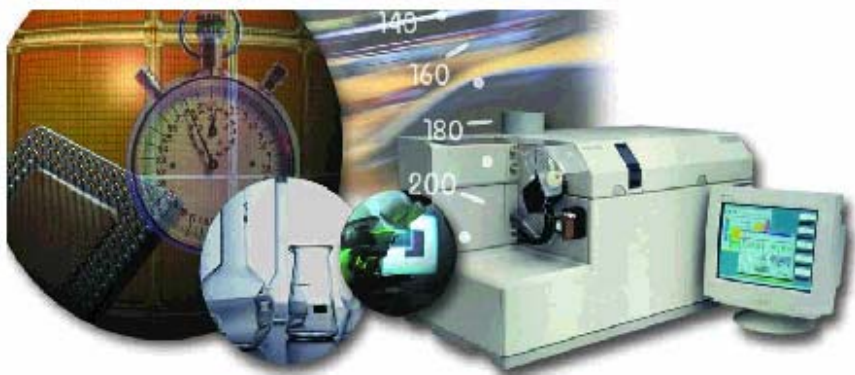




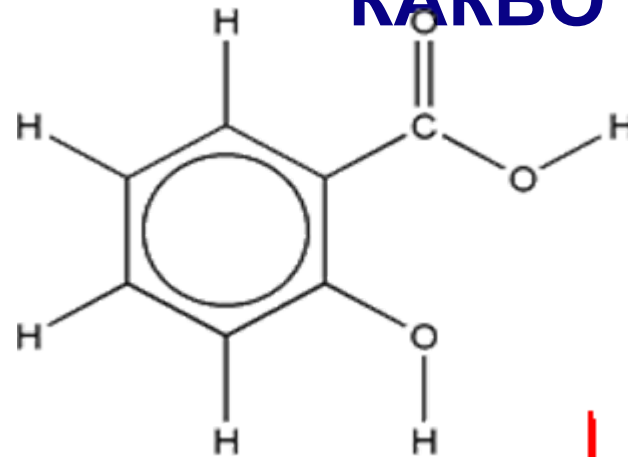
ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ

АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

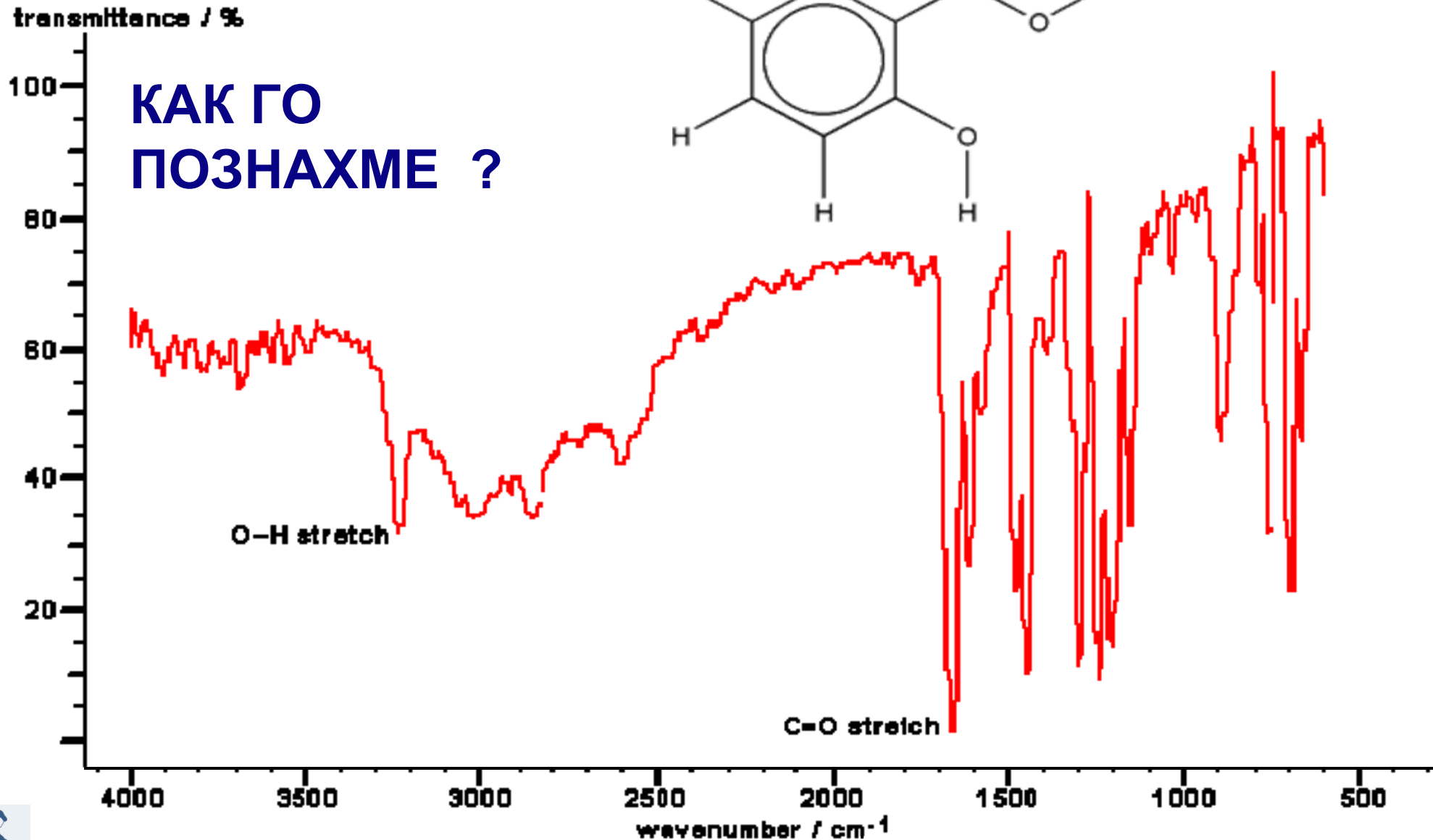


***УХ II курс редовно летен
семестър 2006***

КАКВО Е ТОВА?



КАК ГО
ПОЗНАХМЕ ?



**ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ I част
СПЕКТРОСКОПИЯ.**

1. Въведение в Курса по ИМХ I.

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

2. Предмет и задачи на Аналитичната Химия.

- Принципи на Качествения и Количествен Анализ.
- Класическа (мокра) АХ и Инструментални Методи.
- Видове инструментални методи.

3. Спектроскопия, спектроскопски величини.

- Природа на светлината.
- Характеристики на електромагнитното лъчение.
- Електромагнитен спектър – връзка със спектрометричните методи. Качествена и количествена характеристика в спектралния анализ



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-AAS 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



ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гари Крисчън, Джеймс О'Рейли "Инструментален Анализ" СУ, 1998
2. Свитък с ЛЕКЦИИ Електронна версия
http://kmetov.argon.acad.bg/Education/EDU_main_pageBG.htm/
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. Д. Чобанов, Н. Коцев. "Хроматография", Наука и изкуство, София, 1971
10. Хр.Димитров, Н.Пецев "Газова хроматография" Наука и изкуство, София, 1974.
11. П.Илинов "Тънкослойна хроматография" Техника, 1990



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!!

Четири фактора за повишаване на доходите:

- Квалификация
- Капитали
- Технологии
- Организация на труда

Ресурсите (капиталите)
са ограничени

ПОЗНАНИЕТО
Е БЕЗКРАЙНО !!



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

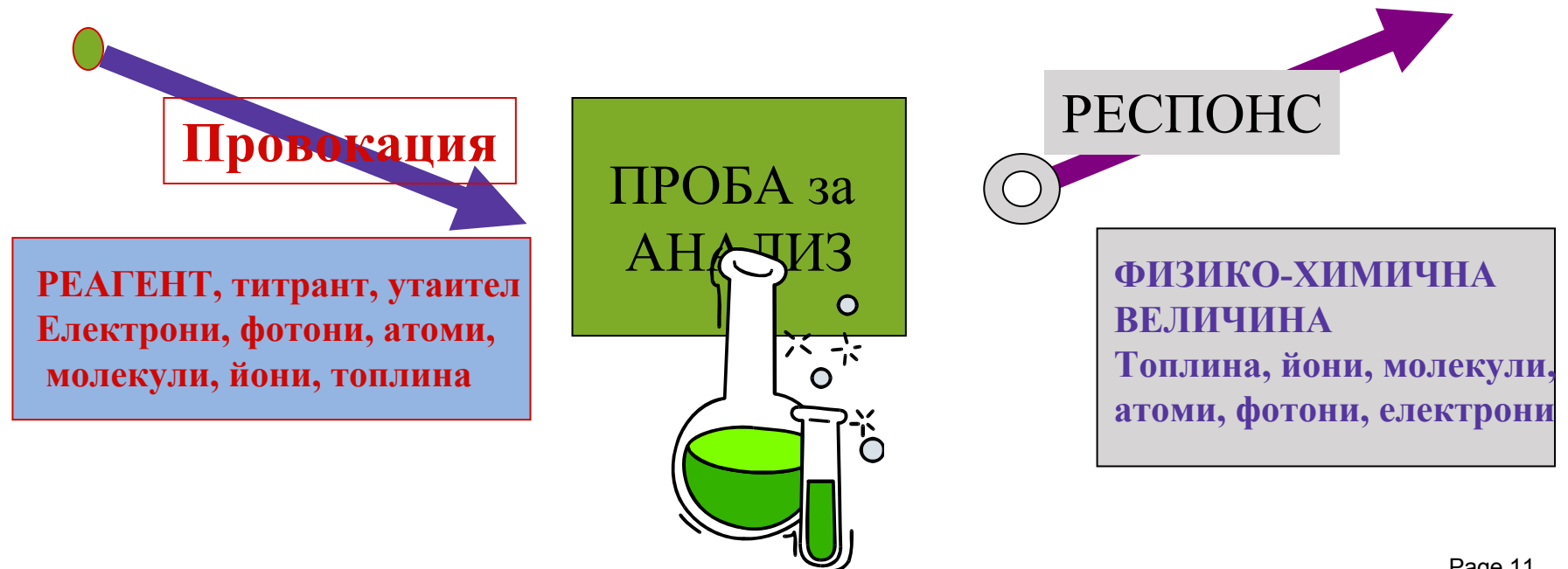
ISO/IEC 17025 *Общи изисквания относно компетентността на
лабораториите за изпитване и калибриране*



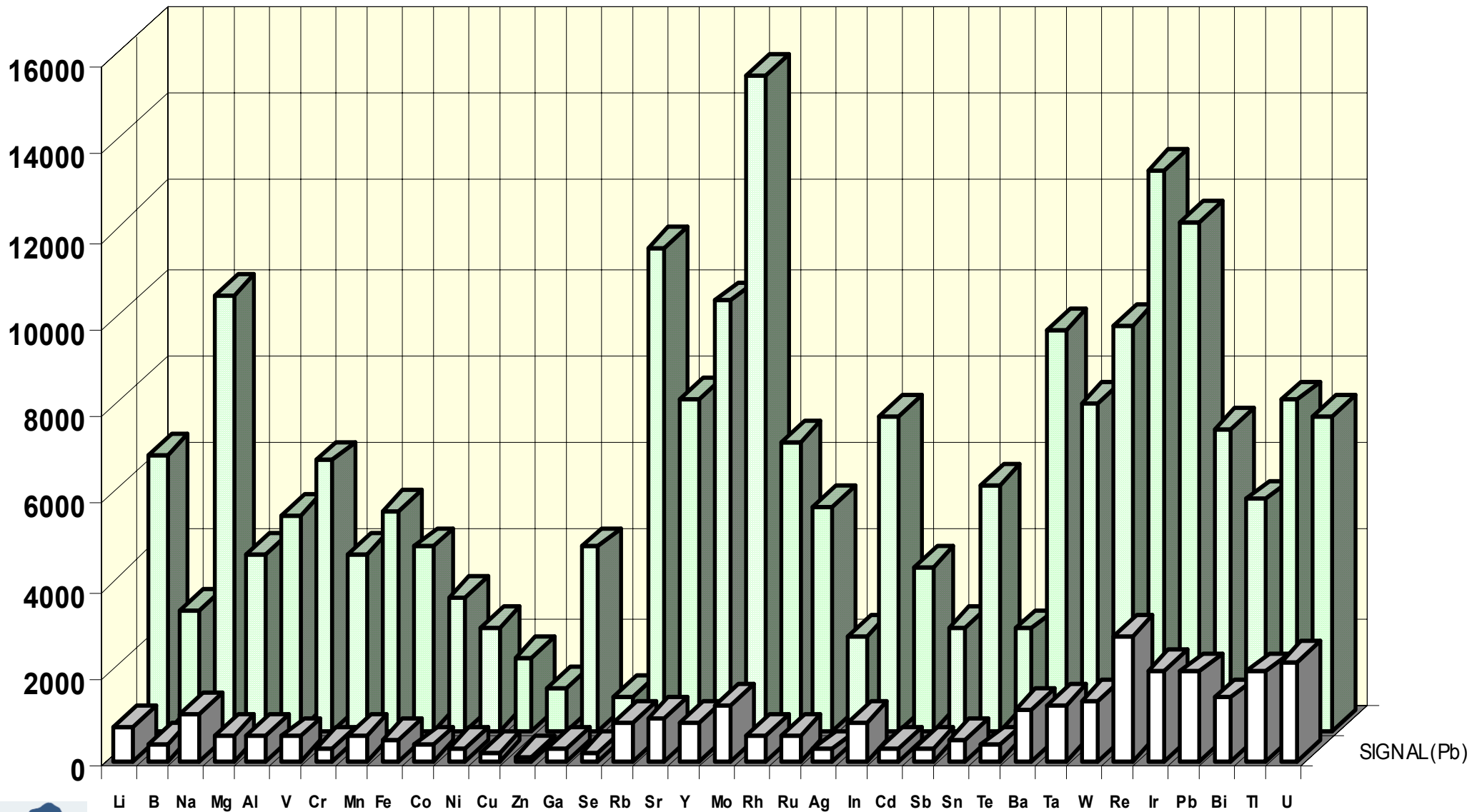
КОНЦЕПЦИЯ на анализа



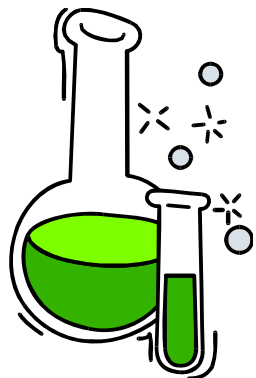
- ❖ Какво е веществото?
 - Идентификация - **Качествен анализ**
- ❖ В какво количество - пропорции?
 - **Количествен анализ** - абсолютен и относителен



Качествен и количествен анализ??



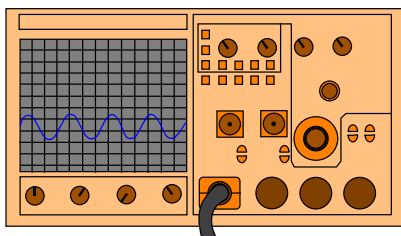
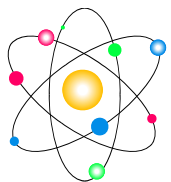
АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ



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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ - ВЕЩЕСТВО ↔ ВЕЩЕСТВО

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

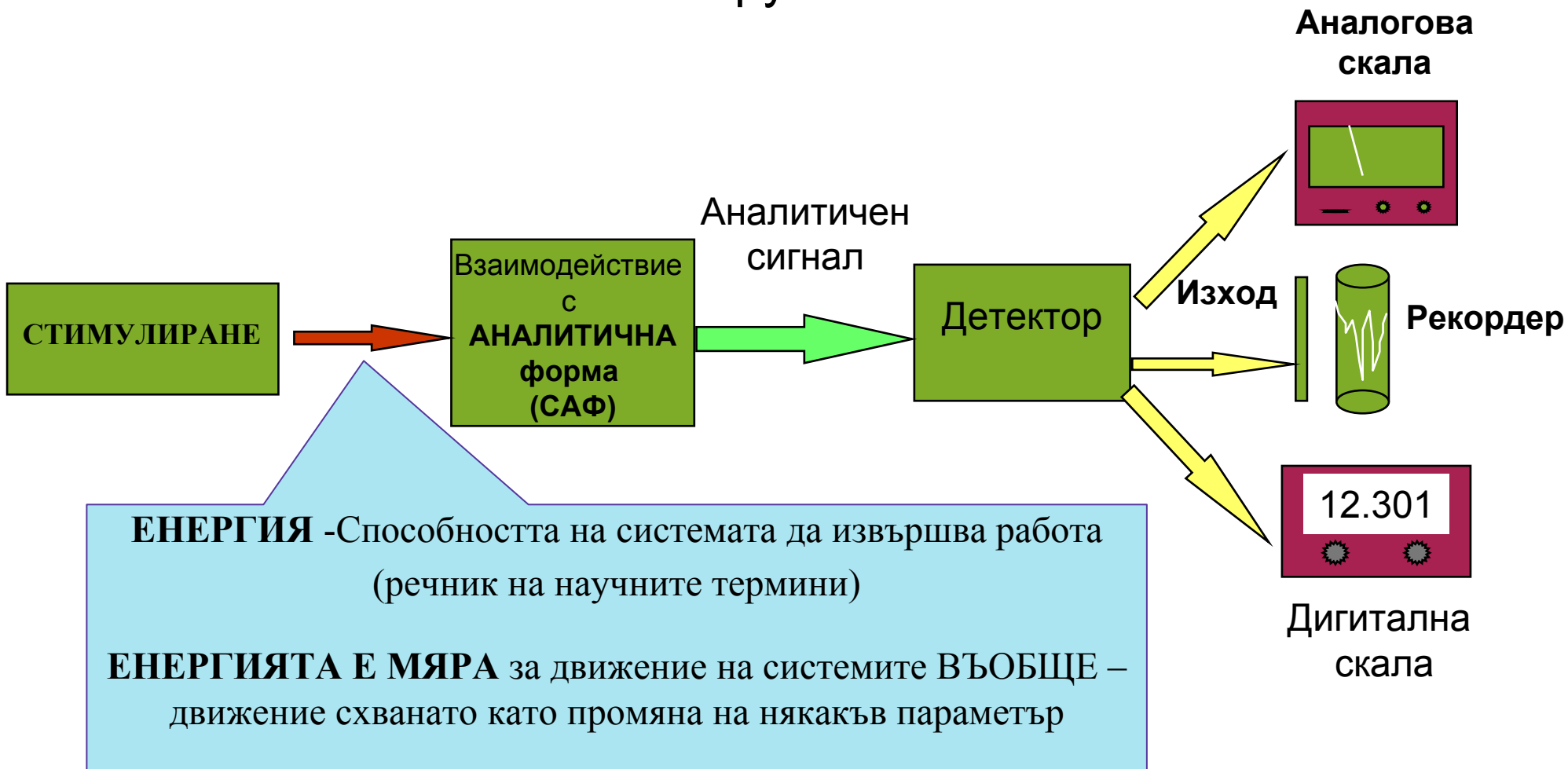


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ - ВЕЩЕСТВО ↔ ЕНЕРГИЯ



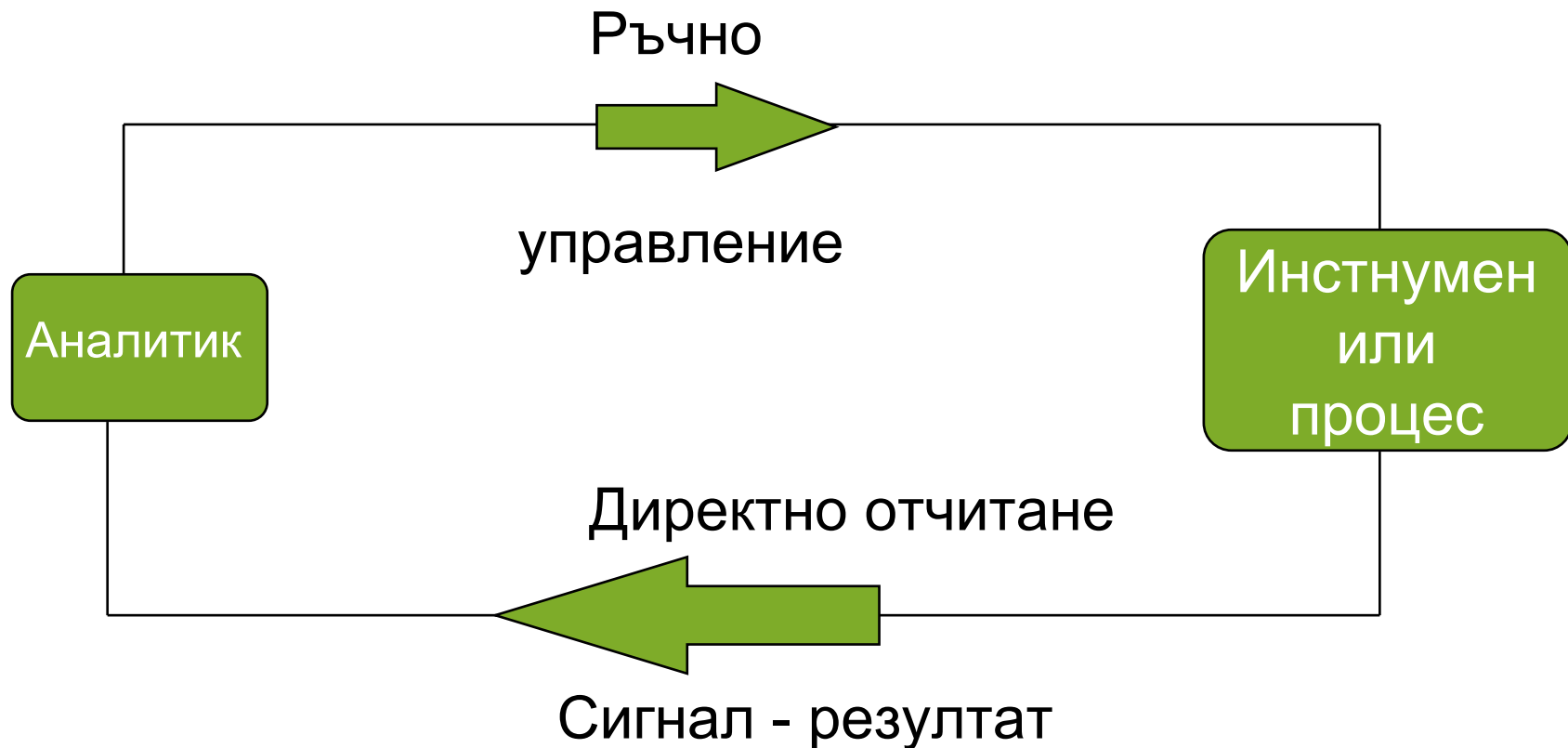
ИНСТРУМЕНТИ НА АНАЛИЗА

Компоненти на типичен инструмент



Първа генерация аналитични инструменти

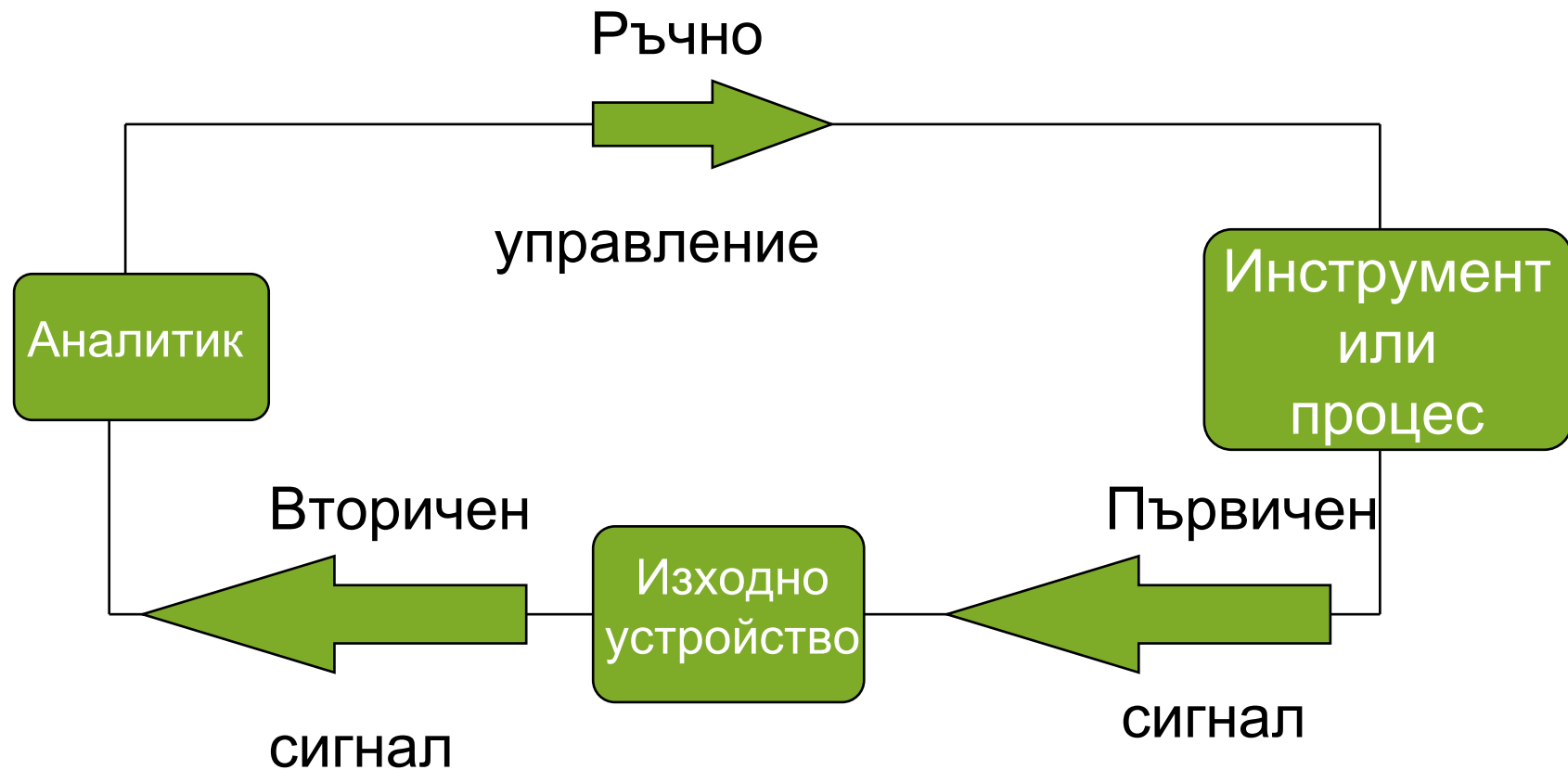
Ръчно манипулиране – визуално отчитане



ВТОРА генерация аналитични инструменти

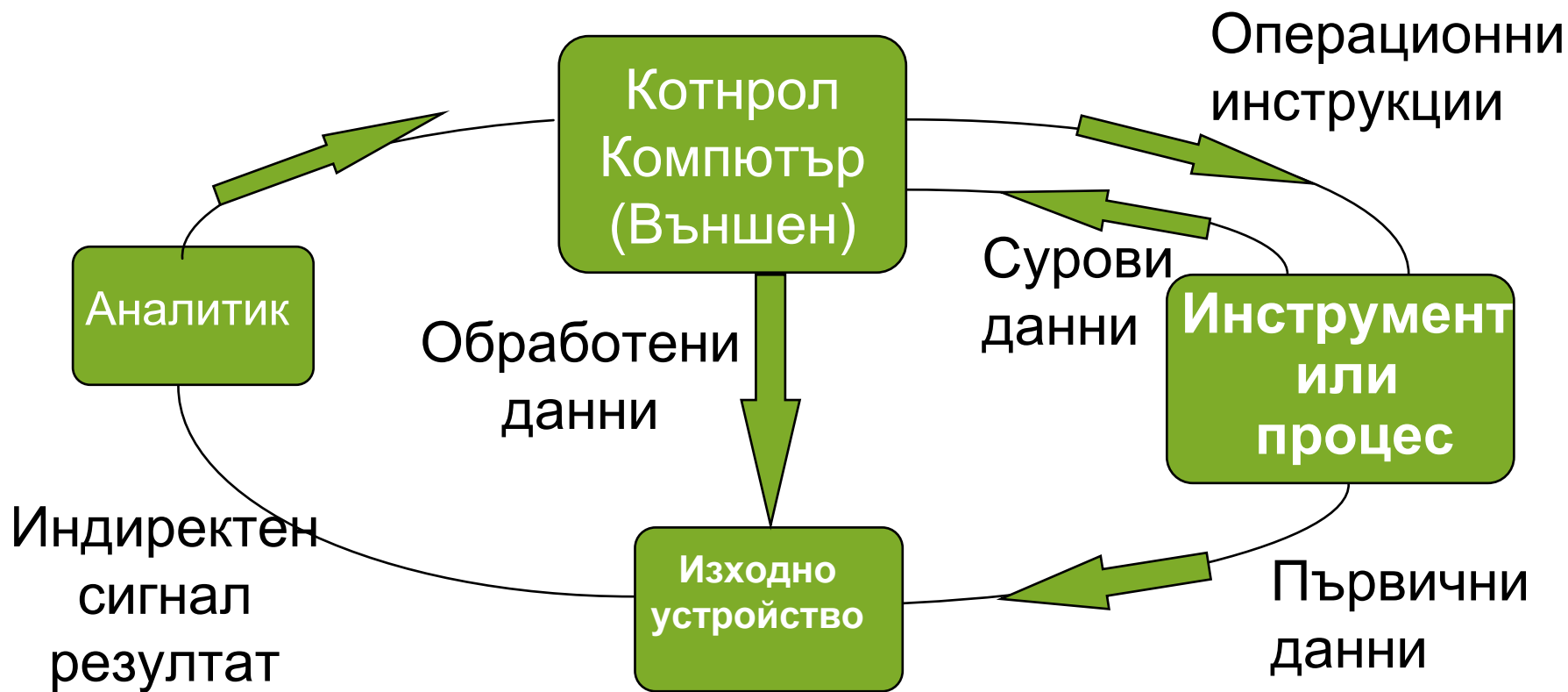
Аналитика борави с бутони, вентили, потенциометри

Резултатът се отчита като аналогов или като запис на рекордер



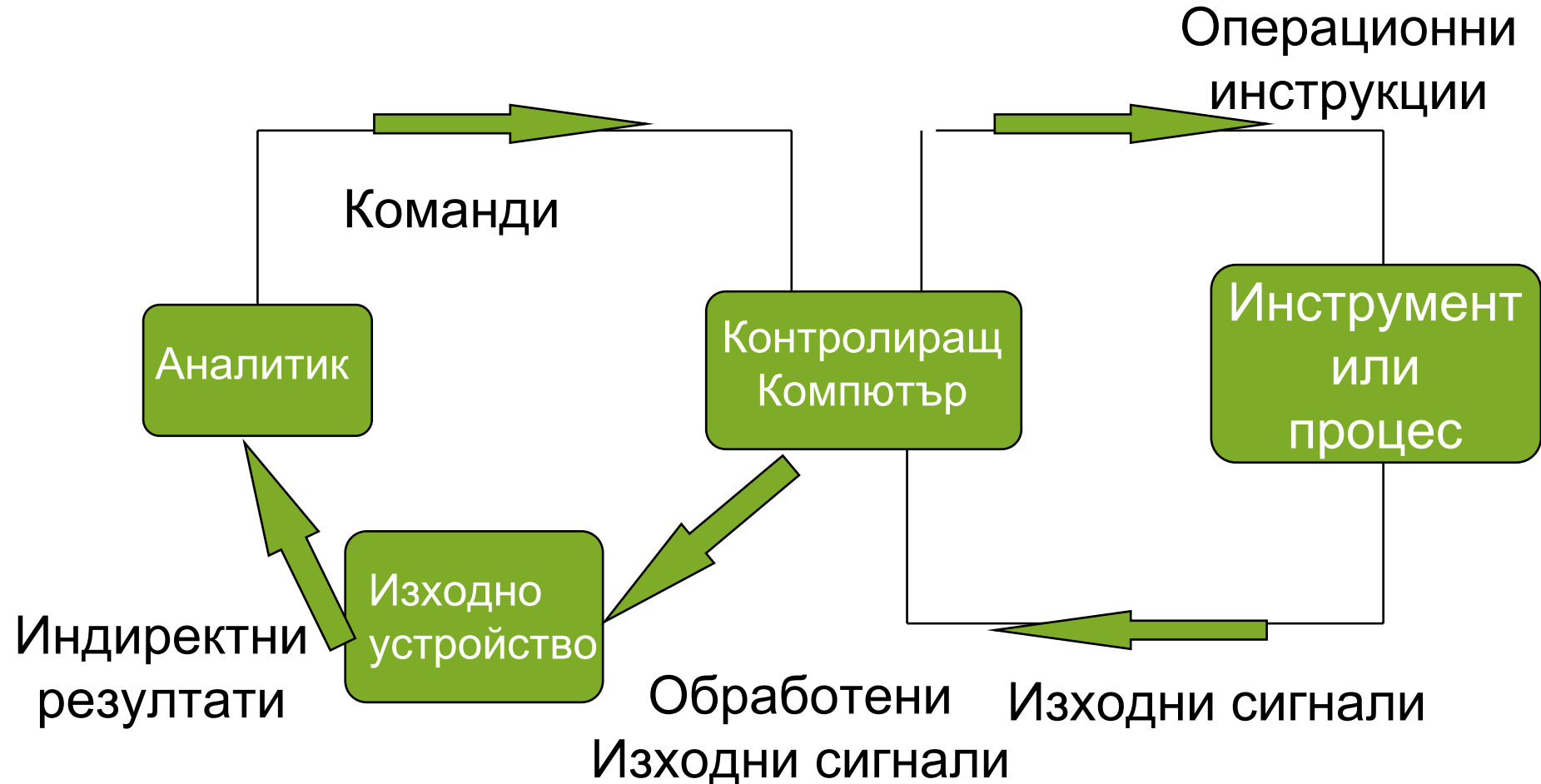
ТРЕТА генерация аналитични инструменти

Включване на МИКРОПРОЦЕСОРИ към съществуващите инструменти за отчитане и обработка на данните



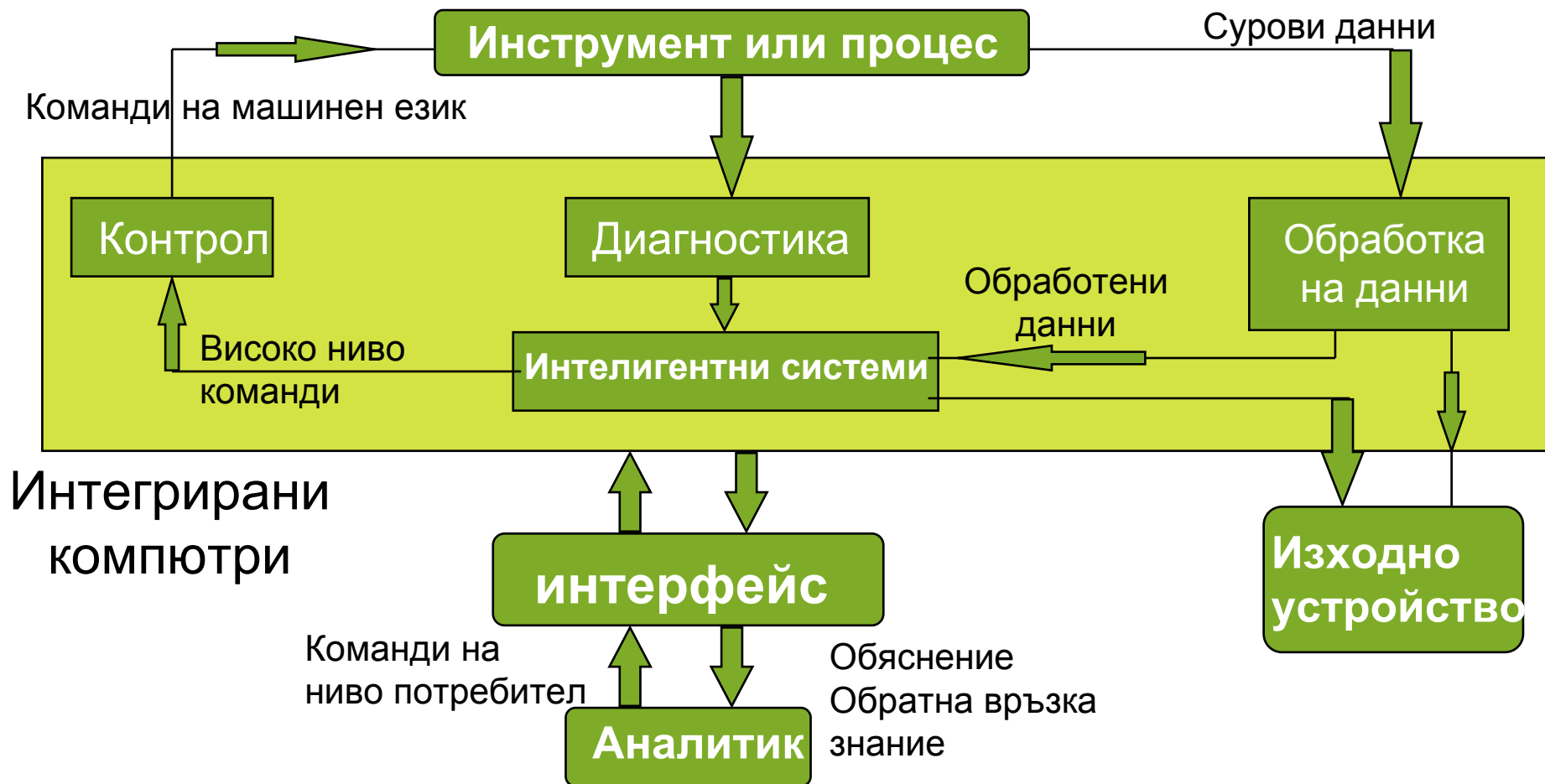
ЧЕТВЪРТА генерация аналитични инструменти

- МИНИ КОМПЮТРИ – интегрирани компоненти (microprocessor)



ПЕТА генерация аналитични инструменти

СПЕЦИАЛИЗИРАНИ КОМПЮТРИ



Основни физически принципи на ИМА

СПЕКТРОМЕТРИЧНИ

- Емисия Емисионна спектроскопия (*рентгенова, УВ, видима, електронна, Auger*);
флуорисценция; фосфорисценция и луминисценция
 - Абсорбция Спектрофотометрия и фотометрия (*рентгенова, УВ, видима, инфрачервена*);
фотоакустична спектроскопия; ядрен магнитен резонанс и електрон спин резонанс спектроскопия
 - 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; волтамперометрия
- 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

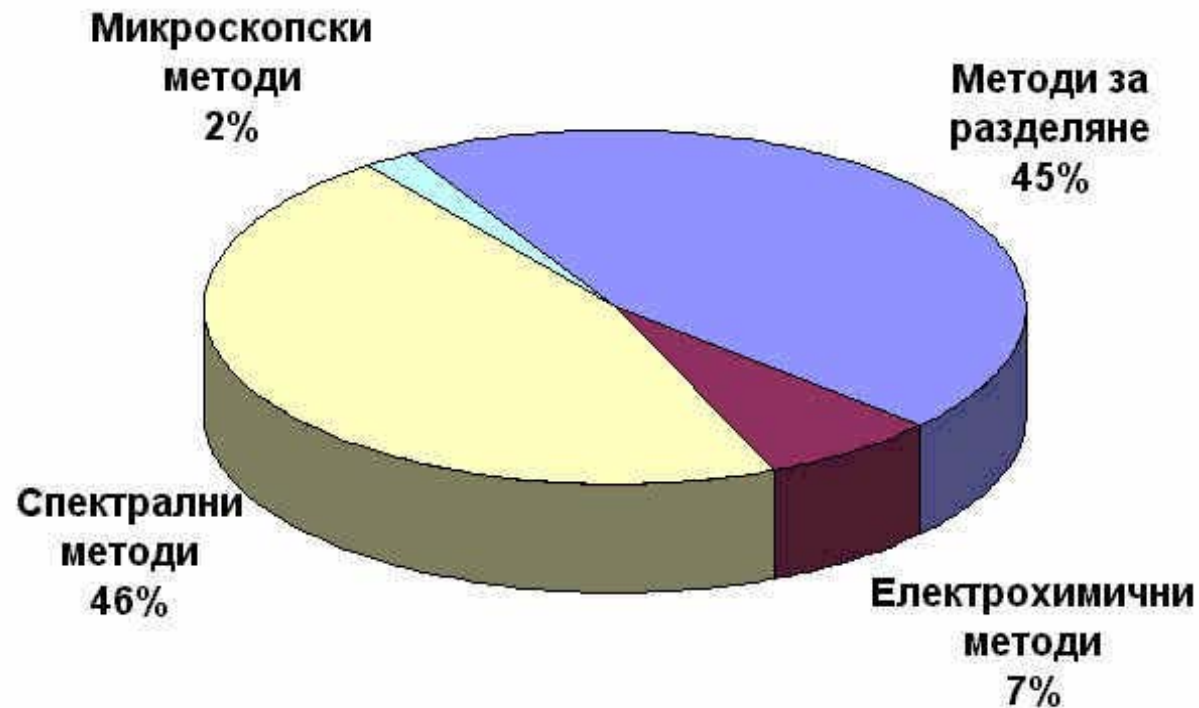


Избор на аналитичен метод

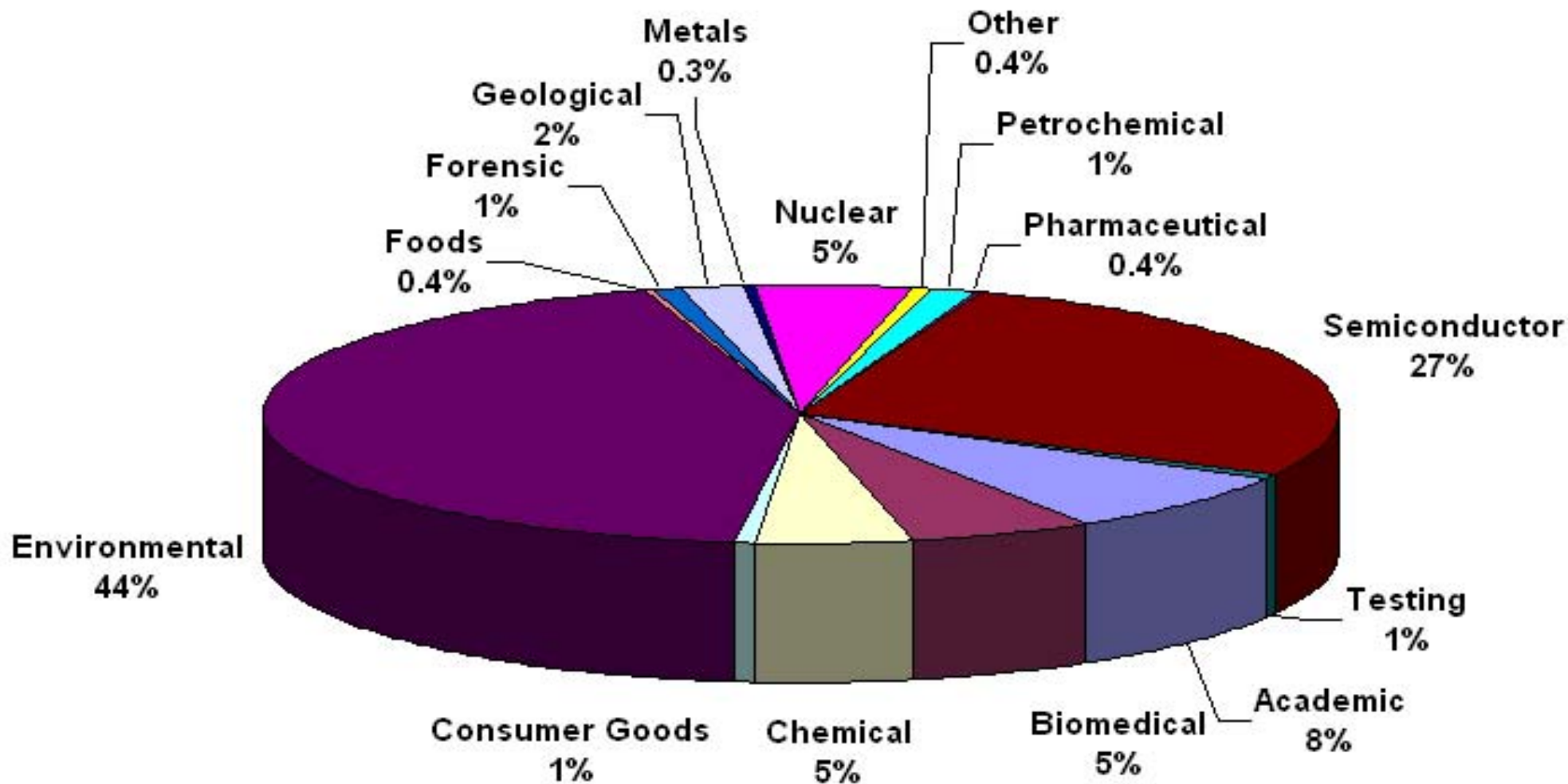
- ❖ Определяеми компоненти - едновременност
- ❖ Изискваната НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ
- ❖ Необходимото количество проба
- ❖ Концентрационния интервал за измерване
- ❖ Възможните пречения
- ❖ Химичните и физични свойство на матрицата
- ❖ Броя проби анализрани за единица време
- ❖ ЦЕНА
- ❖ Достъпност на апаратурата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



