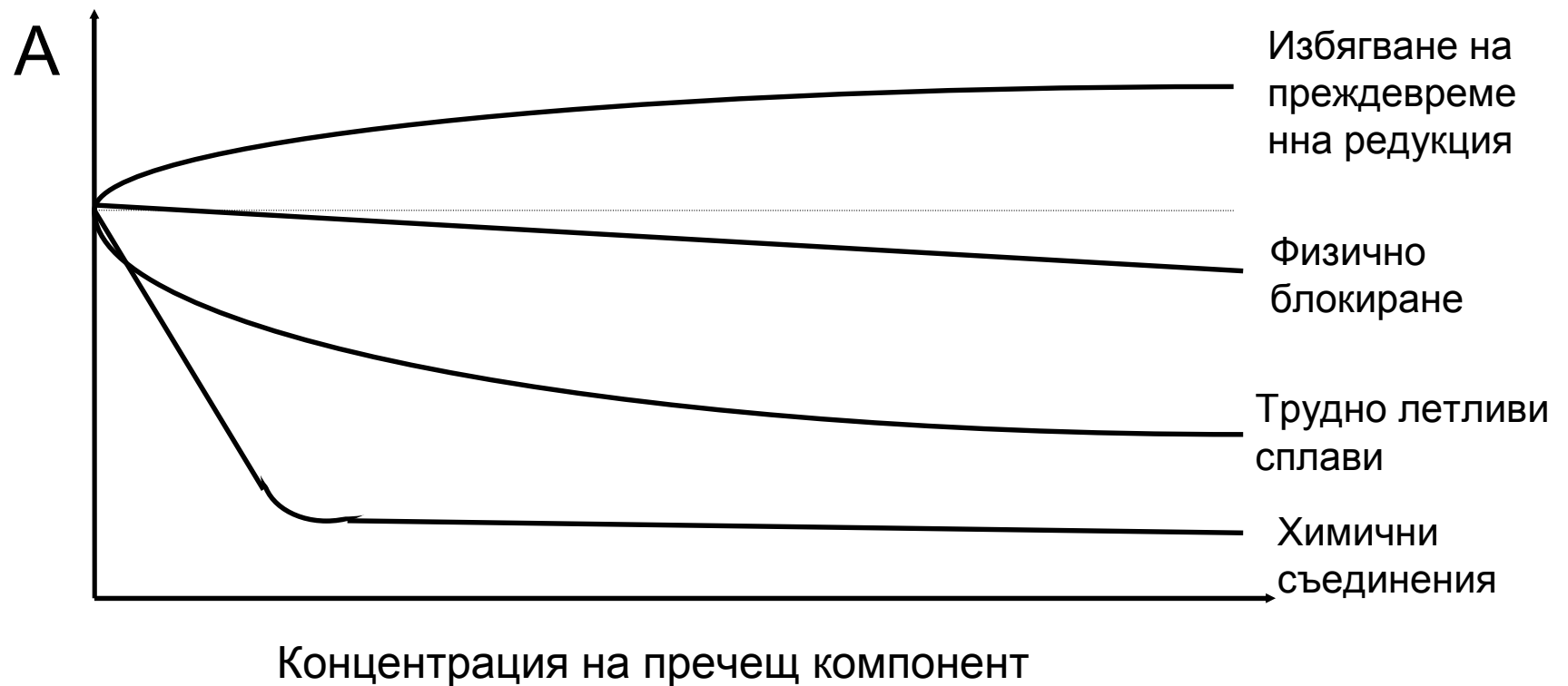
$$F = mg \approx 6\pi\eta r(V_g - V_s)$$

$$d_t^2 = d_0^2 - kt$$

$$d_t^2 = d_0^2 - k't$$




# Зависимости на абсорбцията от концентрацията на пречещия компонент при различни механизми на пречене в кондензирана фаза



# ХИМИЧНО ПРЕЧЕНЕ



Трудно  
летливо  
съединение

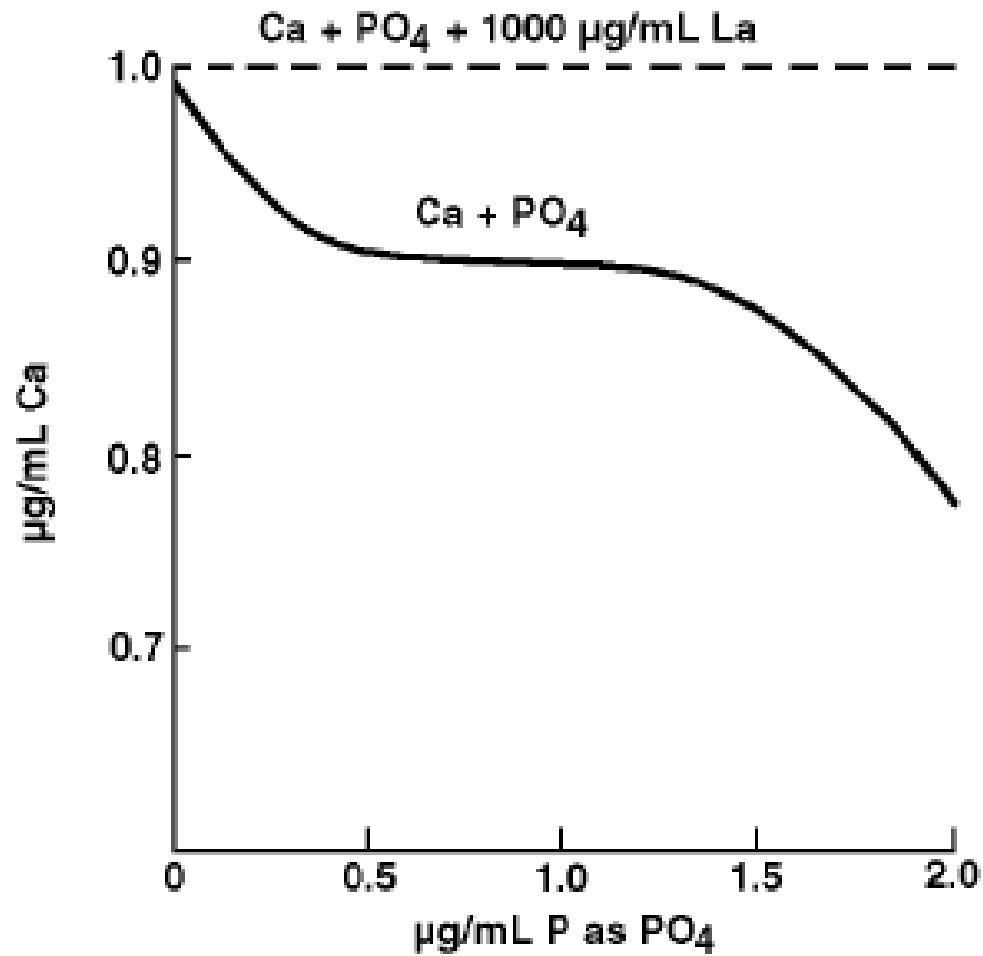


Освобождаваща  
добавка

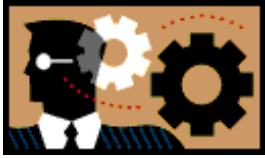
$$K_d = \frac{P_M \cdot P_Y}{P_{MY}}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{KT}$$

# ХИМИЧНО ПРЕЧЕНЕ



# Йонизационно пречене



Защо йонизацията на анализа в пламъка е нежелан процес ?

Наличието на йонизация в пламъка – е ли йонизационно пречене ?

Може ли да намалим йонизационното пречене при разреждане ?

# Йонизационно пречене

- Уравнение на Саха

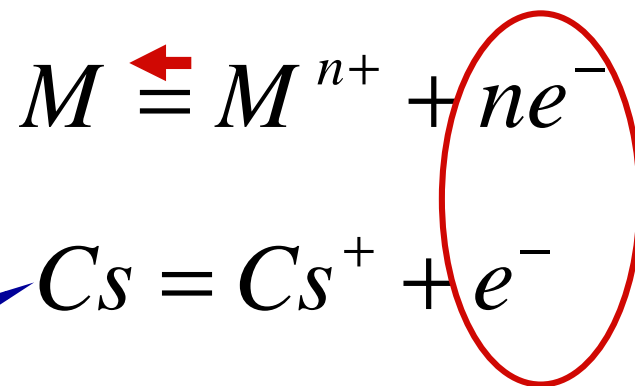
$$\frac{M^+}{M} = \frac{g^+}{g} g_e \frac{(2\pi m_e)^{3/2} K T)^{5/2}}{\eta_e h^3} e^{-\frac{\Delta E_i}{K T}}$$

$$K_i = \frac{P_{M^+} \cdot P_{e^-}^n}{P_M}$$

$$\alpha_i = \frac{P_{M^+}}{P_{M_0}} = \sqrt{\frac{K_i \cdot P_M}{P_0^2}}$$

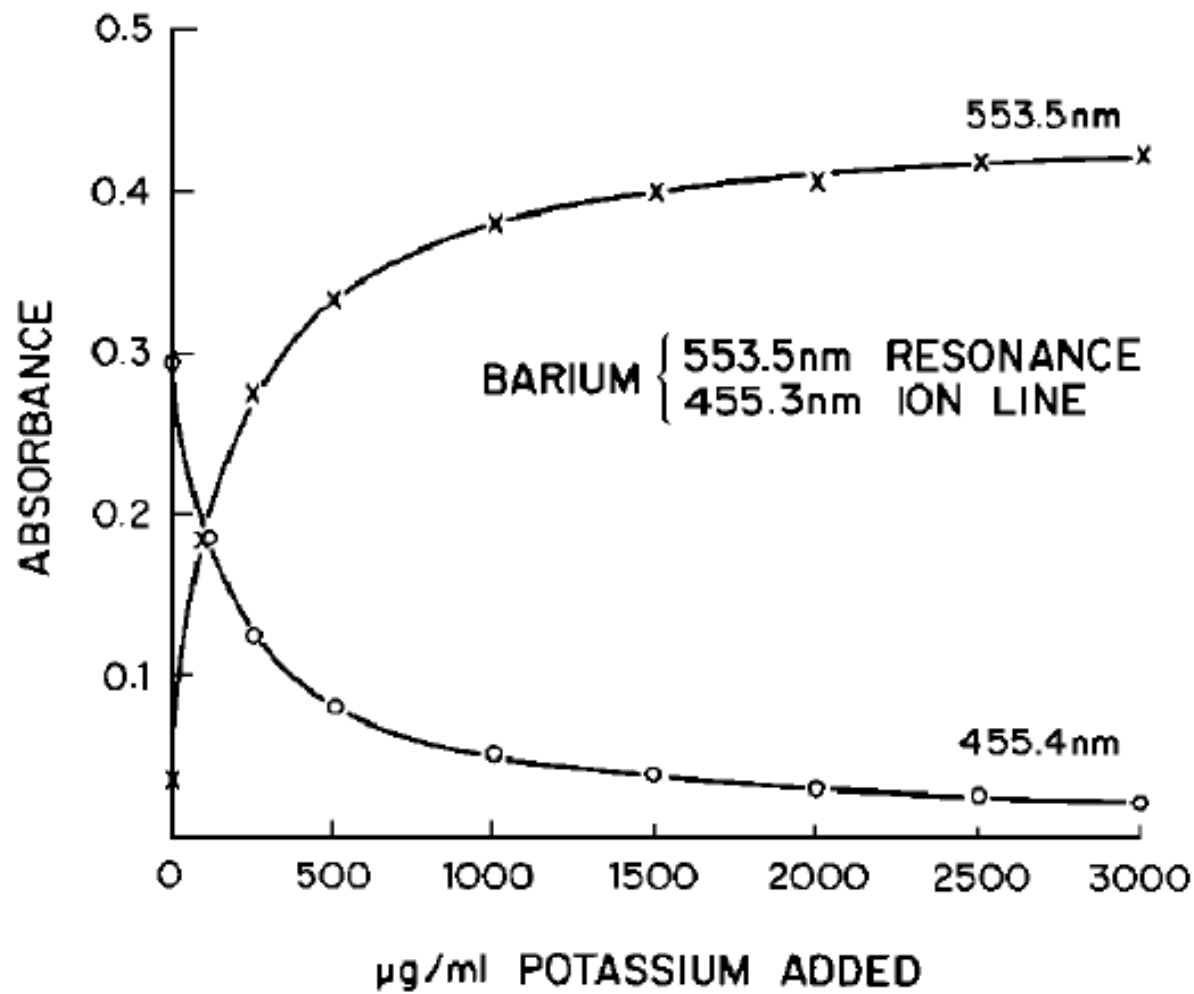
Йонизационното пречене не се премахва при разреждане !!

Нараства при “горещи” пламъци !



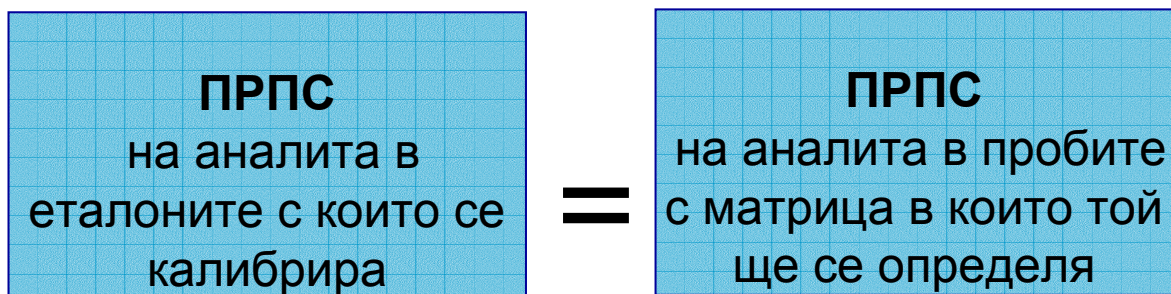
Йонизационен  
буфер

# Елиминиране на йонизационен ефект върху Ва чрез внасяне на К



## Методи за оптимизиране на пламъковото атомно абсорбционно определяне.

- **оптимизиране на:**
  - ◆ температура,  $h$  стехиометрия,  $V_a$  - вид пламък
- **органични разтвори**
- **спектро-химични буфери и освобождаващи добавки**
- **химично разделяне**





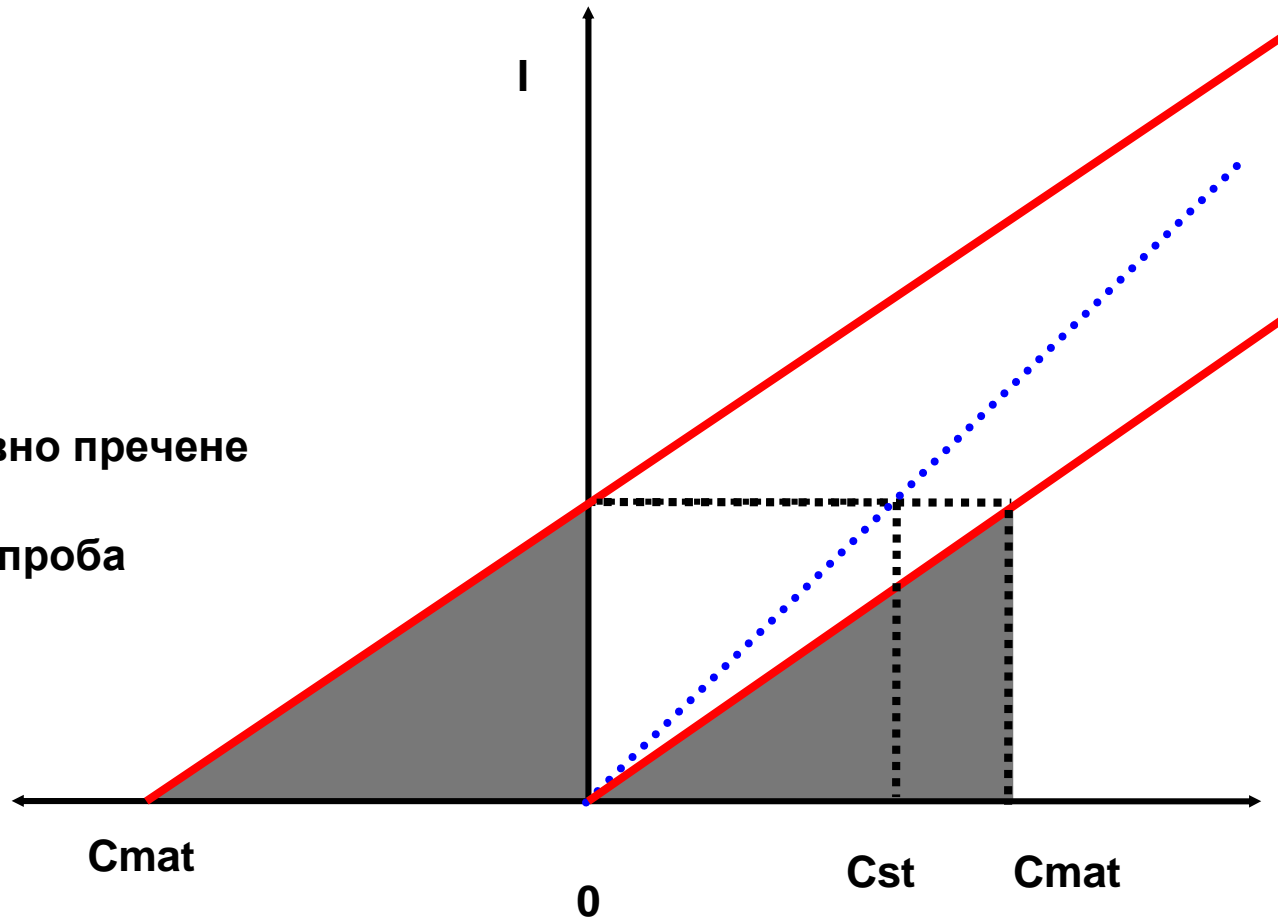
# Методи за елиминиране на преченията

- Разреждане на пробния разтвор не помага при йонизационното пречене
- Матрични ССМ
- Имитация на матрицата - изравняване на стандартите с пробата
- Изкуствени стандарти
- Методът на вътрешния стандарт
- Метод на стандартната добавка

# Метод на стандартната добавка

## ИЗИСКВАНИЯ

- линейна зависимост сигнал/концентрация
- отсъствие на адитивно пречене
- нулиране по празна проба

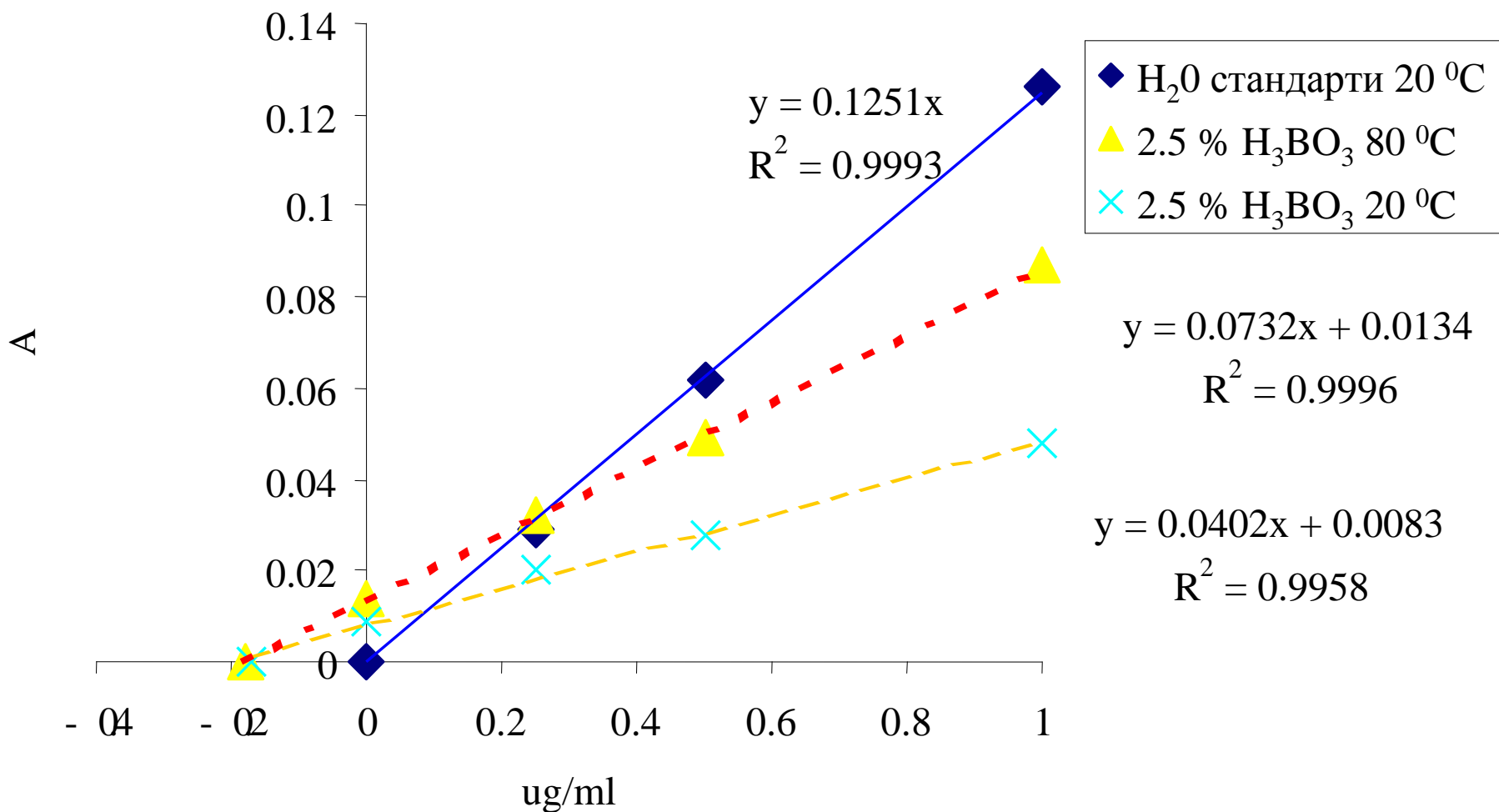


Методът на стандартната добавка отчита мултипликативно пречене и е неприложим при наличие на адитивно пречене

Може да има ограничен ефект при химични пречения (стехиометрия) или при йонизационни

# Метод на стандартната добавка

## Определяне на Си в борна киселина



## Днес разгледахме:

### 1. Проблеми на качествения и количествен анализ.

Селективност, характеристичност, специфичност.

### 2. ПРЕЧЕНИЯ - МАТРИЧЕН ЕФЕКТ. Неспектрални пречения.

- Транспортни пречения
- Пречения в кондензирана и газова фаза: физично блокиране; химично и йонизационно пречене.

### 3. Методи за отчитане и редукция на матричните ефекти.

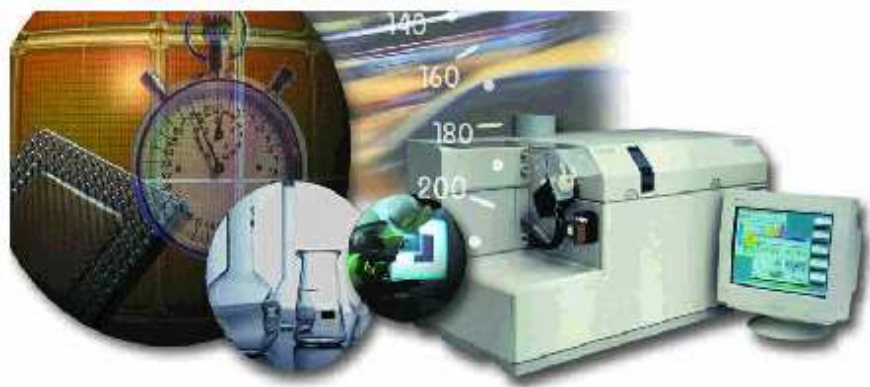
- Еталони - RM и SRM
- Изкуствени стандарти
- Дотирани матрици
- Метод на стандартната добавка



# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

## ЛЕКЦИЯ 7

### ЕЛЕКТРОТЕРМИЧНА АТОМНО-АБСОРБЦИОННА СПЕКТРОМЕТРИЯ ETAAS



*УХ II курс редовно летен семестър 2009*

*У "П. Хилендарски" КАХ ИМА I част УХ II курс редовно 2009 доц.д-р В. Кметов*

**1. Атомно-абсорбционен анализ - аналитични характеристики на FAAS приложение предимства и недостатъци**

**2. Електротермичен атомизатор - отворен и затворен тип, изисквания към материала и устройството.**

- Модел на Лвов и Масман
- Платформа на Лвов
- STPF - Концепция Славин
- Напречно нагрята тип Фрех

**2. Механизъм на атомизиране в графитна пещ -**

- Пробовъвеждане - разтвори, емулсии, суспензии.
- Термодинамично описание. Пиролиза и карборедукция
- Температурни програми за фракционно изпарение - Криви на Велц.
- Модификатори - Едигер 1975

**3. Аналитични особености на ETAAS анализа**

- Работа с транзитни сигнали
- Калибрация - Характеристична маса. Абсолютен анализ.
- Предимства и недостатъци - на ETAAS - оптимизиране

# Аналитични характеристики на FAAS

- Могат да се анализират ~ 60 химични елемента - последователно монохроматични лампи за всеки определяем елемент
- Не е приложим за: трудно атомизиращи Ti, Zr, неметали H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C (продукти на пламъка), S, халогенни елементи и инертни газове (< 150 nm - не се пропуска от въздуха)
- Пробите се превеждат в разтвор (до 5% солево съдържание) който се пулверизира в пламъка –  
/ограничения по отношение на р-ра – транспортни пречения/
- Само 5% -10% от аерозола състоящ се от фини капчици достига до пламъка
- За анализ се консумират 5-10 ml разтвор, на елемент
- Анализа е деструктивен, метода относителен
- Бързо и възпроизводимо измерване на абсорбционните сигнали при непрекъснато пробовъвеждане и постоянен сигнал (steady state)
- Лесна калибрация по водни стандарти. Линеен диапазон до 2 порядъка
- Възможност за определяне на съдържания 0.1 – 0.01 ppm / 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-6</sup> % /
- МОНОЕЛЕМЕНТЕН метод – бърз, лесен и евтин за малък брой определяеми елементи



# Характеристики на FAAS и ETAAS

ПРИЗНАК	FAAS
1. Вид на пробата	разтвор
2. Количество проба	<b>ml</b>
3. Време на престой на пътя на лъча	<b>ms</b>
4. Граници на откриване	<b><math>10^{-5}</math> %</b>
5. Промяна на температурата	фиксирана за дадения пламък
6. Възможност за отделна температурна програма за всеки елемент	НЕ
7. Бързина	Бърз
8. Цена	Евтин

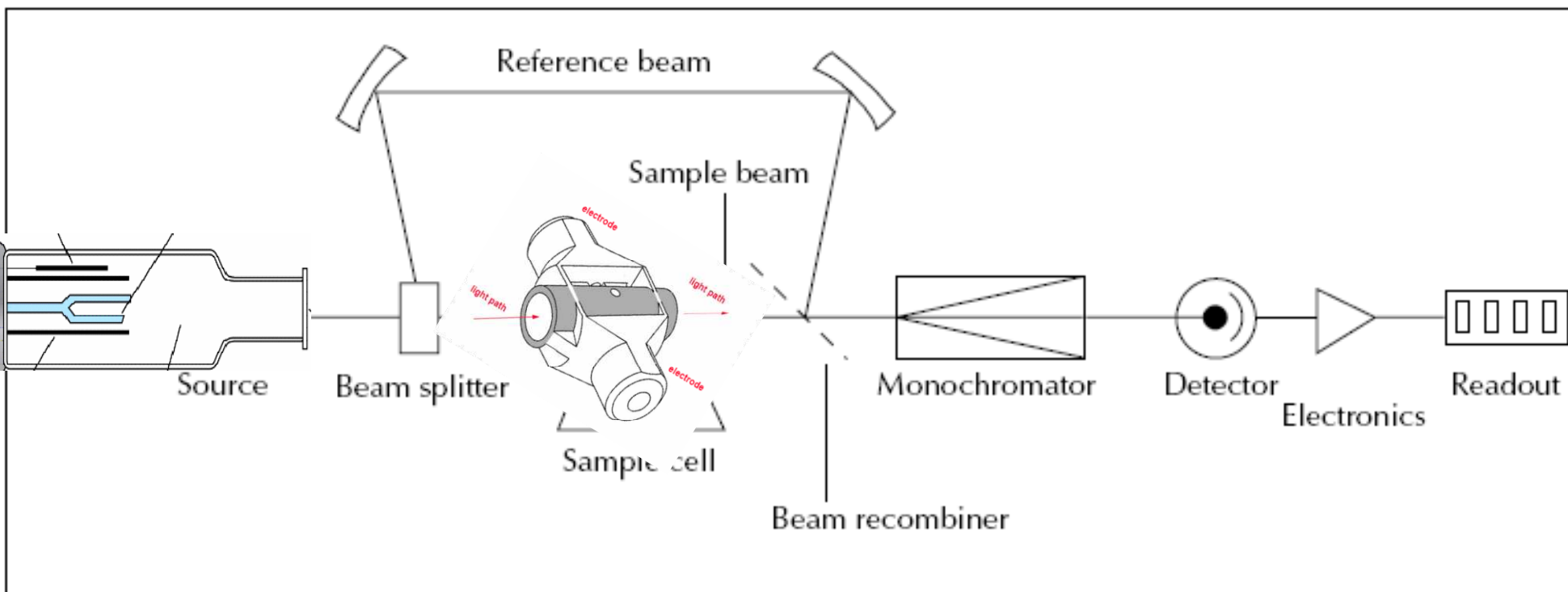


# Характеристики на FAAS и ETAAS

ПРИЗНАК	FAAS	ETAAS
1. Вид на пробата	разтвор	разтвори, суспензии, твърди проби
2. Количество проба	<b>ml</b>	<b>μl</b>
3. Време на престой на пътя на лъча	<b>ms</b>	<b>S</b>
4. Граници на откриване	<b>10<sup>-5</sup> %</b>	<b>10<sup>-7</sup> %</b>
5. Промяна на температурата	фиксирана за дадения пламък	Контролирана промяна - температурна програма
6. Възможност за отделна температурна програма за всеки елемент	НЕ	ДА
7. Бързина	Бърз	Бавен
8. Цена	Евтин	Скъп

## Основни апаратурни компоненти

- (специфичен) източник на светлинно лъчение
- атомна клетка, генерираща атомни пари
- средство за измерване на абсорбираната специфична светлина





# Електротермичен атолизатор

устройство за получаване на свободни атоми при съпротивителното нагряване на пробен контейнер през който се пропуска електричен ток

## Изисквания към електротермичния атолизатор

- Термично и химически резистентен материал на атолизатора
- Бързо и възпроизводимо нагряване до 3000 °С, контролирано чрез подаваното напрежение
- Изотермичност
- Достъпен и евтин
- Възможност за възпроизводимо въвеждане на разтвори, емулсии, суспензии и твърди проби
- Възможности за автоматизация

# Електротермичен атомизатор ETAAS

## ВИДОВЕ

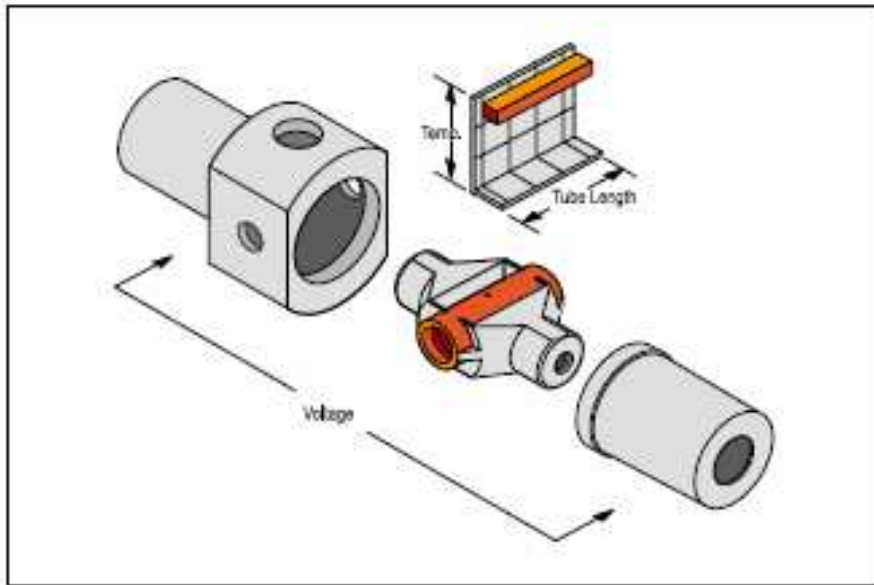
- Отворен тип
- Затворен тип -  
най-често - графитови тръбички  
(графитни кювети, пещи – graphite furnace GF)

## История на GFAAS;

- Модел на Лвов - 1959 - 61 г.
- Масман - 1968 г.
- Платформа на Лвов - 1978
- STPF - Концепция Славин - 1984
- Напречно нагрята тип Фрех - 1990
- Нови дизайни Гюлмединов (DSGA) - тип TVHA Катцков 2000



# Графитна кювета



**Пиролитен графит** – пиролизно разпадане на метан в инертна среда

Материала е топло и електропроводим; издържа на промени в  $T$ , нетопим е, не пропуска газове; лесно чистим; траен; евтин

**пространствена и времева изотермичност**

**Резистентност и дълговременна издръжливост**



# Types of Graphite Furnace

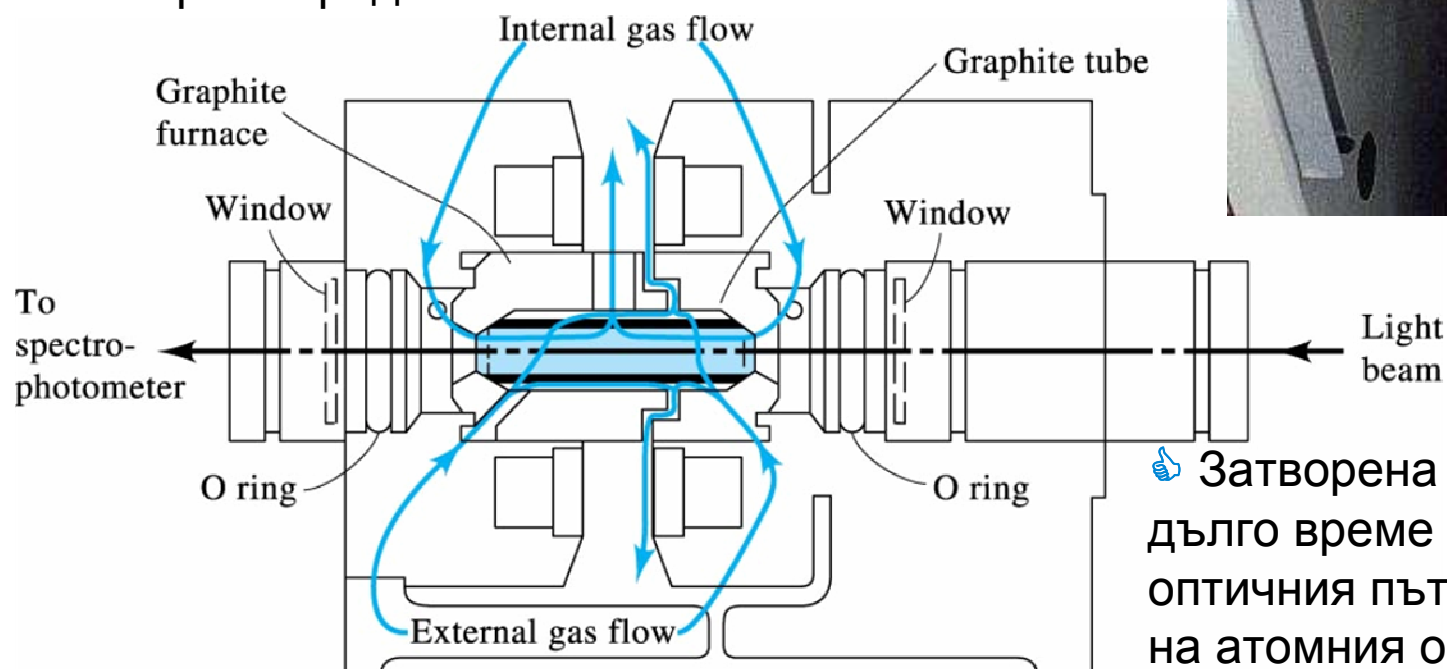
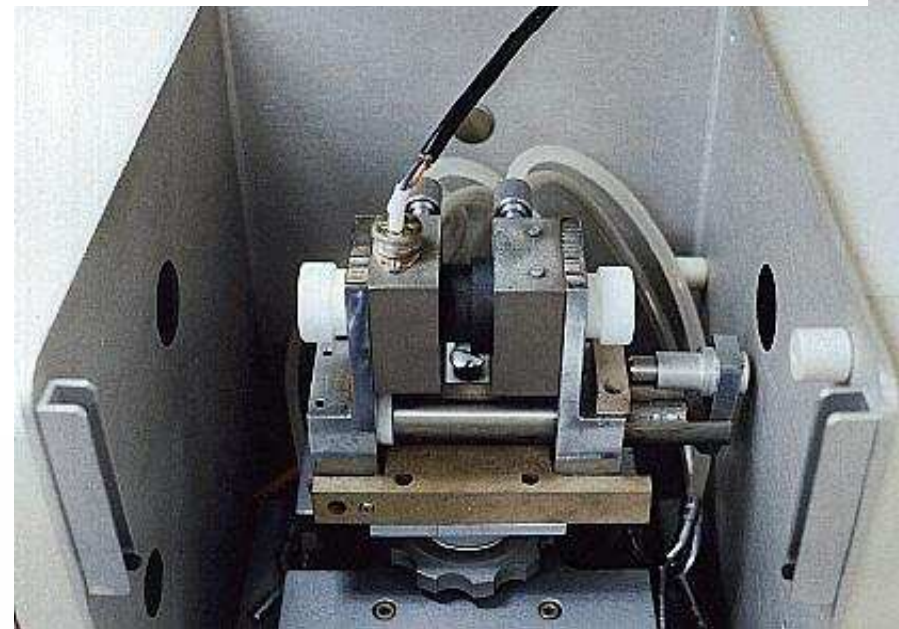


# Схема на електротермичен атомизатор

👍 бързо и възпроизводимо нагряване до 3000 °С контролирано чрез подаваното напрежение, водна риза за охлаждане.

👍 Атомизация чрез редукция от С – хетерофазна и газова.

👍 Инертна среда Ar

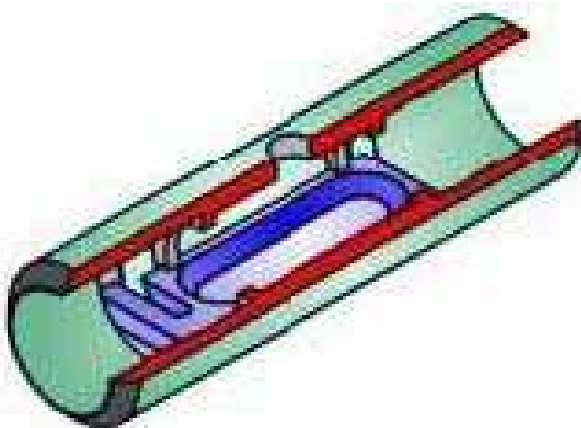


👍 Затворена система (спрян поток аргон) дълго време на престой на атомите на оптичния път – 1- 2 s - висока плътност на атомния облак – висок сигнал

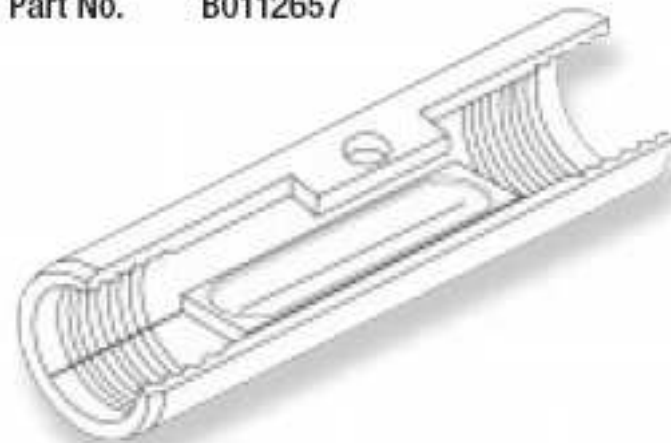
👍 Висока чувствителност – ниски граници на откриване LOQ –  $10^{-8}$  % 0,1 ppb

## 2. Механизъм на атомизиране в графитна пещ

- Пробовъвеждане - разтвори, емулсии, суспензии.
- Термодинамично описание. Пиролиза и карборедукция
- Температурни програми за фракционно изпарение - Криви на Велц.
- Модификатори



Part No. B0112657





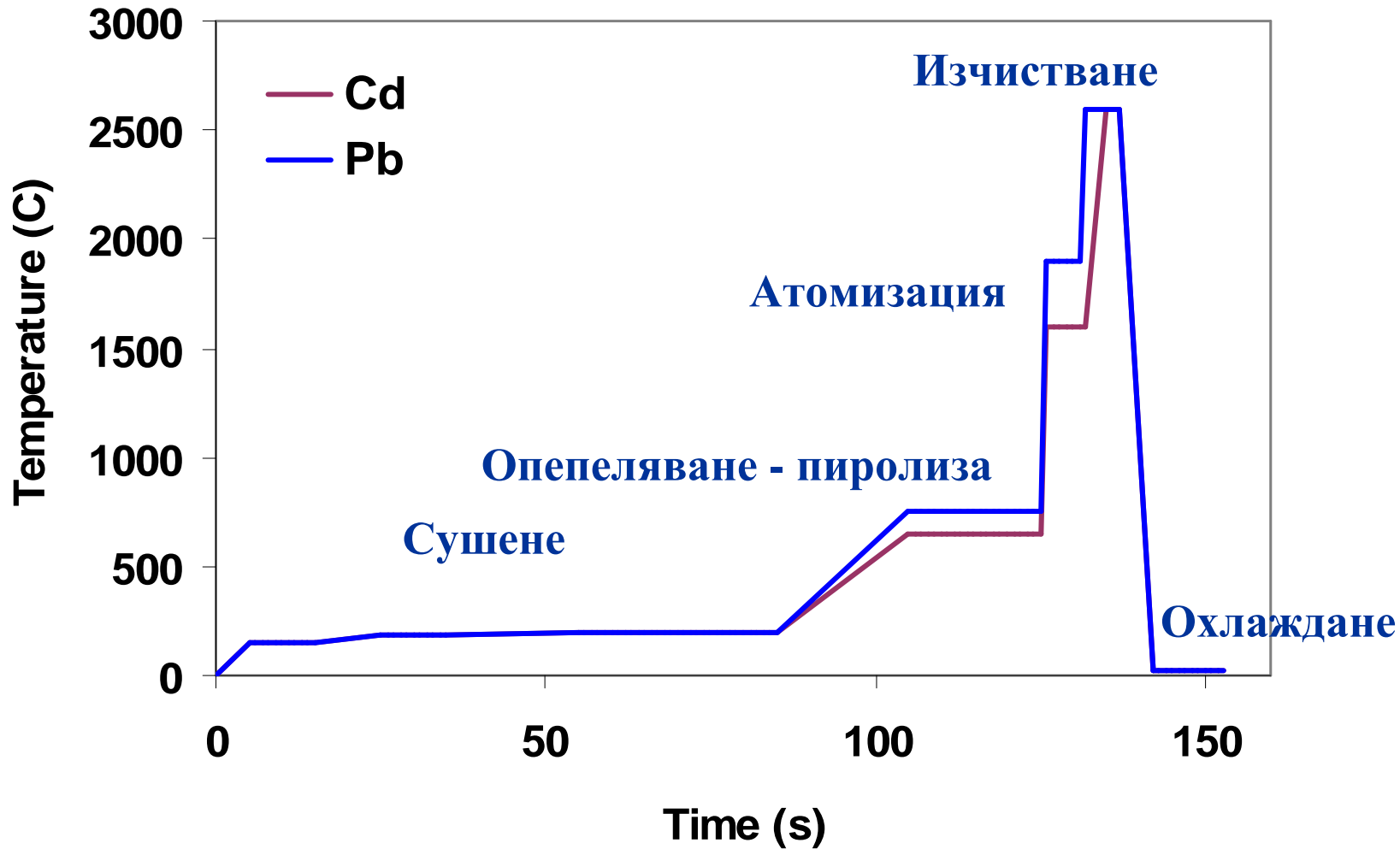
# Пробовъвеждане



Подходящи  
обеми от 5 до  
100  $\mu\text{l}$

- 👍 Директно въвеждане на много малки -  $\mu\text{l}$  количества проба
- 👍 Цялото количество проба се използва за анализ
- 👍 Възможност за въвеждане на емулсии, суспензии и твърди проби

# ТЕМПЕРАТУРНИ ПРОГРАМИ за Pb и Cd определяне чрез ETAAS



👍 Температурна програма съобразена със особеностите на обекта и елемента за анализ

**изсушаване – опепеляване – атомизация – изчистване**

# Електротермична атомизация

Куха графитна тръбичка с платформа – за **Cr** пиролитна тръба и платформа

Пробата се дозира върху платформата с микродозатор **20  $\mu$ l**, през малък отвор върху тръбичката

Тръбичката се загрява електросъпротивително на няколко стъпки съобразно поведението на анализа – за **Cr** :

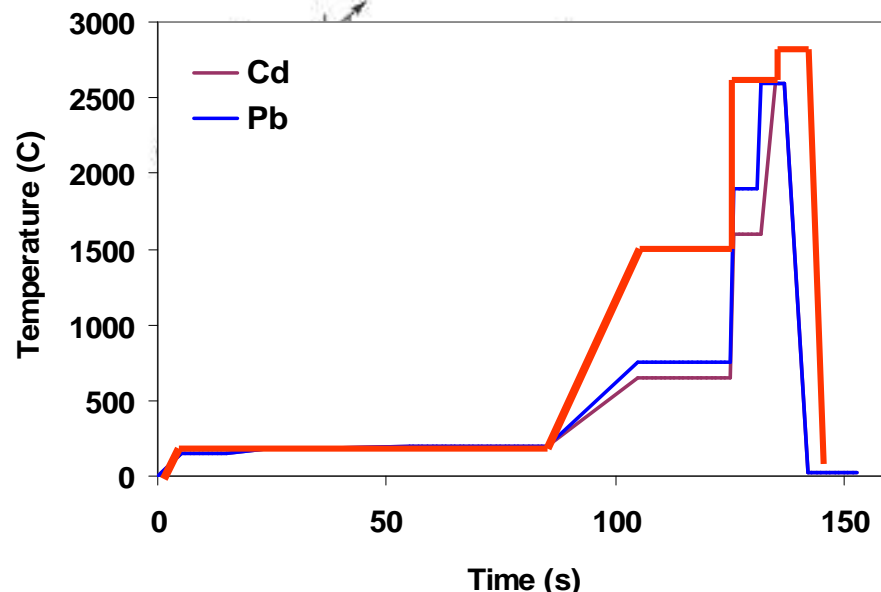
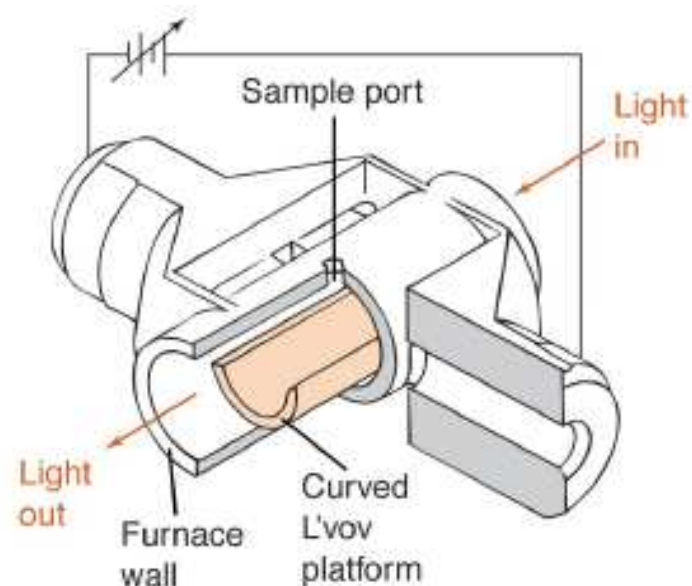
30-40s до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (изпаряване на разтворителя)

30s до  **$1600\text{ }^{\circ}\text{C}$**  (опепеляване на органичната материя)

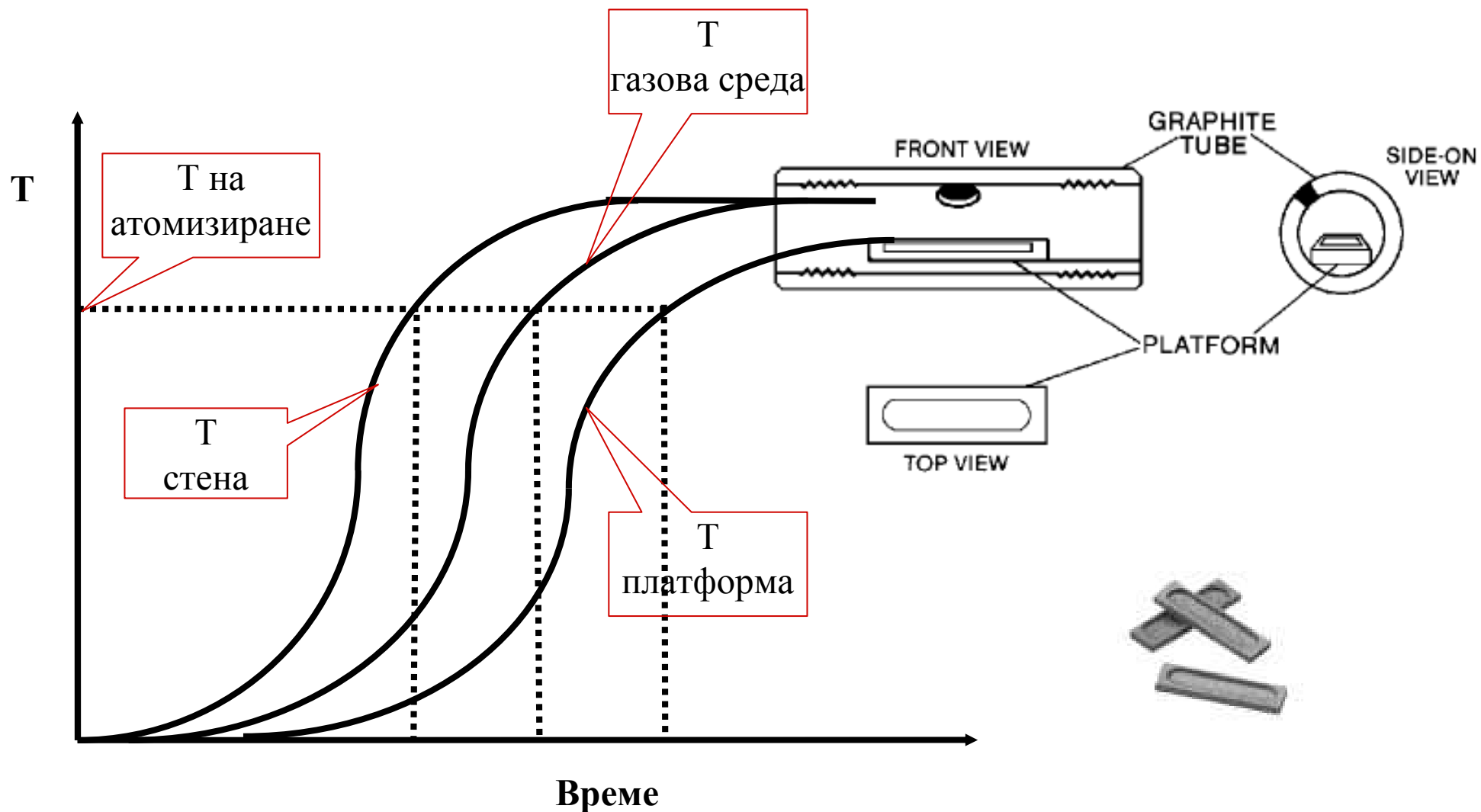
**МОДИФИКАТОР** за **Cr**  $0,05\text{ mg Mg(NO}_3)_2$

бързо загряване до  **$2600\text{ }^{\circ}\text{C}$**   
(изпарение и атомизация)

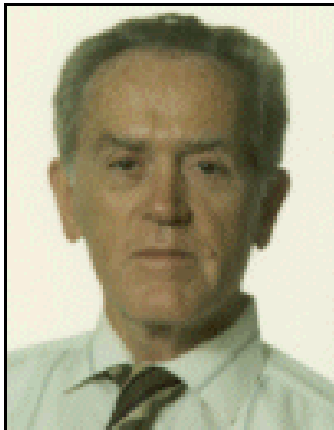
**Изчистване** –  **$2650\text{ }^{\circ}\text{C}$**  по време на загряването тръбичката се обдухва с поток от **Ar**, за да се предотврати нейното изгаряне.



# Зависимост температура-време в графитен атоизатор с платформа на Лвов



## The “Stabilized Temperature Platform Furnace” Concept



### High quality pyrolytically-coated graphite tubes:

- provide an impervious, non-reactive surface

### L'vov platform:

- delays atomization until stable temperature conditions are achieved

### Maximum power atomization:

- hastens establishment of stable atomization temperature and enhances the temperature lag between heating of the tube wall (and atmosphere) and the platform

### Internal gas stop:

- maximizes residence time of atoms in the furnace

### Fast spectrometer electronics:

- provide accurate measurement of rapidly changing signal

### Peak area measurement:

- quantitates all analyte atoms passing through the furnace
- independent of matrix-dependent analyte volatilization rates

### Baseline offset correction:

- improves accuracy of peak area measurement by compensating for small changes in the baseline

### Matrix modification:

- improves matrix removal during pretreatment
- delays analyte volatilization allowing additional time for stabilization of the gas phase temperature

### Zeeman effect background correction:

- corrects for high sample background, structured background absorption and spectral interferences for all elements at all wavelengths

1. Атомно-абсорбционен анализ - аналитични характеристики на FAAS приложение предимства и недостатъци

2. Електротермичен атомизатор - отворен и затворен тип, изисквания към материала и устройството.

- Модел на Лвов и Масман
- Платформа на Лвов
- STPF - Концепция Славин
- Напречно нагрят тип Фрех

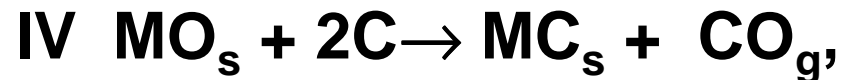
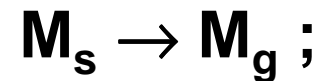
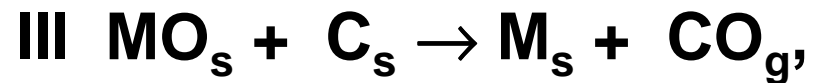
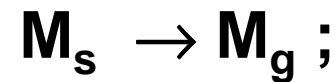
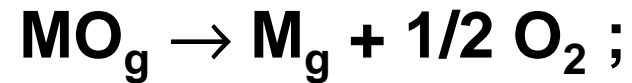
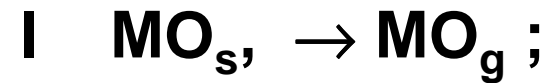
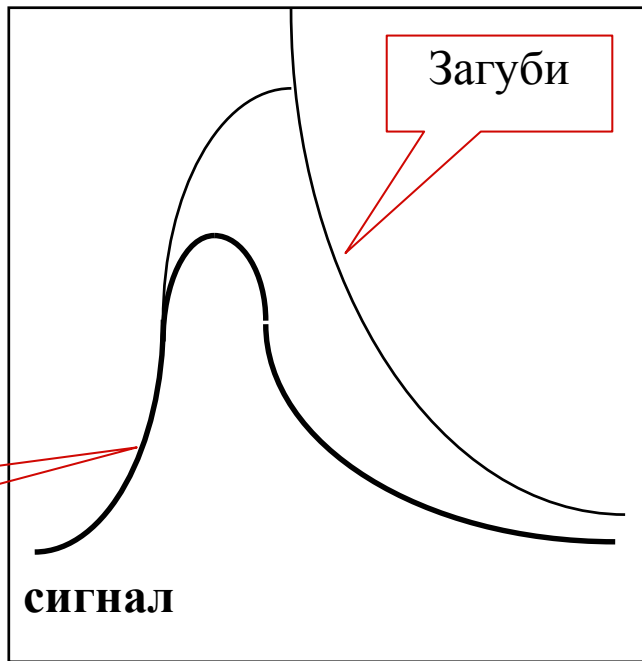
**2. Механизъм на атомизиране в графитна пещ -**

- Пробовъвеждане - разтвори, емулсии, суспензии.
- Термодинамично описание. Пиролиза и карборедукция
- Температурни програми за фракционно изпарение - Криви на Велц.
- Модификатори - Едигер 1975

**3. Аналитични особености на ETAAS анализа**

- Работа с транзиентни сигнали
- Калибрация - Характеристична маса. Абсолютен анализ.
- Предимства и недостатъци - на ETAAS - оптимизиране

# Механизъм на атомизация

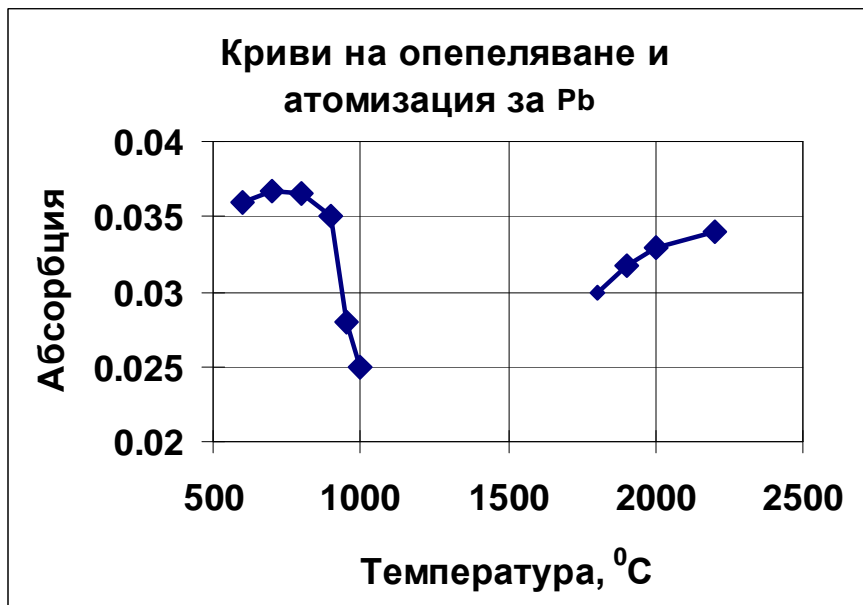
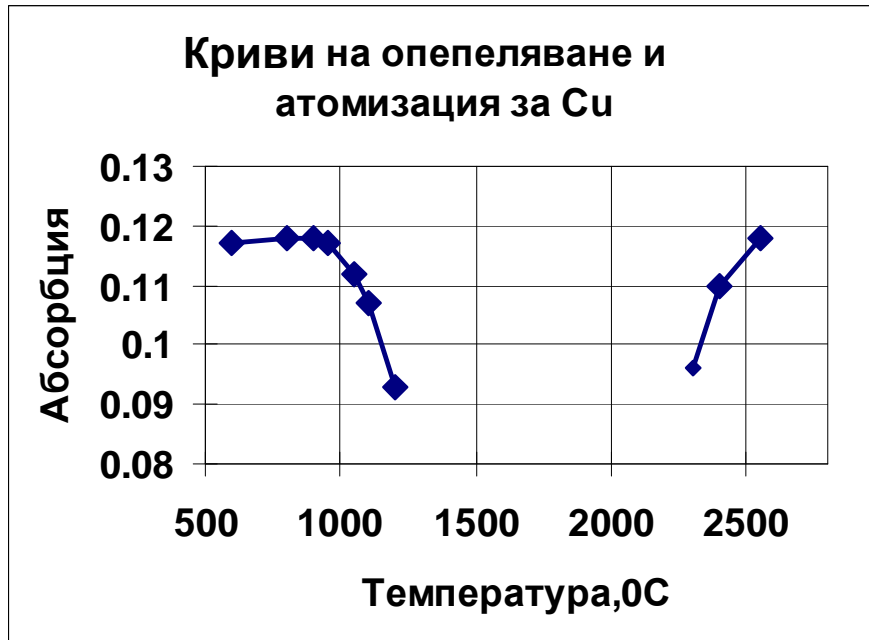


$$\int_0^{\infty} N(t)dt = N_0\tau$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dt}(in) - \frac{dN}{dt}(out)$$

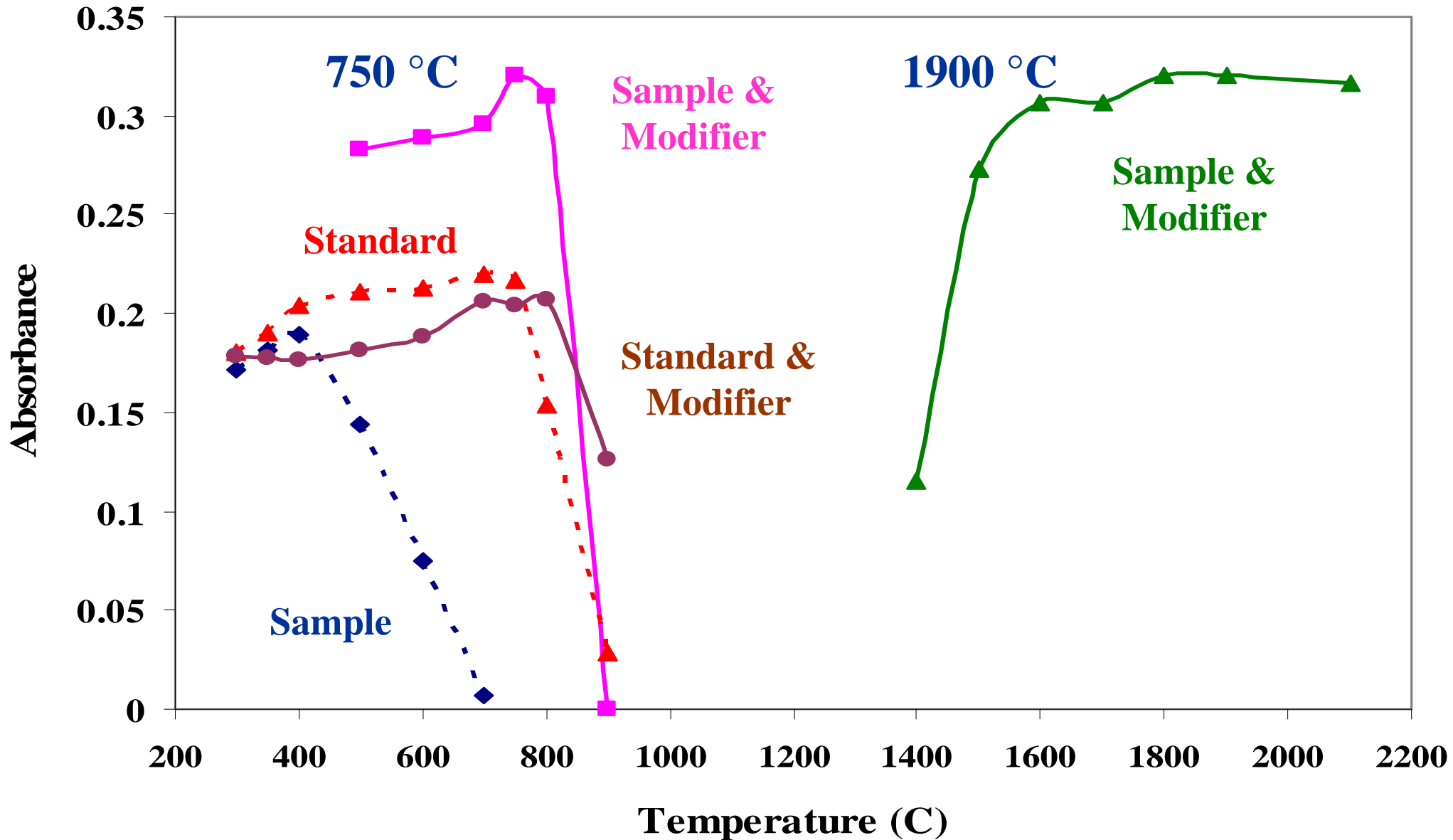


# Температурни програми



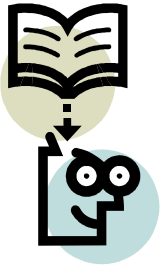


# Криви на Велц при определяне на Pb чрез ETAAS



# ТЕМПЕРАТУРНИ ПРОГРАМИ за Pb и Cd определяне чрез ETAAS

Step	Pb				Cd			
	T (°C)	Time (s)		Gas flow (ml/min)	T (°C)	Time (s)		Gas flow (ml/min)
		Ramp	Hold			Ramp	Hold	
1	150	5	10	300	150	5	10	300
2	180	10	10	300	180	10	10	300
3	200	20	30	300	200	20	30	300
4	750	20	20	300	650	20	20	300
5	1900	1	5	0	1600	1	6	0
6	2600	3	2	300	2600	3	2	300
7	20	5	10	300	20	5	10	300

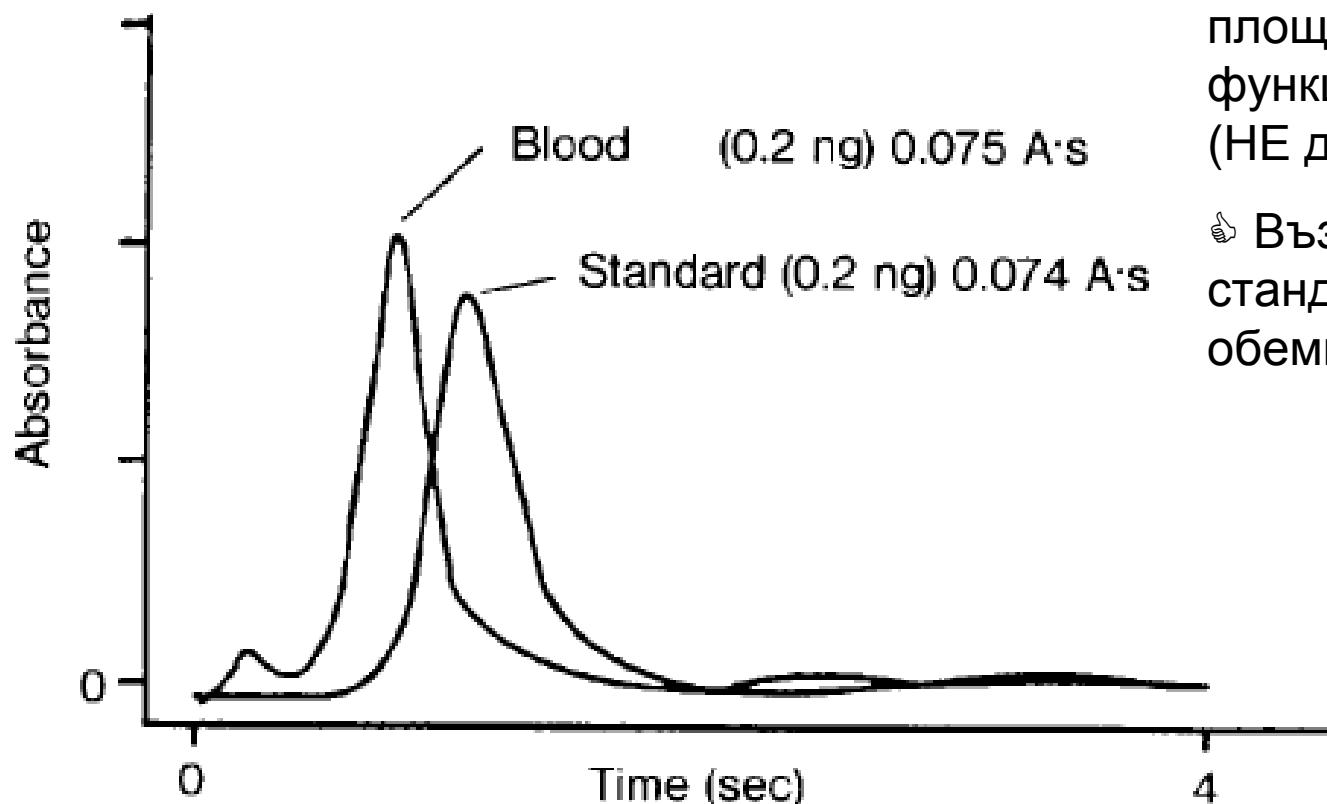


# МОДИФИКАТОР

- Модификатор – субстанция, добавяна в атомизатора обикновено в 1000 кратен излишък с което се модифицира температурното поведение на анализа или матрицата
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  универсален модификатор (200  $\mu\text{g}$  )
  - Pb: от **400 °C** до **750 °C**
  - Cd: от **300 °C** до **650 °C**
- Температура на атомизация се подбира с оглед компромис между термо-експанзията и ефективната атомизация

1. Атомно-абсорбционен анализ - аналитични характеристики на FAAS приложение предимства и недостатъци
2. Електротермичен атомизатор - отворен и затворен тип, изисквания към материала и устройството.
  - Модел на Лвов и Масман
  - Платформа на Лвов
  - STPF - Концепция Славин
  - Напречно нагрята тип Фрех
2. Механизъм на атомизиране в графитна пещ -
  - Пробовъвеждане - разтвори, емулсии, суспензии.
  - Термодинамично описание. Пиролиза и карборедукция
  - Температурни програми за фракционно изпарение - Криви на Велц.
  - Модификатори - Едигер 1975
3. Аналитични особености на ETAAS анализа
  - Работа с транзиентни сигнали
  - Калибрация - Характеристична маса. Абсолютен анализ.
  - Предимства и недостатъци - на ETAAS - оптимизиране

# Транзиентни сигнали



👉 Сигнала е **транзиентен** – променлив във времето – измерва се площта на пика  $A \cdot s$  която е линейна функция на количеството аналит (НЕ директно с концентрацията)

👉 Възможно е калибриране от един стандарт чрез внасяне на нарастващи обеми

СИГНАЛЪТ – площ или максимум – зависи от **масата** внесен аналит (pg)

**Характеристична концентрация** – масата аналит продуцираща сигнал  $A = 0.0044 A \cdot s$

# Аналитични приложения на ETAAS

- Чисти материали – електроника, оптика
- Биохимия и медицина
- Екологични проби – биологични обекти
- Ограничения – карбидо образуващи елементи
- Мощен високо чувствителен, но скъп и бавен, моноелементен аналитичен метод

Table 3. Atomic Spectroscopy Detection Limits (micrograms/liter)

Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP-OES	ICP-MS	Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP-OES	ICP-MS
Ag	1.5		0.005	0.6	0.002	Mo	45		0.03	0.5	0.001
Al	45		0.1	1	0.005 <sup>a</sup>	Na	0.3		0.005	0.5	0.0003 <sup>c</sup>
As	150	0.03	0.05	2	0.0006 <sup>b</sup>	Nb	1500			1	0.0006
Au	9		0.15	1	0.0009	Nd	1500			2	0.0004
B	1000		20	1	0.003 <sup>c</sup>	Ni	6		0.07	0.5	0.0004 <sup>c</sup>
Ba	15		0.35	0.03	0.00002 <sup>d</sup>	Os				6	
Be	1.5		0.008	0.09	0.003	P	75000		130	4	0.1 <sup>a</sup>
Bi	30	0.03	0.05	1	0.0006	Pb	15		0.05	1	0.00004 <sup>d</sup>
Br					0.2	Pd	30		0.09	2	0.0005
C					0.8 <sup>e</sup>	Pr	7500			2	0.00009
Ca										1	0.002
Cd										5	0.0004
Ce										0.5	0.0003
Cl										5	0.0002
Co										1	0.0002
Cr										10	28 <sup>j</sup>
Cs										2	0.0009
Cu										0.1	0.004
Dy										4	0.0007 <sup>b</sup>
Er										10	0.03 <sup>a</sup>
Eu										2	0.0002
F										2	0.0005 <sup>a</sup>
Fe										0.05	0.00002 <sup>d</sup>
Ga										1	0.0005
Gd										2	0.00004
Ge										2	0.0008 <sup>k</sup>
Hf										2	0.0004
Hg										0.4	0.003 <sup>l</sup>
Ho										2	0.0002
I										0.6	0.00006
In	30			1	0.0007	U	15000			10	0.0001
Ir	900		3.0	1	0.001	V	60		0.1	0.5	0.0005
K	3		0.005	1	0.0002 <sup>d</sup>	W	1500			1	0.005
La	3000			0.4	0.0009	Y	75			0.2	0.0002
Li	0.8		0.06	0.3	0.001 <sup>c</sup>	Yb	8			0.1	0.0002 <sup>m</sup>
Lu	1000			0.1	0.00005	Zn	1.5		0.02	0.2	0.0003 <sup>d</sup>
Mg	0.15		0.004	0.04	0.0003 <sup>c</sup>	Zr	450			0.5	0.0003
Mn	1.5		0.005	0.1	0.00007 <sup>d</sup>						

Елемент	λ nm	LOQ FAAS μg/L	LOQ ETAAS μg/L
<b>Cu</b>	<b>324.8</b>	<b>1</b>	<b>0.02</b>
<b>Mg</b>	<b>285.2</b>	<b>0.1</b>	<b>0.004</b>
<b>Pb</b>	<b>217.0</b>	<b>10</b>	<b>0.05</b>
<b>Au</b>	<b>328.1</b>	<b>6</b>	<b>0.1</b>
<b>Zr</b>	<b>360.1</b>	<b>300</b>	<b>-</b>

# Предимства и недостатъци на ETAAS в сравнение с FAAS

ПРЕДИМСТВА	НЕДОСТАТЪЦИ
<ul style="list-style-type: none"><li>☑ Внасяната проба може да бъде под формата на разтвор, суспензия или тв.вещество</li><li>☑ За анализ са необходими <math>\mu\text{l}</math> количества проба.</li><li>☑ Избягва се процеса на пулверизация</li><li>☑ Използува се цялото количество проба за анализ</li><li>☑ Работи се в инертна среда</li><li>☑ По-дълго време на престой на пътя на лъча</li><li>☑ По-ниски граници на откриване</li><li>☑ Контролирана промяна на температурата</li><li>☑ Възможност за създаване на отделна температурна програма за всеки елемент</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>☑ Неселективна абсорбция</li><li>☑ Бавен метод</li><li>☑ По-скъп метод</li></ul>



1. Атомно-абсорбционен анализ - аналитични характеристики на FAAS приложение предимства и недостатъци
2. Електротермичен атомизатор - отворен и затворен тип, изисквания към материала и устройството.
  - Модел на Лвов и Масман
  - Платформа на Лвов
  - STPF - Концепция Славин
  - Напречно нагрята тип Фрех
2. Механизъм на атомизиране в графитна пещ -
  - Пробовъвеждане - разтвори, емулсии, суспензии.
  - Термодинамично описание. Пиролиза и карборедукция
  - Температурни програми за фракционно изпарение - Криви на Велц.
  - Модификатори - Едигер 1975
3. Аналитични особености на ETAAS анализа
  - Работа с транзиентни сигнали
  - Калибрация - Характеристична маса. Абсолютен анализ.
  - Предимства и недостатъци - на ETAAS - оптимизиране



**Socrates**

**ПО ПРОГРАМАТА ЗА АКАДЕМИЧЕН ОБМЕН  
ЕРАЗЪМ**

В ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ при  
ПУ "Паисий ХИЛЕНДАРСКИ" гостува:



Universitat d'Alacant    Universidad de Alicante    University of Alicante

**U A**

**Prof. Dr. Antonio Canals  
Hernández**

**UNIVERSITY of ALICANTE -  
SPAIN**

**КОИТО ЩЕ ИЗНЕСЕ ИНТЕНЗИВЕН КУРС**

**Univariate Calibration on Instrumental Analysis**

**ЛЕКЦИИТЕ СА ОТ 9:00 до 12:30 и от 14:00 до 17:00 НА**

***10.04.2008 (петък) В***

**5 Аудитория, Ректорат**

**ПОКАНВАТ СЕ СТУДЕНТИ, ПРЕПОДАВАТЕЛИ, ГОСТИ**

Лекциите са на АНГЛИЙСКИ ЕЗИК



# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

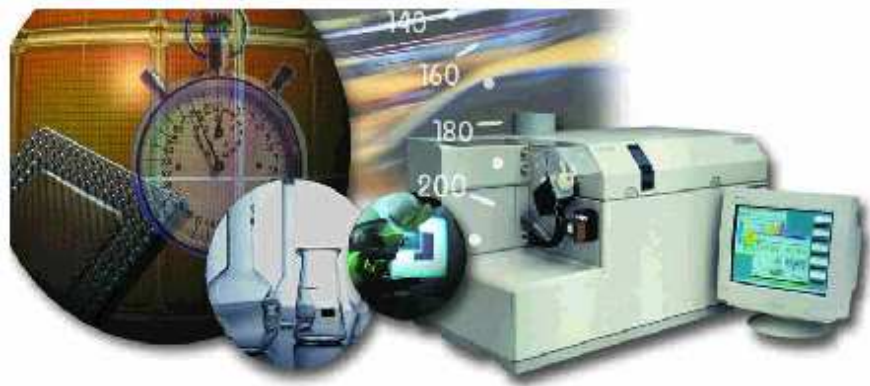
## ЛЕКЦИЯ 8

СПЕКТРАЛНИ ПРЕЧЕНИЯ -  
КОРЕКТОРИ НА ФОНОВА  
(неселективна ) АБСОРБЦИЯ

ХИДРИДНИ ТЕХНИКИ и МЕТОД НА  
СТУДЕНИТЕ ПАРИ

*УХ II курс редовно летен семестър 2009*

*У "П. Хилендарски" КАХ ИМА I част УХ II курс редовно 2009 доц.д-р В. Кметов*



## Лекция 8.

# СПЕКТРАЛНИ ПРЕЧЕНИЯ - КОРЕКТОРИ НА ФОНОВА (неселективна ) АБСОРБЦИЯ

### 1. Преговор - *Що е пречене при AAS*

### 2. Спектрални пречения

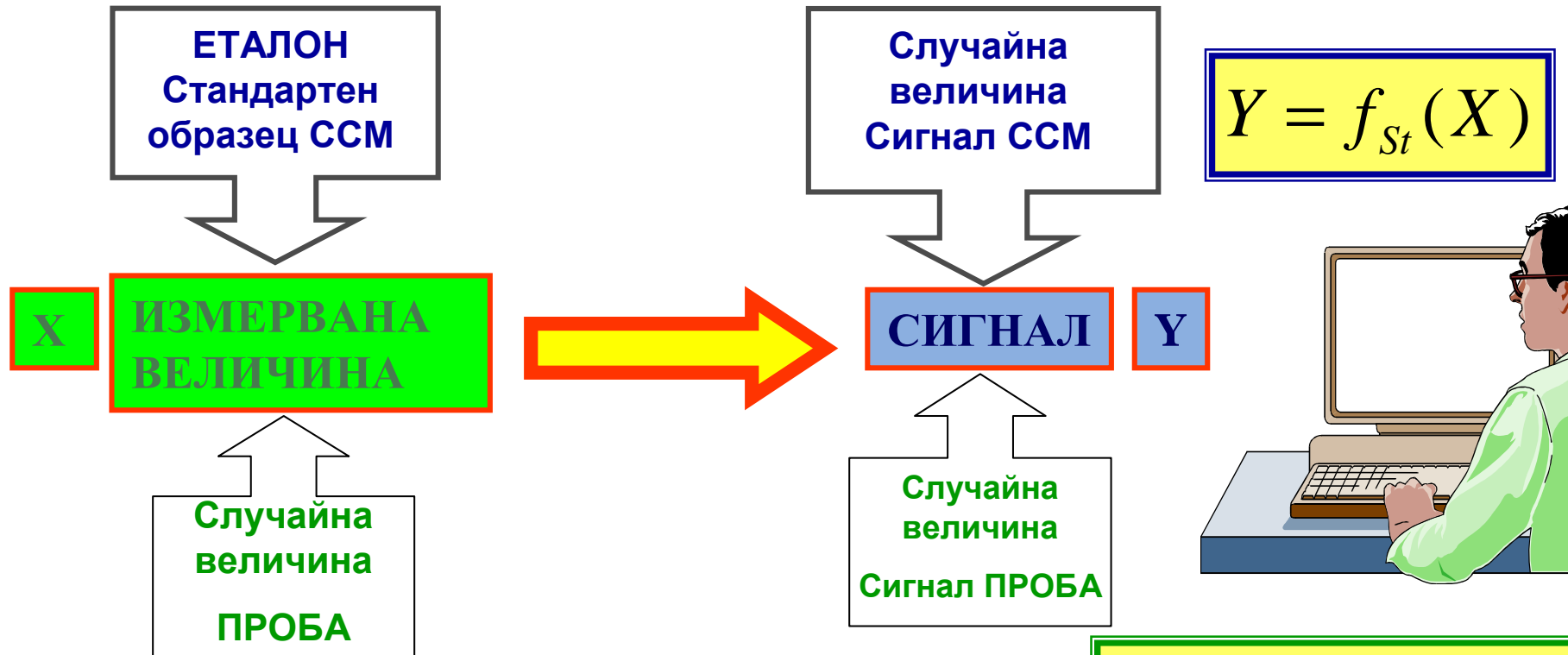
- съвпадение на линии
- близко разположени линии
- **НЕСЕЛЕКТИВНА АБСОРБЦИЯ** – структуриран и неструктуриран фон

### 3. Методи за корекция на $A_n$

- празна проба
- метод на съседните линии максимална дистанция 10 nm
- Смит-Хифти корекция
- Деутериев коректор - принципна схема
- Зееманова корекция принцип видове схеми
- Ограничения на бързо променящия се фон

### 4. Хидридна генерация и метод на студените пари

# Що е това пречене ?



Всяка стойност се разкрива при определено **въздействие** върху околния свят.

Стойността на величината се проявява при връзката на тази величина с други величини или при **сравнението** на въздействието и с това на еталони или стандарти.

**ПРЕЧЕНЕ – когато :**

$$f_{St} \neq f'_{проба}$$

# СЕЛЕКТИВНОСТ И СПЕЦИФИЧНОСТ

- **Селективността** се отнася до степента, в която методът може да се използва за определяне на дадени анализи в различни матрици, без пречения от страна на други компоненти с подобно поведение.

Характеристичност  
на ПОВЕДЕНИЕТО

(IUPAC, 2001)

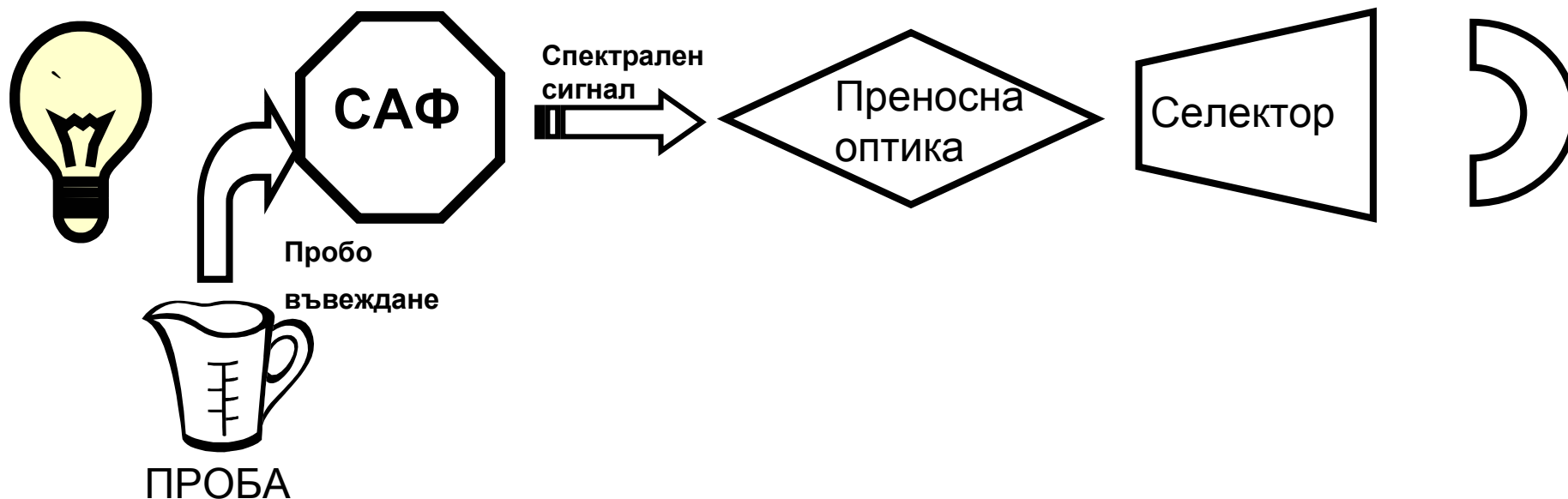
- **Специфичността** е 100% селективност

АТОМНАТА АБСОРБЦИЯ Е ИЗКЛЮЧИТЕЛНО  
**СЕЛЕКТИВЕН МЕТОД** –  
няма опасност да объркаме един елемент с друг.  
Практически няма съвпадение на резонансни линии

# Спектрални пречения

непълното отделяне на лъчението (погълнато или емитирано) от анализа от всички други лъчения попаднали върху детектора

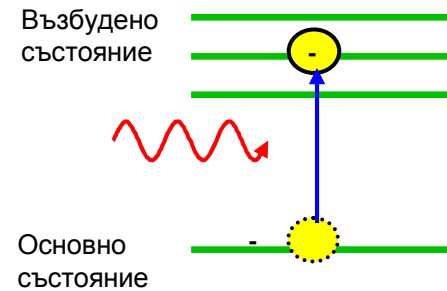
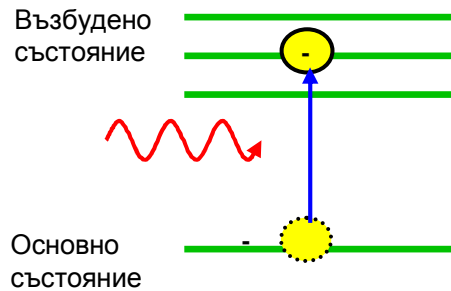
IUPAC -



# Съвпадение на абсорбционни линии

Не забравяй !!

$\lambda_1 = \lambda_2$  ще е изпълнено само ако  $\Delta E_1 = \Delta E_2$



Примери

**Си -324.8 и Са-324.8**

**Hg-253.7 и Со - 253.7**

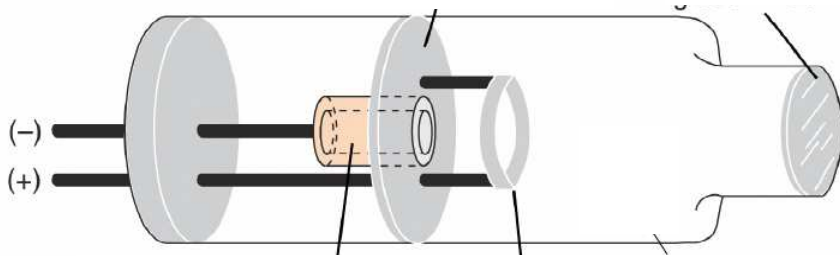
*Интензивност*

**500:1**

**8:1**



# Близко разположени линии



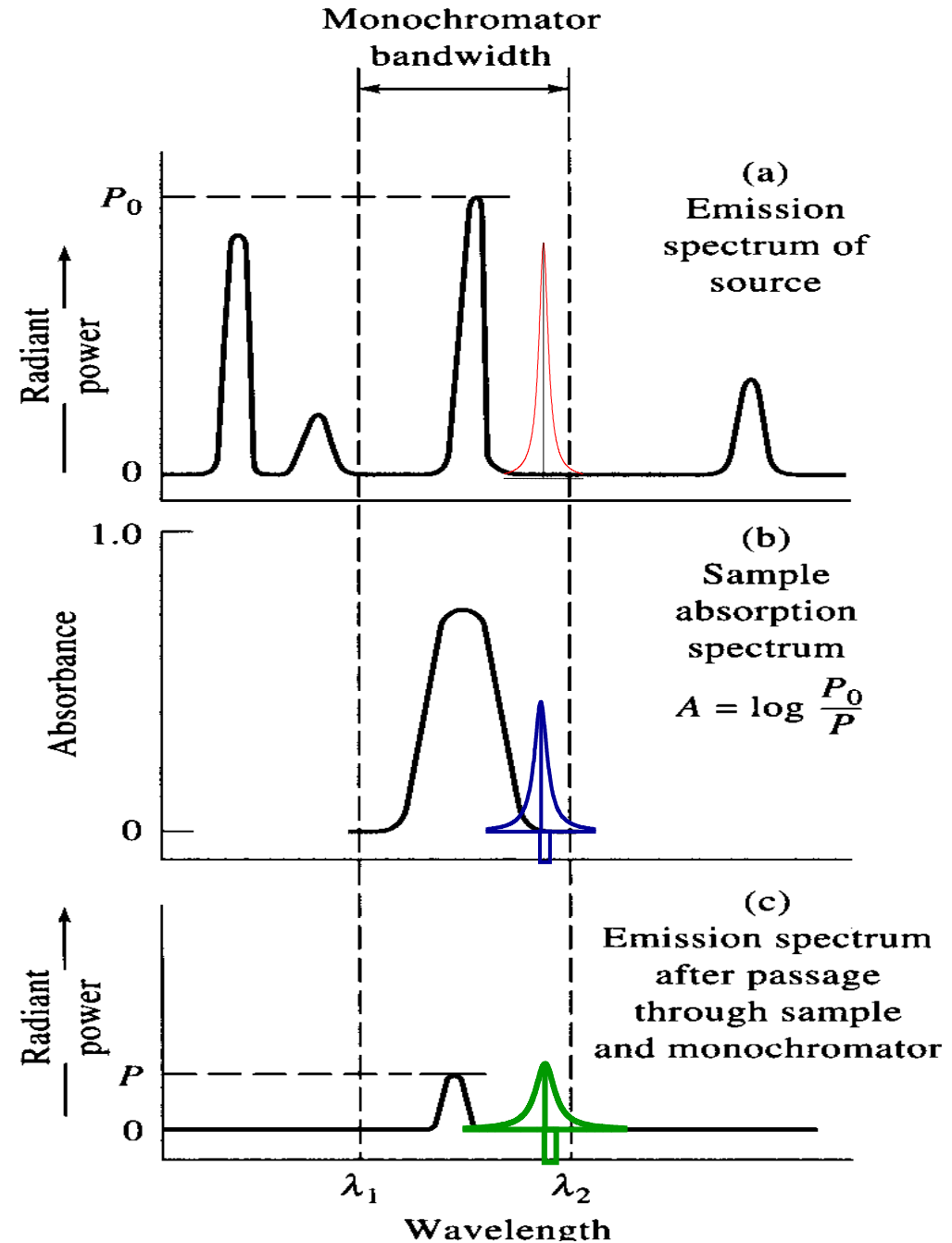
- Когато

$$\lambda_1 - \lambda_2 < \Delta\lambda_{\text{процел}}$$

- Примери

Ag-328.1 и Cu-328.8

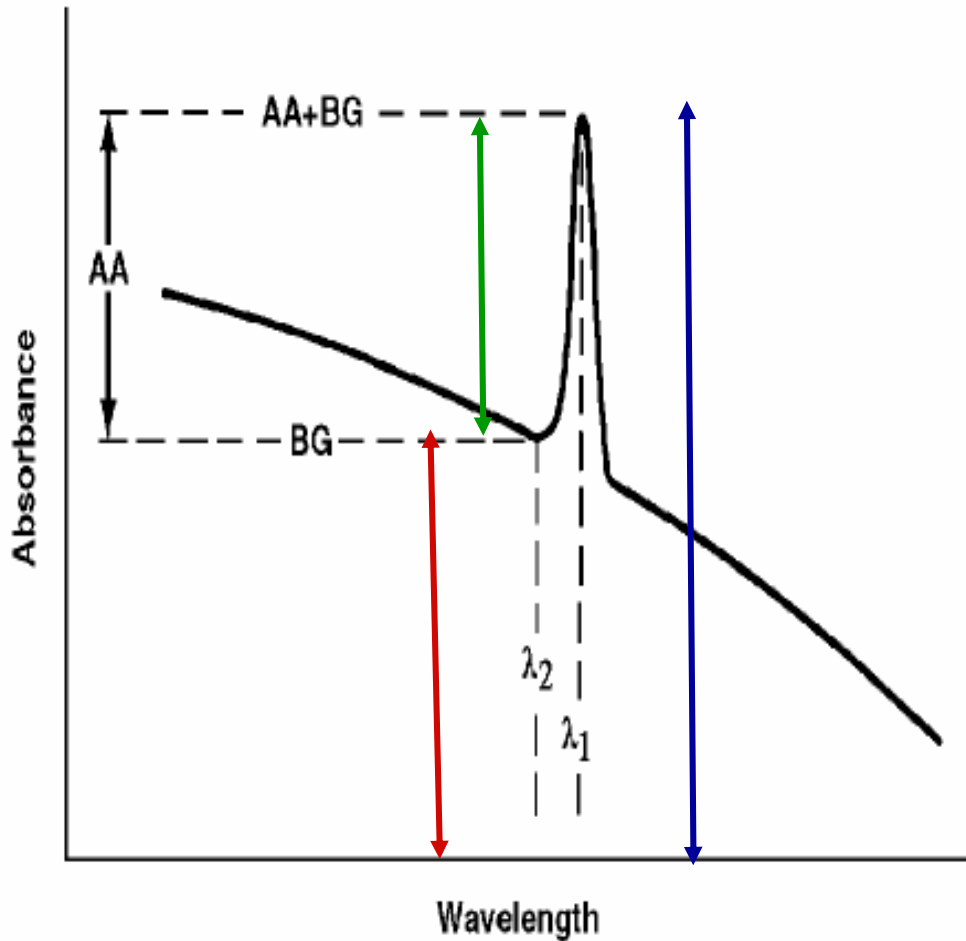
Sb-217.7 и Pb-217.0



# НЕСЕЛЕКТИВНА АБСОРБЦИЯ

Неселективна абсорбция = фонова абсорбция BG (background)

Абсорбция не дължаща се на селективно поглъщане от атомите на анализа



$$A_{\text{tot}} = A_{\text{analit}} + A_{\text{BG}}$$

$$A_{\text{analit}} = A_{\text{tot}} - A_{\text{BG}}$$

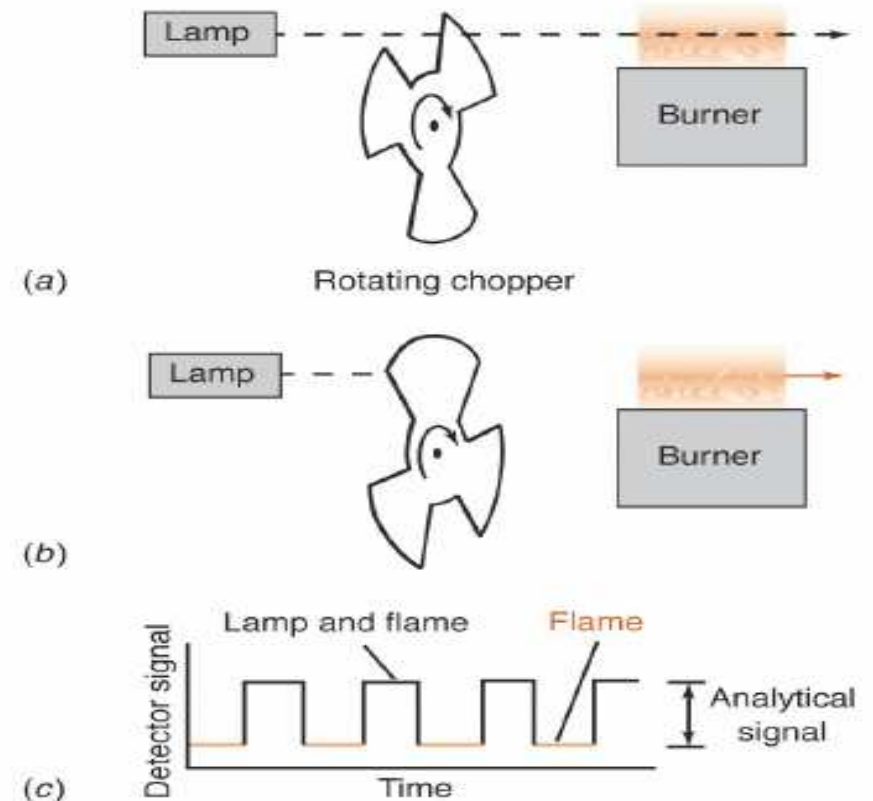
# Неселективна абсорбция причини

- Термиемисия
- Разсейване

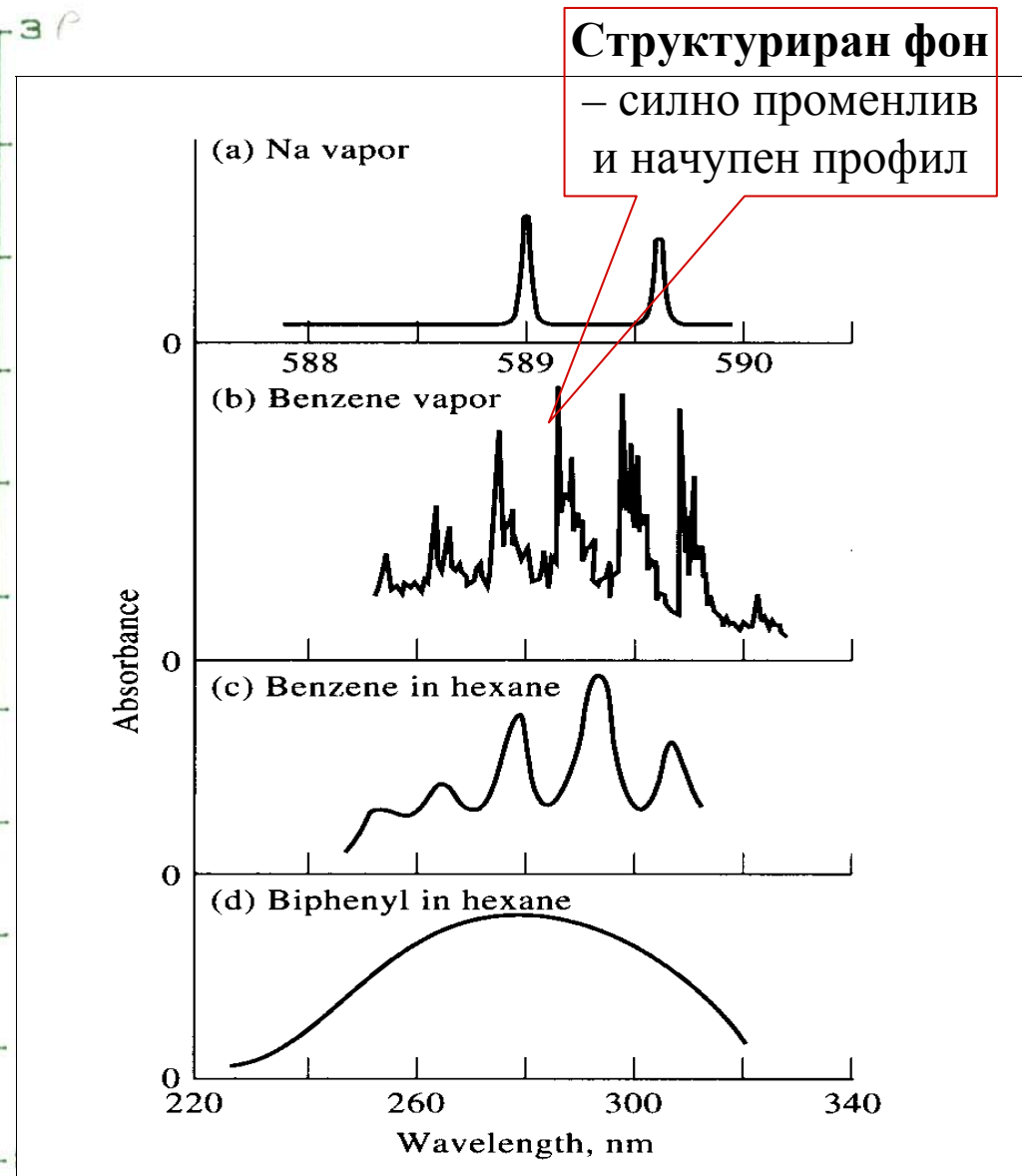
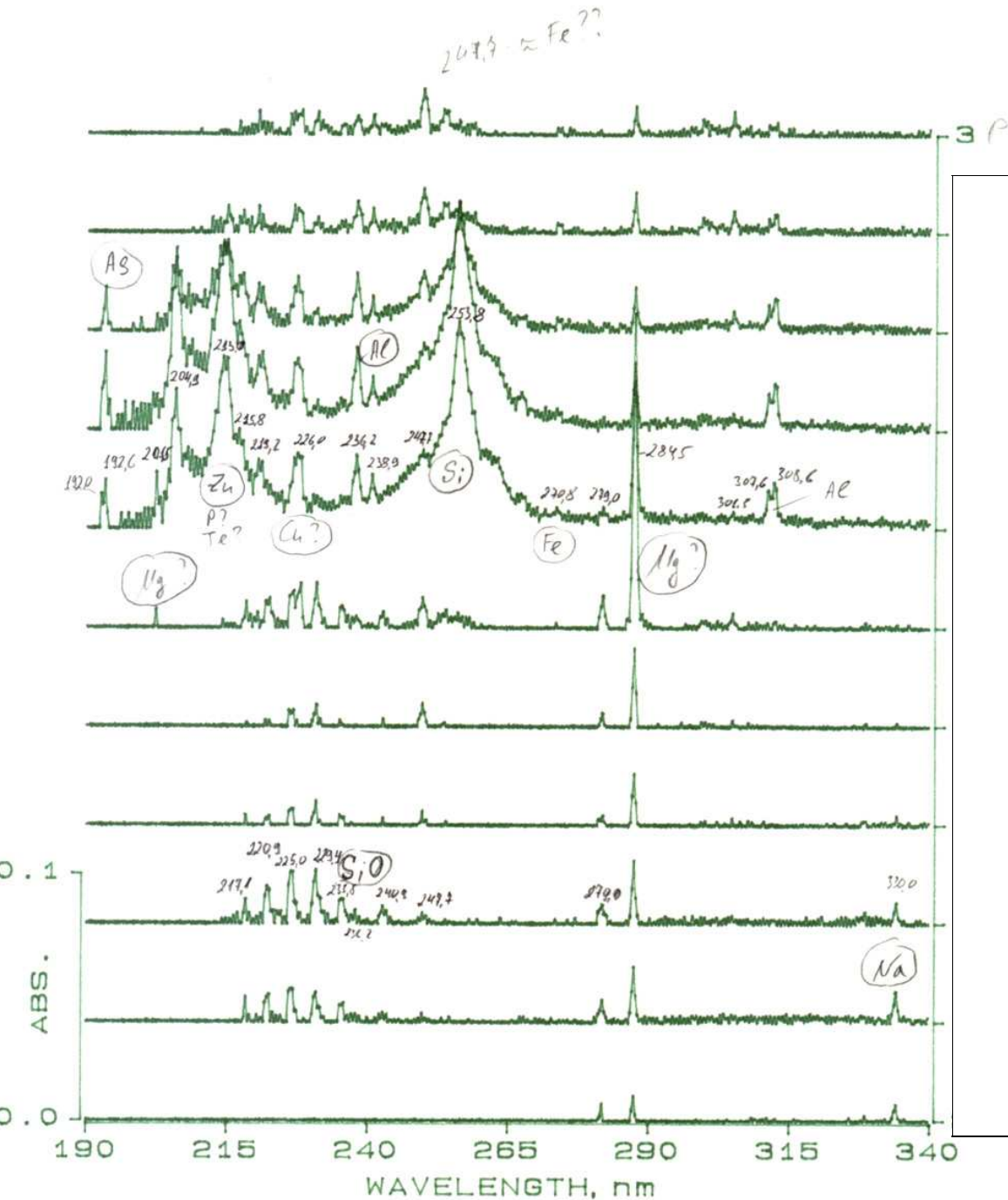
Релеевско  $d < 0.1\lambda$

Маеровско  $d > 0.1\lambda$

- Молекулна абсорбция



# Молекулна абсорбция



# Методи за корекция на Анеселективна

- празна проба
- метод на съседните линии
- Smit-Nieftje корекция – 1983 г.
- D2 коректор - Kourtijohan Picket 1965 г.
- Зееманова корекция  
Ефект на Zeeman 1896 г.

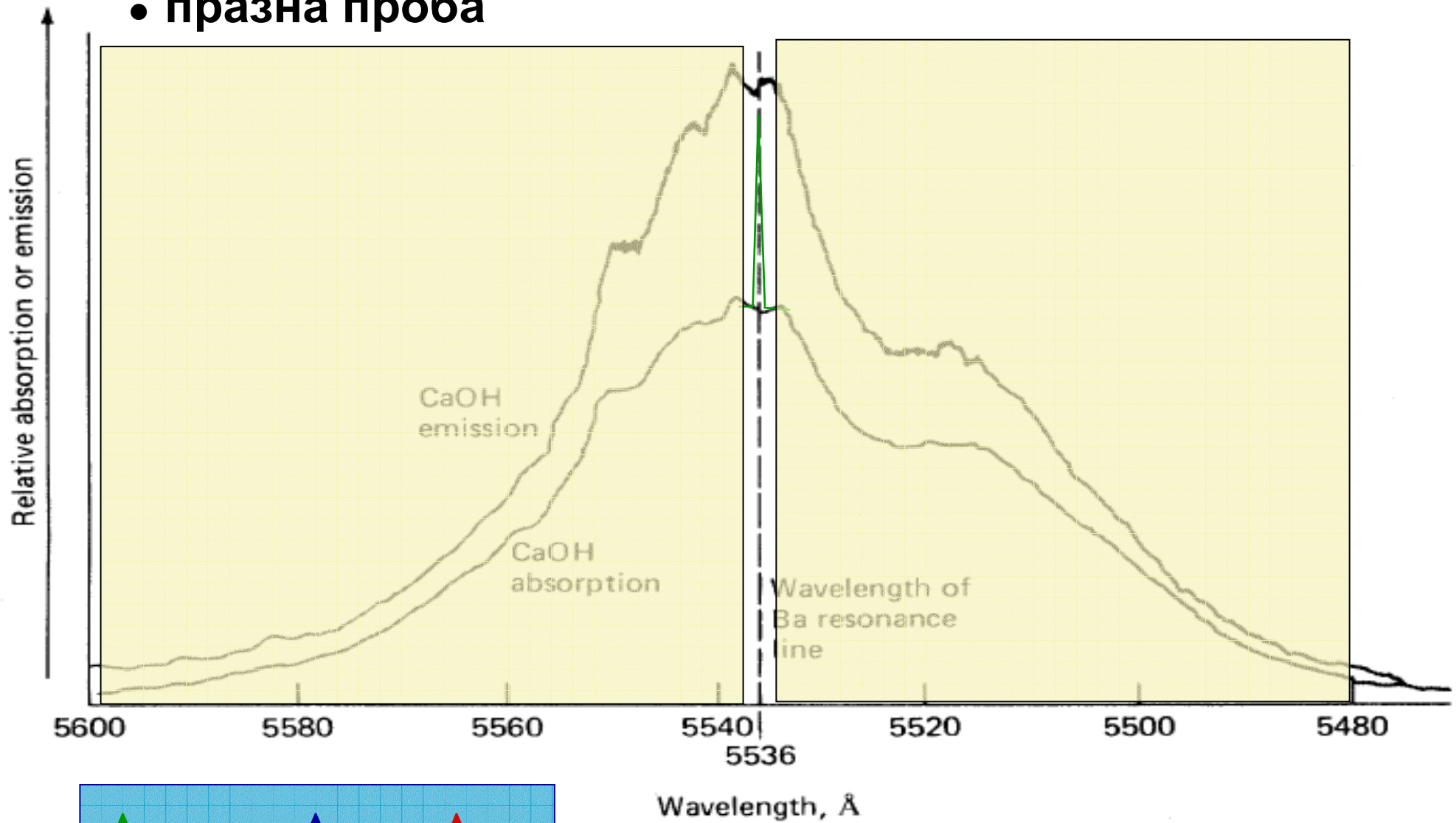


$$A_{\text{analit}} = A_{\text{tot}} - A_{\text{BG}}$$



# Методи за корекция на $A_{BG}$

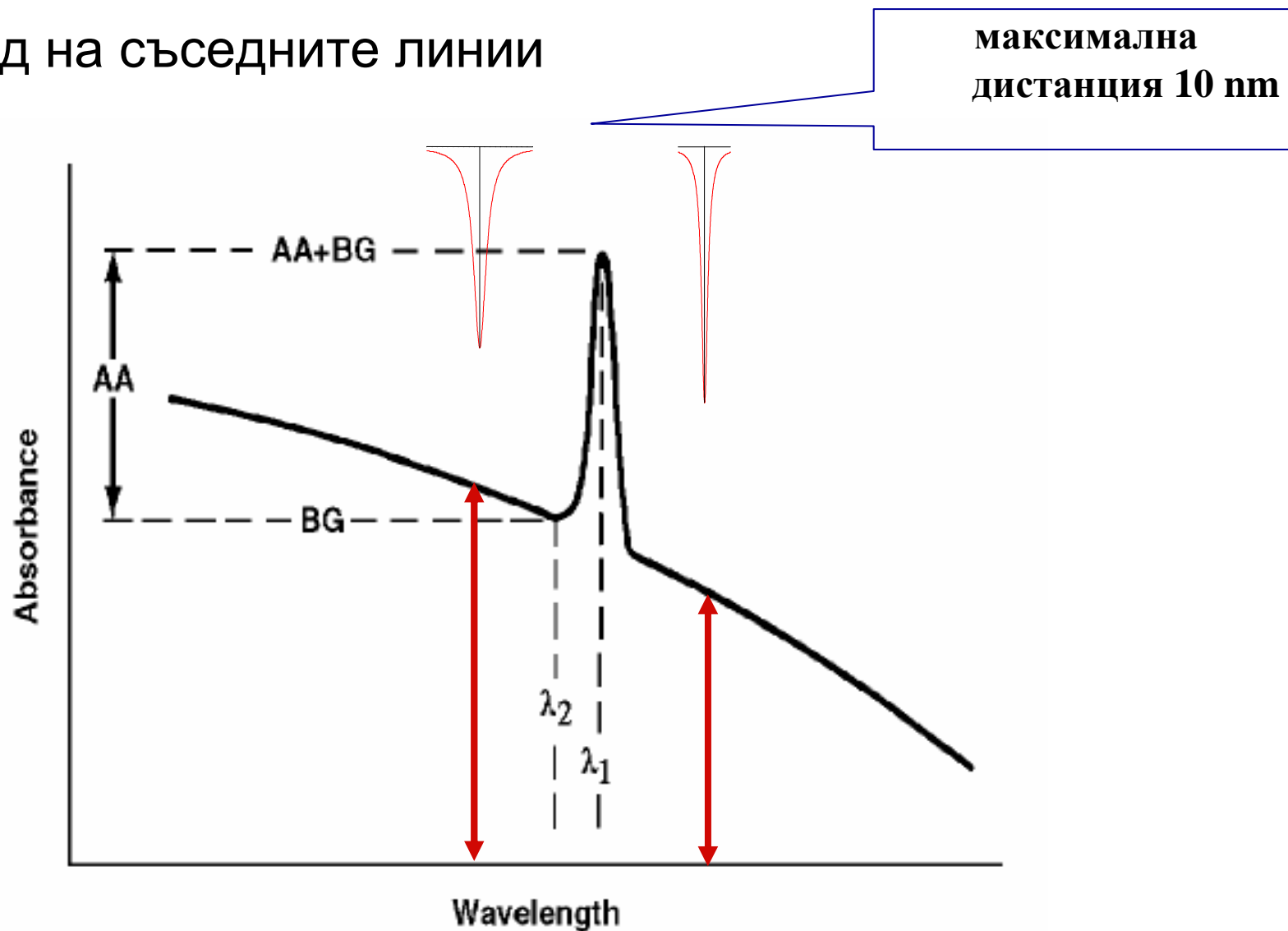
- празна проба



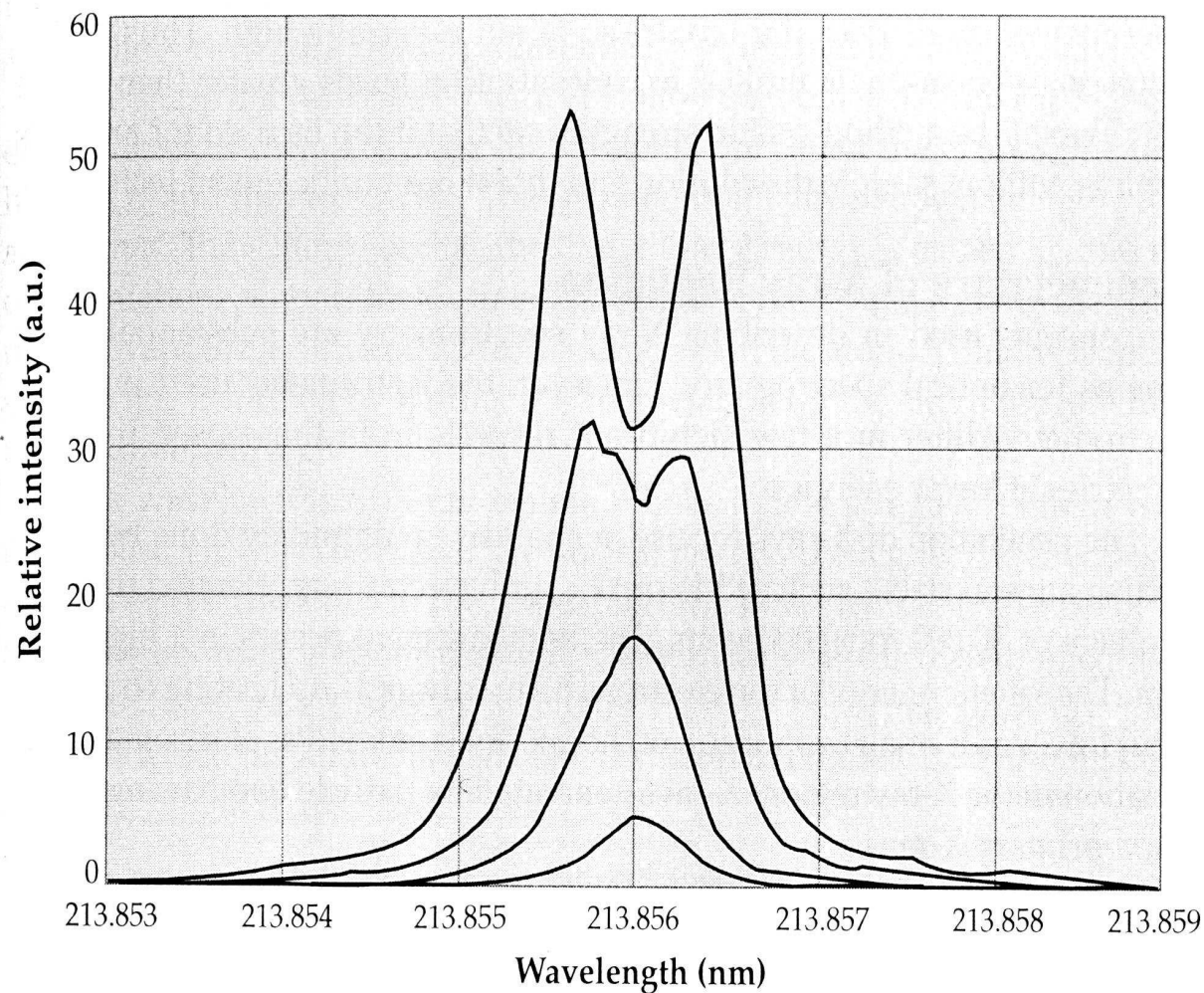
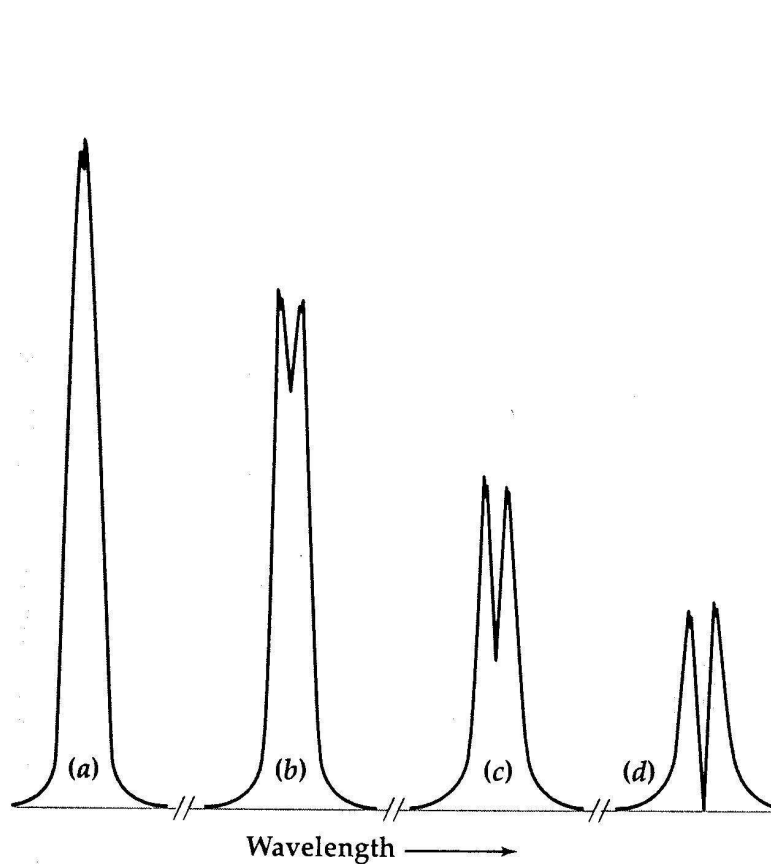
$$A_{\text{analit}} = A_{\text{tot}} - A_{\text{BG}}$$

# Методи за корекция на Анеселективна

- Метод на съседните линии



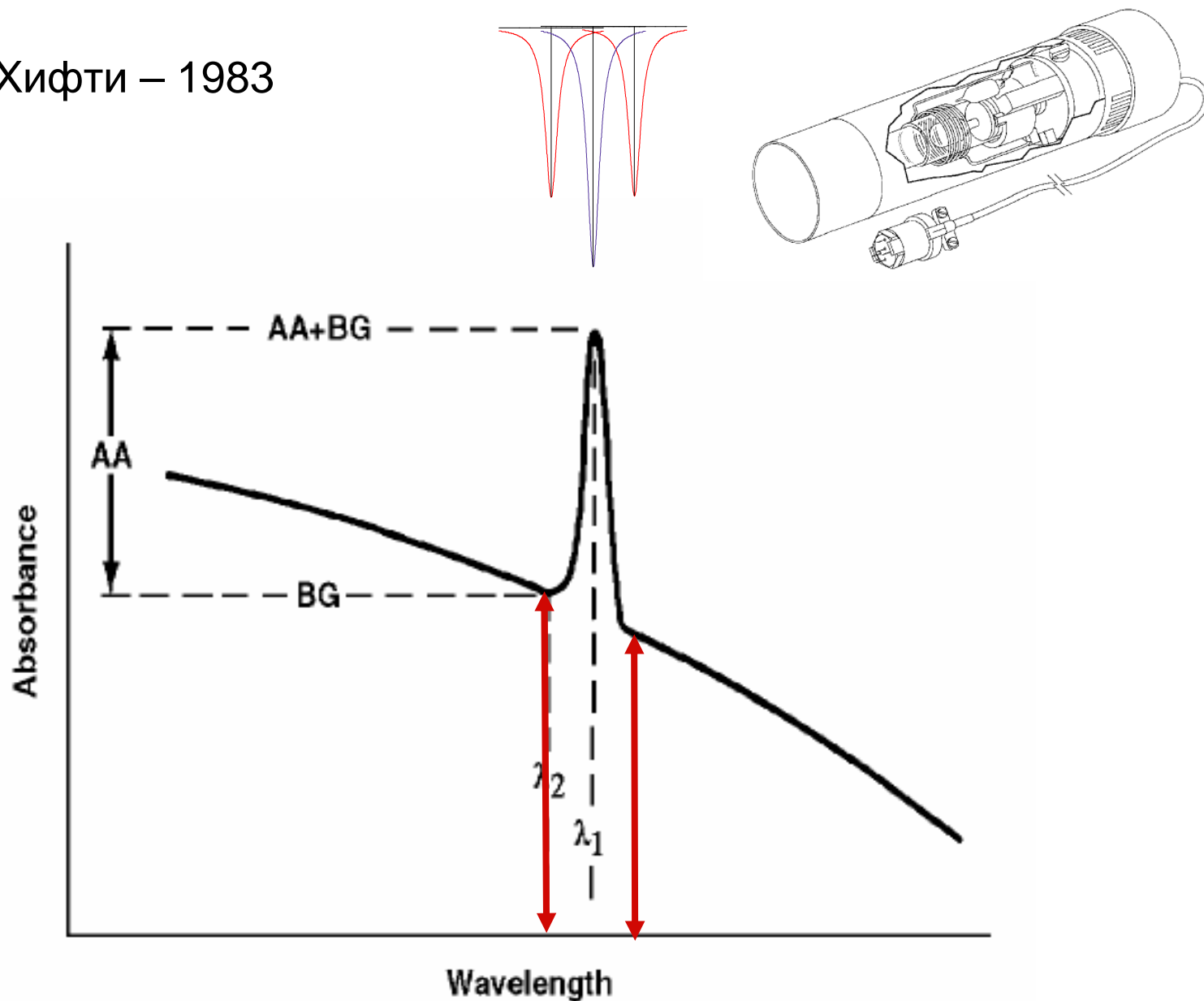
# Самопоглъщане и самообръщение на емисионни линии



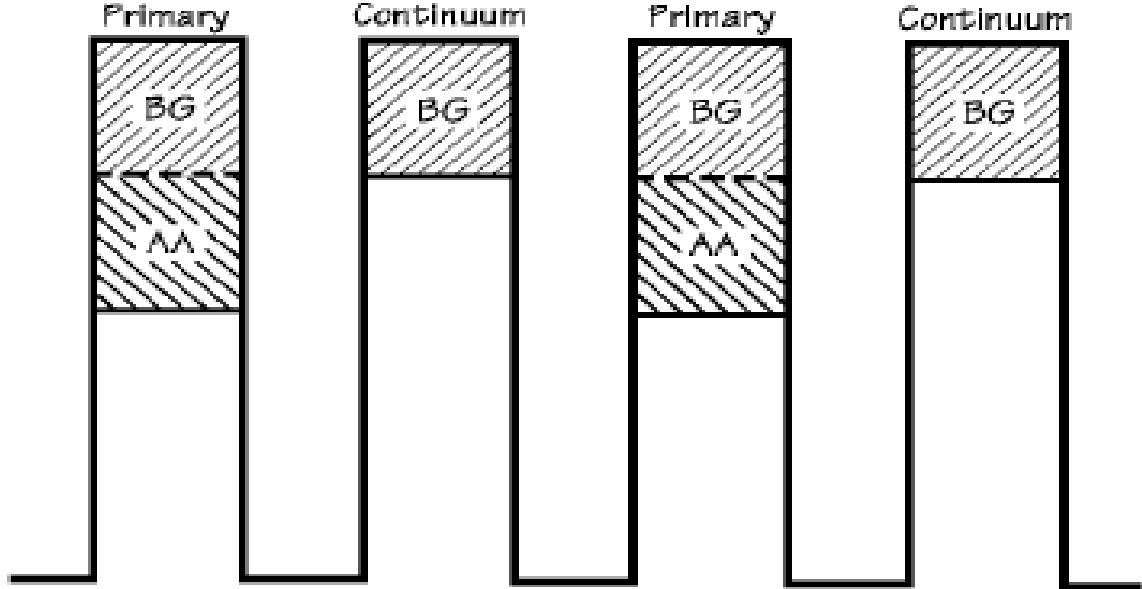
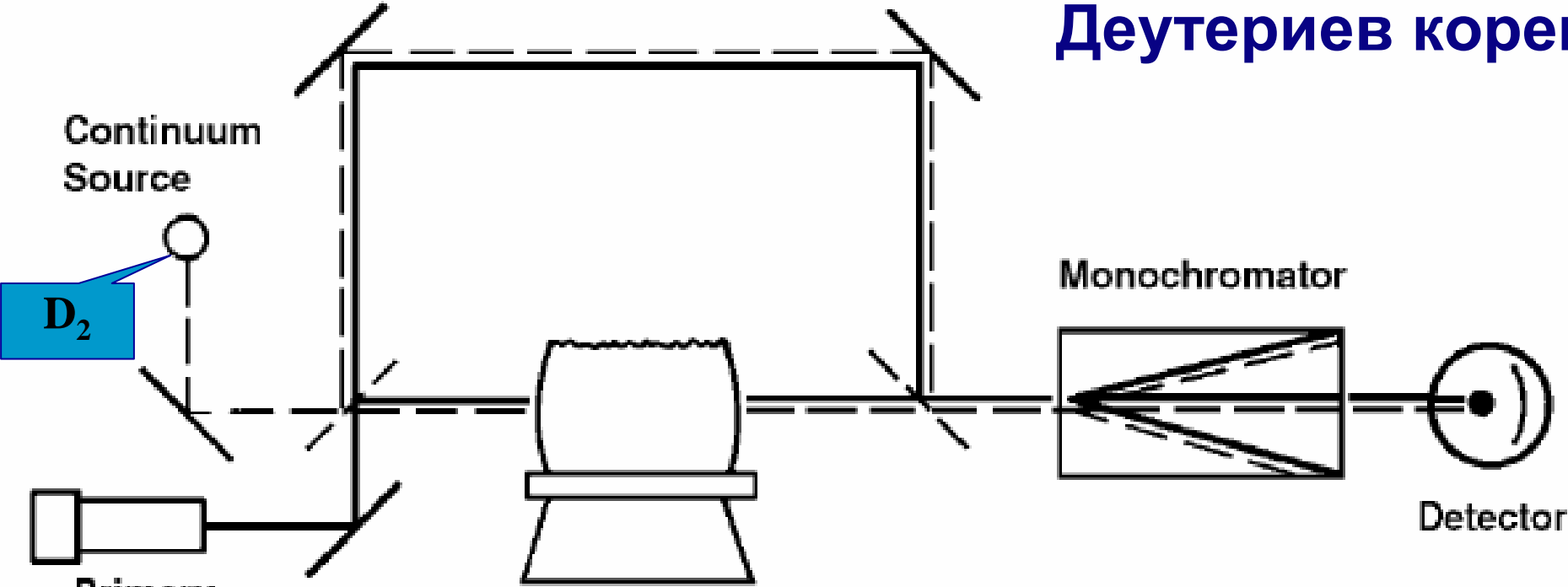


# Методи за корекция на Анеселективна

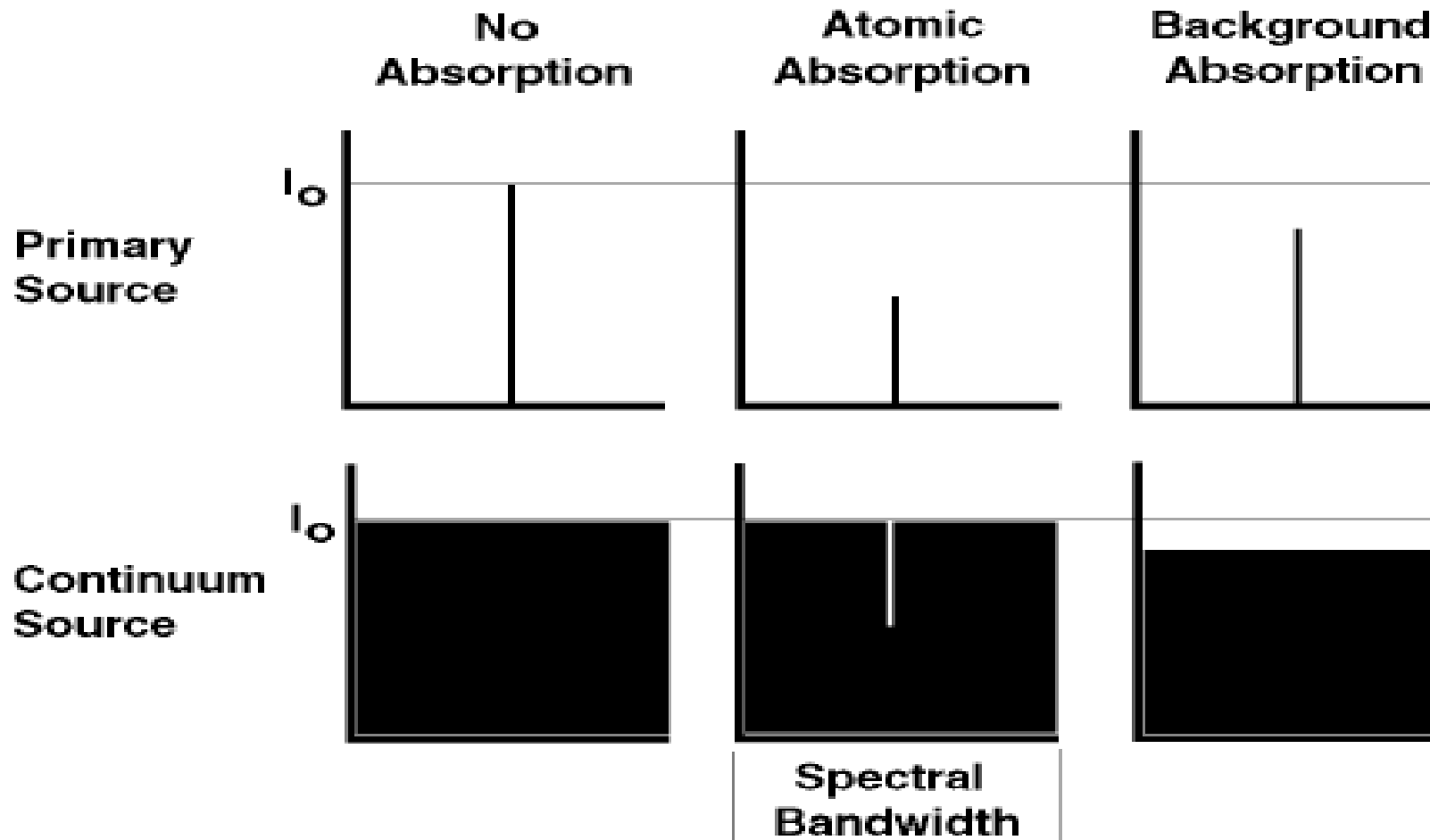
- Метод на Смит и Хифти – 1983  
(Smith-Hieftje)