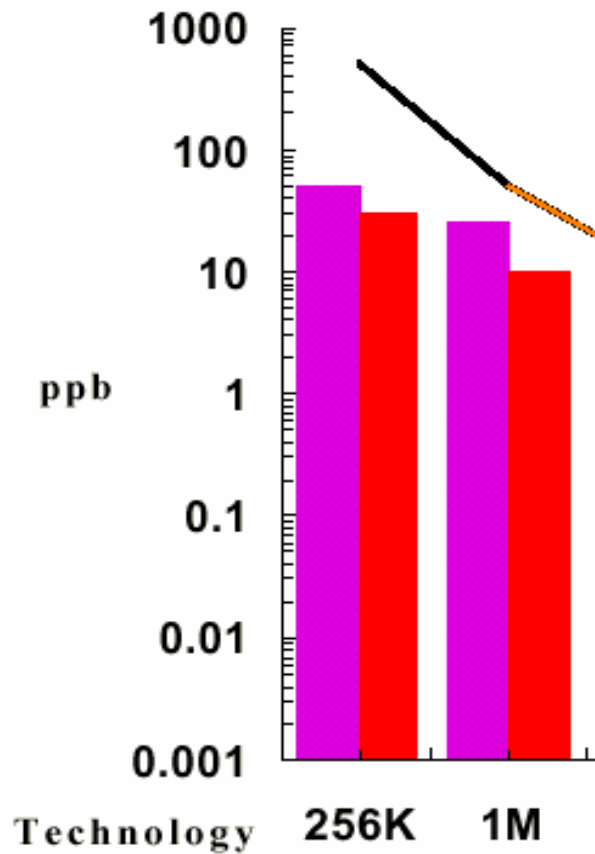
РАЗПРОСТРАНЕНИЕ НА ИНСТРУМЕНТАЛНИТЕ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ ПО ДАННИ ОТ 1998



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*

•Почви, торове, дънни утайки, руди

•Растения

•Био-тъкани и течности

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
БИОВЕТ АД -Пещера
НЕК - язовири
ИЯИЯЕ -БАН
ЕКОФЛОРА -ООД
Институт по БОТАНИКА - БАН
ЕТ "Христо Славов " - Карлово
Българо-Швейцарска Програма за Опазване на
Биоразнообразието
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

АЛЕН МАК ООД Пловдив
ИНТЕРДЕОО ООД П-в, СОЛВЕКС - П-в
КАЛА КОЗМЕТИК, МЕДИНА,
ПРЕС МЕНМЕД

Министерство на околната среда и водите,
ИЯИЯЕ - БАН

ТЕРЕМ - ЕАД Пловдив
Оловно-цинков завод Кърджали
"АСКОН " АД - Асеновград
ЕТ "Димитър Гиндрув - Деси" - Пловдив
"ИНТЕРПАЦИФИК " ООД - Пловдив
Стъкларски завод ДРУЖБА - Пловдив
"EGED-97" - Пловдив
БАН - ИХМ - защита против градушка
Romautoplast Inc.-България Ст. Загора



Cosmetics analyses



ЕЛЕМЕНТИ В ЖИВАТА ПРИРОДА

СТРУКТУРНИ ЕЛЕМЕНТИ

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



ЕЛЕКТРОЛИТИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

K; Na; Ca; Cl; Mg



ЕНЗИМНИ ЕЛЕМЕНТИ

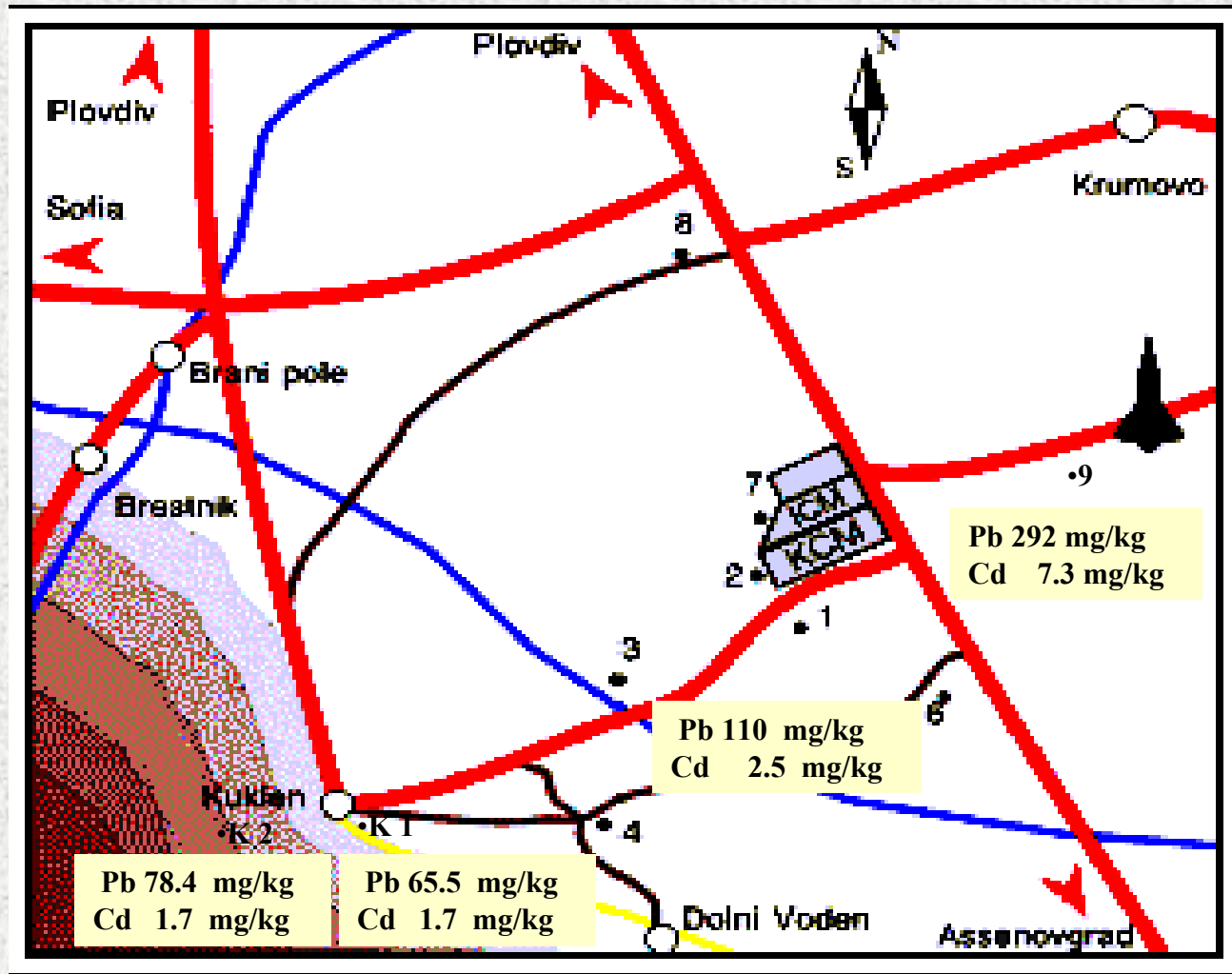
Cr; Mo; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; B; Sn; Se; F; I; Mg

ЕЛЕМЕНТИ С НЕИЗЯСНЕНА ДО СЕГА ФУНКЦИЯ, 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

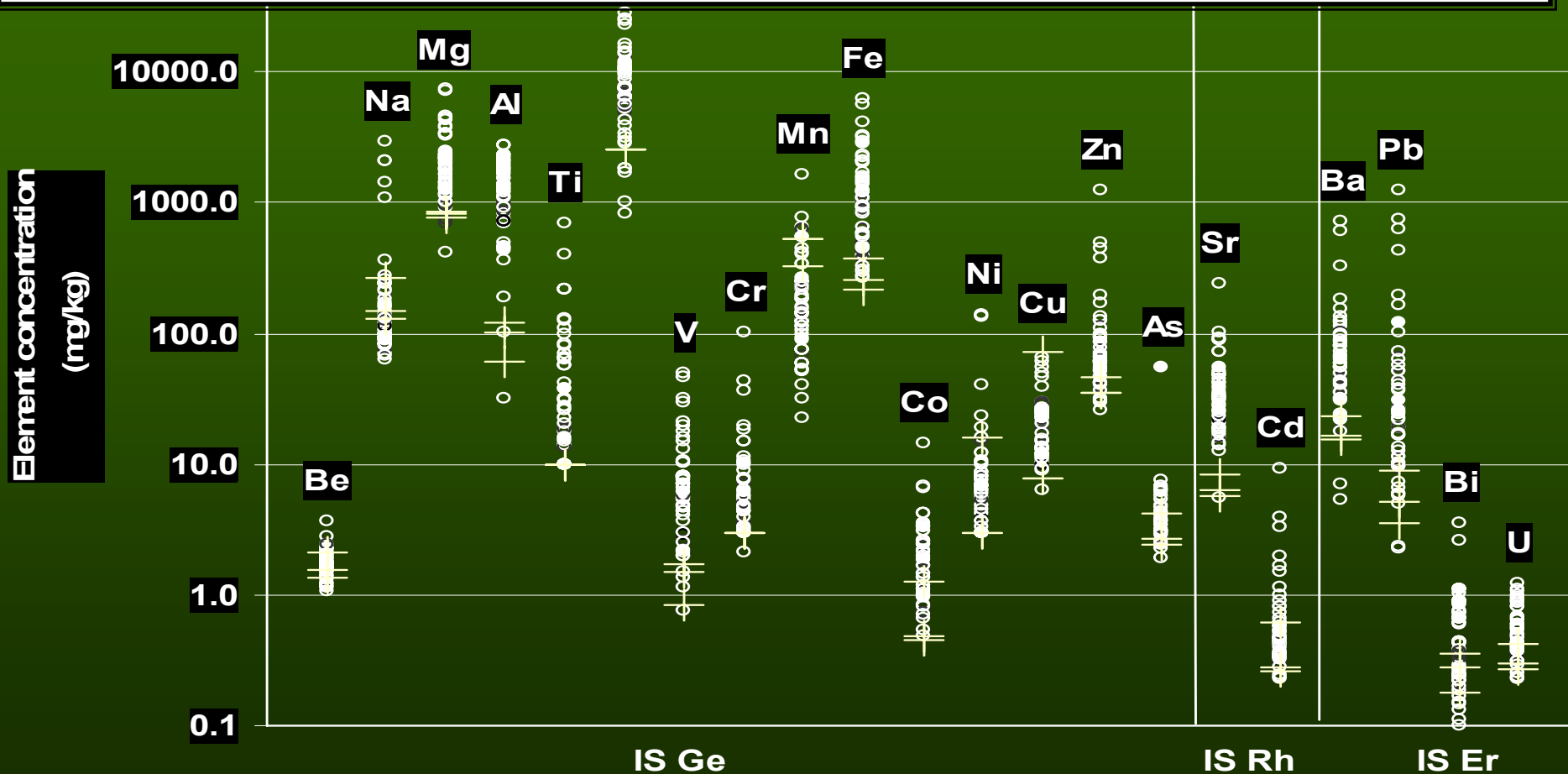


Pb и Cd в почви



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

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

NIST 1570 (spinach leaves)

СПАНАК

NIST 1573 (tomato leaves)

ДОМАТЕНИ ЛИСТА



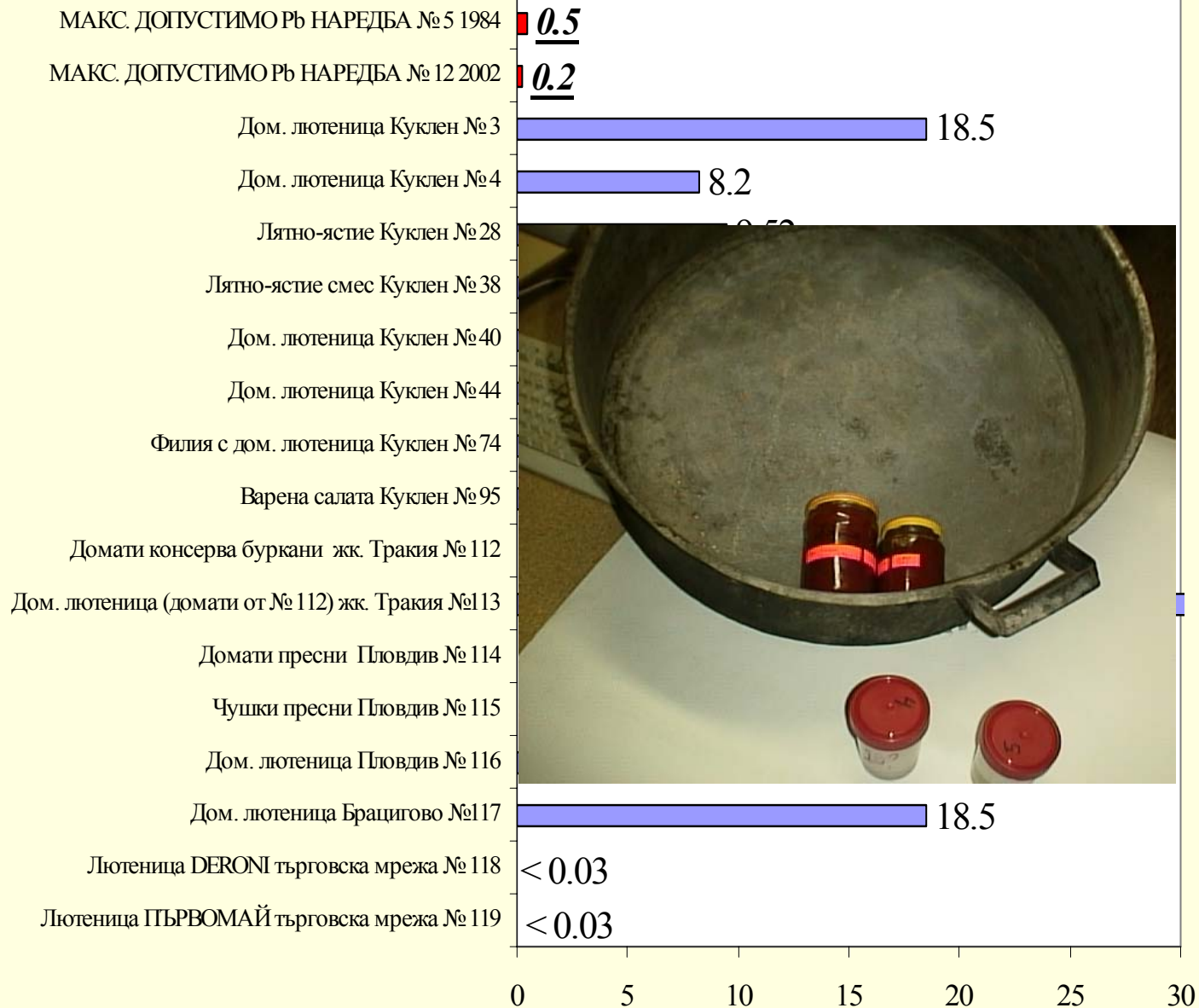
Резултати от анализ на БИРА

Element	Element	units	Bulgaria KAMENITZA	in
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



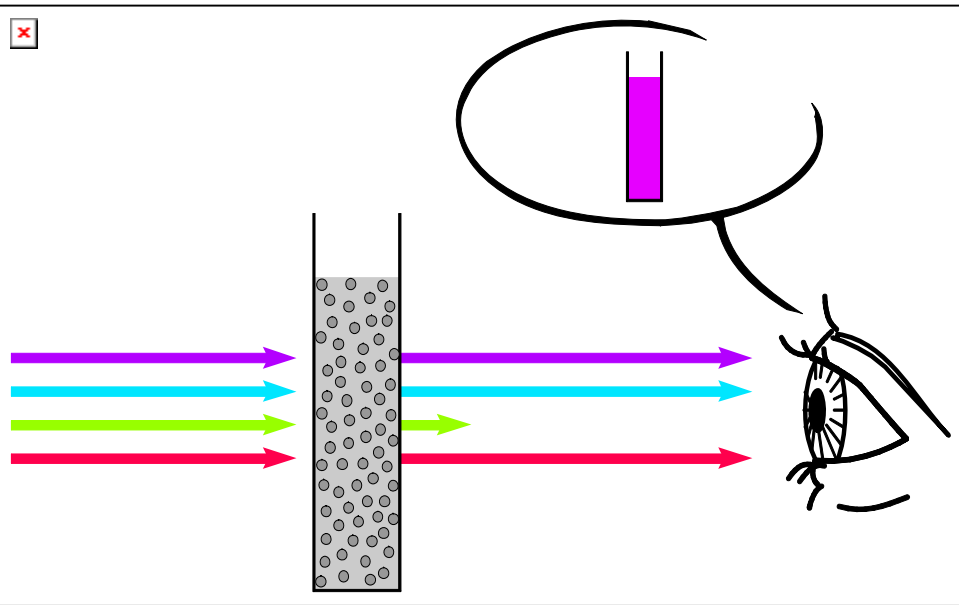


Съдържание на Pb (mg/kg) в хранителни продукти



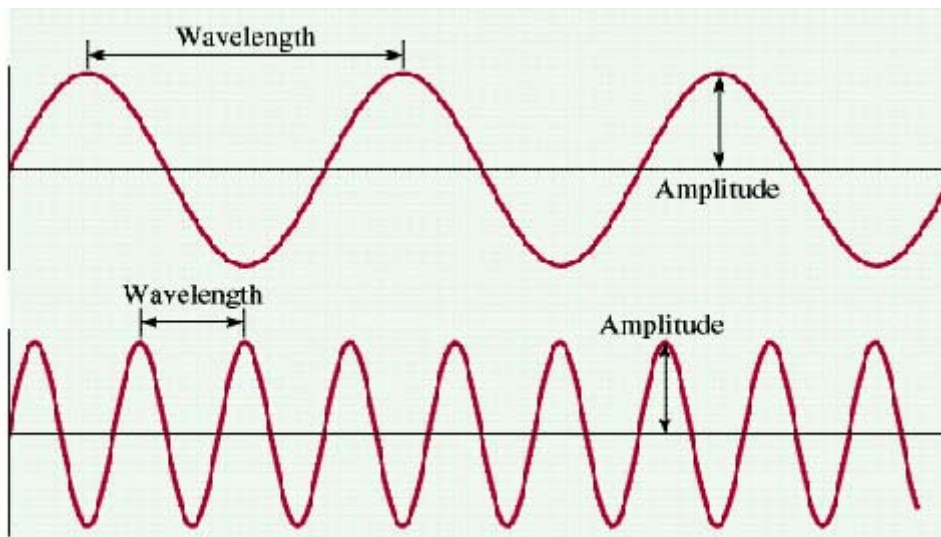


СПЕКТРОСКОПСКО НАБЮДЕНИЕ



СПЕКТРОСКОПИЯ - наука изследваща взаимодействието на ЕМЛ с веществото.

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

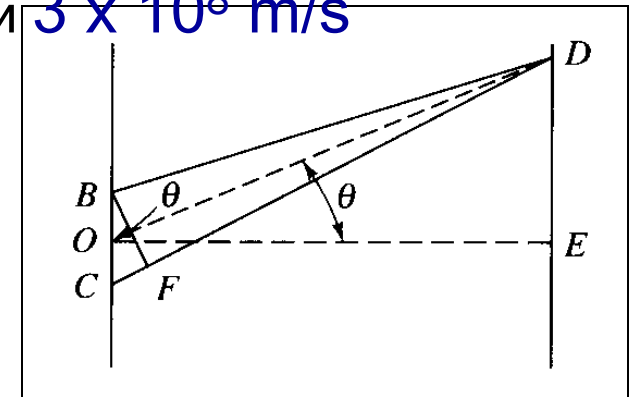
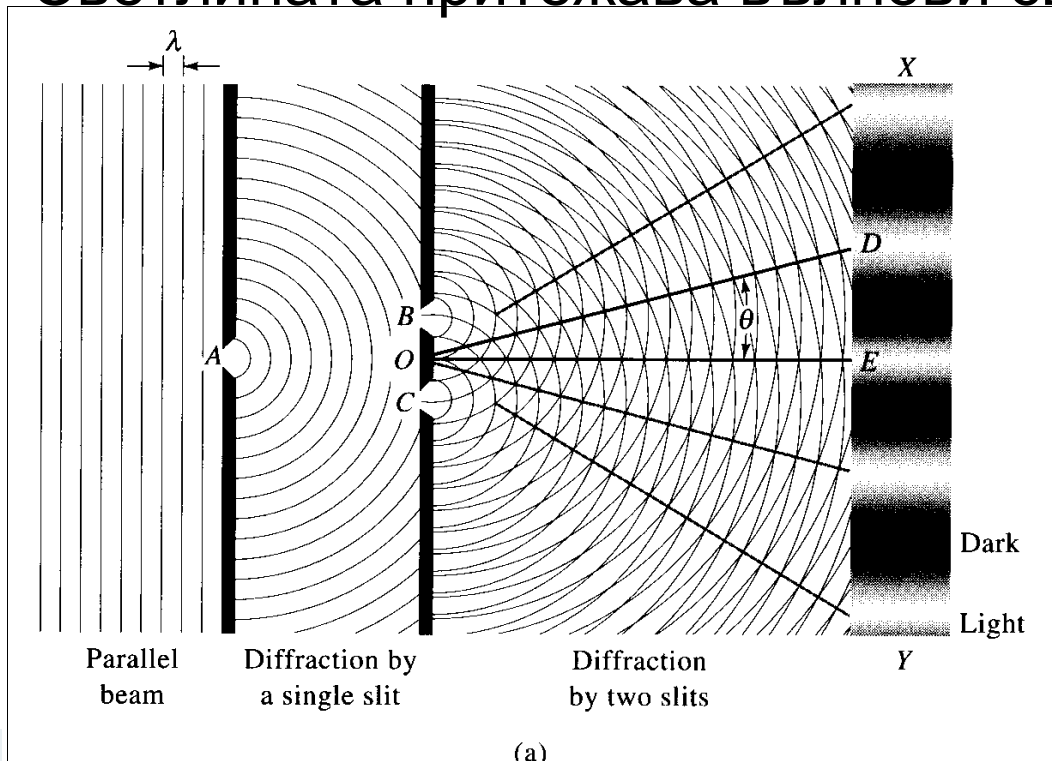


- Каква е природата на светлината?
- Има ли различни видове светлина?
 - ◆ По какво си приличат?
 - ◆ По какво се отличават?
- Как се разпространява светлината?



ЩО Е СВЕТЛИНА?

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



large triangle

$$DE = OD \sin \theta$$

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

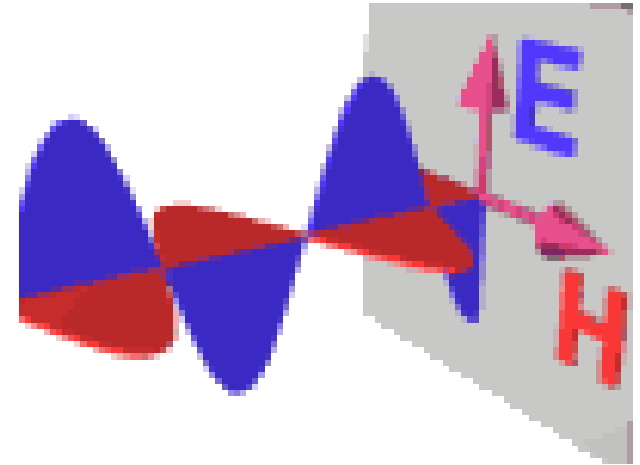
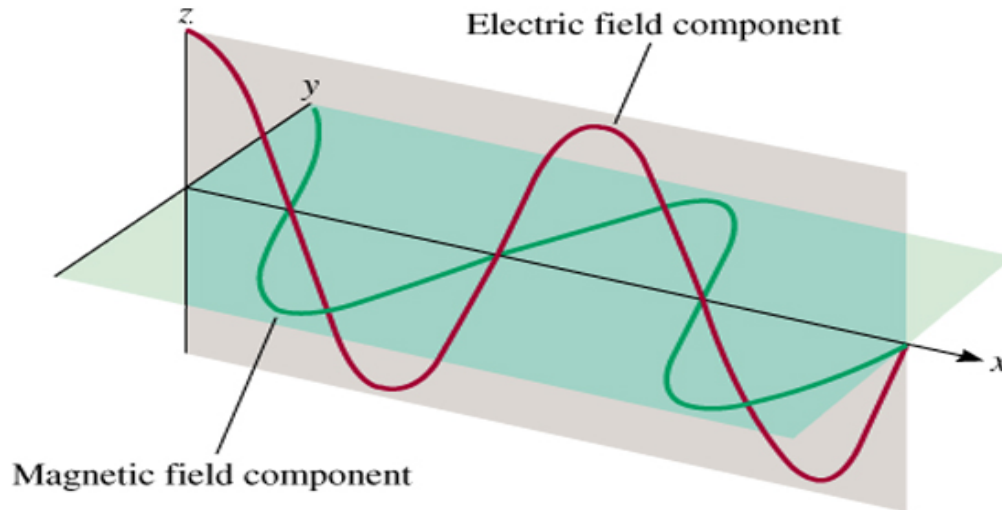
$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{BC} \quad (\text{from small triangle})$$

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



ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СВЕТЛИНАТА

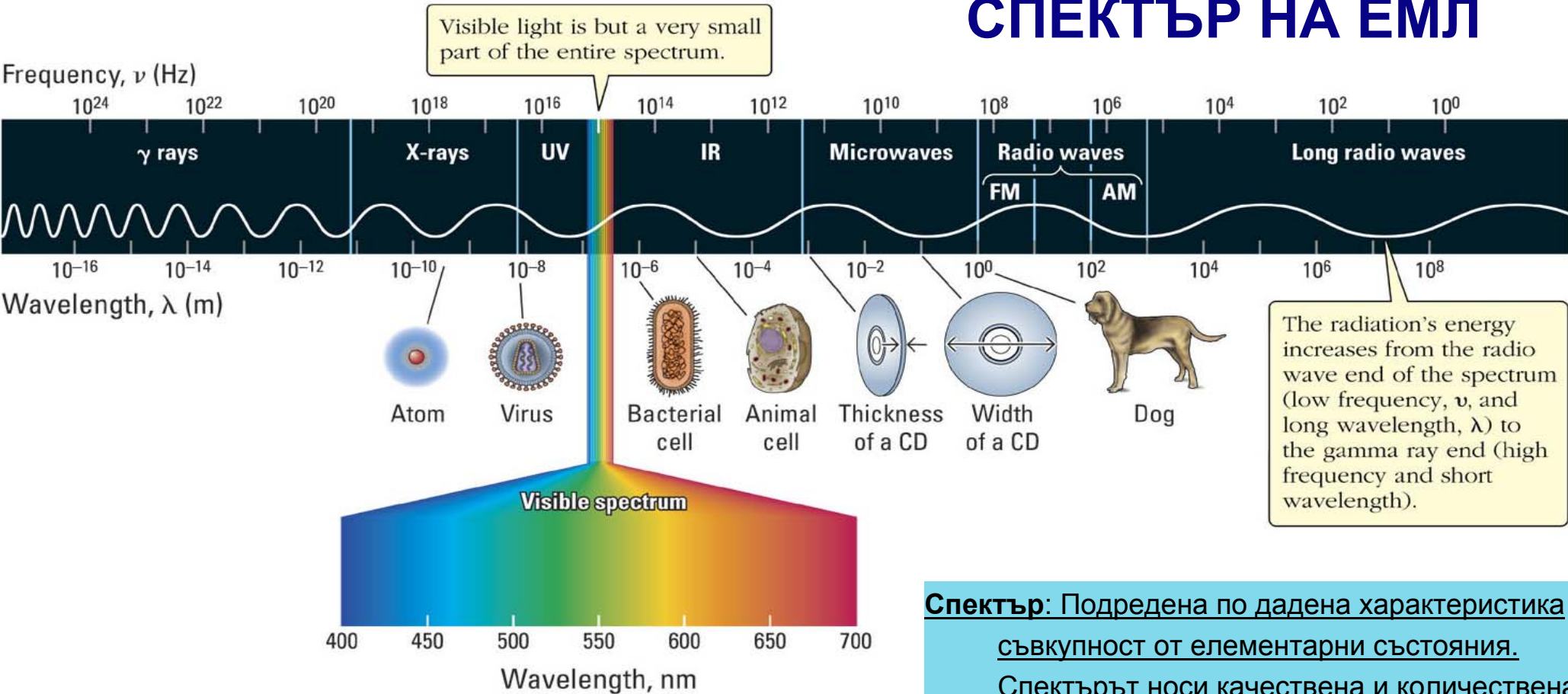
- Светлината се проявява като ЕЛЕКТРОМАГНИТНА вълна.
 - ◆ Тя може да се представи като алтерниращи електрично и магнитно полета



- Светлината се държи като частици
 - ◆ Фотони - фотоелектричен ефект
- Днес приемаме че светлината е пакети от енергия наречени фотони които могат да имат **двойствена природа** – на частици и вълна

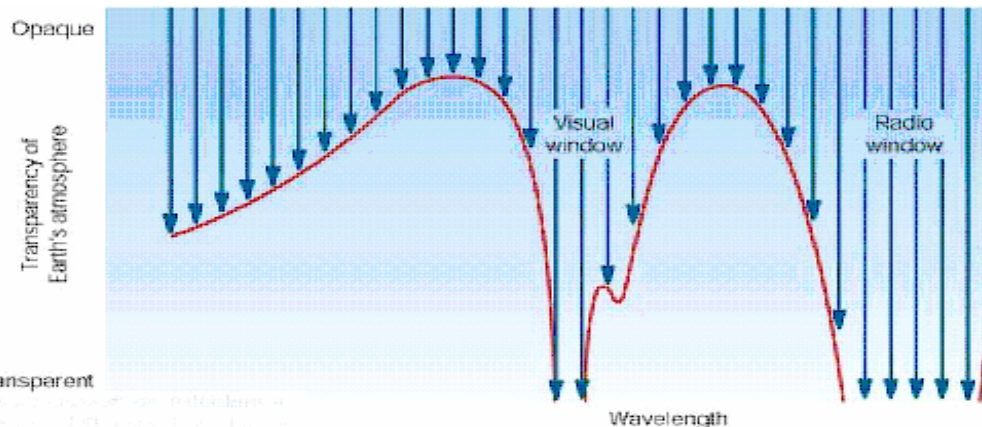


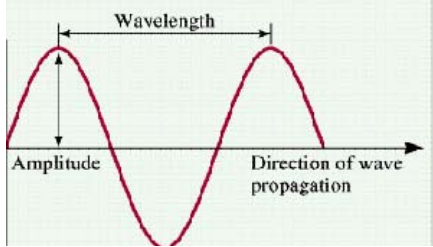
СПЕКТЪР НА ЕМЛ



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

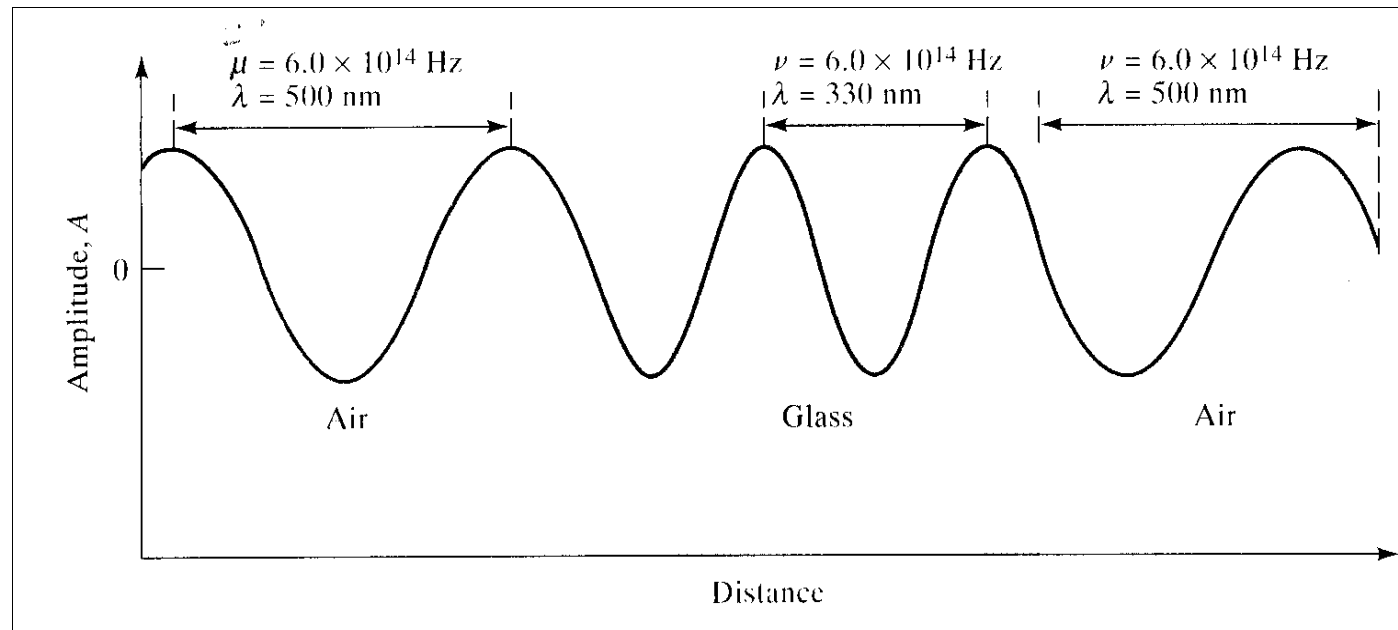
- Период** $T [s]$ - най-малкият интервал от време, след който се повтарят всички величини, характеризиращи вълната.
- Дължина на вълната** $\lambda [m]$ - разстоянието между две еквивалентни точки на хармоничната вълна.
- Честота** $\nu [Hz]$ - броят на вълните, които преминават през дадена точка за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



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 ν е фиксирана, а ако λ се намали, u трябва също да се понижи



Корпускулни свойства на ЕМЛ

- Енергията на фотона зависи от честотата (ν)

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

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

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



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_{photon}
 - ◆ Дължината на вълната λ
 - ◆ Честотата на вълната ν

Дължината на вълната (λ), честотата (ν) и енергията (E) на ЕМЛ са взаимно свързани. С нарастване на дължината на вълната енергията и честотата намаляват



Връзка между отделните спектроскопски величини

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

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

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

$$\lambda = c \cdot T$$

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

$$E = h \times \nu$$

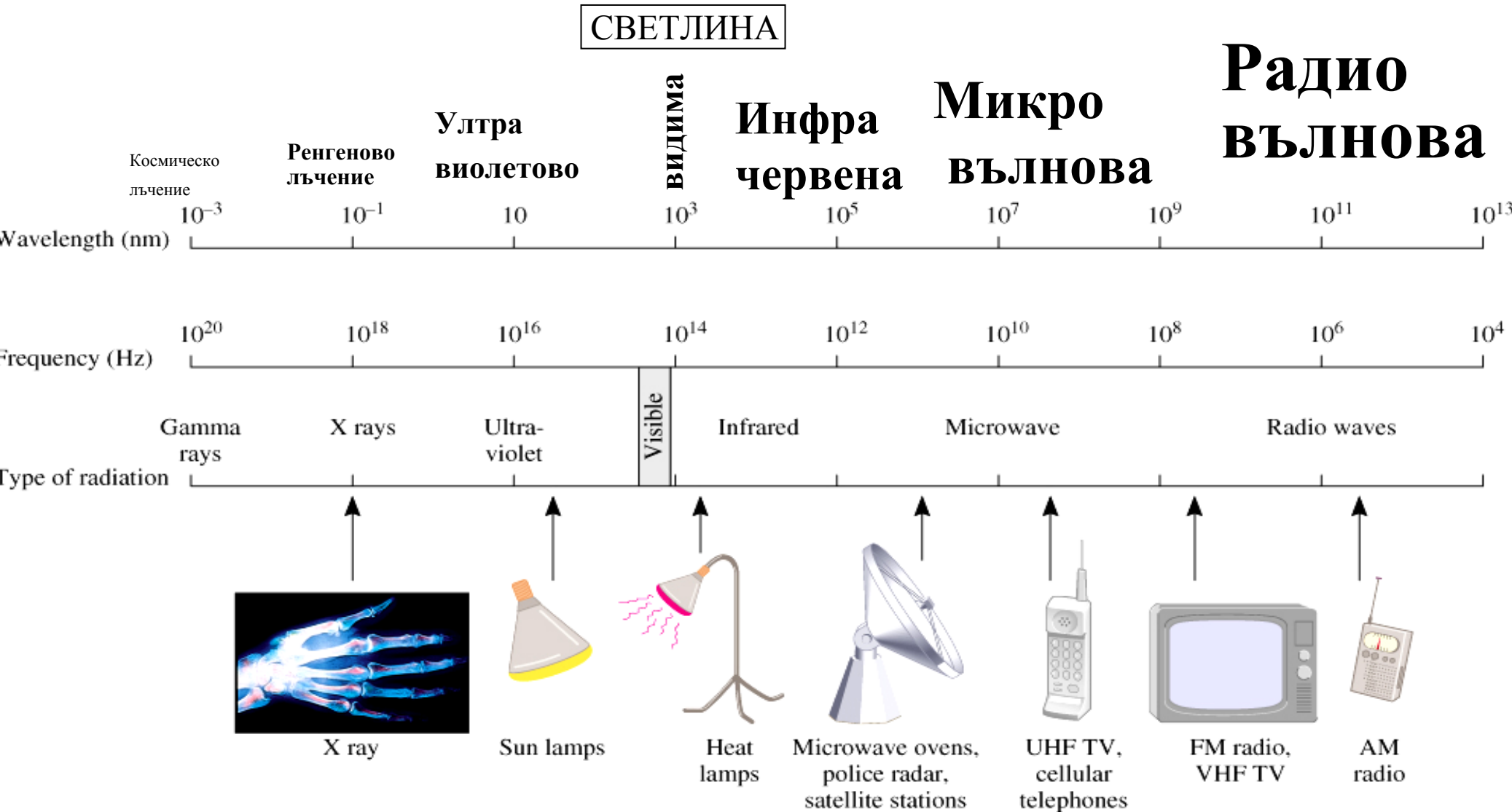
$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

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

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



Зони на ЕМ спектър



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

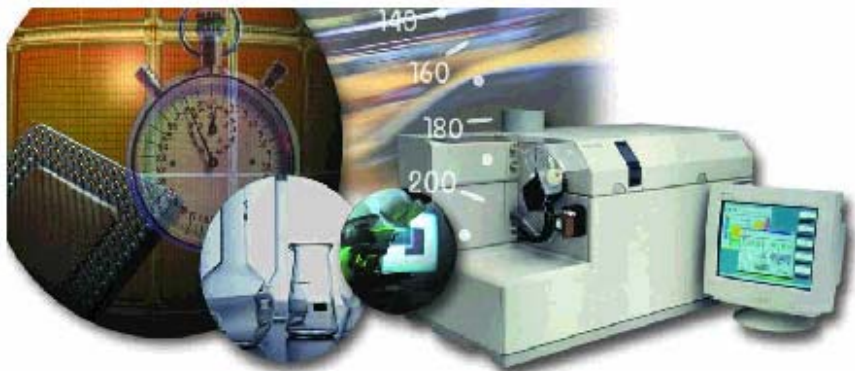




ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ 2

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



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 ΔE - 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.