# Деутериев коректор



# Деутериев коректор

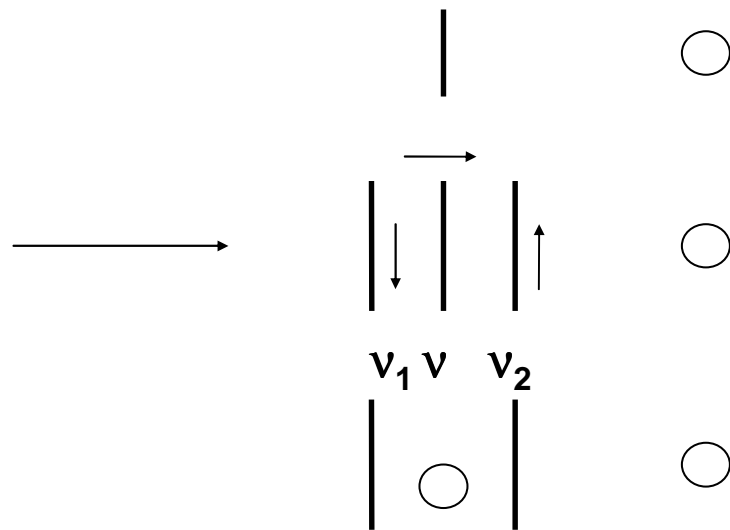


# Постулати на Бор

$$\Delta E = \mu H \cos \alpha$$

$$\mu = \frac{eh}{4\pi mc} l$$

$$\cos \alpha = \frac{m_l}{l}$$

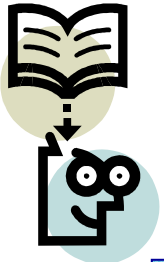


$$\Delta E = \frac{eh}{4\pi mc} H m_l$$

$$E = E_0 + \frac{eh}{4\pi mc} H m_l$$

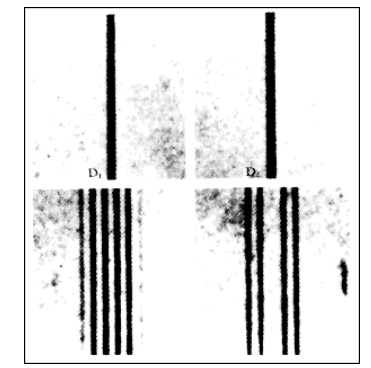
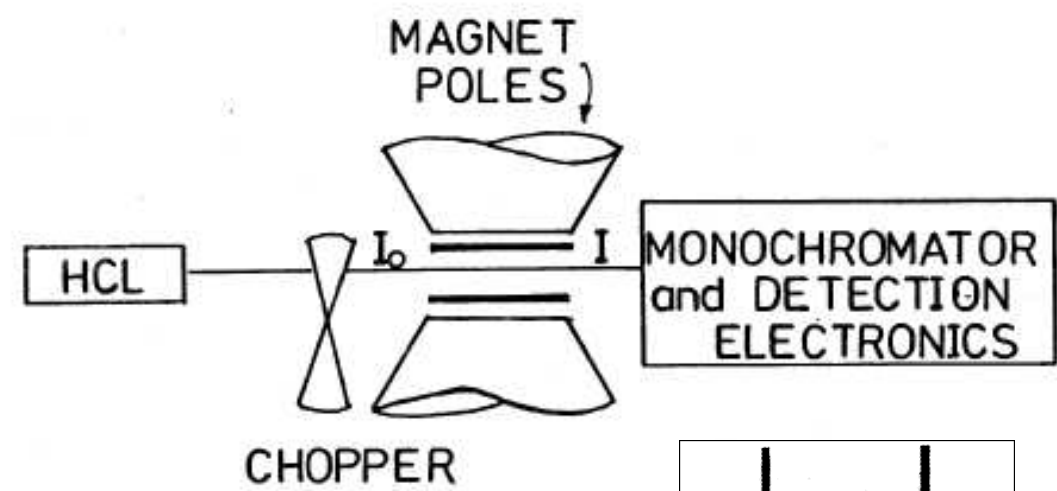
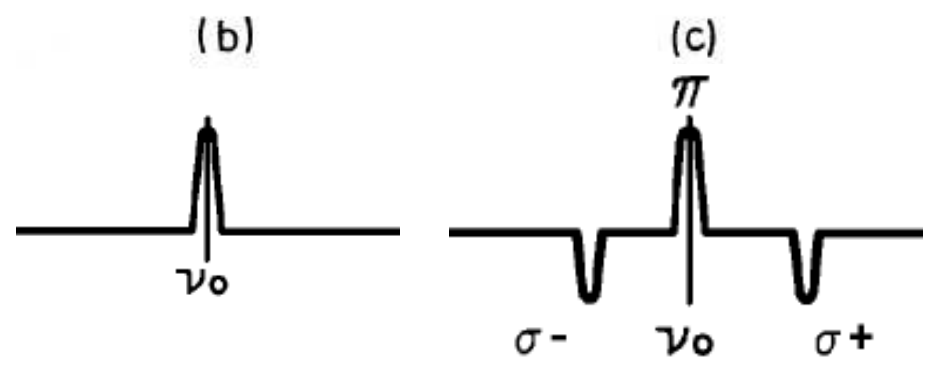
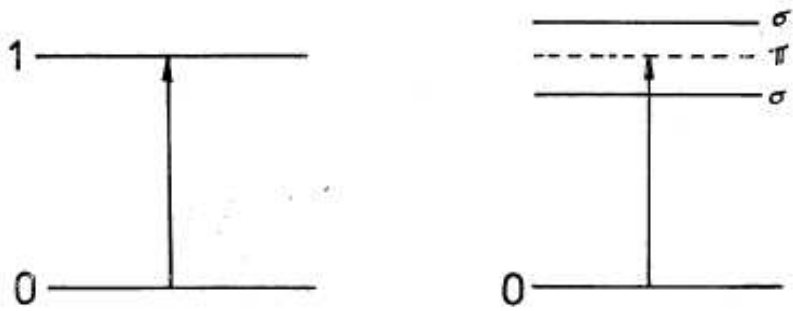
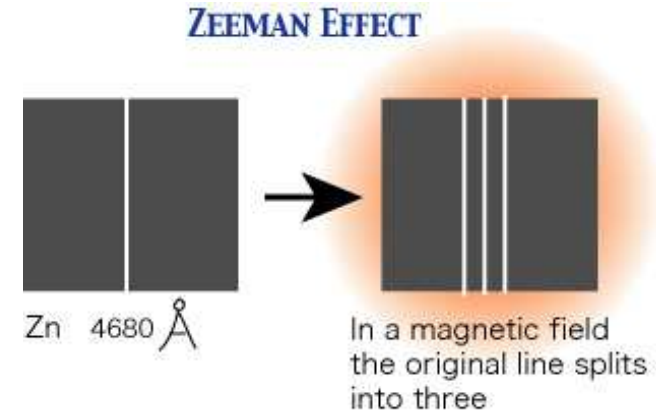
$$\nu = \frac{E'' - E'}{h} = \nu_0 + \Delta m_l \frac{eH}{4\pi mc}$$

$$\Delta m_l = \pm 1, 0$$

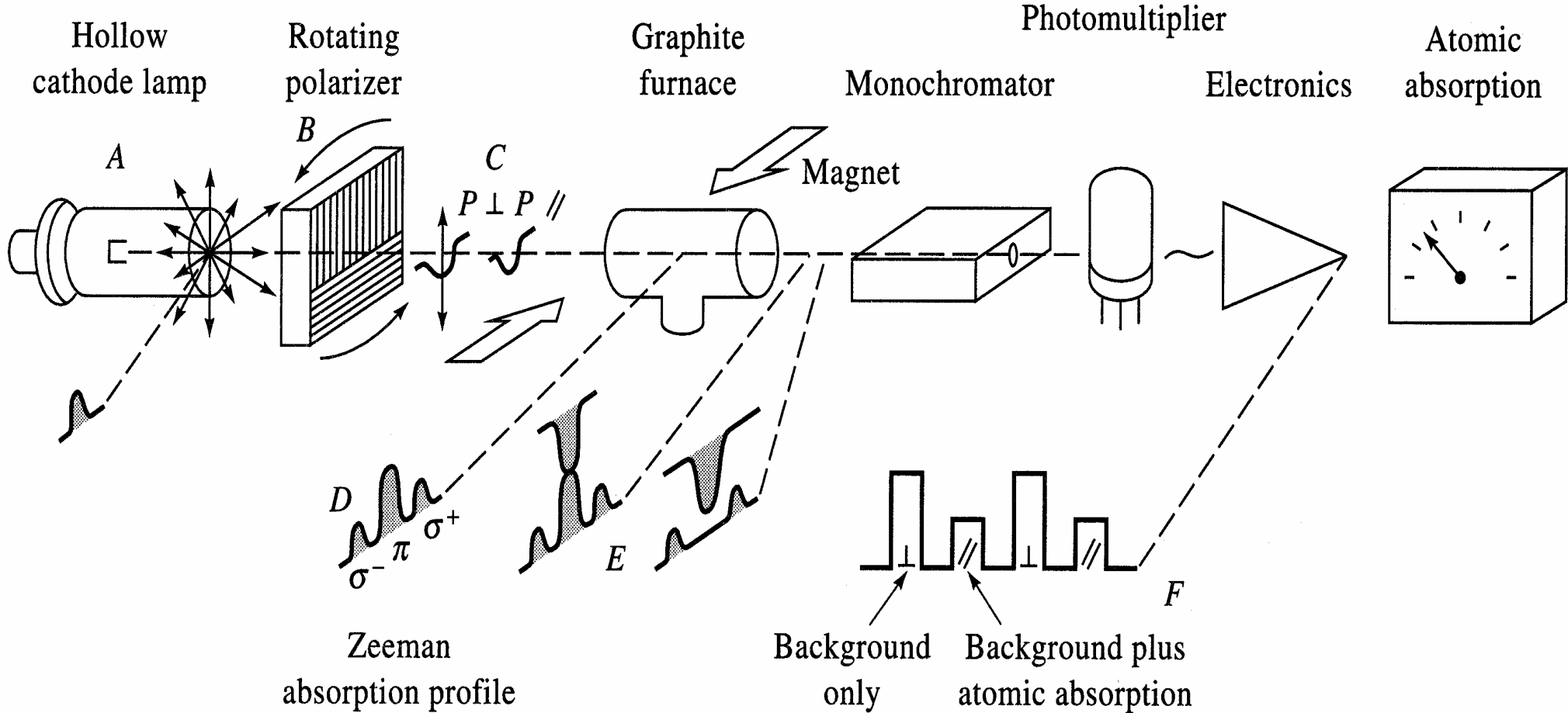
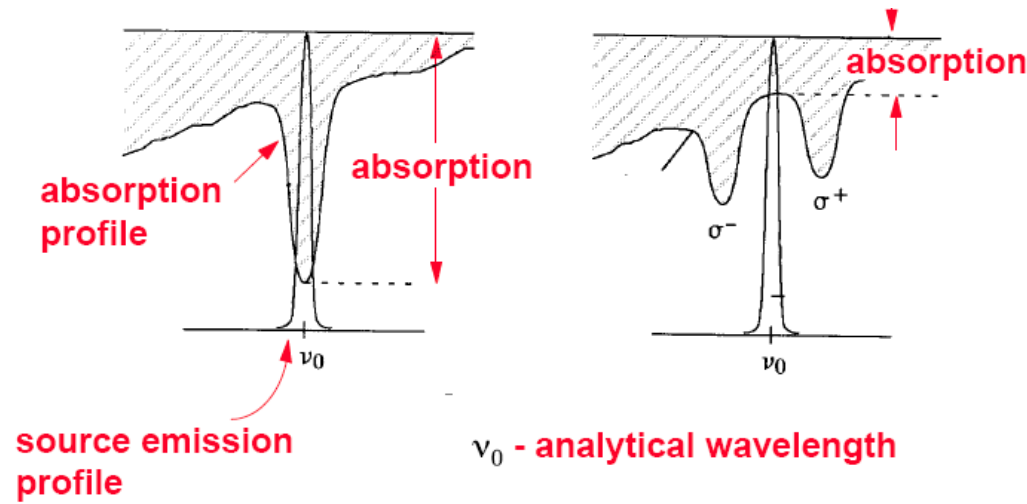


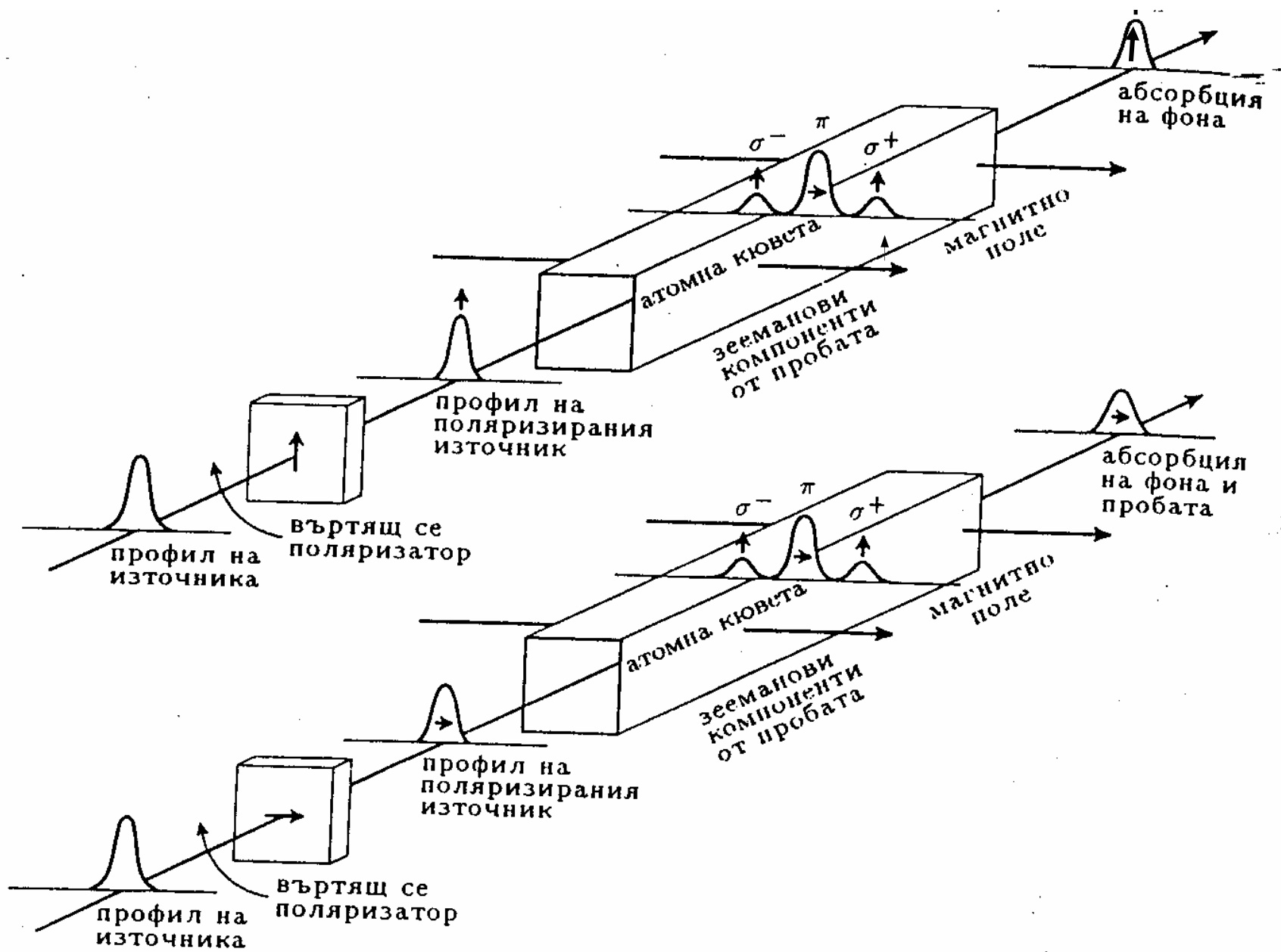
# Ефект на Зееман

Сваляне израждането на изродените електронни орбитали под действие на външно магнитно поле



# Зееманов коректор



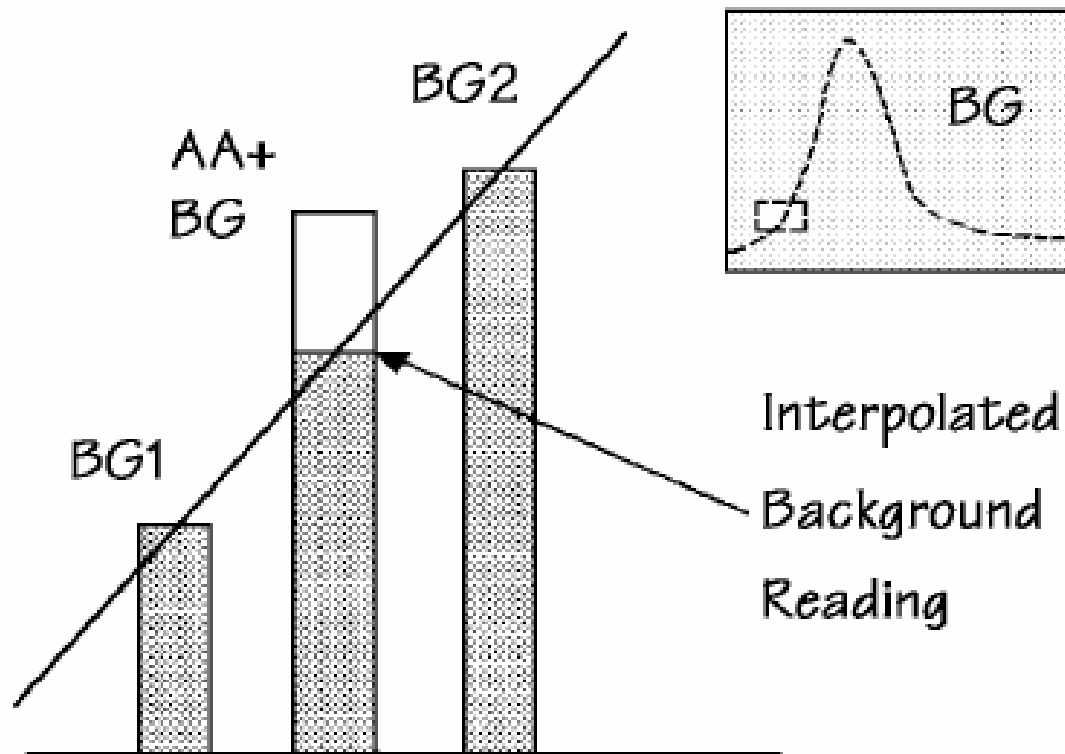


# СРАВНЕНИЕ МЕЖДУ ДЕУТЕРИЕВ И ЗЕЕМАНОВ КОРЕКТОР

ПРИЗНАК	D <sub>2</sub> коректор	ZEEMAN коректор
• <b>Необходимост от допълнителен източник</b>	ДА	НЕ
• <b>Необходимост от допълнително юстиране</b>	ДА	НЕ
• <b>Влияние върху сигнала</b>	Нараства шума	Не променя DL
• <b>Място на корекцията</b>	Зависи от спектралния процеп	Измерва точно на $\lambda_{аб}$
• <b>Компенсация</b>	Максимална компенсация 0.7 A.s	Максимална компенсация 2.A.s
• <b>Ефективност</b>	Различно ефективен в спектралната област	Ефективен в цялата спектрална област
• <b>Отчитане на структуриран фон</b>	Не отчита структуриран фон	Коригира структуриран фон
• <b>Ефективно отчитане на бързо променящ се фон</b>	НЕ	НЕ



# Проблеми на бързо променящ се фон



## Лекция 8.

# СПЕКТРАЛНИ ПРЕЧЕНИЯ - КОРЕКТОРИ НА ФОНОВА (неселективна ) АБСОРБЦИЯ

### 1. Преговор - *Що е пречене при AAS*

### 2. Спектрални пречения

- съвпадение на линии
- близко разположени линии
- **НЕСЕЛЕКТИВНА АБСОРБЦИЯ** – структуриран и неструктуриран фон

### 3. Методи за корекция на Аn

- празна проба
- метод на съседните линии максимална дистанция 10 nm
- Смит-Хифти корекция
- Деутериев коректор - принципна схема
- Зееманова корекция принцип видове схеми
- Ограничения на бързо променящия се фон

### 4. Хидридна генерация и метод на студените пари

# ХИДРИДНИ ТЕХНИКИ

Хидридо образување - Фернандес и Манинг. - 1964 г.

Браман 1972 г. -

хидридо образување - карактеристика етапи

Митод на студентите пари за живак

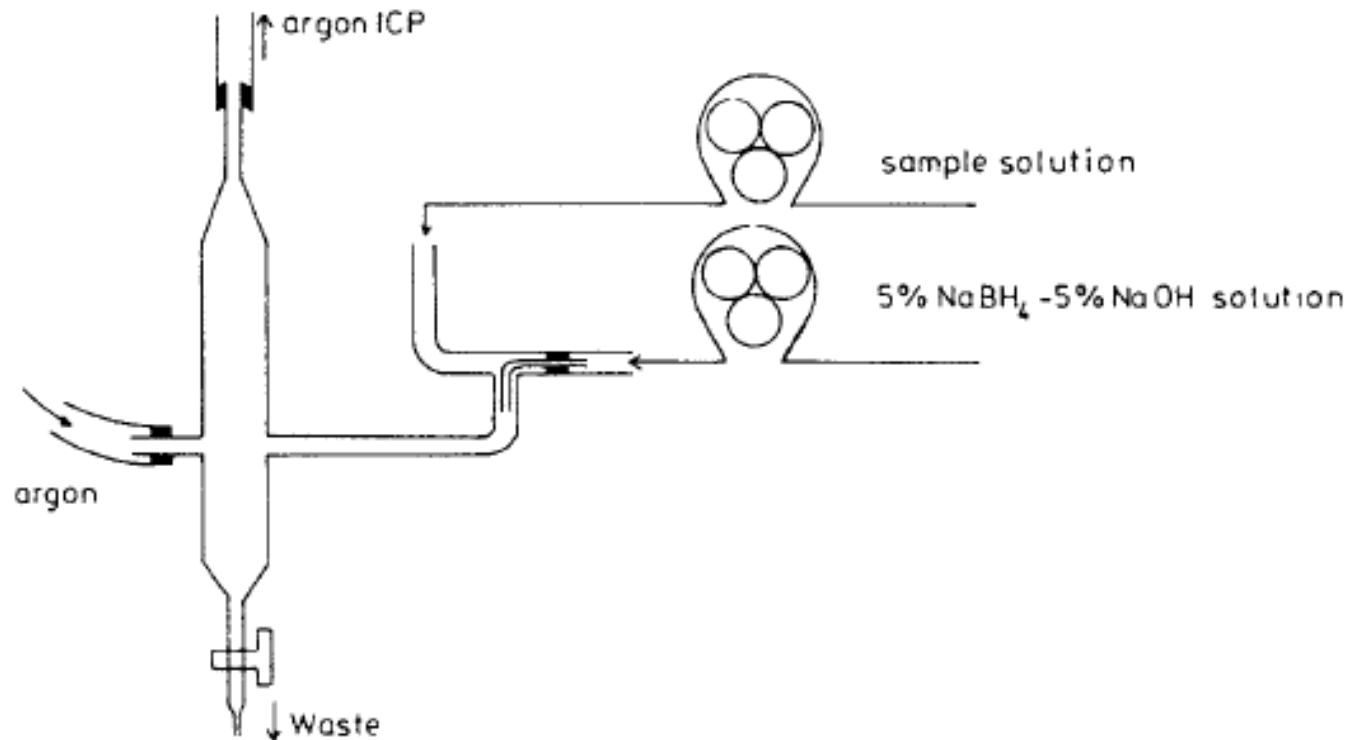


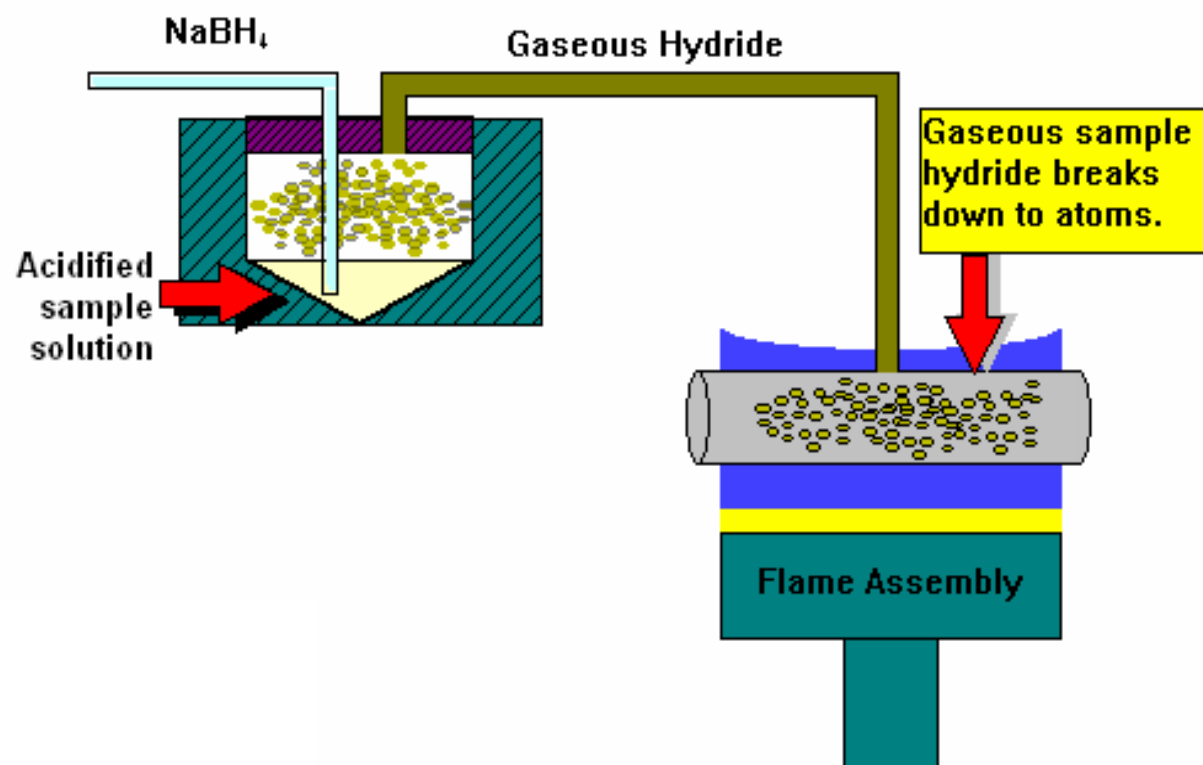
Fig. 54. Modified flow-cell type hydride generator. (Reprinted with permission from Ref. [155].)

## Vapor Generation - ca 1970's

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac																	



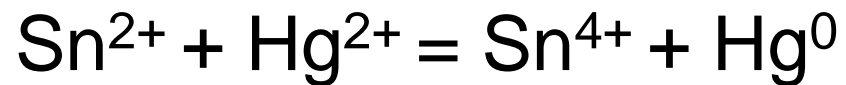
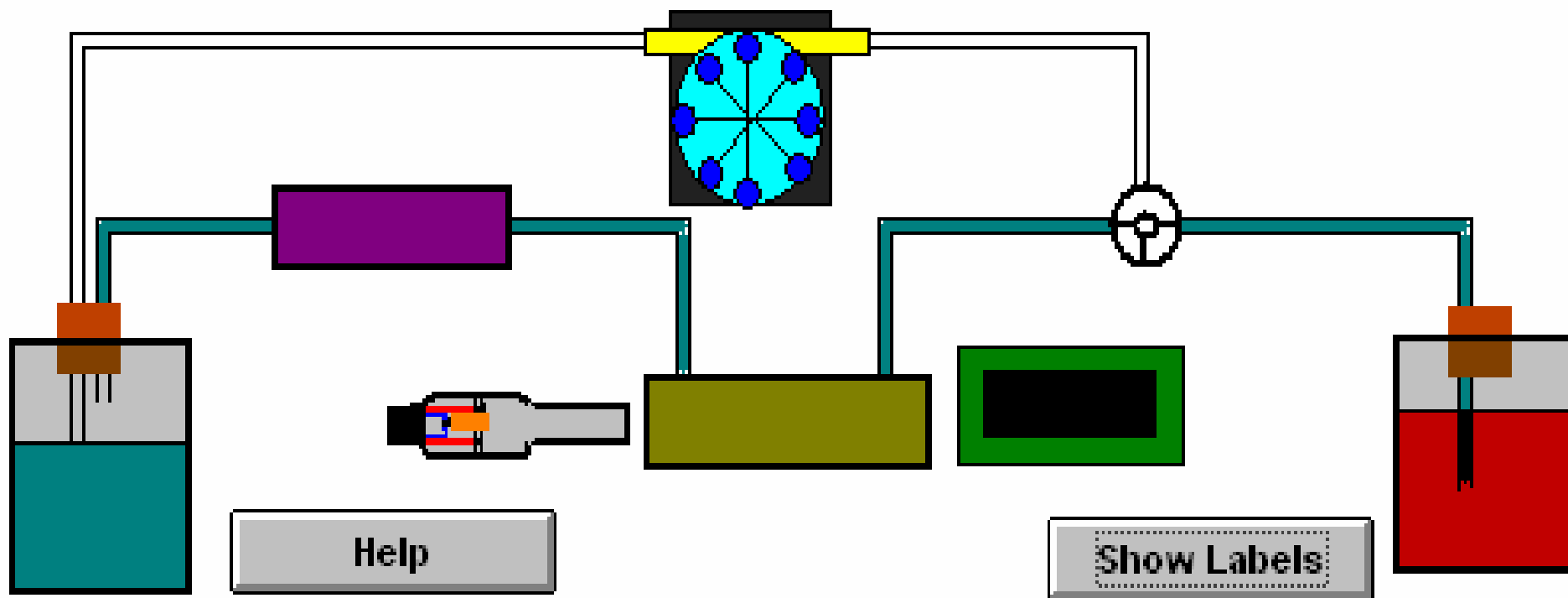
## Hydride Generation



# Хидридо-образуване



# Метод на студените пари за определяне на Hg



## Лекция 8.

# СПЕКТРАЛНИ ПРЕЧЕНИЯ - КОРЕКТОРИ НА ФОНОВА (неселективна ) АБСОРБЦИЯ

### 1. Преговор - *Що е пречене при AAS*

### 2. Спектрални пречения

- съвпадение на линии
- близко разположени линии
- **НЕСЕЛЕКТИВНА АБСОРБЦИЯ** – структуриран и неструктуриран фон

### 3. Методи за корекция на Ан

- празна проба
- метод на съседните линии максимална дистанция 10 nm
- Смит-Хифти корекция
- Деутериев коректор - принципна схема
- Зееманова корекция принцип видове схеми
- Ограничения на бързо променящия се фон

### 4. Хидридна генерация и метод на студените пари

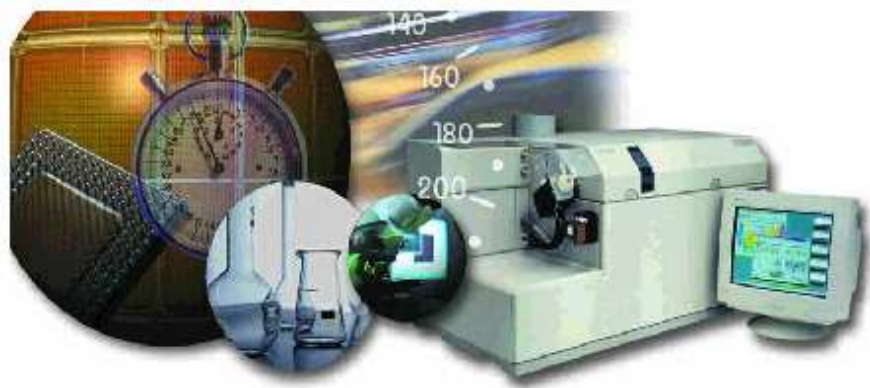




# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

## ЛЕКЦИЯ 9

### ОПТИКО-ЕМИСИОННА СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЪРЗАНА ПЛАЗМА ICP-OES



**УХ II курс редовно летен семестър 2009**  
У "П. Хилендарски" КАХ ИМА I част УХ II курс редовно 2009 доц.д-р В. Кметов

## Лекция 9.

# ЕМИСИОНЕН ЕЛЕМЕНТЕН АНАЛИЗ. ПЛАЗМЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ ICP-OES

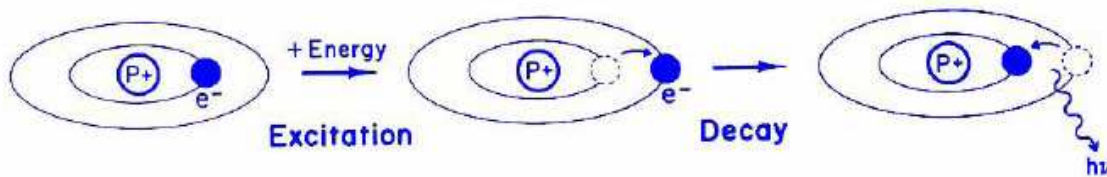
1. Високо енергетични източници на възбуждане в атомно-емисионния спектрален анализ.
  - Искров и дъгов разряд - приложение на директния анализ на твърди проби.
  - Плазмени източници - DCP; MIP;
  - Индуктивно свързана плазма (ICP)  
оптико-емисионна спектрометрия (ICP-OES)
2. Характеристика на ICP плазмения разряд
  - Оптични системи - монохроматор, полихроматор, CCD
3. Спектрални пречения - Методи за корекция
  - Фоново пречене,
  - Припокриване на спектрални линии.
4. Аналитични приложения - трудности при алкалните елементи; вакуум оптика за определяне на неметали.

**НАПОМНЯНЕ ЗА I семестриален КОЛОКВИУМ !!!!!**

# Спектрално активна форма на атомно-емисионния анализ

НЕ ЗАБРАВЯЙ!!

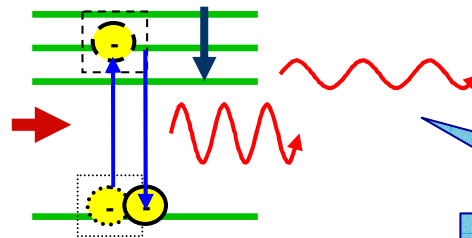
- САФ при атомно емисионния анализ – **възбудени** атоми
- Пламъка не е достатъчно ефективен източник на възбуждане (използва се само за провокиране на емисионни спектри на алкални и алкалоземни елементи)
- Дължината на вълната на емисионната спектрална линия е качествена характеристика за присъствие на елемента в източника, а интензитетът ѝ е пропорционален на количеството елемент в пробата



$$\Delta E = E_j - E_i = \frac{hc}{\lambda}$$

Внимание!

$E_i$  не е задължително да е  $E_0$



$$I = A_{ji} \cdot h\nu_{ji} \cdot n_j^*$$

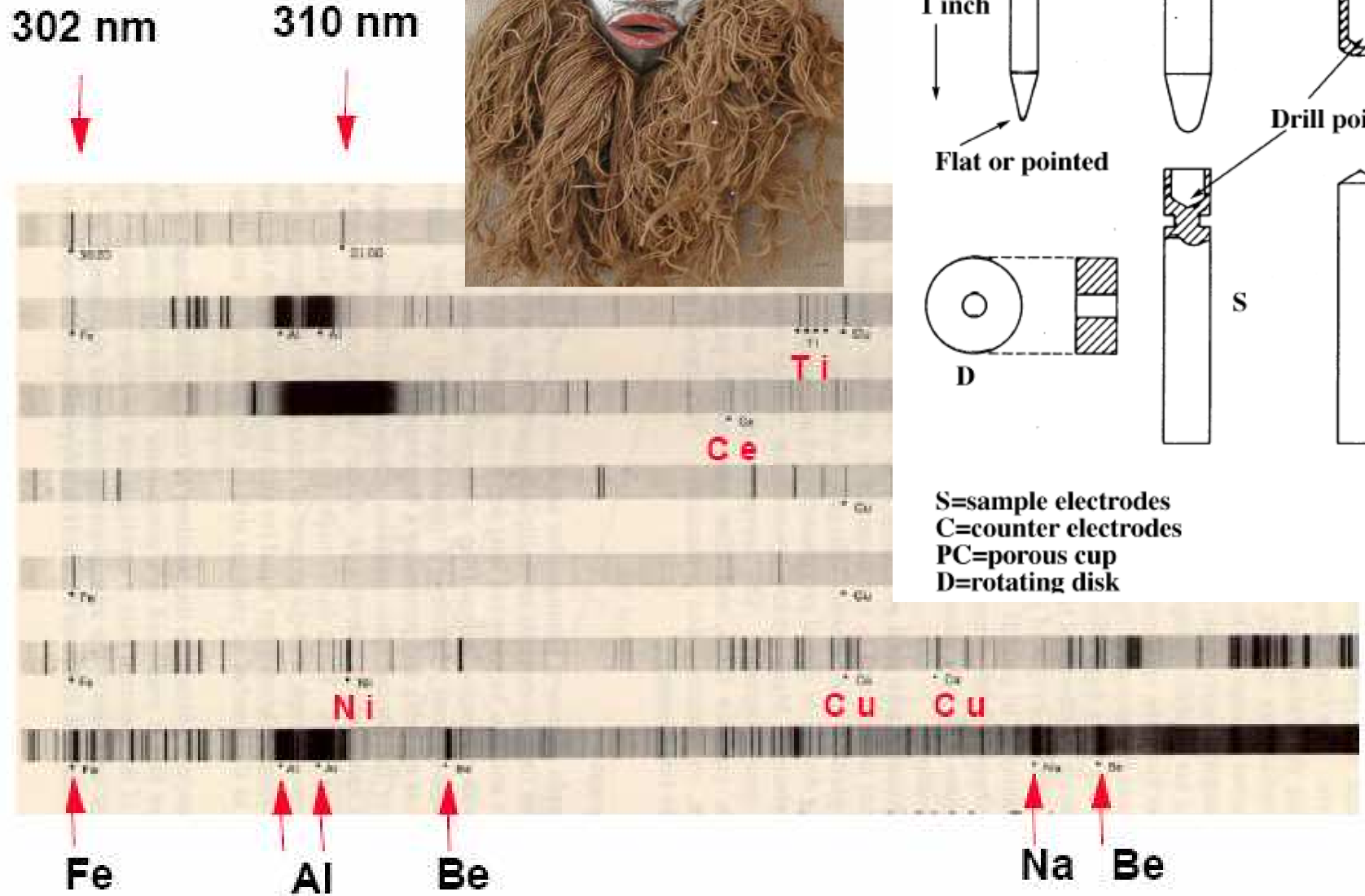
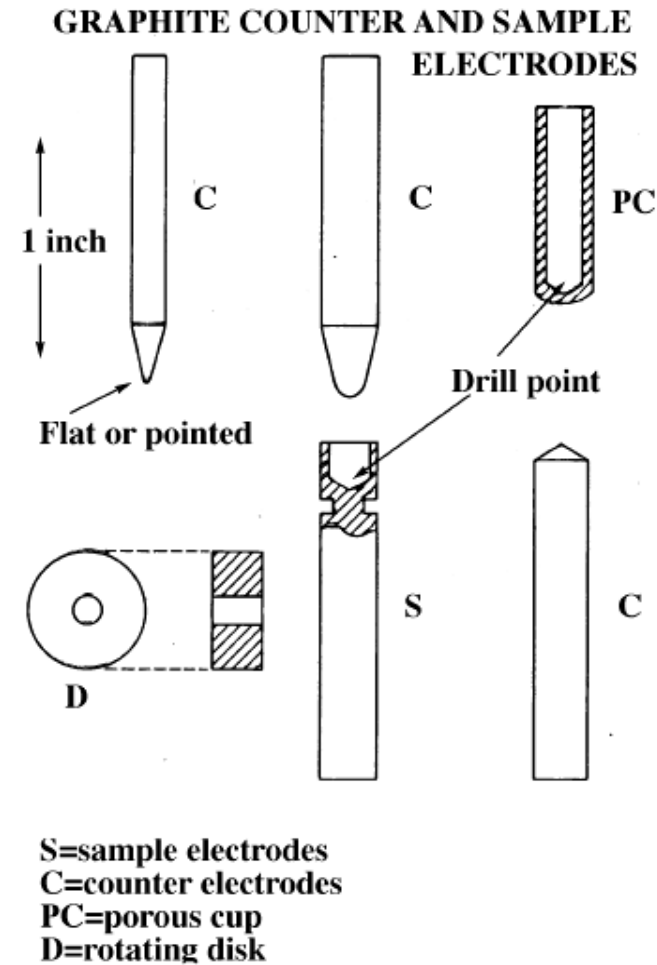
Наблюдават се спектралните линии на много елементи

**МЕТОДА Е МУЛТИЕЛЕМЕНТЕН**

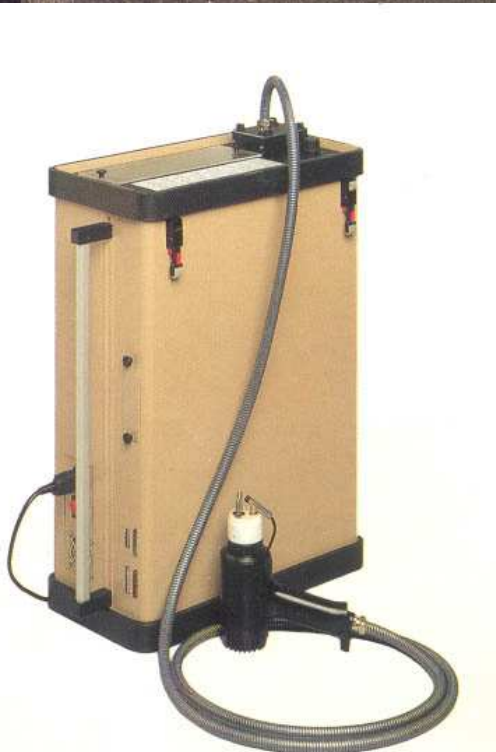
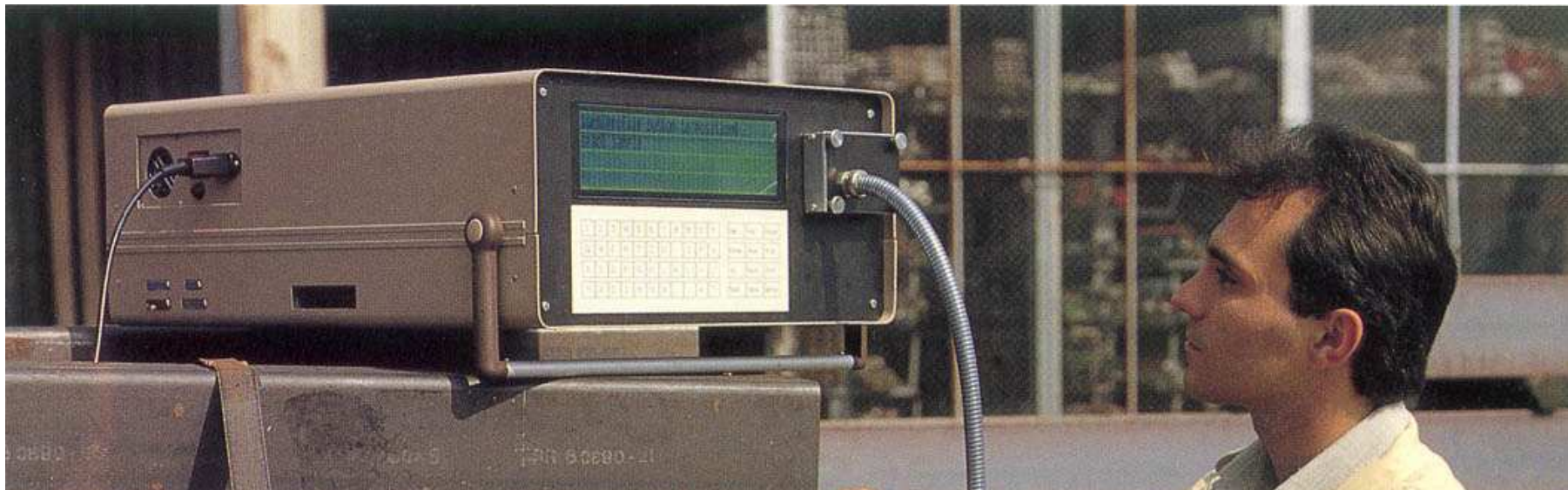
# Видове източници в емисионната спектрометрия

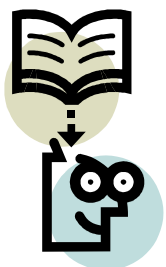
Източник	Температура	Особеност на спектъра	Пробовъвеждане	Аналитично приложение
Пламъци.	2-3 000 К	само атомни линии	динамично - разтвор	анализ на алкални елементи
Електрически дъги - правотокови и променливо токови	3-5 000 К зависи от материала на е-дите	тесни атомни линии	импулсно проводящи материали - катод	анализ на примеси в чисти метали или сплави, анализ на газове в метали
Глеещи разряди дифузен разряд, катодно искрене	5-6 000 К	тесни йонни линии	импулсно шлифовна или пресована таблета - катод	компоненти на сплави
Искри - ниско-, средно-, и високоволтови	до 20 000 К зависи от материала на е-дите	по-широки йонни линии	импулсно проводящи материали - катод	проводящи материали
Плазми - ICP, DCP, MIP, SMP - газови разряди в инертна среда	8-10 000 К	атомни и йонни линии	динамично - разтвор	анализ на разтвори
Лазери	5-8 000 К	атомни линии	импулсно - малък обхват на атакуващия лъч	анализи на повърхностни покрития

# ИСКРОВИ СПЕКТРОГРАФИ



# ПРЕДИМСТВА НА ИСКРОВИТЕ СПЕКТРОМЕТРИ





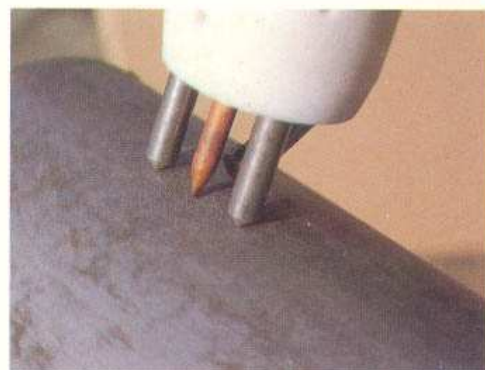
# ПРЕДИМСТВА НА ИСКРОВИТЕ СПЕКТРОМЕТРИ

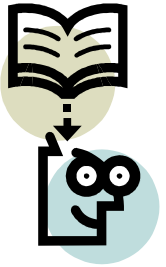
## ПОЗИТИВИ

- 👍 Не се изисква пробоподготовка
- 👍 Бърз и евтин анализ
- 👍 Може да се прави на място

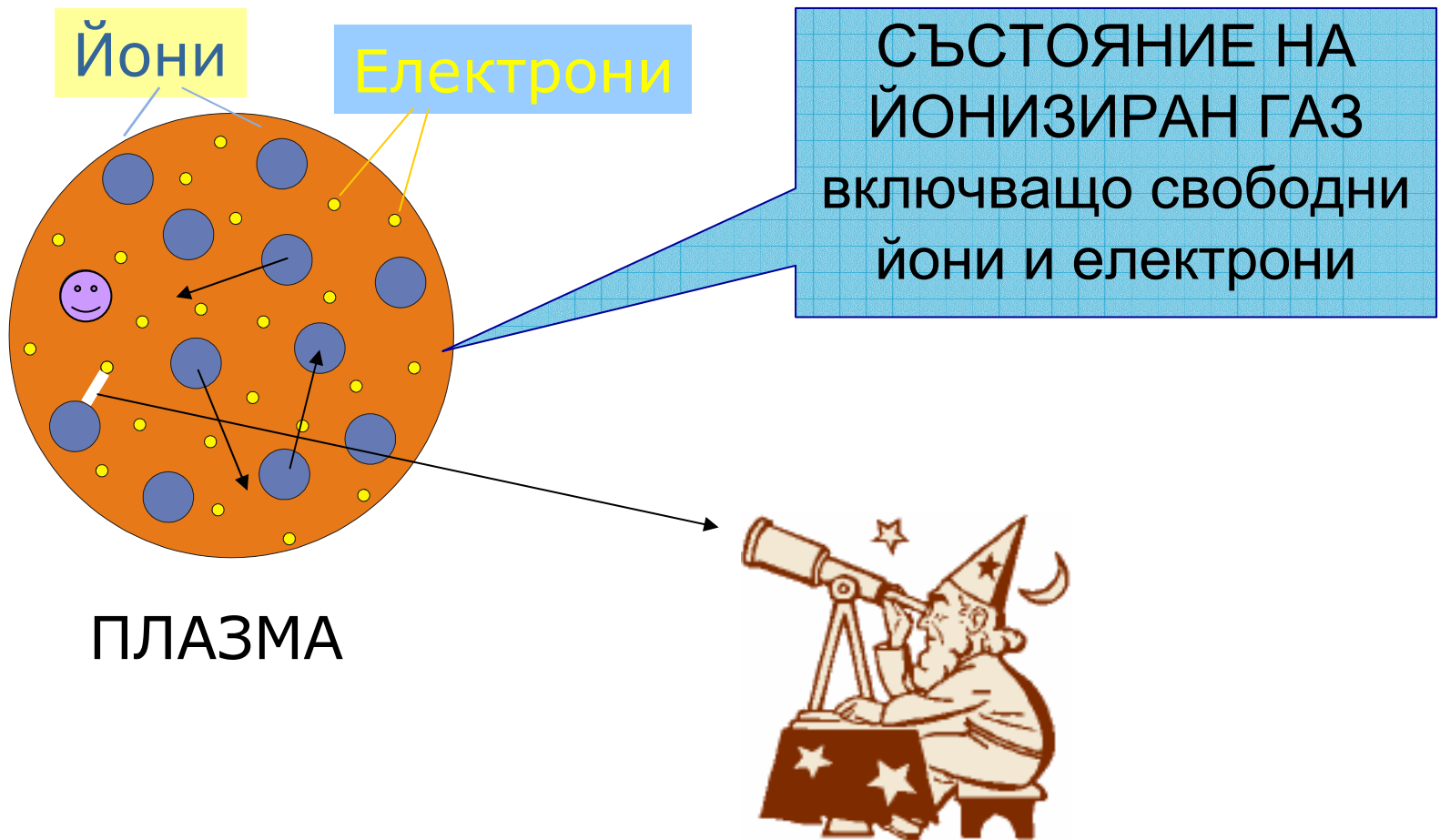
## НЕГАТИВИ

- 👎 Анализират се само електропроводими материали
- 👎 Определянето е локално
- 👎 Трудности при калибриране-само чрез еталонни слитъци





# ПЛАЗМА





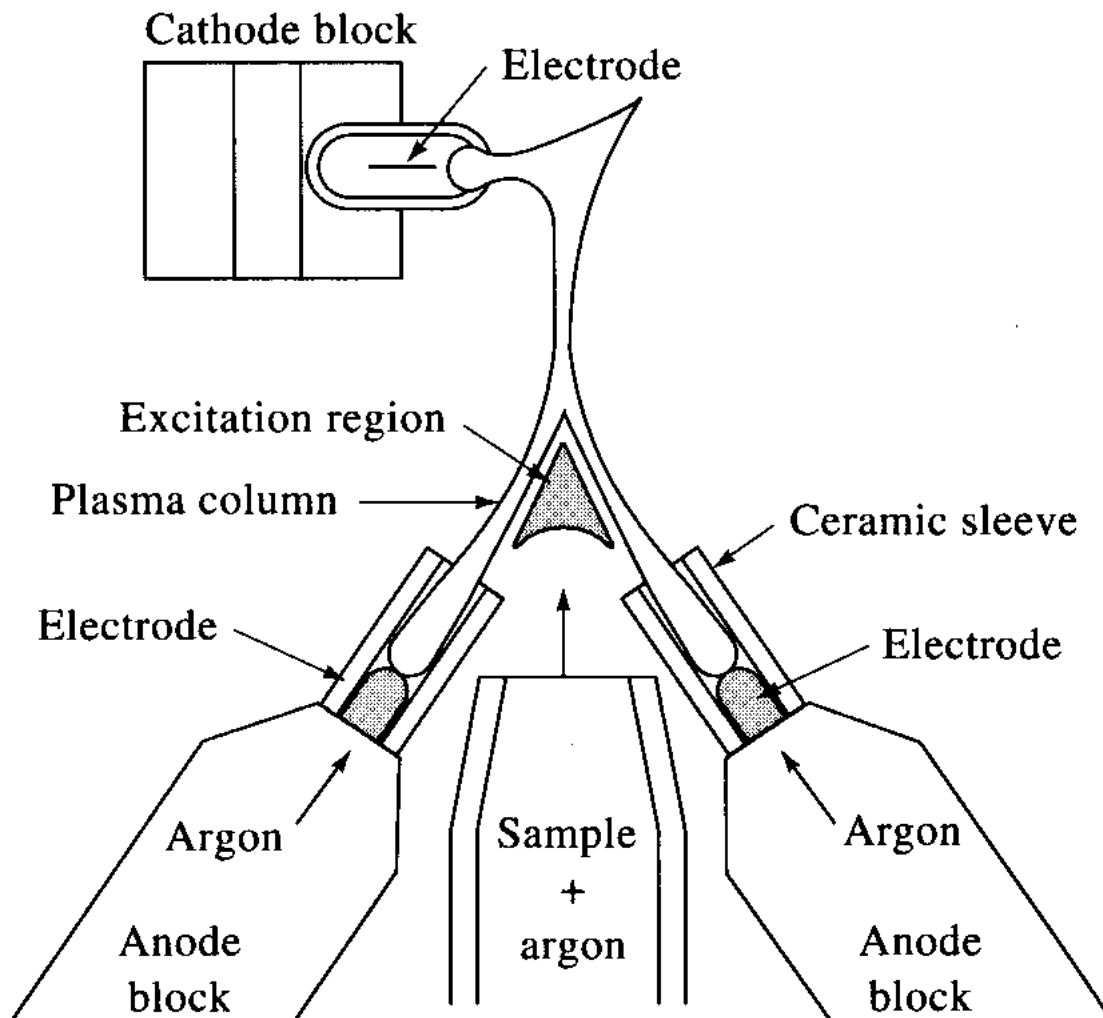


Gary M.  
Hieftje



Sam Houk

# Директно свързана плазма



## Предимства пред ICP

По-малко емисионни линии.

По-малка консумация на аргон

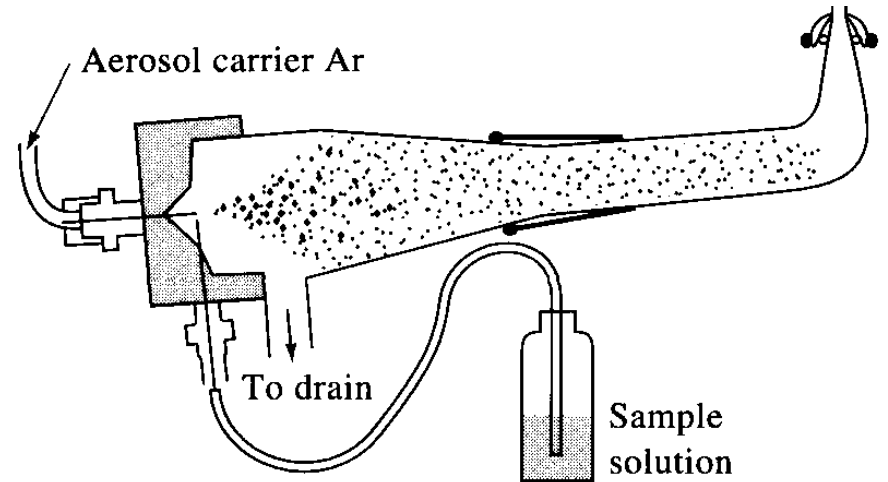
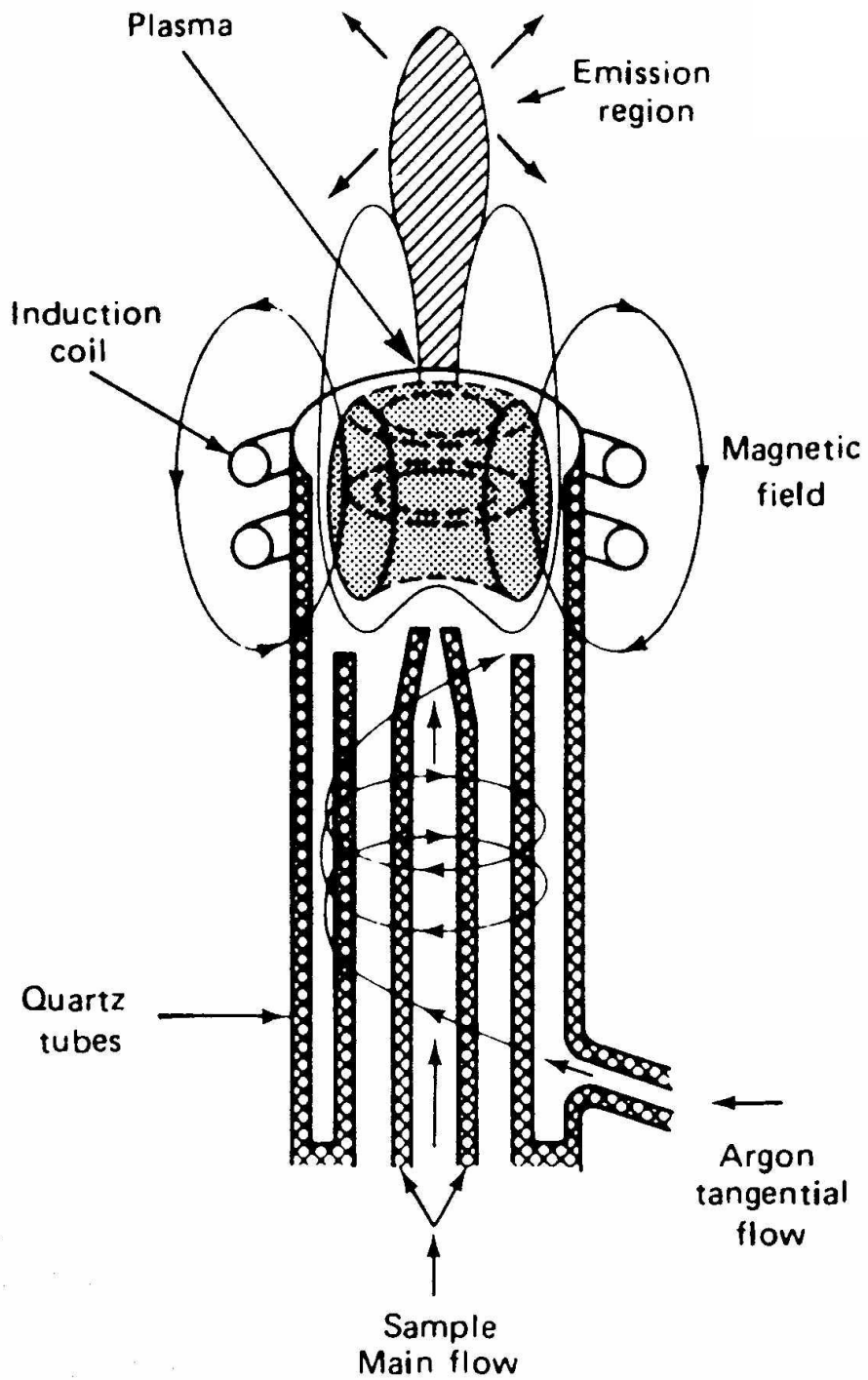
## Недостатъци

По-лоша чувствителност с порядък

По-скъпа поддръжка

Липсва на пазара

# Индуктивно свързана плазма





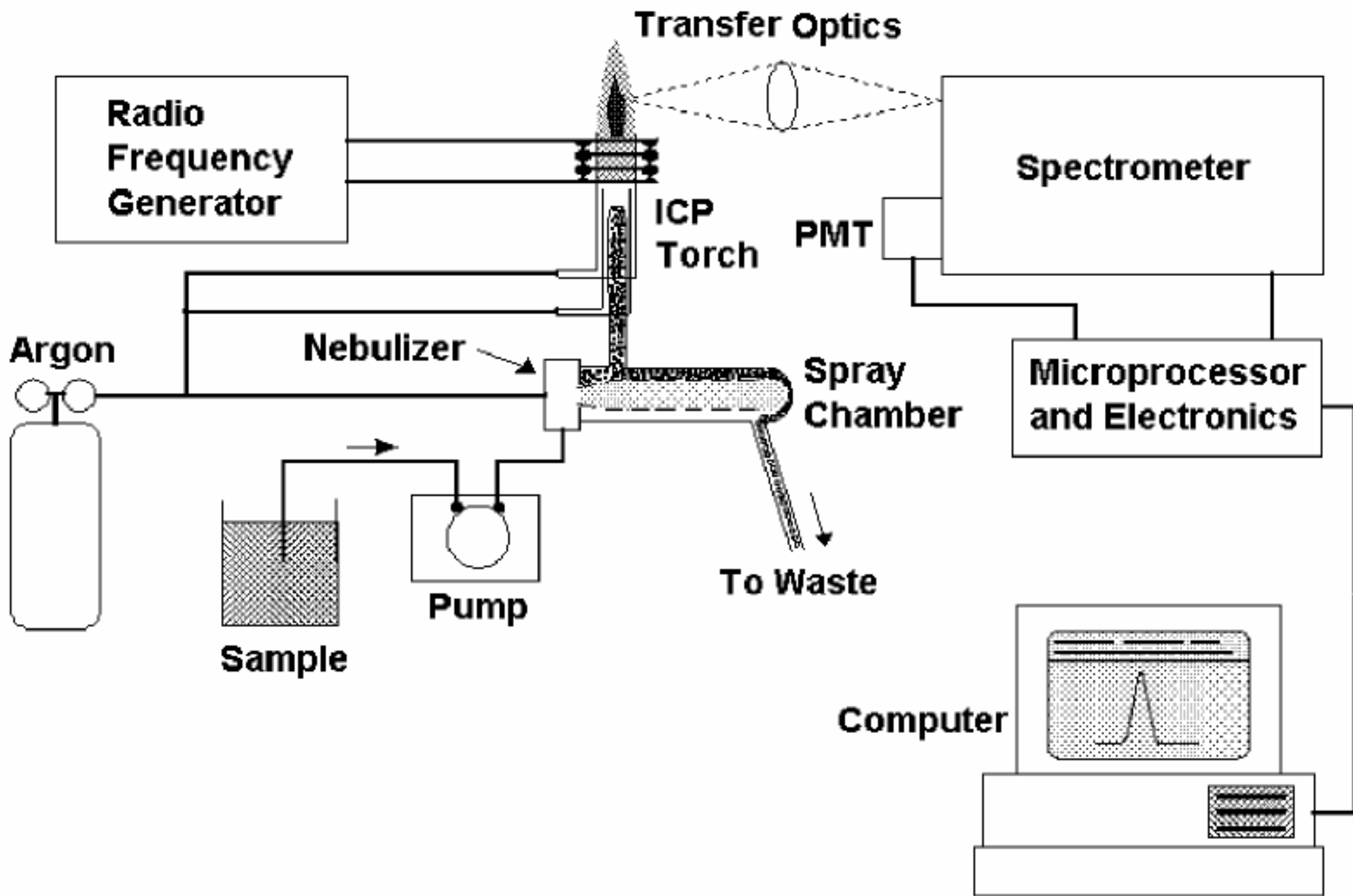
Около 1.5 – 2 kW енергия от  
променлив ток с честота:

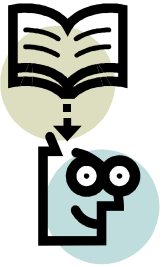
27.12 MHz

40 MHz

50 MHz

# Схема на ICP-OE спектрометър





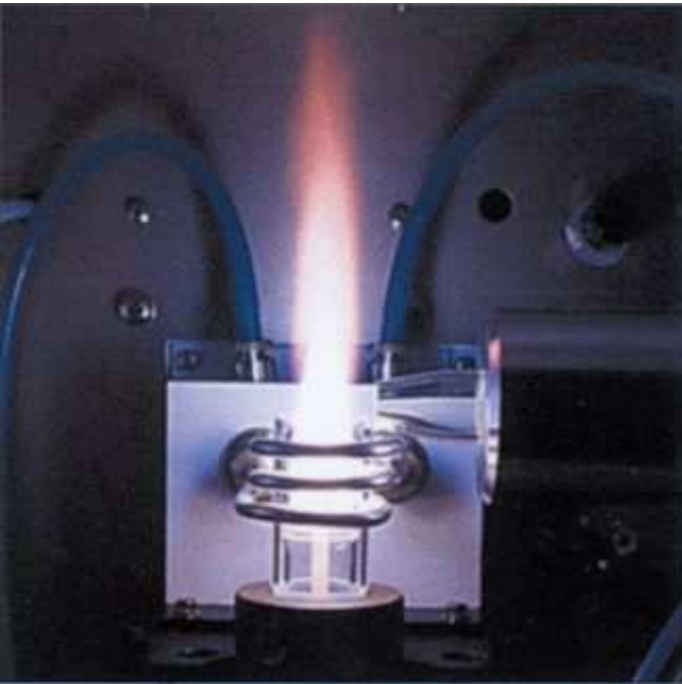
# ICP като емисионен източник

## 👍 Предимства:

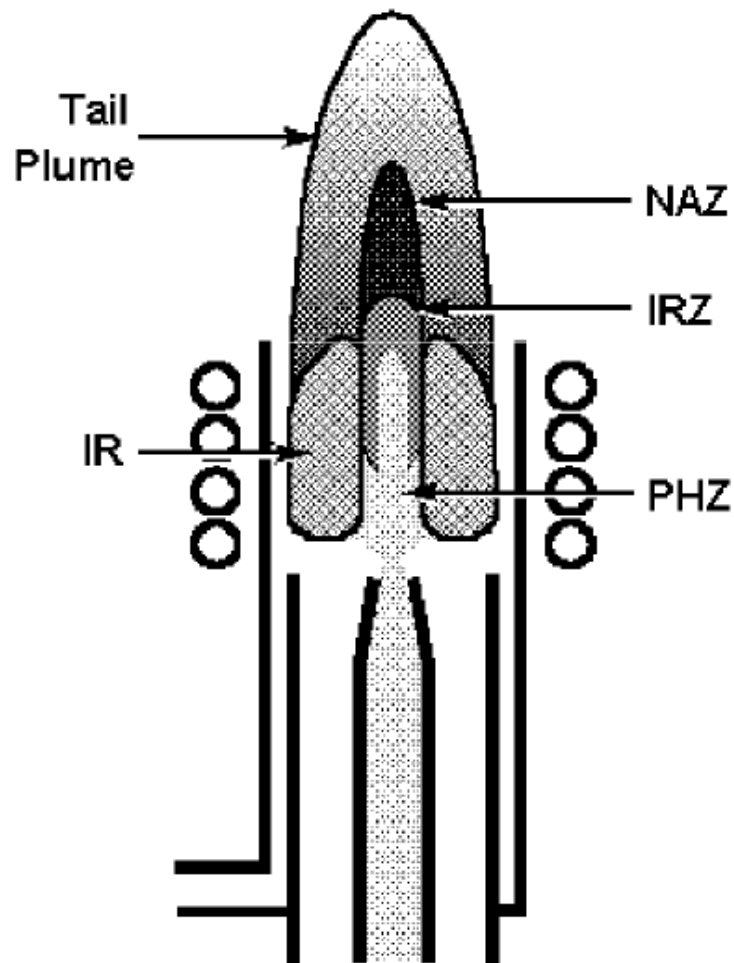
- Ефективно динамично пробовъвеждане на аерозол във високотемпературната зона.
- Висок температурен градиент в централния канал
- Ефективно възбуждане на атоми и йони
- Висока стабилност на разряда
- Богат спектър с тесни линии с намалени ефекти на самопоглъщане спрямо дъги и искри
- Широк линеен динамичен интервал: 3 - 5 порядъка

## 👎 Недостатъци:

- Сериозна опасност от спектрални пречения
- Пречещите влияния изискват висока квалификация на аналитика
- Недостатъчната чувствителност за някои елементи
- Пулверизирането на пробни разтвори с ограничено съдържание на разтворими соли 15%.
- Плазмата е нестабилна при внасяне на органични разтворители (алкохоли, кетони и др.)