ИНСТРУМЕНТИ НА АНАЛИЗА

Компоненти на типичен инструмент



ЕНЕРГИЯ - Способността на системата да извършва работа
(речник на научните термини)

ЕНЕРГИЯТА Е МЯРА за движение на системите **ВЪОБЩЕ**
движение схванато като промяна на някъкъв параметър

Закон за запазване на енергията

Енергията нито се губи нито се създава а преминава от един вид в друг.

Закон за всеобщия мързел

всичко в природата се стреми към минимум енергия.

Взаимодействие на Светлинната енергия с веществото СПЕКТРОМЕТРИЧНИ МЕТОДИ

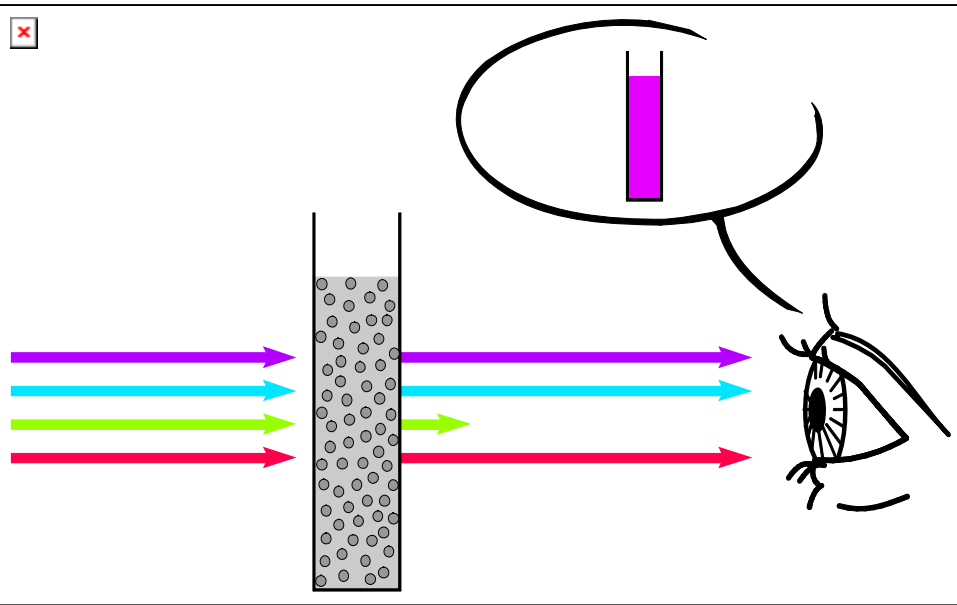
- АТОМНА СПЕКТРОМЕТРИЯ
- МОЛЕКУЛНА СПЕКТРОМЕТРИЯ



- ЕМИСИЯ
- АБСОРБЦИЯ
- РЕФРАКТОМЕТРИЯ
- ТУРБИДИМЕТРИЯ
- ФЛУОРИСЦЕНЦИЯ

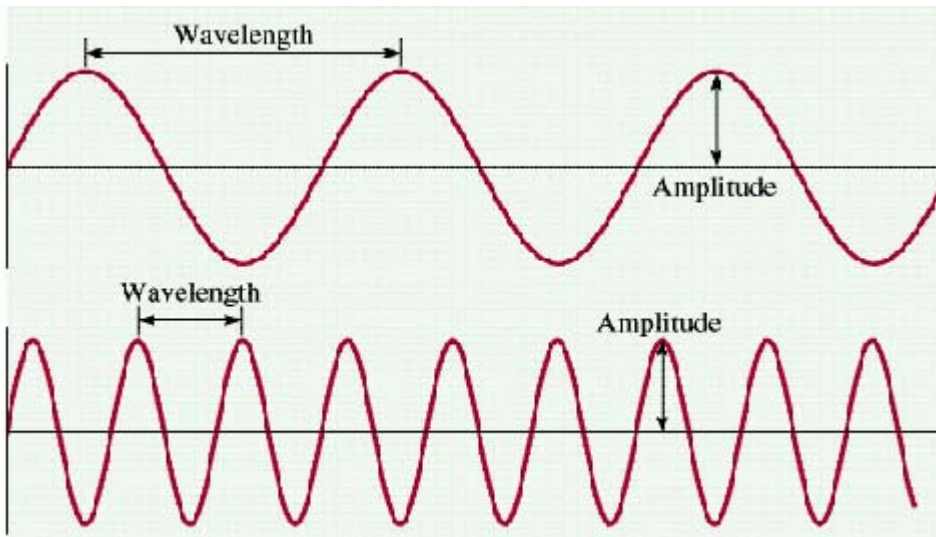


СПЕКТРОСКОПСКО НАБЮДЕНИЕ



СПЕКТРОСКОПИЯ – НАУКА
изследваща взаимодействието
на **ЕМЛ** с **ВЕЩЕСТВОТО**.

Взаимодействието включва процеси на
излъчване, поглъщане, пречупване,
разсейване и поляризация на ЕМЛ



- **Wavelength (λ)** 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 (ν)** is the number of waves that pass through a particular point in 1 second (Hz = 1 cycle/s)



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

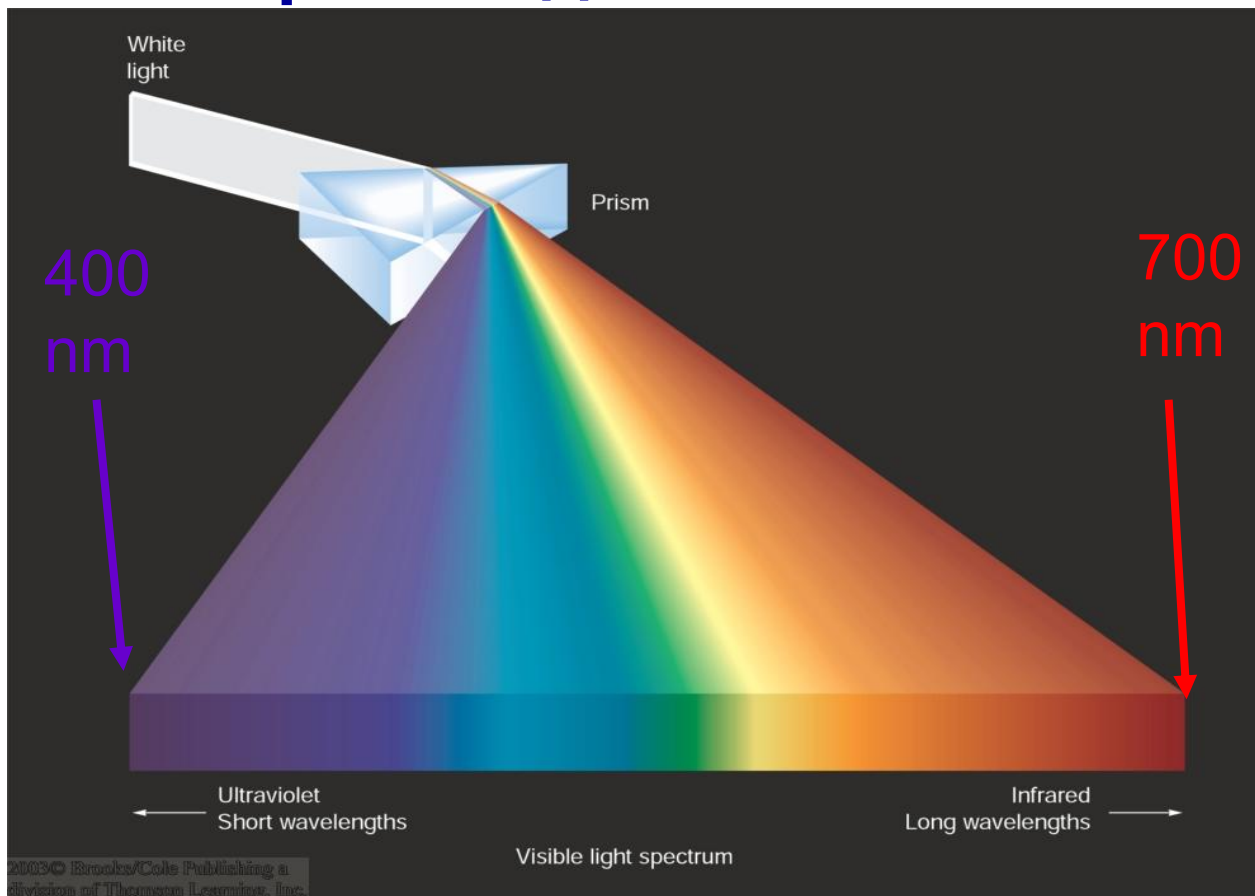
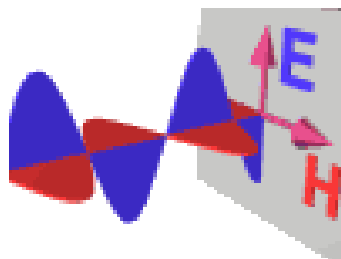
включва електромагнитни вълни с различни параметри (дължина, честота и енергия)

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

НЕПЕКЪСНАТ И ПРЕКЪСНАТ СПЕКТЪР

Continuous

A



Emission line (hydrogen gas)

B



Absorption line (hydrogen gas)

C



ВЕЩЕСТВОТО ПОГЛЪЩА И ИЗЛЪЧВА ПРЕКЪСНАТ СПЕКТЪР - порции електромагнитно лъчение кванти или фотони.

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

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



Електромагнитен спектър

E

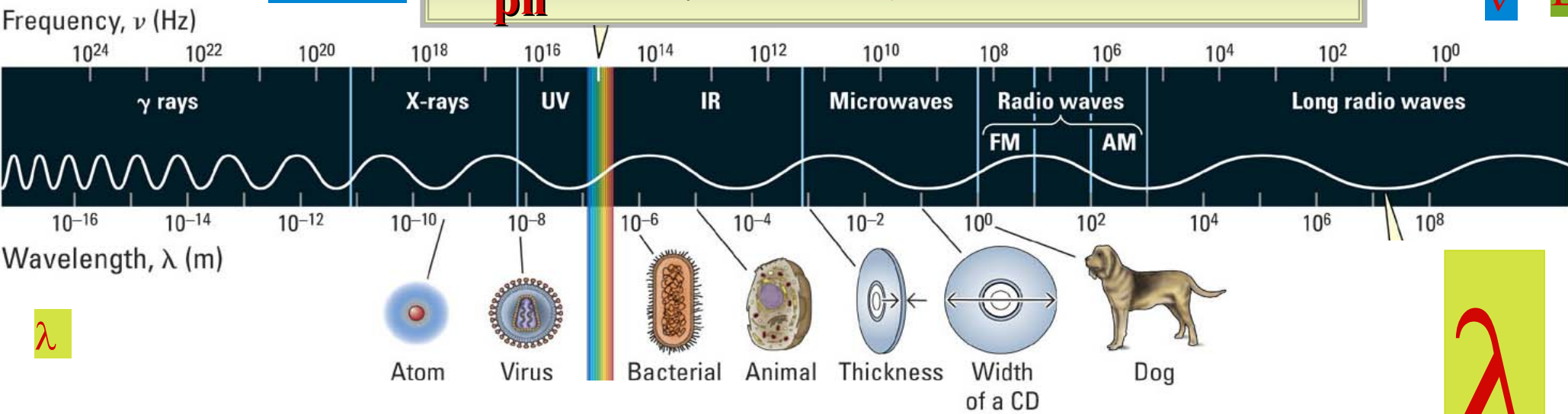
v

$$c = v \cdot \lambda$$

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

v

E



λ

λ

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



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.

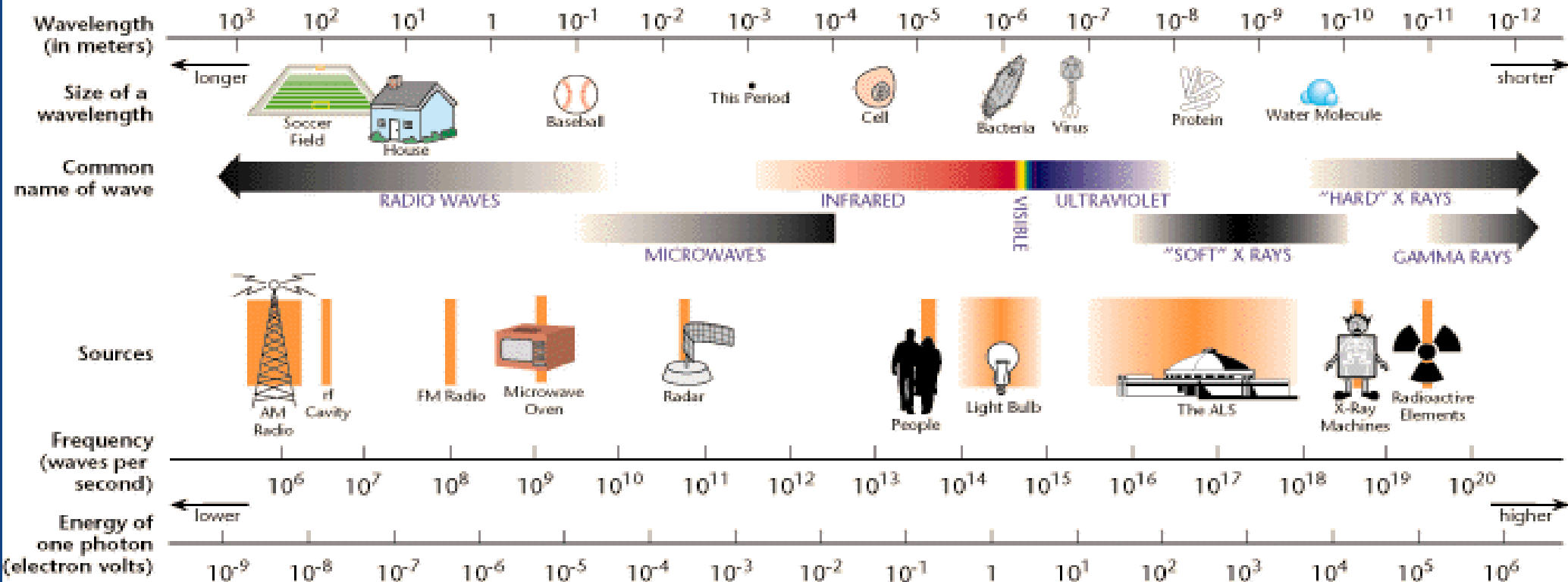
Веществото съставено от частици – протони, неутрони и електрони понякога се отнася като вълна.

- Квантова природа на преноса на енергия от полето на ЕМЛ към веществото и обратно.

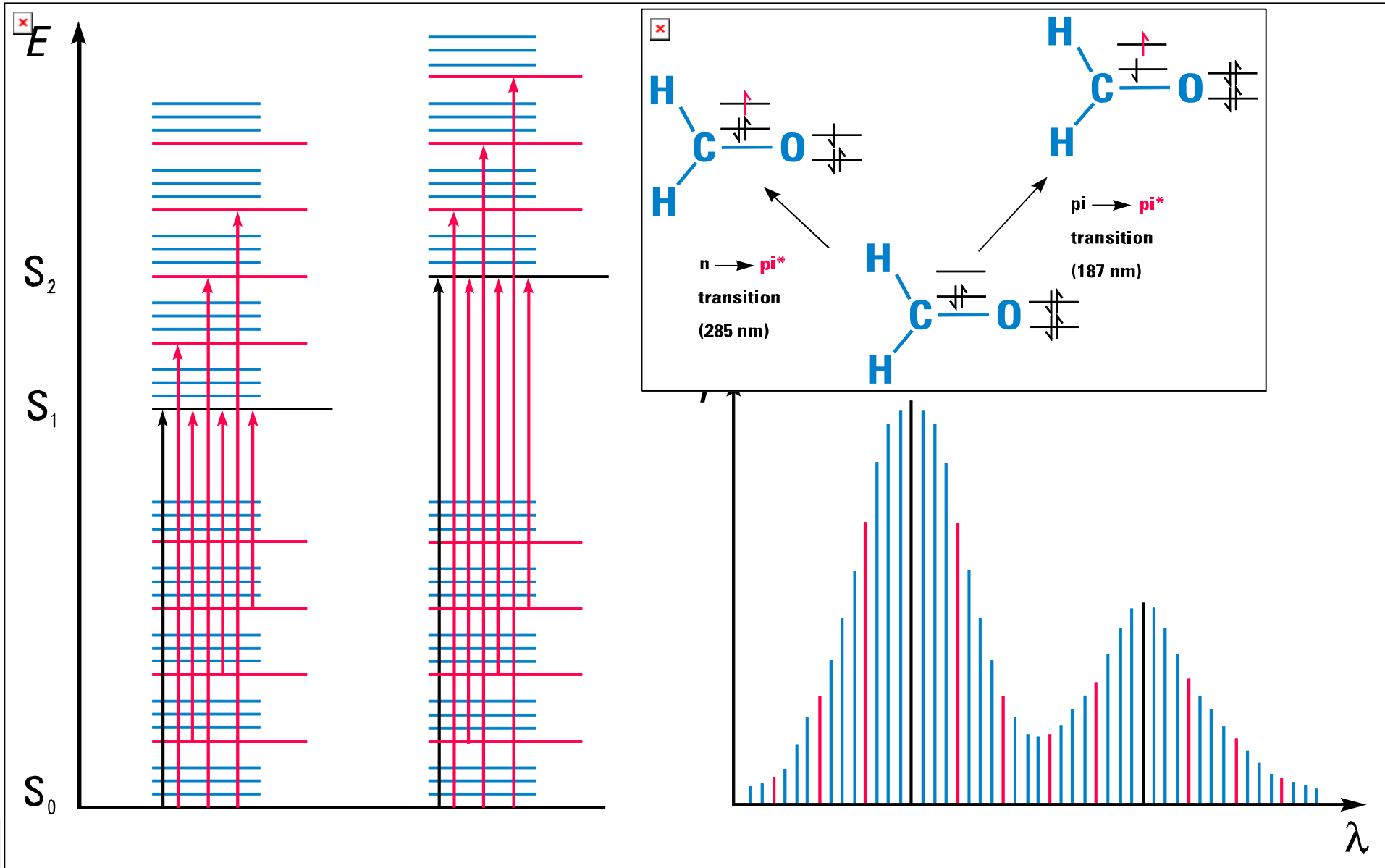
$$E_{\text{ph}} = \Delta E$$



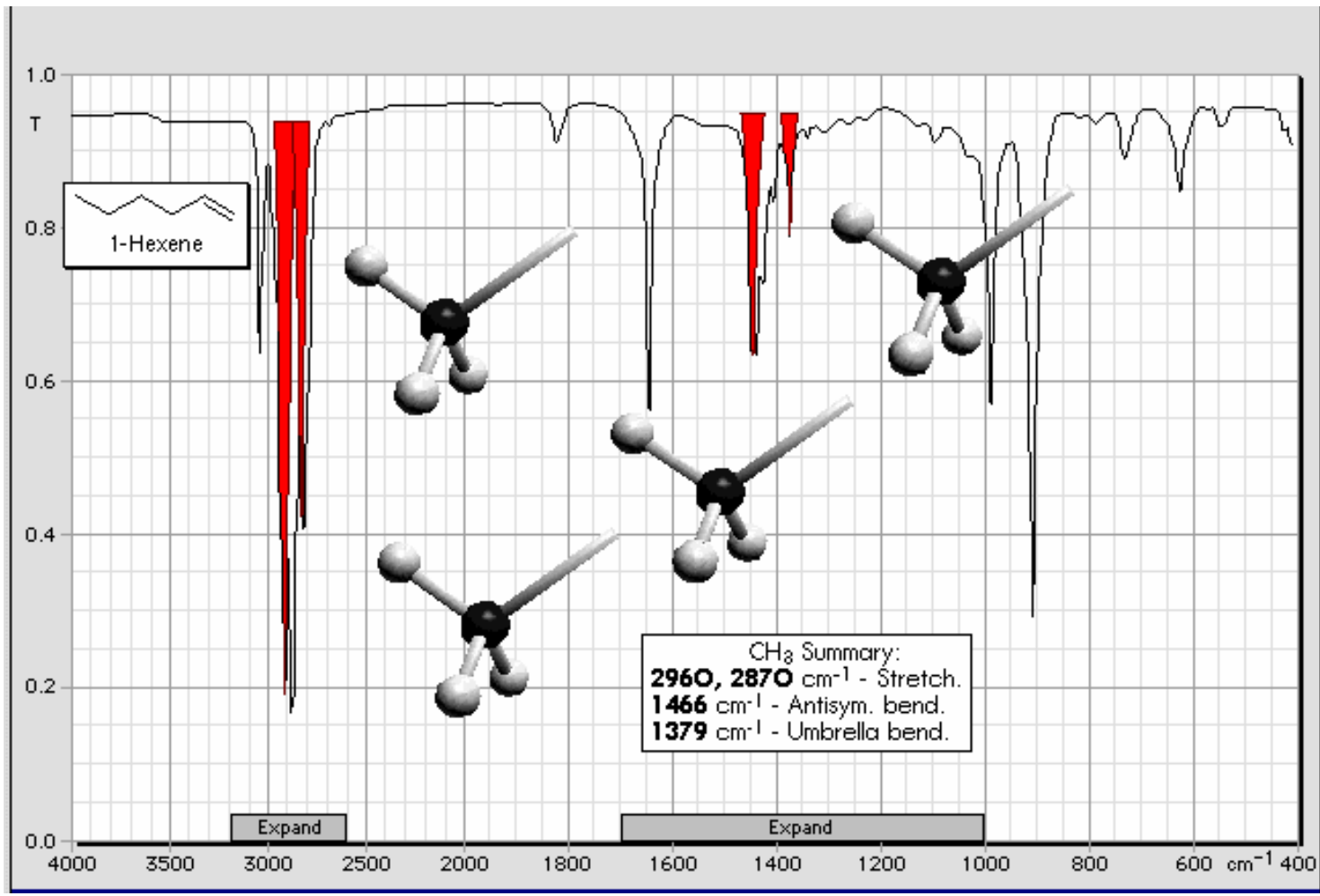
THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



Електрони преходи при UV-видима спектри на формалдехид



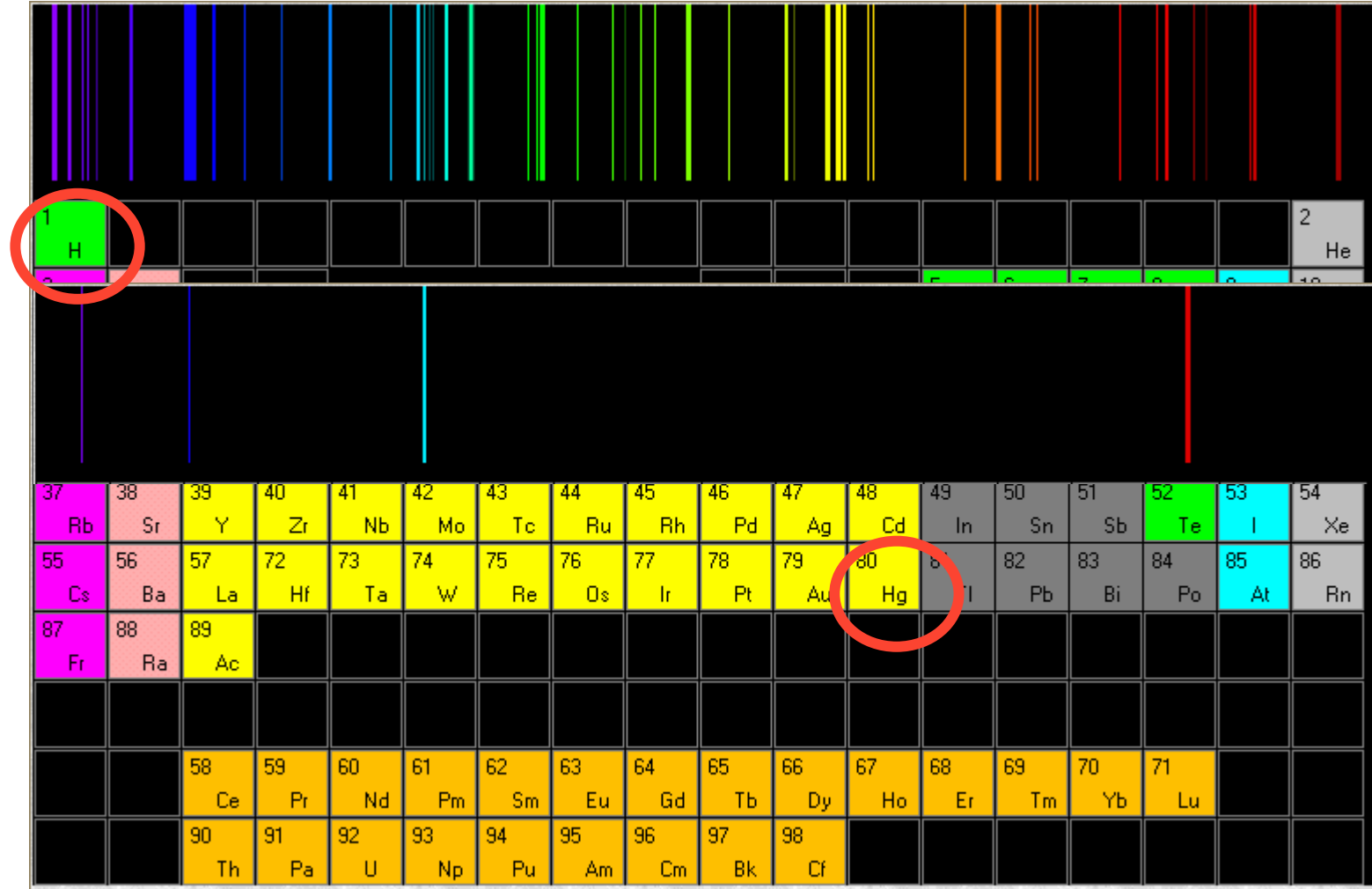
Вибрационни преходи отчетени чрез ИЧ спектрометрия



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



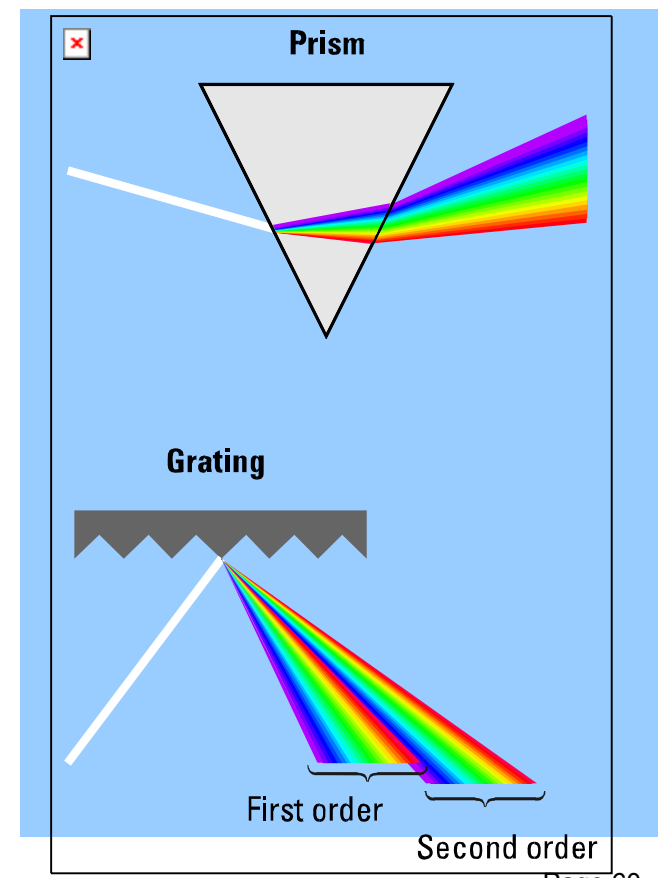
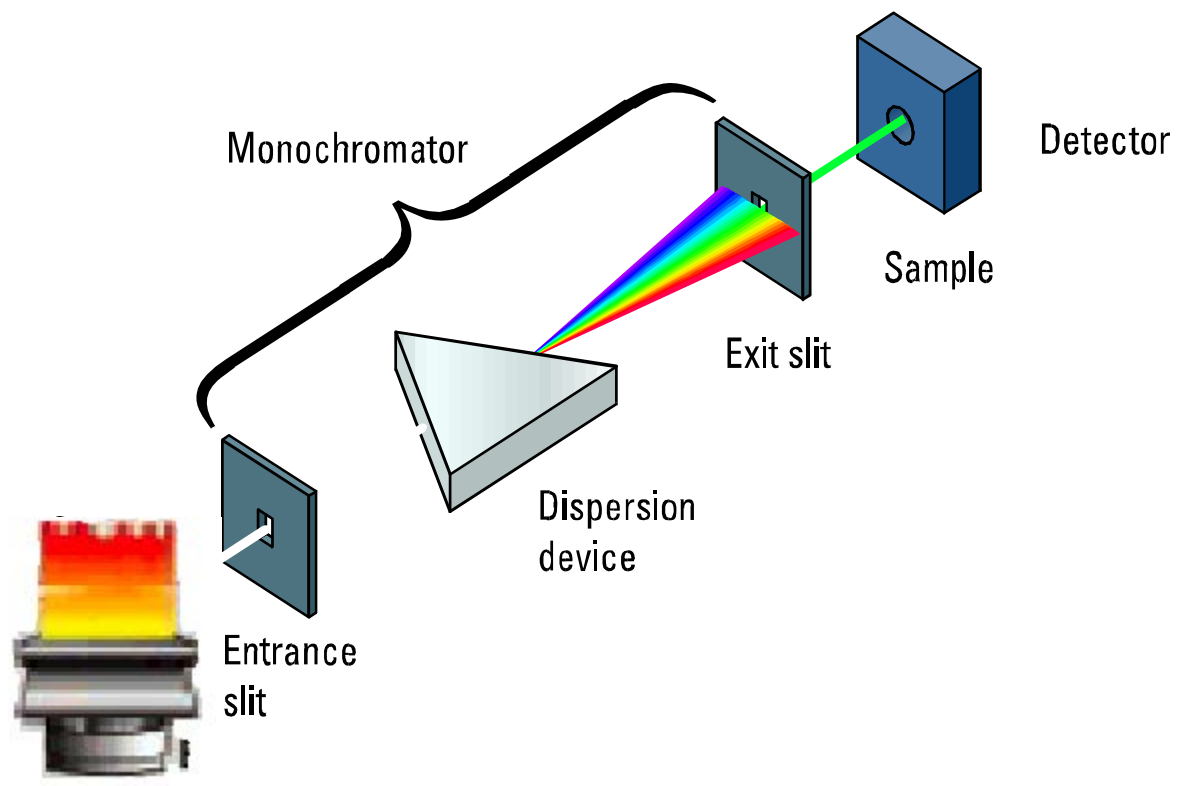
Спектрални емисионни линии на Hg и H



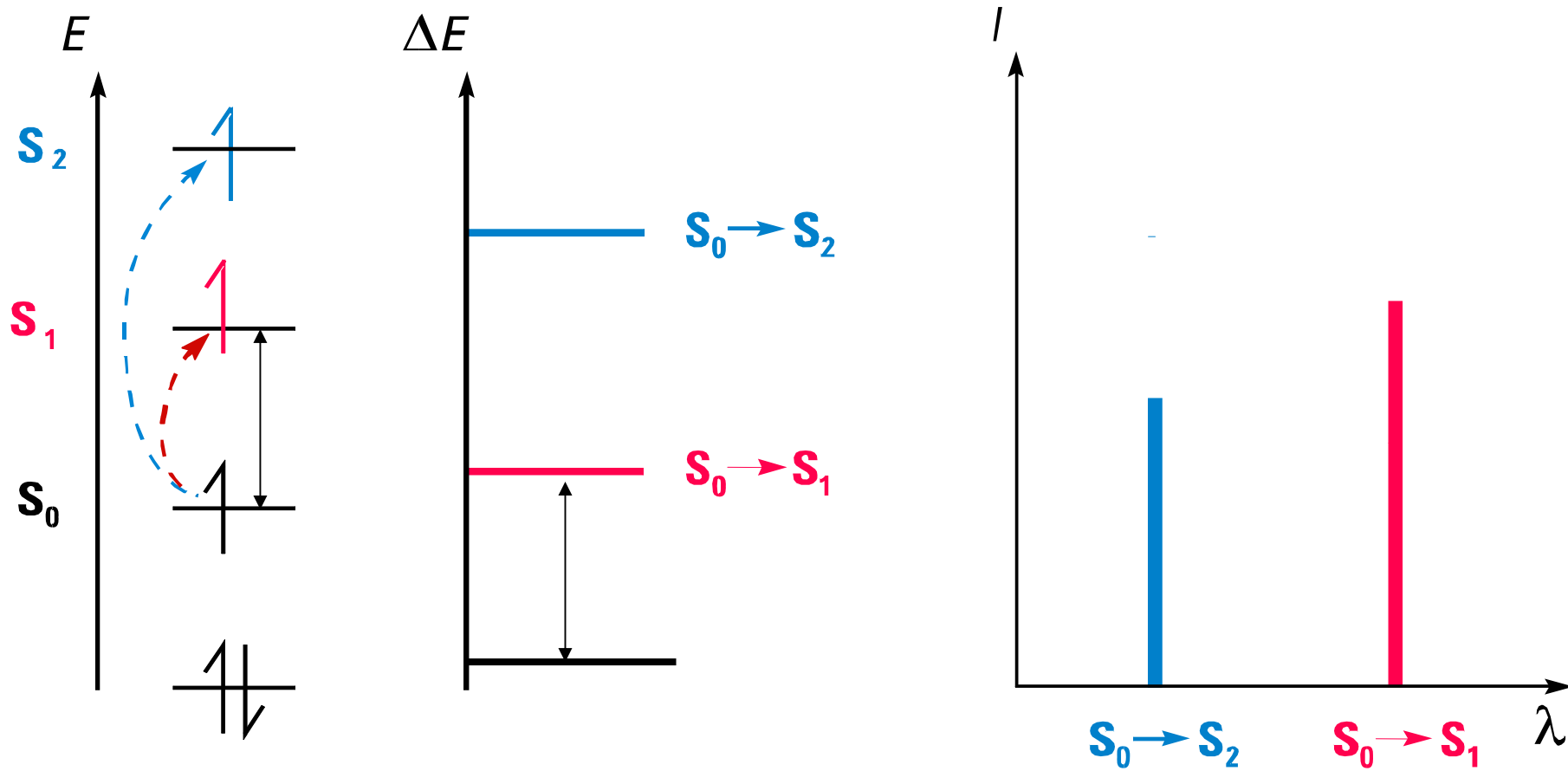
$$E_{ph} = hc/\lambda = \Delta E = E^* - E^0$$



Пламяков емисионен спектрометър



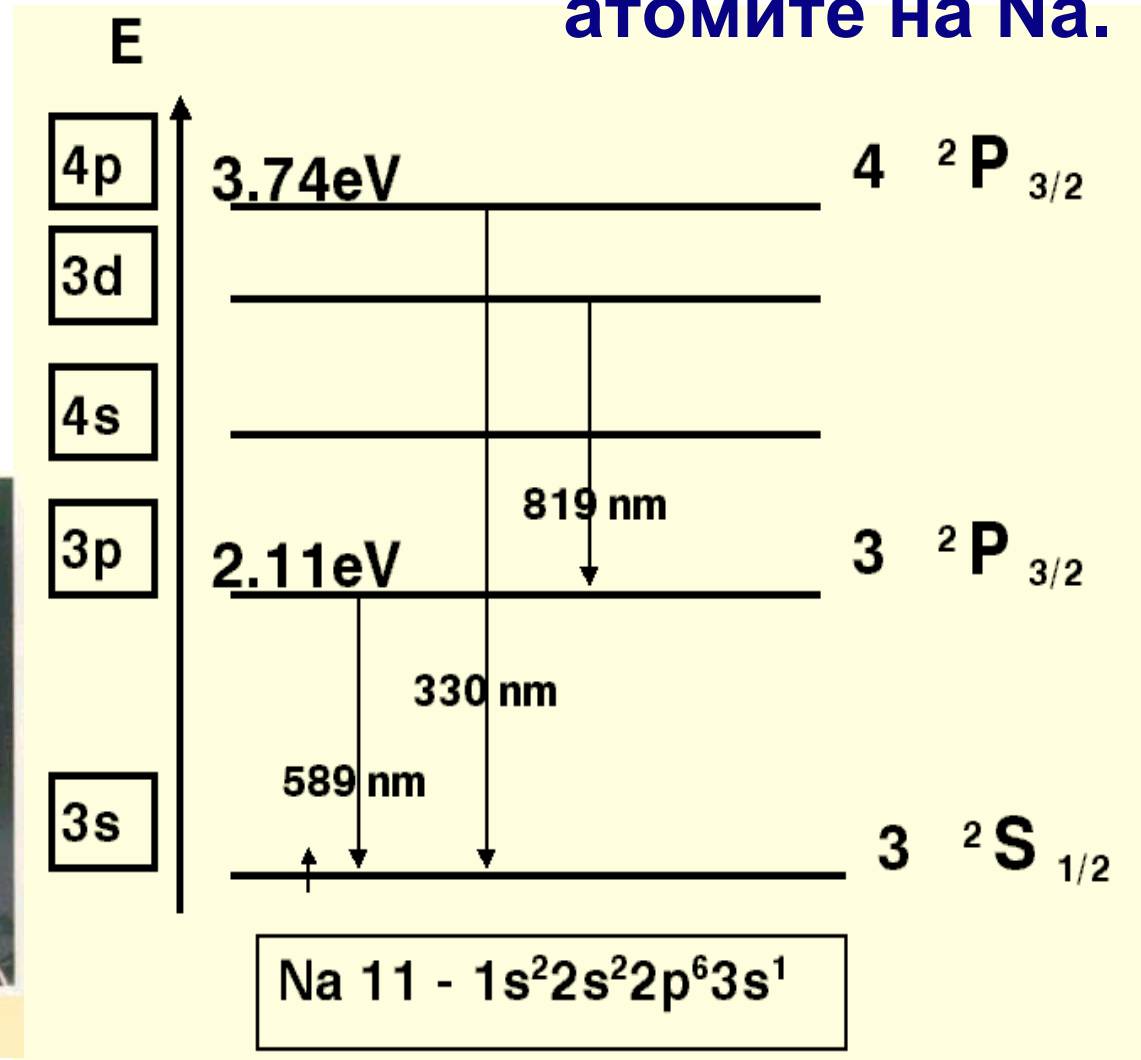
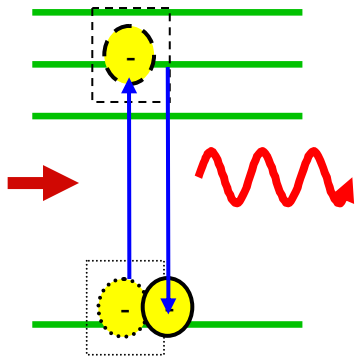
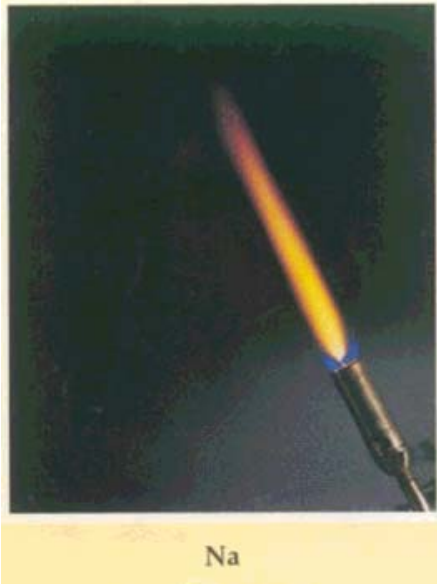
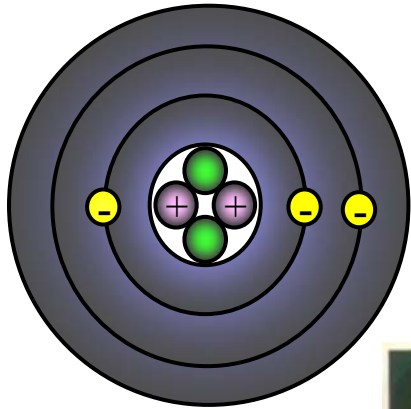
Електрони преходи на валентни e^- в атомите - линейни спектри