# Структура на плазменния разряд при ICP



Temperature (K)  $\pm 10\%$

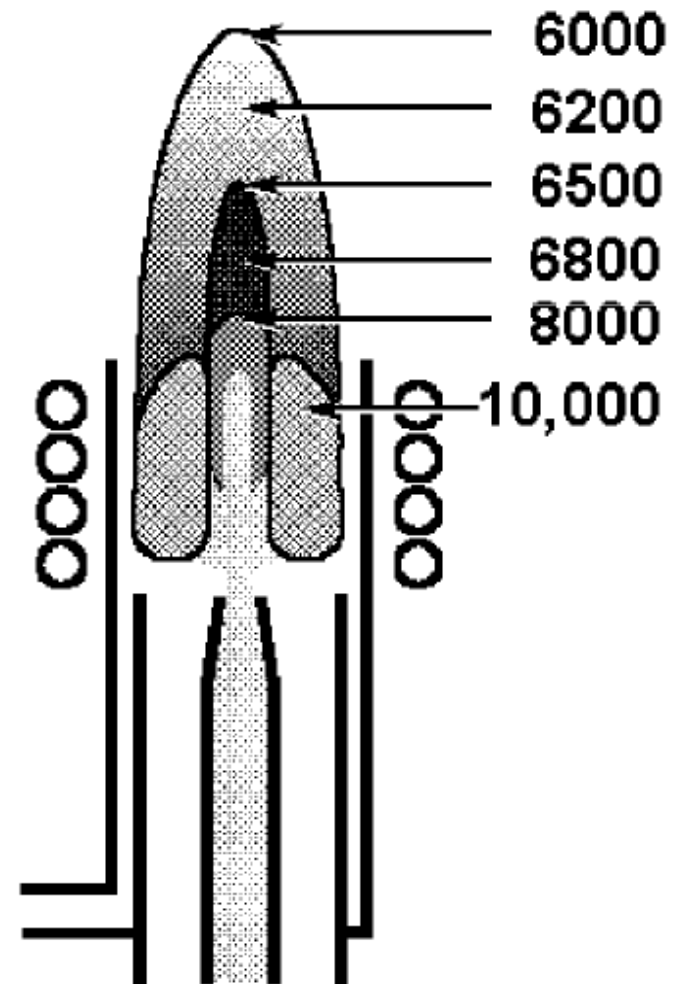
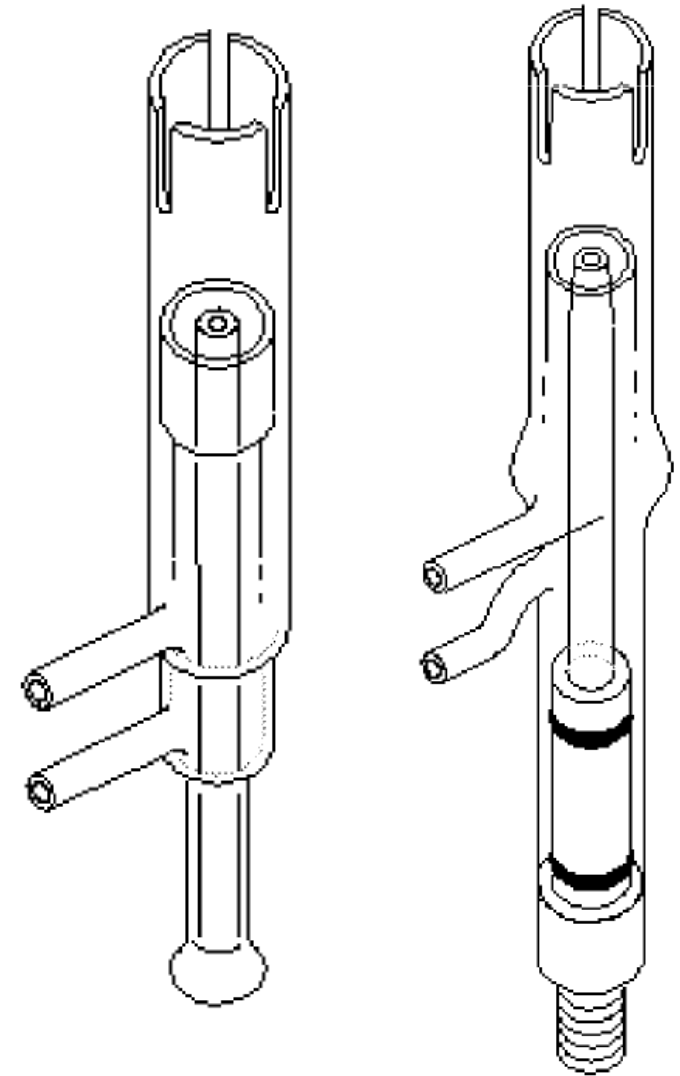


Figure 2-3. Zones of the ICP. IR - Induction Region, PHZ - Preheating Zone, IRZ - Initial Radiation Zone, NAZ - Normal Analytical Zone.

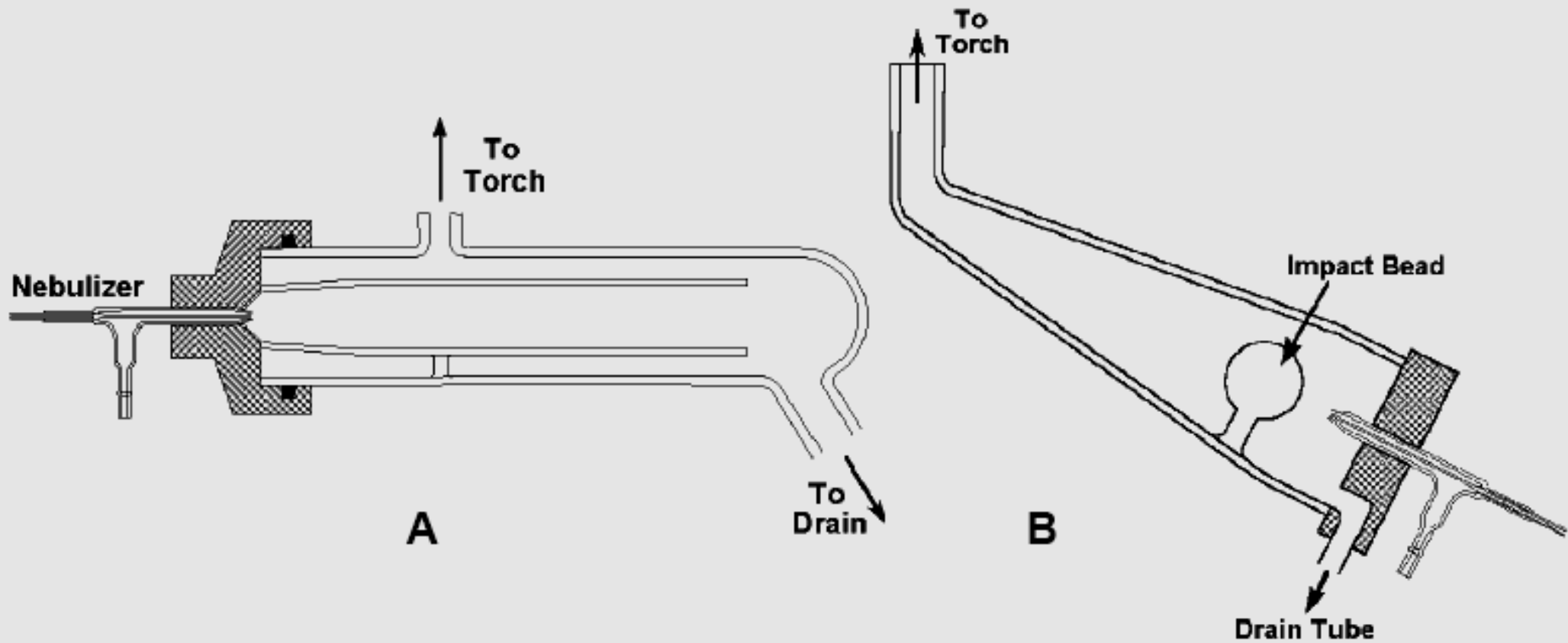
Figure 2-5. Temperature regions of a typical ICP discharge.

# ПЛАЗМЕНИ ФЕНЕРИ

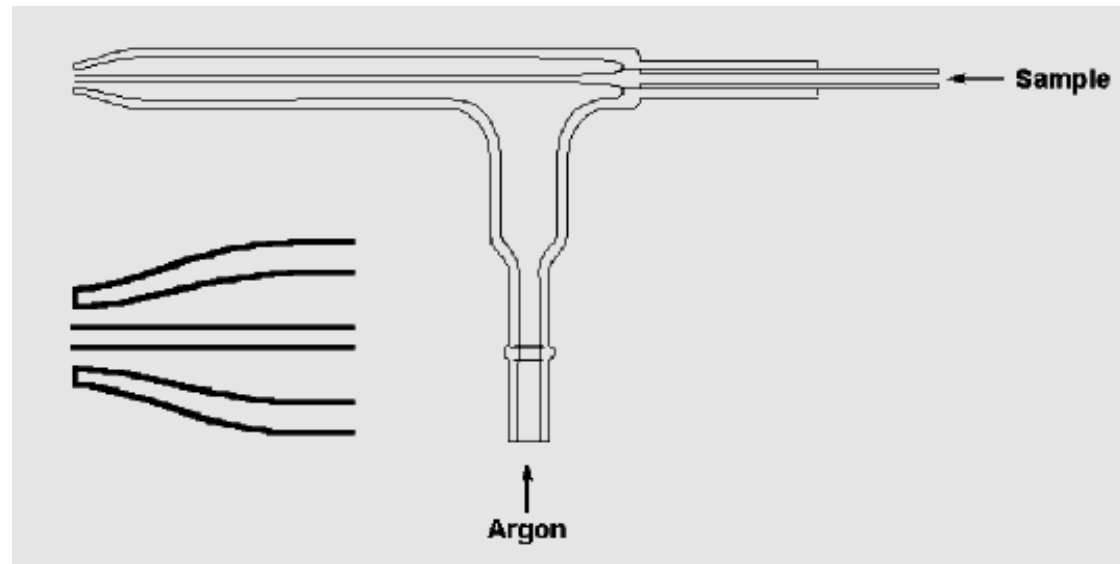
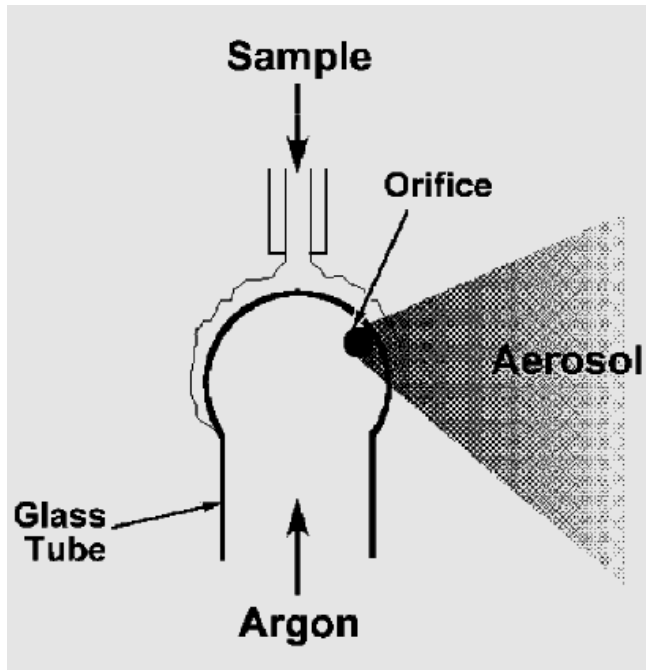
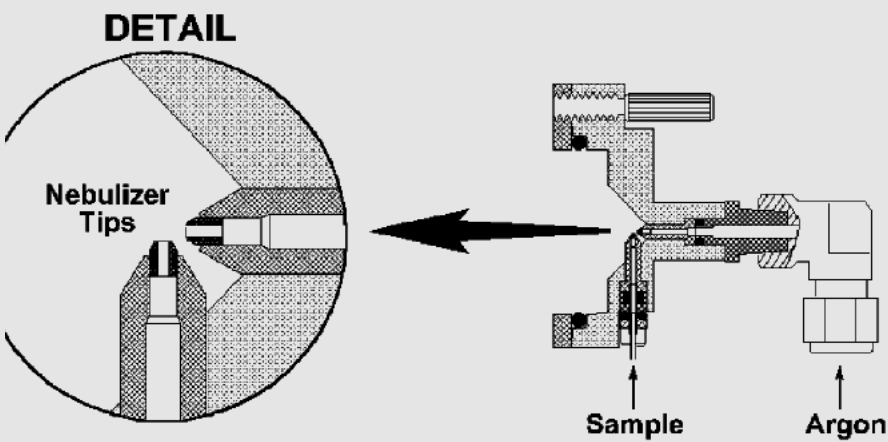
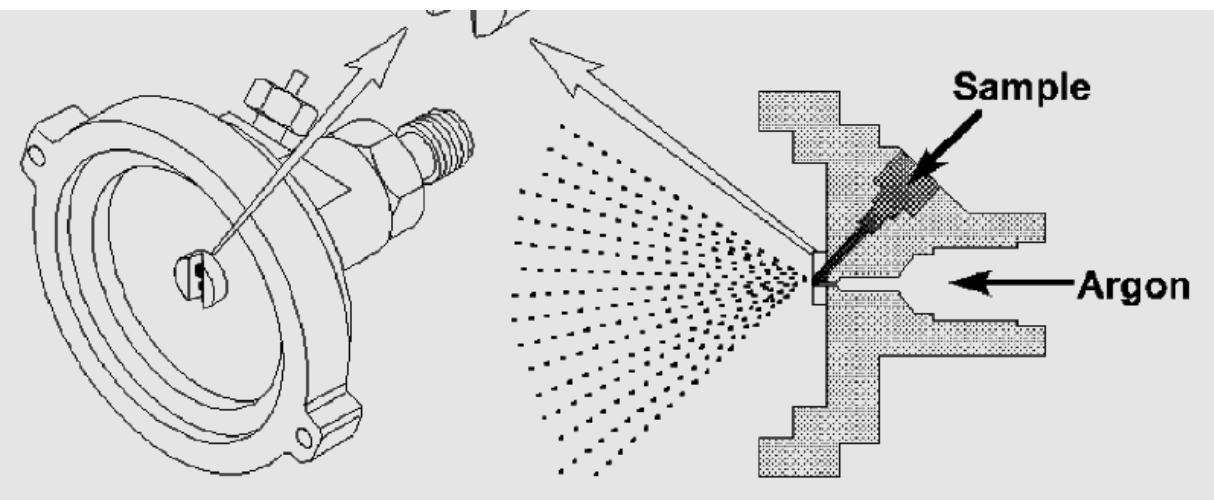




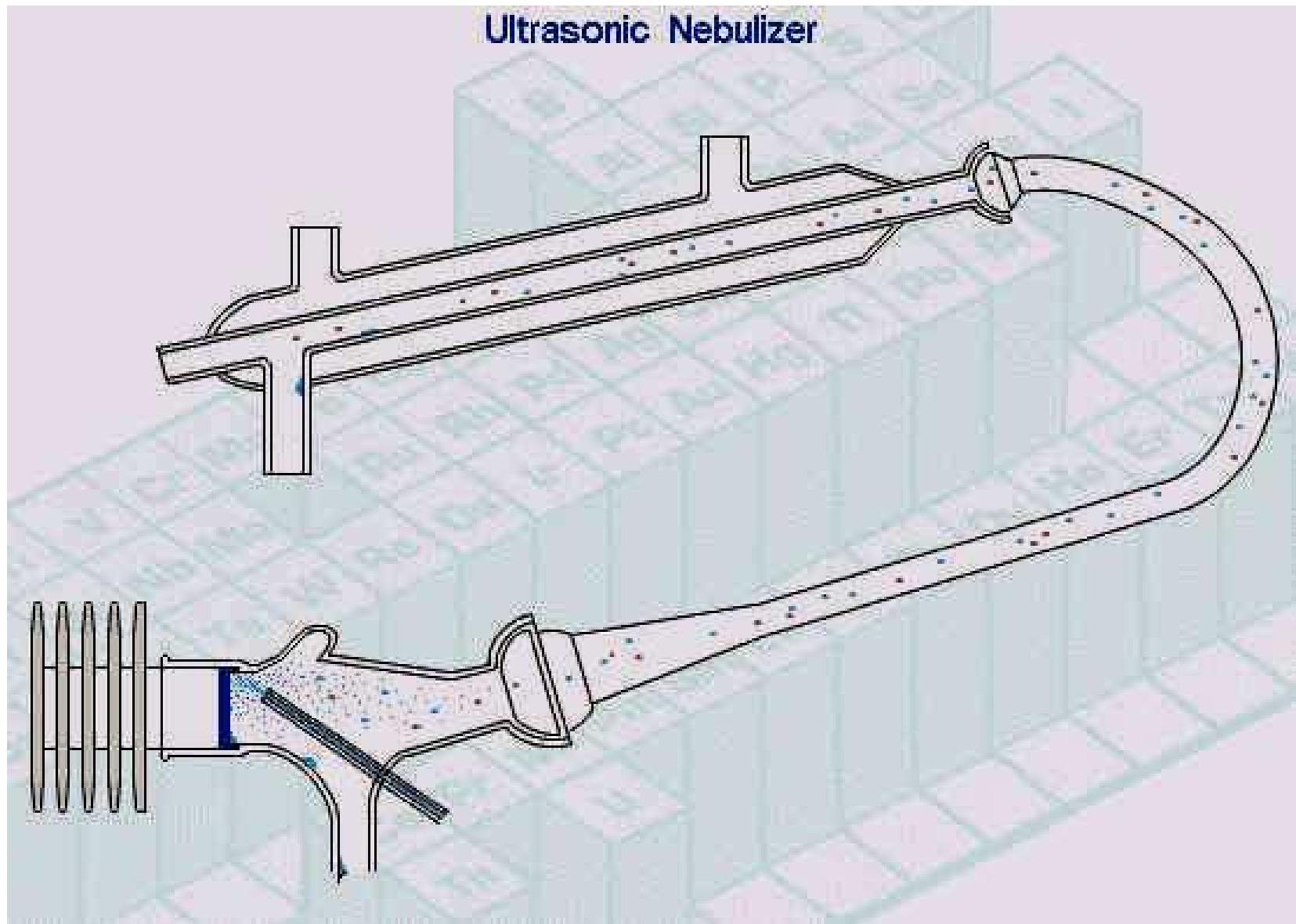
# Пулверизационни камери



# Пулверизатори



# Ултразвуков пулверизатор





# Класификация на емисионните линии

## 1. Според вида на излъчващата форма- атомни и йонни.

Излъчваща частица	Тип линия	пример
атом ( $As^*$ )	<b>I</b>	As I 193.696 nm
еднозаряден йон ( $Mn^{+*}$ )	<b>II</b>	Mn II 257.610 nm
двужаряден йон ( $Al^{2+*}$ )	<b>III</b>	Al III 185.472 nm и т.н.

Тъй като в ICP се възбуждат и излъчват и **атоми и йони**, прието е методът да се нарича не АЕС (атомно емисионна спектроскопия), а ОЕС - оптична емисионна спектроскопия

## 2. Според енергията на възбуждане

Тип линия	Енергия	пример
<b>меки</b>	$E_{\text{възб}} < 3.8 \text{ eV}$	Cu 324.754 nm $E_{\text{възб}} = 3.8 \text{ eV}$
<b>междинни</b>	$3.8 \text{ eV} < E_{\text{възб}} < 5.8 \text{ eV}$	Mn 257.610 nm $E_{\text{възб}} = 4.8 \text{ eV}$
<b>твърди</b>	$E_{\text{възб}} > 5.8 \text{ eV}$	Pb 220.351 nm $E_{\text{възб}} = 7.4 \text{ eV}$

ICP е в състояние да генерира преходи на валентни електрони, изискващи енергия по-ниска от първия йонизационен потенциал на аргона – **IP (Ar) = 15.755 eV**

## Лекция 9.

# ЕМИСИОНЕН ЕЛЕМЕНТЕН АНАЛИЗ. ПЛАЗМЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ ICP-OES

1. Високо енергетични източници на възбуждане в атомно-емисионния спектрален анализ.
  - Искров и дъгов разряд - приложение на директния анализ на твърди проби.
  - Плазмени източници - DCP; MIP;
  - Индуктивно свързана плазма (ICP)  
оптико-емисионна спектрометрия (ICP-OES)
2. Характеристика на ICP плазмения разряд
  - Оптични системи - монохроматор, полихроматор, CCD
3. Спектрални пречения - Методи за корекция
  - Фоново пречене,
  - Припокриване на спектрални линии.
4. Аналитични приложения - трудности при алкалните елементи; вакуум оптика за определяне на неметали.

**НАПОМНЯНЕ ЗА I семестриален КОЛОКВИУМ !!!!!**

# Изисквания към оптичните системи

**1. Да покриват спектралния диапазон, на емисионни линии на атоми и йони**

- $\lambda < 120 \text{ nm}$  Ar, F, H, He, Ne (*MIP*)
- $120 \text{ nm} < \lambda < 190 \text{ nm}$  Br, Cl, I, C, N, O, P, S, V (*MIP, дъга, искра, DCP, ICP*)
- $190 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$  всички метали и металоиди без алкални (*дъга, искра, ICP*)
- $\lambda > 600 \text{ nm}$  V, Li, Rb, Cs (*пламъкова емисия*)

Особености и ограничения при регистрация на емисионни спектри:

- поглъщане от  $\text{O}_2$  в УВ областта  $\lambda < 190 \text{ nm}$
- пропускливост на силициеви биалкални прозорчета на входящи процепи и детектори  $\lambda > 160 \text{ nm}$

**2. Да осигуряват достатъчно висока разделителна способност** - поради богатия спектър и възможността от припокриване -

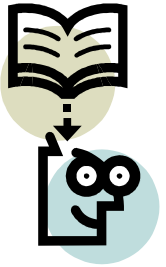
- Разделителна способност  $\sim 0.01 \text{ nm}$

**3. Да отговаря на много елементните възможности на метода** - едновременна или бърза последователна детекция

# Основни елементи на оптичната система

Елемент	Функция		Изисквания
проводяща оптика	пренася и фокусира лъчението от източника до входа на опт. система	1. <i>оптични системи с рефлектори и леци или колиматори;</i> 2. <i>световоди</i>	ниски транспортни загуби,
Входящ процеп	подава лъча в у повърхността на дисперсионния елемент		
Дисперсионен елемент	Диспергира полихроматичното лъчение на монохроматични снопове според ъгъл на отражение или пречупван	1. <i>призма</i> 2. <i>дифракционна решетка</i> - <i>плоска или вдлъбната</i>	висока раздел. способност, ниски загуби от разсейване или аберация
детектор	преобразува и регистрира лъчението	1. <i>фотоплака</i> 2. <i>фотодетектор с умножител</i> 3. <i>diodarray системи</i>	висока чувствителност за дадена $\lambda$

# Полихроматори



- системи с много детектори твърдо позиционирани спрямо дифракционната решетка за едновременна многоелементна регистрация - всеки детектор се нарича “канал на полихроматора”

## **предимства**

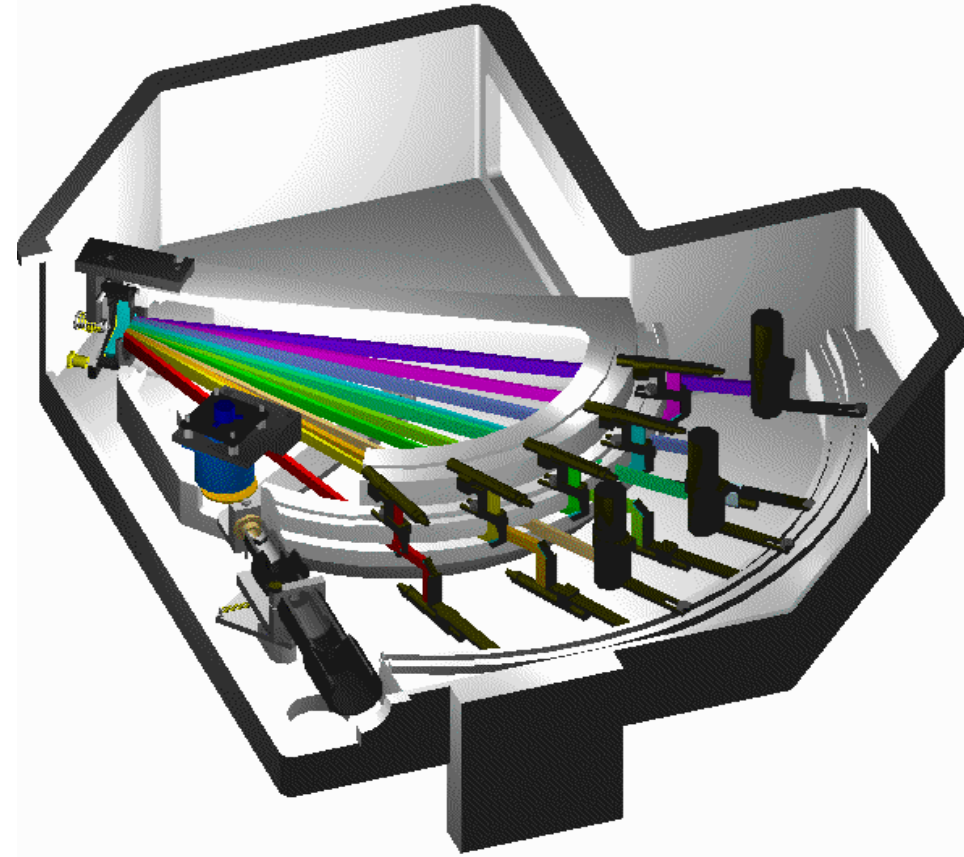
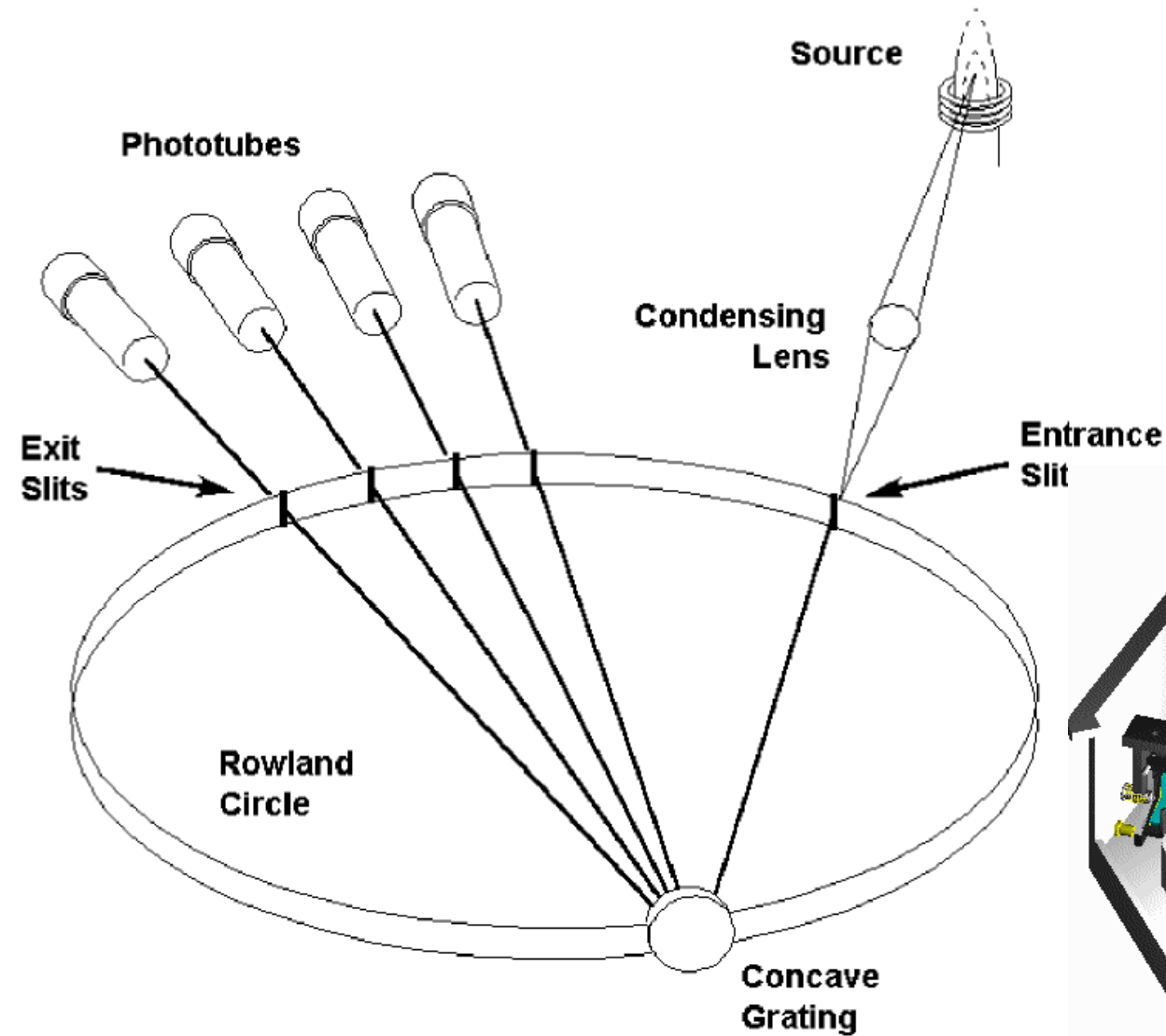
- бърза едновременна регистрация на много елементи
- (1-10 сек за измерване)
- висока стабилност на системата

## **недостатъци**

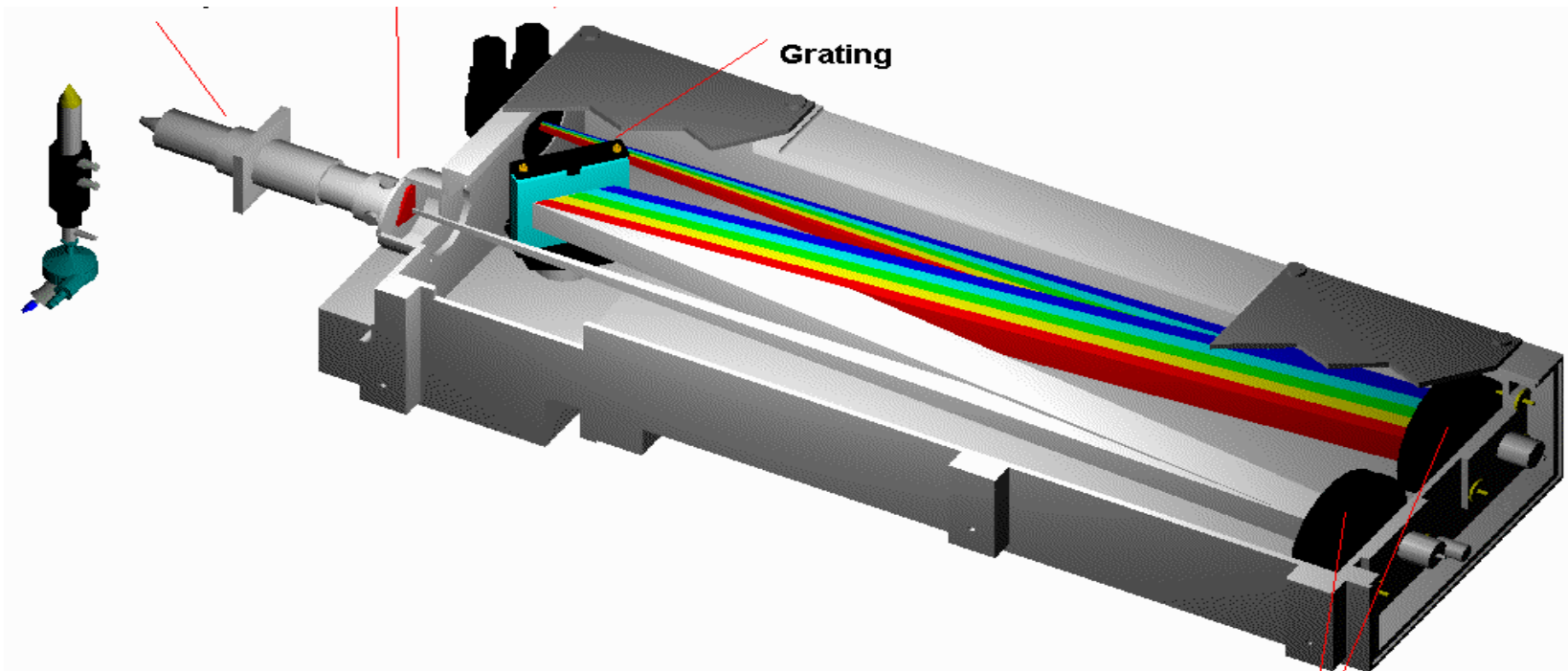
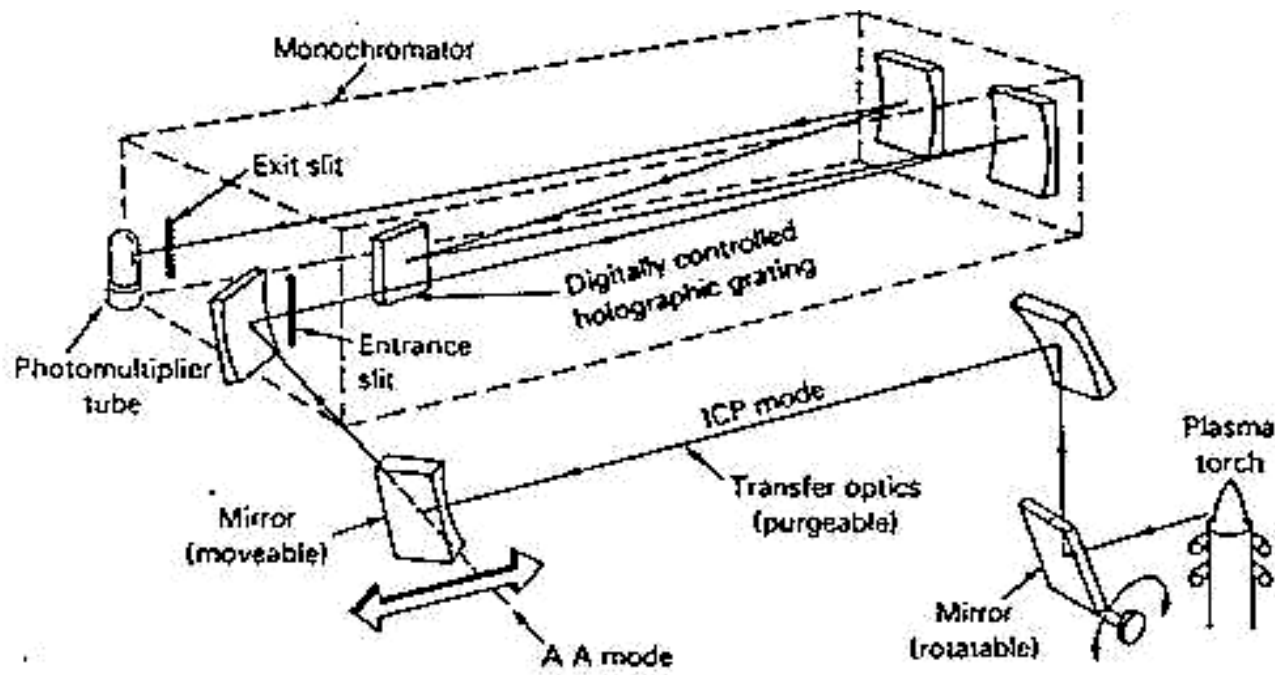
- твърдо заложен избор на елементи и спектрални линии
- механични ограничения за регистрация на близко разположени линии
- не може да се проучва спектралната обстановка и да се извършват корекции

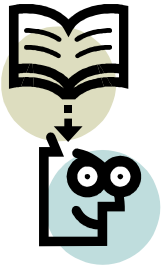


# ПОЛИХРОМАТОР



# ICP-AES Czerny-Turner МОНОХРОМАТОР





- сканиращи системи с детектор и променящи ъгъла на гледане спрямо дифракционната решетка за последователна многоелементна регистрация

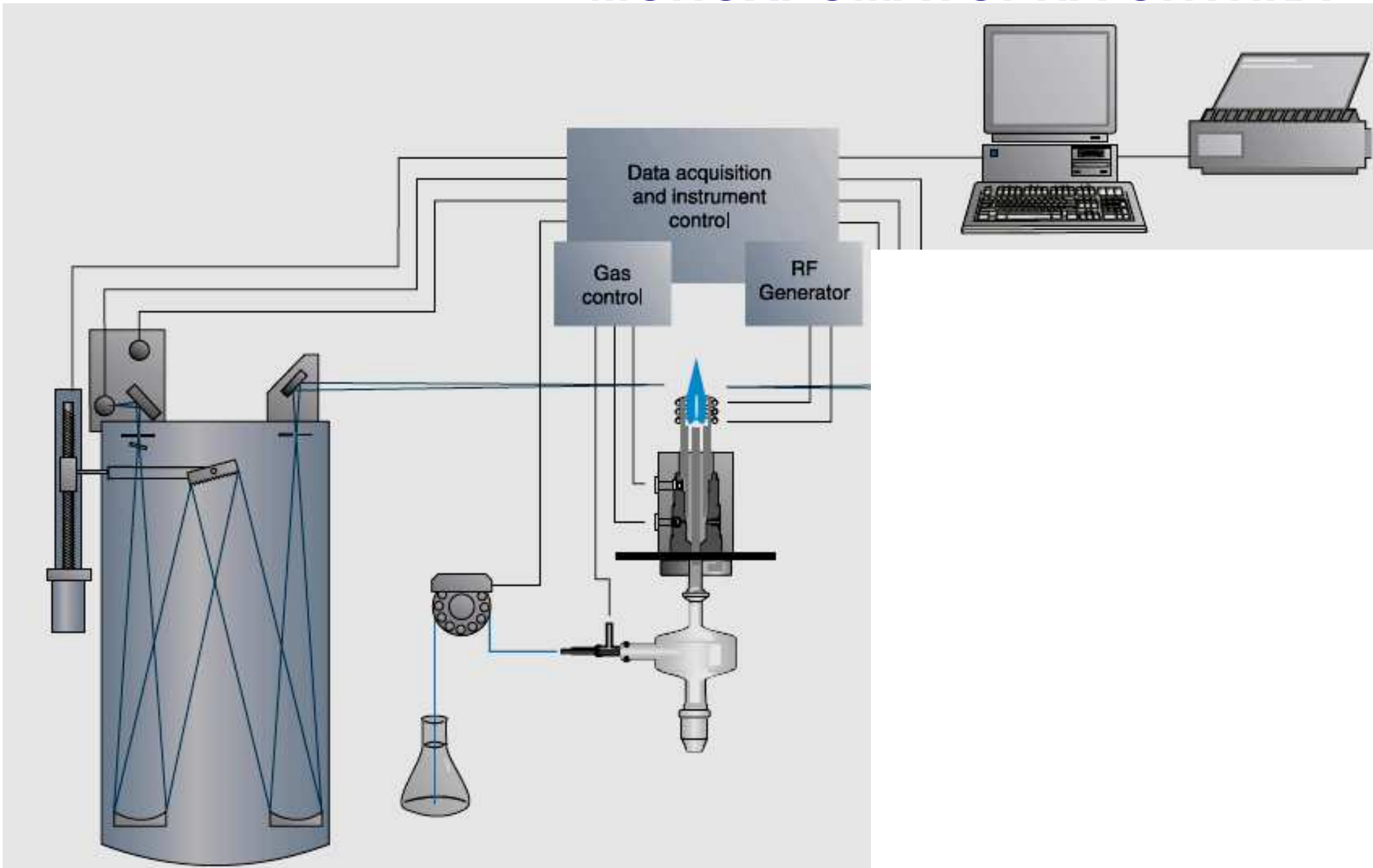
## **предимства**

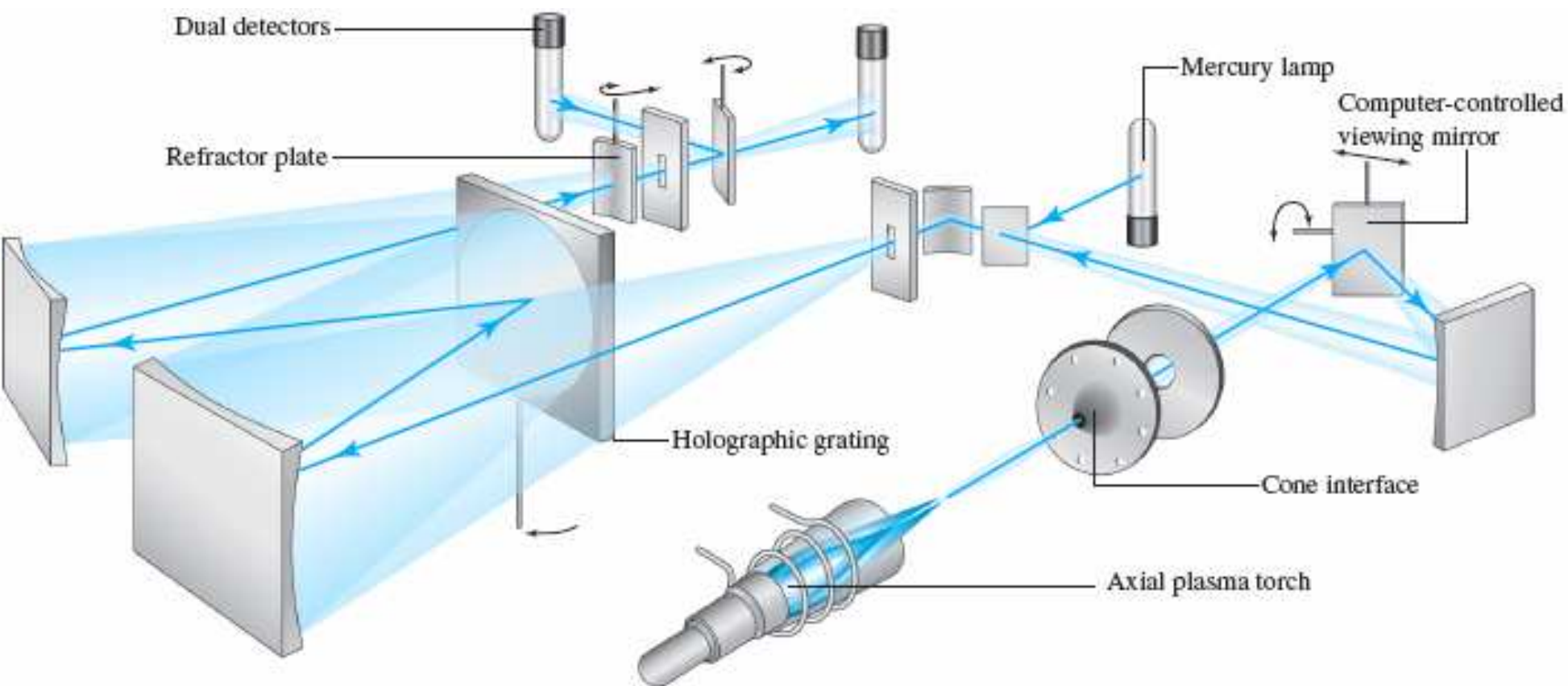
- възможност за свободен избор на наблюдавана линия
- възможност за изследване и корекция на пречеци влияния

## **недостатъци**

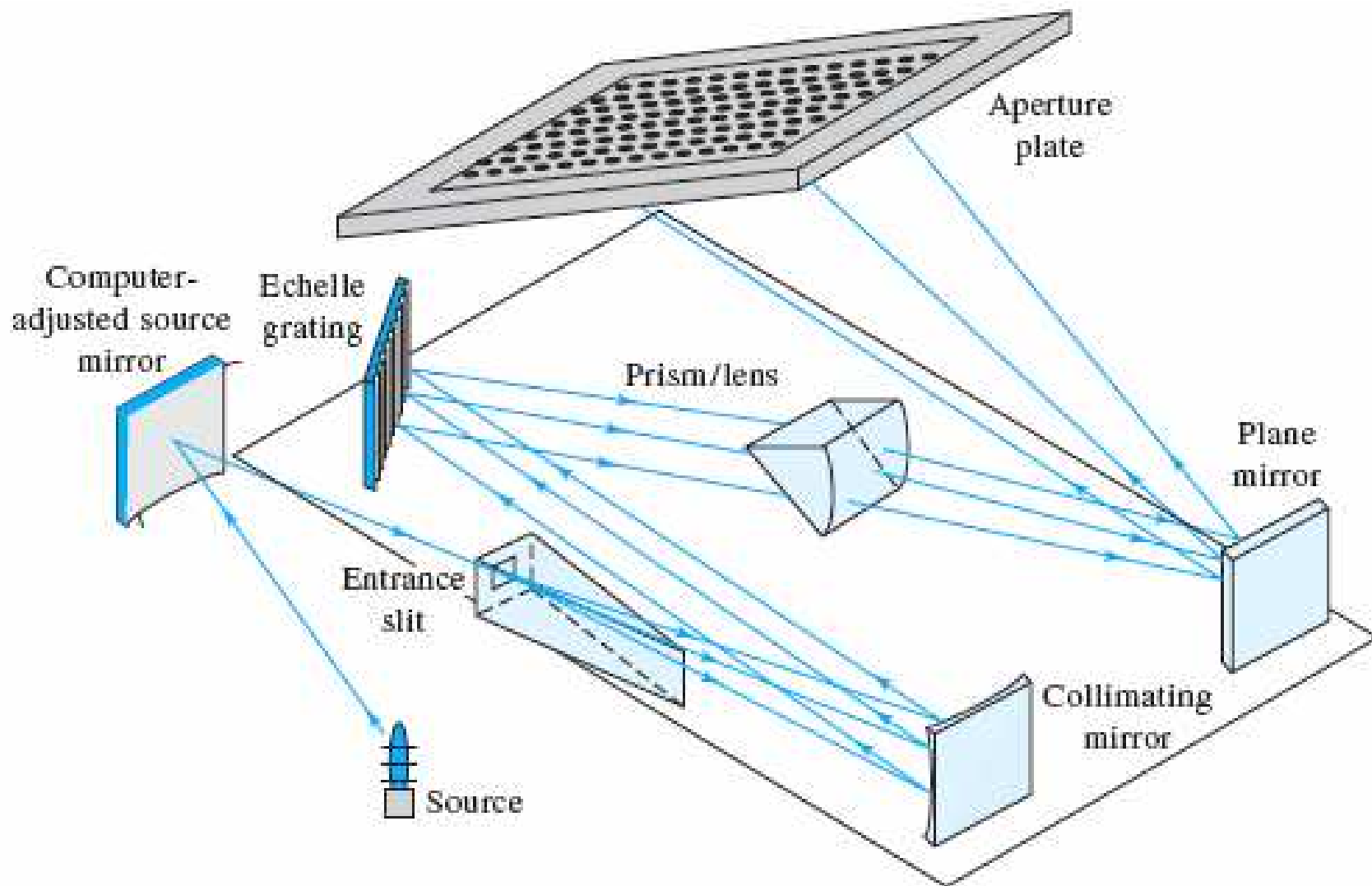
- сравнително бавна (спрямо полихроматор ) регистрация
- възможности за грешки от механично изместване на системата

# МОНОХРОМАТОРНА ОПТИКА

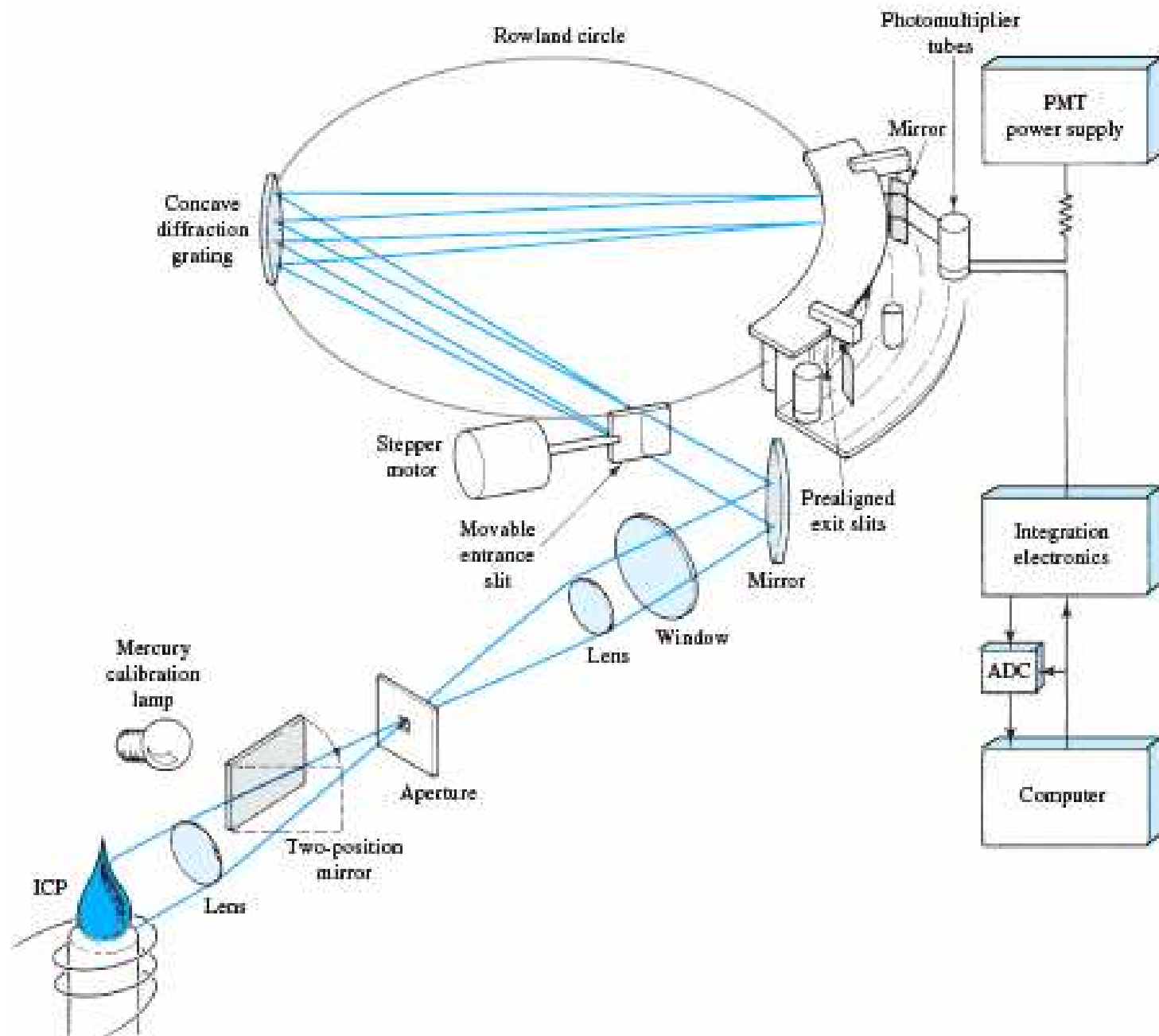


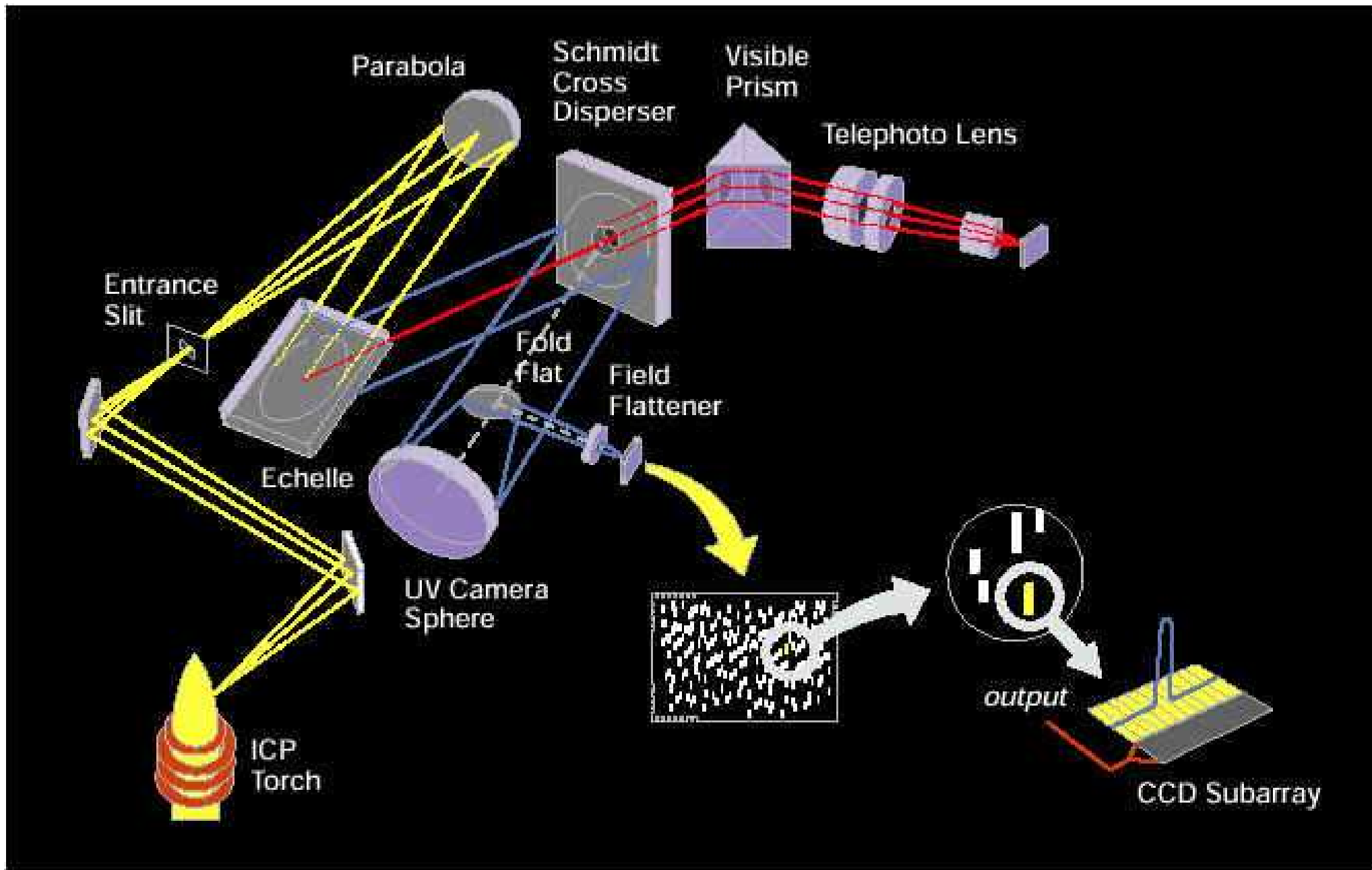


**FIGURE 10-6** Optical diagram of a sequential ICP optical emission spectrometer. All moving parts are under computer control, and their modes of motion are indicated by the three-dimensional arrows. Moving parts include the grating, a mirror for transducer selection, a refractor plate for optimizing signal throughput, and a viewing mirror to optimize the plasma viewing position. The spectrometer contains a mercury lamp for automatic wavelength calibration. Notice the axial viewing geometry. (Courtesy of Varian Analytical Instruments.)



**FIGURE 10-7** Schematic of an echelle spectrograph system.







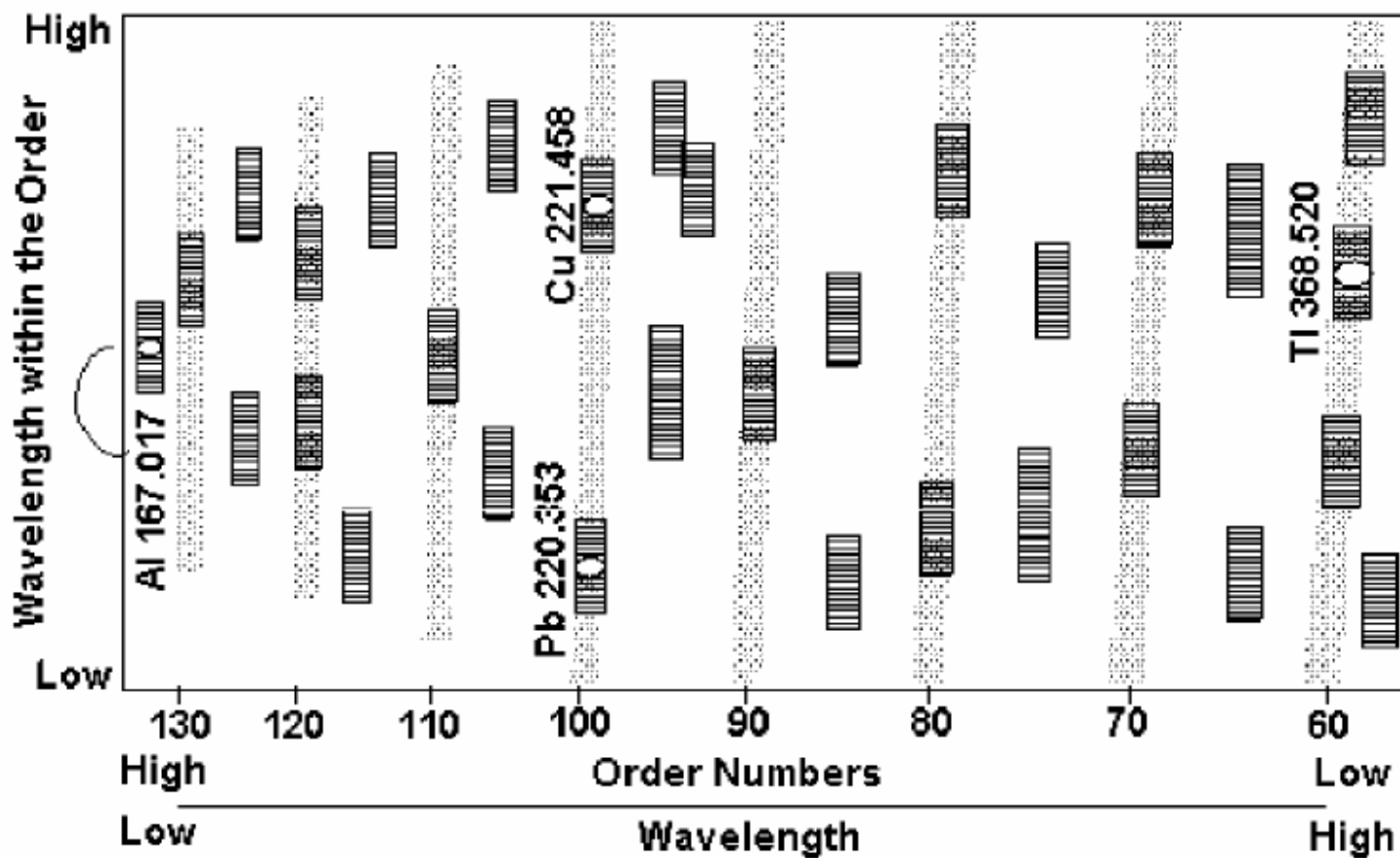
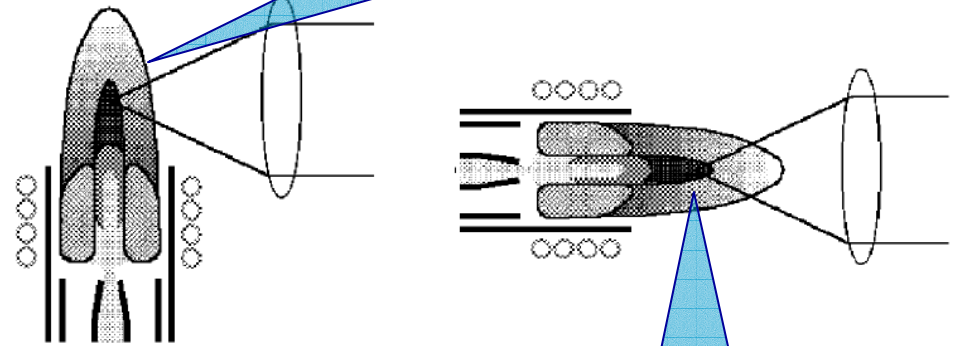


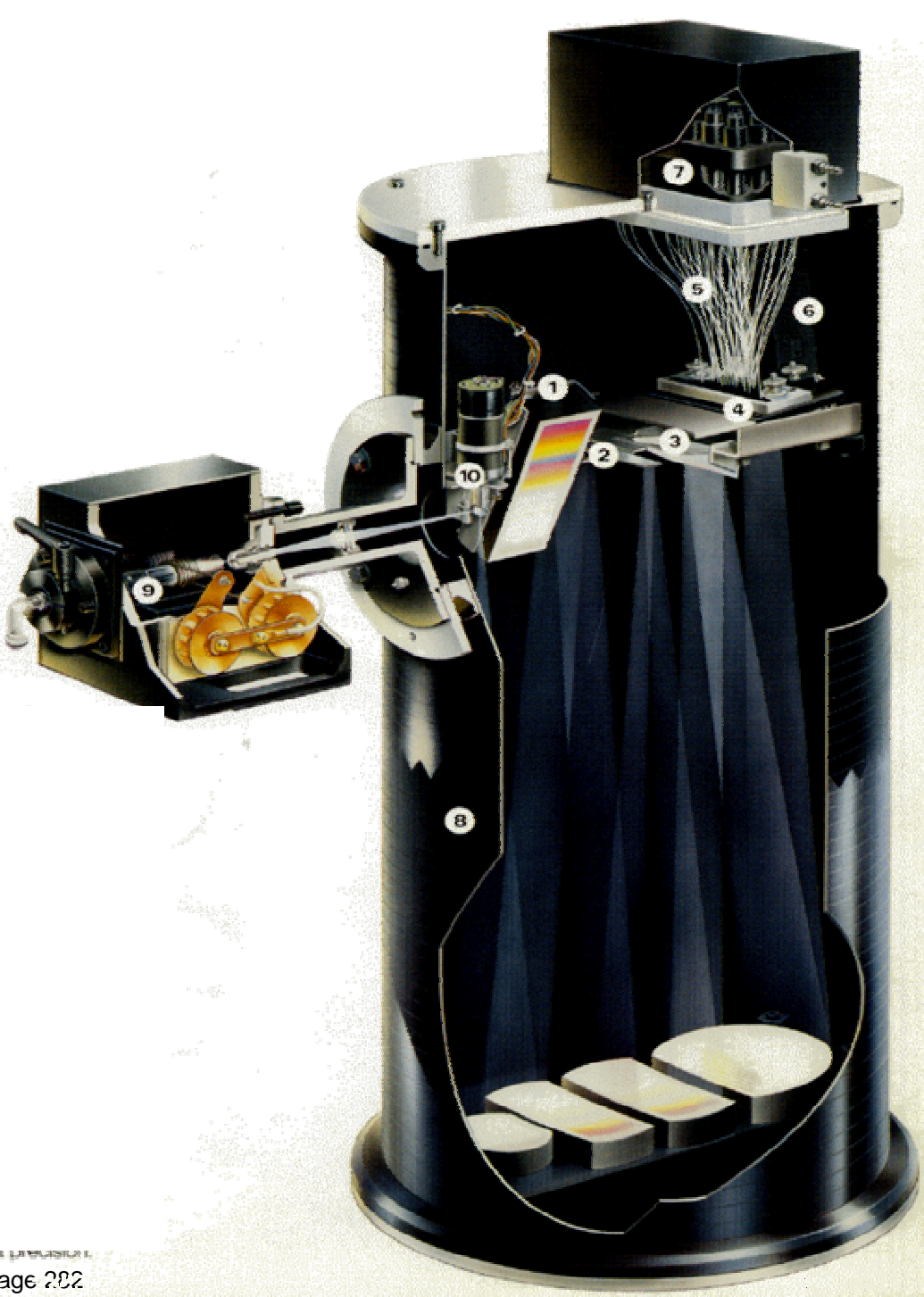
Figure 3-28. Segmented array charge-coupled device detector (SCD)

# Спектометър с аксиална плазма

Радиално гледана плазма



Аксиално гледана плазма



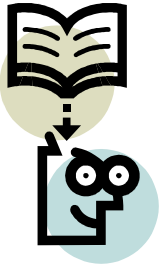
## Лекция 9.

# ЕМИСИОНЕН ЕЛЕМЕНТЕН АНАЛИЗ. ПЛАЗМЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ ICP-OES

1. Високо енергетични източници на възбуждане в атомно-емисионния спектрален анализ.
  - Искров и дъгов разряд - приложение на директния анализ на твърди проби.
  - Плазмени източници - DCP; MIP;
  - Индуктивно свързана плазма (ICP)  
оптико-емисионна спектрометрия (ICP-OES)
2. Характеристика на ICP плазмения разряд
  - Оптични системи - монохроматор, полихроматор, CCD
3. Спектрални пречения - Методи за корекция
  - Фоново пречене,
  - Припокриване на спектрални линии.
4. Аналитични приложения - трудности при алкалните елементи; вакуум оптика за определяне на неметали.

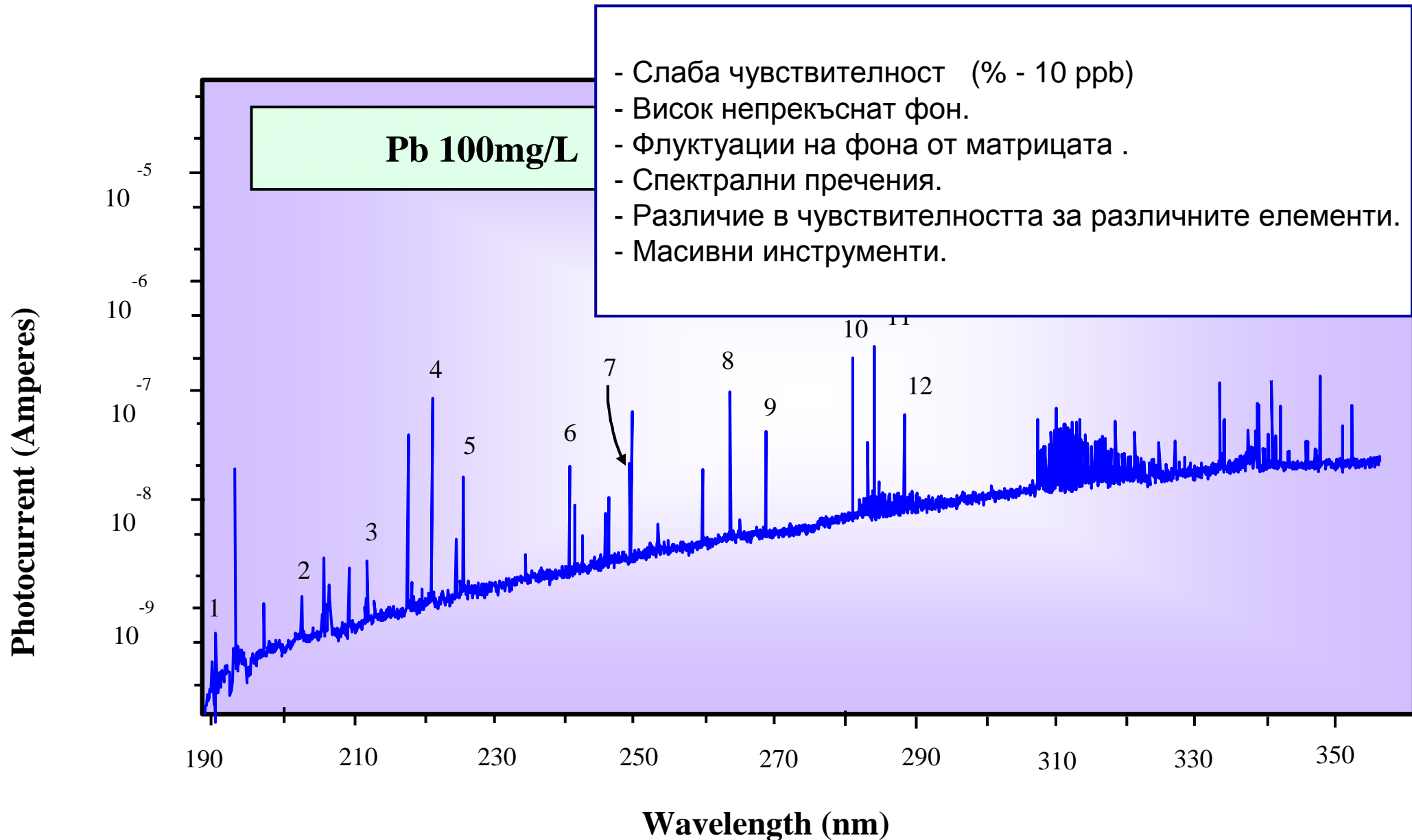
**НАПОМНЯНЕ ЗА I семестриален КОЛОКВИУМ !!!!!**

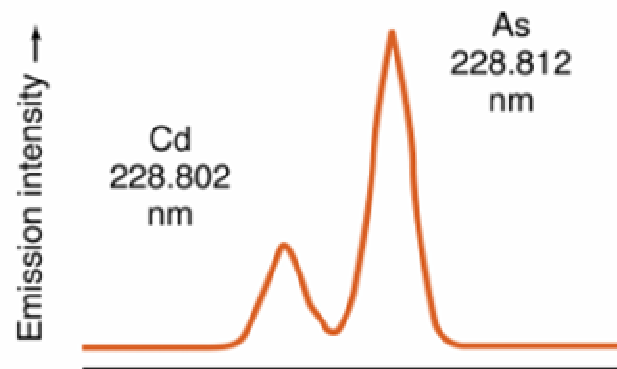
# Емисионен спектър на ICP



- Плазменият разряд е мощен източник на лъчение съставено от:
- емисия на пробни компоненти ( атоми, йони, молекули )
  - емисия на газовата атмосфера на разряда (*аргон и дифундиращи газове от въздуха*)
  - емисия на частици, получени при взаимодействие между проба и газова атмосфера.
- Емисионният спектър е съставен от линии и ивици, насложени върху непрекъснат **плазмен фон**, съставен от :
- взаимодействие между йони и електрони (йонизация и рекомбинация )
  - термична емисия от накалени частици
  - разсеяна светлина
- Химичните елементи от пробата присъстват в източника под формата на ***атоми, йони, оксиди, хидроксиди и други молекулни или йонни асоциати.***

# Проблеми на емисионния спектрален анализ







# Класификация на пречения

По резултат от въздействието - *адитивни и мултипликативни*

По механизъм на въздействие - *спектрални и неспектрални*

- **Спектрални пречения** - *резултат от непълно разделяне на сигнала на анализа от останалите лъчения, попаднали в детектора*

1) **Фонови** - промяна в излъчвания от източника непрекъснат спектър

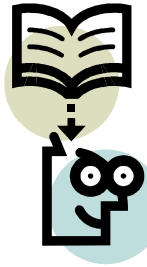
2) **Припокриване на спектрални линии** - дължи се на поява на допълнителни спектрални характеристики, породени от съпътстващи компоненти на матрицата.