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



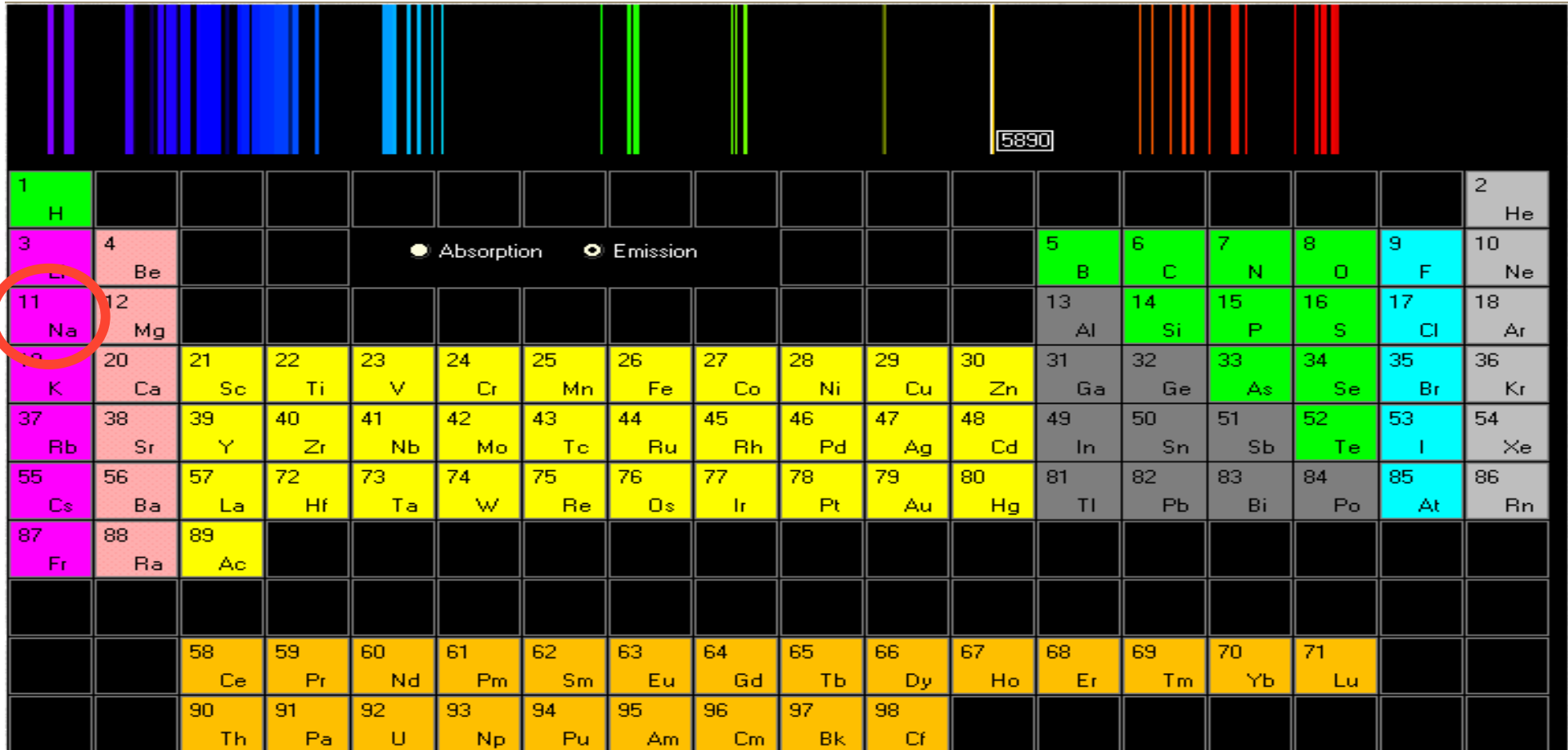
Електрони квантови преходи на валентни e⁻ при атомите на Na.



$$E = hc/\lambda = \Delta E = E^* - E^0$$



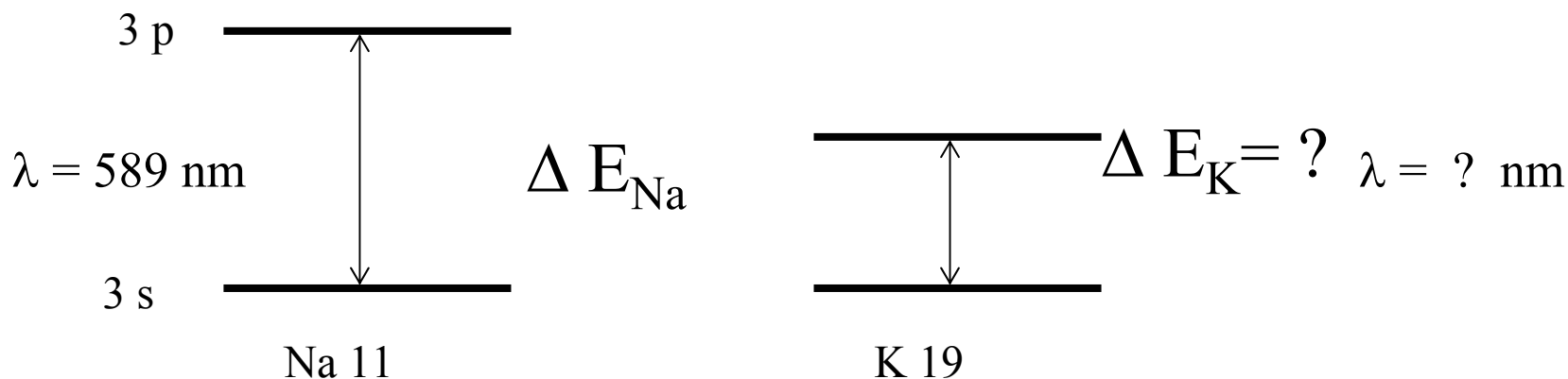
Емисионен спектър на Na



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



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
E eV	2.11	1.62	1.60	1.46	2.95	2.70	5.02	5.83	4.3	5.59	6.43
$\lambda \text{ nm}$	589.0	766.6	780.0	852	422.7	460.7	248.3	213.8	309.3	223.0	193.7



АТОМНИ ЛИНИИ

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



Връзки на Ръсел-Саундерс L – S връзки

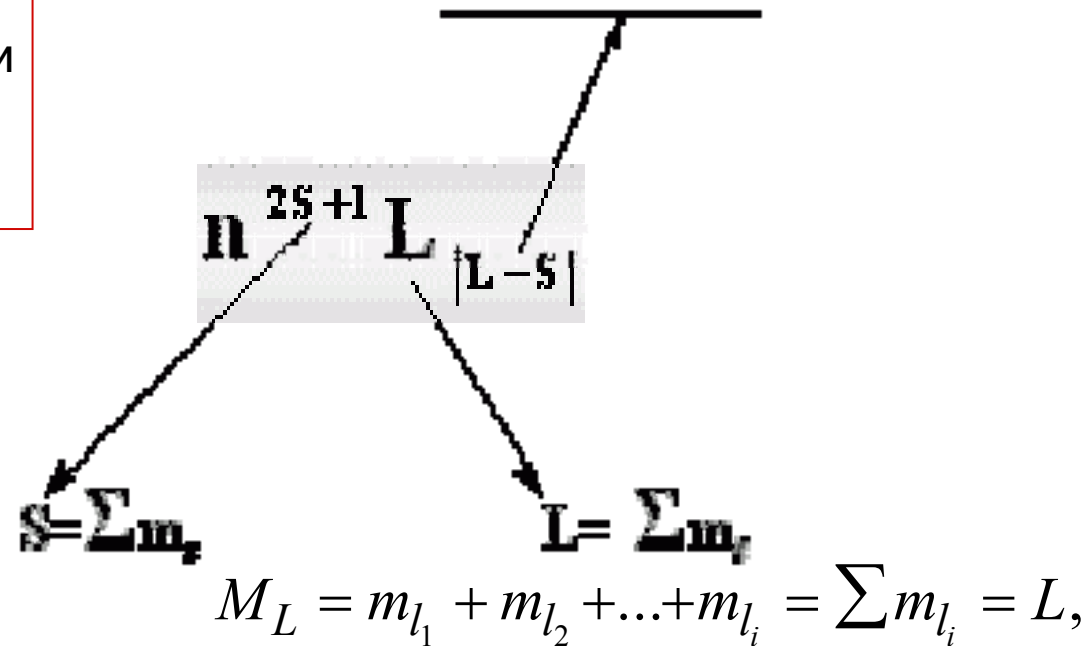
Подборни правила

- **L** се променя с ± 1 или остава без изменение
- Преходи с промяна на **S** са забранени
- **J** се изменя също с ± 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 $J = |L + S|$



Electronic configurations

Electrons must always enter the first available orbital of lowest energy.

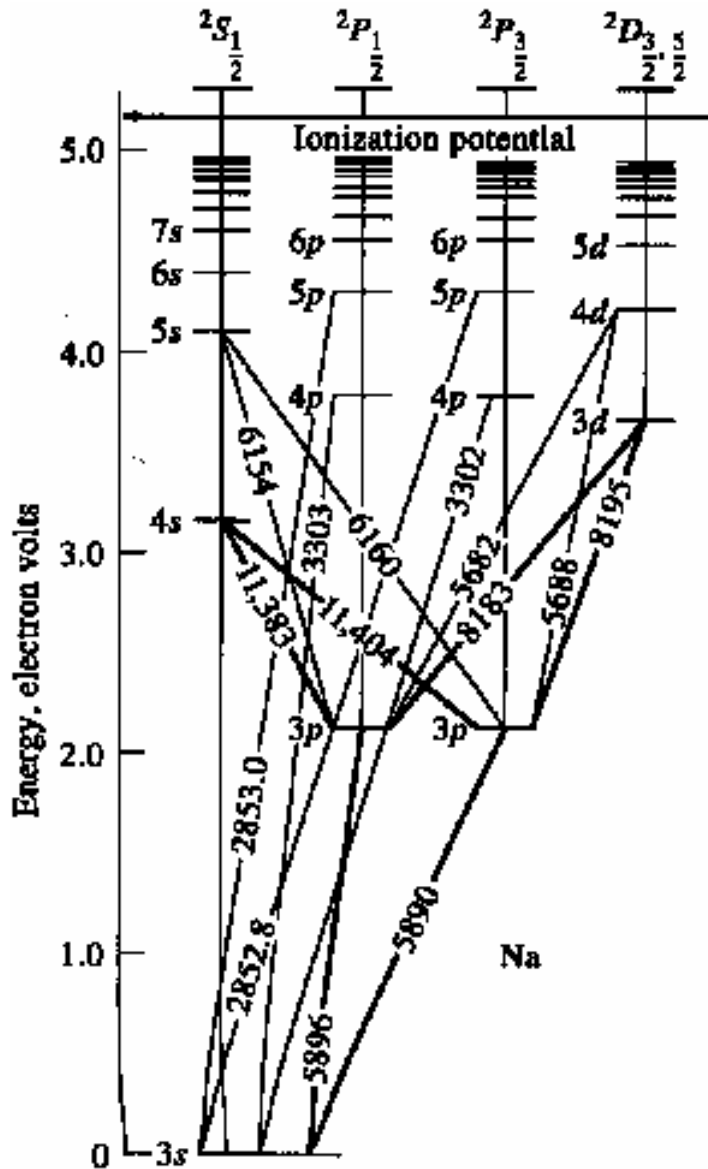
Electronic configurations for ground-level atoms of the first 28 elements, once a shell is fully occupied (2 in K, 8 in L etc.) the next outer shell becomes in use...

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								$4S_{1/2}^0$
O 8	2	2	4								$3P_1$
F 9	2	2	5								$2P_{1/2}^0$

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						$4S_{1/2}^0$
S 16		Ne core		2	4						$3P_2$
Cl 17				2	5						$2P_{1/2}^0$
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				$2D_{1/2}$
Ti 22						2	2				$3F_2$
V 23			18		3	2					$4F_{1/2}$
Cr 24					5	1					$7S_3$
Mn 25		Ar core			5	2					$6S_{2/2}$
Fe 26					6	2					$5D_4$
Co 27					7	2					$4F_{4/2}$
Ni 28					8	2					$3F_4$



Гротриянова диаграма за Na



Видове преходи:

- Принудени и спонтанни
- Разрешени и забранени

Подборни правила за атомни преходи

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

Забранени преходи – малко вероятни (но все пак възможни)

Разрешени са преходи при които l се променя с ± 1

Преходи с промяна на спина са забранени

Разрешени са преходи само на един електрон

(едновременните преходи на електрони са забранени)



Вероятност на прехода

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

- Константа на Айнщайн за принуден преход



НАСЕЛЕНОСТ НА ЕНЕРГЕТИЧНИТЕ НИВА

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 ΔE квантовия преход и право пропорционална на температурата

◆ УРАВНЕНИЕ НА БОЛЦМАН



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

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



ПОДБОРНИ ПРАВИЛА ЗА АТОМНИ ЕЛЕКТРОННИ ПРЕХОДИ

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 ℓ се променя ± 1

Преходи с промяна на спина са забранени

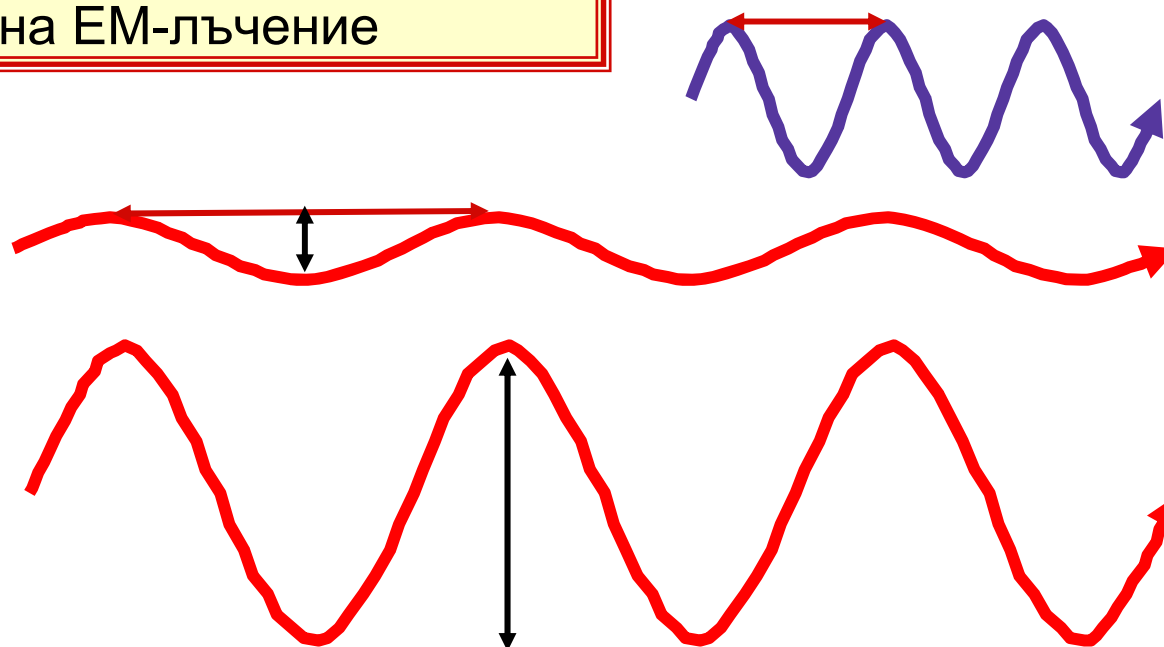
Разрешени са преходи само на един електрон

(едновременните преходи на електрони са забранени)



Качествен и количествен анализ!

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



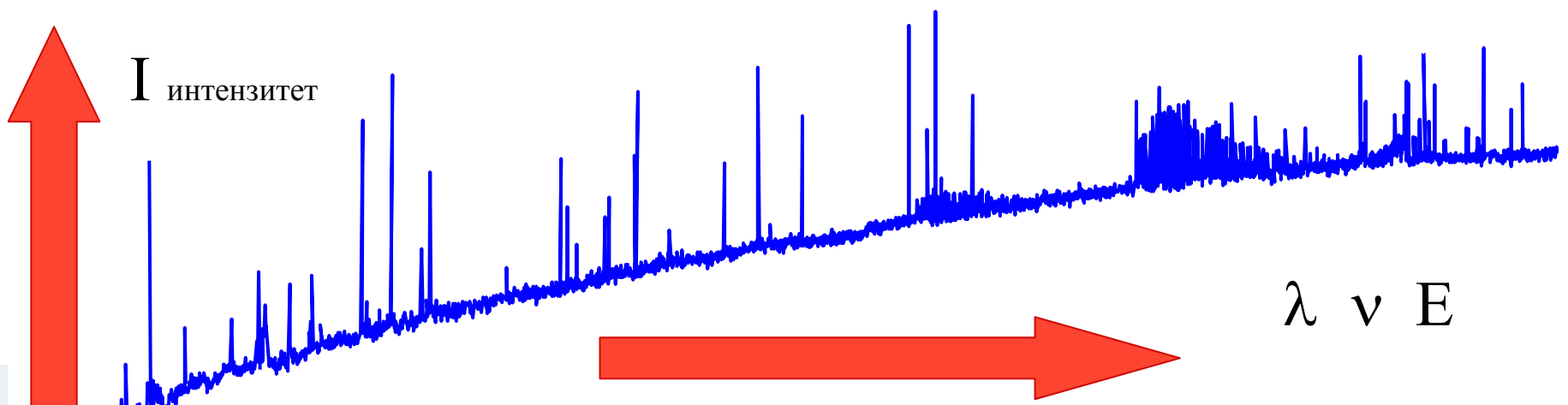
• Количествена характеристика е интензитетът на ЕМ-лъчение



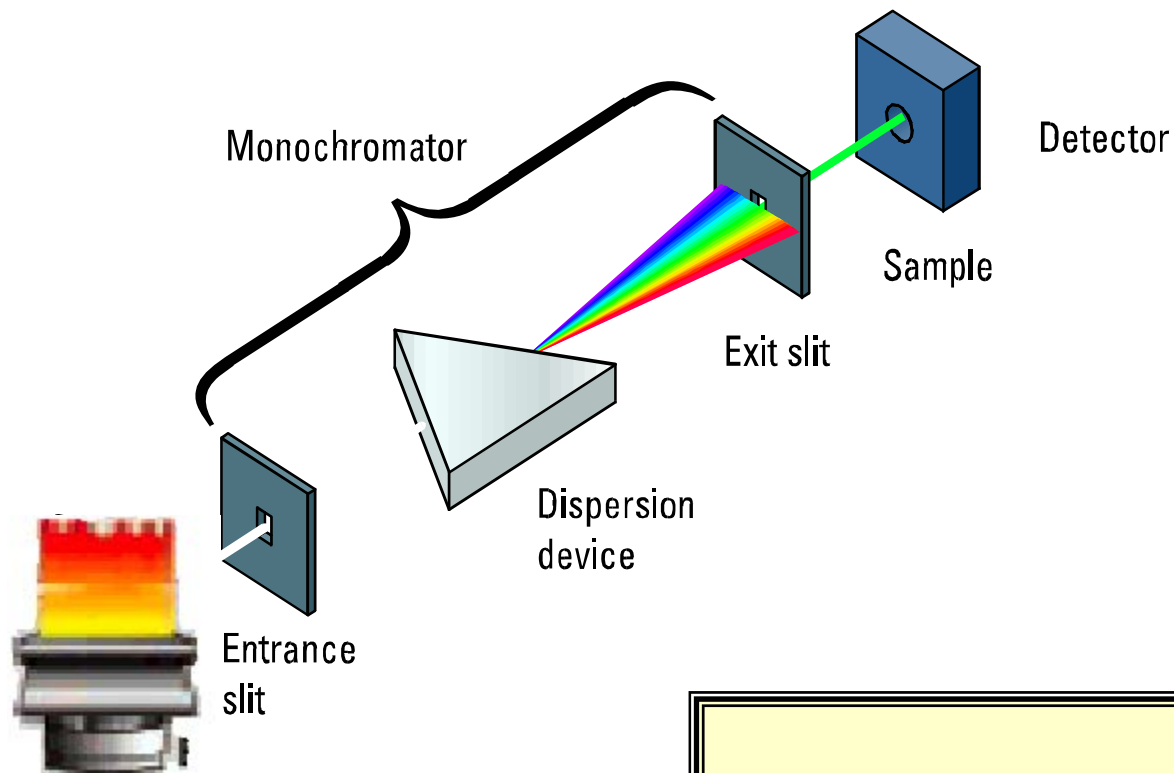
Качествен и количествен спектрален анализ!

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

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



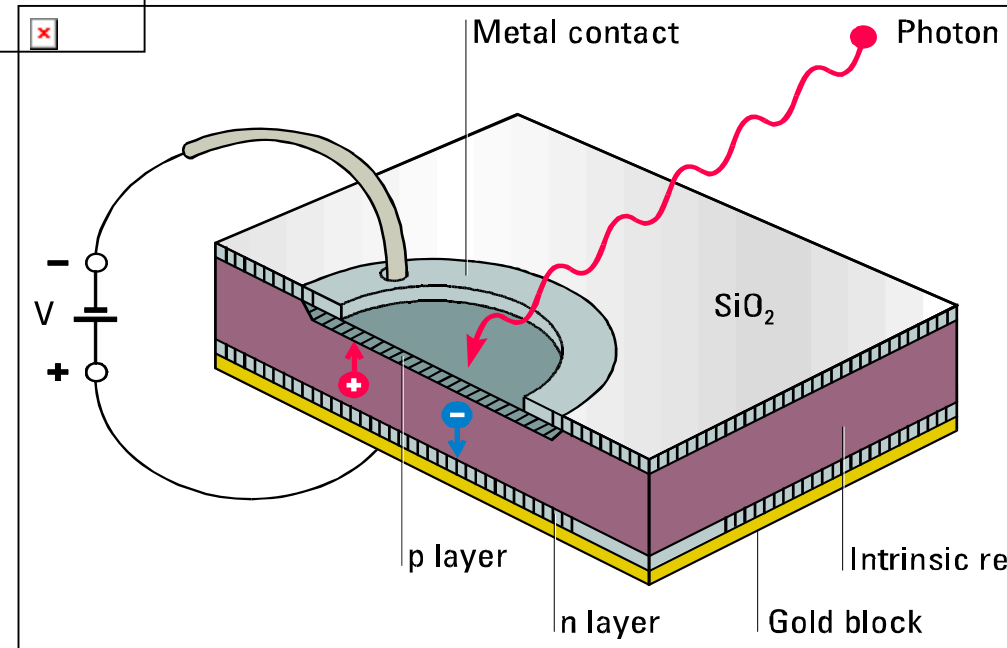
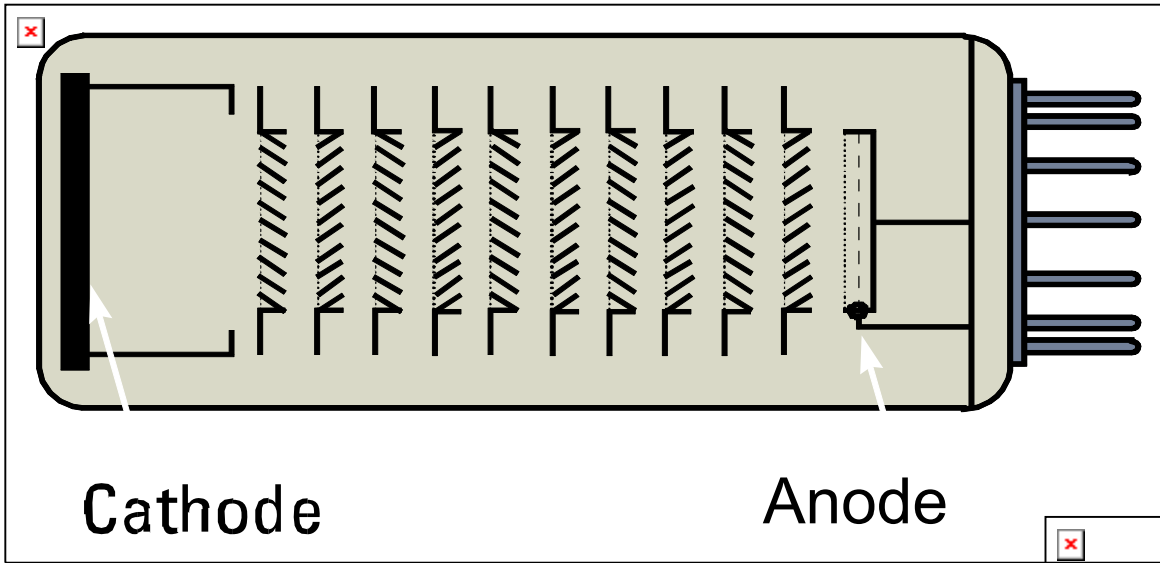
Пламяков емисионен спектрометър



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



Фотоклетка и фотоумножител

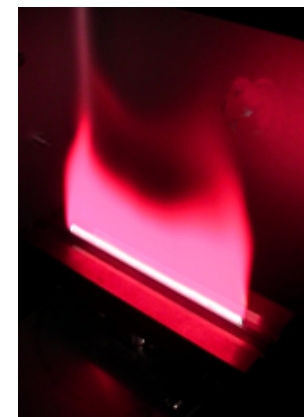




ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ 3

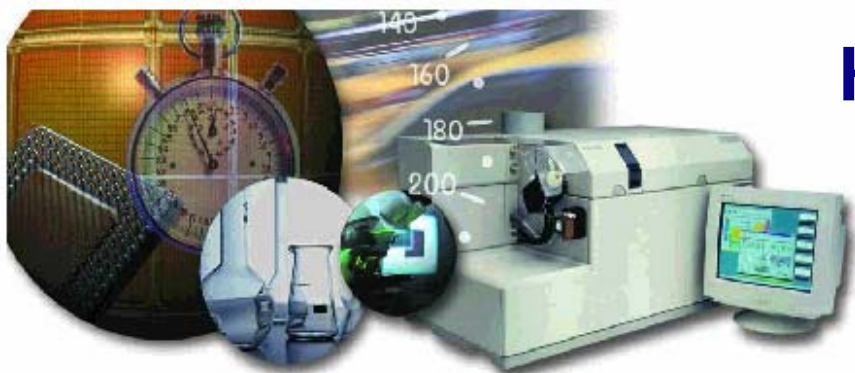
ПЛАМЪКОВ
АТОМНО-ЕМИСИОНЕН
и АБСОРБЦИОНЕН АНАЛИЗ



FAES и FAAS

КОЛИЧЕСТВЕНИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

УХ II курс редовно летен семестър 2005



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.**
- **Закон на Болцман за Населеностите на енергетичните нива.**
- **Интензитет на емисионните линии**

3. Пламъков Атомно-абсорбционен анализ FAAS

- **Закон на Кирхов, Правила на Уолш**
- **Монохроматични лампи - източници на възбуждане. HCL EDL**
- **Закон на Буге-Ламберт-Беер**

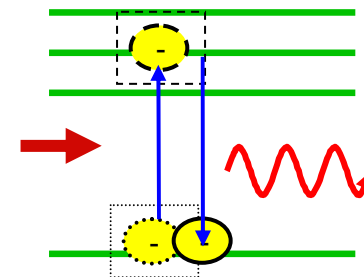
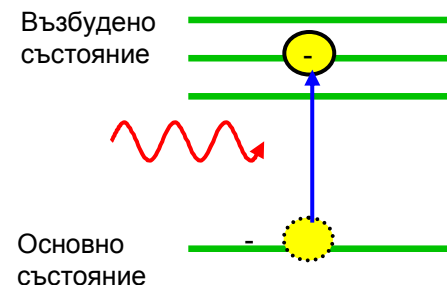


СПЕКТРАЛЕН АНАЛИЗ

Спектралните анализи ползват 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 ΔE 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.



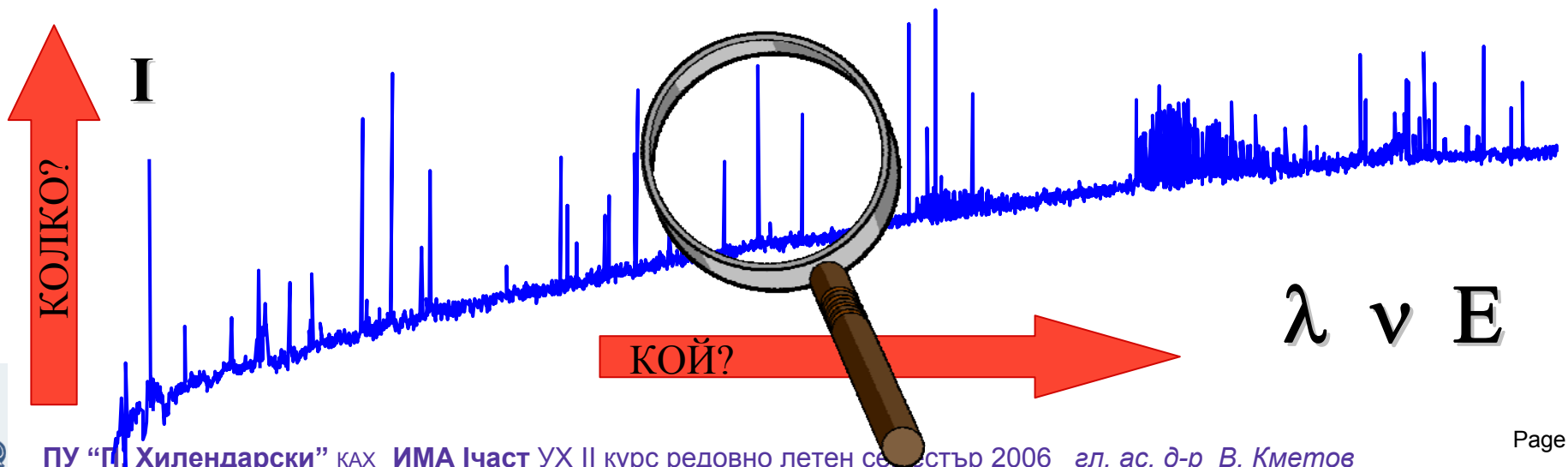
$$E_{\phi} = h\nu = hc/\lambda = \Delta E = E^* - E^0 = E_{\phi}$$



Качествен и количествен спектрален анализ!

КАЧЕСТВЕНИЙТ АНАЛИЗ В СПЕКТРОСКОПИЯТА се основава на характеристикността на спектъра регистриран за анализираното вещество (САФ). **Качествени характеристики са дължина на вълната (λ), честота (ν) 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



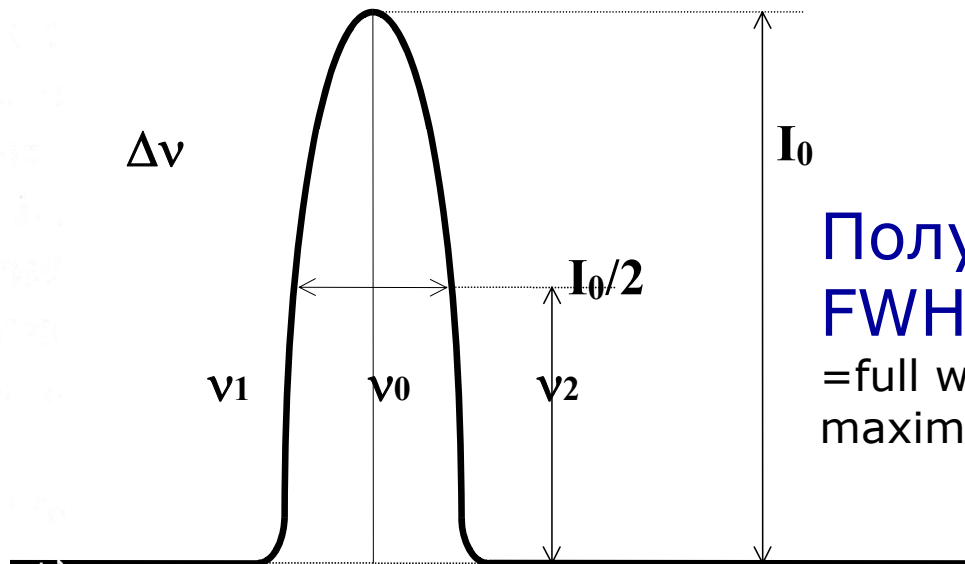
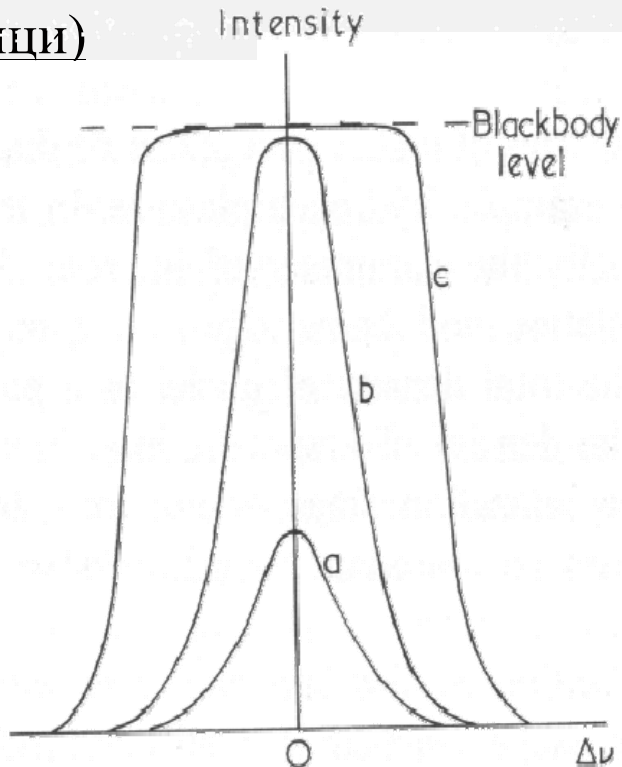
АТОМНИ ЛИНИИ

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)



**Полуширина
FWHM**
= full width at half
maximum

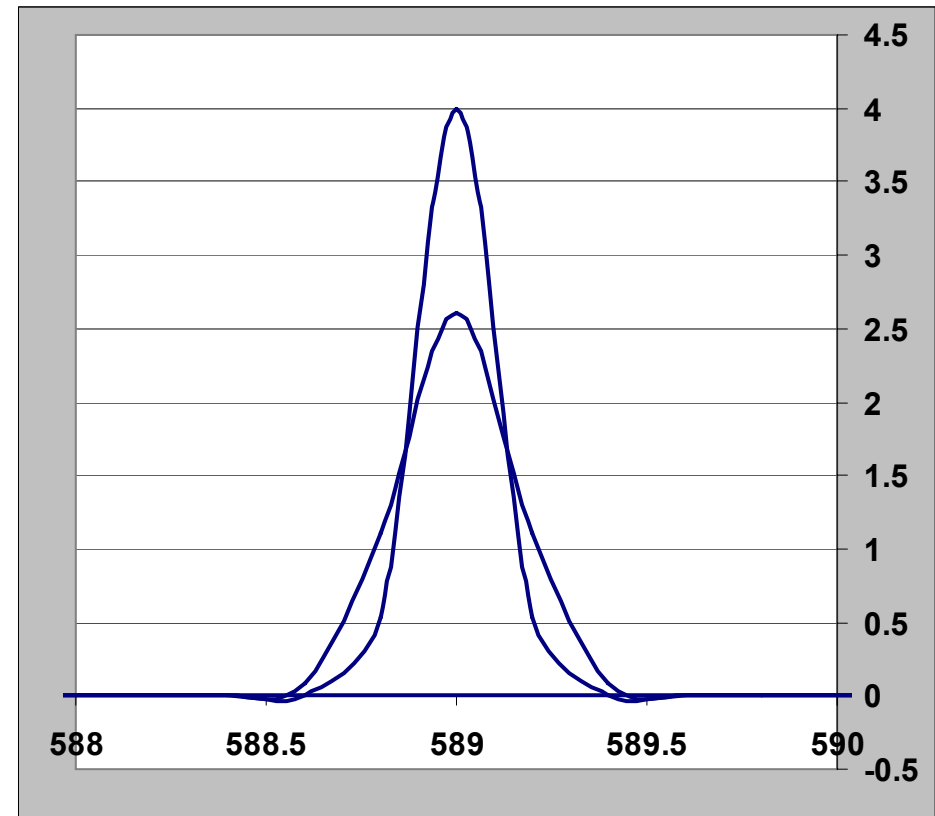
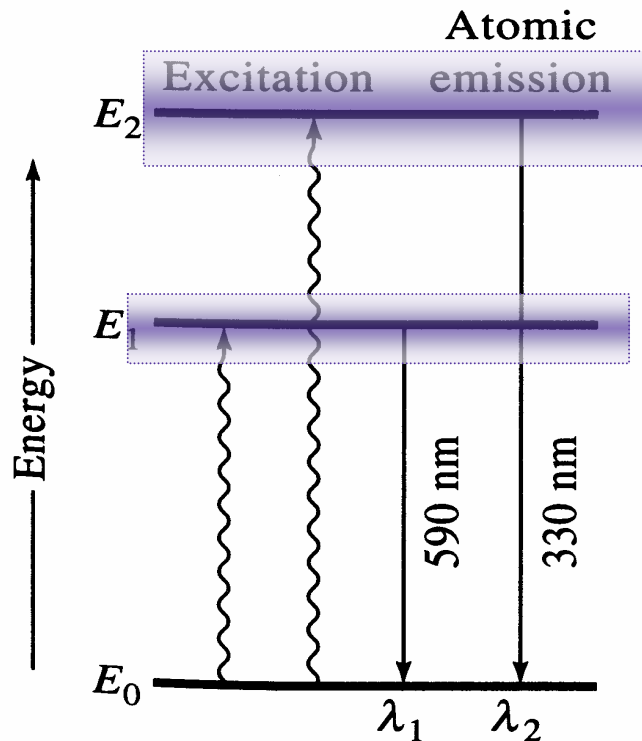


Естествено Уширение

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.

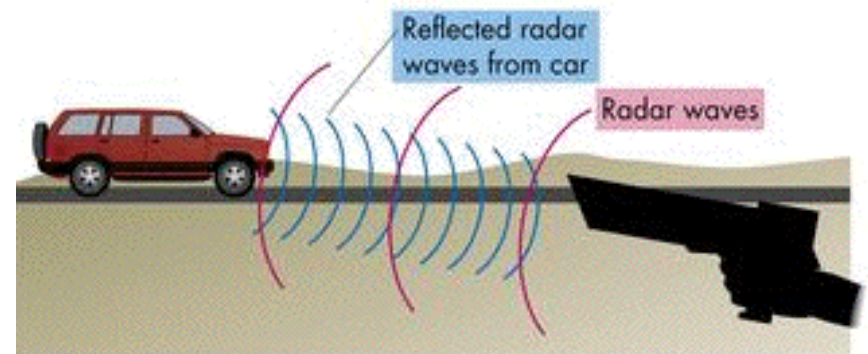
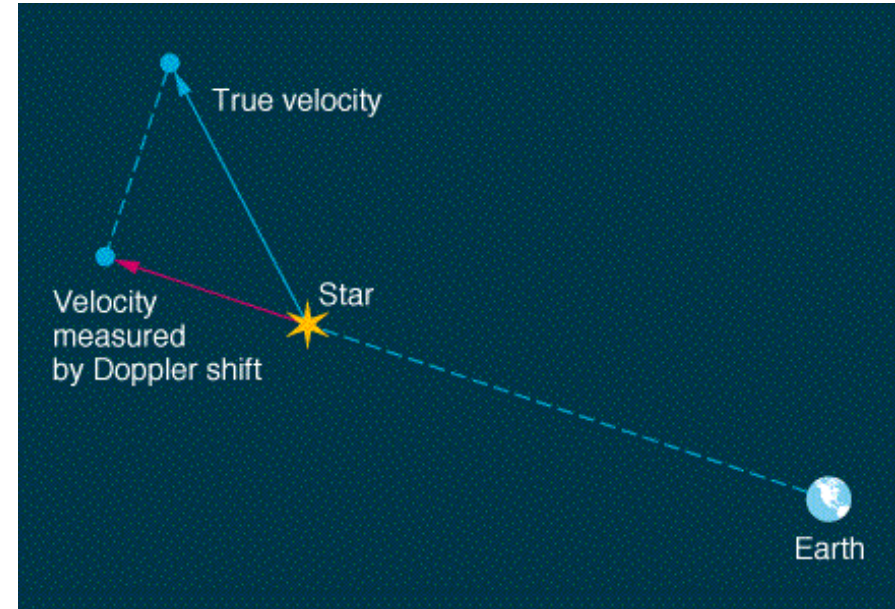
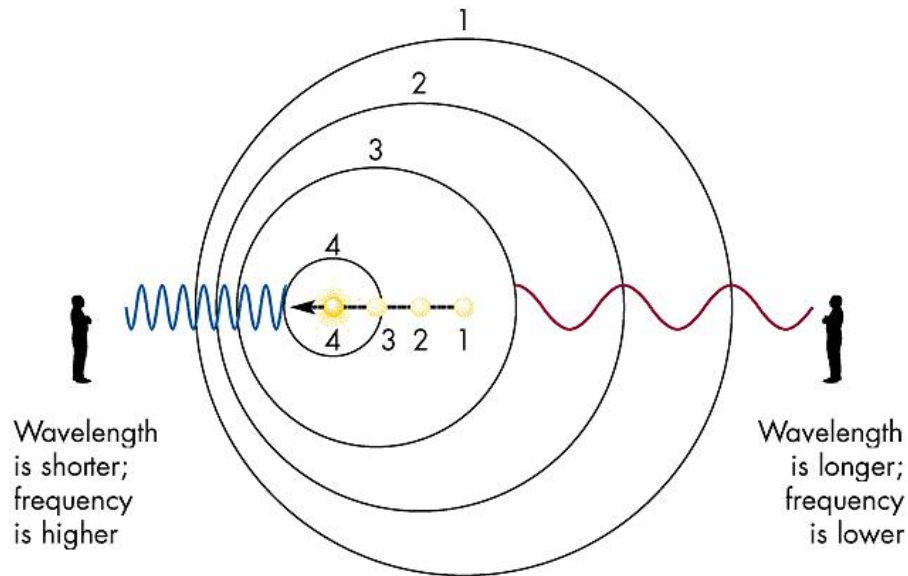
Принцип на неопределеността на Хайзенберг

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



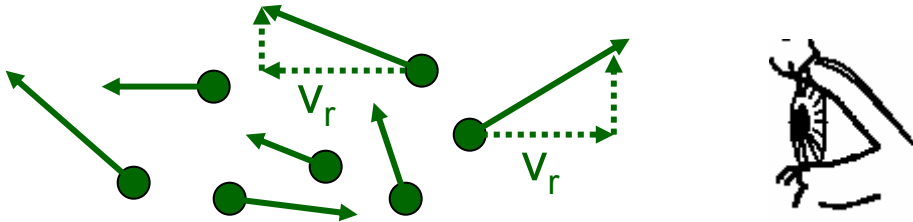
Доплерово уширение

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

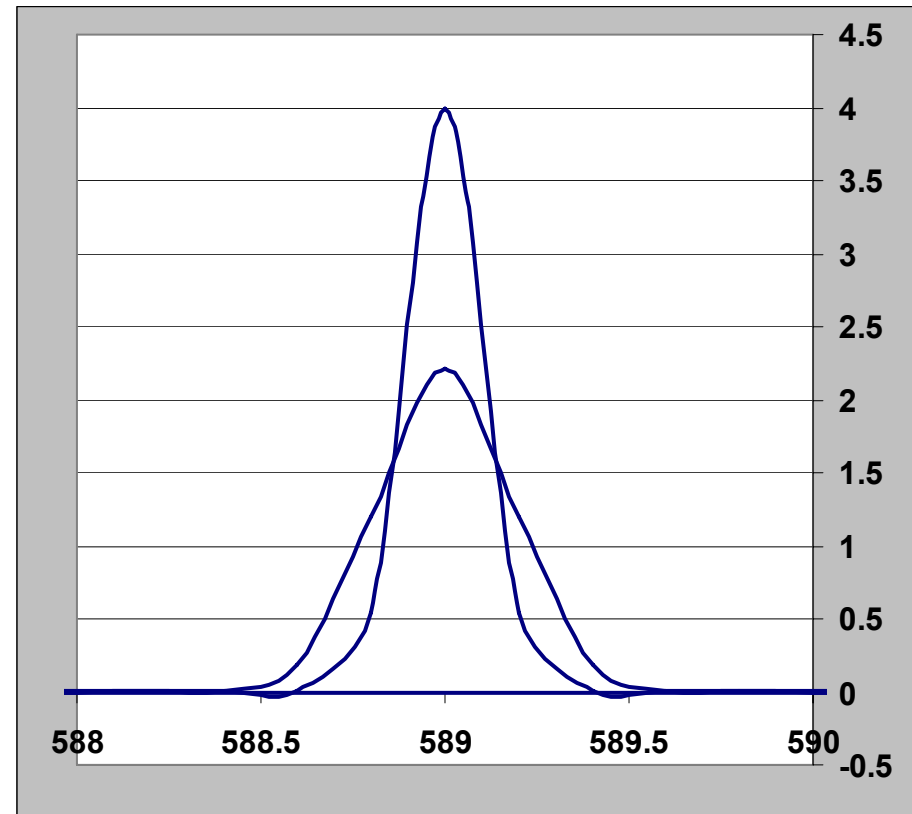


Доплерово уширение

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

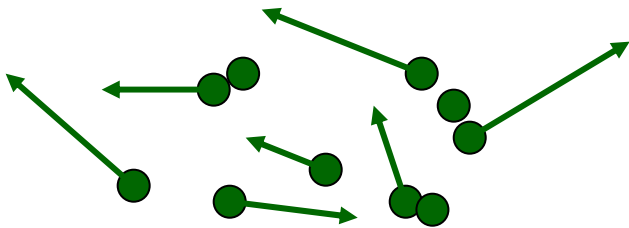


$$\Delta \nu_D = \frac{\nu}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

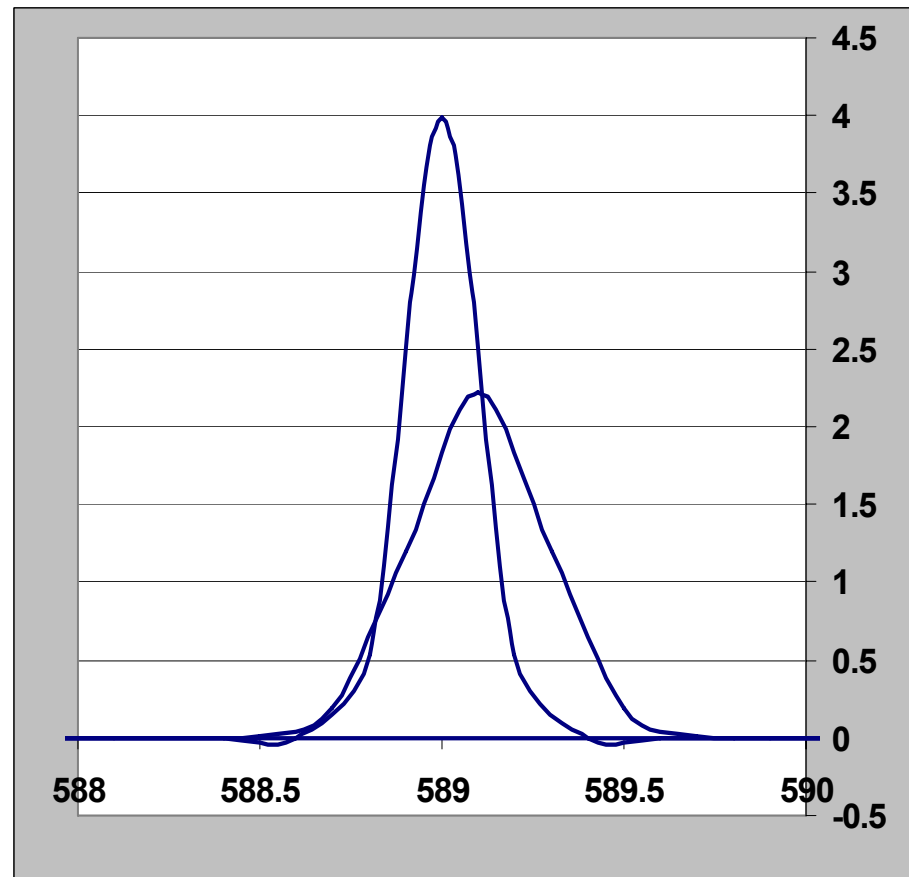


Лоренцово Уширение

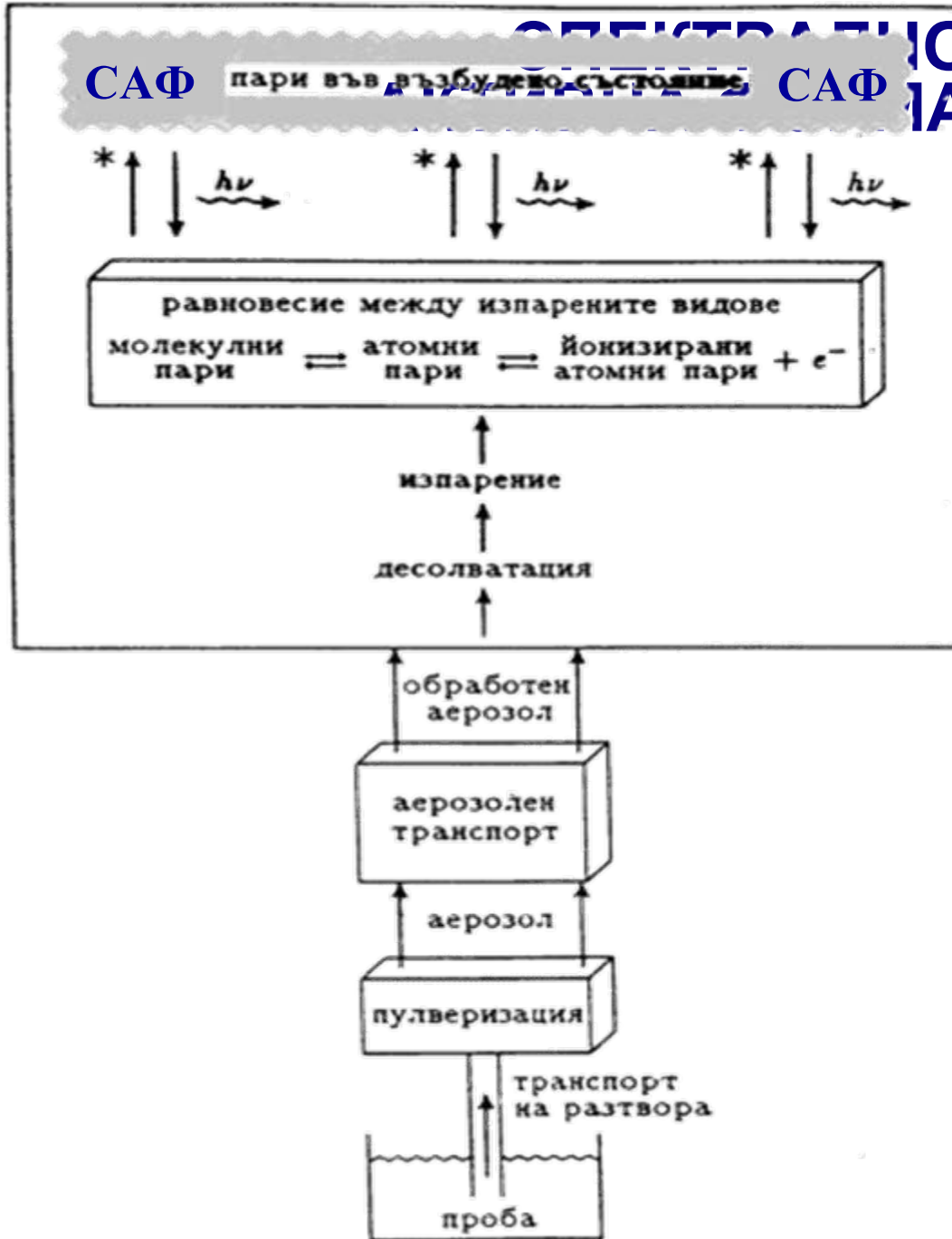
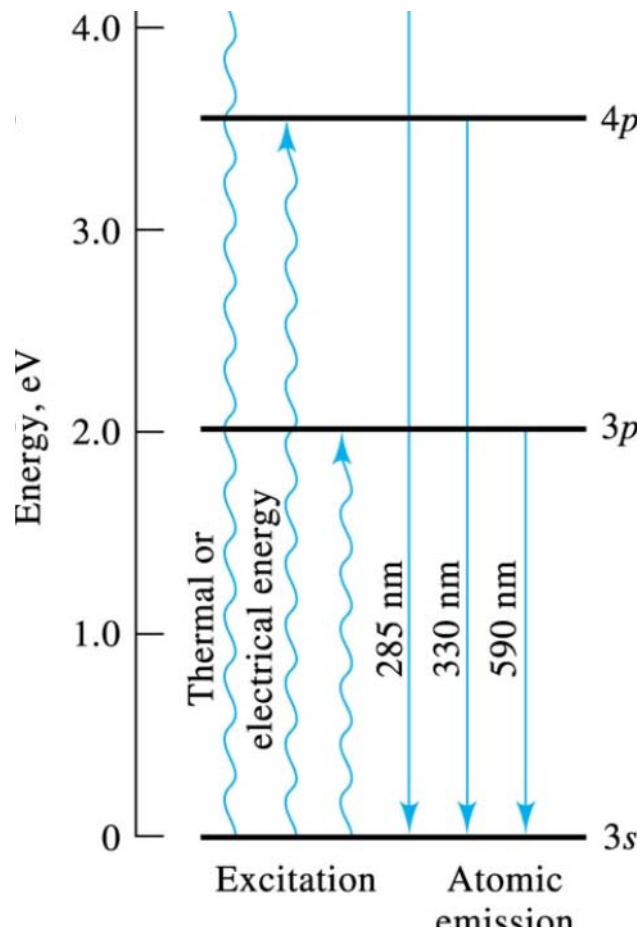
Лоренцово уширение: следствие на ударите между частиците- зависи от налягането (P). Несиметрично - отместено към по-големите дължини.



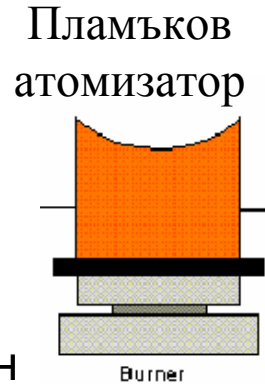
$$\Delta \nu_P = \frac{\sigma_L^2 N_2 \sqrt{2\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}}{\pi}$$



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



Пламяков емисионен спектрометър



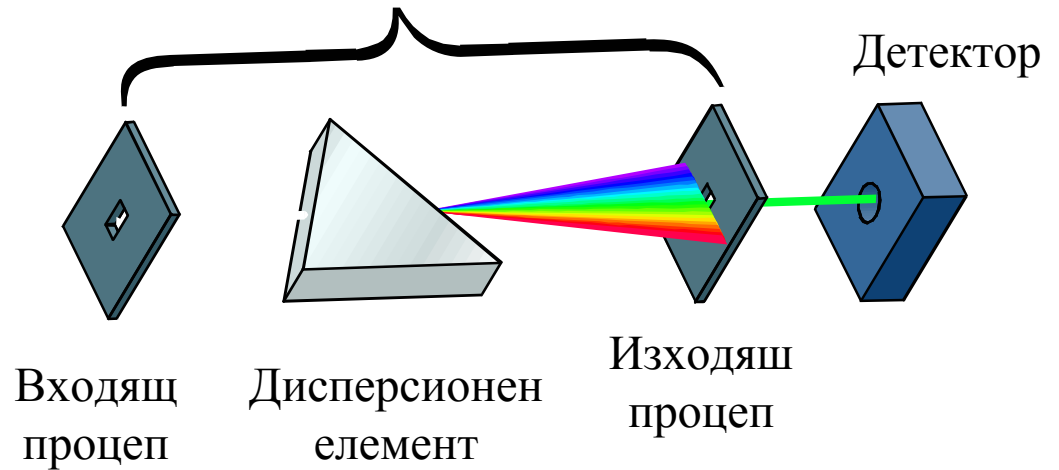
Пламяка НЕ Е ефективен източник на възбуждане !!!

Недостатъчно еротична среда

НЕДОСТАТЪЦИ НА FAES

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

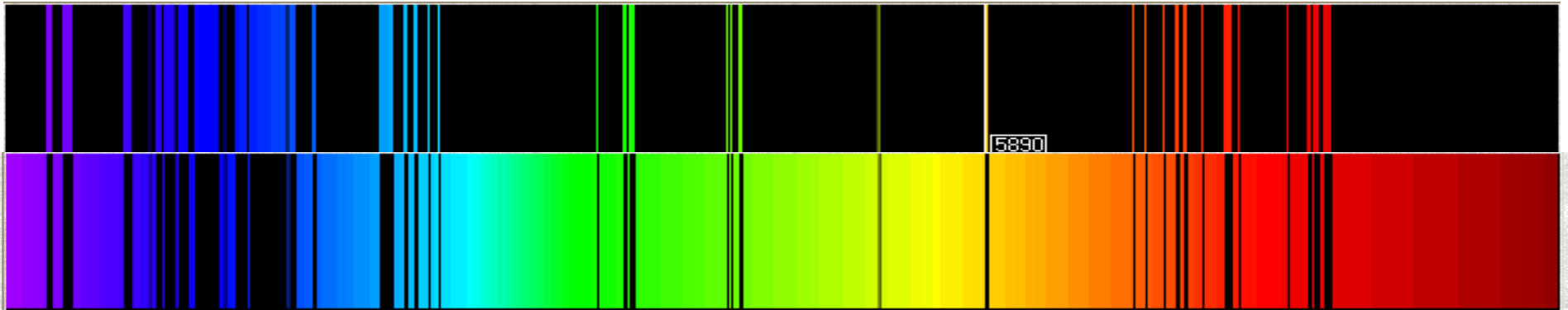
МОНОХРОМАТОР



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



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



1 H									2 He
3 Li	4					7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12					15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20					33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38					51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56					83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88								
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61				
		90 Th	91 Pa	92 U	93				
							71 Lu		

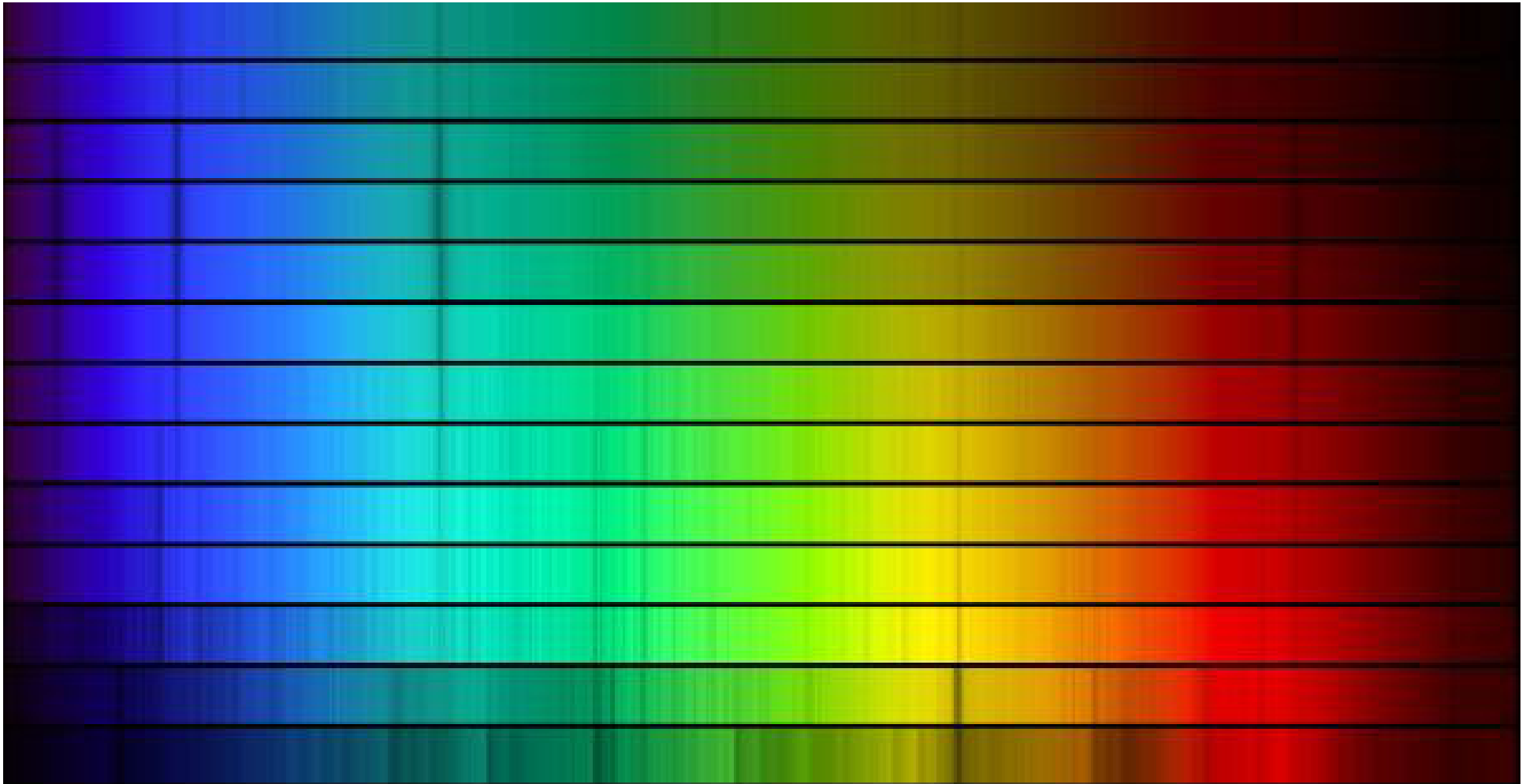
Excited State

Ground State

$$E = hc/\lambda = \Delta E = E^* - E^0$$

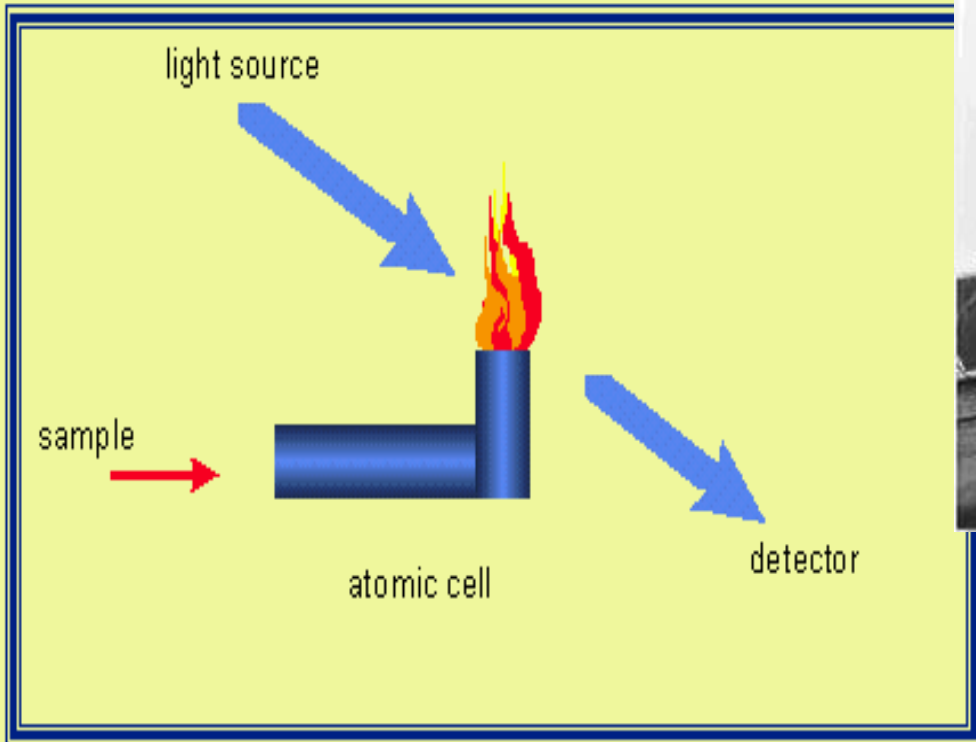
Тъмни линии в спектъра на слънцето

Frownhoffer



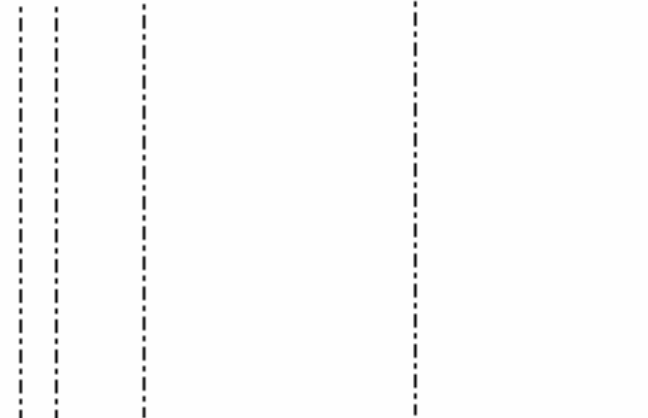
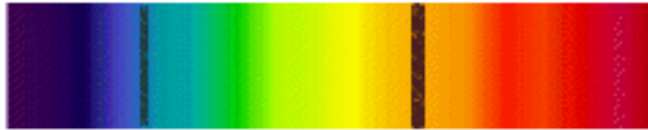
Пламъкова Атомно-Абсорбционна спектрометрия FAAS Alan Walsh

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

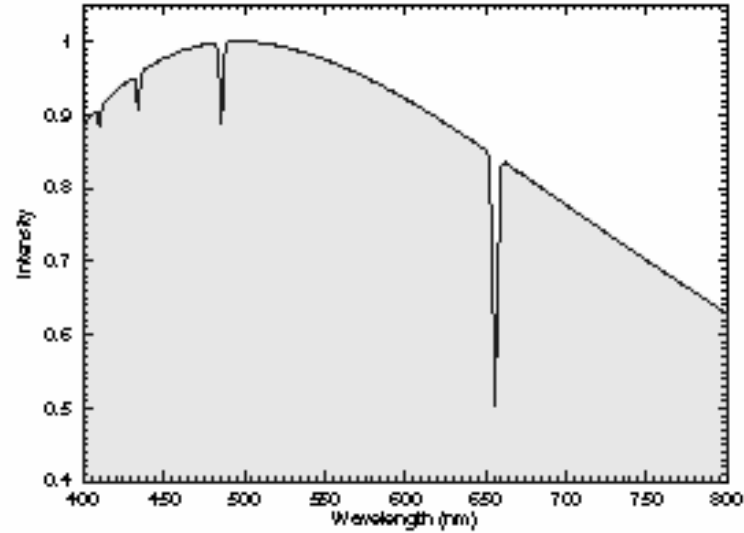
absorption line spectrum



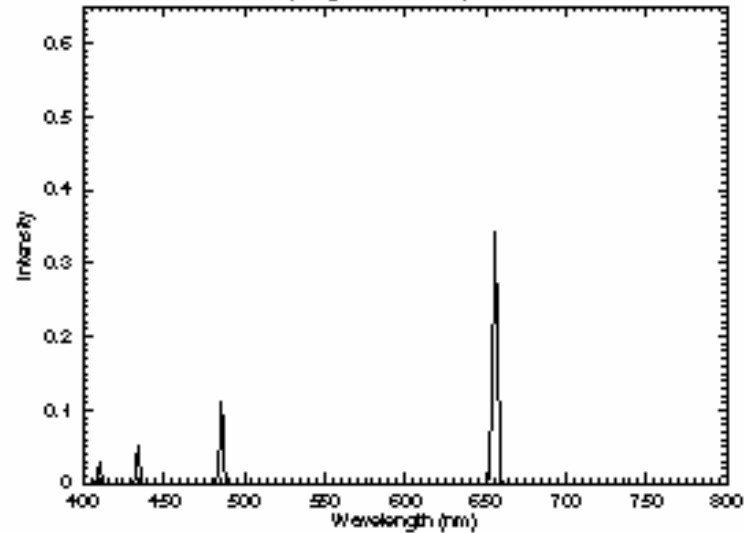
emission line spectrum



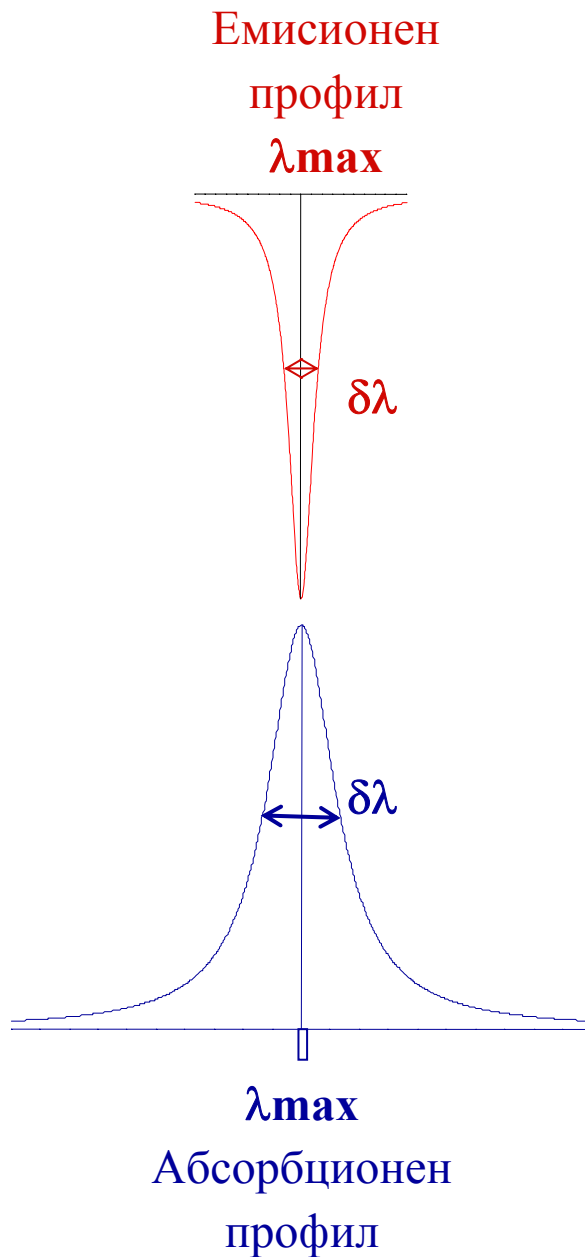
Hydrogen Absorption Spectrum



Hydrogen Emission Spectrum



Условия на Уолш:



- Максимум на профила на линията на емисионния източник трябва да съвпада с максимум 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.

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



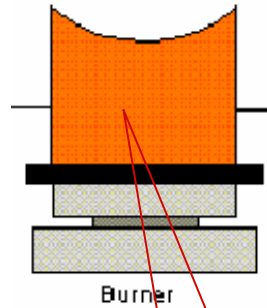
Пламяков атомно-абсорбционен спектрометър

Източник на възбуждане отговарящ на условията на Уолш



Кухо-катодна лампа

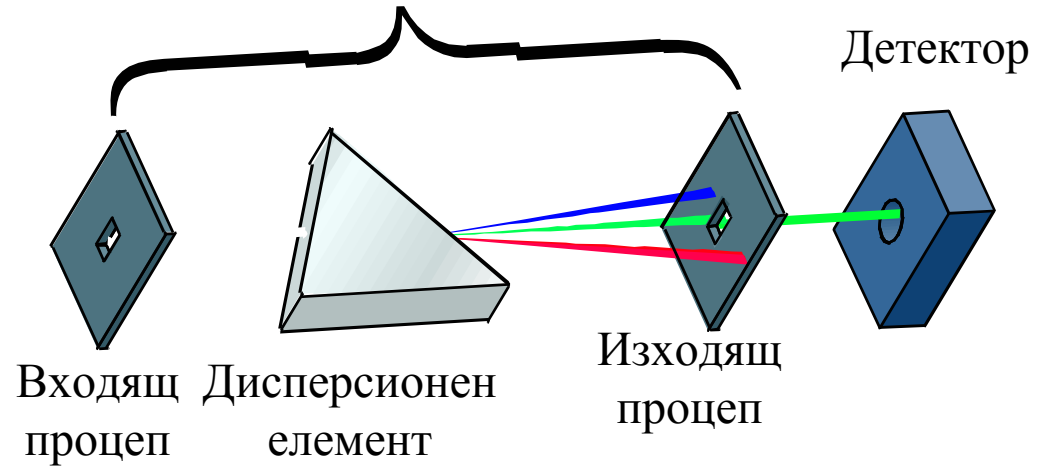
Пламяков атомизатор



Burner

САФ
Свободни атоми в основно състояние

МОНОХРОМАТОР

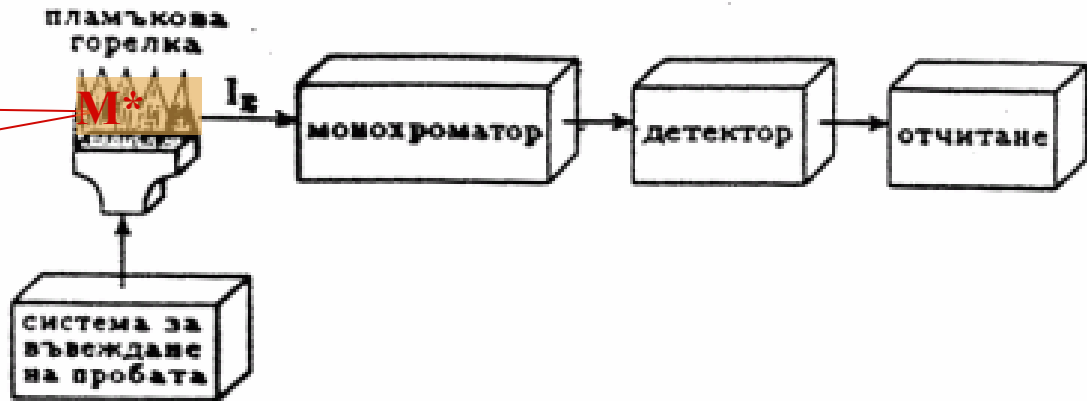


Сравнение между FAES FAAS

САФ

Свободни атоми във възбудено състояние

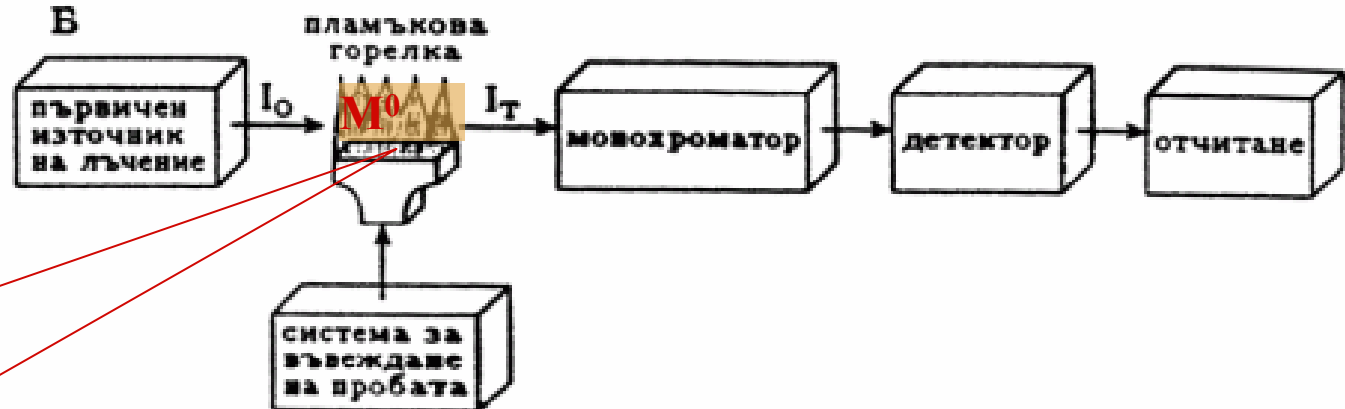
A



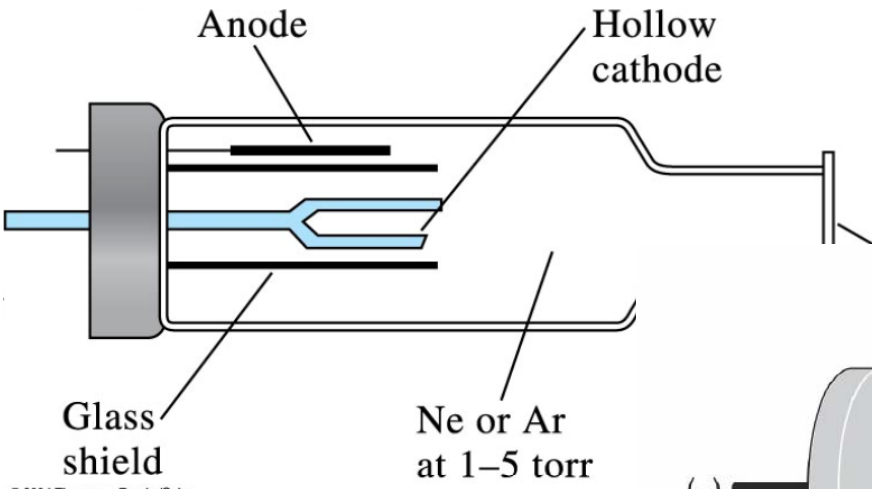
B

САФ

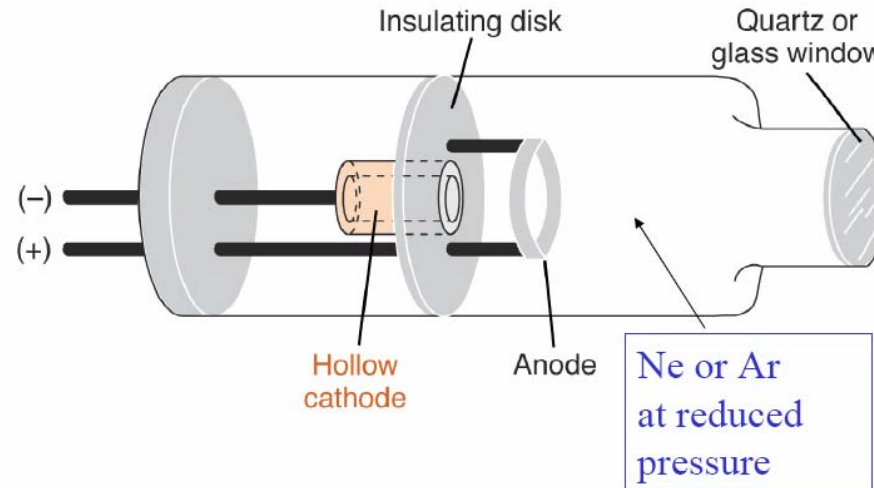
Свободни атоми в основно състояние



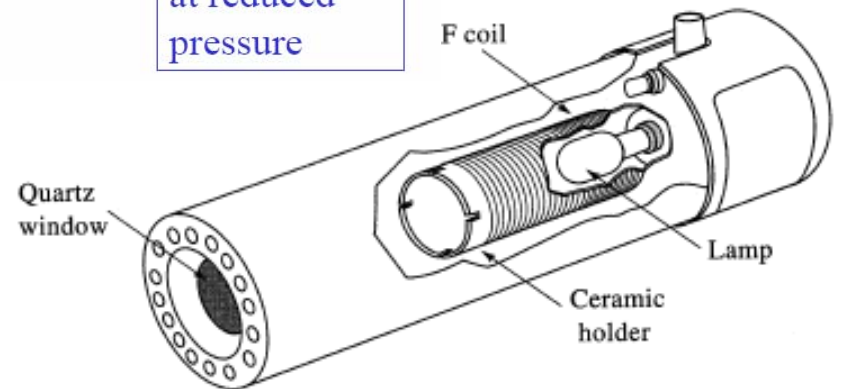
МОНОХРОМАТИЧНИ ИЗТОЧНИЦИ НА ВЪЗБУЖДАНЕ ПРИ FAAS



ЗАЩО КК и БЕ лампите изпълняват условията на Уолш ?



иени атоми на
йто се анализира
ра и налягане на
λ - по-слабо
во и Лоренцово



АТОМНИ ЛИНИИ

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



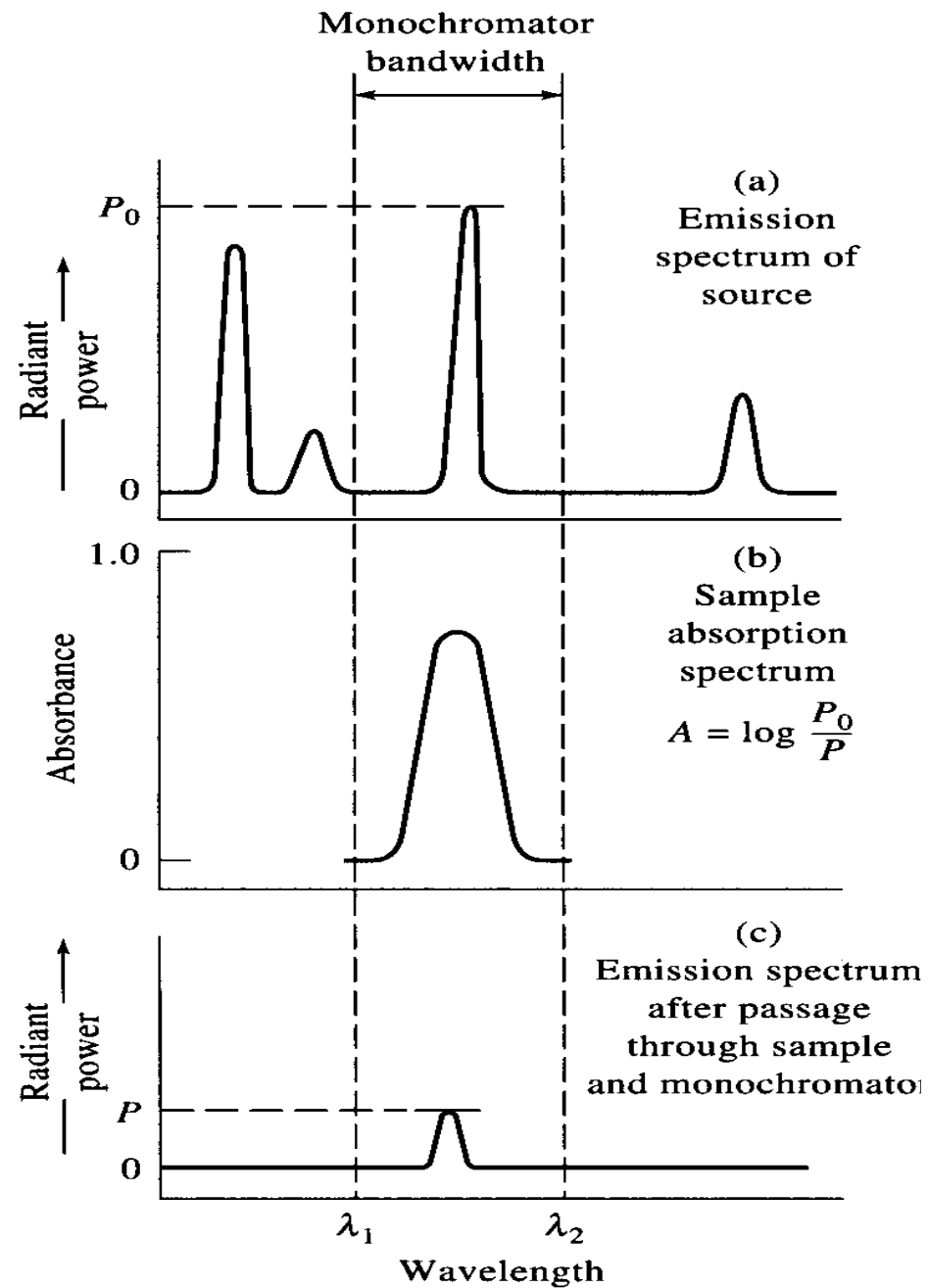
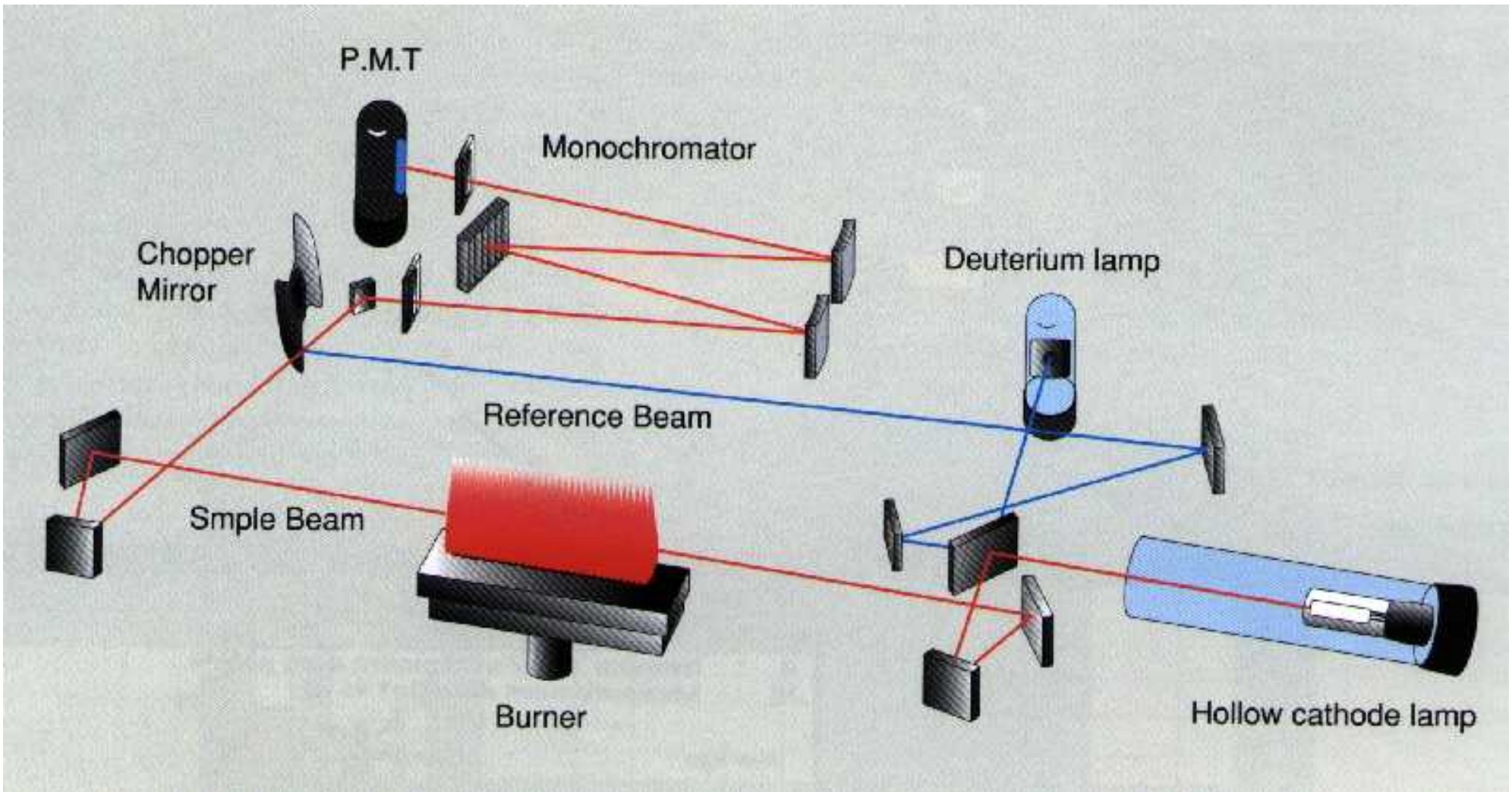


Схема на пламъков атомно-абсорбционен спектрометър



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.