- **Неспектрални пречения** - промяна в сигнала на анализа, която не е свързана с поява на допълнителни спектрални характеристики

1) **транспортни** – генериране и пренос на аерозол до източника

2) **в източника** - при възбуждане и йонизация

**В ICP НЕ СЕ НАБЛЮДАВАТ ХИМИЧЕСКИ ПРЕЧЕНИЯ**



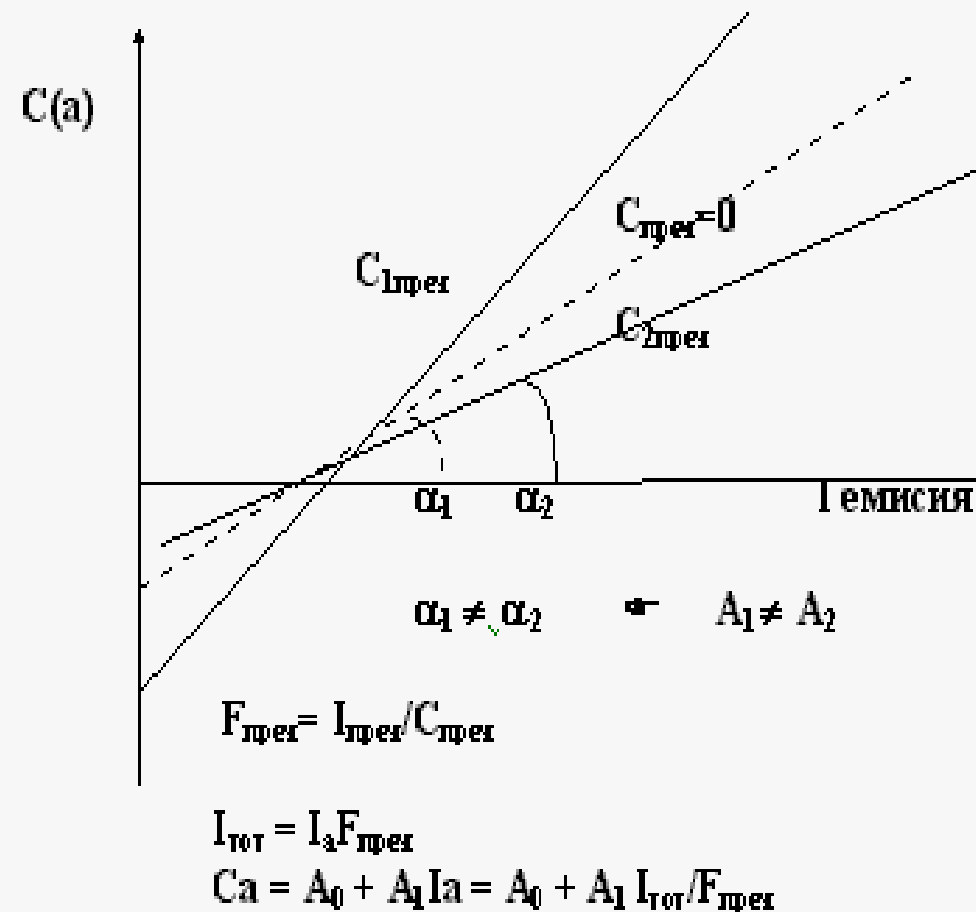
# Неспектрални пречения в емисионната спектроскопия

Неспектралните пречения са мултипликативни

- Транспортни - уравнение на Нукаяма-Танасава; уравнение на Срезновски
- Пречене в кондензирана фаза - пламъкова емисия; скорост на изпаряване в дъга и искра; кристалографската структура на пробата; хомогенност
- Пречения в етапа на възбуждане-влияние на температура и електронна плътност в източника - уравнение на Саха; йонизационно пречене от алкални елементи в плазми; дифузионно пречене в ICP (молекулни пари дестабилизируют разряда)



# Мультипликативно пречене



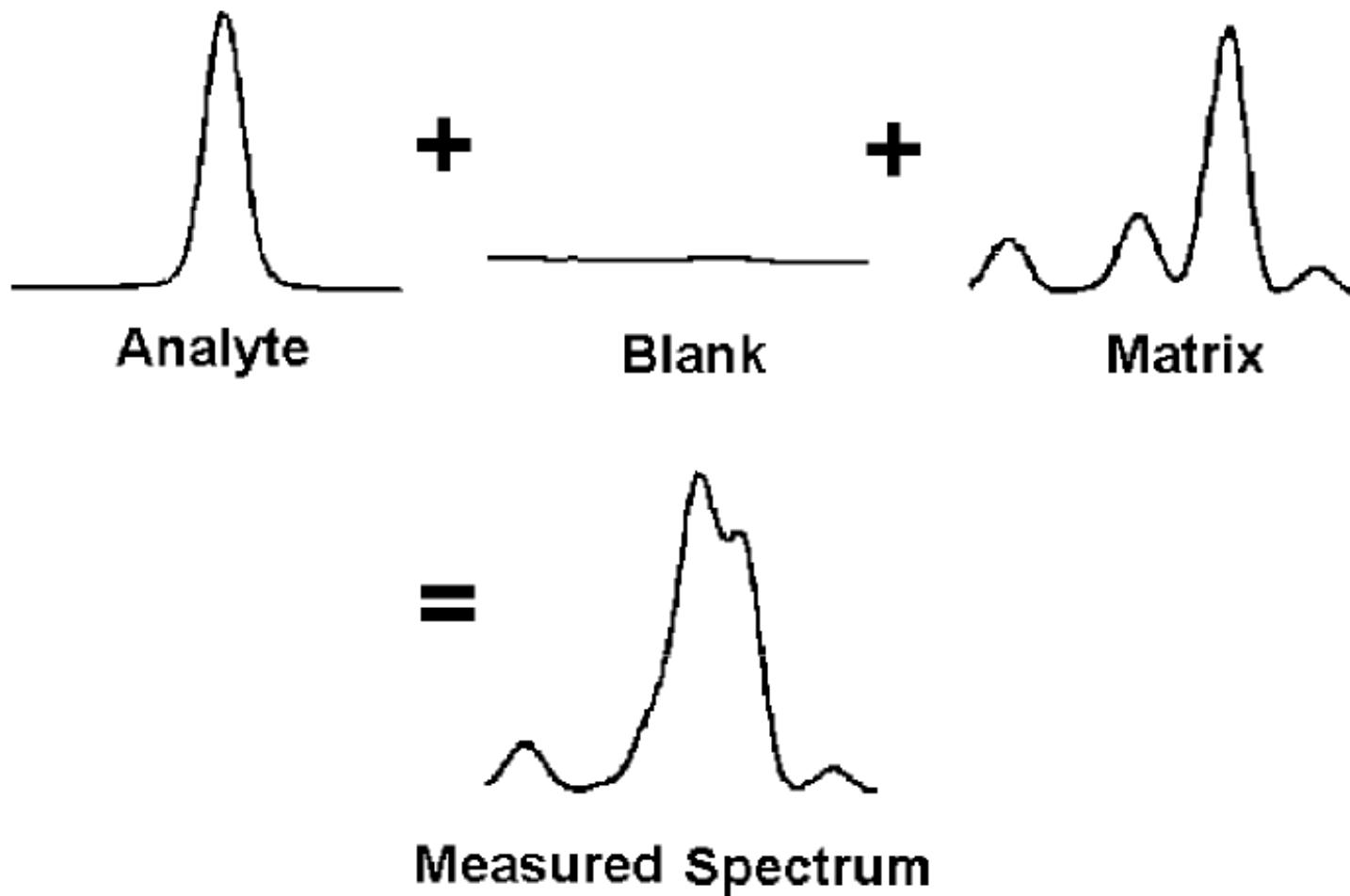
- 👉 води до промяна в наклона на калибрационната функция.
- 👉👉. Резултатът от пречене може да бъде подтискане или усилване на сигнала
- 👉👉👉. Само много високо съдържание на пречешия компонент може да предизвика промяна в условията на пренос и възбуждане
- 👉👉👉👉. За динамична корекция на мултипликативно пречене, компонента трябва да притежава измеряема емисионна характеристика.
- NB!!! \*При мултипликативно пречене не е възможен избор на друга спектрална линия

## МЕТОДИ ЗА КОРЕКЦИЯ

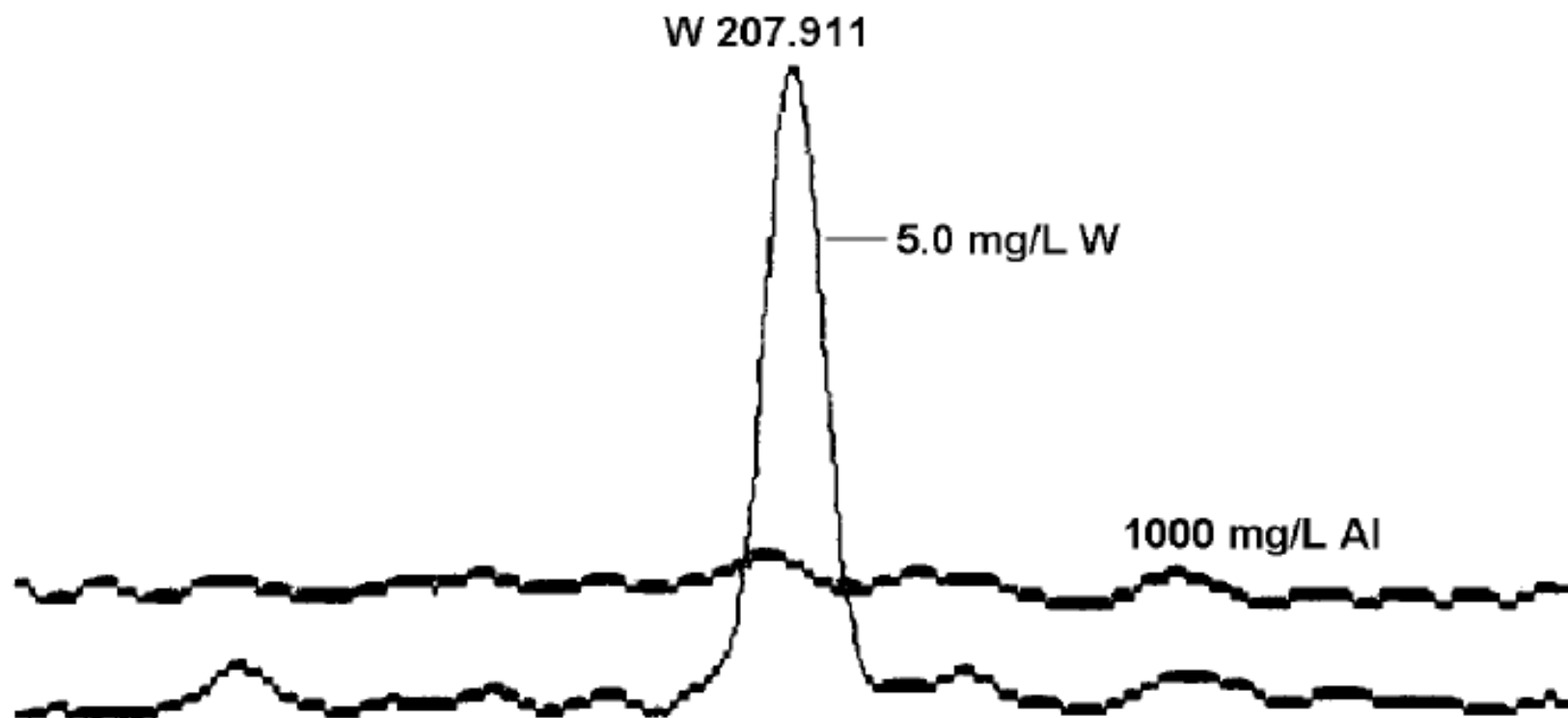
Метод на стандартната добавка

Метод на вътрешния стандарт

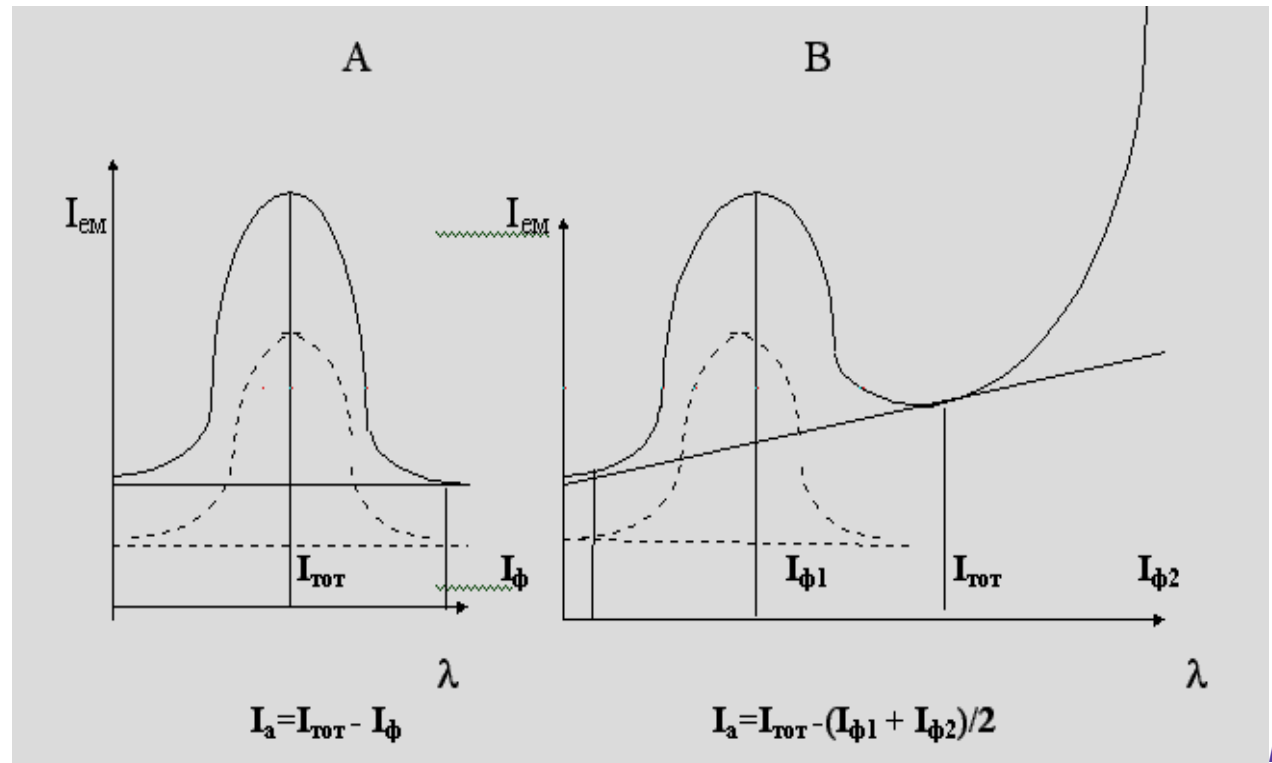
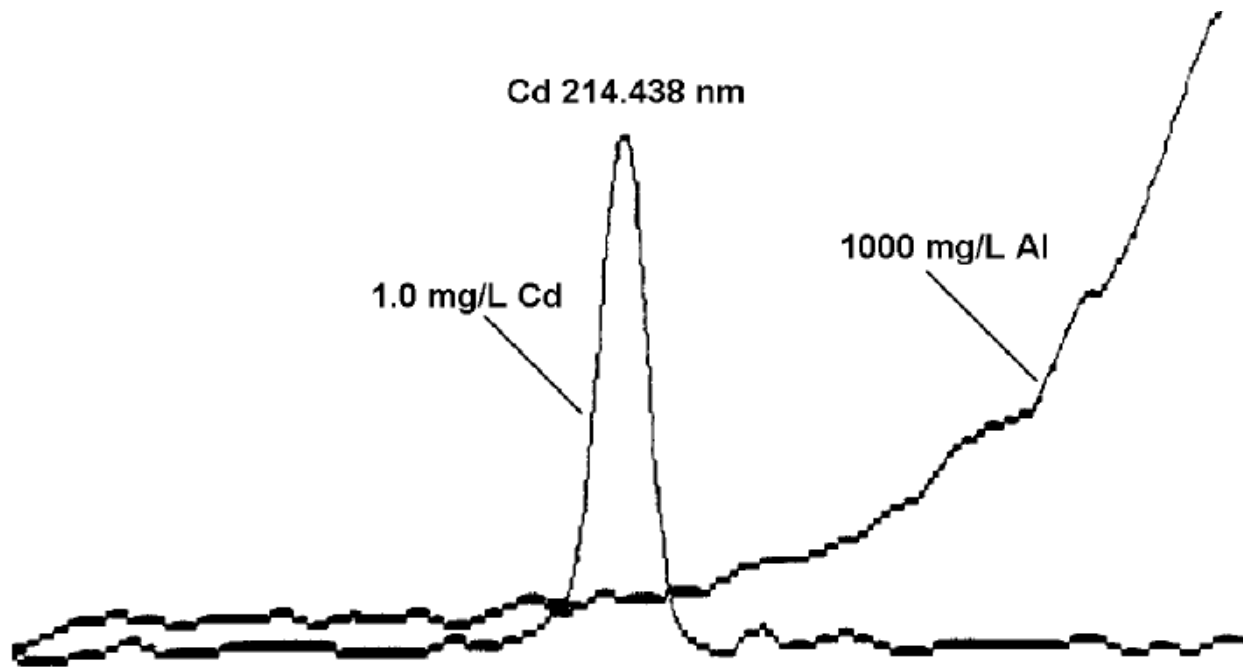
Метод на имитираната матрица



# Фонова емисия

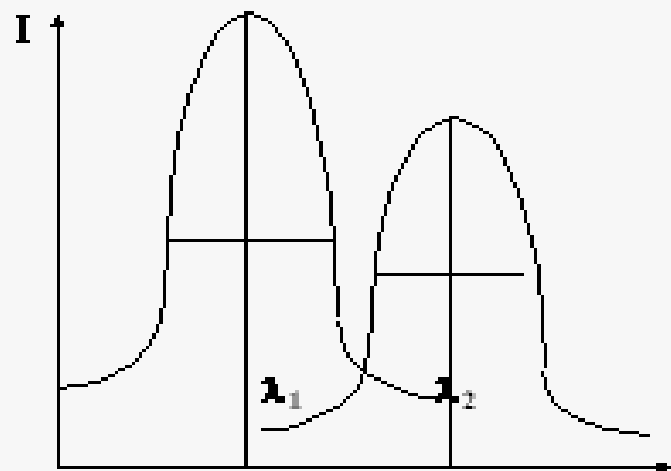


# Пречене в крило

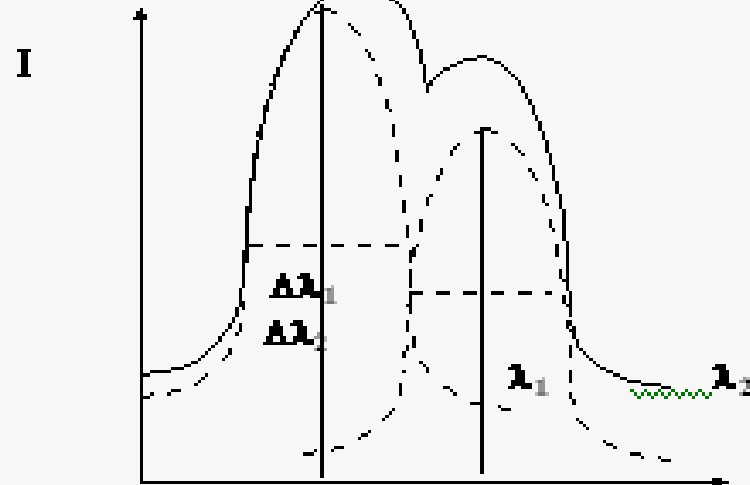


# Припокриване на линии

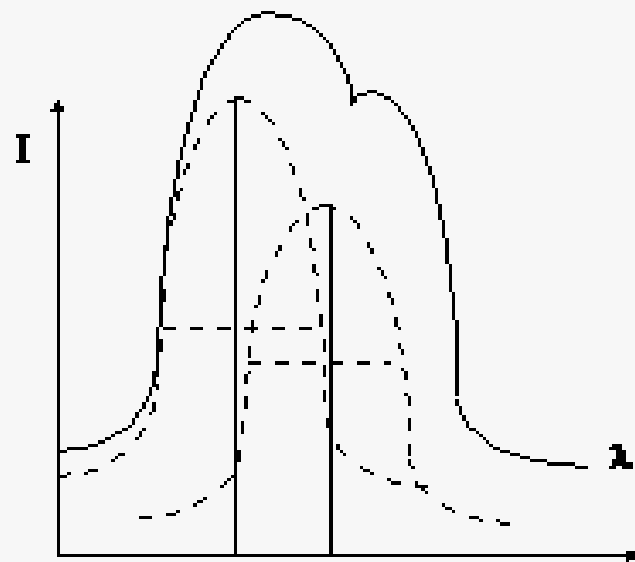
1)  $\lambda_2 - \lambda_1 > \Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2$



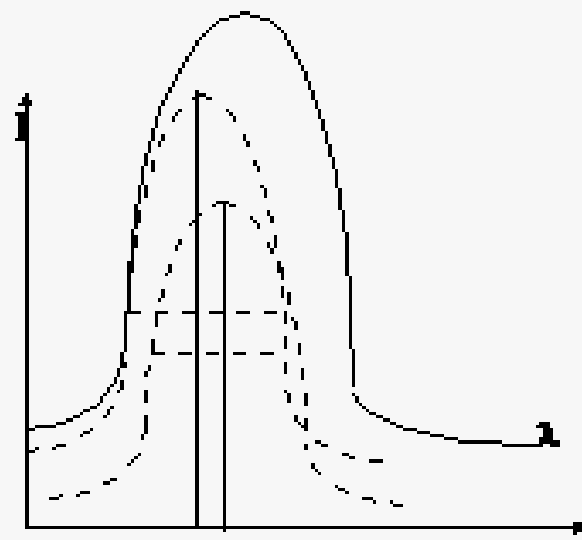
2)  $\lambda_2 - \lambda_1 < \Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2$



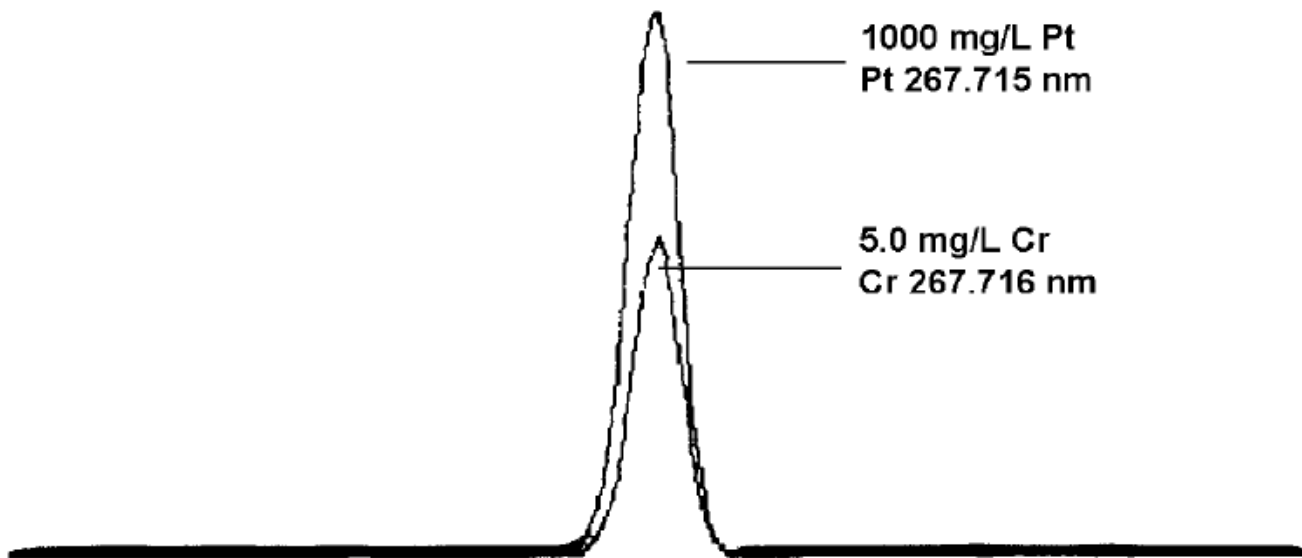
3)  $\lambda_2 - \lambda_1 \leq \Delta\lambda_{ep}$



4)  $\lambda_2 - \lambda_1 < 0.5 \Delta\lambda_{ep}$



# Препокриване на линии

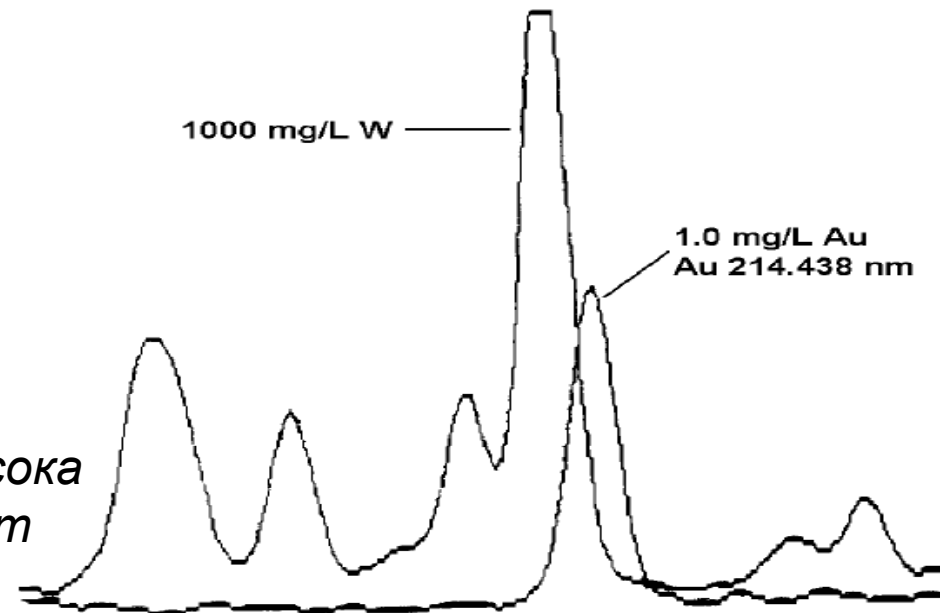


## РЕШЕНИЯ

Избор на свободна от пречене линия

Въвеждане на корекционни коефициенти в калибрационното уравнение

*\* във втория случай преченето може да се отстрани чрез оптична система с по-висока разделителна способност или спектър от по-висок порядък*



# АДИТИВНО ПРЕЧЕНЕ

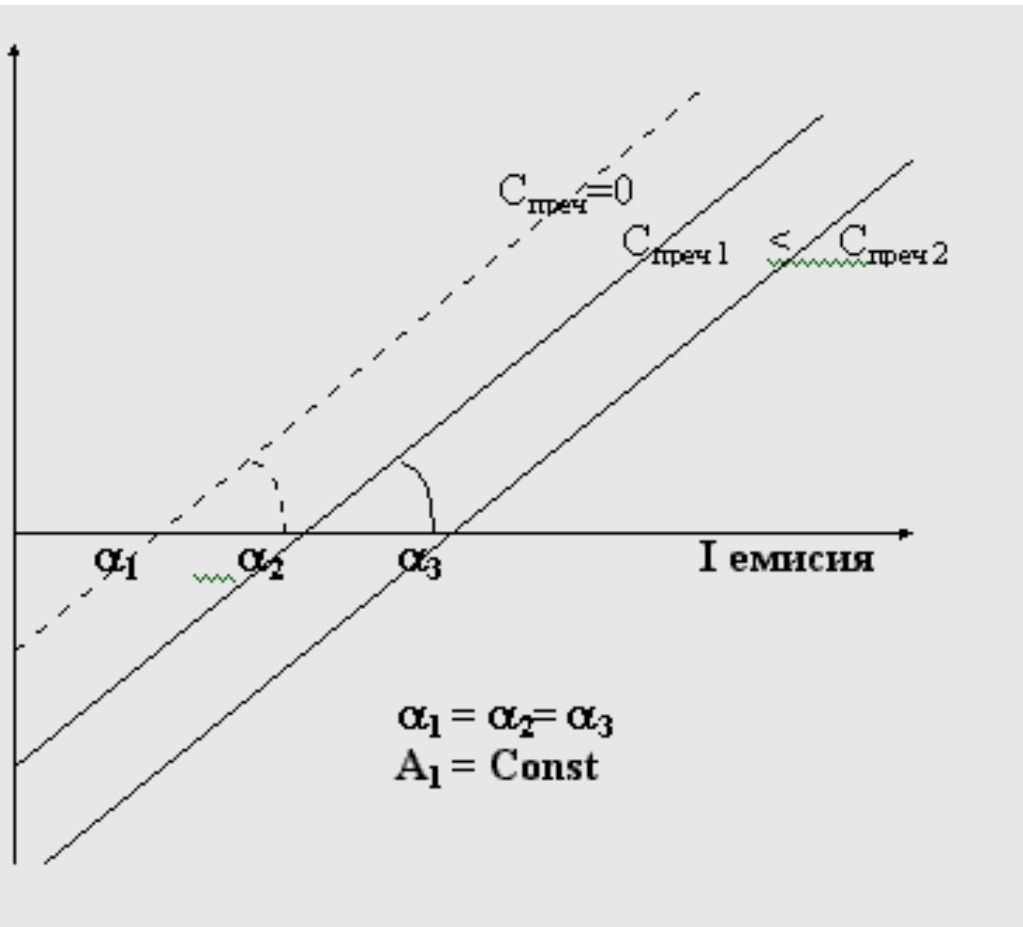
☞. В резултат на адитивно пречене калибрационната линия се отмества успоредно, без промяна на чувствителността.

☞☞. Адитивното пречене е само положително - винаги се наслагва пречещ сигнал

☞☞☞. Факторът на пречене зависи само от концентрацията на пречещия компонент и не се променя с нарастване концентрацията на анализа.

☞☞☞☞. За да се извърши динамична корекция е необходимо пречещия компонент да притежава измеряема спектрална характеристика.

☞☞☞☞☞. **Методът на стандартната добавка и вътрешния стандарт не могат да коригират адитивно пречене**



# Аналитични характеристики на ICP-OES

<b>1. Вид и количество на проба за анализ</b>	разтвори чрез пулверизация при консумация на проба ~ 1ml/min	<i>може да се въвеждат газове или твърди проби след изпаряване</i>
<b>2. Пробоподготовка</b>	Разтваряне + методи за концентриране и разделяне	<i>в редица случаи чувствителността е недостатъчна</i>
<b>3. Брой елементи</b>	<b>66-72</b> елемента от ПС-ма	<i>без алкални метали халогени, инертни газове, компоненти на въздуха</i>
<b>4. Многоелементност</b>	Полихроматори Монохроматори	<i>едновременно определяне бързо последователно определяне</i>
<b>5. Селективност и пречещи влияния</b>	богат емисионен спектър с много спектрални пречения	<i>преченията намаляват в реда: искра &gt;дъга&gt;DC плазма&gt;ICP плазма &gt;пламък</i>
<b>6. Възпроизводимост</b>	3-5% RSD в работна област	<i>по-добра от дъга и искра</i>
<b>7. Граници на откриване, чувствителност</b>	DL »0.01mg/l. съизмерими с FAAS	<i>по-добри DL от FAAS за неметали (S, P, Si и PЗЕ).</i>
<b>8. Бързина</b>	3-5 min / проба	<i>по-бърз от GFAAS, но по-бавен от ICP-MS</i>
<b>9. Цена</b>	най-евтиния многоелементен метод	<i>Серийни многоелементни или скринингови анализи</i>



**53 Sb** — Atomic Number, Element  
 206.836 — Wavelength  
 I — Ionization States

Detection Limit Ranges

- < 0.1 ppb
- 0.1-1 ppb
- 1-10 ppb
- > 10 ppb

Wavelength (nm)

**Ionization States**  
 I = Neutral Atom  
 II = +1 ion

1 H																	2 He				
3 Li 670.784 I	4 Be 313.107 II															5 B 249.772 I	6 C 183.030 I	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na 589.592 I	12 Mg 280.271 II															13 Al 306.153 I	14 Si 251.611 I	15 P 213.617 I	16 S 180.869 I	17 Cl 725.670 I	18 Ar
19 K 766.490 I	20 Ca 393.366 II	21 Sc 361.383 II	22 Ti 334.940 II	23 V 290.880 I	24 Cr 267.716 II	25 Mn 257.610 II	26 Fe 238.204 II	27 Co 228.616 II	28 Ni 231.604 II	29 Cu 327.393 I	30 Zn 206.200 II	31 Ga 417.206 I	32 Ge 285.118 I	33 As 188.979 I	34 Se 196.026 I	35 Br 863.868 I	36 Kr				
37 Rb 780.023 I	38 Sr 407.771 II	39 Y 371.029 I	40 Zr 343.823 II	41 Nb 309.418 II	42 Mo 202.031 II	43 Tc 249.677 II	44 Ru 240.272 II	45 Rh 343.489 I	46 Pd 340.458 I	47 Ag 328.068 I	48 Cd 228.804 I	49 In 230.806 I	50 Sn 189.927 II	51 Sb 206.836 I	52 Te 214.281 I	53 I 178.215 I	54 Xe				
55 Cs 455.531 I	56 Ba 455.403 II	57 La	58 Hf 264.141 II	59 Ta 226.230 II	60 W 207.912 II	61 Re 197.248 I	62 Os 228.226 II	63 Ir 224.268 II	64 Pt 214.423 I	65 Au 267.595 I	66 Hg 194.168 II	67 Tl 190.801 II	68 Pb 220.353 II	69 Bi 223.06 I	70 Po	71 At	72 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac																			

58 Ce 413.764 II	59 Pr 414.311 II	60 Nd 406.109 II	61 Pm	62 Sm 442.434 II	63 Eu 301.967 II	64 Gd 342.247 II	65 Tb 350.917 II	66 Dy 353.170 I	67 Ho 345.600 II	68 Er 337.271 II	69 Tm 313.125 II	70 Yb 328.937 II	71 Lu 261.542 II
90 Th 283.730 II	91 Pa 385.958 II	92 U 385.958 II	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

## Лекция 9.

# ЕМИСИОНЕН ЕЛЕМЕНТЕН АНАЛИЗ. ПЛАЗМЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ ICP-OES

1. Високо енергетични източници на възбуждане в атомно-емисионния спектрален анализ.
  - Искров и дъгов разряд - приложение на директния анализ на твърди проби.
  - Плазмени източници - DCP; MIP;
  - Индуктивно свързана плазма (ICP)  
оптико-емисионна спектрометрия (ICP-OES)
2. Характеристика на ICP плазмения разряд
  - Оптични системи - монохроматор, полихроматор, CCD
3. Спектрални пречения - Методи за корекция
  - Фоново пречене,
  - Припокриване на спектрални линии.
4. Аналитични приложения - трудности при алкалните елементи; вакуум оптика за определяне на неметали.

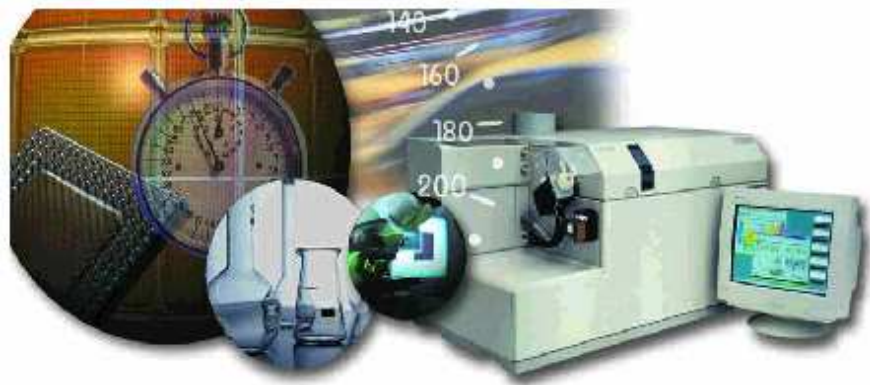
**НАПОМНЯНЕ ЗА I семестриален КОЛОКВИУМ !!!!! 29 АПРИЛ**



# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

## ЛЕКЦИЯ 10

### МАС СПЕКТРОМЕТРИЯ с ИНДУКТИВНО СВЪРЗАНА ПЛАЗМА ICP-MS



*УХ II курс редовно летен семестър 2009*

# Лекция 9. **МАССПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЪРЗАНА ПЛАЗМА ICP-MS**

**1. МАССПЕКТРОМЕТРИЯ - масата като качествена характеристика**  
Спектрално активна форма.

## **2. БЛОК СХЕМА НА ICP-MS**

- ICP- като йонизационен източник
- Интерфейс; йонна оптика; Квадрополен мас филтър; мас детектор; системи за вакуумиране

**3. ИЗОТОПЕН АНАЛИЗ - Разделителна способност.**

- Масов спектър (211 - природни изотопа)
- Изобарни корекции - уравнения за изобарна корекция.

## **4. ОСОБЕНОСТИ НА АНАЛИЗА**

- Панорамен анализ
- Количествен и полуколичествен анализ.
- Метод на вътрешният стандарт.

## **•АНАЛИТИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИЛОЖЕНИЯ**

# Сравнение на метода с другите инструментални методи за анализ

По скорост на измерване и възможности за многоелементен анализ ICP – MS е сравним с атомно емисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP - OES)

По граници на откриване и чувствителност ICP– MS е сравним с електротермичната атомно абсорбционна спектроскопия (ETAAS)



# Какво представлява ICP – MS ?

Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP – MS) представлява съчетание от високо ефективен източник на йонизиране - индуктивно свързана плазма (ICP) и устройство за разделяне и регистриране на йони по отношението им маса/заряд ( $m/z$ ) (MS).

**ICP** + **MS**

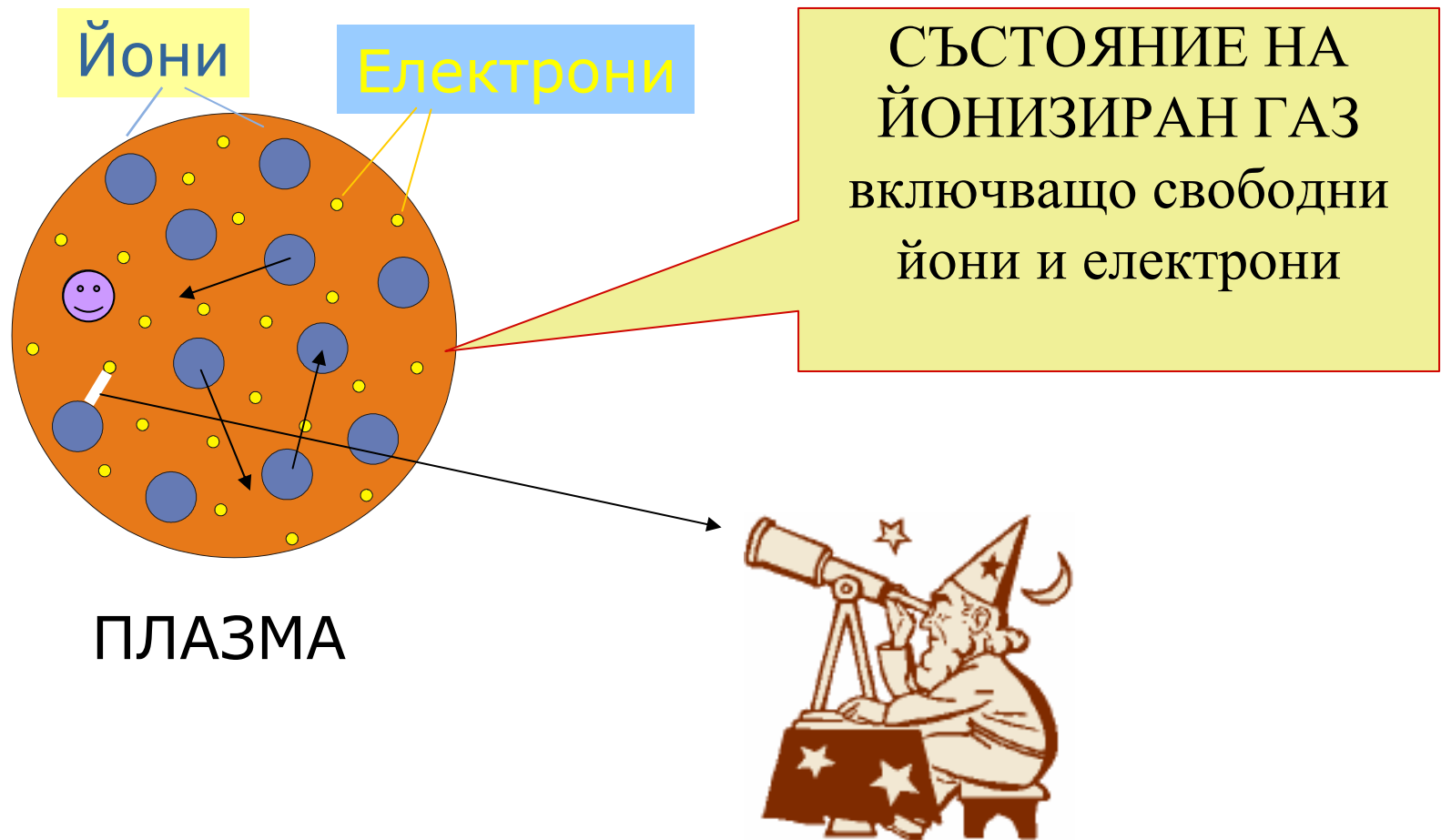
# МАС СПЕКТРОМЕТЪР



**ЗАРЕДЕНИ  
ЧАСТИЦИ !!!**

**Положителни  
или  
отрицателни**

# ПЛАЗМА







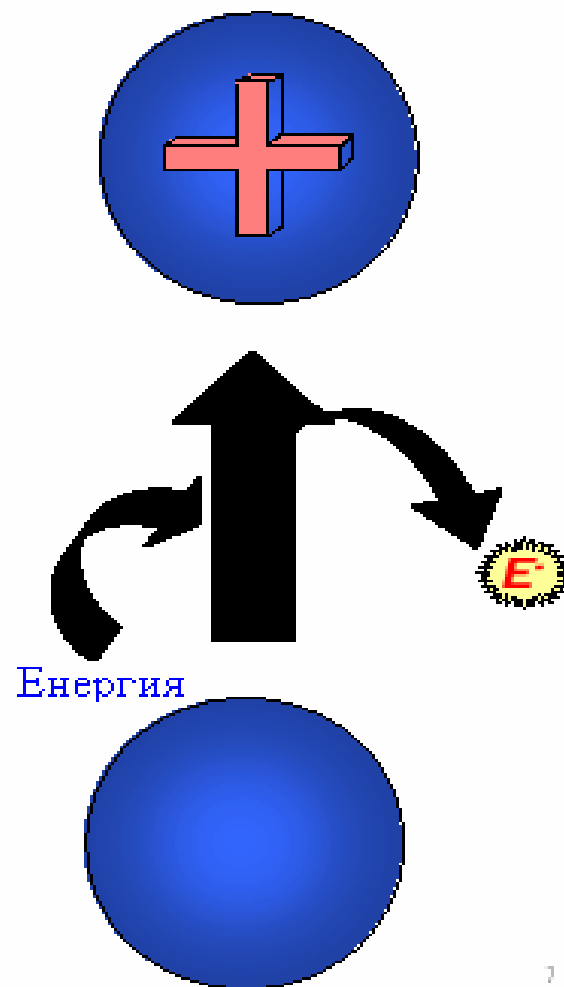
# Спектрално активна форма

В ICP – MS спектрално активната форма са свободни йони на пробата

В индуктивно свързаната плазма (ICP-MS) под действието на висока енергия (термична и светлинна) от електронните обвивки на атомите се избиват електрони и се получават положително натоварени йони

Положително заредените йони ще се привличат от отрицателно натоварени частици и полета

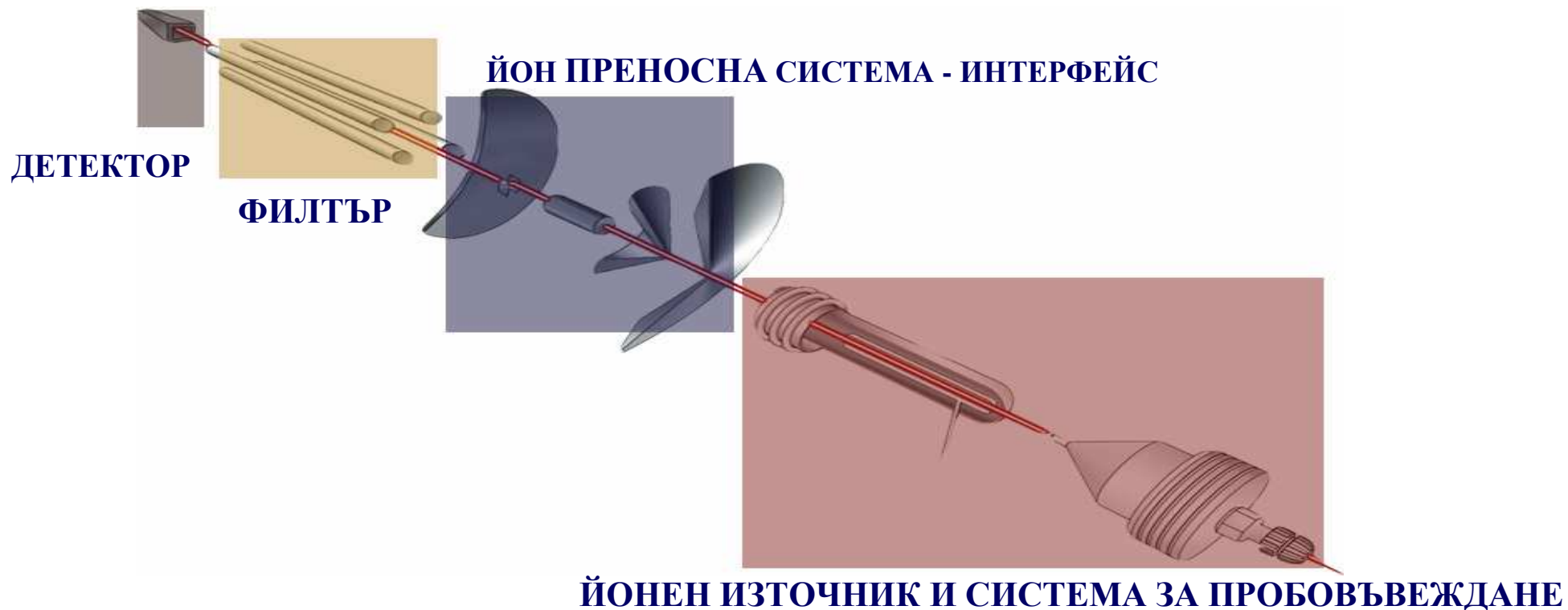
Положително заредените йони ще се отблъскват от положително натоварени частици и полета



# Как изглежда ICP – MS ?

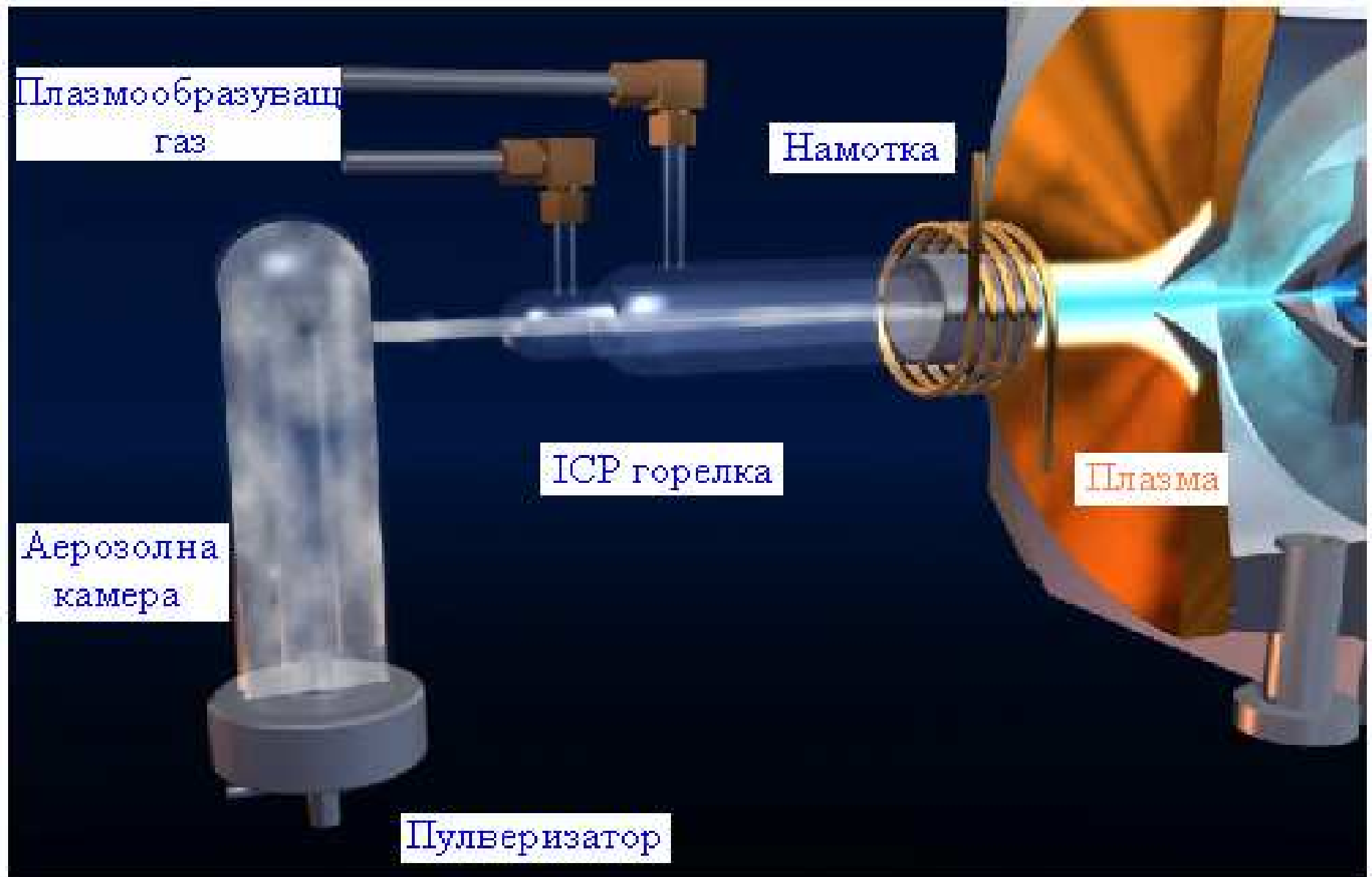


## Типичния ICP-MS инструмент включва 4 компонента



Техниката е уникална с това че внесената в системата проба при атмосферно налягане и стайна температура преминава през **екстремално нагряване** в ICP източник и след това в мас анализатор при **космически вакуум и студ**.

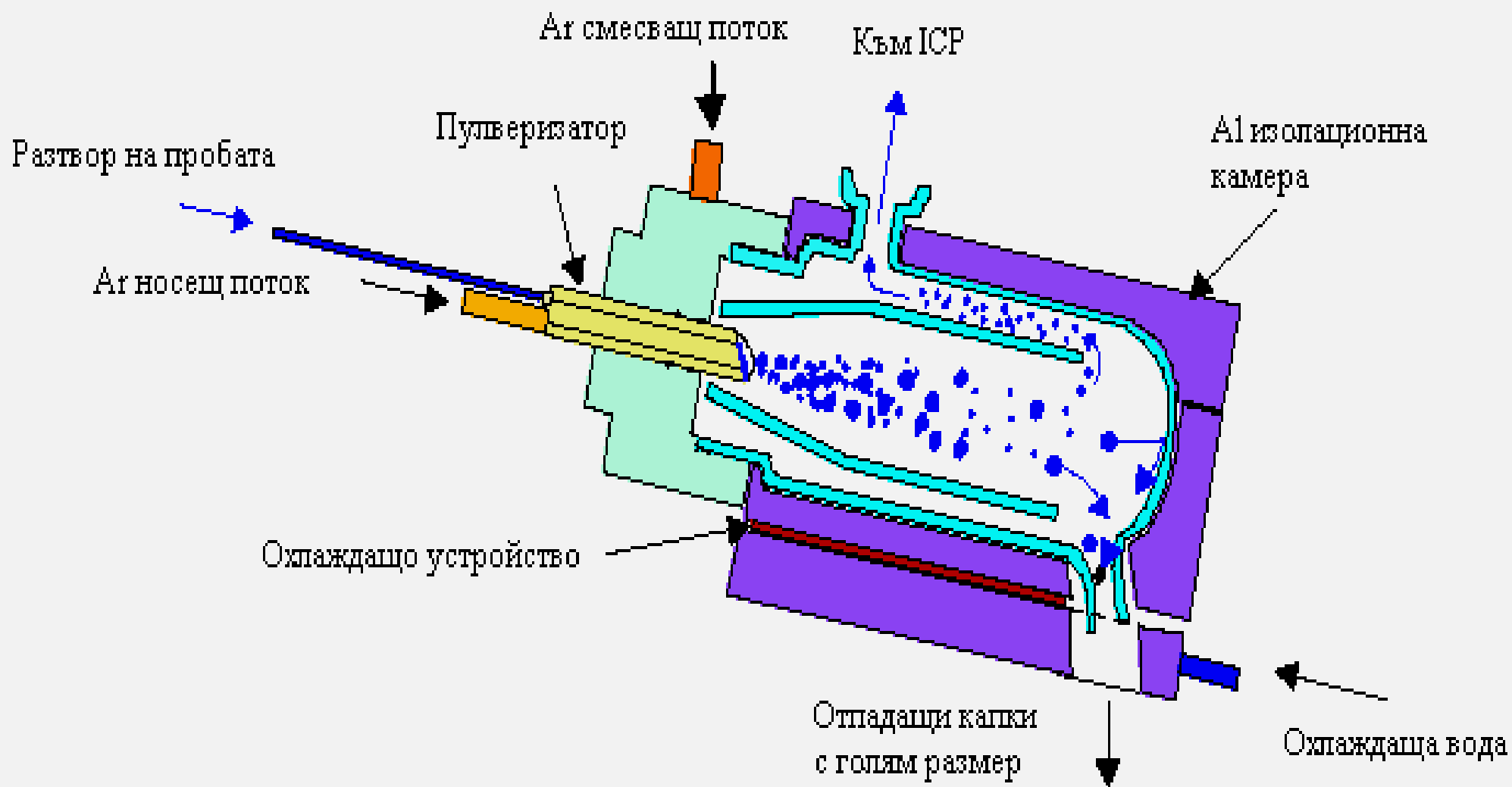
# Система за пробовъвеждане



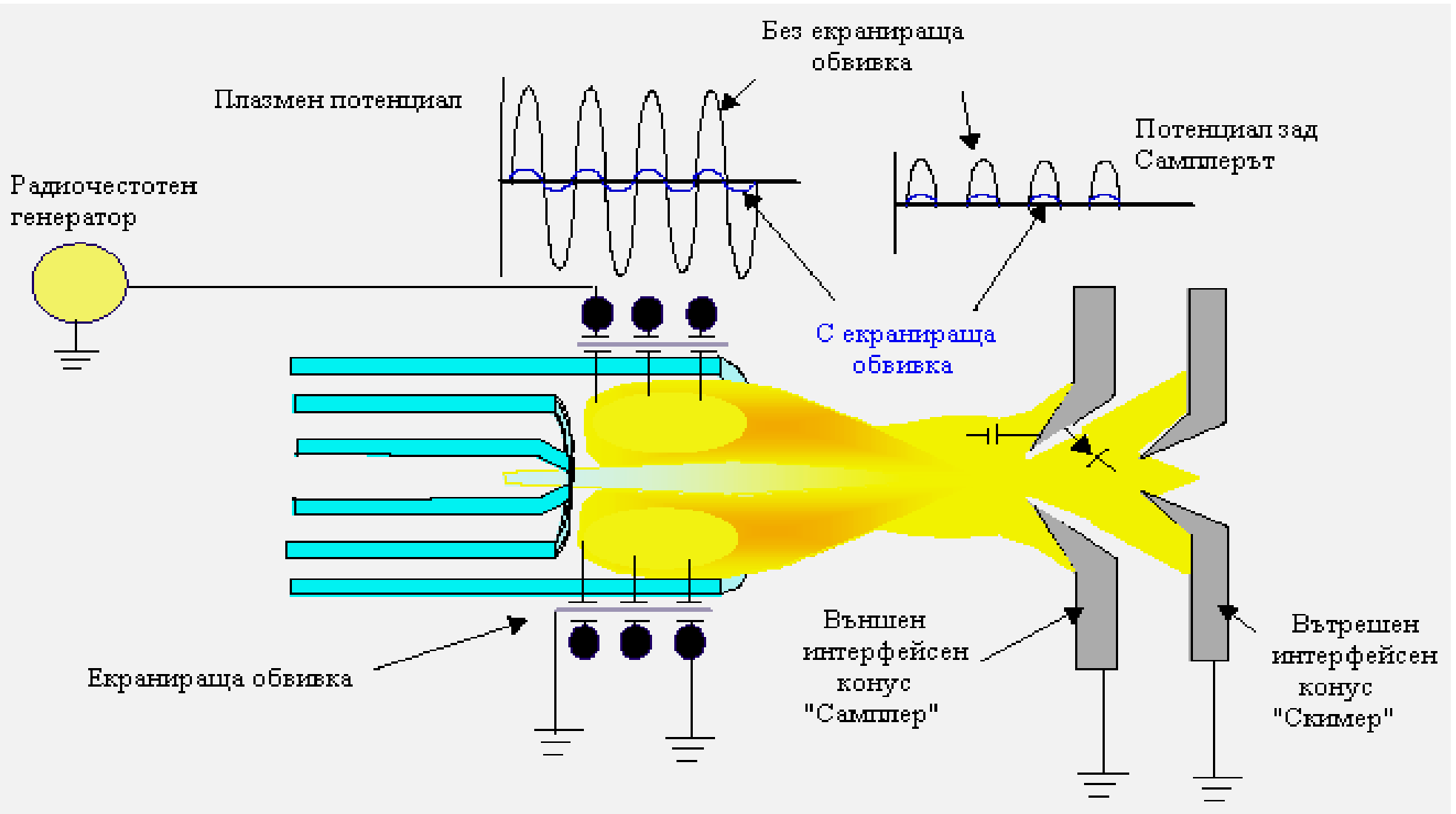
# Качества на ICP като източник за MS

- 1. Висока степен на йонизация** – над 70 елемента от ПС йонизират **>90%** при условията на ICP
  - (T = 10000K и електронна плътност  $P e^- = 10^{16} - 10^{18} e^- / \text{cm}^3$ )
  - по-ниска ефективност на йонизация ICP има за:
    - As - 52%, Se - 33%, S -14%, F - 10 %;
- 2. Прост спектър** – 211 линии
  - В плазмата се генерират главно положителни еднозарядни йони
  - **$Va^{2+} < 10\%$**
- 3. Минимални пречения от радикали**, образувани при взаимодействие на йона на анализа с околната атмосфера
  - **$EO^+ ; EOH^+ ; < 10\%$**
- 4. Възпроизводимо и лесно пробовъвеждане и калибрация** - пулверизация на разтвори