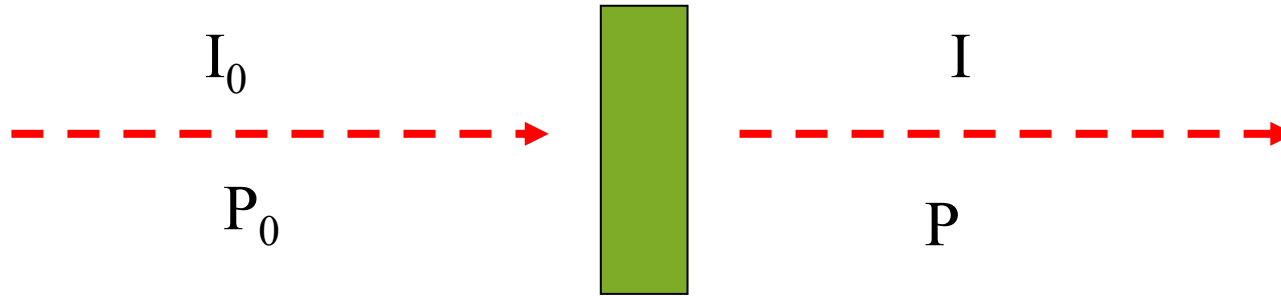
Логаритъм от отношението на интензитетите на попадащата и преминала през поглъщащ слой светлина се нарича **АБСОРБЦИЯ ABSORBANCE** .

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



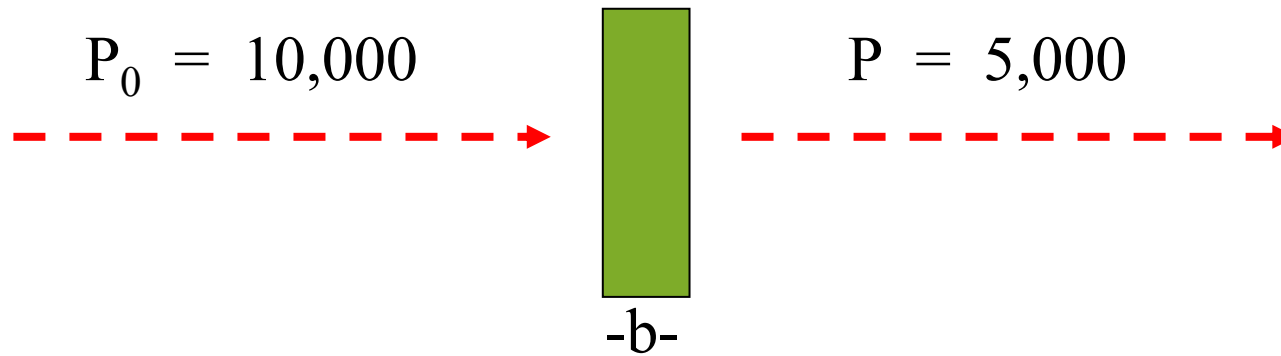
$$T = \frac{I}{I_0}$$

Пропускливост Transmittance

Отношението на паднал към
преминал светлинен поток



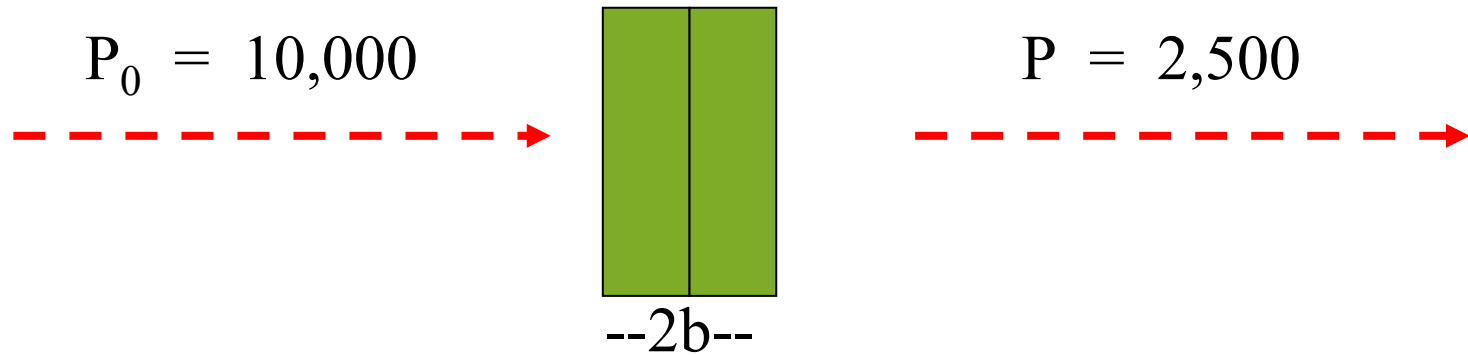
Закон на Беер за светлинната абсорбция



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



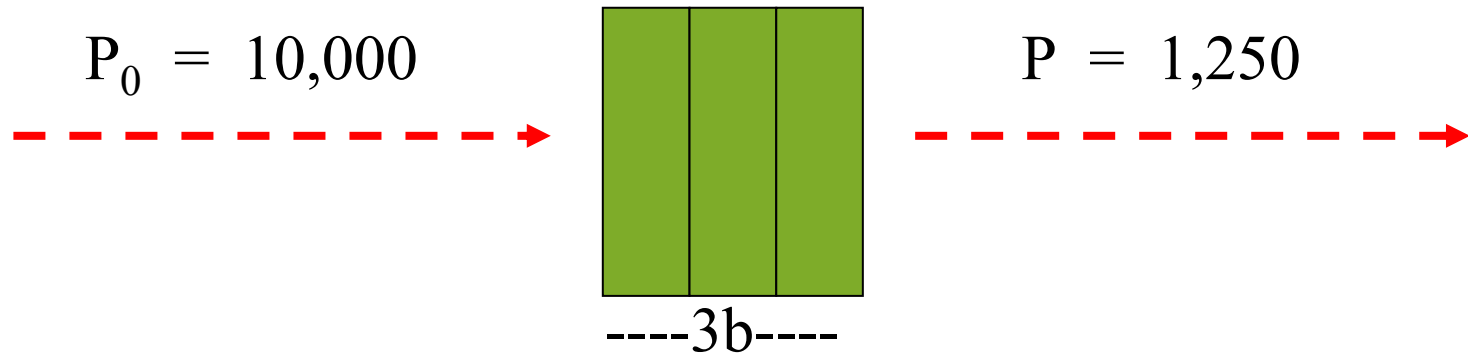
Закон на Беер за светлинната абсорбция



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



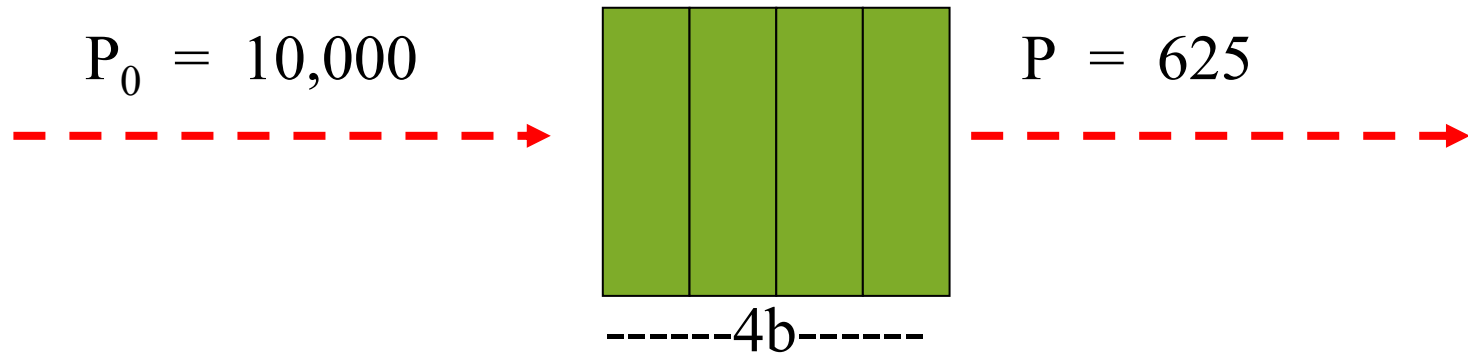
Закон на Беер за светлинната абсорбция



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



Закон на Беер за светлинната абсорбция



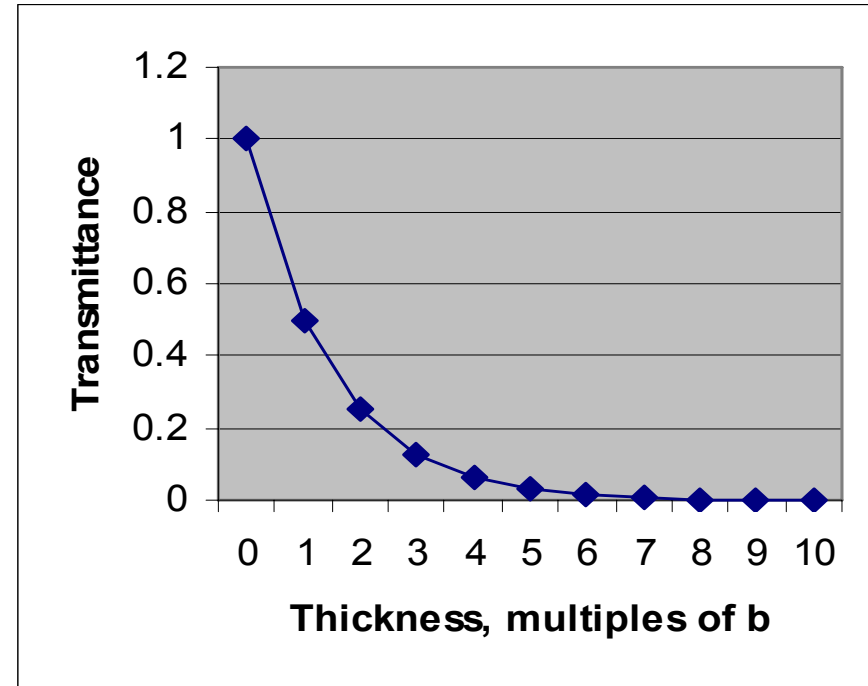
$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{625}{10000} = 0.0625$$



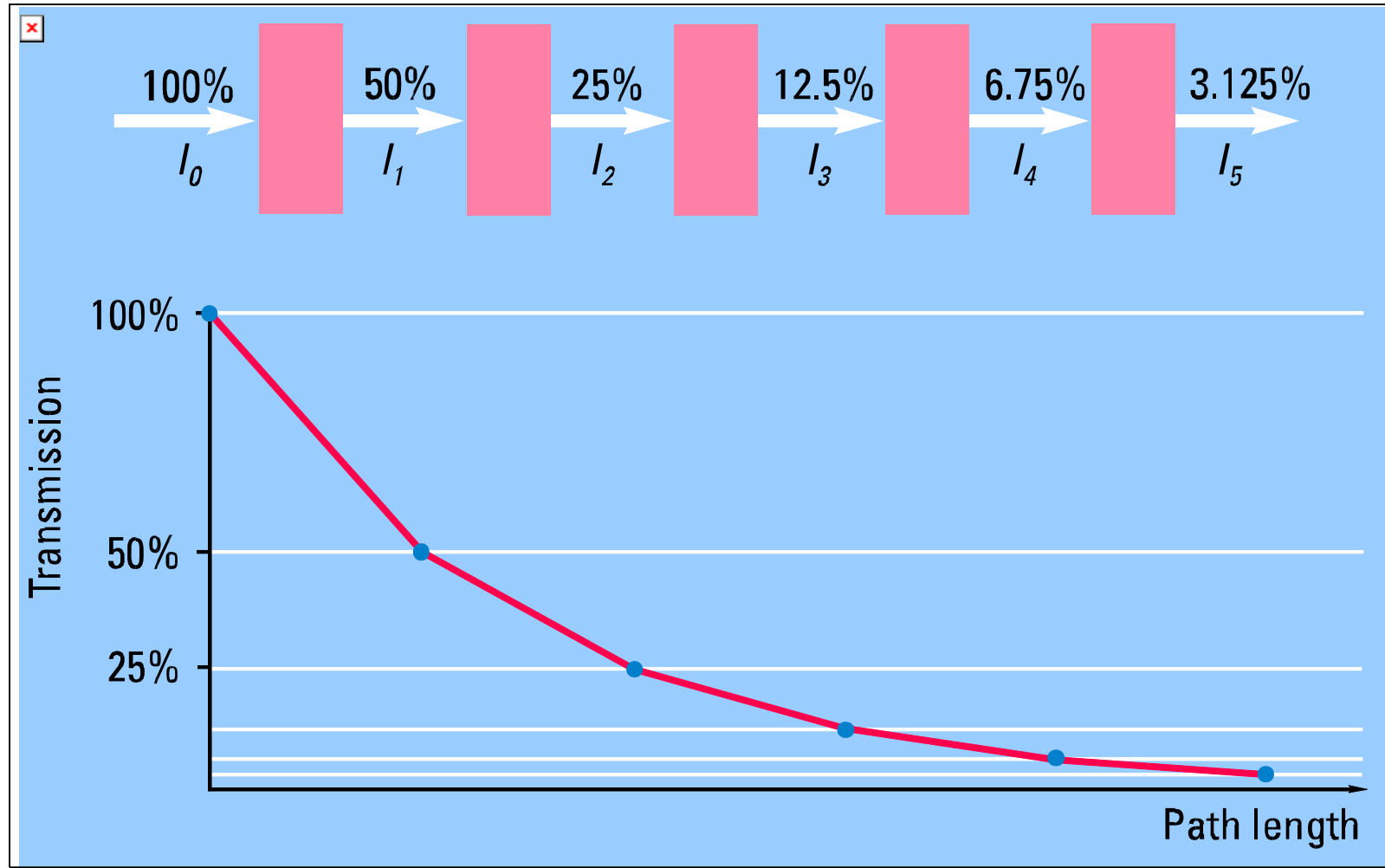
Закон на Беер за светлинната абсорбция

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

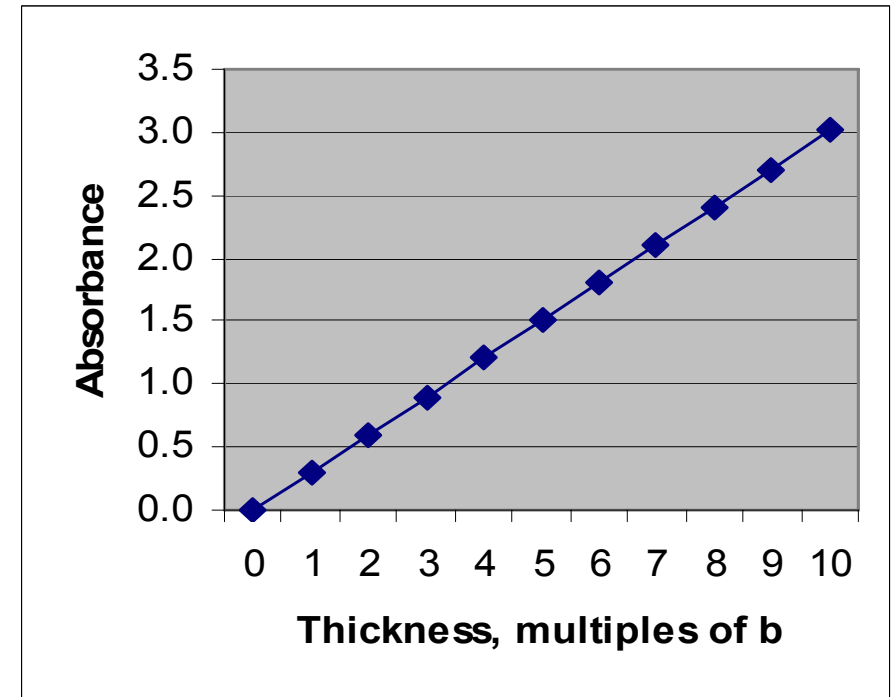


$$T = I / I_0 = e^{-Const \cdot Pathlength}$$



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

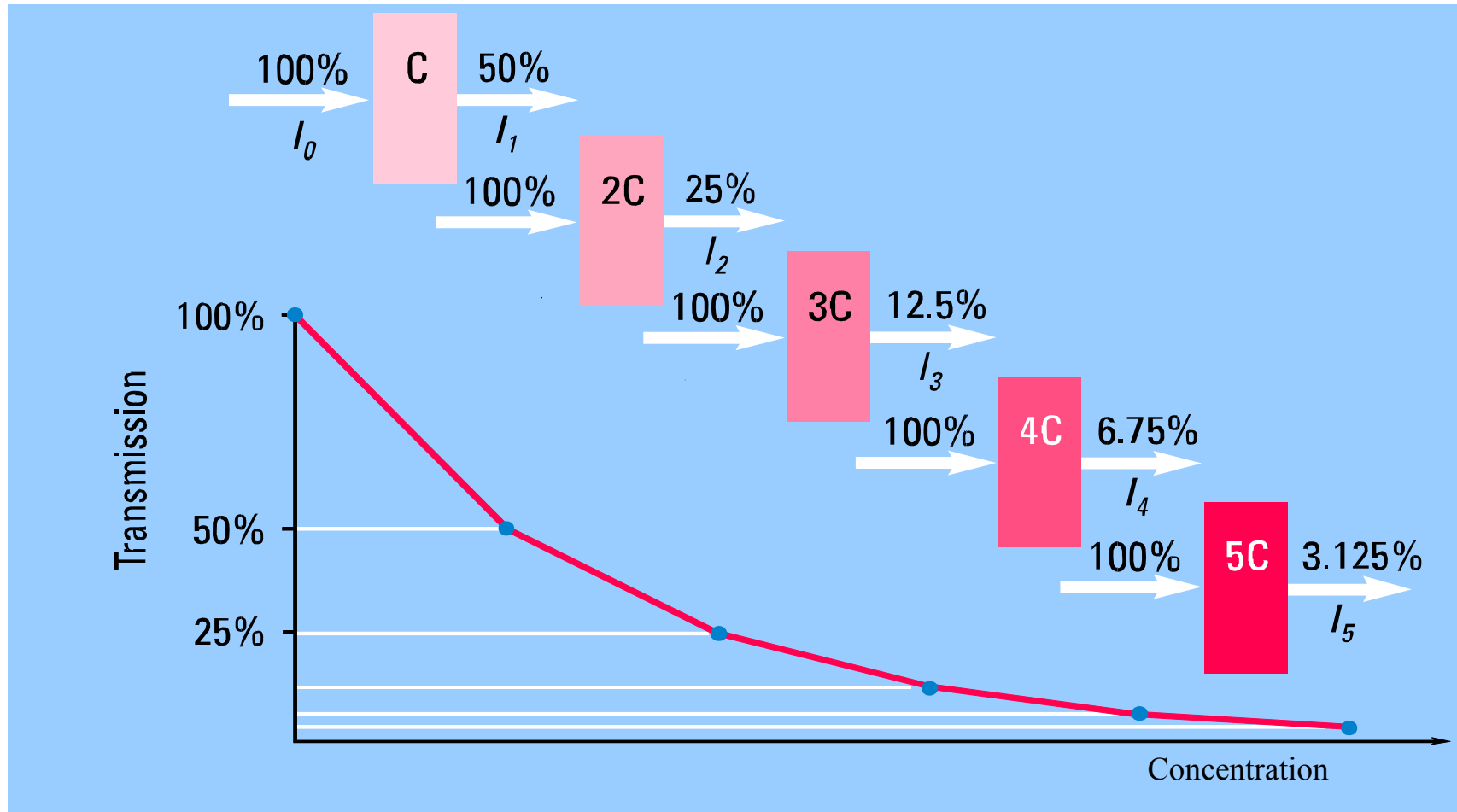
b = thickness

c = concentration



Пропускливост и концентрация

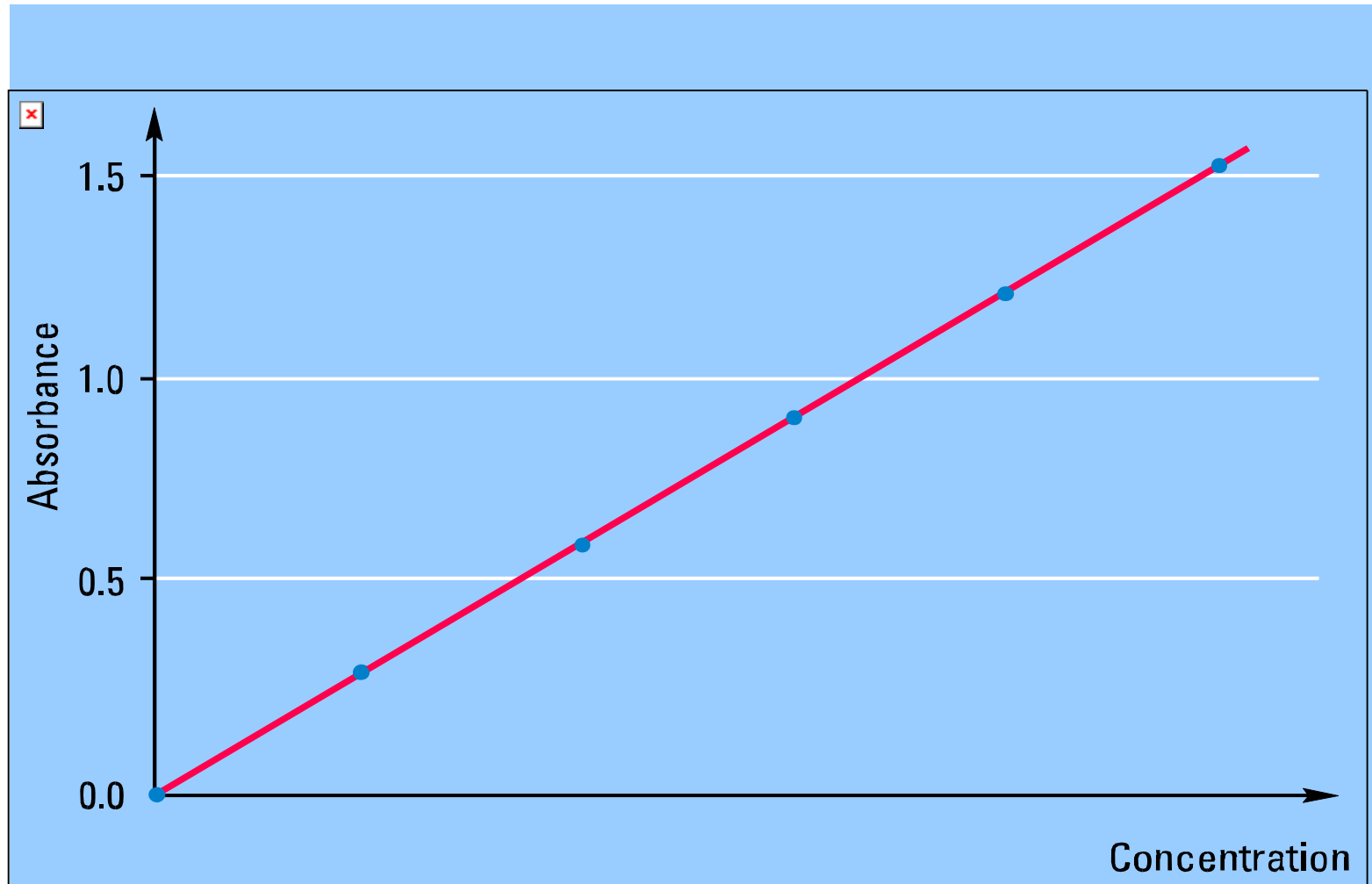
The Bouguer-Lambert Law



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



The Beer-Bouguer-Lambert Law



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



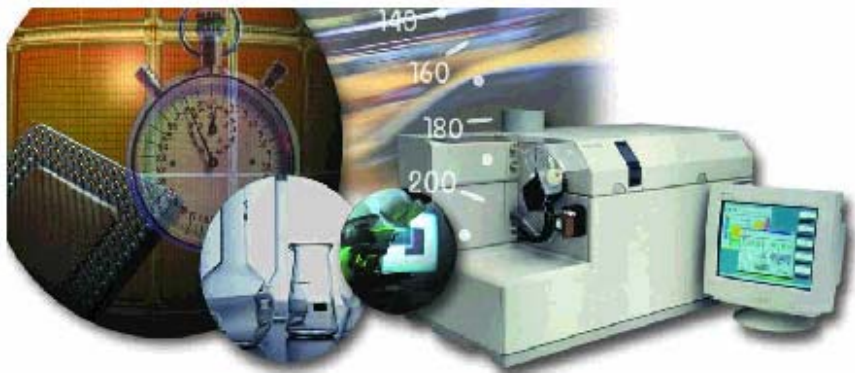


ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ *АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ*

ЛЕКЦИЯ 4

ПЛАМЪКОВ АТОМНО-АБСОРБЦИОНЕН АНАЛИЗ FAAS

УХ II курс редовно летен семестър 2005



1. Основни компоненти на пламъков атомно-абсорбционен спектрометър

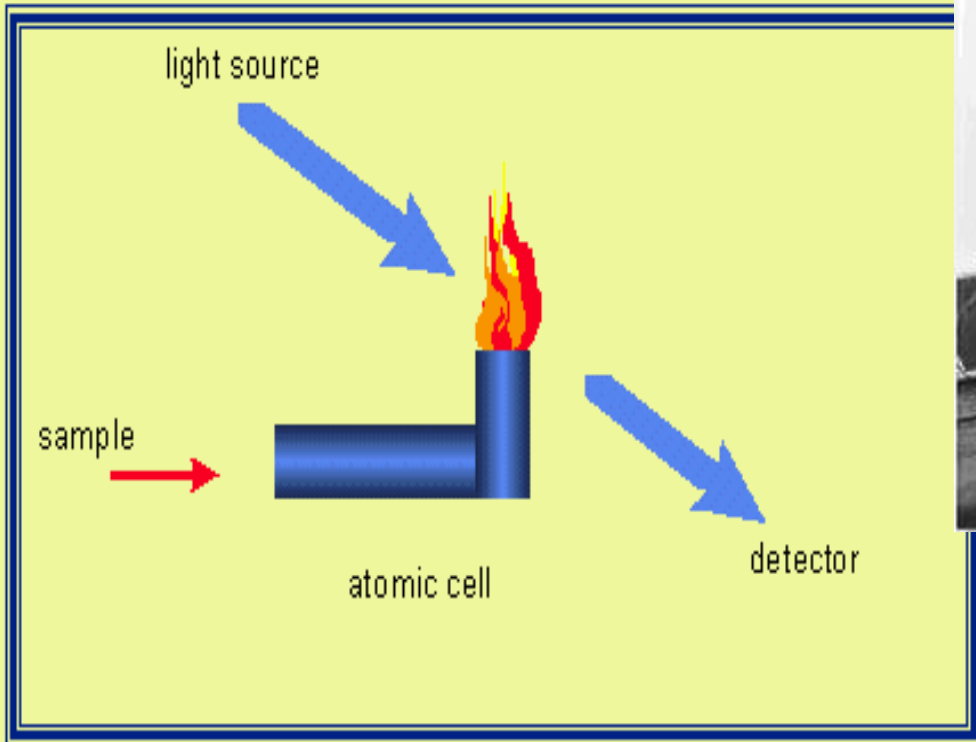
- **Атомизатор- горивни смеси, горелки, пулверизатори и смесителни камери**
- **Оптични системи – еднолъчев и двулъчев спектрометър, елементи**
- **Дисперсионно устройство. Призма и дифракционна решетка като оптико дисперсионни елементи. Монохроматор и детектор.**

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

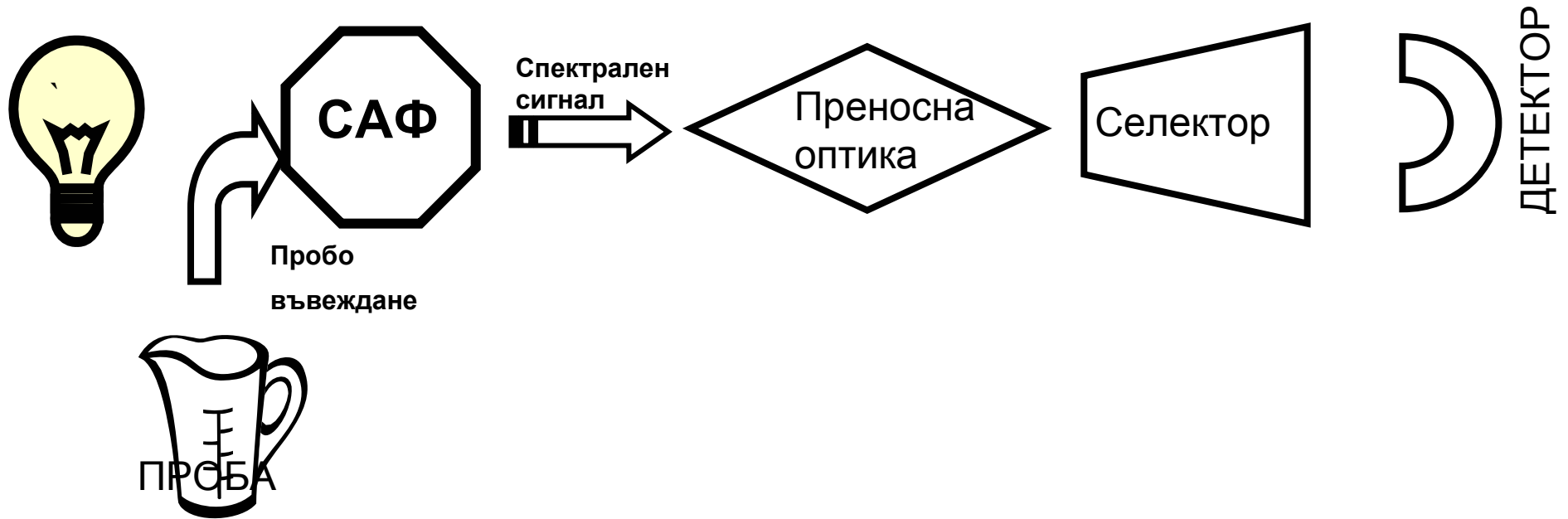


Пламъкова Атомно-Абсорбционна спектрометрия FAAS Alan Walsh

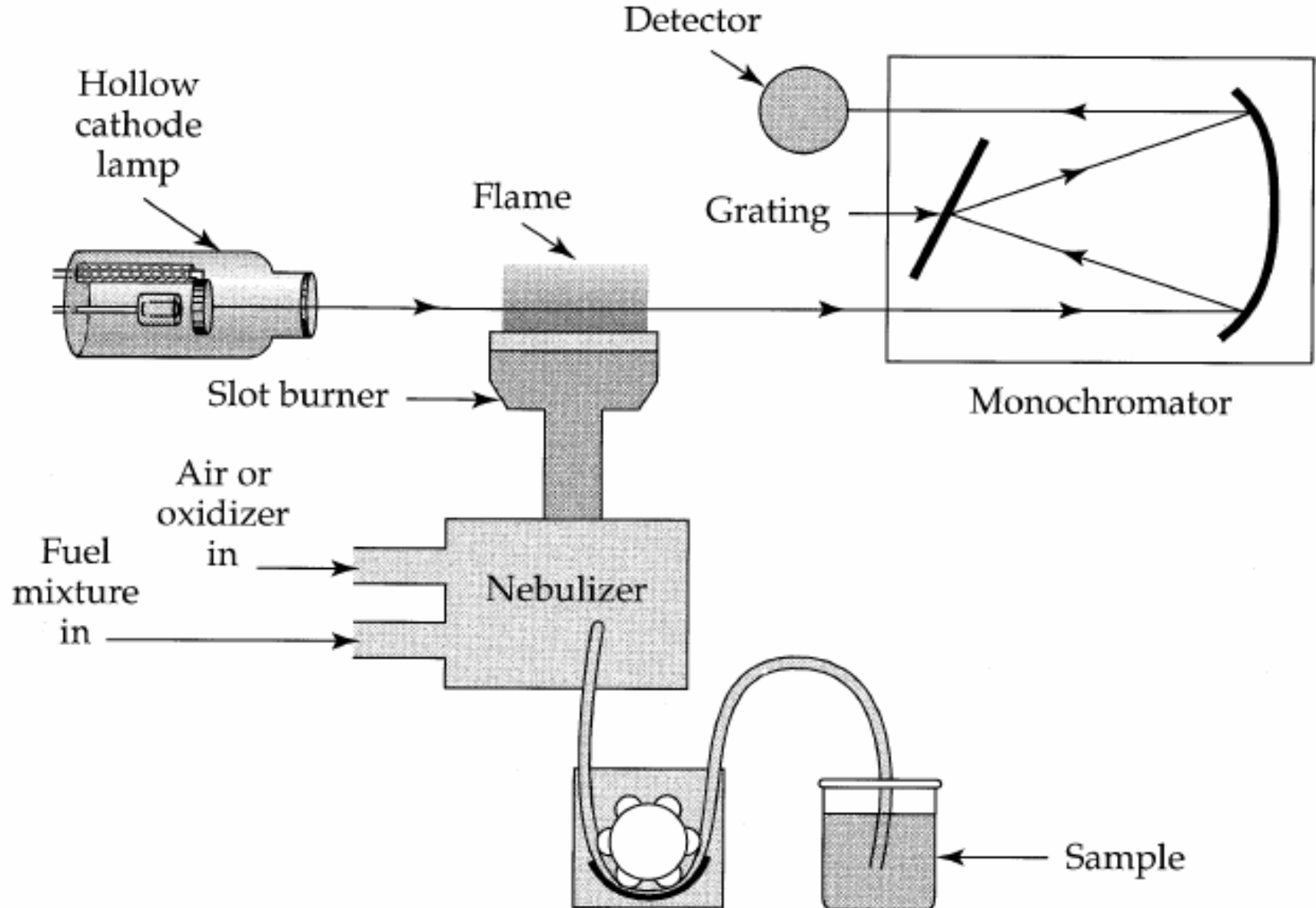
AAS - метод за определяне на следи от елементи основан на селективното поглъщане на монохроматично лъчение от страна на свободни атоми в основно състояние при което се реализира разрешен преход на валентен е- до свободна орбитала с по-висока енергия.



БЛОК - СХЕМА НА СПЕКТРОМЕТЪР

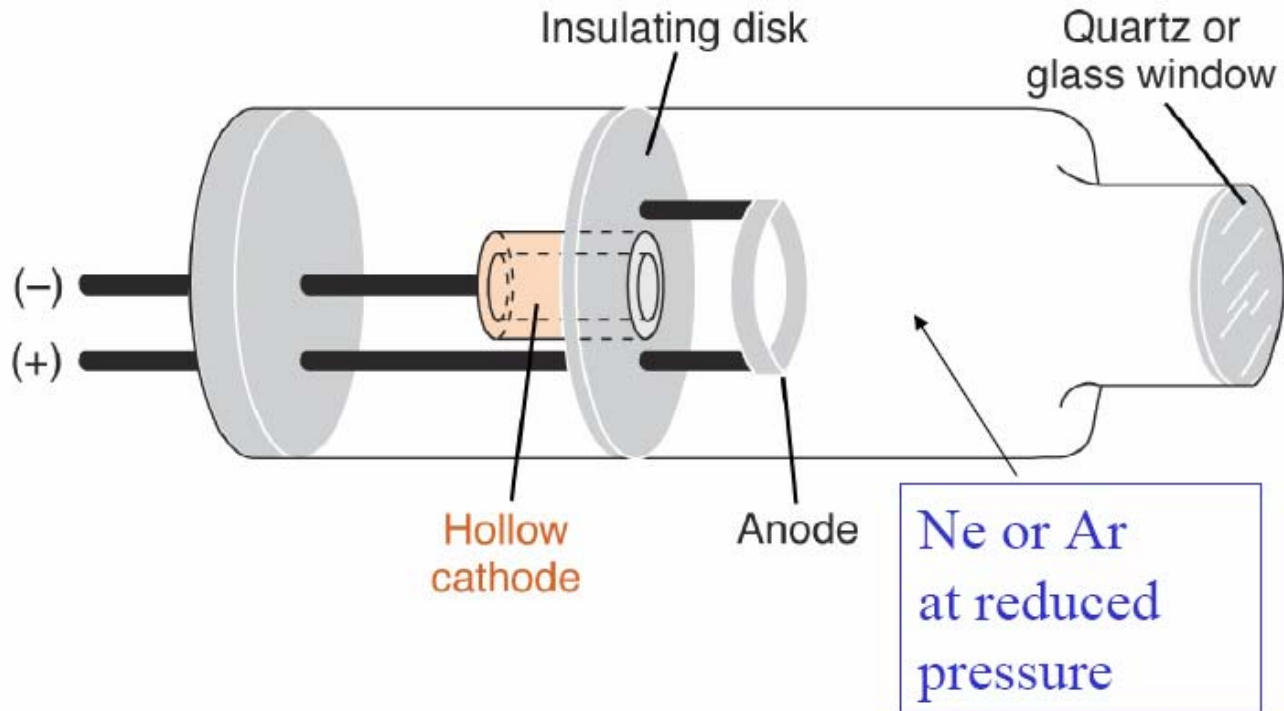


Пламъков атомно абсорбцион спектrometer



МОНОХРОМАТИЧЕН ИЗТОЧНИК

Кухо-катодна лампа



ПЛАМЪКОВ АТОМИЗАТОР



Изисквания към пламъка като атолизатор 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 пълмъци



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

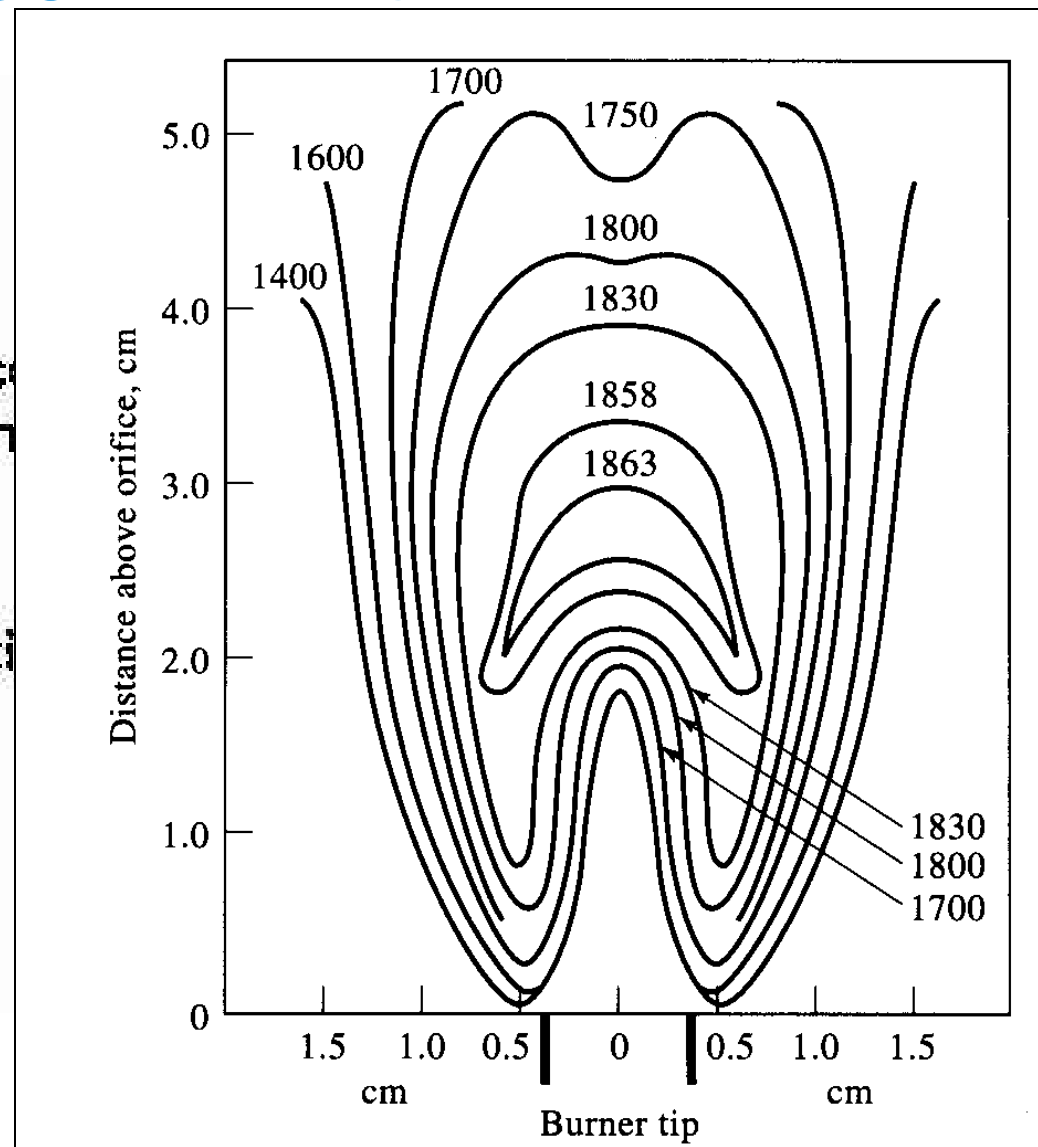
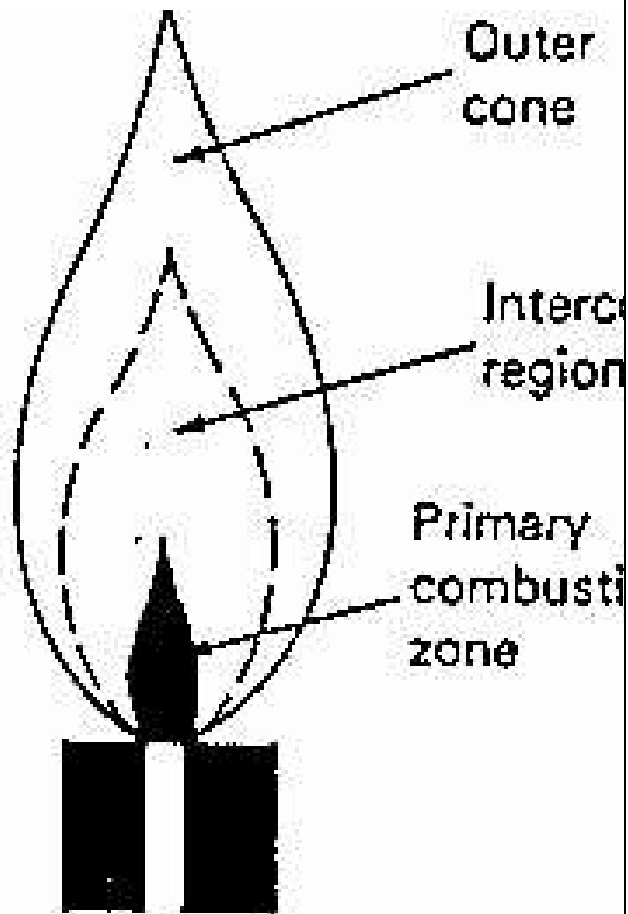
Fuel	Oxidant	Temperatures, °C	Maximum Burning Velocity (cm s ⁻¹)
Natural gas	Air	1700–1900	39–43
Natural gas	Oxygen	2700–2800	370–390
Hydrogen	Air	2000–2100	300–440
Hydrogen	Oxygen	2550–2700	900–1400
Acetylene	Air	2100–2400	158–266
Acetylene	Oxygen	3050–3150	1100–2480
Acetylene	Nitrous oxide	2600–2800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



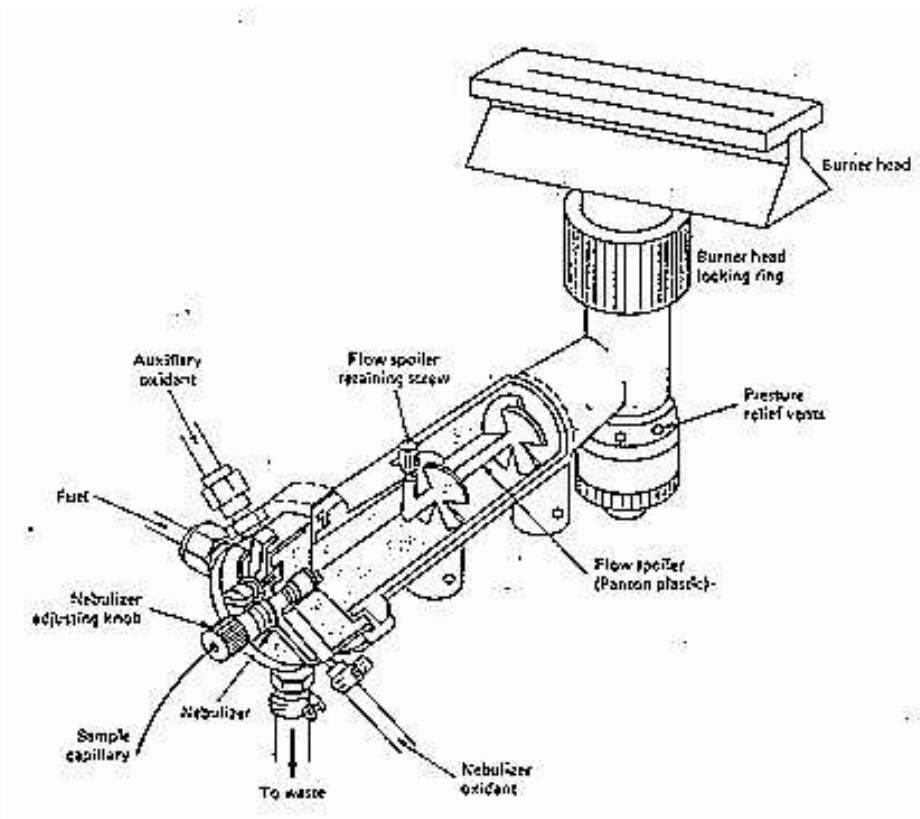
ОТНОШЕНИЕТО ГОРИВО/ОКИСЛИТЕЛ НАРАСТВА

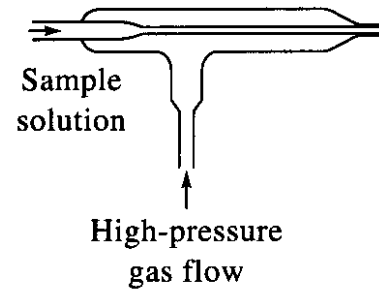
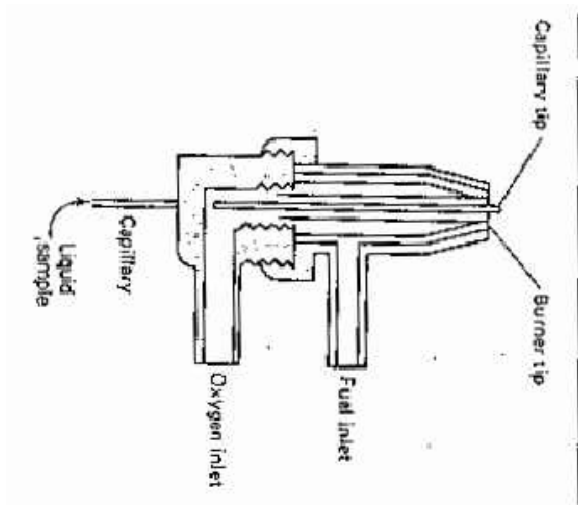


ЗОНИ НА ПЛАМЪКА

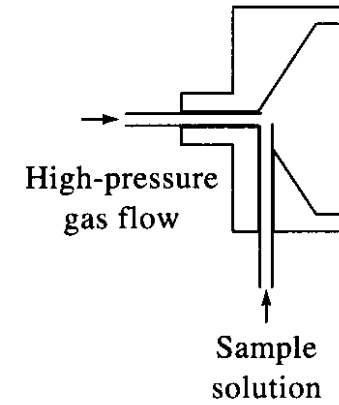


ПЛАМЪКОВ АТОМИЗАТОР

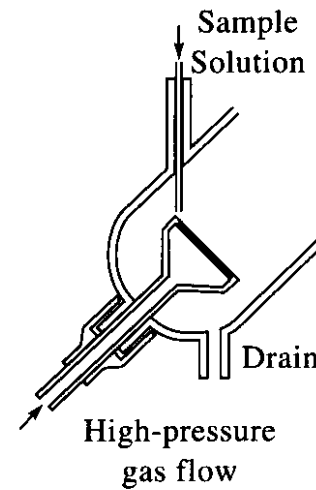




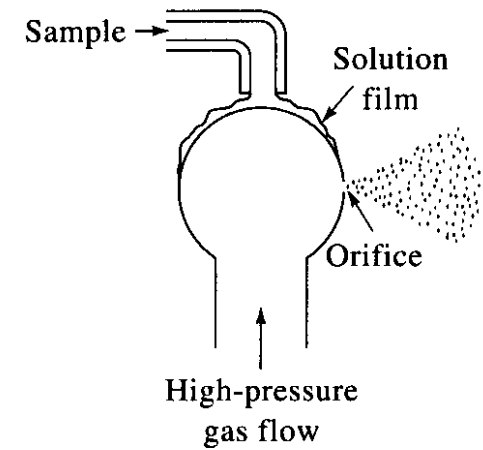
(a)



(b)



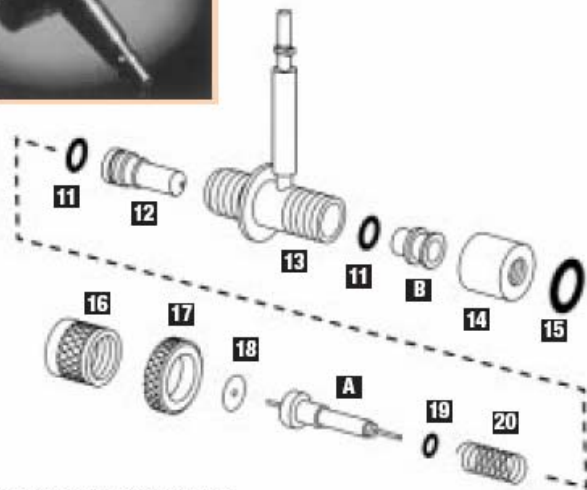
(c)



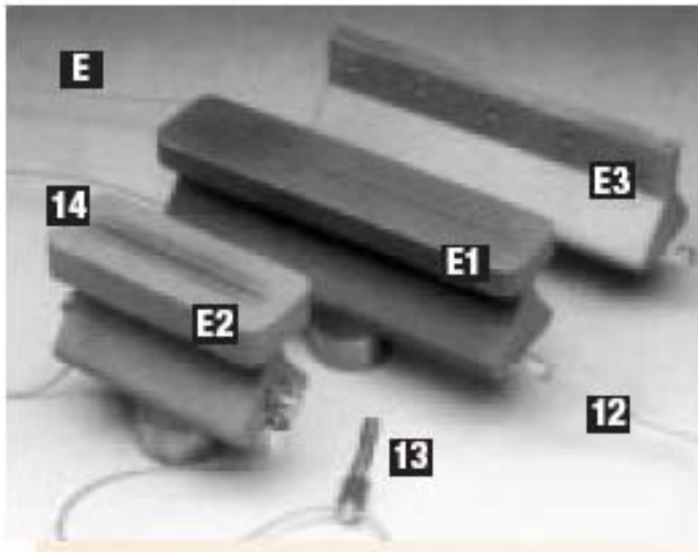
(b)



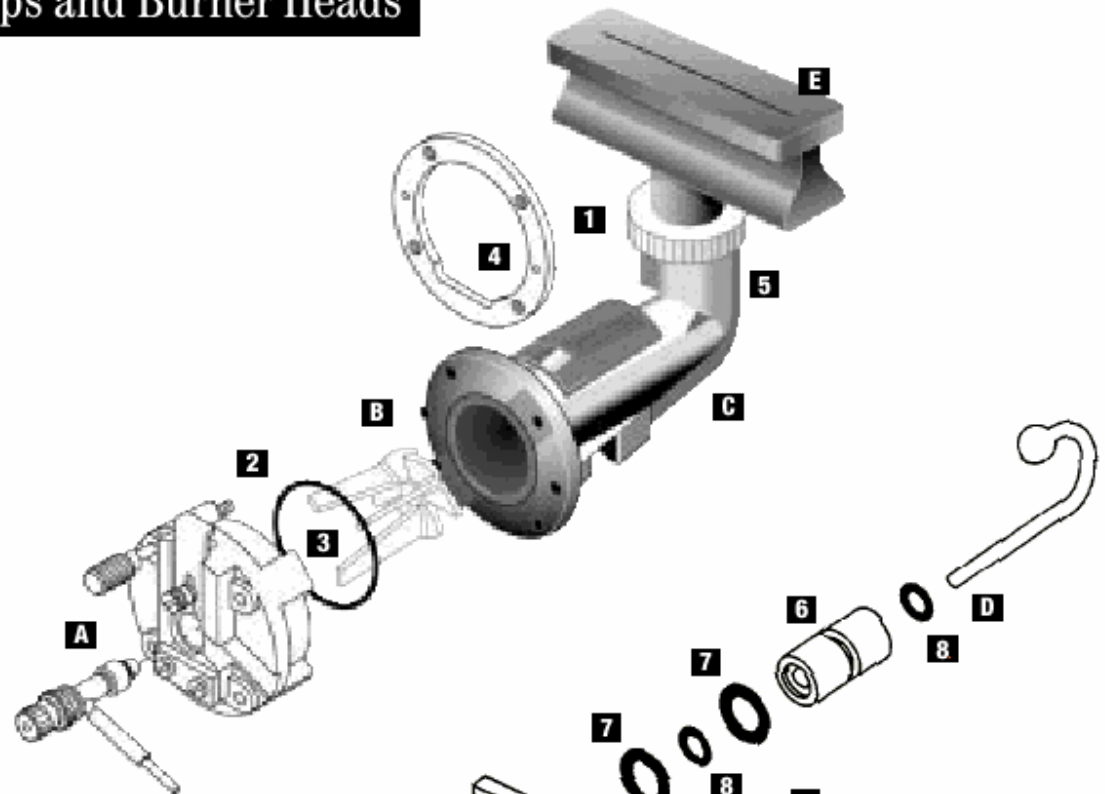
Пламъкови горелки



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

ПОЛУЧАВАНЕ НА СПЕКТРАЛНО АКТИВНА ФОРМА

Уравнение на Саха

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

Уравнение на Срезновски

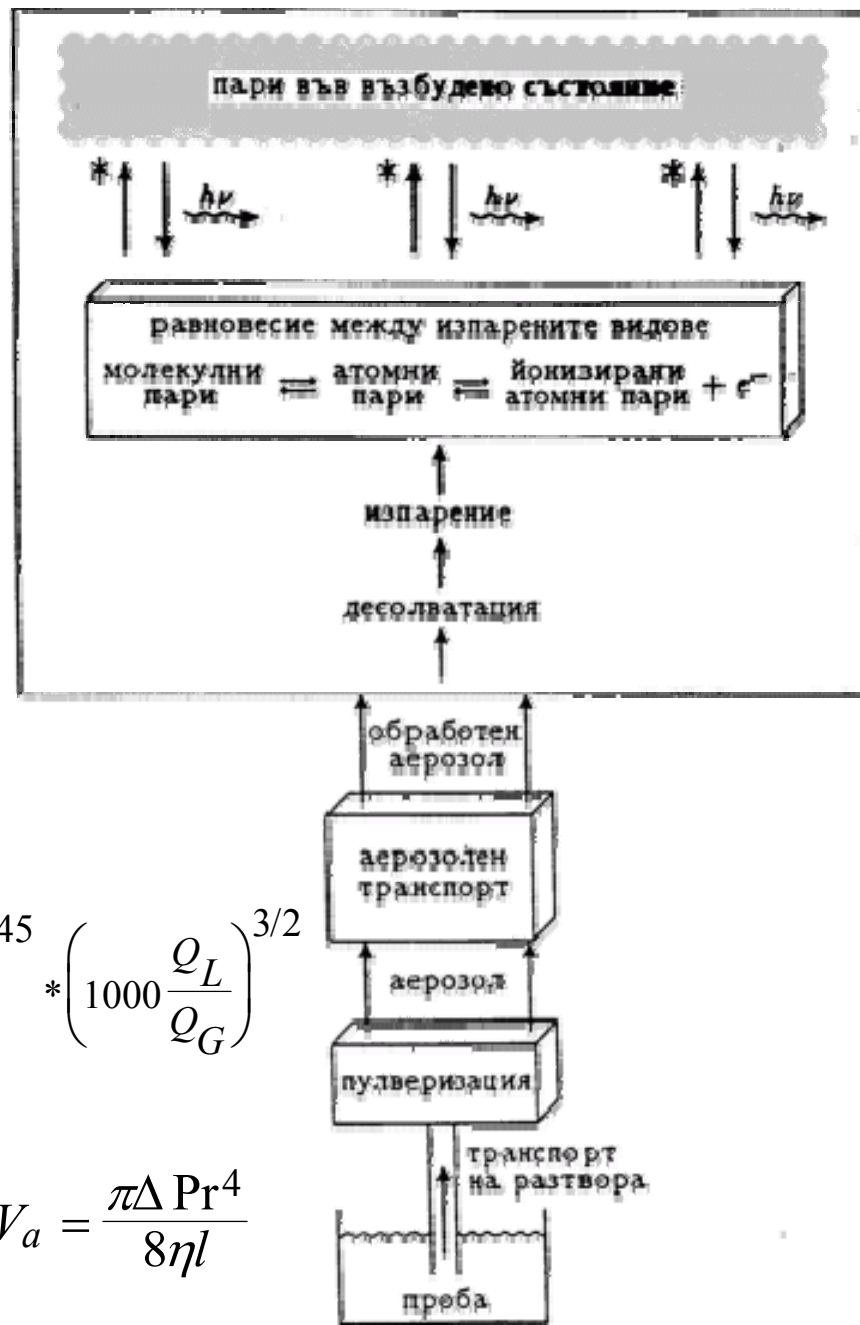
$$d_t^2 = d_0^2 - kt$$

Уравнение на Нукаяма и Танасава

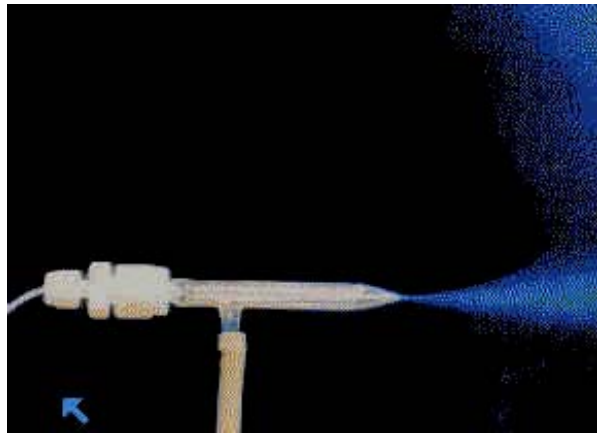
$$d_0 = \frac{585}{V_G} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} + 597 \left(\frac{\eta}{\sqrt{\sigma\rho}} \right)^{0.45} * \left(1000 \frac{Q_L}{Q_G} \right)^{3/2}$$

Уравнение на Поазьойл

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

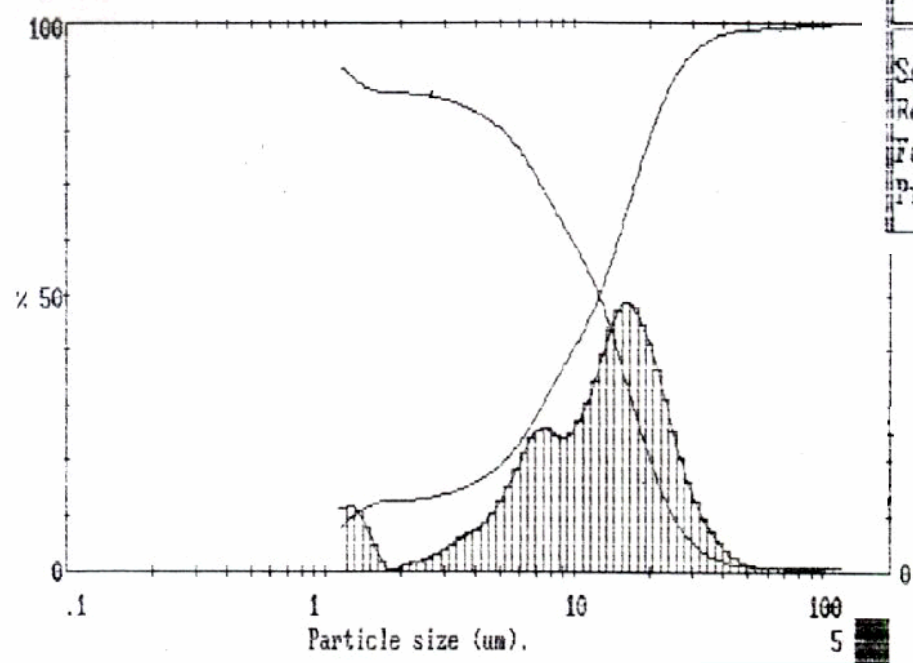


Размер на капчици аерозол



Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Upper	in	Lower	Under	Span
												2.20
				36.3	2.4	31.4	92.7	6.18	3.4	5.33	20.1	
				31.4	5.3	27.1	87.3	5.33	2.3	4.60	17.8	D[4,3]
				27.1	7.0	23.3	80.4	4.60	2.0	3.97	15.8	14.52 μ m
				23.3	6.9	20.2	73.5	3.97	1.8	3.42	14.0	
118	0.0	102	100	20.2	7.5	17.3	66.0	3.42	1.4	2.95	12.6	D[3,2]
102	0.0	88.2	100	17.3	7.4	15.0	58.6	2.95	0.8	2.55	11.8	4.33 μ m
88.2	0.0	76.0	100	15.0	7.1	12.9	51.5	2.55	0.5	2.19	11.3	
76.0	0.0	65.6	100	12.9	5.7	11.1	45.8	2.19	0.2	1.90	11.0	D[v,0.9]
65.6	0.3	56.6	99.7	11.1	5.2	9.63	40.6	1.90	0.3	1.64	10.8	28.91 μ m
56.6	1.2	48.8	98.5	9.63	5.6	8.31	35.1	1.64	1.3	1.41	9.5	
48.8	1.6	42.1	96.9	8.31	6.2	7.16	28.8	1.41	2.0	1.22	7.5	D[v,0.1]
42.1	1.8	36.3	95.1	7.16	5.3	6.18	23.5	1.22	7.5	0.32	0.0	1.47 μ m
Source = Res.:cfqggq1				Beam length = 0.1 mm				Model indep				D[v,0.5]
Record No. = 1				Log. Diff. = 4.024								12.45 μ m
Focal length = 63 mm				Obscuration = 0.0651				Volume Conc. = 0.0676%				
Presentation = lds				Volume distribution				Sp.S.A 1.3045 m ² /cc.				Shape OFF

MALVERN Series 2600 SB.0D Master Mode 18 Jun 1996 11:19 a



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

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

$$W =$$



A STST

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

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

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

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

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)**

ПУЛВЕТИЗАЦИЯ



$$C_A = C_A^0 / DF$$



Мас-пренос на аналит - масата на аналита, 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

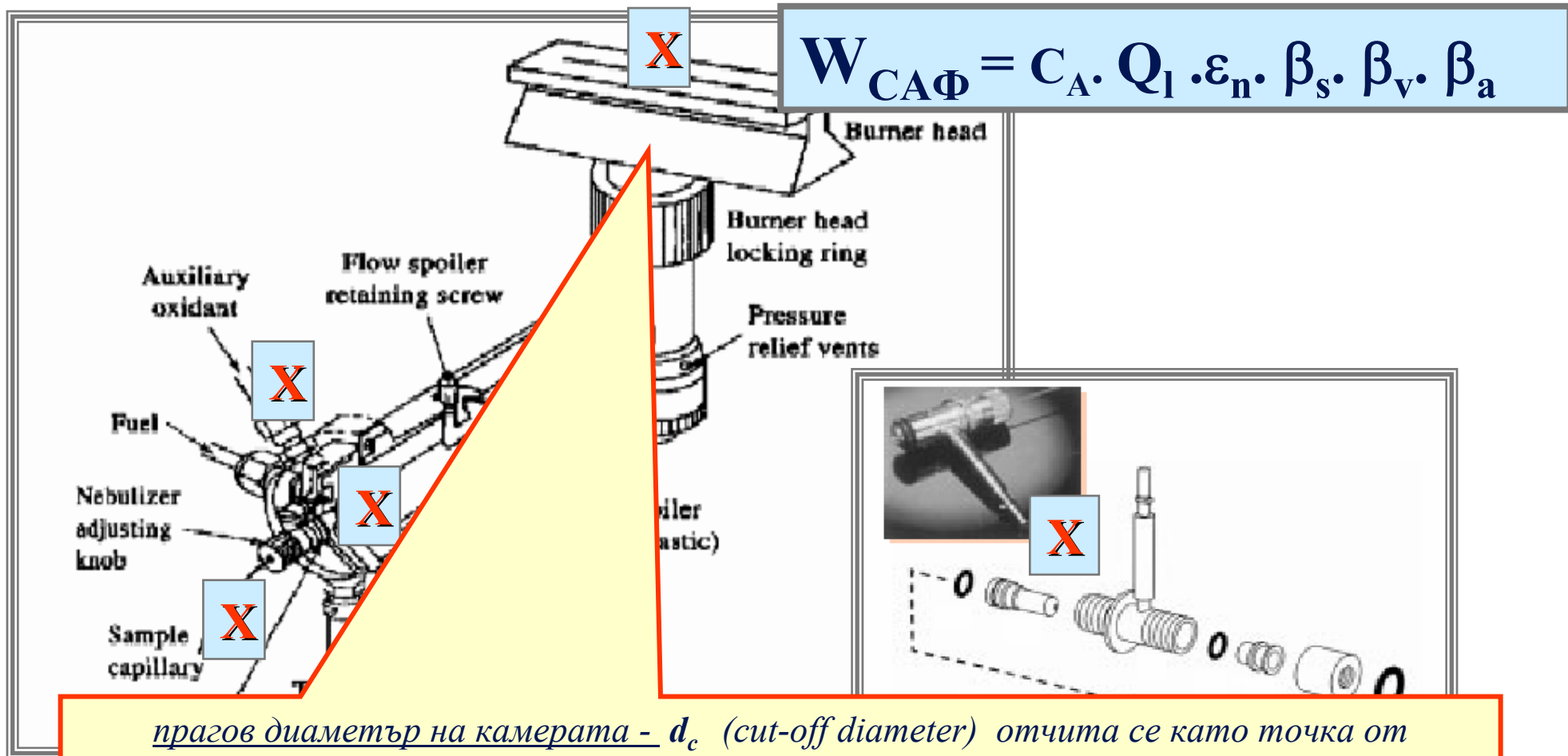
$$- W_u + W_e$$

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

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



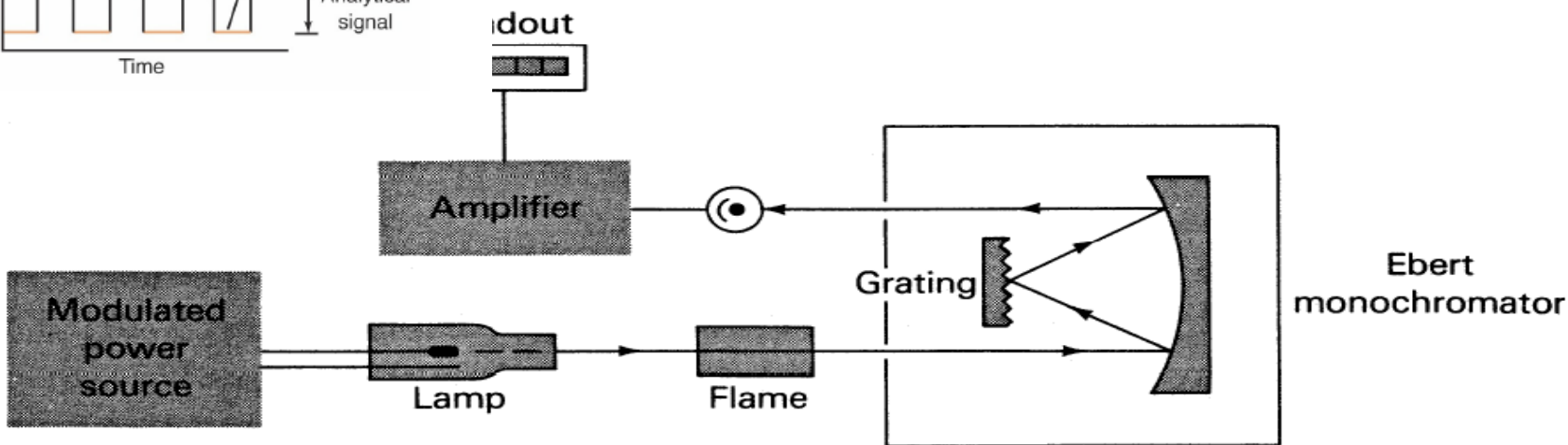
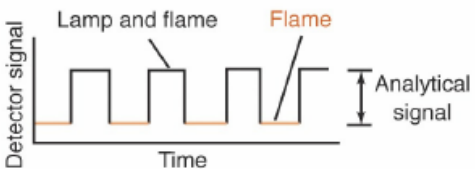
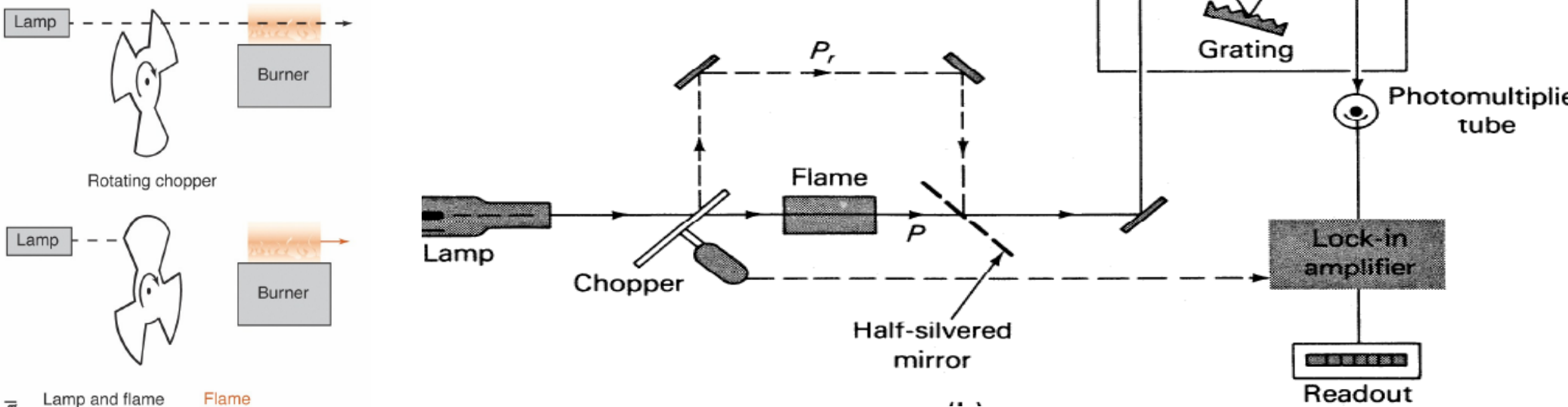
КУМУЛАТИВНИ пречения при работа с (HDS) - натрупвания на соли, блокиращи анализа



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

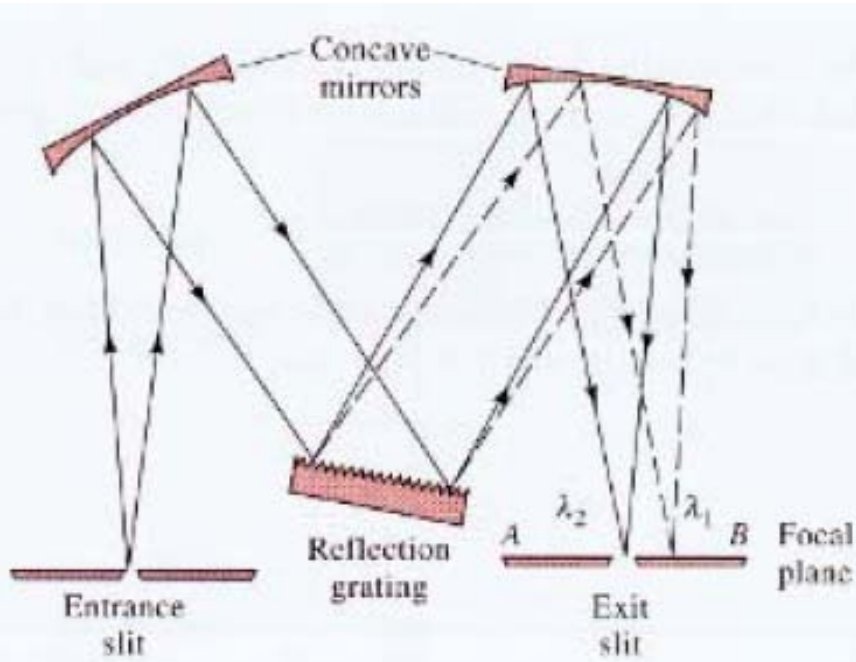


ЕДНОЛЪЧЕВ И ДВУЛЪЧЕВ СПЕКТРОМЕТЪР



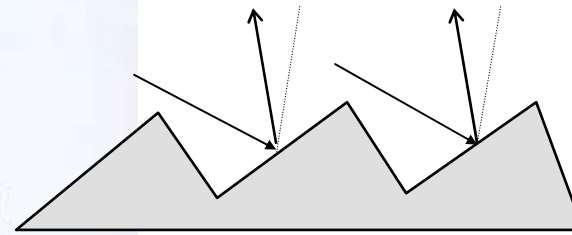
(a)

Дисперсионни елементи



(a)

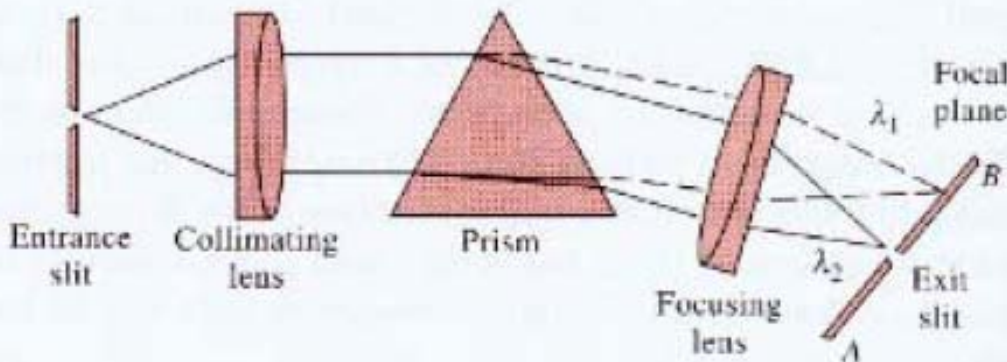
$$D_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{K}{b \cos \varphi}$$



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

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

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



(b)

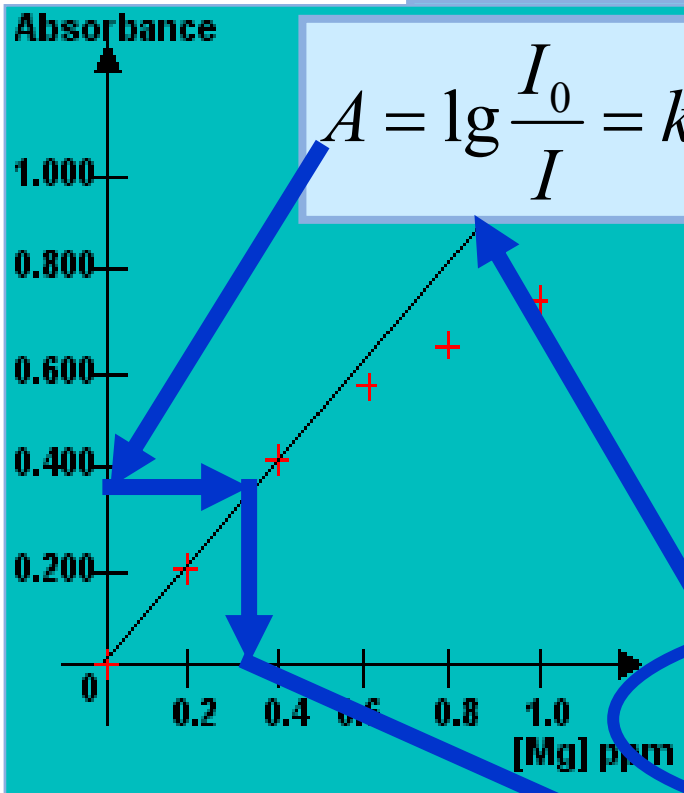
$$D_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

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

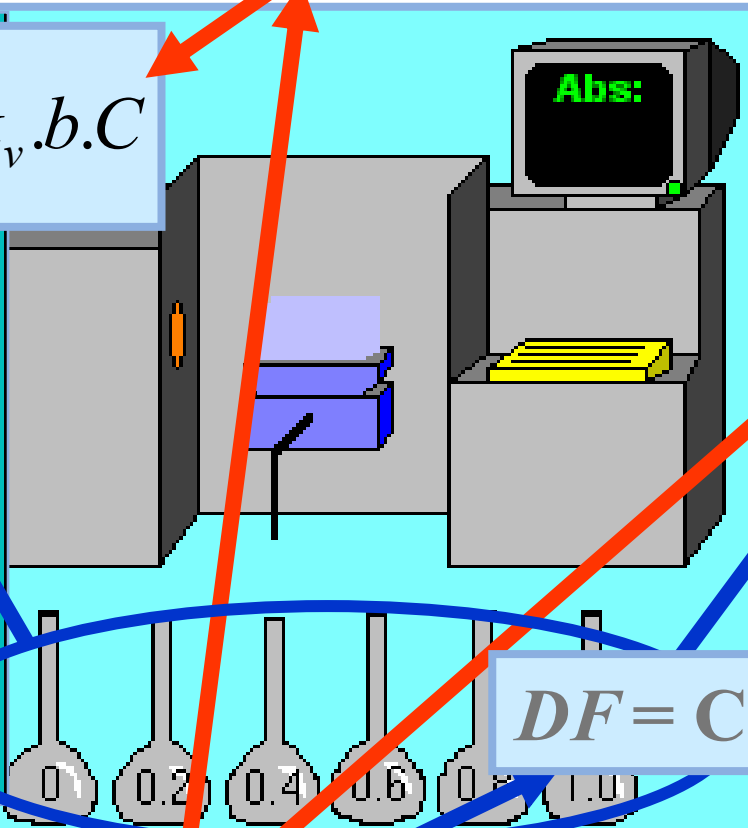


Процедура на анализа с FAAS

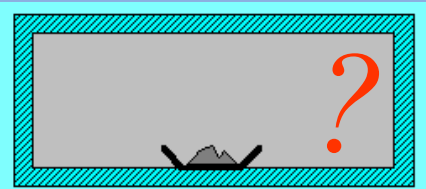
РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ИЗПАРЕНИТЕ ВИДОВЕ
 молекулни пари \leftrightarrow атомни пари \leftrightarrow САФ \leftrightarrow атомни + е-иони
 пари



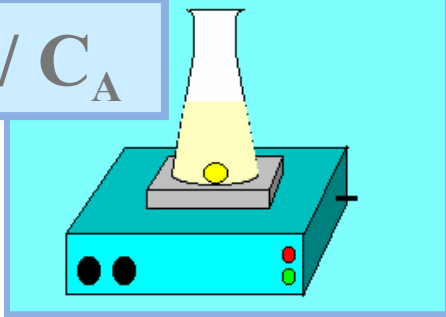
$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_v \cdot b \cdot C$$



$$C^0_A = m_A / M_s$$



$$DF = C^0_A / C_A$$



ПРОБА разтвор на АНАЛИТ C_A + МАТРИЦА



Чувствителност

- Дефиниция:

Промяната в сигнала на измервателния прибор, разделена на съответната промяна на измерваното свойство

(VIM 1993)