# Аерозолна камера

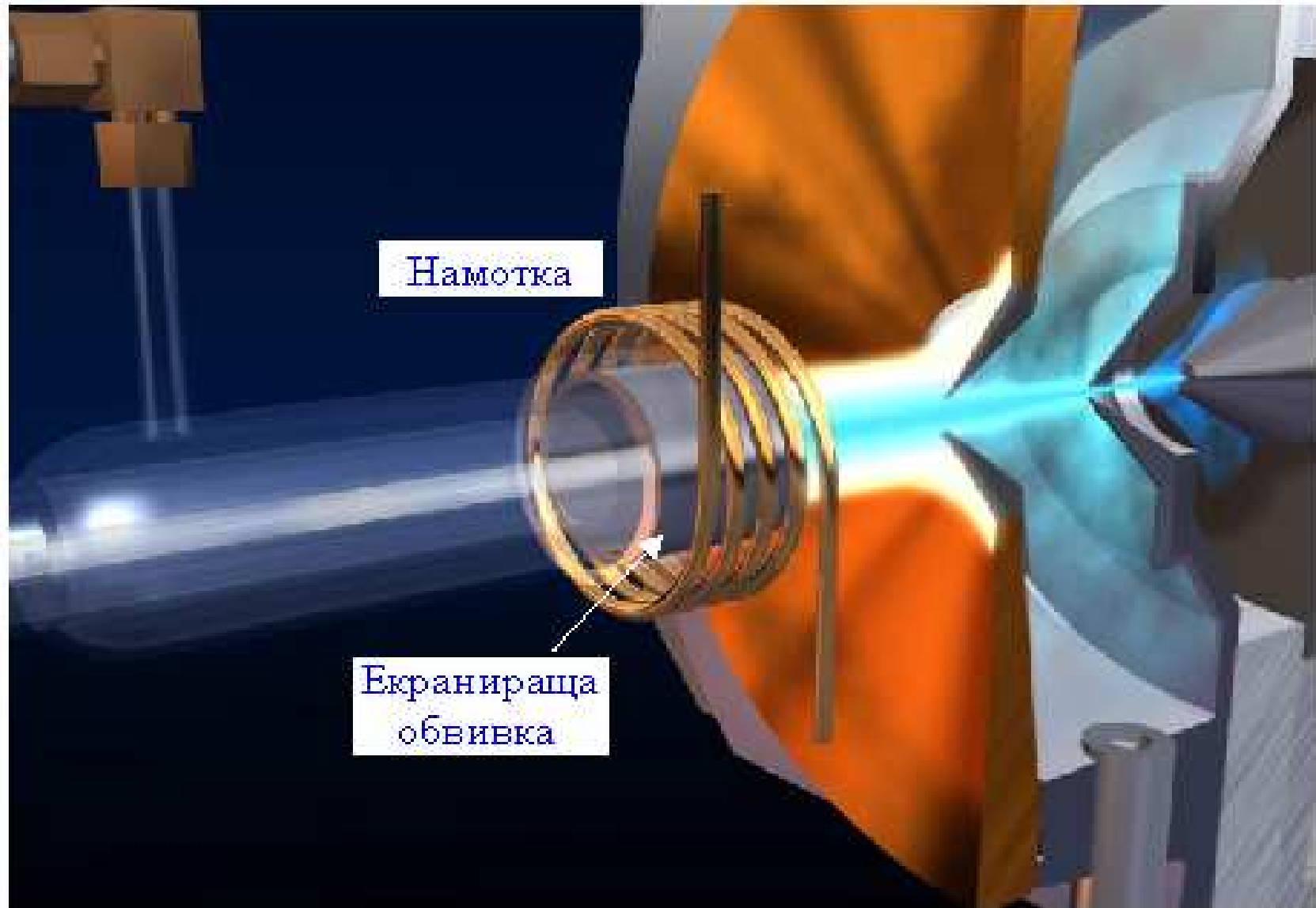


# Електричен модел на плазмата





# Как изглежда екранираната плазменна горелка ?

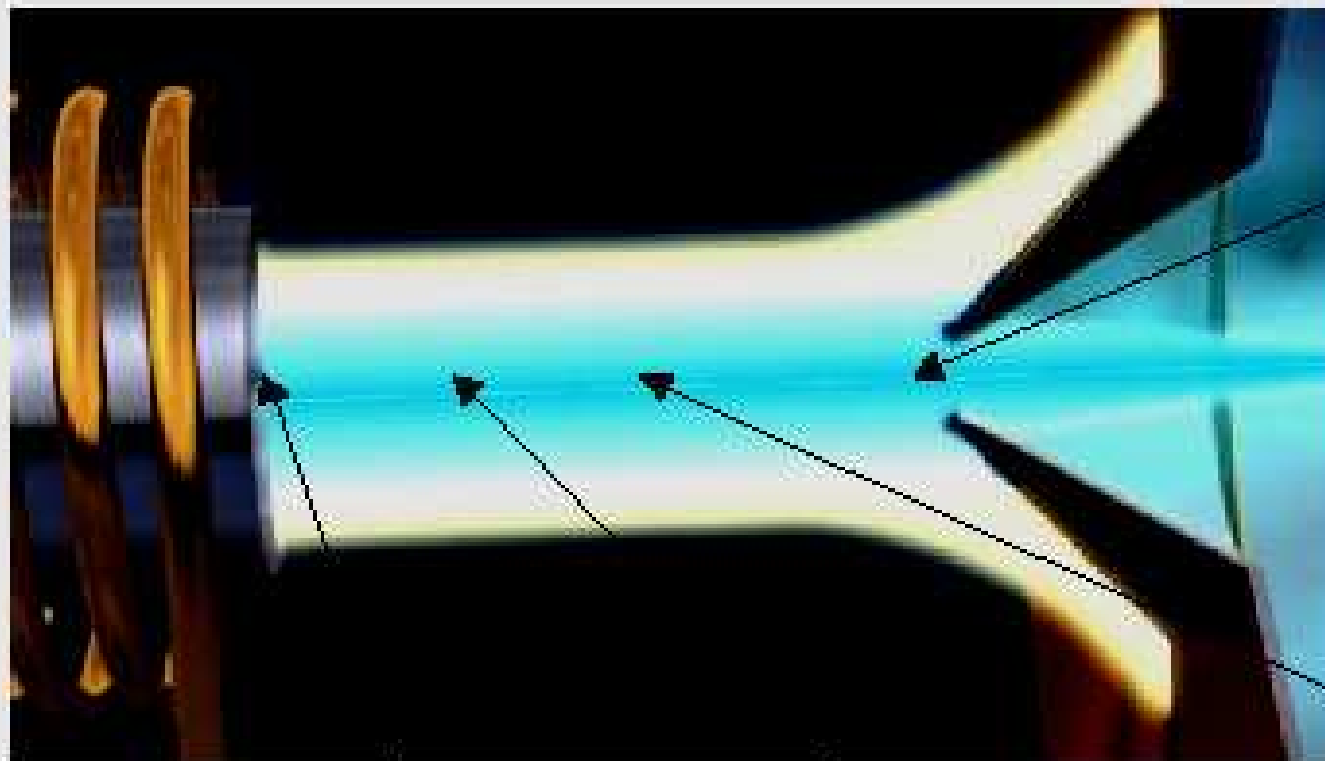


# Динамика на аерозола в плазмата

Най-горещата част на плазмата ~8000K

Външен интерфейс конус "Самплер" ~6000K

Времето на престой е няколко милисекунди



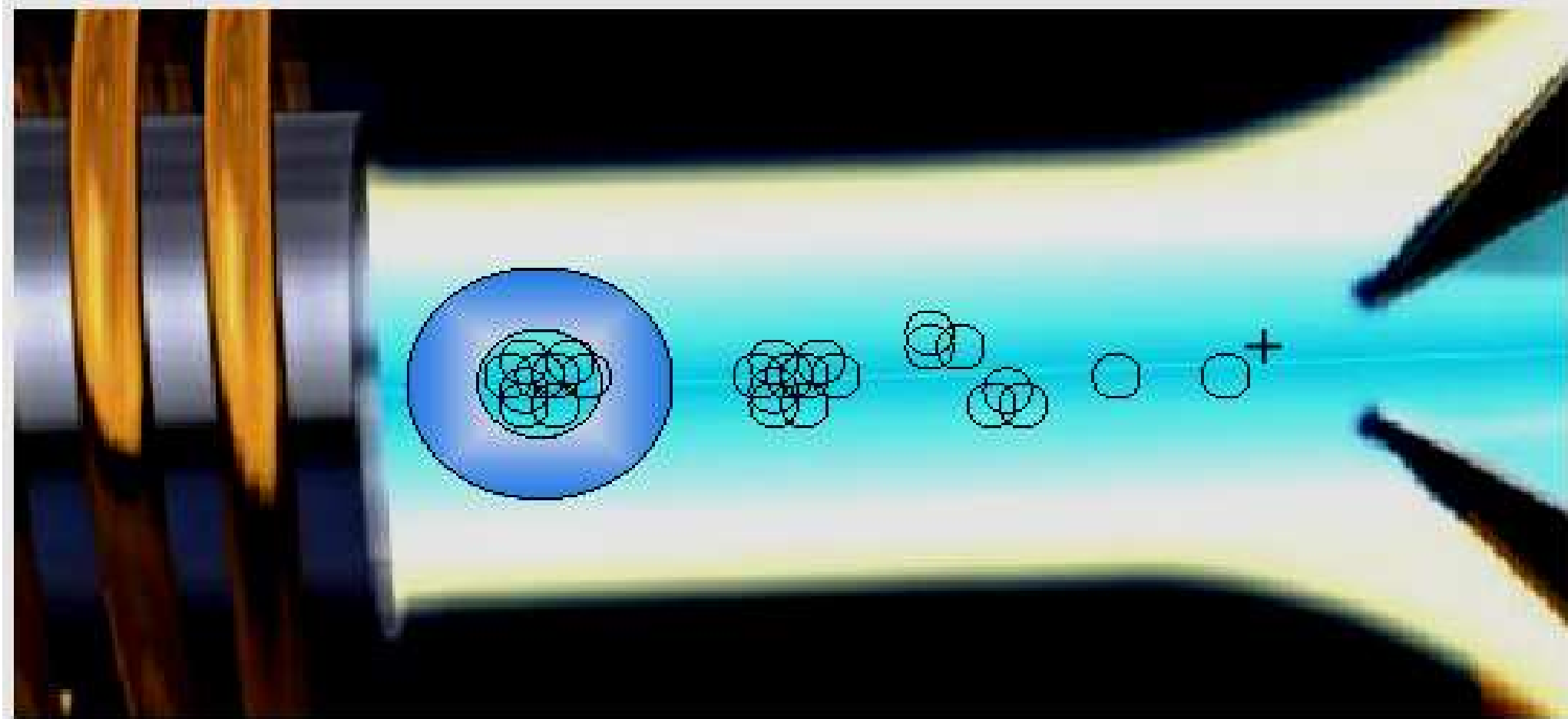
Пред отвора на конуса "Самплер", анализата присъства като  $M^+$  йони

Формират се атоми, които в последствие се йонизират

Аерозола се изсушава

Частичките се декомпозират и дисоциират

# Декомпозиция на пробата

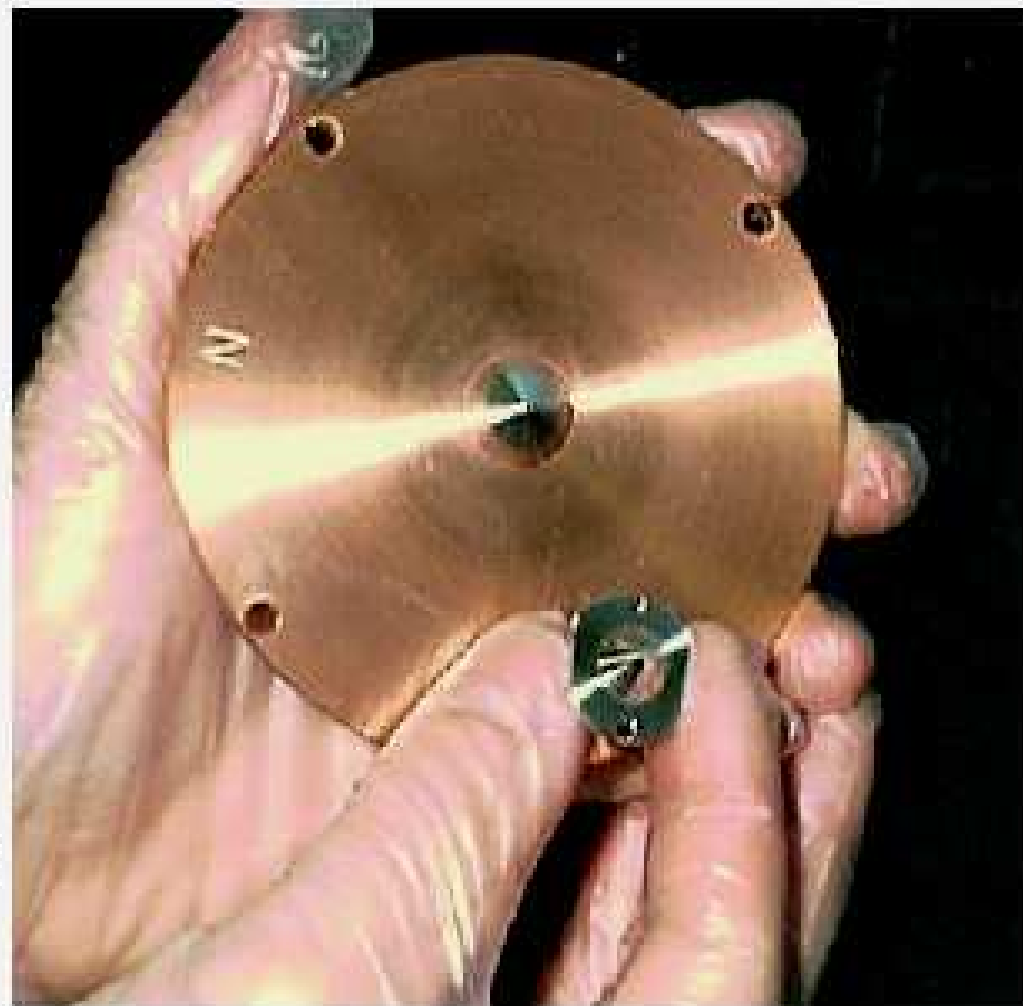


- СAMPЛЕР

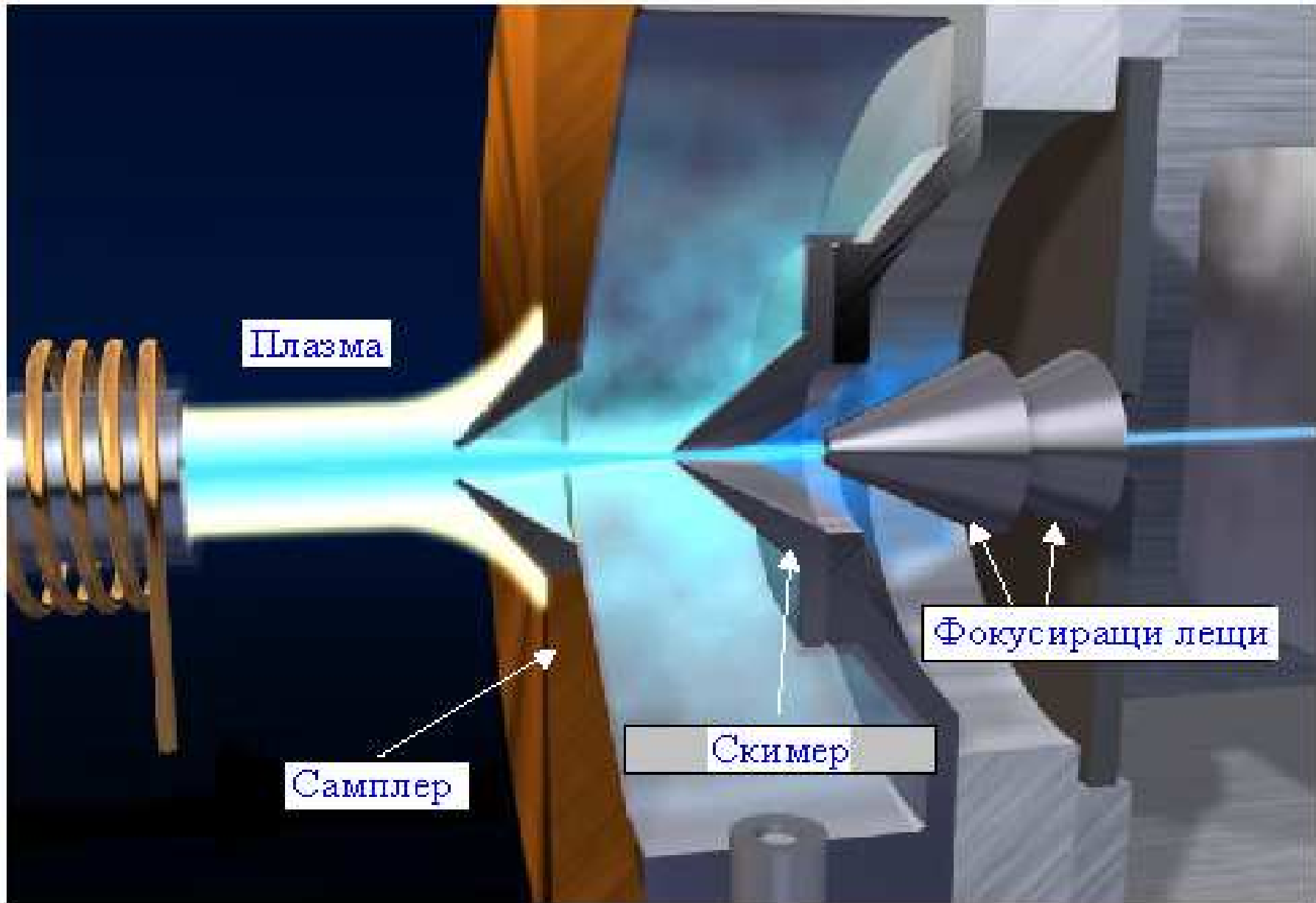
- отвор 1.0 mm (диаметър)
- остър ъгъл , предпазващ от запушване
- притежава изключителна топлопроводимост

- СКИМЕР

- отвор 0.4 mm (диаметър)
- пропуска от "топли" до "изгарящи" компоненти на пробата
- на практика не е възможно да се запуши



# Как изглеждат интерфейсите конуси ?

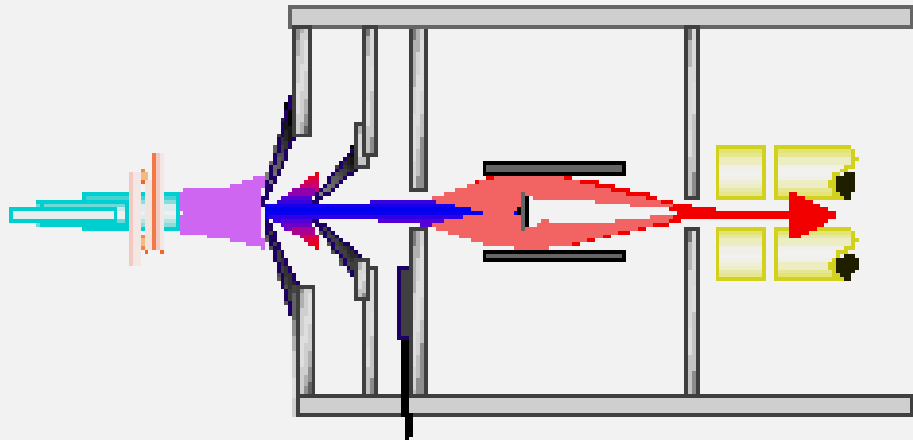


# Функция на йонните лещи

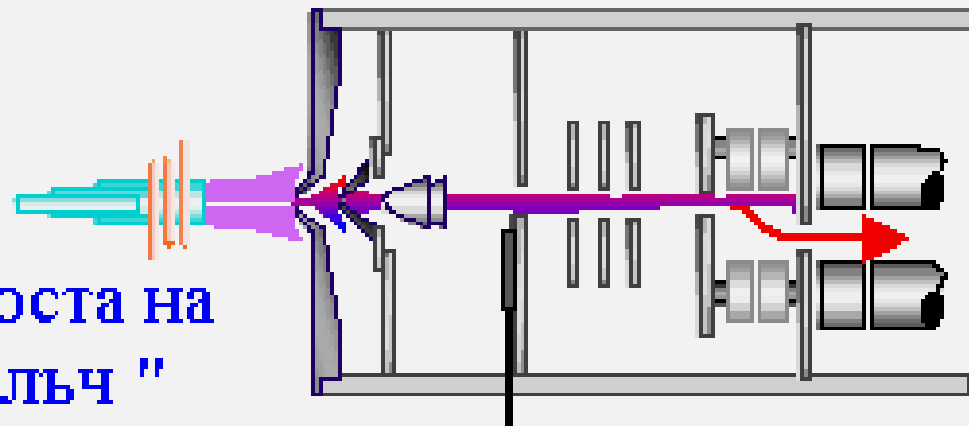
Детекторът трябва да се “предпази” от плазмата, която е интензивен източник на фотони и неутрални частици.

Йонните лещи сепарират положително заредените йони от общия поток частици и фотони.

# Видове йонни лещи



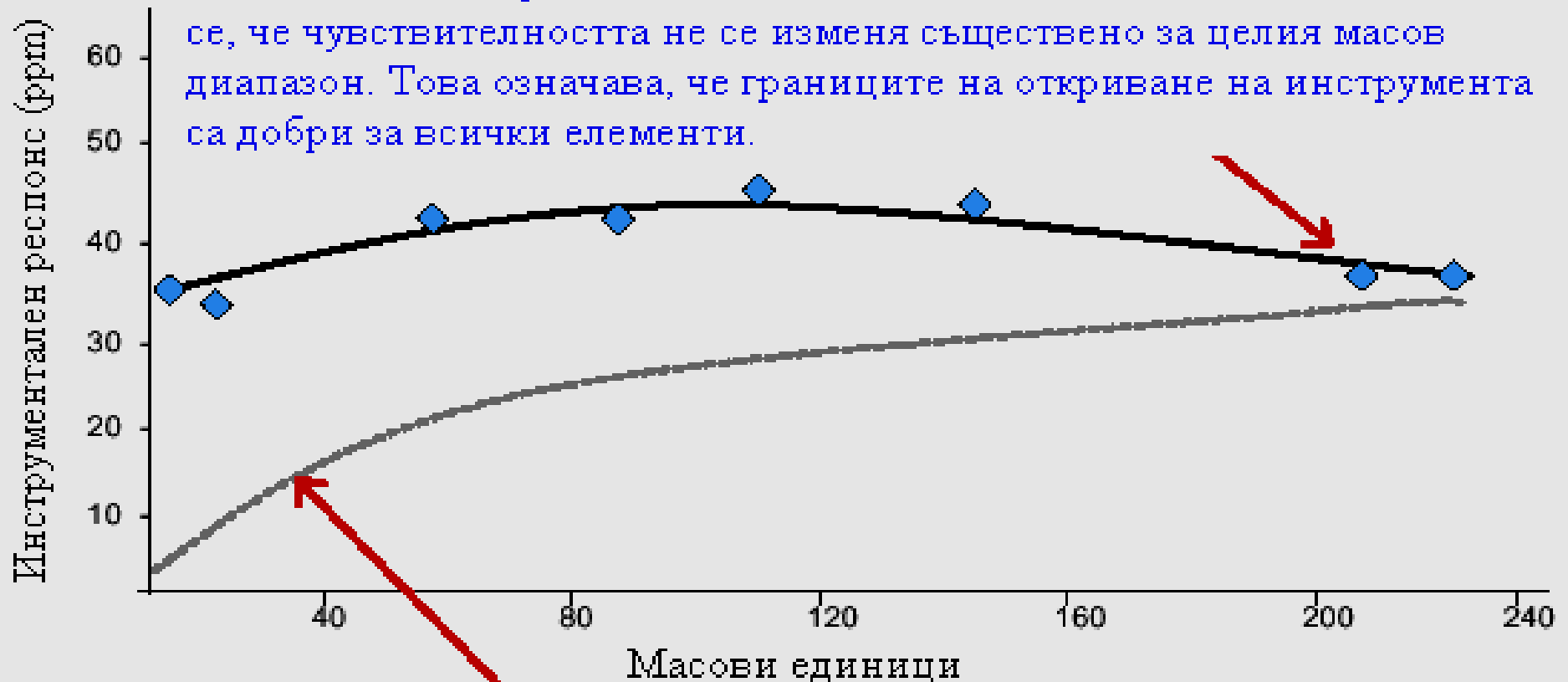
Система "Неутрален стоп"



Система "Промяна на оста на движение на йонния лъч"

# Сравнение на двете йонни системи

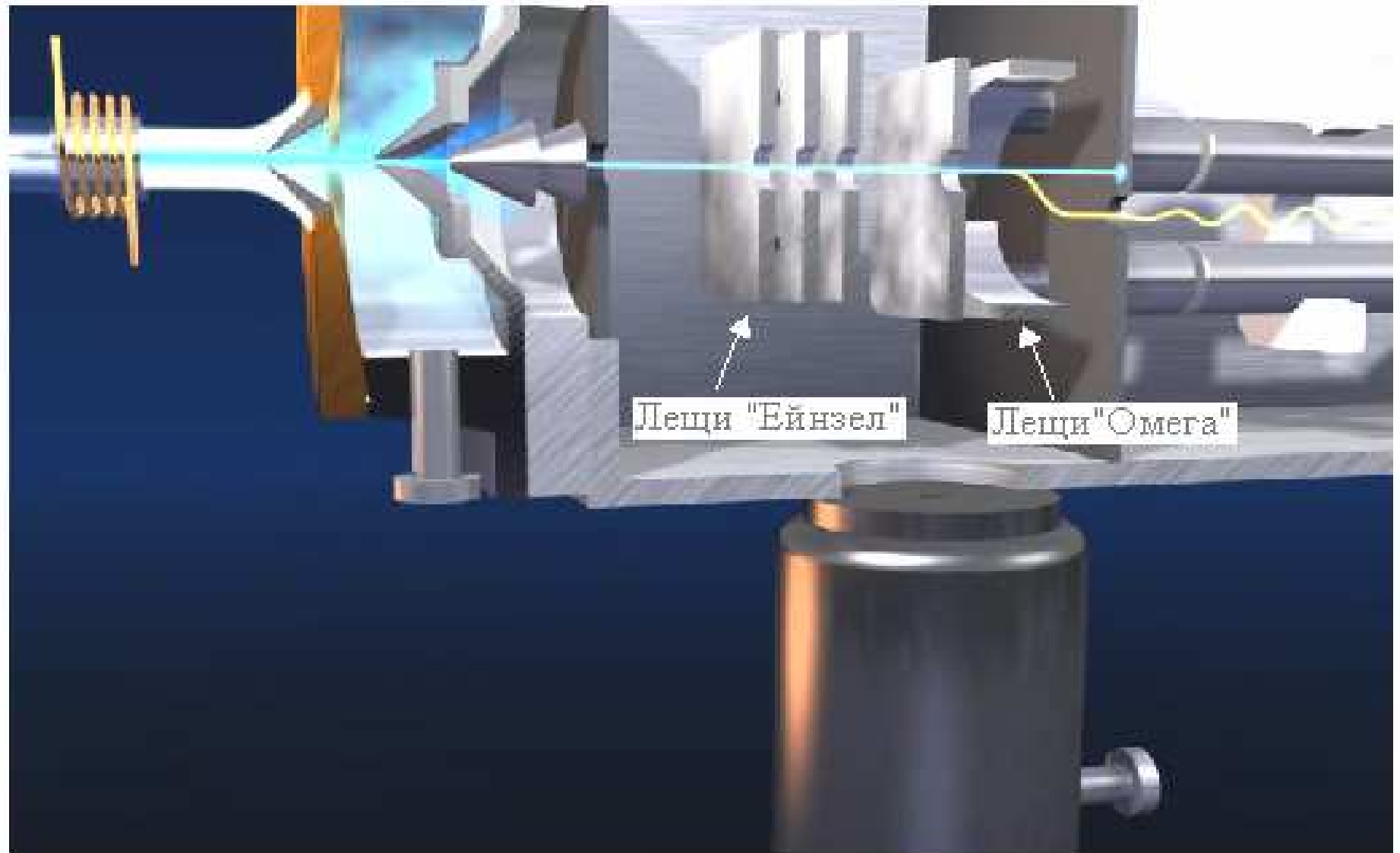
Това са резултатите получени при използването на маспектрометър със система за "Промяна на оста на движение на йонния лъч". Вижда се, че чувствителността не се изменя съществено за целия масов диапазон. Това означава, че границите на откриване на инструмента са добри за всички елементи.



Това са резултатите получени при използването на маспектрометър със система за "Неутрален стоп". Вижда се ниската чувствителност за малките маси. Това означава, че границите на откриване на инструмента за малките маси са влошени



# Как изглеждат йонните леци ?



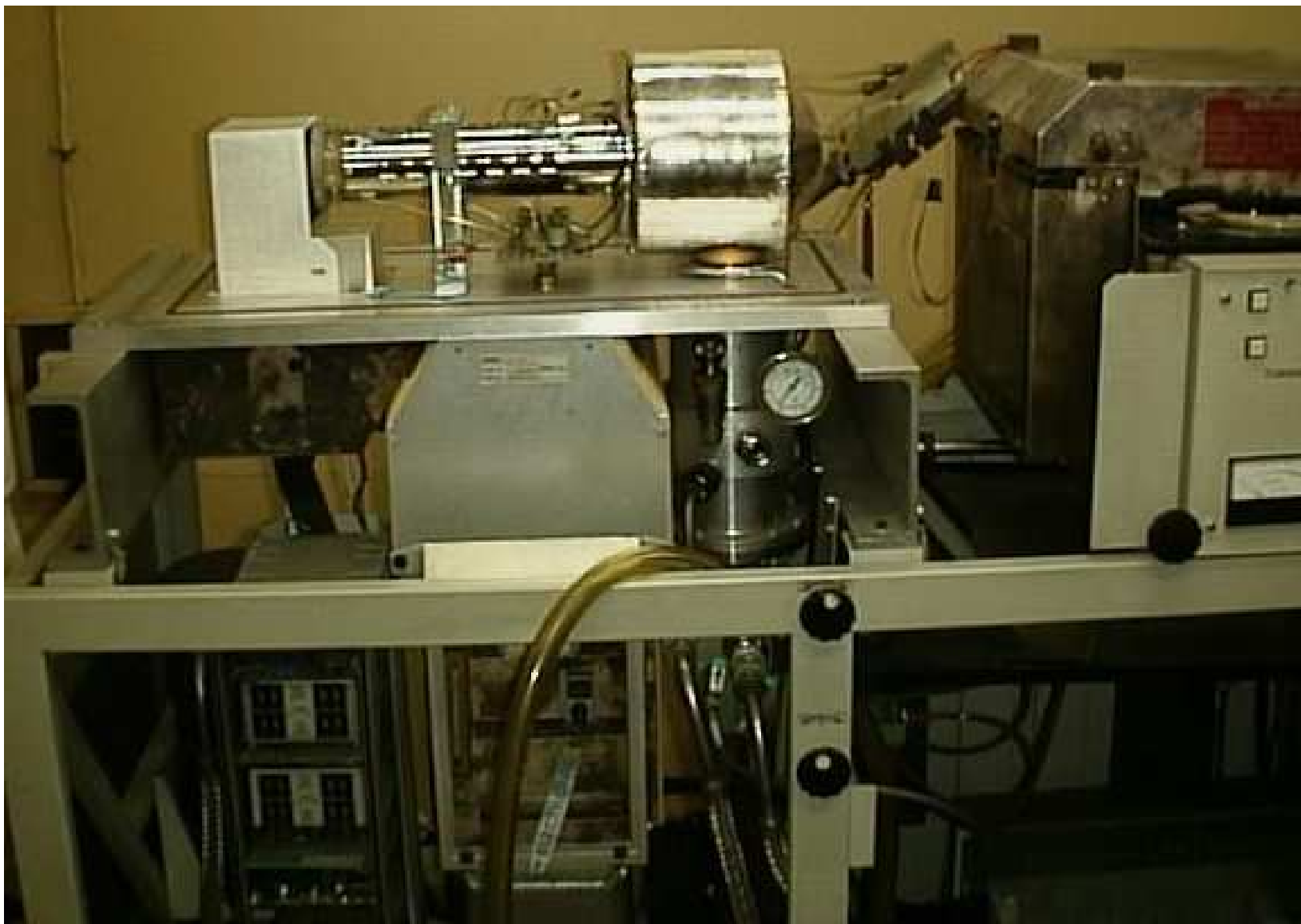
# Какво представлява квадруполният масфилтър ?

Квадруполът е система от два чифта (4) електропроводящи пръчки, разположени в квадрат, успоредно една спрямо друга

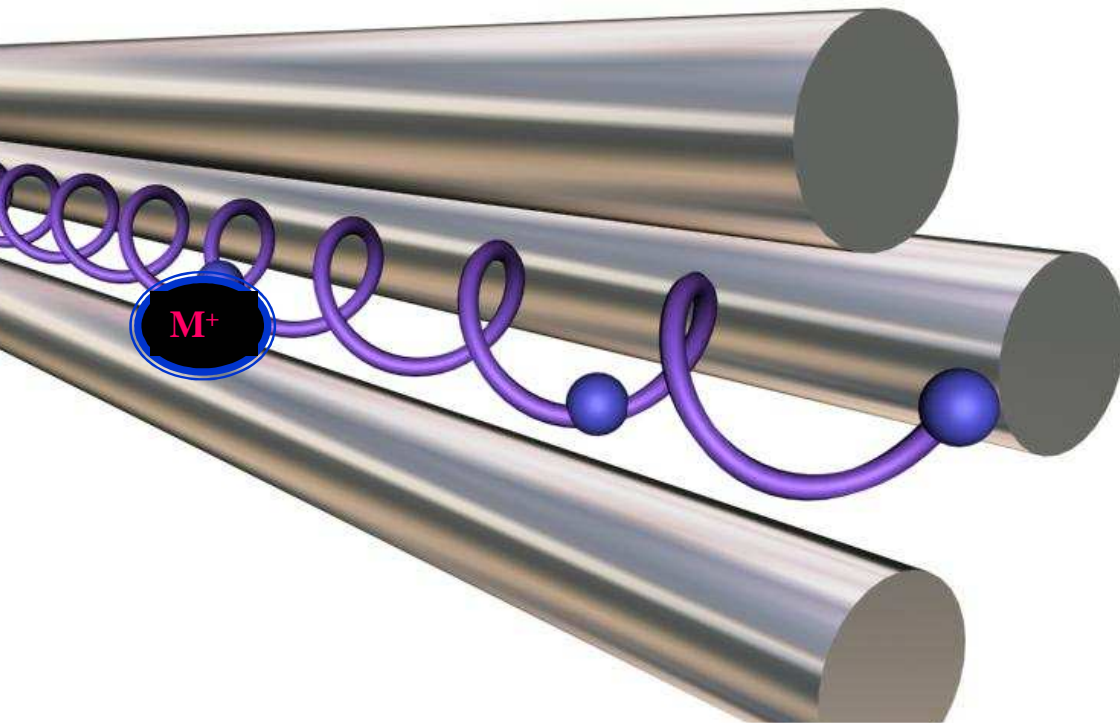
Йоните се предвижват по дължината на централния отвор - между пръчките и се филтрират в зависимост от тяхната маса



# ELAN 500 ICP-MS



# Теория на квадруполното поле



$$E = U + V \cos \omega.t$$

$$\mathbf{F} = m.a$$

$$\mathbf{F} = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

УРАВНЕНИЯ НА МАТИЬО

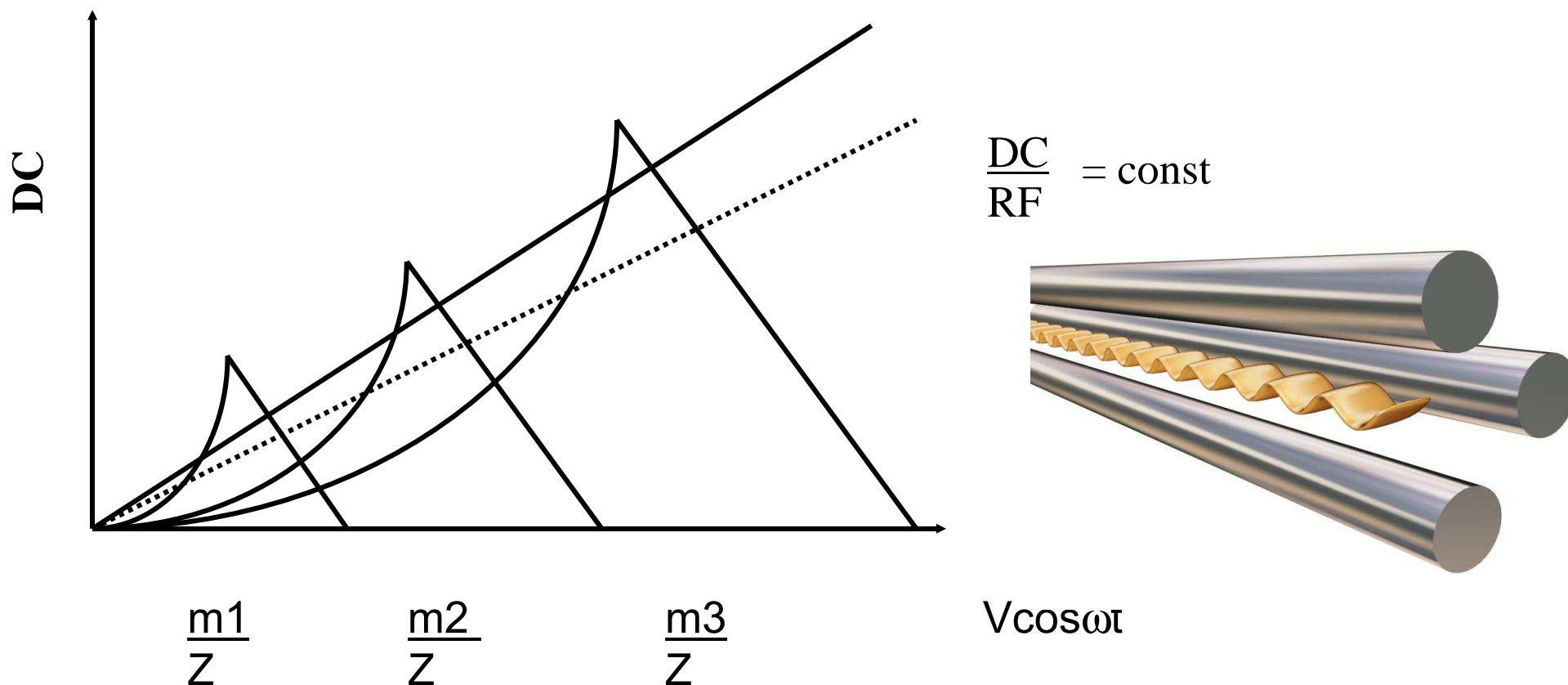
$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -2e^{-}(U_0 + V_0 \cos \omega t) \frac{x}{r_0^2}$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = 2e^{-}(U_0 + V_0 \cos \omega t) \frac{y}{r_0^2}$$

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = 0$$

# Зони на стабилност съгласно уравненията на Матио

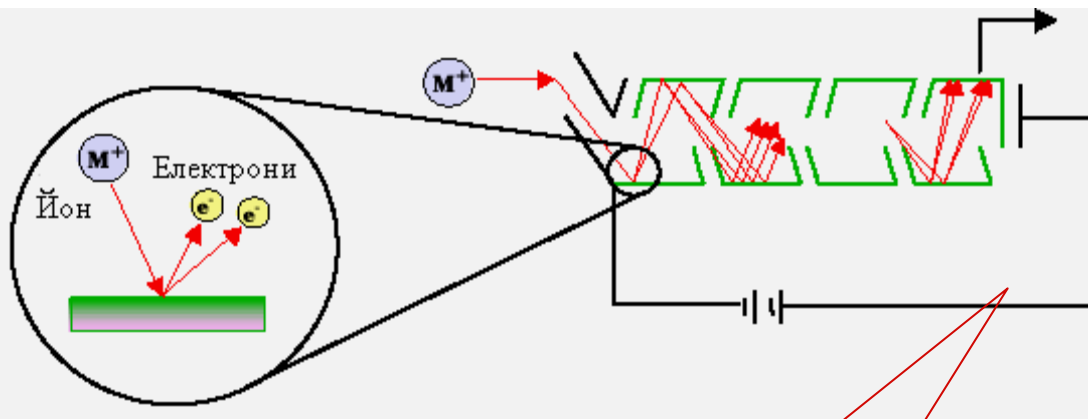
КВАДРУПОЛА СЕЛЕКТИРА САМО ОПРЕДЕЛЕНО СЪОТНОШЕНИЕ МАСА/ЗАРЯД  
Но работи като много бързодействащ секвенциален филтър за маси



# Детектор

Представява електронен умножител

Всеки йон достигнал до детектора инициира “каскада” от електрони, в резултат на което сигнала се “умножава”



ДВА РЕЖИМА:

- ИМПУЛСЕН
- АНАЛОГОВ

## External Calibration

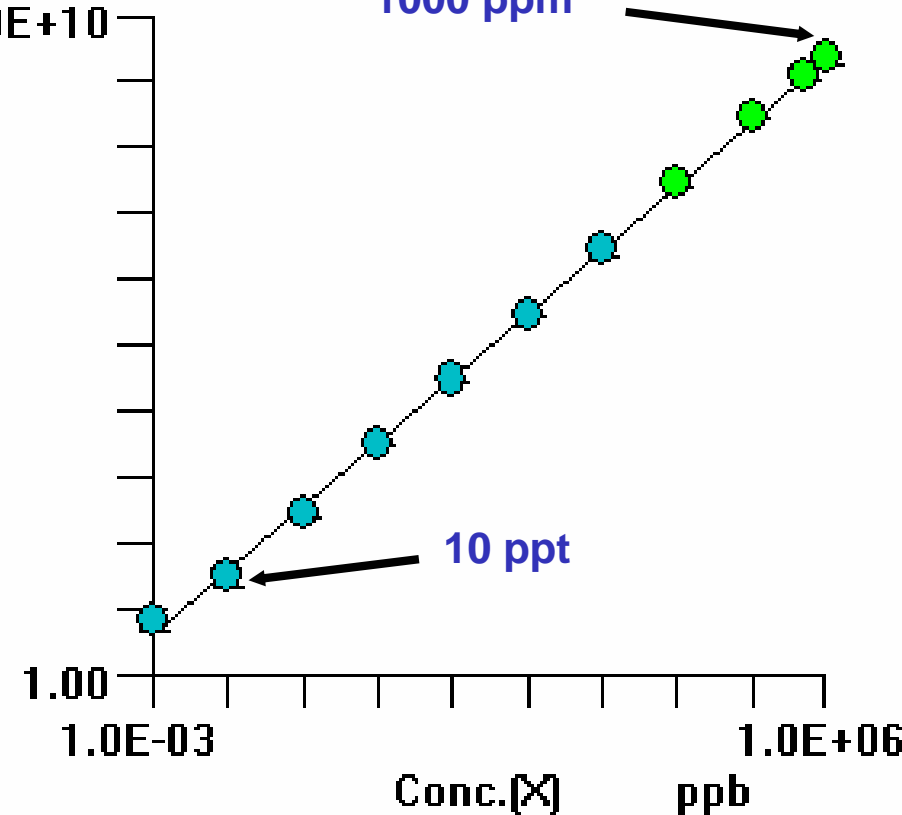
Mass	Element	IS	Units
115 In		—	ppb

Count/CPS (Y)  
count/CPS

unweighted

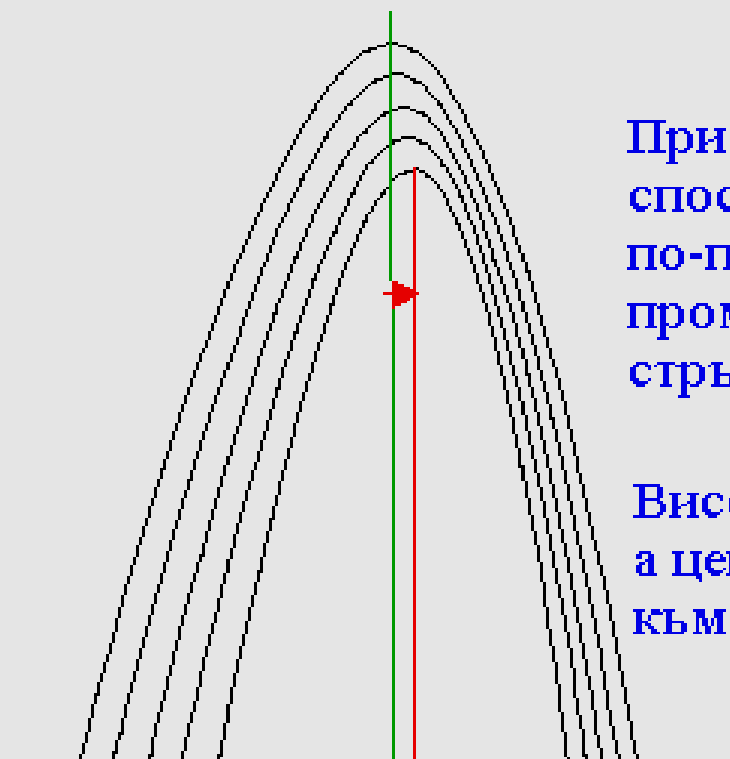
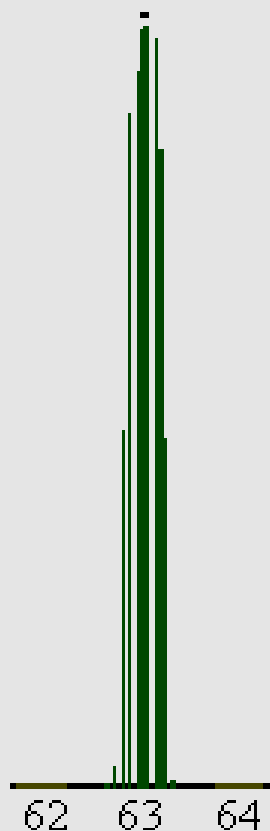
1000 ppm

1.0E+10



Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%
1	H 99.985			61			Ni 1.19	121			Sb 57.25	181	Ta 99.988		
2	H 0.015			62			Ni 3.66	122	Sn 4.72	Te 2.46		182		W 26.41	
3		He 0.0001		63	Cu 69.09			123		Te 0.87	Sb 42.75	183		W 14.4	
4		He 99.999		64		Zn 48.89	Ni 1.08	124	Sn 5.94	Te 4.61	Xe 0.096	184	Os 0.018	W 30.64	
5				65	Cu 30.91			125		Te 6.99		185			Re 37.07
6			Li 7.42	66		Zn 27.81		126		Te 18.71	Xe 0.09	186	Os 1.59	W 28.41	
7			Li 92.58	67		Zn 4.11		127	I 100			187	Os 1.64		Re 62.93
8				68		Zn 18.57		128		Te 31.79	Xe 1.92	188	Os 13.3		
9	Be 100			69			Ga 60.4	129			Xe 26.44	189	Os 16.1		
10		B 19.78		70	Ge 20.52	Zn 0.62		130	Ba 0.101	Te 34.48	Xe 4.08	190	Os 26.4		Pt 0.0127
11		B 80.22		71			Ga 39.6	131			Xe 21.18	191		Ir 37.3	
12			C 98.89	72	Ge 27.43			132	Ba 0.097		Xe 26.89	192	Os 41		Pt 0.78
13			C 1.11	73	Ge 7.76			133		Cs 100		193		Ir 62.7	
14	N 99.63			74	Ge 36.54	Se 0.87		134	Ba 2.42		Xe 10.44	194			Pt 32.9
15	N 0.37			75			As 100	135	Ba 6.59			195			Pt 33.8
16		O 99.759		76	Ge 7.76	Se 9.02		136	Ba 7.81	Ce 0.193	Xe 8.87	196	Hg 0.146		Pt 25.3
17		O 0.037		77		Se 7.58		137	Ba 11.32			197		Au 100	
18		O 0.204		78	Kr 0.35	Se 23.52		138	Ba 71.66	Ce 0.25	La 0.089	198	Hg 10.02		Pt 7.21
19			F 100	79			Br 50.54	139			La 99.911	199	Hg 16.84		
20	Ne 90.92			80	Kr 2.27	Se 49.82		140		Ce 88.48		200	Hg 23.13		
21	Ne 0.257			81			Br 49.46	141			Pr 100	201	Hg 13.22		
22	Ne 8.82			82	Kr 11.56	Se 9.19		142	Nd 27.11	Ce 11.07		202	Hg 29.8		
23		Na 100		83	Kr 11.55			143	Nd 12.17			203			Tl 29.5
24			Mg 78.7	84	Kr 56.9	Sr 0.56		144	Nd 23.85	Sm 3.09		204	Hg 6.85	Pb 1.48	
25			Mg 10.13	85			Rb 72.15	145	Nd 8.3			205			Tl 70.5
26			Mg 11.17	86	Kr 17.37	Sr 9.86		146	Nd 17.62			206		Pb 23.6	
27	Al 100			87		Sr 7.02	Rb 27.85	147		Sm 14.97		207		Pb 22.6	
28		Si 92.21		88		Sr 82.56		148	Nd 5.73	Sm 11.24		208		Pb 52.3	
29		Si 4.7		89			Y 100	149		Sm 13.83		209	Bi 100		
30		Si 3.09		90	Zr 51.46			150	Nd 5.62	Sm 7.44		210			
31			P 100	91	Zr 11.23			151			Eu 47.82	211			
32	S 95			92	Zr 17.11	Mo 15.84		152	Gd 0.2	Sm 26.72		212			
33	S 0.76			93			Nb 100	153			Eu 52.18	213			
34	S 4.22			94	Zr 17.4	Mo 9.04		154	Gd 2.15	Sm 22.71		214			
35		Cl 75.53		95		Mo 15.72		155	Gd 14.73			215			
36	S 0.014		Ar 0.337	96	Zr 2.8	Mo 16.53	Ru 5.51	156	Gd 20.47	Dy 0.052		216			
37		Cl 24.47		97		Mo 9.46		157	Gd 15.68			217			
38			Ar 0.063	98		Mo 23.78	Ru 1.87	158	Gd 24.87	Dy 0.09		218			
39	K 93.1			99			Ru 12.72	159			Tb 100	219			
40	K 0.00118	Ca 96.97	Ar 99.6	100		Mo 9.63	Ru 12.62	160	Gd 21.9	Dy 2.29		220			
41	K 6.88			101			Ru 17.07	161		Dy 18.88		221			
42		Ca 0.64		102	Pd 0.96		Ru 31.61	162	Er 0.136	Dy 25.53		222			
43		Ca 0.145		103		Rh 100		163		Dy 24.97		223			
44		Ca 2.06		104	Pd 10.97		Ru 18.58	164	Er 1.56	Dy 28.18		224			
45			Sc 100	105	Pd 22.23			165			Ho 100	225			
46	Ti 7.93	Ca 0.0033		106	Pd 27.33	Cd 1.22		166	Er 33.41			226			
47	Ti 7.28			107			Ag 51.82	167	Er 22.94			227			
48	Ti 73.94	Ca 0.18		108	Pd 26.71	Cd 0.88		168	Er 27.07	Yb 0.135		228			
49	Ti 5.51			109			Ag 48.18	169			Tm 100	229			
50	Ti 5.34	V 0.24	Cr 4.31	110	Pd 11.81	Cd 12.39		170	Er 14.88	Yb 3.03		230			
51		V 99.76		111		Cd 12.75		171		Yb 14.31		231			
52			Cr 83.76	112	Sn 0.96	Cd 24.07		172		Yb 21.82		232	Th 100		
53			Cr 9.55	113		Cd 12.26	In 4.28	173		Yb 16.13		233			
54	Fe 5.82		Cr 2.38	114	Sn 0.66	Cd 28.86		174		Yb 31.84	Hf 0.18	234	U 0.0057		
55		Mn 100		115	Sn 0.35		In 95.72	175	Lu 97.41			235	U 0.7196		
56	Fe 91.66			116	Sn 14.3	Cd 7.58		176	Lu 2.59	Yb 12.73	Hf 5.2	236			
57	Fe 2.19			117	Sn 7.61			177			Hf 18.5	237			
58	Fe 0.33		Ni 67.84	118	Sn 24.03			178			Hf 27.14	238	U 99.276		
59		Co 100		119	Sn 8.58			179			Hf 13.75				
60			Ni 26.23	120	Sn 32.85	Te 0.089		180	Ta 0.0123	W 0.14	Hf 35.24				

# Вид на пиковете и разделителна способност



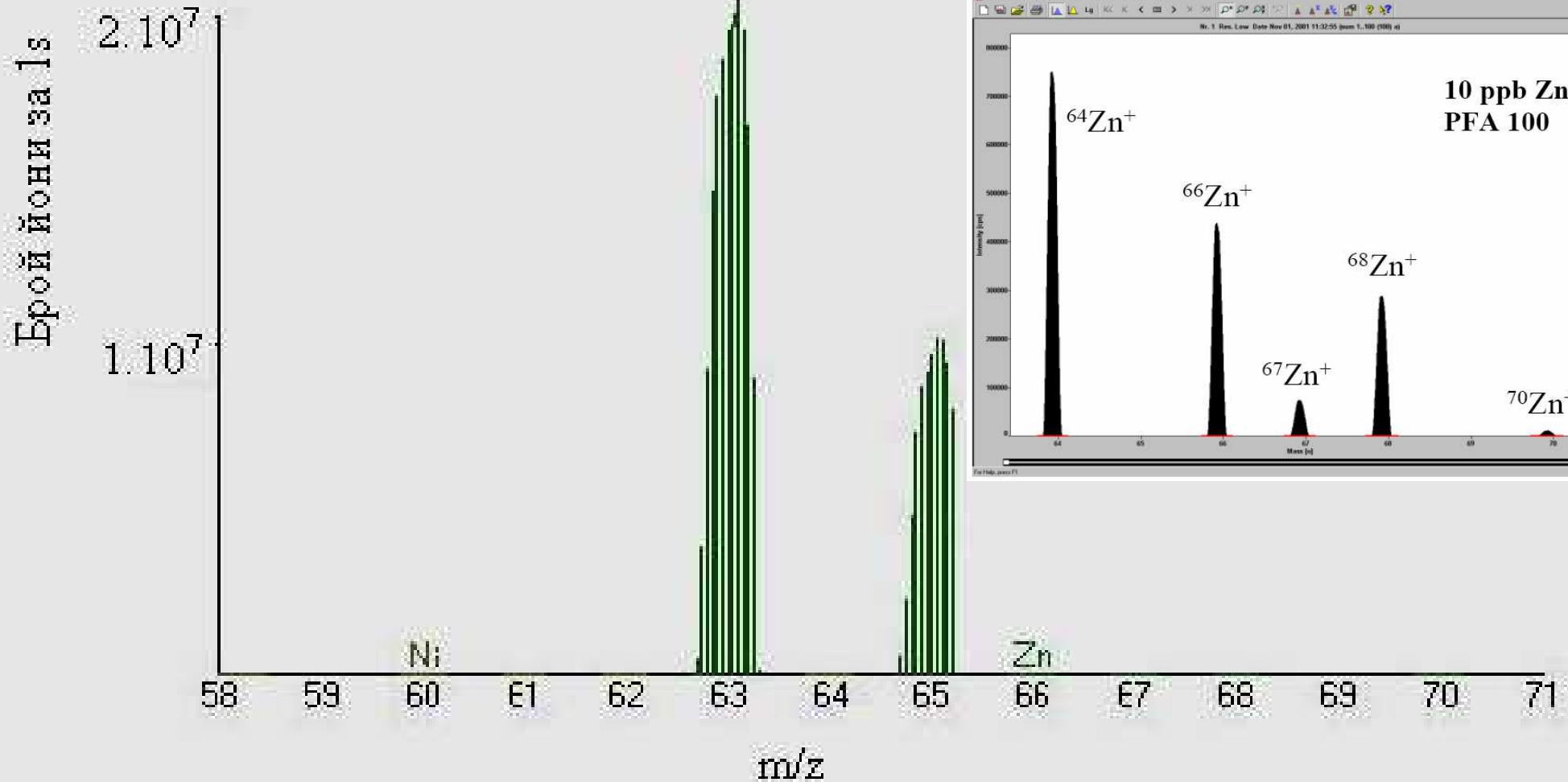
При увеличаване на разделителната способност (стесняване на пиковете), по-полегатата част на пиковете се променя в по-голяма степен спрямо стръмната част на пиковете.

Височината на пиковете намалява, а центъра на пиковете се измества към по-големите маси.

Пиковете са по-полегати от страната на по-малките маси

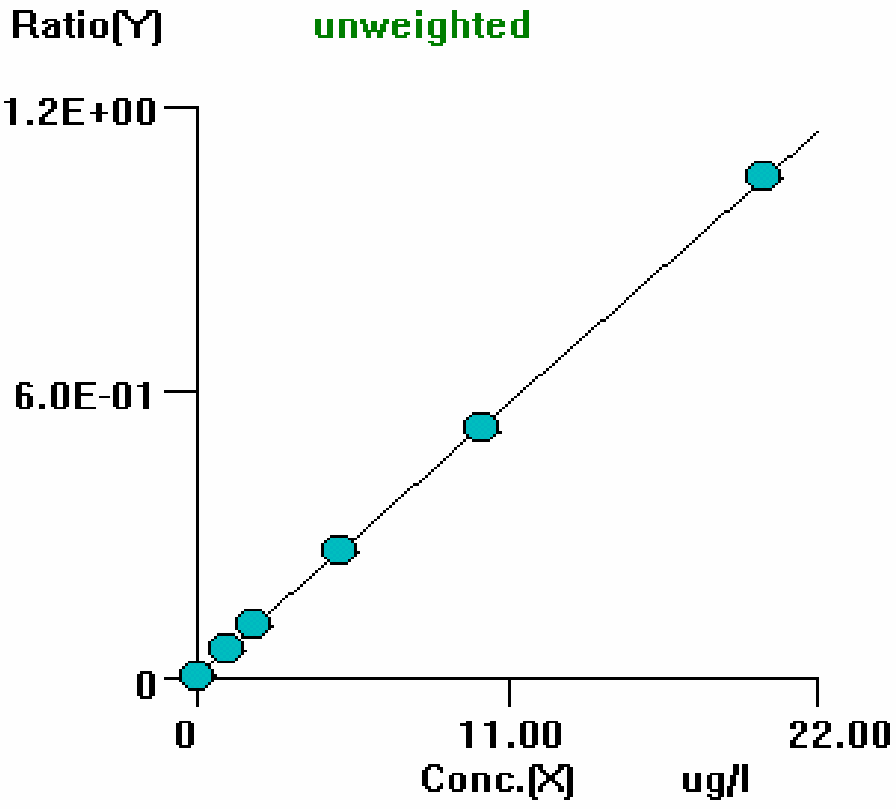


# Спектър на разтвор на мед ( 0.1% ) с висока чистота



# Calibration for V in 2% NaCl

Mass:  Element:  IS:  Units:

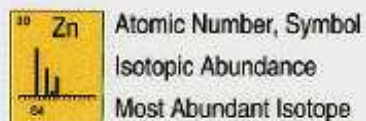
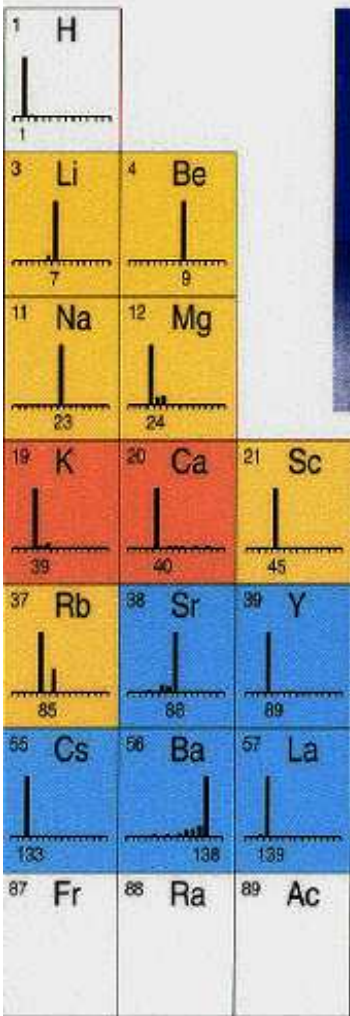


Lv.	Conc.	Ratio	RSD %
1	0.00	5.19E-03	P 24.30
2	1.00	5.91E-02	P 2.79
3	2.00	1.09E-01	P 3.01
4	5.00	2.64E-01	P 1.16
5	10.00	5.23E-01	P 2.22
6	20.00	1.05E+00	P 3.58E-01
* 7	—	—	—
* 8	—	—	—
* 9	—	—	—
* 10	—	—	—
* 11	—	—	—
* 12	—	—	—
* 13	—	—	—
* 14	—	—	—
* 15	—	—	—
* 16	—	—	—
* 17	—	—	—
* 18	—	—	—
* 19	—	—	—
* 20	—	—	—

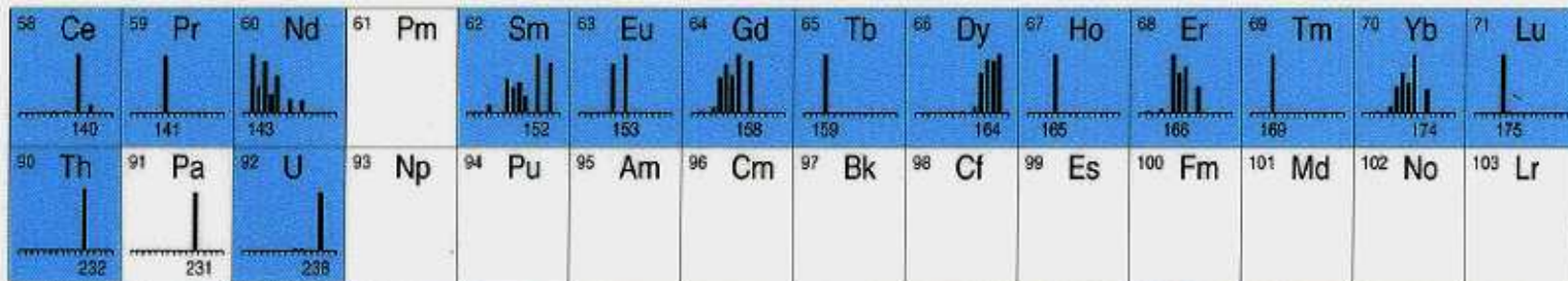
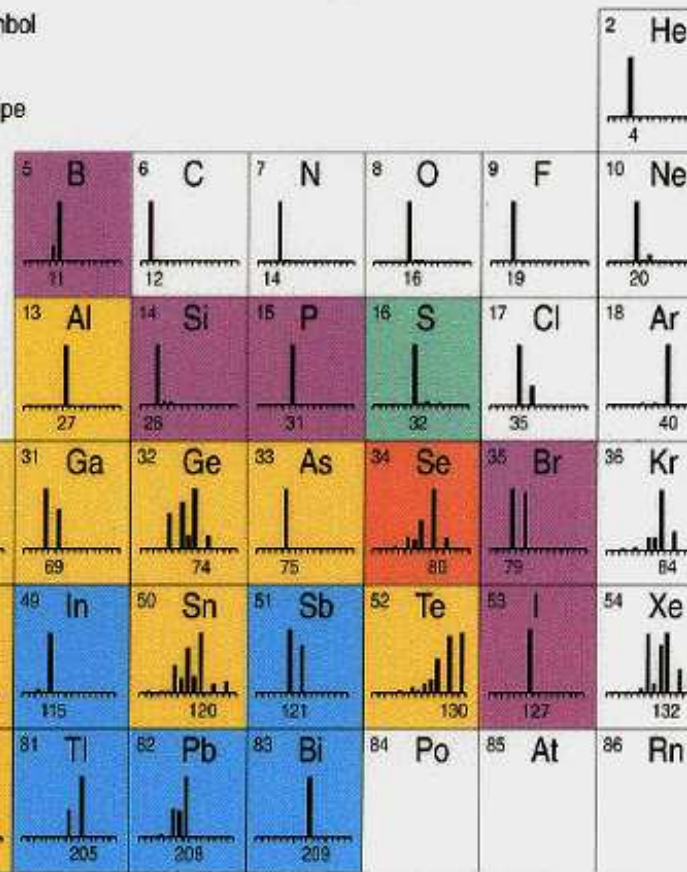
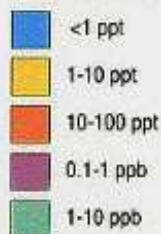
Curve Fit:

$r = 1.0000$   
 $Y = 5.201E-002 * X + 5.168E-003$   
 $X = 1.923E+001 * Y - 9.937E-002$

Min Conc:



Detection Limit Ranges



# Пречеци влияния

- **НЕСПЕКТРАЛНИ** – подобно на ICP-OES
- **СПЕКТРАЛНИ** :

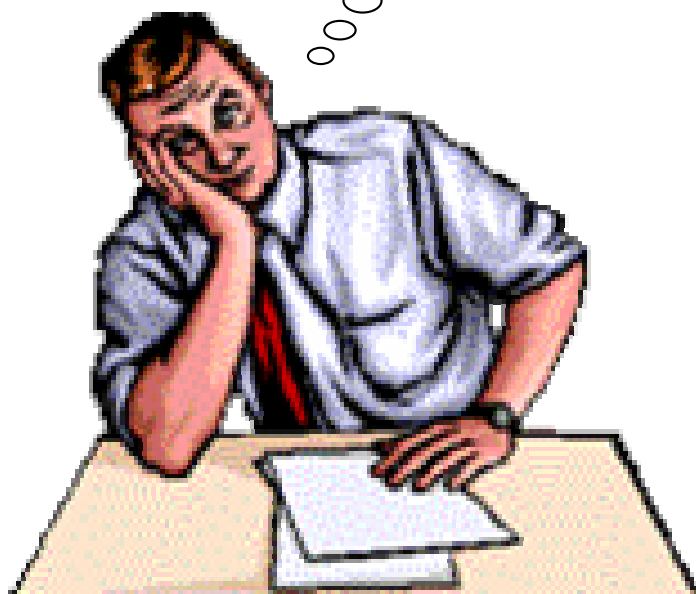
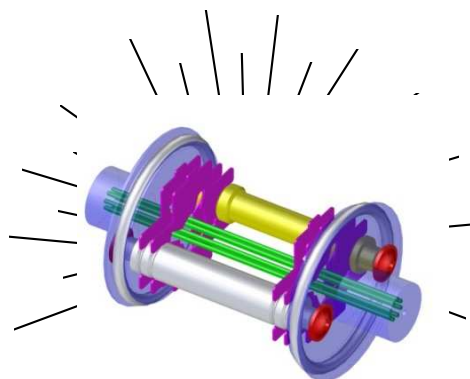
ОБЩО	брой елементи	брой линии
ICP-AES	72	15134
ICP-MS	82	211

При ICP-MS по-слаби спектрални пречения в сравнение с ICP-OES

# ИЗОБАРНИ ПРЕЧЕНИЯ

- изобари -
- $A_{\text{ни}}=58$       Ni 58 + Fe 58      корекция      по Fe 56
- Sn 114 -Cd 114      корекция      по Cd 112
  
- Факторът на пречене е постоянен - зависи само от естественото % разпространение на изотопите в природата.

# Потенциални радикалови пречения от хлоридна и сулатна матрица



Analyte	Isotope	Potential overlap
Titanium	47	$^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}$
Vanadium	51	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$
Chromium	52	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$
Chromium	53	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$
Iron	54	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ , $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$
Manganese	55	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$
Iron	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
Iron	57	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$
Cobalt	59	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^1\text{H}$
Nickel	60	$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$
Copper	63	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$
Copper	65	$^{32}\text{S}^{32}\text{S}^1\text{H}$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{21}\text{H}$
Zinc	66	$^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{14}\text{N}^1\text{H}$
Arsenic	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$
Selenium	82	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3$

Element	Polyatomic interferences	Element	Polyatomic interferences	Element	Isobaric interferences
<sup>27</sup> Al	<sup>12</sup> C <sup>14</sup> NH <sup>+</sup>	<sup>62</sup> Ni	<sup>46</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>46</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>6</sup> Li	<sup>12</sup> C <sup>2+</sup>
<sup>28</sup> Si	<sup>27</sup> AlH <sup>+</sup> ; <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>63</sup> Cu	<sup>23</sup> Na <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>47</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>7</sup> Li	<sup>14</sup> N <sup>2+</sup>
	<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>64</sup> Zn	<sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>32</sup> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>9</sup> Be	<sup>36</sup> Ar <sup>4+</sup>
<sup>29</sup> Si	<sup>28</sup> SiH <sup>+</sup> ; <sup>27</sup> AlH <sub>2</sub> <sup>+</sup>		<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>10</sup> B	<sup>40</sup> Ar <sup>4+</sup> ; <sup>40</sup> Ca <sup>4+</sup> ;
	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> OH <sup>+</sup>	<sup>65</sup> Cu	<sup>49</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ;		<sup>30</sup> Si <sup>3+</sup>
<sup>30</sup> Si	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>66</sup> Zn	<sup>38</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>52</sup> Cr <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>40</sup> Ca	<sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>
<sup>42</sup> Ca	<sup>40</sup> ArH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ; <sup>26</sup> Mg <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>67</sup> Zn	<sup>134</sup> Ba <sup>2+</sup> ; <sup>135</sup> Ba <sup>2+</sup>	<sup>58</sup> Ni	<sup>58</sup> Fe
<sup>44</sup> Ca	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>68</sup> Zn	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	<sup>92</sup> Zr	<sup>92</sup> Mo
<sup>46</sup> Ti	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>		<sup>48</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>136,137</sup> Ba <sup>2+</sup>	<sup>94</sup> Zr	<sup>94</sup> Mo
<sup>48</sup> Ti	<sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup>			<sup>96</sup> Mo	<sup>96</sup> Zr
<sup>50</sup> Ti, <sup>50</sup> V	<sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	<sup>107</sup> Ag	<sup>91</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>113</sup> Cd	<sup>113</sup> In
<sup>51</sup> V	<sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> NH <sup>+</sup>	<sup>109</sup> Ag	<sup>93</sup> Nb <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>160</sup> Dy	<sup>160</sup> Gd
<sup>52</sup> Cr	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> ; <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>110</sup> Cd	<sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>94</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>164</sup> Dy	<sup>164</sup> Er
<sup>53</sup> Cr	<sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> OH <sup>+</sup>	<sup>111</sup> Cd	<sup>94</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>118</sup> Sn	<sup>232</sup> Th <sup>2+</sup>
<sup>54</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> ; <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>112</sup> Cd	<sup>96</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>96</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>117</sup> Sn	<sup>234</sup> U <sup>2+</sup>
<sup>55</sup> Mn	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> ; <sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>113</sup> Cd	<sup>97</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>118</sup> Sn	<sup>236</sup> U <sup>2+</sup>
<sup>56</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> Si <sup>+</sup>	<sup>114</sup> Cd	<sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>119</sup> Sn	<sup>238</sup> U <sup>2+</sup>
	<sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>114</sup> Sn	<sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup>		
<sup>57</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> OH <sup>+</sup>	<sup>116</sup> Sn	<sup>100</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup>		
<sup>58</sup> Ni	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	<sup>153</sup> Eu	<sup>137</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>+</sup>		
	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>155</sup> Gd	<sup>138</sup> Ba <sup>16</sup> OH <sup>+</sup>		
<sup>59</sup> Co	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> OH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<sup>181</sup> W	<sup>180</sup> TaH <sup>+</sup>		
<sup>60</sup> Ni	<sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> O; <sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O	<sup>182</sup> W	<sup>181</sup> TaH <sup>+</sup>		

# Октополна реакционна клетка

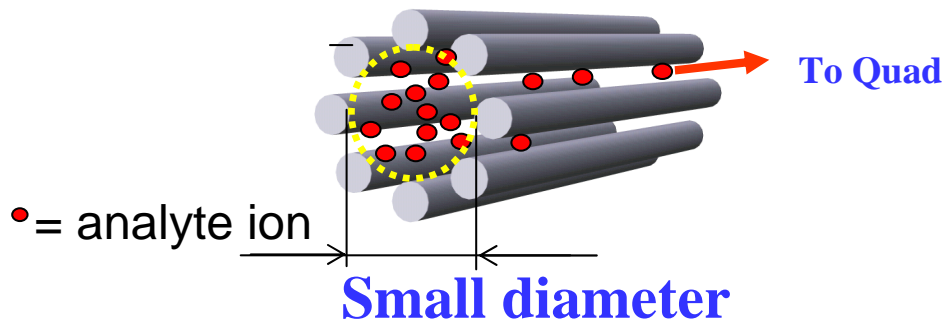
- Два механизма на елиминиране на преченията

- He газ: “КОЛИЗИИ”

- Дисоциация
- Енергиен трансфер

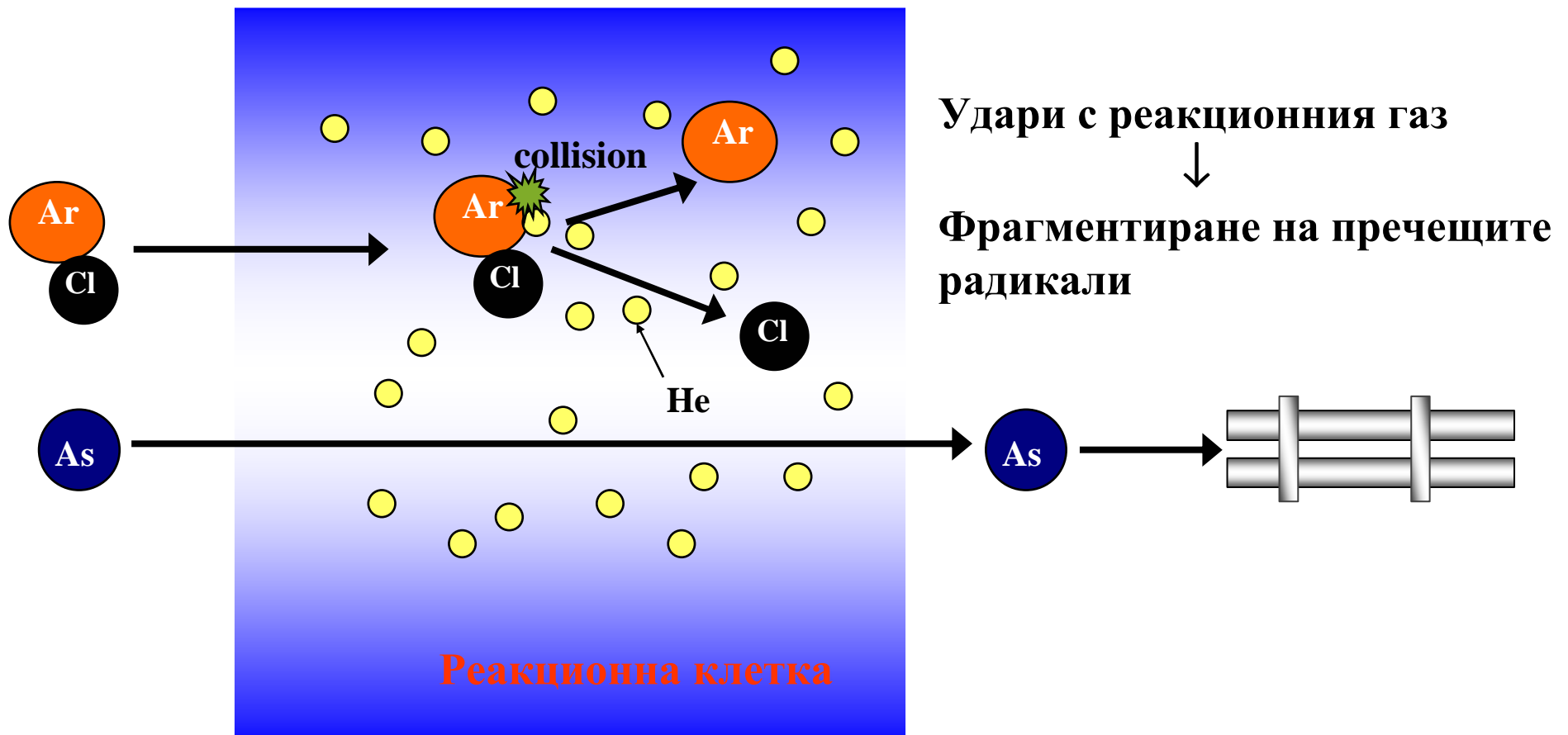
- H<sub>2</sub> газ: “Реакция”

- Атом трансфер
- Заряд трансфер

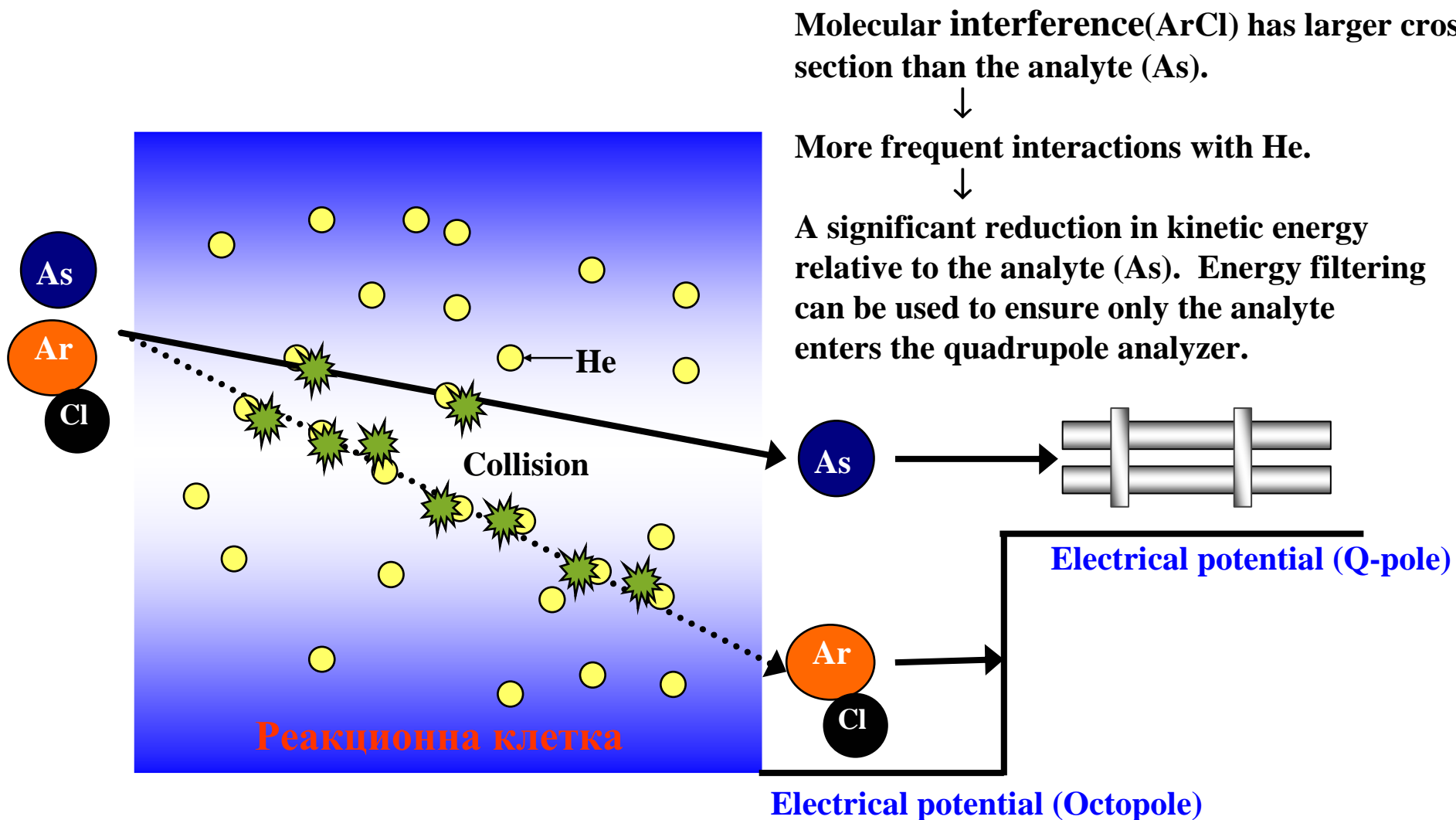




# Не взаимодействие в реакционната клетка **Dissociation**



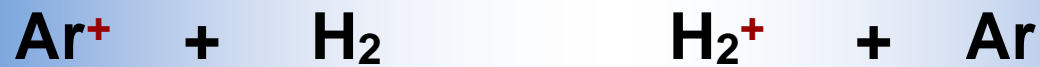
# Не взаимодействие в реакционната клетка - Удари: Энергична дискриминация



# H<sub>2</sub> взаимодействие в реакционной клетке

## Пренос на заряд

Ar<sup>+</sup>(40amu)



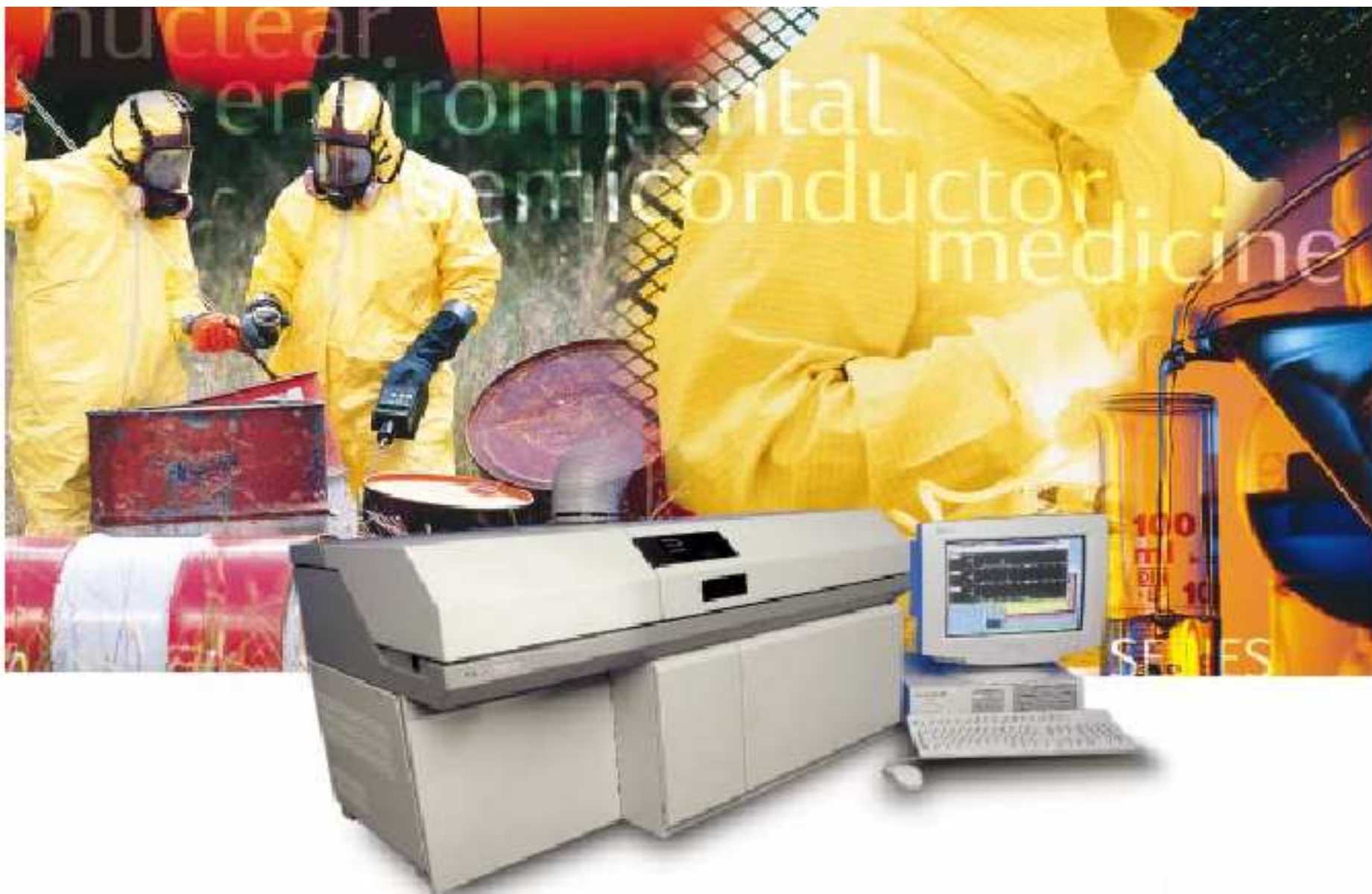
Редуциране на заряда Ar<sup>+</sup> и отстраняване на пречещия йон от мас анализатора

## Пренос на протон

Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>(80amu)

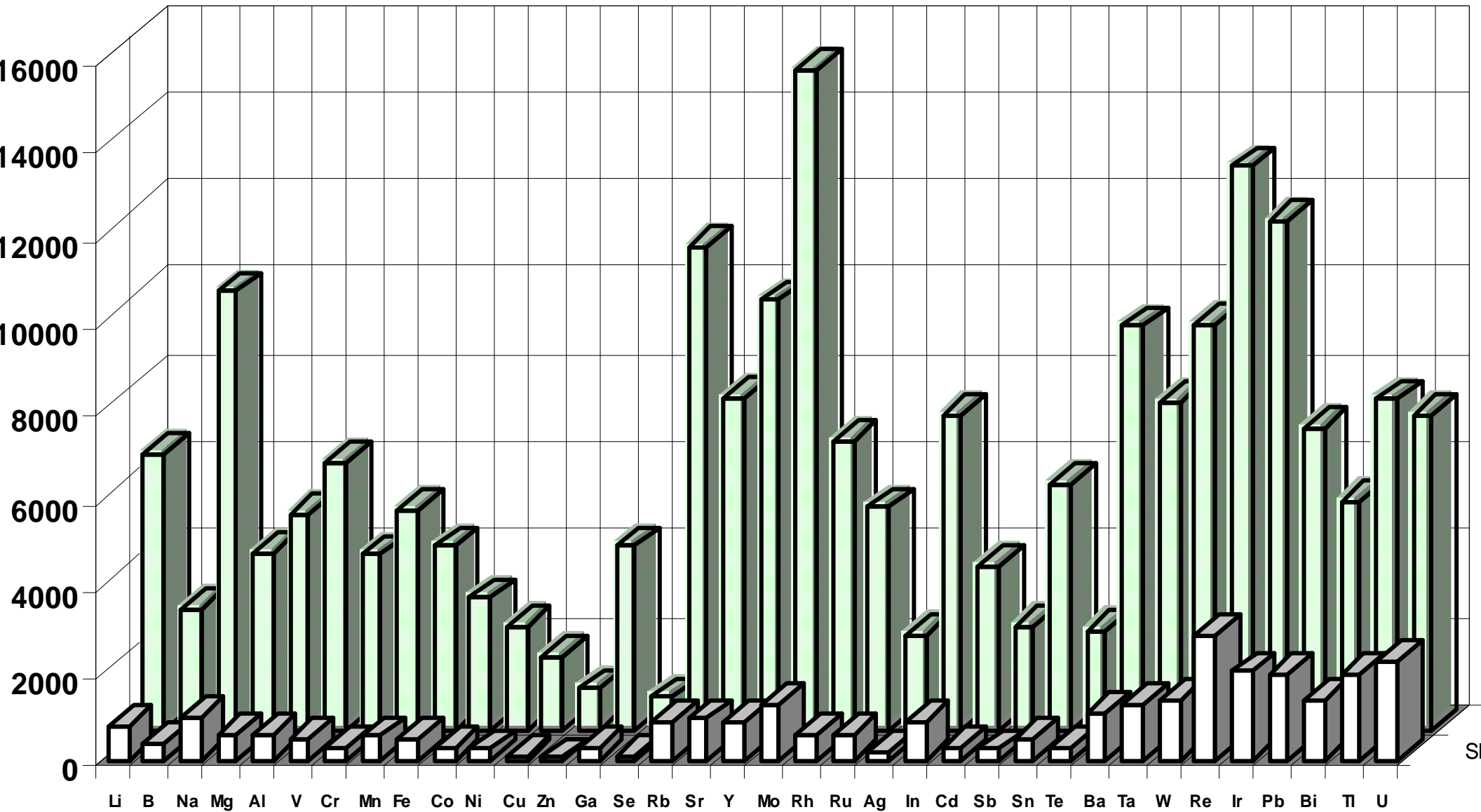


# Какви са възможностите на ICP - MS ?





# Полуколичествен анализ – респонс таблица



# Ограничения на метода

- ☞ Силен ефект на памет
- ☞ Силен ДРЕЙФ на чувствителността
- ☞ Затруднения при работа с високо концентрирани разтвори (матрицата трябва да е с концентрация по-ниска от 0.1%)
- ☞ Наличие на трудно отстраними радикални пречения
- ☞ Проблеми при работа с органични матрици

## Сравнение на метода с другите инструментални методи за анализ

- 👍 Относно получаването на бърза полуколичествена информация, метода няма аналог в аналитичната практика
- 👍 По възможности за изотопен анализ ICP – MS е сравним с Неутронно активационния анализ (NAA), но е значително по-евтин и лесноизпълним
- 👍 Прост и лесен за интерпретация спектър – съдържа под 211 масови сигнала за изотопите на всички елементи от периодичната система



## Аналитични характеристики на метода

- 👍 Бърз многоелементен анализ за над 72 елемента и техните изотопи като сканирането по целия масов диапазон от  ${}^6\text{Li}$  до  ${}^{238}\text{U}$  се извършва за време от 1 до 3 минути
- 👍 Широк работен диапазон от концентрации – над 5 порядъка
- 👍 Висока чувствителност и ниски граници на откриване – от  $10^{-5}$  до  $10^{-8}$  %

Аналитични характеристики	FAAS	GF AAS	ICP-OES	ICP-MS
DL в разтвор	$10^{-6}$ % 0.01 ppm	$10^{-8}$ % 0.1 ppb	$10^{-6}$ % 0.01 ppm	$10^{-9}$ % 0.01 ppb
повтаряемост RSD	1-3%	5-10%	3-5%	5%
работна област	2 порядъка	< 2 порядъка	4-5 порядъка	6 порядъка
производителност	едноелем. бърз	едноелем. бавен	многоелем. много бърз	многоелем. бърз
инструментална цена	евтин	скъп	скъп	многоскъп
цена на анализа	скъп/евтин	скъп	евтин	евтин
Тип пречене	транспортни физ/хим. йонизац. -	- физ/хим. - А-неселект.	транспортни - йонизац. *спектрални	траспортни - йонизац. изобарни дрейф, памет
сложност	лесен	труден	труден	Много труден
популярност	много	средно	средно	малко

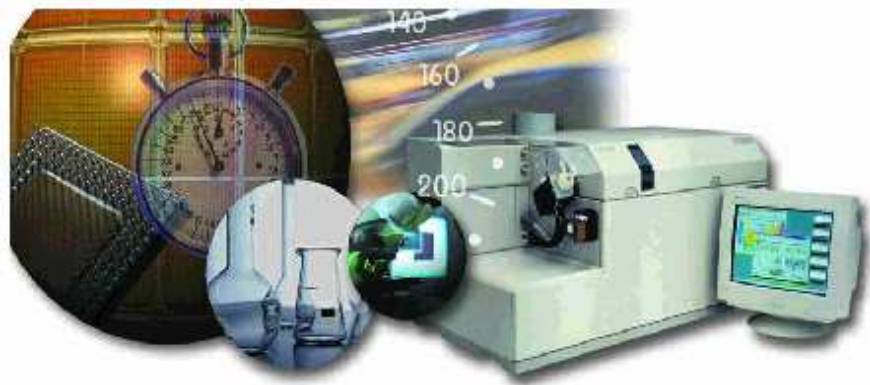


# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

## ЛЕКЦИЯ 11

Хроматографски методи за  
анализ

ТЕЧНА ХРОМАТОГРАФИЯ



*УХ II курс редовно летен семестър 2009*

1. **Общи принципи на хроматографския анализ –  
видове хроматографски методи**
2. **Основни термини и дефиниции, модели и уравнения в хроматографията**
  - ◆ Задържане (Retention)
  - ◆ Разделителна способност (Resolution)
  - ◆ Ван Деемтер
3. **Течна хроматография**
  - ◆ Тънкослойна хроматография (TLC)
  - ◆ Течна хроматография - ВЕХТ (HPLC)
4. **Начини на провеждане на хроматографските измервания**
  - ◆ Основни елементи на хроматографски инструмент
  - ◆ Видове детектори
5. **Приложения на хроматографския анализ HPLC**

# История на хроматографския анализ

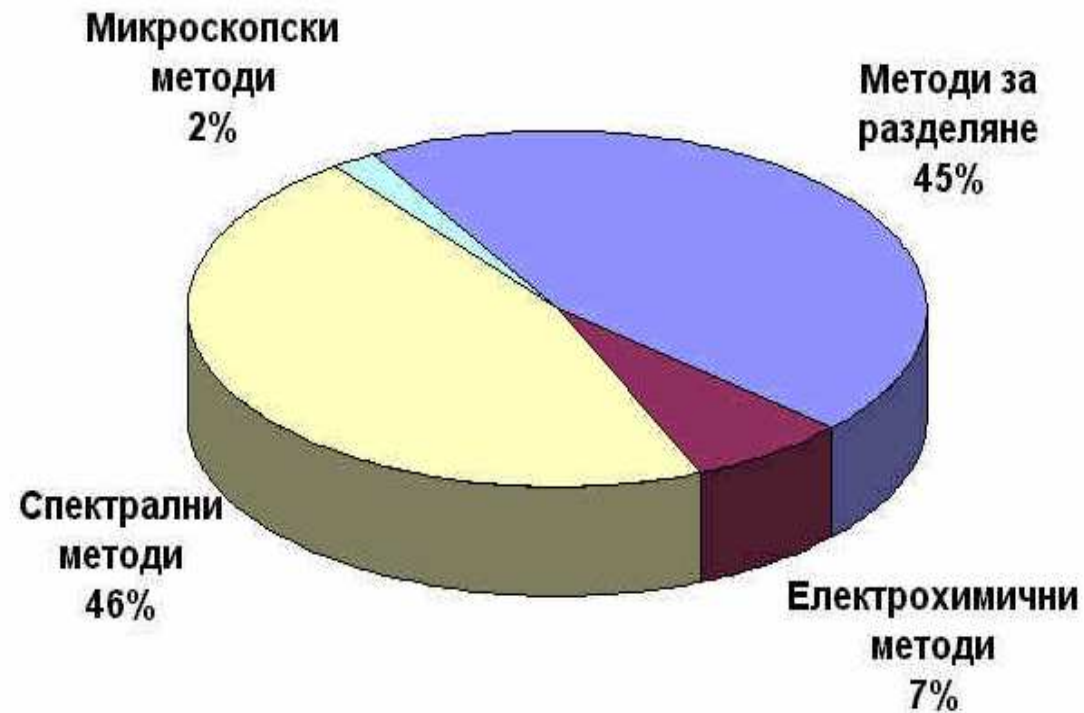
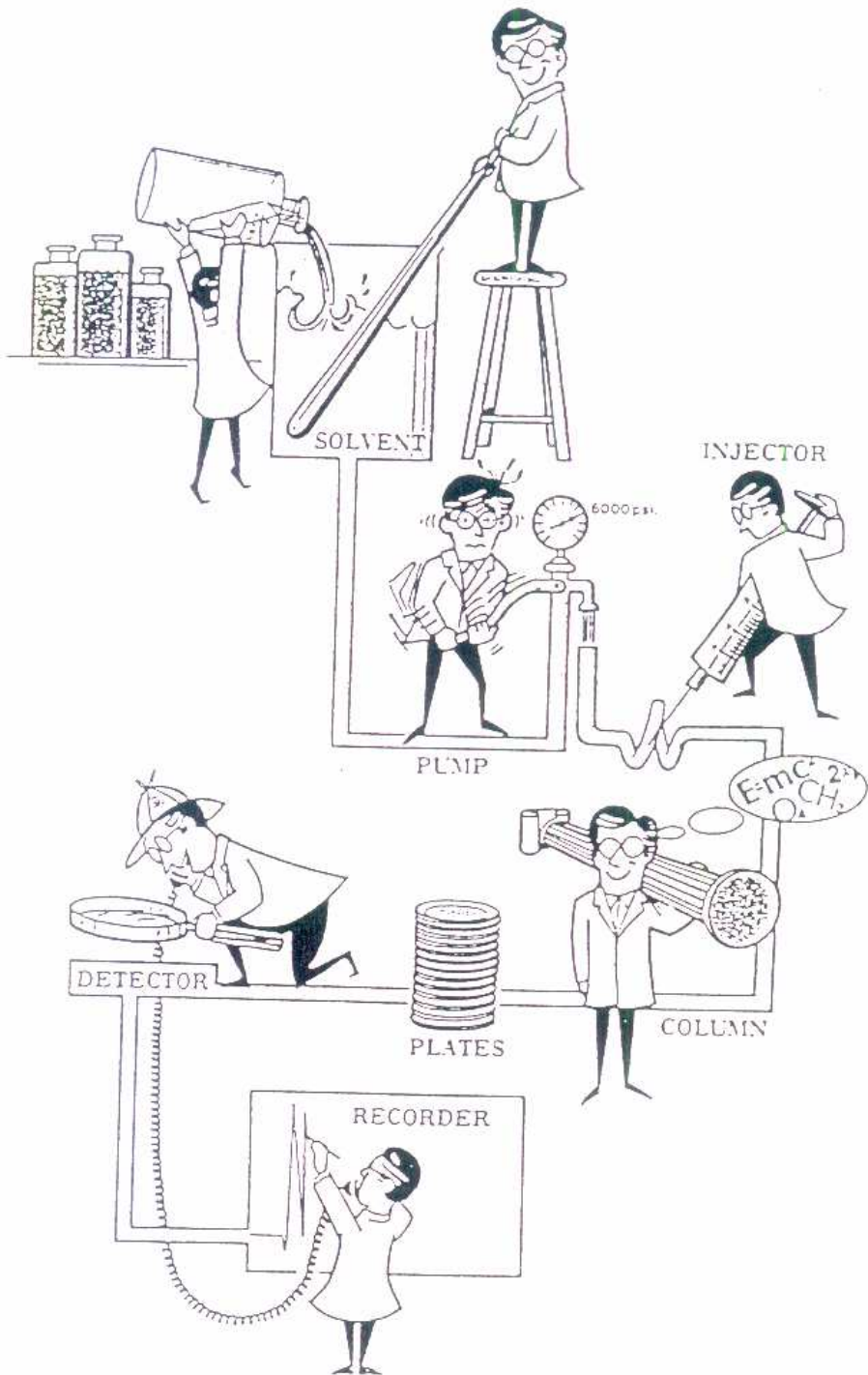


- Хроматографията е открита и наименована през 1906 г. от руския ботаник Михаил Цвет, разделил оцветени пигменти от листа, пропускайки разтвора им през колона с варовик.
- През 1941 г. Мартин и Синдж откриват течно-течната хроматография, а през 1952 г. получават Нобелова награда по химия.

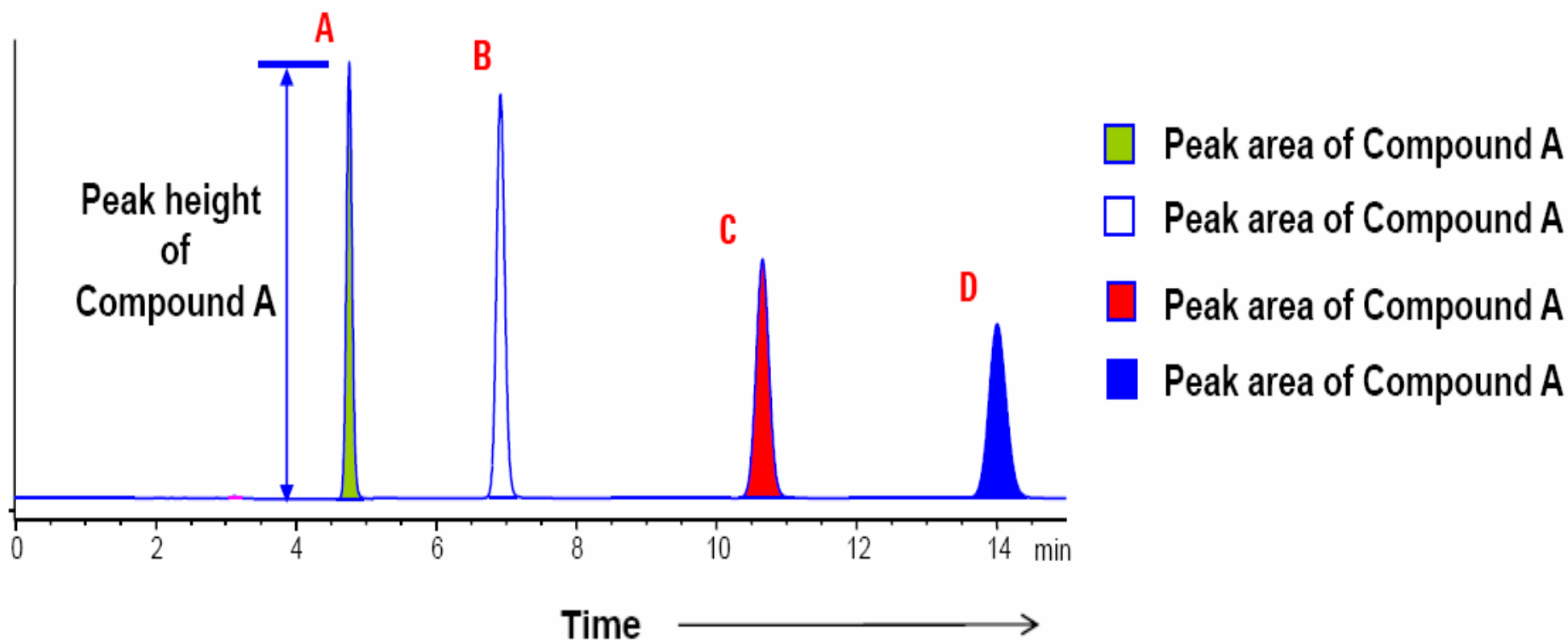
# Хроматографски методи

Хроматографски се наричат методите за разделяне на компоненти на смес в резултат на разпределянето им между две фази.

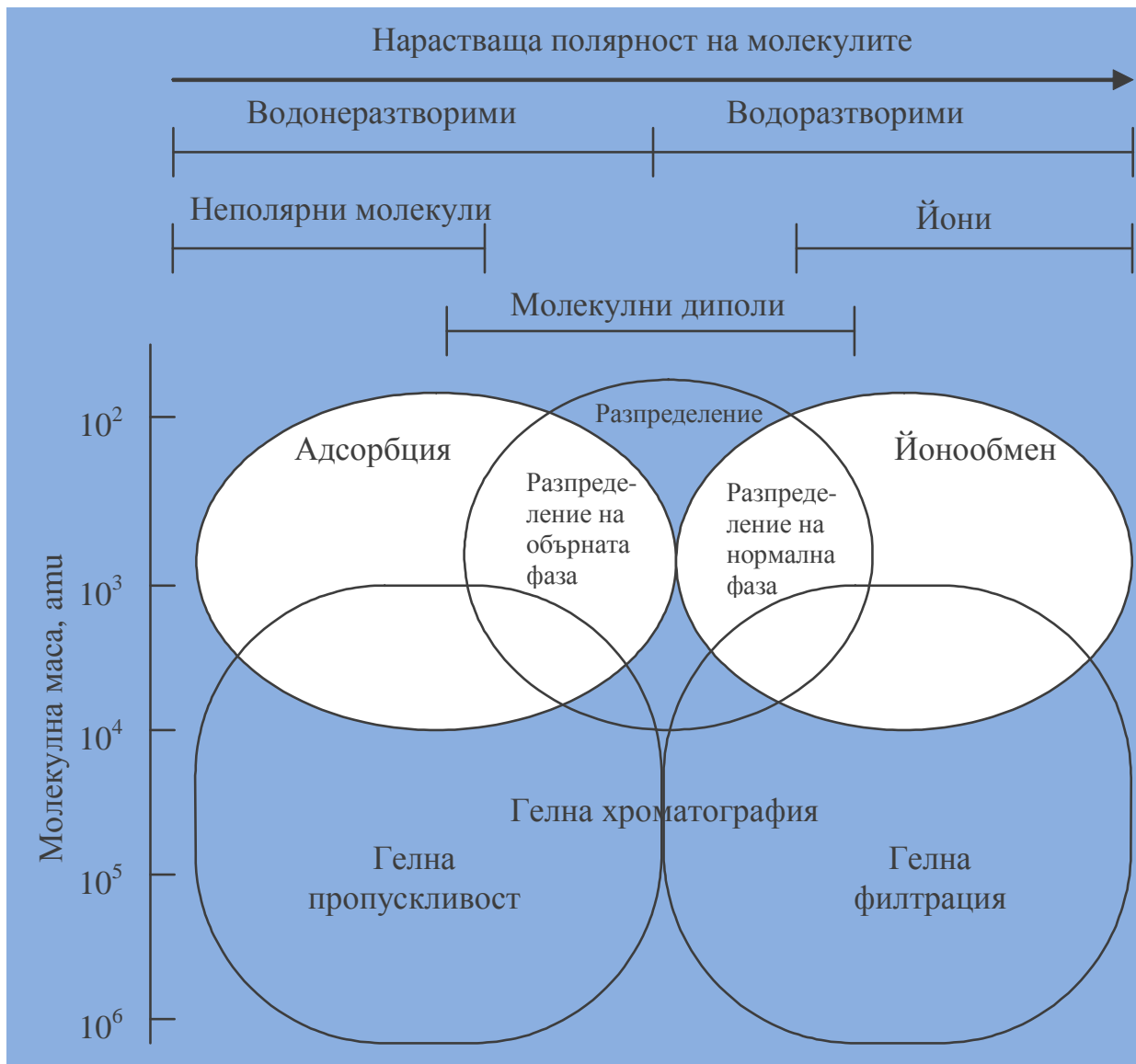
Едната от тях е неподвижна и се нарича **стационарна**, а другата е **подвижна** и се нарича **мобилна**.



# ХРОМАТОГРАМА - КАЧЕСТВЕНА И КОЛИЧЕСТВЕННА ХАРАКТЕРИСТИКИ



# Типове поведение и подходящ хроматографски метод



## СПРЯМО

агрегатното състояние на подвижната фаза:

**газова и течна** хроматография;

видът на неподвижната фаза:

**газово-твърда; газово-течна;**

**течно-твърда и течено-течна;**

типа на разпределителното равновесие:

**адсорбционна (твърд сорбент);**

**абсорбционна (течен сорбент);**

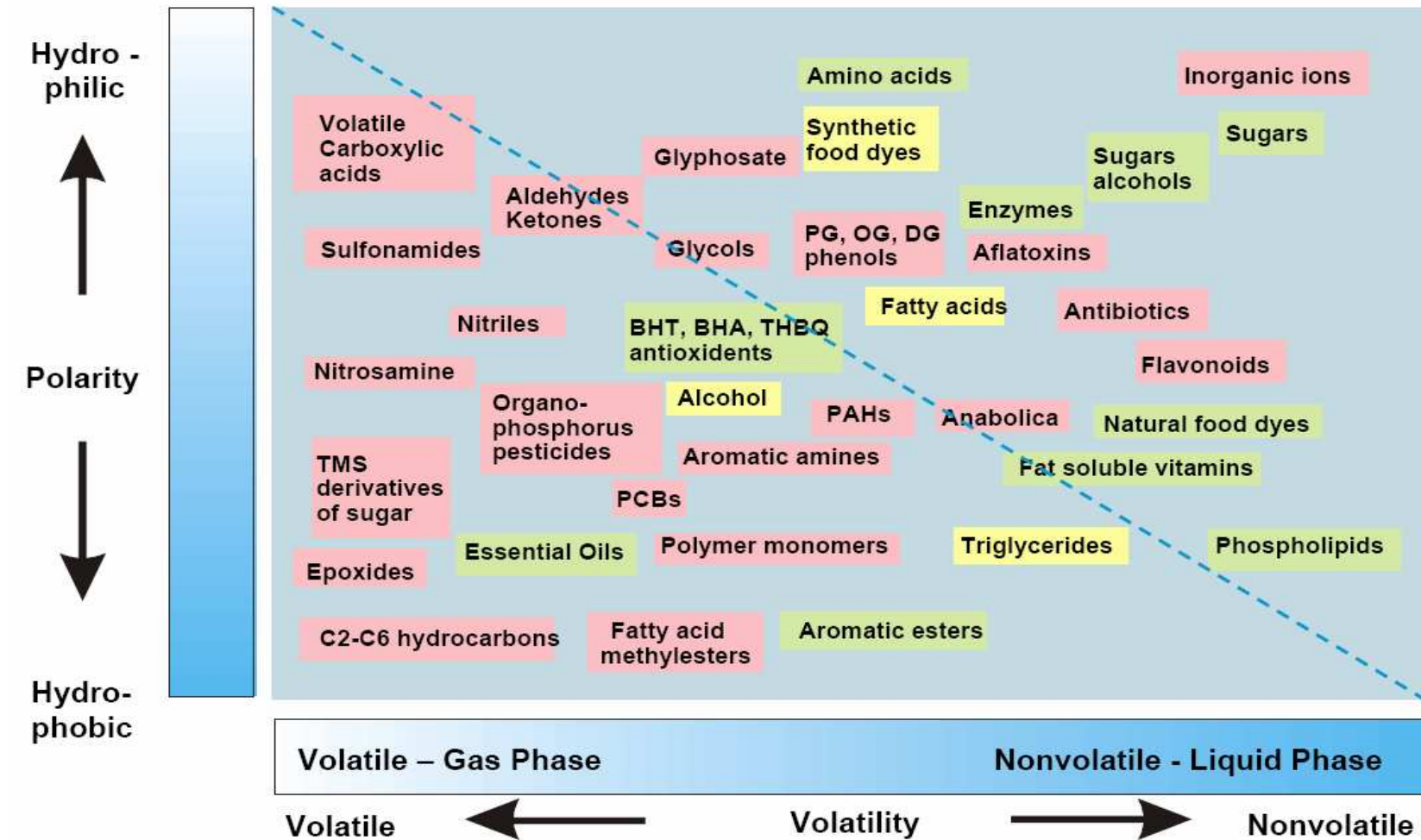
геометрията на хроматографската система:

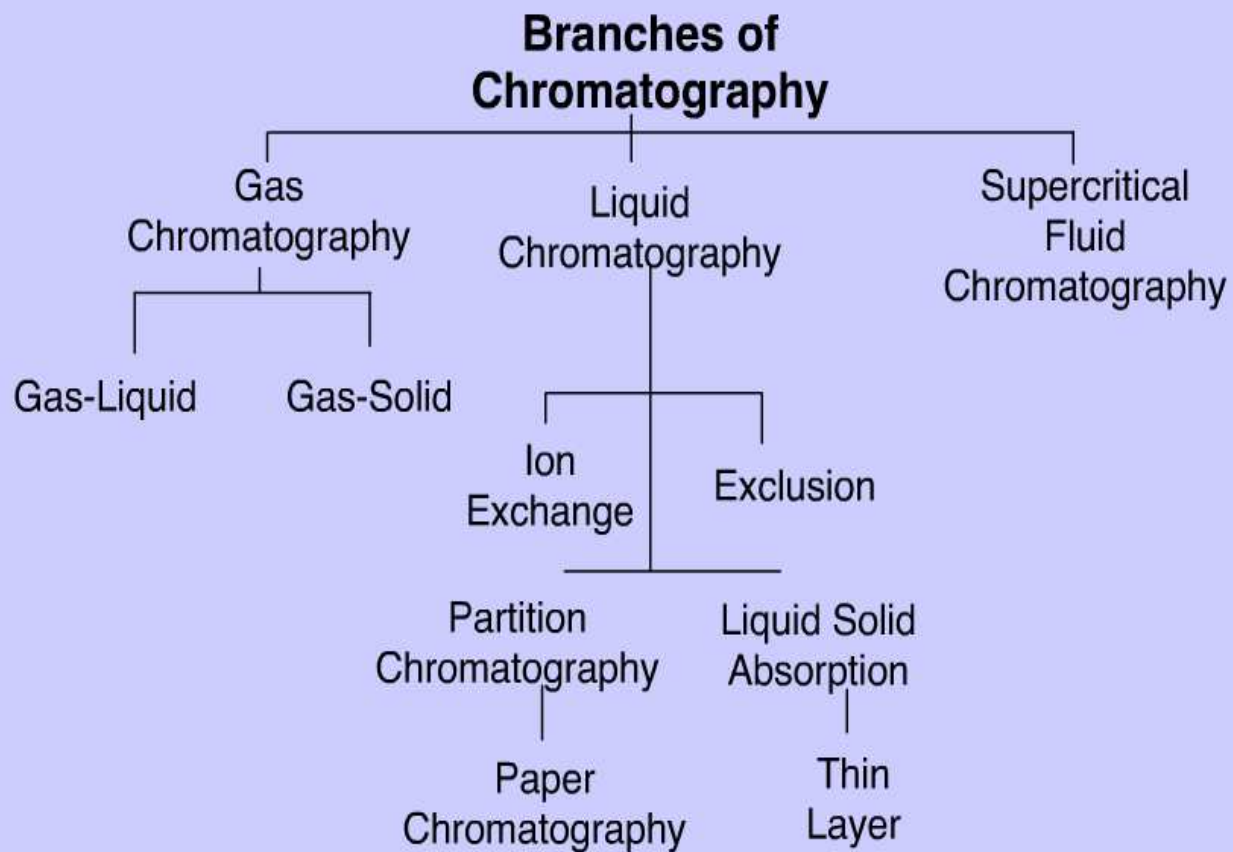
**колонна и планарна.**



# Техники на разделяне

## Separation Techniques

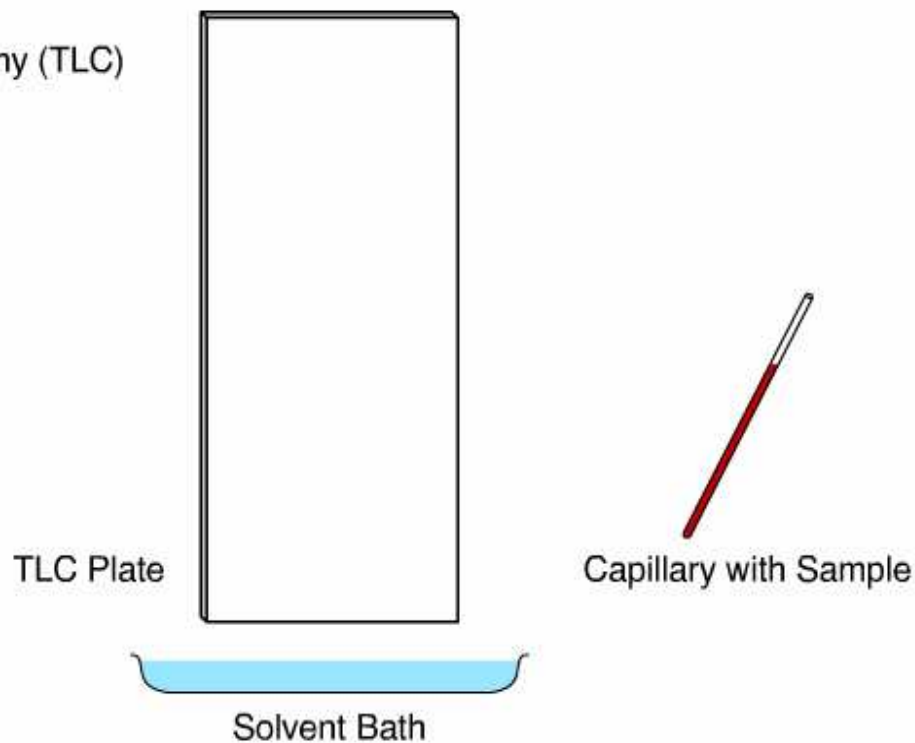






# Chromatography

## Thin Layer Chromatography (TLC)



Thin Layer Chromatography (TLC) is a powerful but very simple technique.

Chromatography is the practice of separating mixtures by slowing the parts of the mixture down as the mixture travels over a surface called a substrate.

In TLC, the sample is a liquid which is applied to the TLC plate with a capillary. The TLC plate has a coating which slows down certain molecules more than others. As the solvent travels up the TLC plate, the mixture separates into spots of differently colored components.



# Видове колонни хроматографски методи

Основна класификация според подвижната фаза	Хроматографска система	Неподвижна фаза	Вид на равновесния процес
Течна хроматография (LC) - подвижна фаза: течност	Течно-течна	Течност адсорбирана на твърд носител	Разпределение между две взаимнонеразтворими течности
	Течно-твърда	Порьозна твърда фаза	Адсорбция
	Йонообменна хроматография	Йонообменни смоли	йонообмен
	Гелна хроматография	Полимерна твърда фаза	'пресяване'
Газова хроматография (GC) – подвижна фаза: газ	Газово-течна	Течност адсорбирана на твърд носител	Разпределение между газ и течност
	Газово-твърда	Порьозна твърда фаза	Адсорбция
Надкритична хроматография (SFC) – подвижна фаза: надкритичен флуид	Надкритичен флуид -течност	Течност адсорбирана на твърд носител	Разпределение между надкритичен флуид и течност

## Лекция 11.

# ХРОМАТОГРАФСКИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ ТЕЧНА ХРОМАТОГРАФИЯ

### 1. Общи принципи на хроматографския анализ –

видове хроматографски методи

### 2. Основни термини и дефиниции, модели и уравнения в хроматографията

- ◆ Задържане (Retention)
- ◆ Разделителна способност (Resolution)
- ◆ Ван Деемтер

### 3. Течна хроматография

- ◆ Тънкослойна хроматография (TLC)
- ◆ Течна хроматография - ВЕХТ (HPLC)

### 4. Начини на провеждане на хроматографските измервания

- ◆ Основни елементи на хроматографски инструмент
- ◆ Видове детектори

### 5. Приложения на хроматографския анализ HPLC

# ТЕРМИНОЛОГИЯ В ХРОМАТОГРАФИЯТА -

Gradient Steepness

Plates

Particle Size

Peak Capacity

Efficiency

3.5 $\mu\text{m}$

Peak Shape

RRLC

Gradient Retention

Resolution

1.8 $\mu\text{m}$

Selectivity

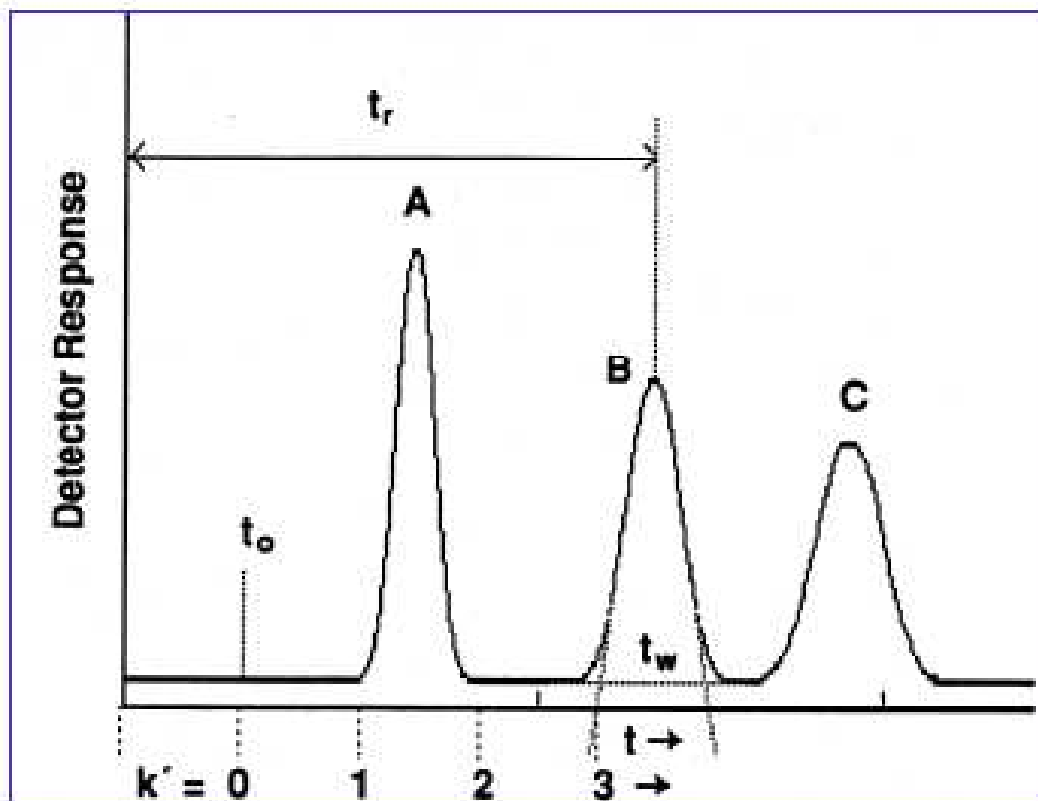
Retention Factor

UPLC

Tailing Factor

Rapid Resolution

Rapid Resolution HT  
RRHT



## Retention Factor

$$k = \frac{(t_R - t_0)}{t_0}$$

## Selectivity

$$\alpha = k_2 / k_1$$

## Theoretical Plates-Efficiency

$$N = 5.54 (t_R / W_{1/2})^2$$

# ВАЖНИ ПАРАМЕТРИ

- Коефициент на разпределение  $K$  (*partition coefficient*) се определя с отношението

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

Той не може да се изведе в явен вид от хроматограмата

концентрацията на веществото в **неподвижната** фаза

концентрацията на веществото в **подвижната** фаза

$$\lg K = \frac{\Delta H^{mix}}{RT} - \frac{\Delta S^{mix}}{R}$$

Дисперсионни сили  
Индукционни сили  
Орентационни сили  
Донорно-акцепторни

Сили действащи при HPLC са 5 основни вида.

- Вандер-ваалсови;
- диполно взаимодействие между молекулите;
- водородни връзки;
- диелектрични взаимодействия – възникващи в резултат от електростатично взаимодействие между молекулите на разтворителя и молекулите на анализираната смес;
- колонни взаимодействия.



# ВАЖНИ ПАРАМЕТРИ

- Обемни скорости на мигриране през колоната

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R}$$

Скорост на предвижване на  
аналита в колоната

$$\bar{u} = \frac{L}{t_o}$$

Скорост на предвижване на  
**подвижната** фаза в колоната

$$\bar{v} = \bar{u} \frac{C_m V_m}{C_m V_m + C_s V_s} = \bar{u} \frac{1}{1 + \frac{C_s V_s}{C_m V_m}} = \bar{u} \frac{1}{1 + K \frac{V_s}{V_m}}$$

Каква част от анализа пребивава в  
неподвижната фаза

# ВАЖНИ ПАРАМЕТРИ

- Капацитетен фактор – capacity factor = Retention factor

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

$$t_R = t_0 + k't_0$$

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_0} \frac{1}{1+k'}$$

$$\bar{v} = \bar{u} \frac{1}{1+k'}$$

**$k'$  – капацитетен фактор**

$$\bar{v} = \bar{u} \frac{C_m V_m}{C_m V_m + C_s V_s} = \bar{u} \frac{1}{1 + \frac{C_s V_s}{C_m V_m}} = \bar{u} \frac{1}{1 + K \frac{V_s}{V_m}}$$

Каква част от анализа пребивава в неподвижната фаза

# ВАЖНИ ПАРАМЕТРИ

- Обемна скорост на подвижната фаза (F) – обем/мин

$$t_R = t_0 + k' t_0$$

$$F = \frac{V}{t}$$

$$V_R = V_0 + k' V_0 = V_0 + V_0 K \frac{V_s}{V_m} = V_0 + K V_s$$

Основно уравнение в  
хроматографията

# ВАЖНИ ПАРАМЕТРИ

- Фактор на Селективност (selectivity factor = separation factor)

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{(t'_R)_B}{(t'_R)_A}$$

Желателно е да е по-голям !!

**Теоретично – няма двойка  
вещества, която да не може да  
бъде разделена хроматографски**

Селективността е термодинамична величина, зависеща от относителното разпределяне на веществото между подвижната и стационарната фаза.

Отнася се до способността на една хроматографска система да разграничи два компонента.

# Брой теоретични тарелки

## Ефективност на колоната:

Количествена мярка за ефективността на колоната е броят на теоретичните тарелки  $N$ :

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{w} \right)^2 = 5.54 \left( \frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2$$

**Полу-ширина** –  
ширината на половината  
от височината на  
максимума

Моделът на теоретичната тарелка предполага, че колоната е изградена от серия тарелки. При всяка се осъществява равновесно разпределение на веществото между подвижната и стационарната фаза.

колкото е по-голяма стойността на  $N$ , толкова е по-голяма възможността за разделяне.

**Височина –  
еквивалентна на една  
теоретична тарелка  
(НЕТР)**

$$H = \frac{L}{N} = \frac{w^2 L}{4^2 t_R^2}$$

# ВАЖНИ ПАРАМЕТРИ

- Разделителна способност  $R_s$  (resolution)

$$R_s = \frac{\Delta t}{\frac{w_A + w_B}{2}} = \frac{t_R^B - t_R^A}{w}$$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \frac{k'}{1 + k'}$$

за да се разделят два компонента в отношение 1:1  
 $R$  трябва да е по-голям от 0,6;

за да се използва полученият анализ за количествени цели  
е нужно  $R$  да е по-голям от 1,2;

за да не се губи излишно време за анализ е нужно  $R$  да е  
по-малко или равно на 1,2.

# More Chromatographic Terms

## Resolution

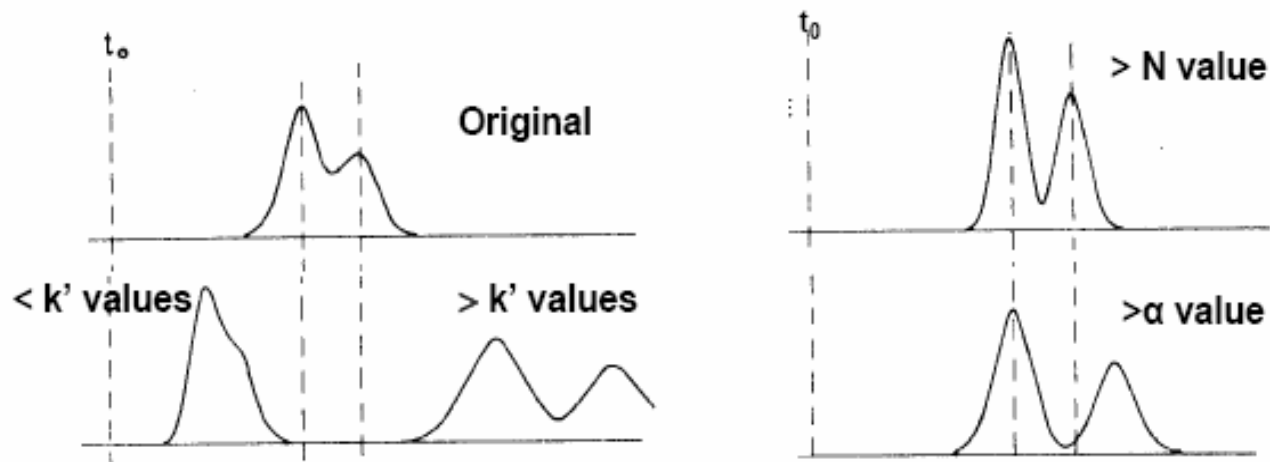
The distance between two neighboring peaks

$R = 1.5$  is baseline resolution

$R = 2$  is highly desirable during method development

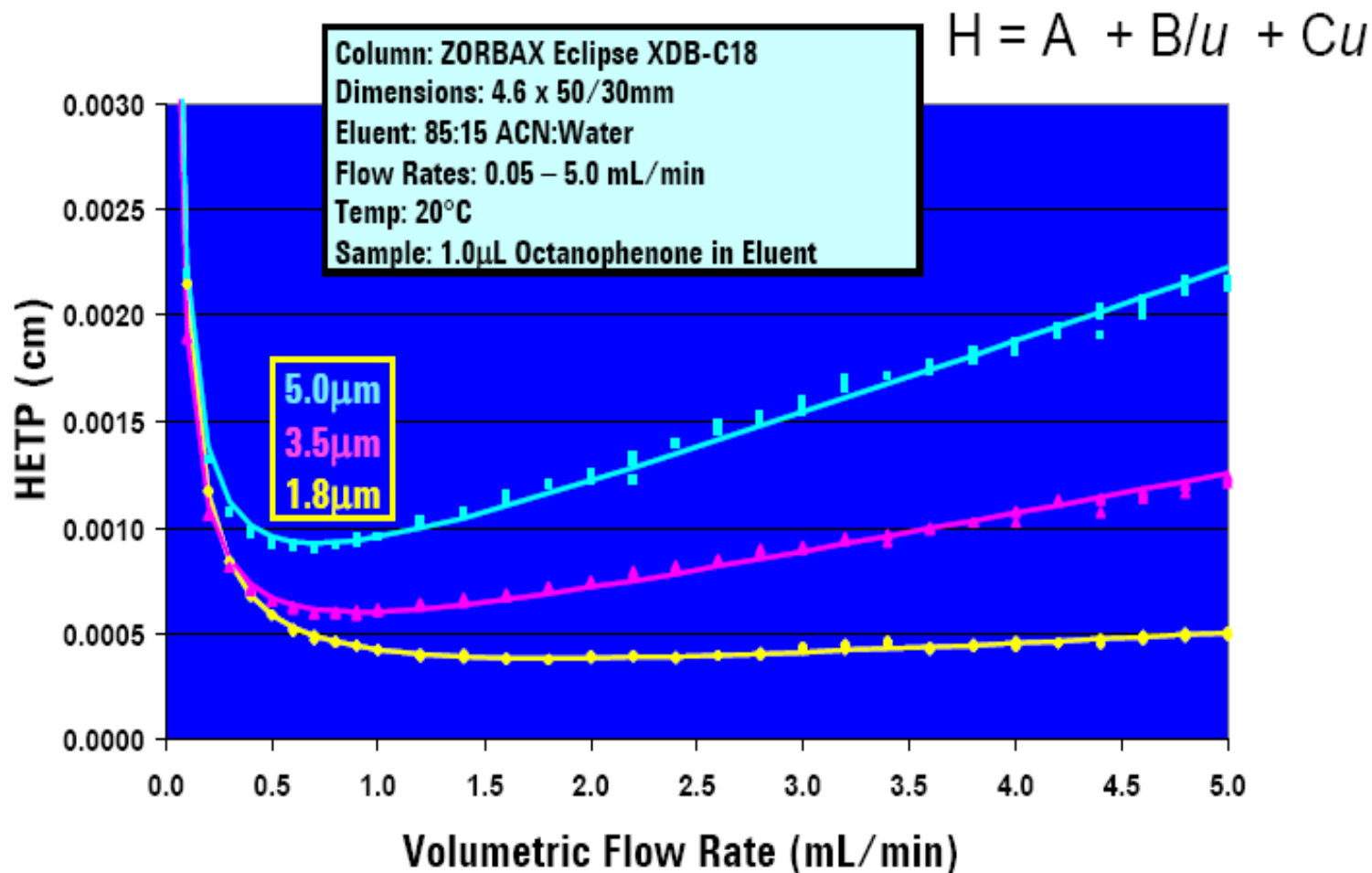
$$R = 2 \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(W_1 + W_2)}$$

Resolution is reduced based on how fat or wide the peaks are, so thin is better!



# Зависимости на Ван Деемтер

## Van Deemter Curve : HETP vs. Volumetric Flow Rate

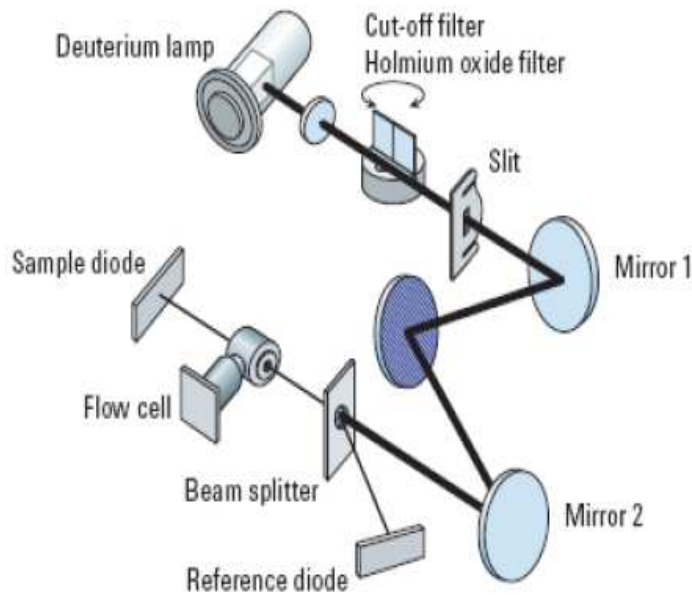


Smaller particle sizes yield flatter curves, minimal shift to higher flow rates

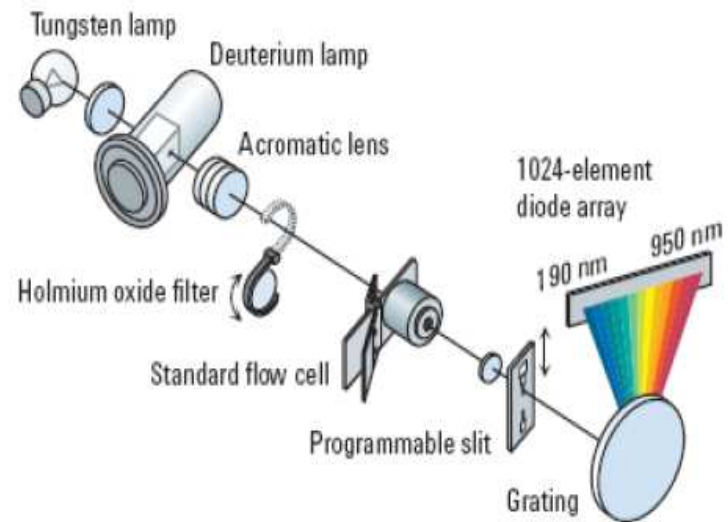


## Ultraviolet (UV) Absorption

- An ultraviolet light beam is directed through a flow cell and a sensor measures the light passing through the cell.
- If a compound elutes from the column that absorbs this light energy, it will change the amount of light energy falling on the sensor.
- The resulting change in this electrical signal is amplified and directed to a recorder or data system.
- A UV spectrum is sometimes also obtained which may aid in the identification of a compound or series of compounds.



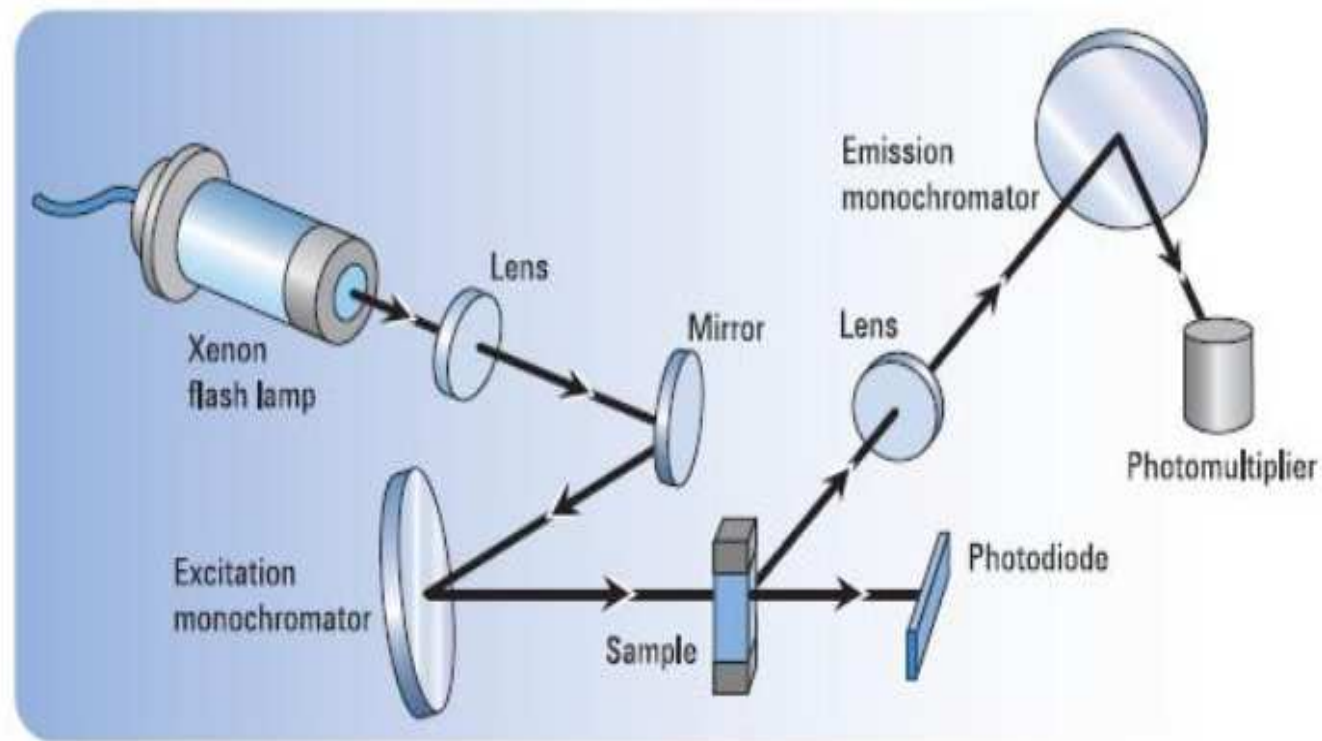
Variable Wavelength Detector



Diode Array Detector

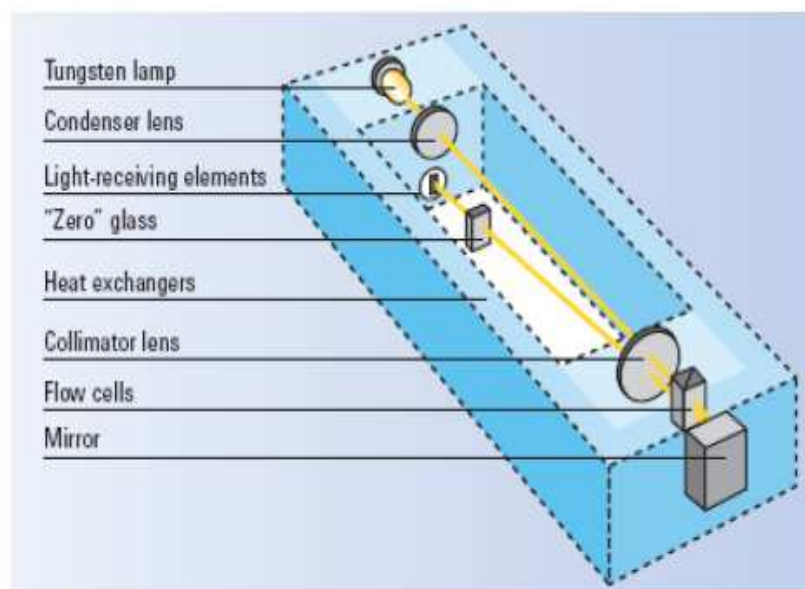
# Fluorescence Detection

- Compared to UV-Vis detectors fluorescence detectors offer a **higher sensitivity and selectivity** that allows **to quantify and identify compounds and impurities in complex matrices at extremely low concentration levels** (trace level analysis).
- Fluorescence detectors sense only those **substances that fluoresce**



# Refractive Index (RI) Detection

- The ability of a compound or solvent to deflect light provides a way to detect it.
- The RI is a measure of molecule's ability to deflect light in a flowing mobile phase in a flow cell relative to a static mobile phase contained in a reference flow cell.
- The amount of deflection is proportional to concentration.
- The RI detector is considered to be a universal detector but it is not very sensitive.



Schematic of a Deflection Type of RI Detector

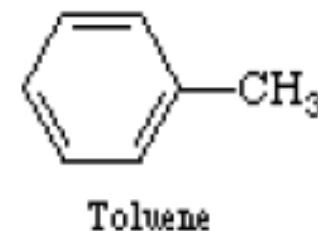
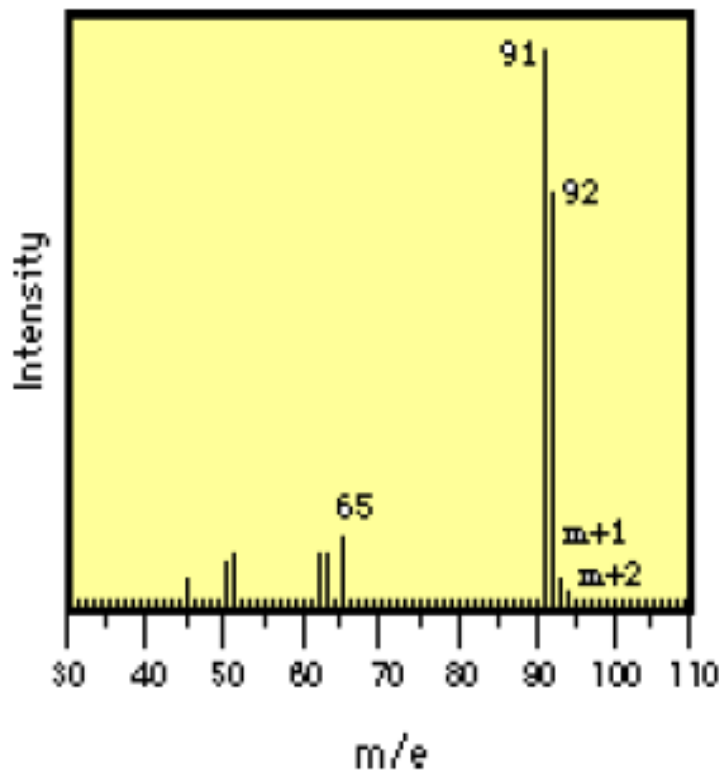
# Spectroscopic Detection

## Mass Spectroscopy (MS)

- An MS detector senses a compound eluting from the HPLC column first by ionizing it then by measuring its mass and/or fragmenting the molecule into smaller pieces that are unique to the compound.
- The MS detector can sometimes identify the compound directly since its mass spectrum is like a fingerprint and is quite unique to that compound.

Here is a mass spectrum of a simple chemical compound, **toluene**.

The pattern of lines is very unique to this compound. The largest peak in the spectrum occurs at a mass of 91, which is a fragment ion generated by loss of a hydrogen atom.



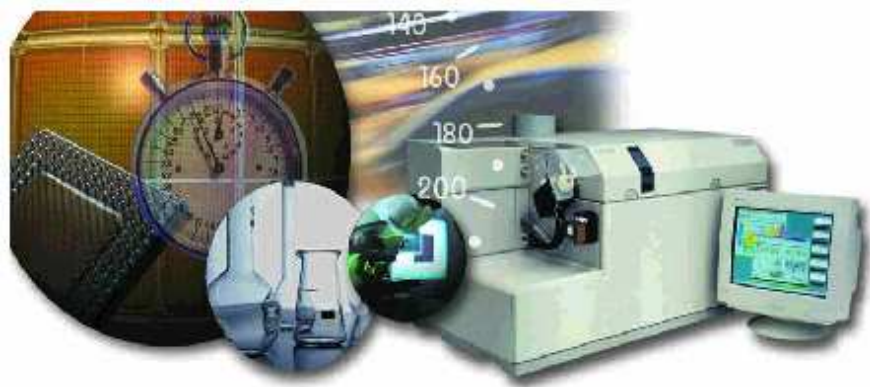
1. **Общи принципи на хроматографския анализ –  
видове хроматографски методи**
2. **Основни термини и дефиниции, модели и уравнения в хроматографията**
  - ◆ **Задържане (Retention)**
  - ◆ **Разделителна способност (Resolution)**
  - ◆ **Ван Деемтер**
3. **Течна хроматография**
  - ◆ **Тънкослойна хроматография (TLC)**
  - ◆ **Течна хроматография - ВЕХТ (HPLC)**
4. **Начини на провеждане на хроматографските измервания**
  - ◆ **Основни елементи на хроматографски инструмент**
  - ◆ **Видове детектори**
5. **Приложения на хроматографския анализ HPLC**



# ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

## ЛЕКЦИЯ 12

Хроматографски методи за  
анализ - продължение  
ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФИЯ



*УХ II курс редовно летен семестър 2009*

## Да си припомним

- Какво представлява хроматографията ?
- По какво се идентифицират анализите в една хроматограма (коя е качествена характеристика)?
- На какво се основава количествения анализ при хроматографските методи?
- Какви видове хроматографски методи може да изброите и според какво ги класифицирате ?

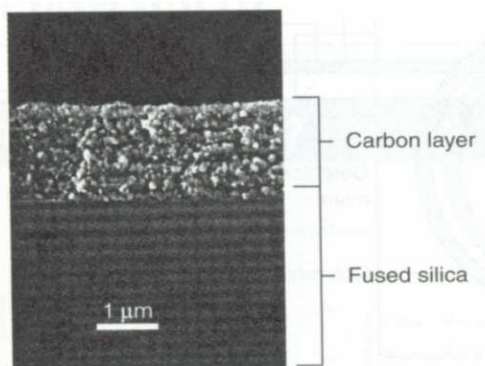
[http://video.google.com/videosearch?q=gas+chromatography&oe=utf-8&rls=org.mozilla:en-US:official&client=firefox-a&um=1&ie=UTF-8&ei=vHwcSumNEsG\\_Qbk2OjZDA&sa=X&oi=video\\_result\\_group&resnum=9&ct=title#](http://video.google.com/videosearch?q=gas+chromatography&oe=utf-8&rls=org.mozilla:en-US:official&client=firefox-a&um=1&ie=UTF-8&ei=vHwcSumNEsG_Qbk2OjZDA&sa=X&oi=video_result_group&resnum=9&ct=title#)

# Газова хроматография

- разделяне на компоненти в смес в следствие специфичното им разпределение между две фази – мобилна газова и неподвижна (стационарна) течна върху инертна подложка, или твърда фаза
- Предложена от Мартин и Синдж през 1941, и въведена в употреба след 1950 г.
- Основна разлика спрямо течната – физичните свойства на газовете - те са свиваеми и силно дифундиращи



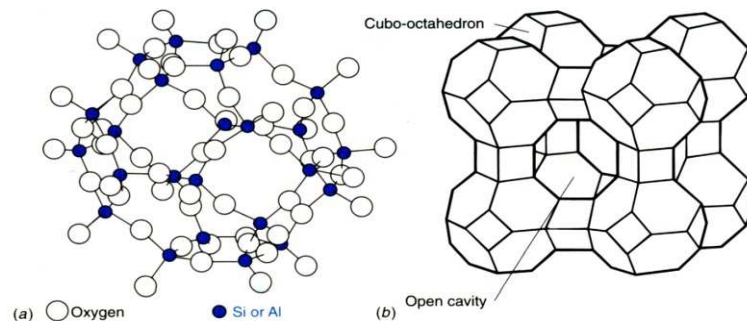
- Мобилна фаза (носещ газ ) is a gas
  - Обикновено  $N_2$ , He, Ar или  $H_2$
- 99.9995% pure**
- Изисква анализа да е летлив, или да може да се превърне в летлив дериват
  - **ГС** използва се за разделяне на органични и неорганични ниско кипящи компоненти
- Стационарна фаза:
  - **Газ-течност разпределение** – нелетлива течност свързана към твърд носител
  - **Газ-твърдофазно разпределение**– термично устойчиви твърди частици
  - **Химично-модифициран слой** – химично покритие върху твърда подложка



**Bonded phase**

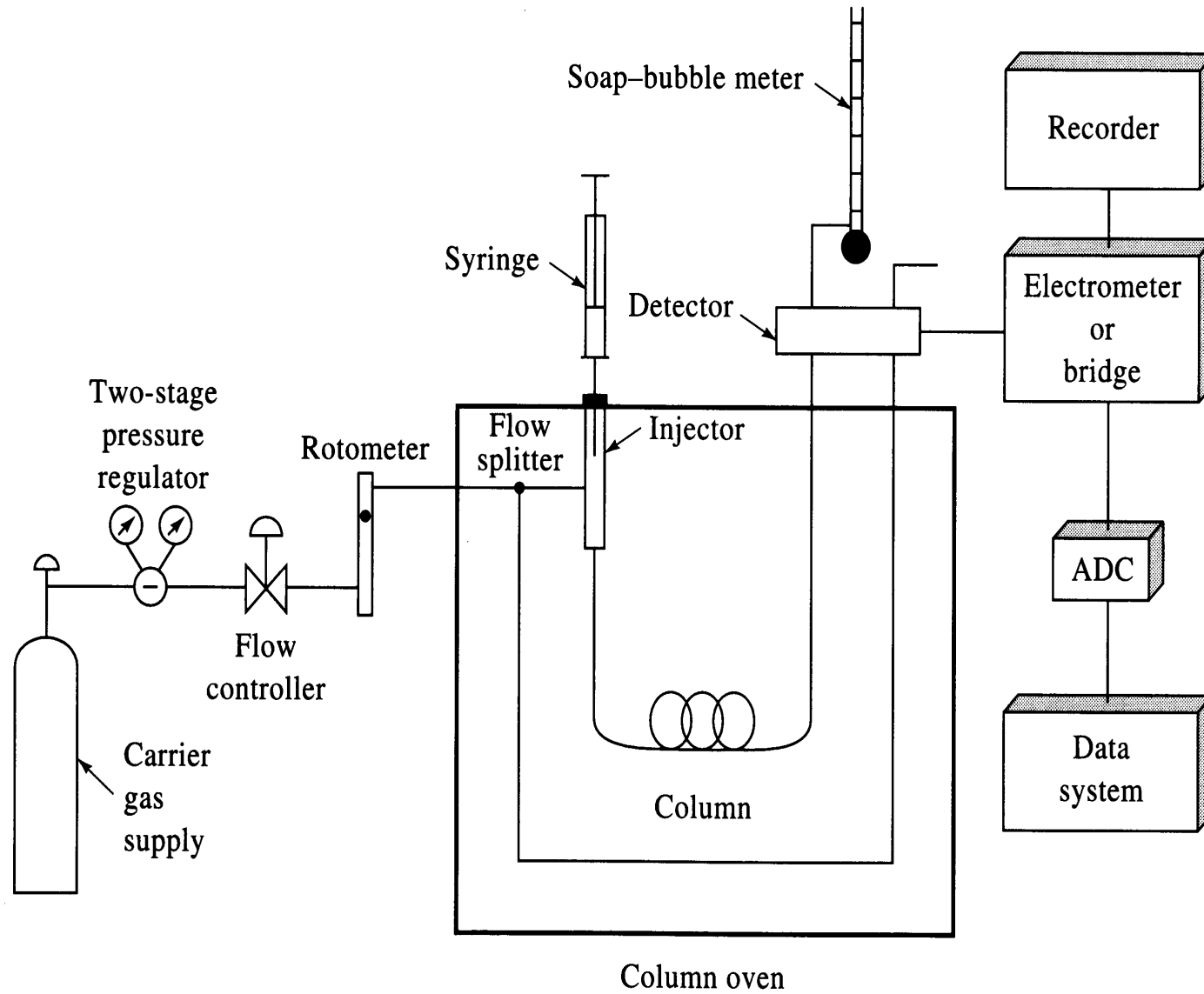


**Magnified Pores in activated carbon**



**Zeolite molecular sieve**

# СХЕМА НА ГАЗ ХРОМАТОГРАФ



# Регулиране на газовия поток

Редущир вентил



ПУ "П. Хилендарски"

GS – контролер



# Специфичен обем на задържане

$V_g$  - зависи от природата на газовите потоци и на неподвижната фаза

$$F = F_b \frac{T_c}{T} \frac{P - P_{H_2O}}{P}$$

$F$  - скоростта на потока в колоната

$F_b$  - отчетена скорост на газометъра с мехурче

$T_c$  - Температура в колоната , К

$T$  - температура на газа в газометъра, К

$P$  - налягането на края на колоната

$P_{H_2O}$  - парно налягане на водата

$$V_R = t_R * F$$

$V_R$  => обем на задържане

$t_R$  => време на задържане



# Корекционен коефициент за свиваемост

$$j = \frac{3}{2} \left[ \frac{(P_i / P_o)^2 - 1}{(P_i / P_o)^3 - 1} \right]$$

Където  $P_i$  – налягане на входа , а  $P_o$  –  
налягане на изхода

$$\bar{F} = j * F$$

$$V_r = j * F * t_r$$

$$V_m = j * F * t_m$$

# Специфичен обем на задържане

$$V_g = \frac{V_n}{W_s} \frac{273}{T_c}$$

$T_c$  – температурата на колоната

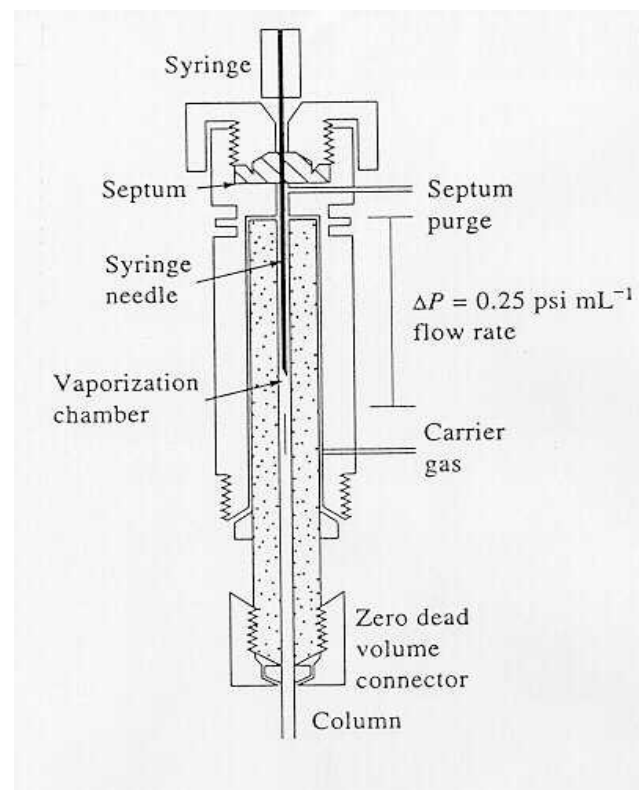
$W_s$  – масата на стационарната фаза

$V_n$  – нормализиран обем за 273 K

$$V_g = \frac{273R}{\gamma_\infty P^0 M W_s}$$

Специфичния обем на задържане зависи от два фактора за даден газов носител – парното налягане при насищане с анализа  $P^0$  и активитетния коефициент на анализа  $\gamma_\infty$

# Инжектор



## Organic Chemistry Lab Demo: GC (Gas Chromatography)

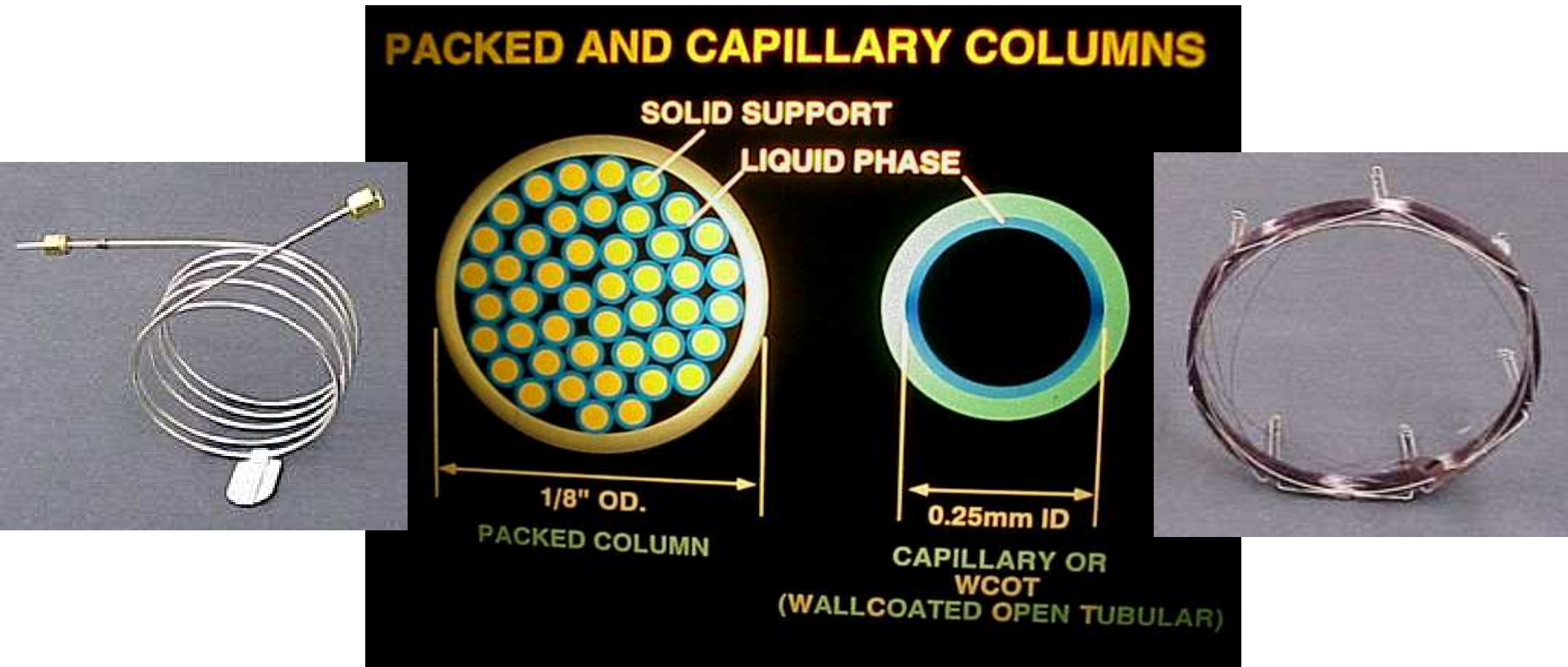
[http://www.youtube.com/watch?v=IJBctgHavoM&url=http%3A%2F%2Fvideo.google.com%2Fvideosearch%3Fq%3Dgas%2Bchromatography%26oe%3Dutf-8%26rls%3Dorg.mozilla%3Aen-US%3Aofficial%26client%3D&feature=player\\_embedded](http://www.youtube.com/watch?v=IJBctgHavoM&url=http%3A%2F%2Fvideo.google.com%2Fvideosearch%3Fq%3Dgas%2Bchromatography%26oe%3Dutf-8%26rls%3Dorg.mozilla%3Aen-US%3Aofficial%26client%3D&feature=player_embedded)

- ЛЕКЦИЯ ПО ХРАМАТОГРАФИЯ
- **Lecture - 36 Chromatography – II**

[http://www.youtube.com/watch?v=yсK\\_76mEI18&feature=related](http://www.youtube.com/watch?v=yсK_76mEI18&feature=related)



# Колони за газхроматография



# Колони за газова хроматография

Compound	Polarity	Max Temp °C	Column ID	Manufacturer
Poly(methyl siloxane)	Low	300-350	HP-1 AT-1 DB-1, SE-30 OV-1 ZB-1 RTx-1 BP-1 SPB-1 CP-Sil 5 CB	Agilent Alltech J&W Ohio Valley Phenomenex Restek SGE Supelco Varian
95% Dimethyl, 5%phenyl Poly(methyl siloxane)	Low	300	HP-5 AT-5, EC-5 DB-5, SE-54 OV-5 ZB-5 RTx-5 BP-5 SPB-5,MDN-5 CP-Sil 8 CB	Agilent Alltech J&W Ohio Valley Phenomenex Restek SGE Supelco Varian
Polyethylene glycol	Medium	250	HP-20M AT-Wax DB-Wax Carbowax 20M ZB-Wax Stabilwax BP20 Supelcowax 10 CP-Wax 52 CB	Agilent Alltech J&W Ohio Valley Phenomenex Restek SGE Supelco Varian

## Пълнеж на колоните

Фамилия	Формула	Полярност	Приложение
Активен въглерод	C	Не-полярен	Неорганични газове
Silica gel	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Н-връзки	Общо
Алуминиев оксид	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Слабо полярен	Въглеводороди, изомери
Молекулярни сита		Полярни	Газове и инертни газове
Polystyrene		Broad	$\text{H}_2\text{O}$ etc.

# Gas Chromatography

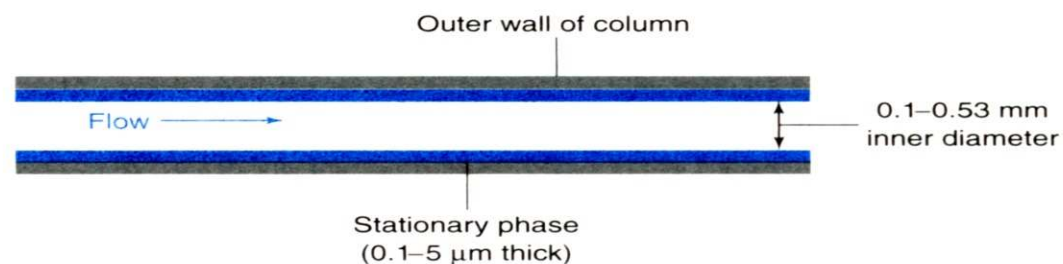
## Instrumentation

### 1.) Open Tubular Columns

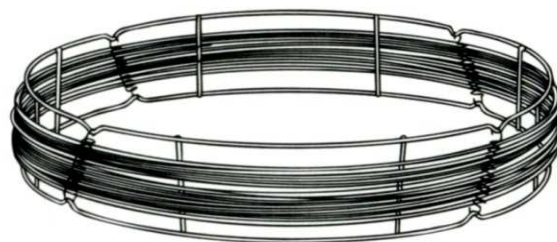
- Commonly used in GC
- Higher resolution, shorter analysis time, and greater sensitivity
- Low sample capacity

#### ➤ Increasing Resolution

- **Narrow columns → Increase resolution**



- **Resolution is proportional to  $\sqrt{N}$ , where  $N$  increases directly with column length**

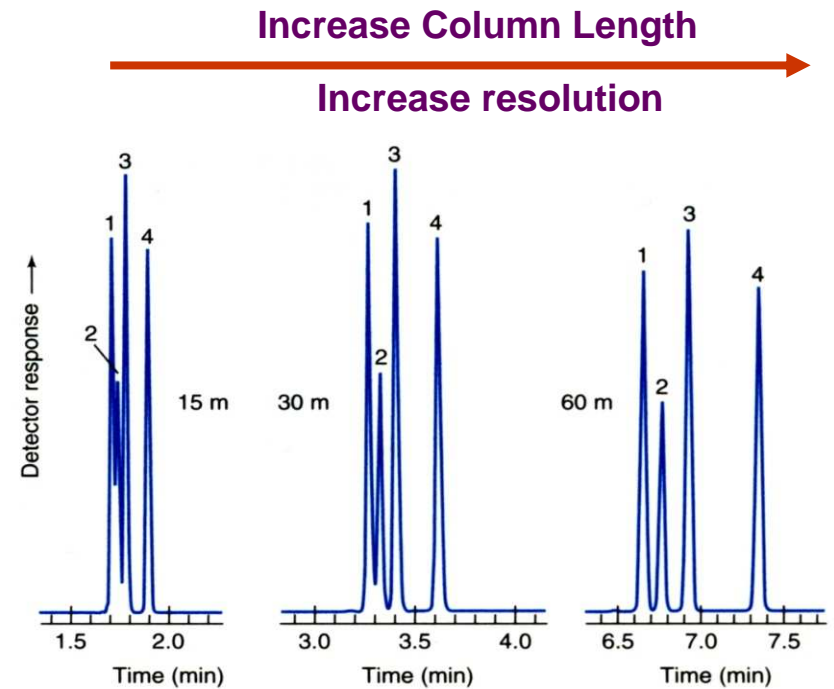
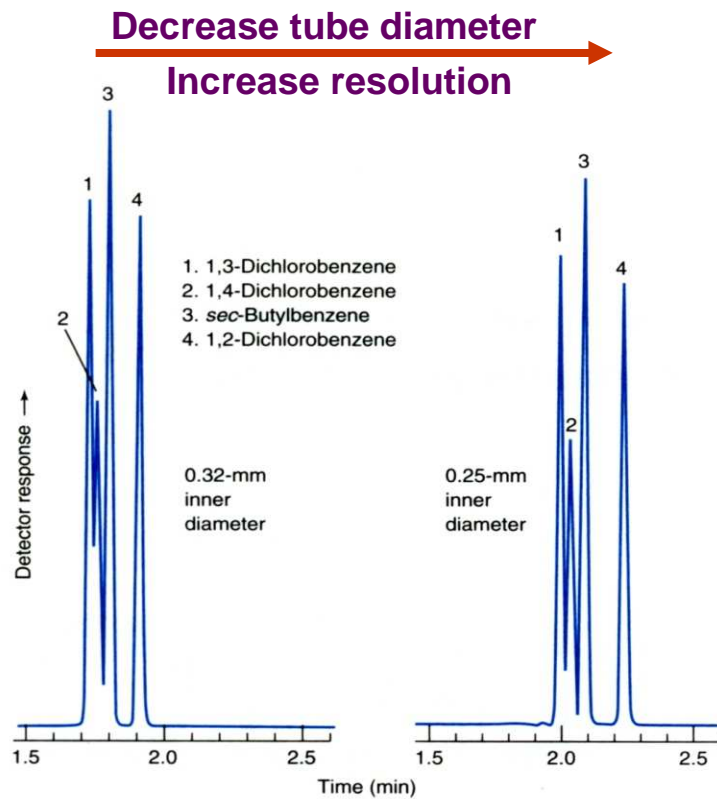


**Easy to generate long (10s of meters) lengths of narrow columns to maximize resolution**

# Gas Chromatography

## Instrumentation

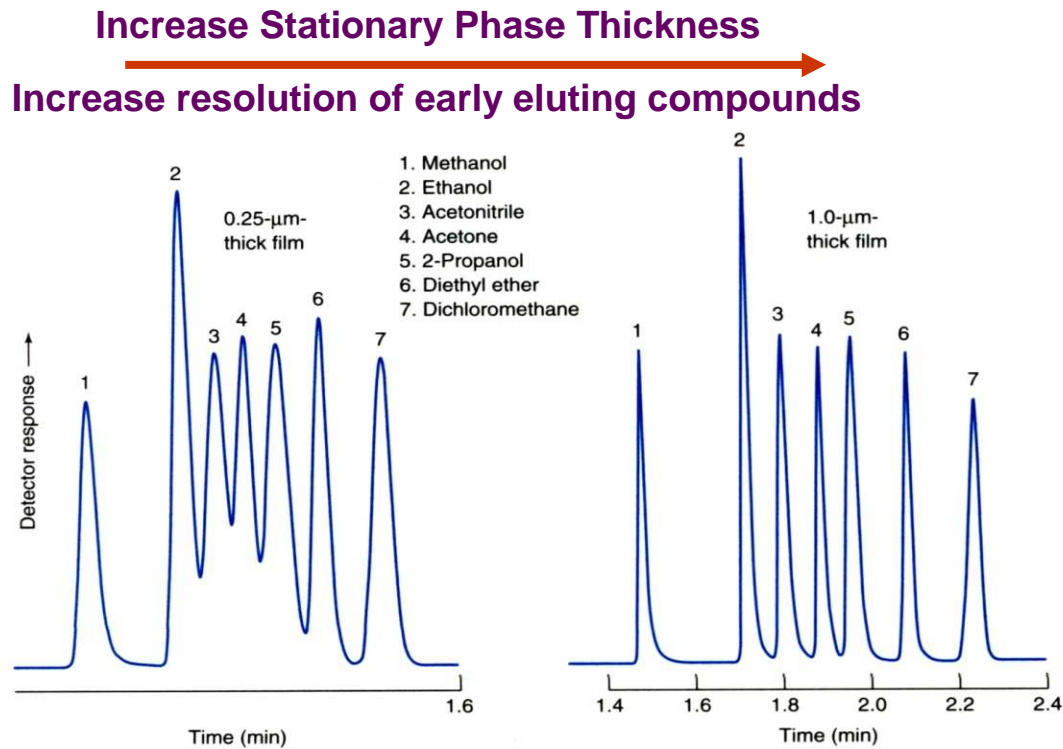
- 1.) Open Tubular Columns
  - Increasing Resolution



# Gas Chromatography

## Instrumentation

- 1.) **Open Tubular Columns**
  - Increasing Resolution



**Also, increase in capacity factor and reduce peak tailing**

**But also decreases stability of stationary phase**

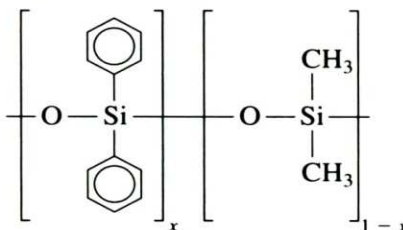
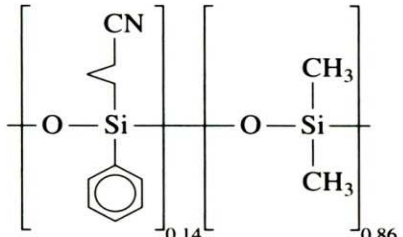
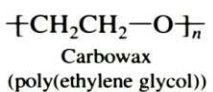
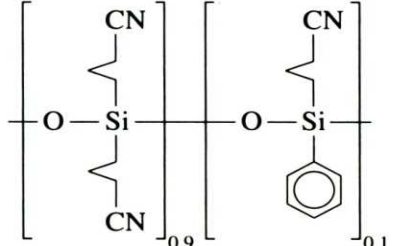
# Gas Chromatography

## Instrumentation

### 2.) Choice of liquid stationary phase:

- Based on “like dissolves like”
- Nonpolar columns for nonpolar solutes
- Strongly polar columns for strongly polar compounds
- To reduce “bleeding” of stationary phase:
  - **bond (covalently attached) to silica**
  - **Covalently cross-link to itself**

**Table 24-1** Common stationary phases in capillary gas chromatography

Structure	Polarity	Temperature range (°C)
 <p>(Diphenyl)<sub>x</sub>(dimethyl)<sub>1-x</sub> polysiloxane</p>	<p><math>x = 0</math> Nonpolar</p> <p><math>x = 0.05</math> Nonpolar</p> <p><math>x = 0.35</math> Intermediate polarity</p> <p><math>x = 0.65</math> Intermediate polarity</p>	<p><math>-60^{\circ}</math>–<math>320^{\circ}</math></p> <p><math>-60^{\circ}</math>–<math>320^{\circ}</math></p> <p><math>0^{\circ}</math>–<math>300^{\circ}</math></p> <p><math>50^{\circ}</math>–<math>370^{\circ}</math></p>
 <p>(Cyanopropylphenyl)<sub>0.14</sub>(dimethyl)<sub>0.86</sub> polysiloxane</p>	Intermediate polarity	$-20^{\circ}$ – $280^{\circ}$
 <p>Carbowax (poly(ethylene glycol))</p>	Strongly polar	$40^{\circ}$ – $250^{\circ}$
 <p>(Biscyanopropyl)<sub>0.9</sub>(cyanopropylphenyl)<sub>0.1</sub> polysiloxane</p>	Strongly polar	$0^{\circ}$ – $275^{\circ}$

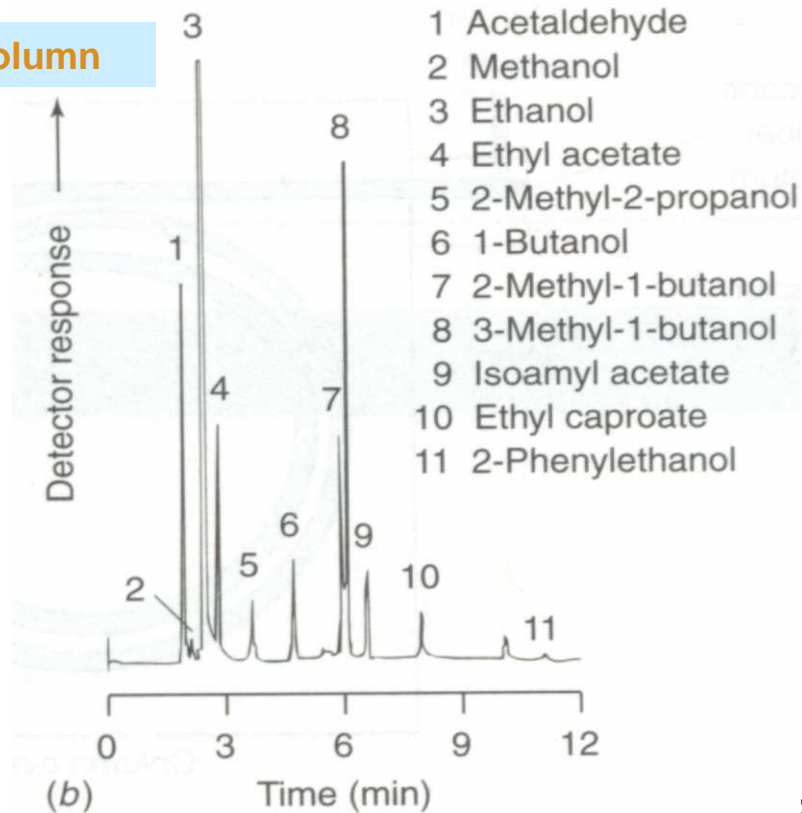
# Gas Chromatography

## Instrumentation

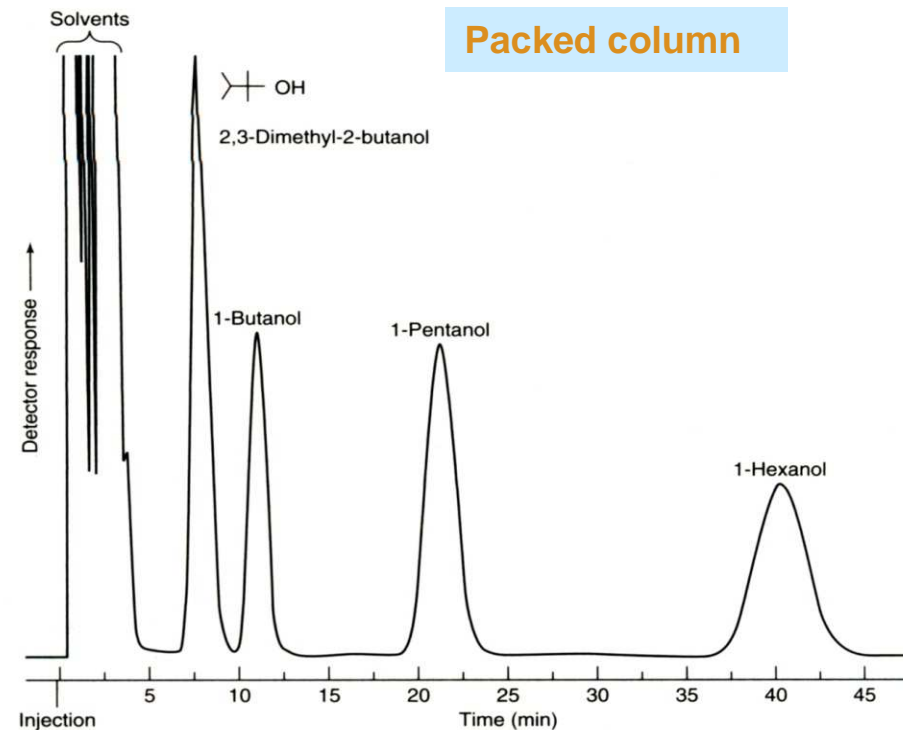
### 3.) Packed Columns

- Greater sample capacity
- Broader peaks, longer retention times and less resolution
  - **Improve resolution by using small, uniform particle sizes**

#### Open tubular column



#### Packed column





# Gas Chromatography

## Retention Index

### 1.) Retention Time

- Order of elution is mainly determined by volatility
  - **Least volatile = most retained**
  - **Polar compounds (ex: alcohols) are the least volatile and will be the most retained on the GC system**

**Table 24-2** Polarity of solutes

<u>Nonpolar</u>	<u>Weak intermediate polarity</u>
Saturated hydrocarbons	Ethers
Olefinic hydrocarbons	Ketones
Aromatic hydrocarbons	Aldehydes
Halocarbons	Esters
Mercaptans	Tertiary amines
Sulfides	Nitro compounds (without $\alpha$ -H atoms)
CS <sub>2</sub>	Nitriles (without $\alpha$ -atoms)
<u>Strong intermediate polarity</u>	<u>Strongly polar</u>
Alcohols	Polyhydroxyalcohols
Carboxylic acids	Amino alcohols
Phenols	Hydroxy acids
Primary and secondary amines	Polyprotic acids
Oximes	Polyphenols
Nitro compounds (with $\alpha$ -H atoms)	
Nitriles (with $\alpha$ -H atoms)	

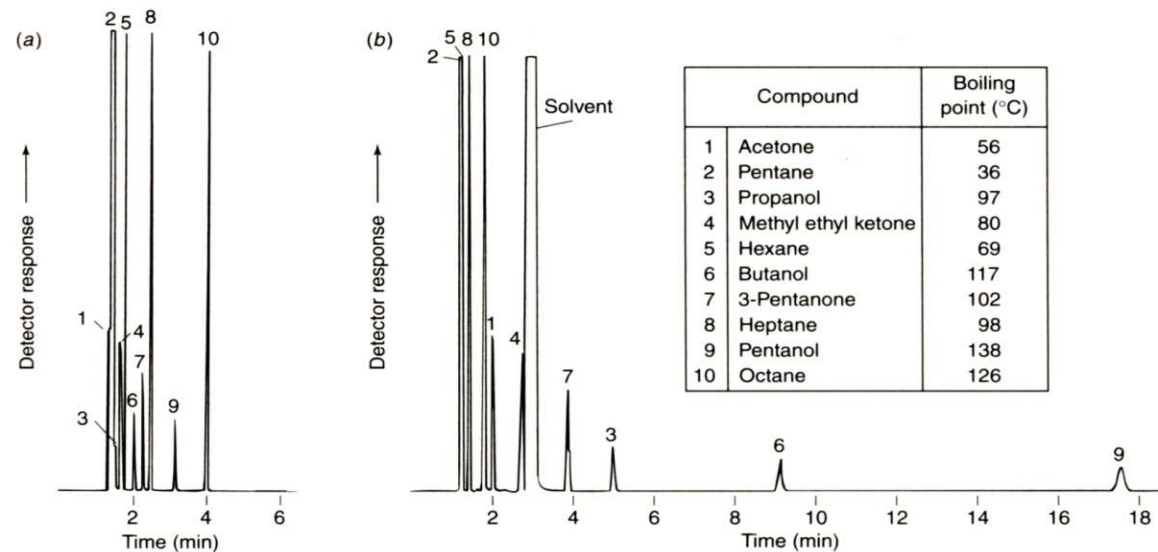
- Second factor is similarity in polarity between compound and stationary phase

# Gas Chromatography

## Retention Index

### 2.) Describing Column Performance

- Can *manipulate or adjust* retention time by changing polarity of stationary phase



- Can use these retention time differences to classify or rate column performance
  - **Compare relative retention times between compounds and how they change between columns**
- Can be used to identify unknowns

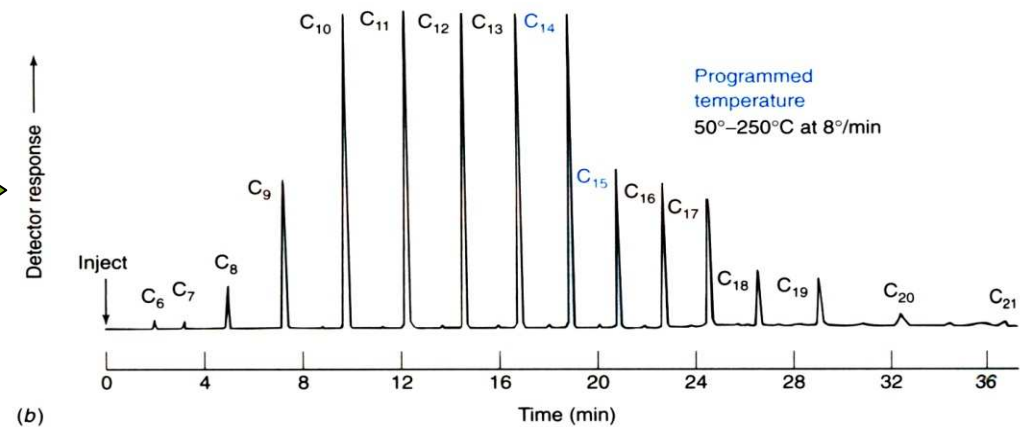
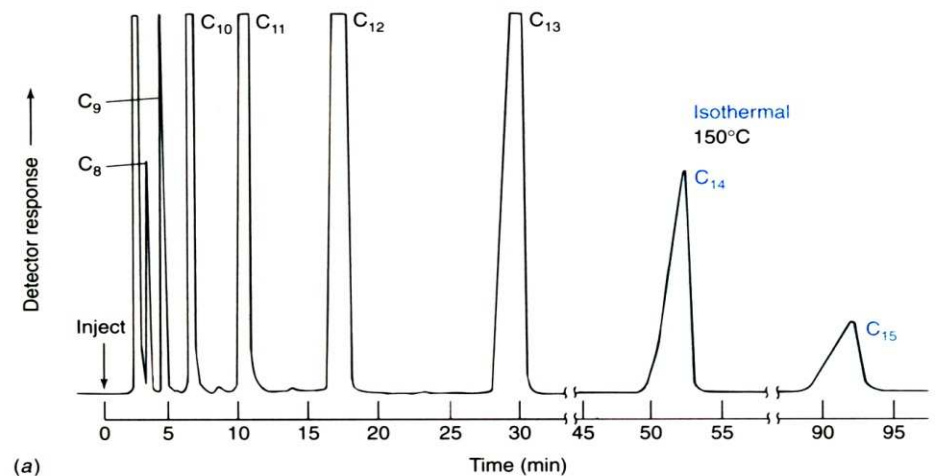
# Gas Chromatography

## Temperature and Pressure Programming

### 1.) Improving Column Efficiency

- Temperature programming:
  - Temperature is raised during the separation (gradient)
  - increases solute vapor pressure and decrease retention time

Temperature gradient improves resolution while also decreasing retention time



# Gas Chromatography

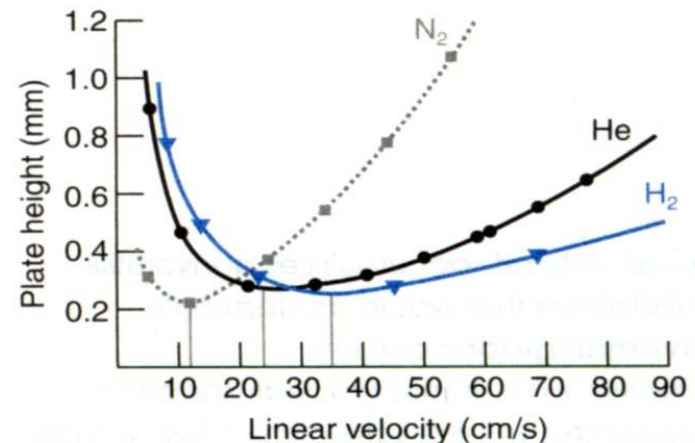
## Temperature and Pressure Programming

### 1.) Improving Column Efficiency

#### ➤ Pressure Programming:

- **Increase pressure → increases flow of mobile phase (carrier gas)**
- **Increase flow → decrease retention time**

Van Deemter curves indicate that column efficiency is related to flow rate



Flow rate increases  $N_2 < He < H_2$

- Pressure is rapidly reduced at the end of the run
  - **Time is not wasted waiting for the column to cool**
  - **Useful for analytes that decompose at high temperatures**

## Уравнения от теорията на тарелките

	Packed column	Capillary column
Expression of the Equation	$H = A + \frac{B}{u} + (C_g + C_l)u$	$H = \frac{B}{u} + (C_g + C_l)u$
Eddy diffusion	$A = 2\lambda dp$	$A = 0$
Longitudinal diffusion	$B = 2\gamma Dg; \gamma = 0.5 \sim 0.7$	$B = 2Dg; \gamma = 1$
Mass transfer item in mobile phase	$C_g = \frac{0.01k^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_p^2}{Dg}$	$C_g = \frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2} \cdot \frac{r^2}{Dg}$
Mass transfer item in stationary phase	$C_l = \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_L}$	$C_l = \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_L}$

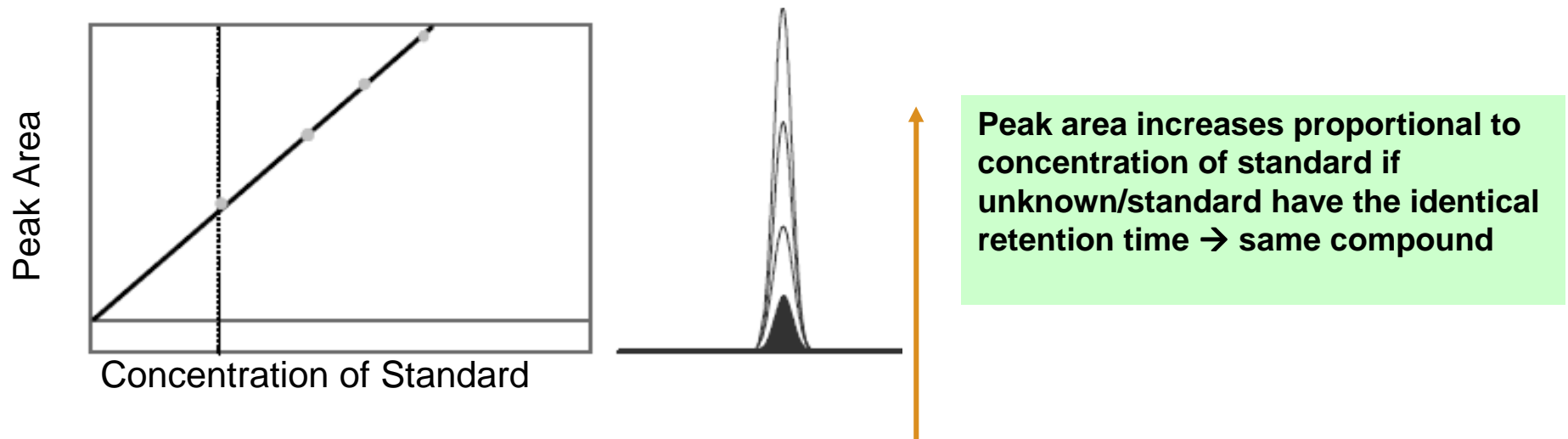
# Gas Chromatography

## Detectors

### 1.) Qualitative and Quantitative Analysis

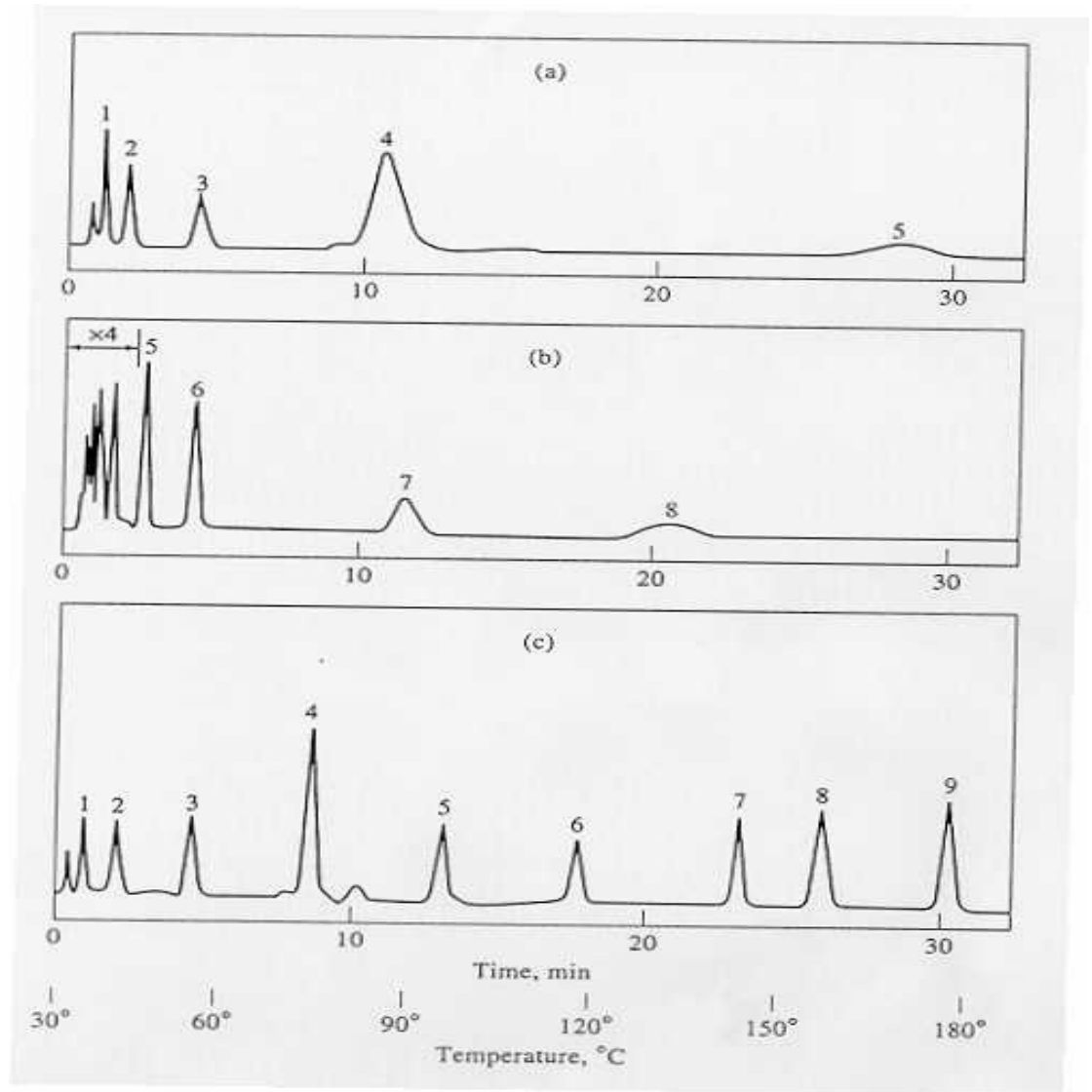
- Compare retention times between reference sample and unknown
  - Use multiple columns with different stationary phases
  - Co-elute the known and unknown and measure changes in peak area
- *The area of a peak is proportional to the quantity of that compound*

$$\text{Area of Gaussian peak} = 1.064 \times \text{peak height} \times w_{1/2}$$



# Ефект на температурата при газовата хроматография

- (a.) изотермична при 45°C;
- (b.) изотермична при 145°C;
- (c.) програмирана  
от 30°C до 180°C.



## ДЕТЕКТОРИ

- ◆ Thermal Conductivity Detector (TCD)
- ◆ Flame Ionization Detector (FID)
- ◆ Electron Capture Detectors (EC or ECD)
- ◆ Flame Photometric Detectors
- ◆ Fourier Transform Infrared Detector (FTIR)
- ◆ Mass Spectrometer (MS)
- ◆ Other: UV, FT-NMR

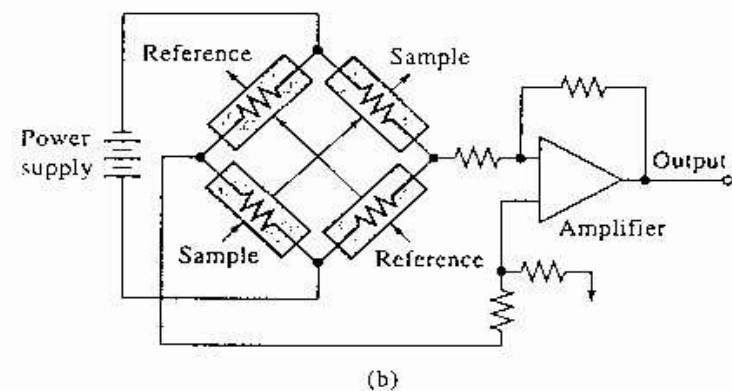
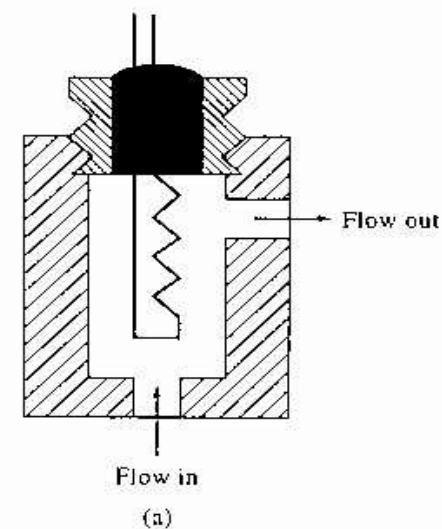


## Detectors

- **Thermal Conductivity**

### Detector (TCD)

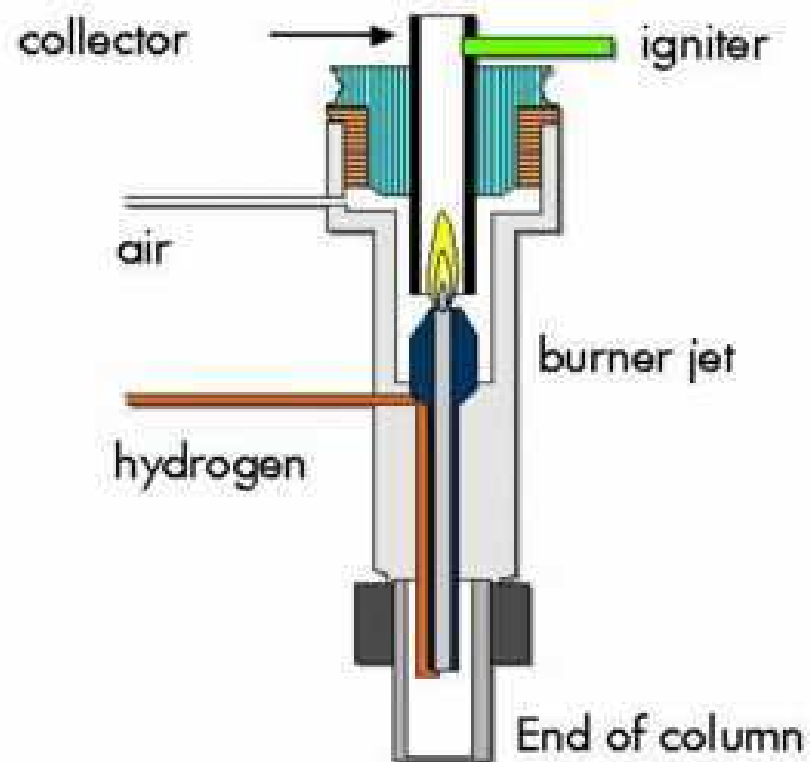
- ◆ universal
- ◆ relies on change of cooling ability of carrier gas over filaments as solutes elute
- ◆ few ppt sensitivity
- ◆ nondestructive



## Detectors

- **Flame Ionization Detector (FID)**

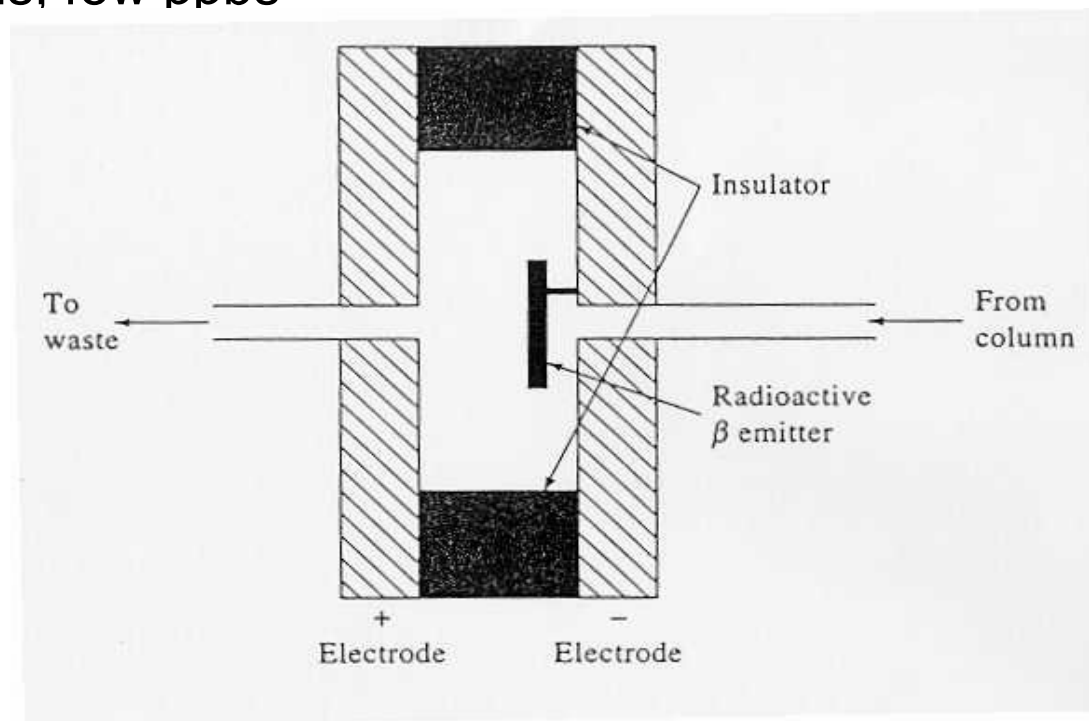
- ◆ sample burned in H<sub>2</sub>/air flame
- ◆ sample must be combustible
- ◆ must use electrometer
- ◆ flame resistance 10<sup>12</sup>W
- ◆ ppm sensitivity
- ◆ destructive



## Detectors

### • Electron Capture Detectors (EC or ECD)

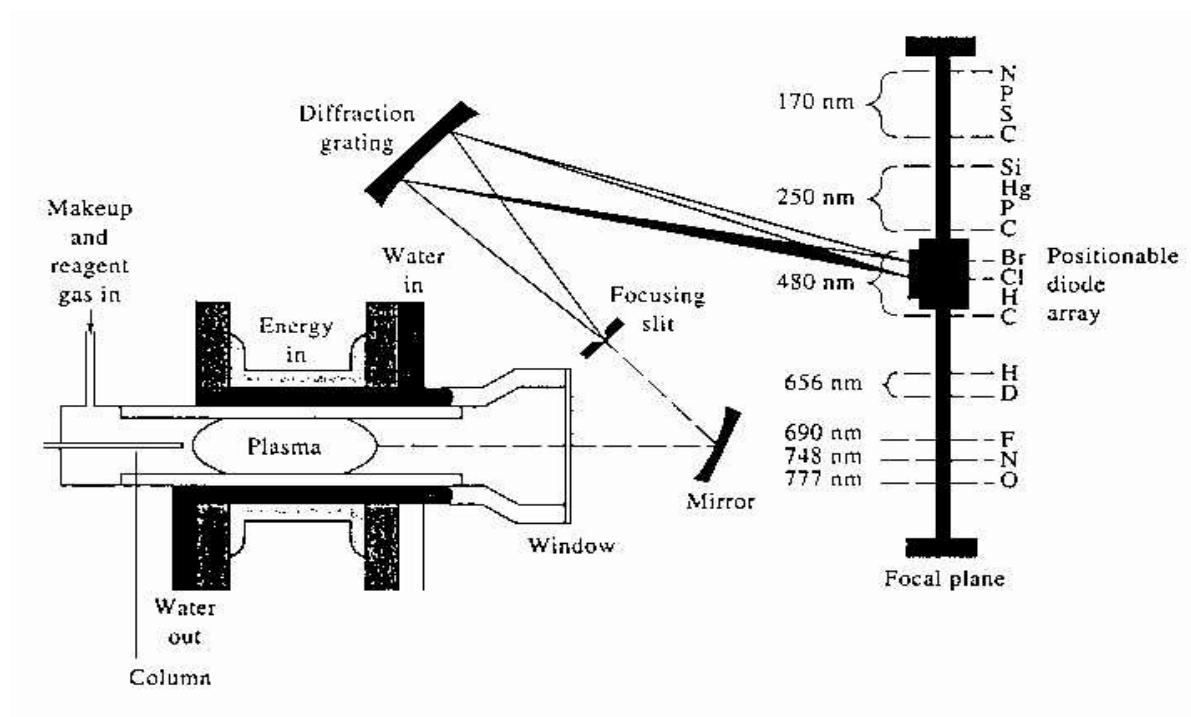
- ◆ must have  $\beta$  emitter source,  $H^3$  usually
- ◆ Radioactive  $\beta$  rays cause carrier gas to emit electrons which are collected by solute particles
- ◆ particularly sensitive to halogens, few ppbs
- ◆ destructive



## Detectors

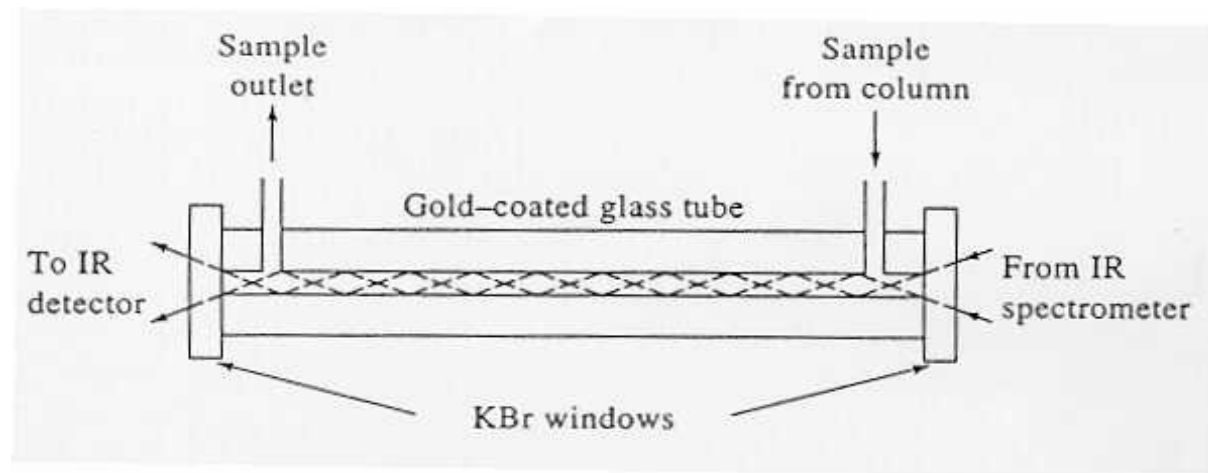
### • Atomic Emission Detectors

- ◆ similar to FID
- ◆ sample burns in plasma emitting light characteristic to selected elements
- ◆ uses low band pass filter to be specific to selected elemental emissions
- ◆ especially sensitive to P and S, several ppbs
- ◆ destructive



## Detectors

- **Fourier Transform Infrared Detector (FTIR)**
  - ◆ first technique which tried to really identify solutes
  - ◆ difficulty with sample cell transmission of IR radiation to detector
  - ◆ nondestructive

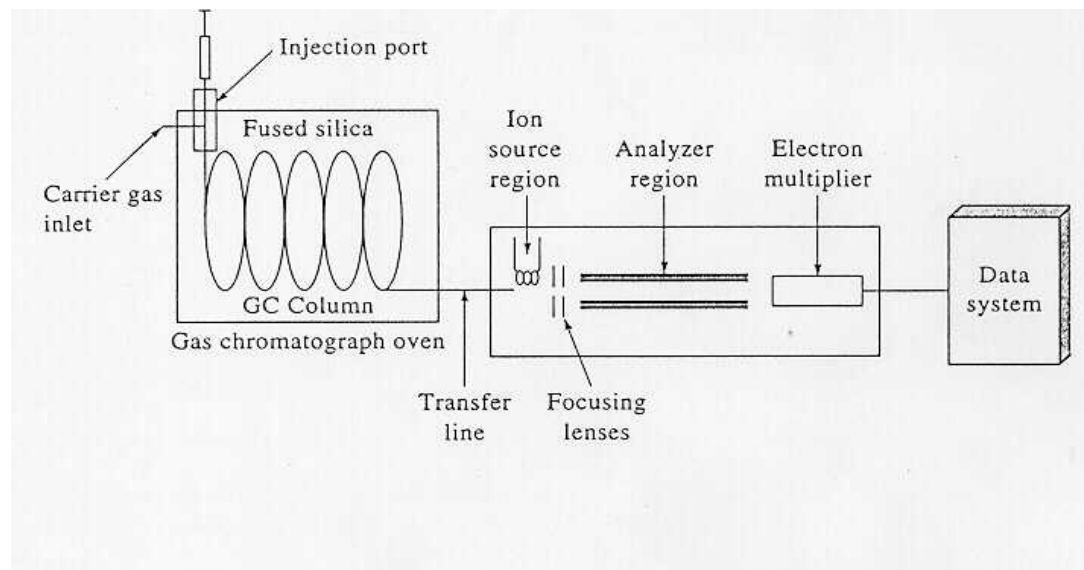


## Detectors

- **Mass Spectrometer (MS)**

- ◆ another technique aimed at identifying solutes
- ◆ main difficulty, changing from highly pressurized gas mixture to vacuum containing isolated components
- ◆ destructive

- **Other: UV, FT-NMR**



**УСПЕХ НА КОЛОКВИУМА !!**  
**И**  
**НА ДОБЪР ЧАС ПРЕЗ СЕСИЯТА !!**