- *Какво означава това:*

Градиентът (наклонът) на калибрационната права

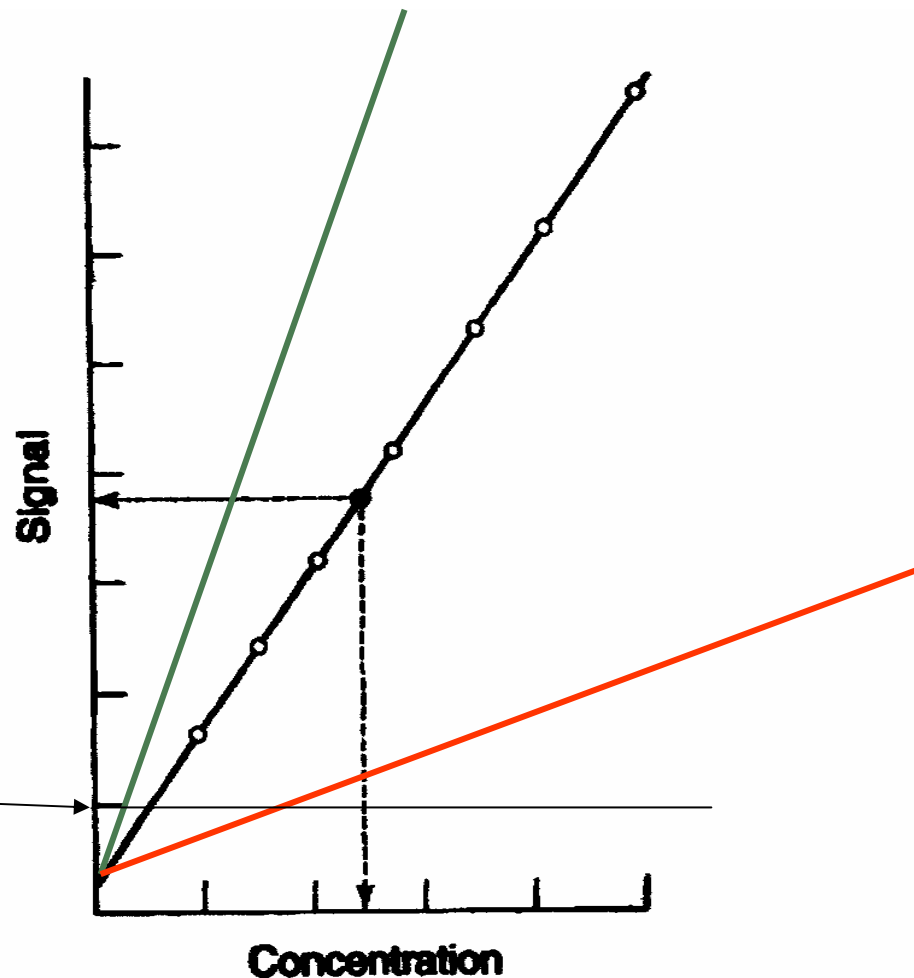
Характеристична

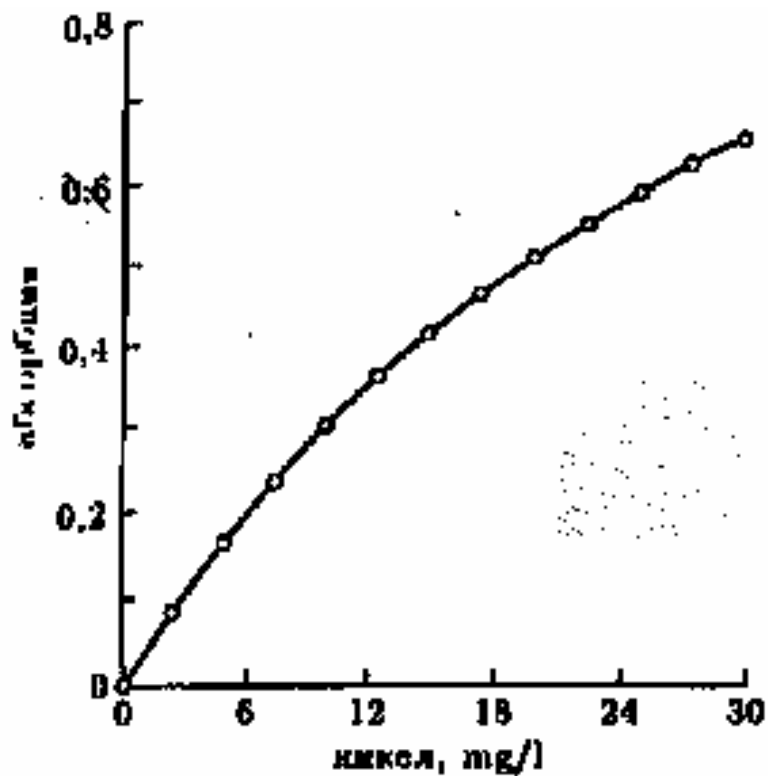
концентрация – в AAS

концентрацията аналит даваща абсорбционен сигнал 0.0044 A

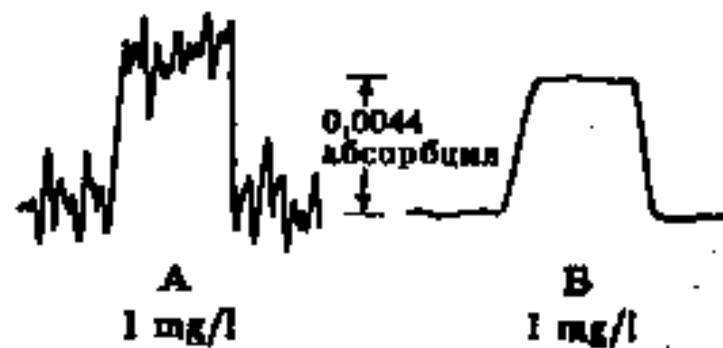
Или – 99% пропускливост (T)

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





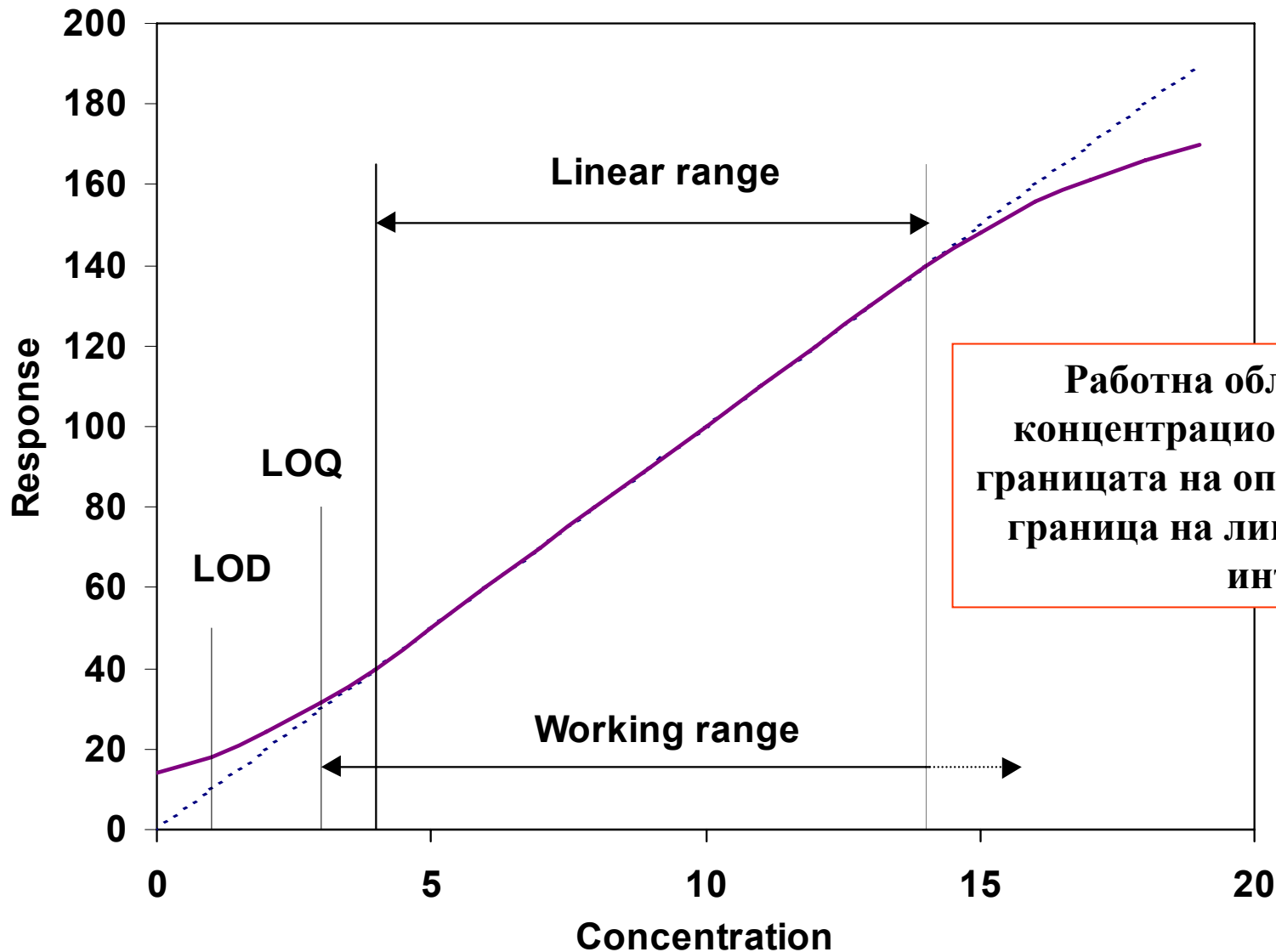
Фиг. 10.15. Типична аналитична крива в атомната абсорбция. Предоставена от корпорацията Перкин-Елмер.



Фиг. 10.16. Разлика между граница на откриване и чувствителност. Двата сигнала показват една и съща чувствителност, но границата на откриване в случай Б е по-добра (т. е. по-ниска, б. вр.). Предоставена от корпорацията Перкин-Елмер.

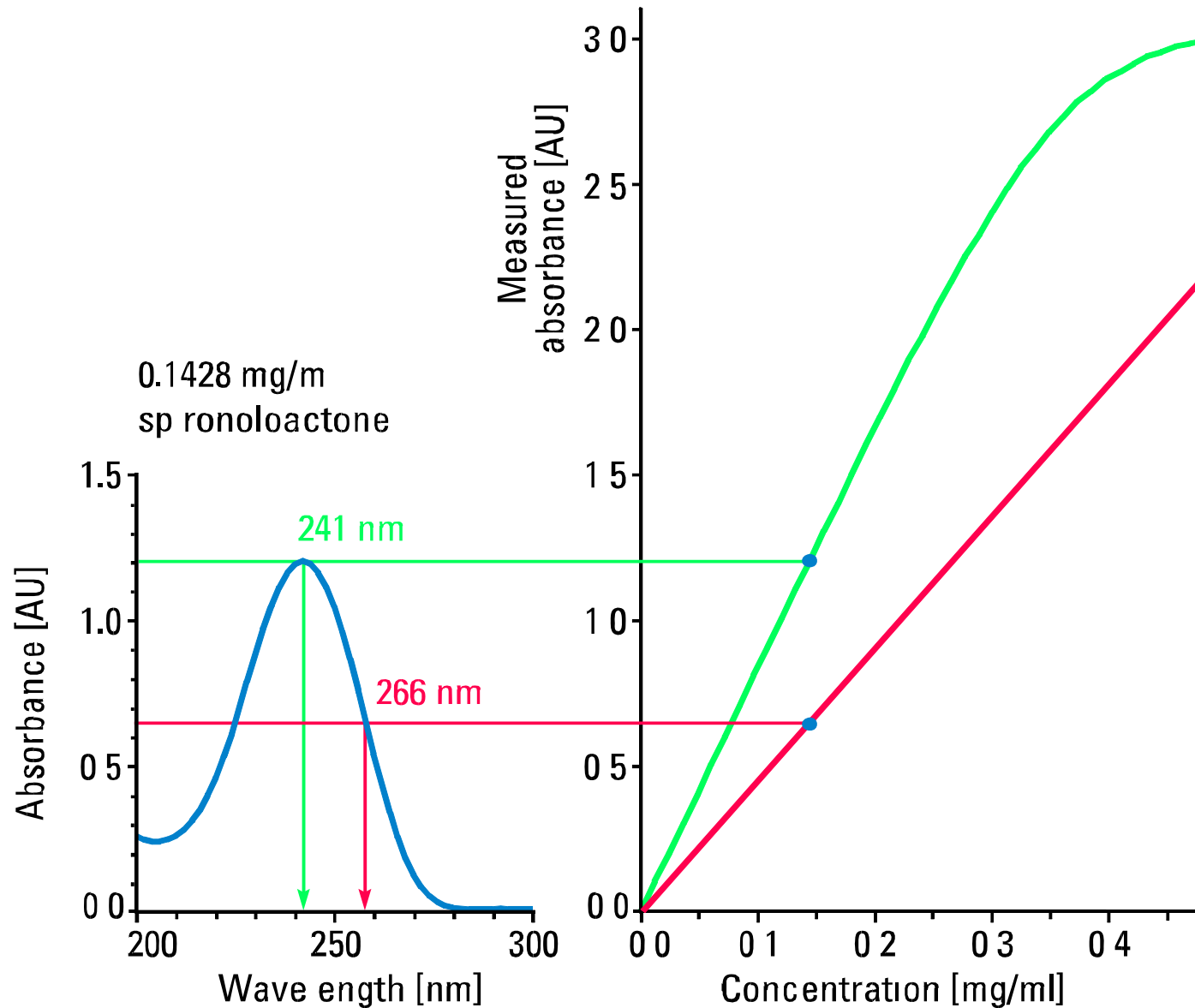


Линейност Работна област

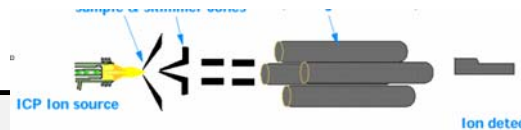


**Работна област на метода -
концентрационния интервал от
границата на определяне до горната
граница на линейния динамичен
интервал**

Разширяване на динамичния линеен диапазон



FAAS - пламъков атомизатор



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



Аналитични характеристики на пламъковата AAS

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

Не е приложим за анализ на: Трудно атомизиращи се Ti, Zr, неметали H₂, O₂, 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 / 10⁻⁵, 10⁻⁶ % /

МОНОЕЛЕМЕНТЕН– бърз, лесен и евтин за малък брой определяеми елементи

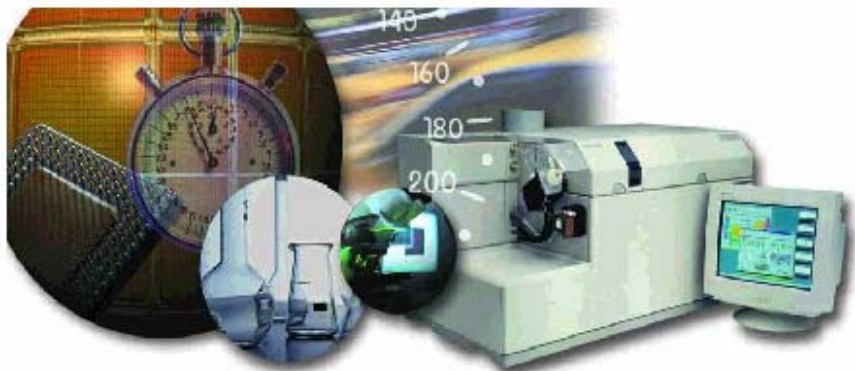




ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ 5

ПРЕЧЕЩИ ВЛИЯНИЯ В АТОМНИЯ СПЕКТРАЛЕН АНАЛИЗ МАТРИЧЕН ЕФЕКТ



УХ II курс редовно летен семестър 2005

1. Проблеми на качествения и количествен анализ.

Селективност, характеристичност, специфичност.

2. ПРЕЧЕНИЯ - МАТРИЧЕН ЕФЕКТ. Неспектрални пречения.

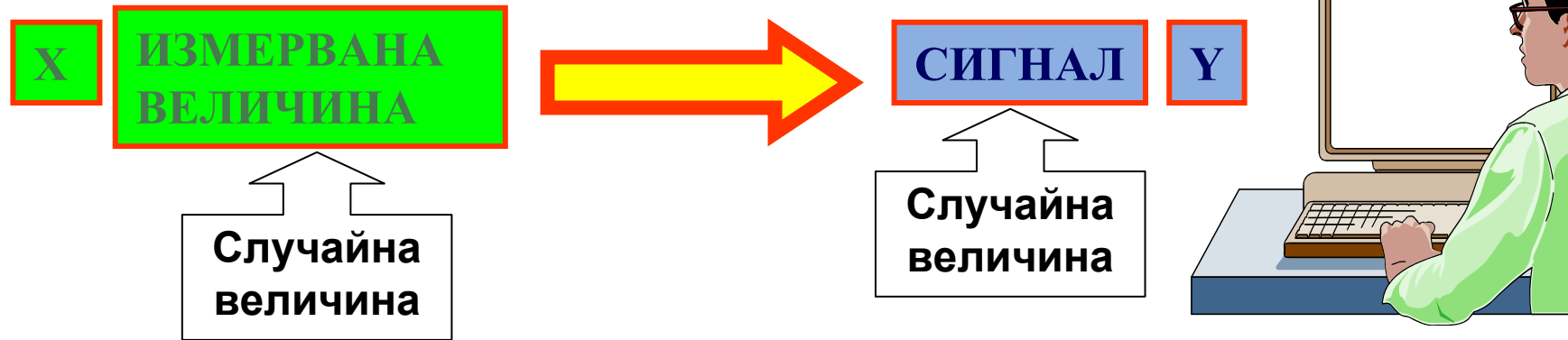
- Транспортни пречения
- Пречения в кондензирана и газова фаза: физично блокиране; химично и йонизационно пречене.

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.

$$Y = f(X)$$



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 ?
Защо AAS е СЕЛЕКТИВЕН МЕТОД ?
- Коя е количественната 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 ?



Аналитичните методи биват:

• 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 :

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



- При корелация

- ◆ заданието е да се установи степента на асоциираност (зависимост) между две величини. Оценява се чрез коефициента на корелация.

- При регресия

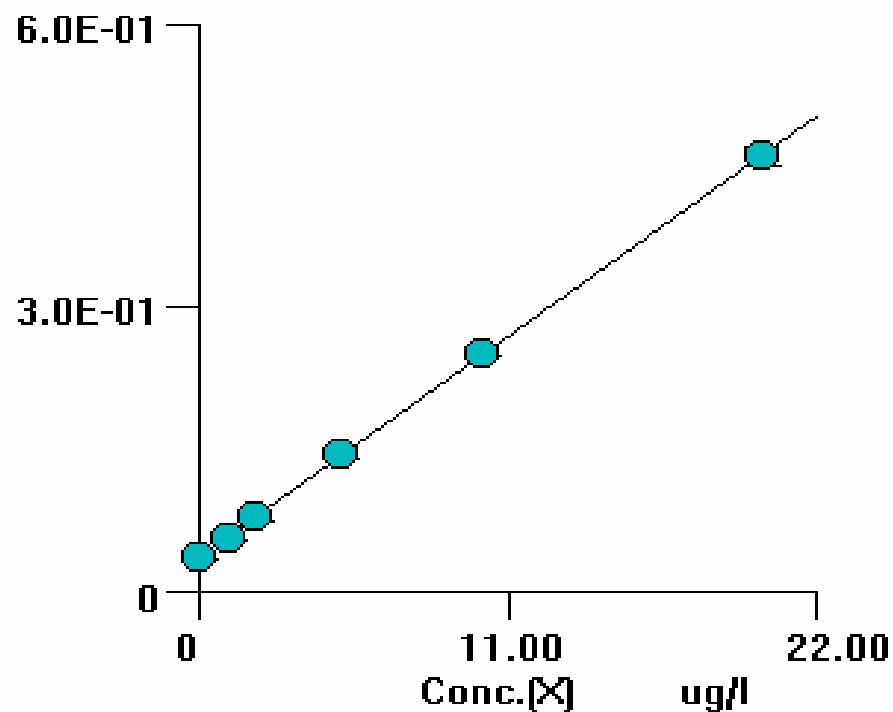
- ◆ заданието е да се установи стойността на измерваната величина чрез регресионните параметри (и техните стандартни отклонения) описващи функционалната връзка между две величини.



КАЛИБРИРАНЕ

Mass: 75 As
 Element:
 IS: 103
 Units: ug/l

Ratio(Y) unweighted



Lv.	Conc.	Ratio	RSD %
1	0.00	3.61E-02	P 6.92
2	1.00	5.56E-02	P 3.24
3	2.00	7.76E-02	P 2.73
4	5.00	1.45E-01	P 3.64
5	10.00	2.50E-01	P 4.45E-01
6	20.00	4.57E-01	P 2.12
* 7	—	—	—
* 8	—	—	—
* 9	—	—	—
* 10	—	—	—
* 11	—	—	—
* 12	—	—	—
* 13	—	—	—
* 14	—	—	—
* 15	—	—	—
* 16	—	—	—
* 17	—	—	—
* 18	—	—	—
* 19	—	—	—
* 20	—	—	—

Curve Fit: $Y=aX+b$

$r = 0.9999$

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

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

Enter

Restore

Reject

Min Conc: 0.00



- **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

- **КОМПЕКСНОТО ВЛИЯНИЕ НА МАТРИЦАТА ВЪРХУ АНАЛИТИЧНОТО ПОВЕДЕНИЕ НА АНАЛИТА НАРИЧАМЕ МАТРИЧЕН ЕФЕКТ**

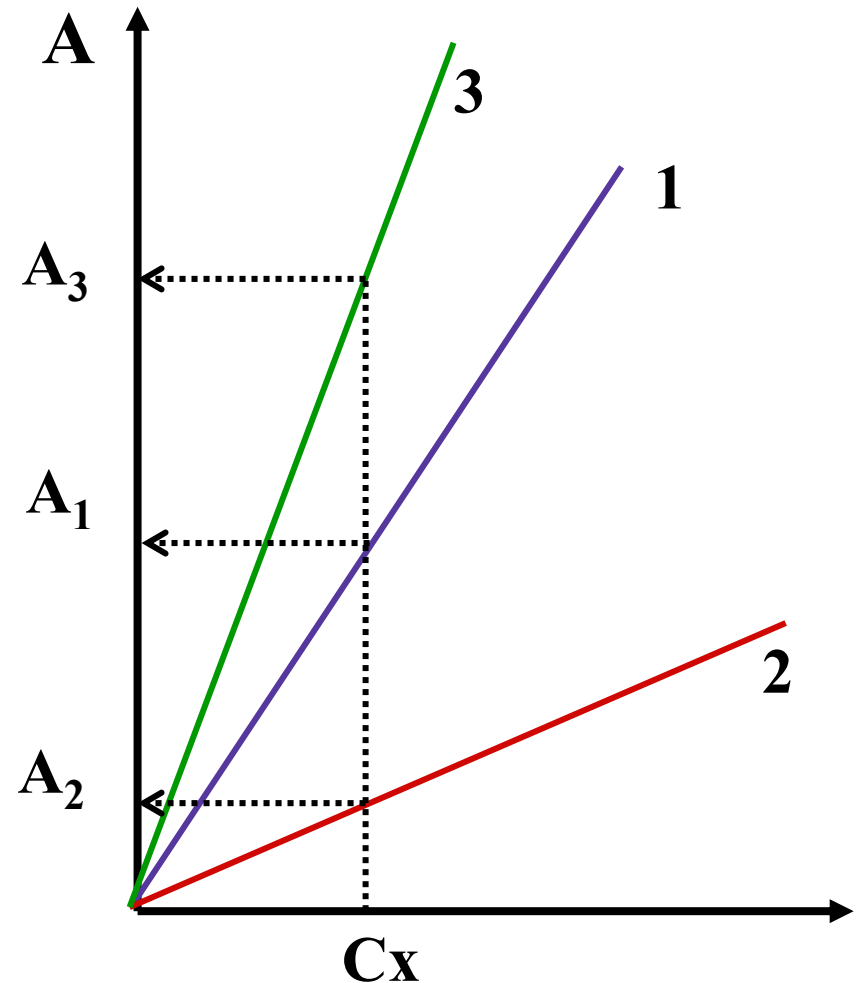
- Матричиня ефект може да увеличава или понижава сигнала, да предизвиква дрейф на чувствителността или да влияе на повторемостта.

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?



Пречене при FAAS

- всяко систематично отместване на сигнала на анализа обусловено от присъствието на съпътстващ компонент с изключение на горивните потоци

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

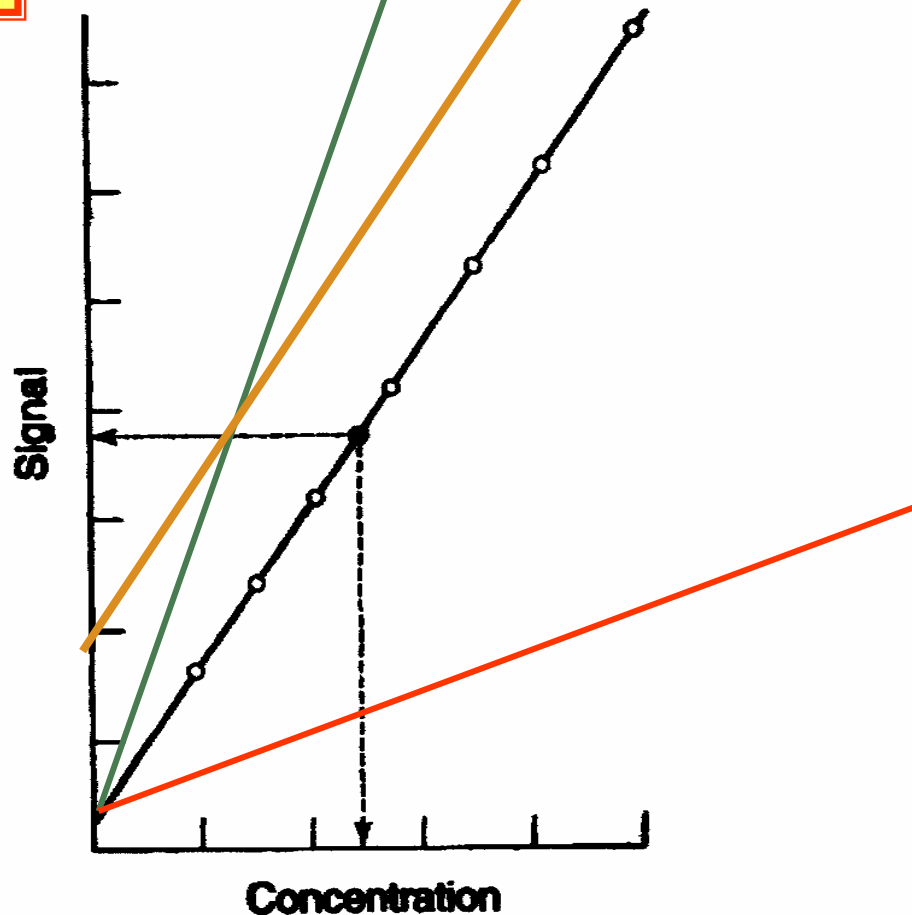
$$Y = fst(X) \neq fmatrix(X)$$

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

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 пѐддържане



РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ИЗПАРЕНИТЕ ВИДОВЕ

молекулни ⇌ **СВОБОДНИ** ⇌ йони + e⁻
пари **АТОМИ**

ИЗПАРЕНИЕ

ДЕСОЛВАТАЦИЯ

Равновесна концентрация за Na 0.1 ppm - 10⁹ - атома

ТРЕТИЧЕН аерозол

АЕРОЗОЛЕН ТРАНСПОРТ

ПЪРВИЧЕН аерозол

ПУЛВЕРИЗАЦИЯ

ПРОБА разтвор на АНАЛИТ C_A + МАТРИЦА

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

$$\equiv C_A \cdot Q_1 \cdot \epsilon_{IP} \cdot \beta_s \cdot \beta_v \cdot \beta_a$$

$$\equiv C_A \cdot Q_1 \cdot \epsilon_{IP} \cdot \beta_s \cdot \beta_v$$

$$\equiv C_A \cdot Q_1 \cdot \epsilon_{IP} \cdot \beta_s$$

$$\equiv C_A \cdot Q_1 \cdot \epsilon_{IP}$$

$$\equiv C_A \cdot Q_1$$

$$C_A = C_A^0 / DF$$

$$W_{st} = W_{sample}$$



Видове неспектрални пречения в ААА

1. ТРАНСПОРТНИ,

2. Влияния в пламъка

- **неравномерно разпределение на аерозола**
- **пречене в кондензирана фаза**
- **физично блокиране**
- **химични пречения**
- **йонизациони - променлива йонизация**



ТРАНСПОРТНИ ПРЕЧЕНИЯ

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

- 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

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

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



РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ИЗПАРЕНИТЕ ВИДОВЕ

молекулни ⇌ **СВОБОДНИ** ⇌ йони + e⁻
пари **АТОМИ**

ИЗПАРЕНИЕ

ДЕСОЛВАТАЦИЯ

ТРЕТИЧЕН
аерозол

АЕРОЗОЛЕН
ТРАНСПОРТ

ПЪРВИЧЕН
аерозол

ПУЛВЕРИЗАЦИЯ

ПРОБА разтвор на АНАЛИТ C_A + МАТРИЦА

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

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

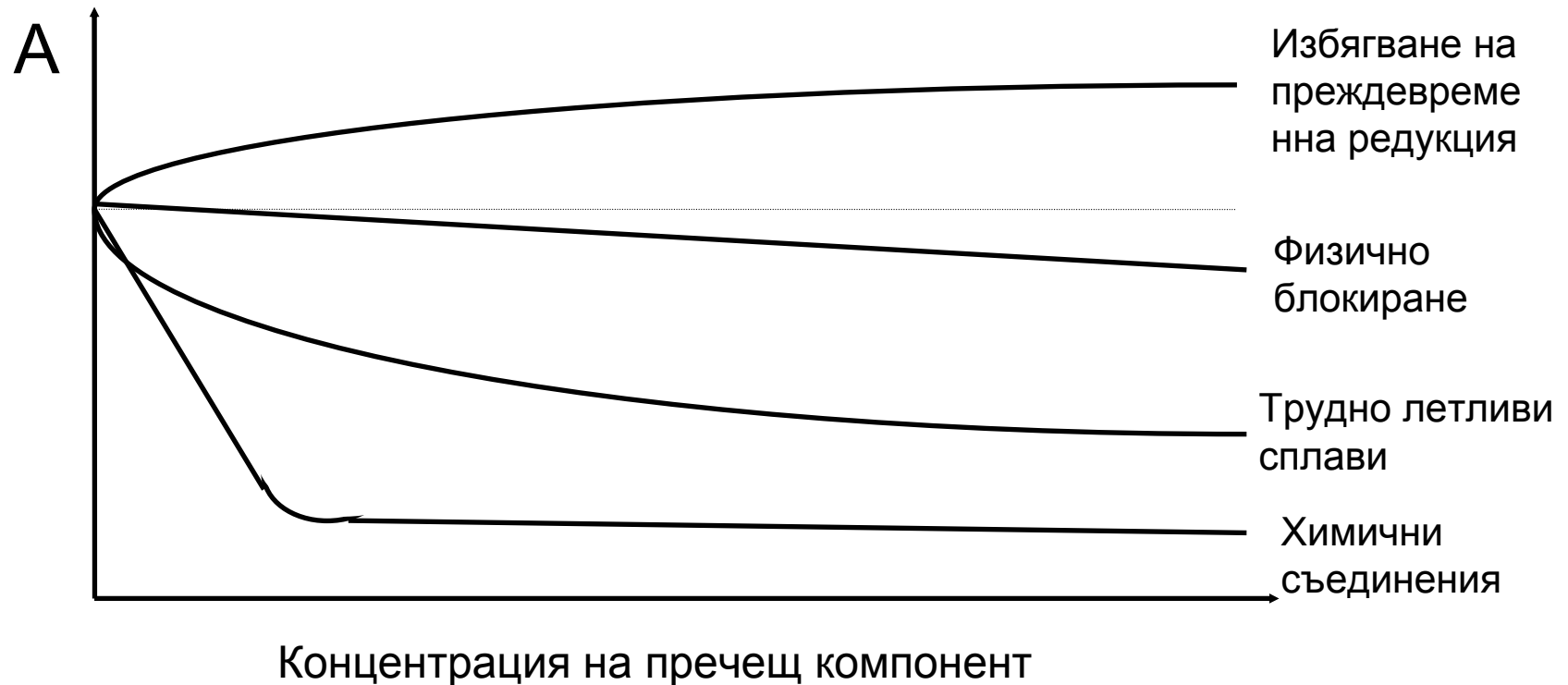
$$= C_A \cdot Q_l \cdot \epsilon_n \cdot \beta_s \cdot \beta_v$$

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

$$W_{sample} =$$



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



ХИМИЧНО ПРЕЧЕНЕ



Трудно летливо
съединение



Освобождаваща
добавка

$$K_d = \frac{P_M \cdot P_Y}{P_{MY}} \quad \ln K = \frac{-\Delta G}{KT}$$



Йонизационно пречене

$$M = M^{n+} + ne^{-}$$

- Уравнение на Саха

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

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

Йонизационното пречене не се премахва при разреждане !!



Методи за оптимизиране на пламъковото атомно абсорбционно определяне.

- оптимизиране на T , h стехиометрия, V_a - вид пламък
- органични разтвори
- спектро-химични буфери и освобождаващи добавки
- химично разделяне



Методи за елиминиране на преченията

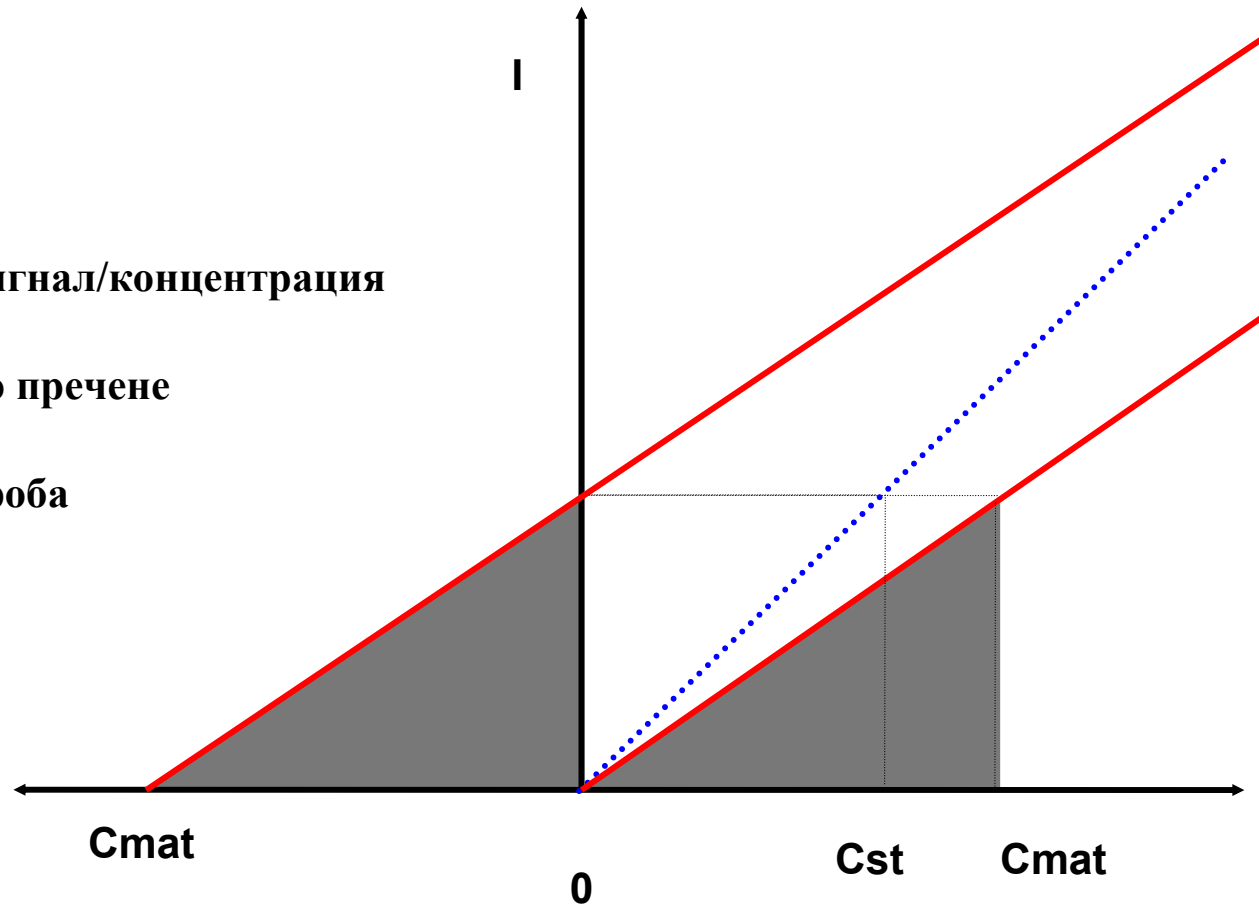
- Разреждане на пробния разтвор не помага при йонизационното пречене
- Имитация на матрицата - изравняване на стандартите с пробата
- Изкуствени стандарти
- Методът на вътрешния стандарт
- Метод на стандартната добавка



Метод на стандартната добавка

ИЗИСКВАНИЯ

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

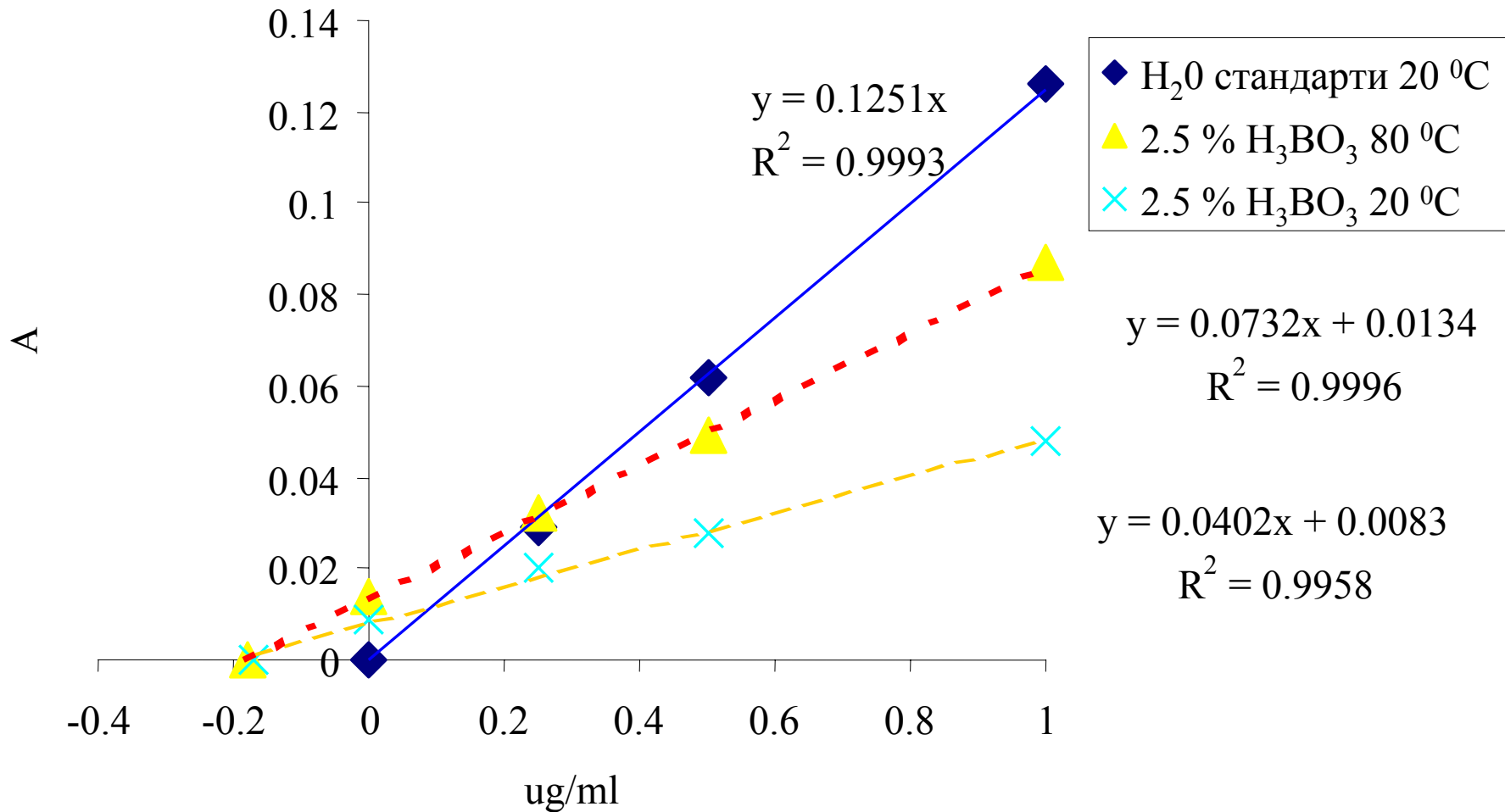


Методът на стандартната добавка отчита мултипликативно пречене и е неприложим при наличие на адитивно пречене



Метод на стандартната добавка

Определяне на Си в борна киселина

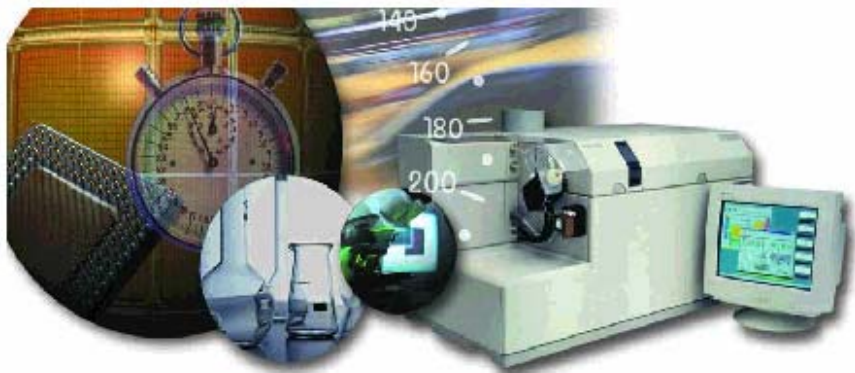




ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ 6

ЕЛЕКТРОТЕРМИЧНА АТОМНО-АБСОРБЦИОННА СПЕКТРОМЕТРИЯ ETAAS



УХ II курс редовно летен семестър 2005

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

3. Аналитични особености на ETAAS анализа

- Работа с транзиентни 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 H₂, O₂, 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% -10% от аерозола състоящ се от фини капчици достига до пламъка
- За анализ се изискват се 5-10 ml разтвор
- Бързо и възпроизводимо измерване на абсорбционните сигнали при непрекъснато пробовъвеждане и постоянен сигнал (steady state)
- Анализата е деструктивен, метода относителен
- Лесна калибрация по водни стандарти. Линеен диапазон до 2 порядъка
- Възможност за определяне на съдържания 0.1 – 0.01 ppm / 10⁻⁵, 10⁻⁶ % /
- 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	ml
3. Време на престой на пътя на лъча	ms
4. Граници на откриване	$10^{-5} \%$
5. Промяна на температурата	фиксирана за дадения пламък
6. Възможност за отделна температурна програма за всеки елемент	НЕ
7. Бързина	Бърз
8. Цена	Евтин



Електротермичен атомизатор

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

Изисквания към електротермичния атомизатор

- Термично и химически резистентен материал на атомизатора
- 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

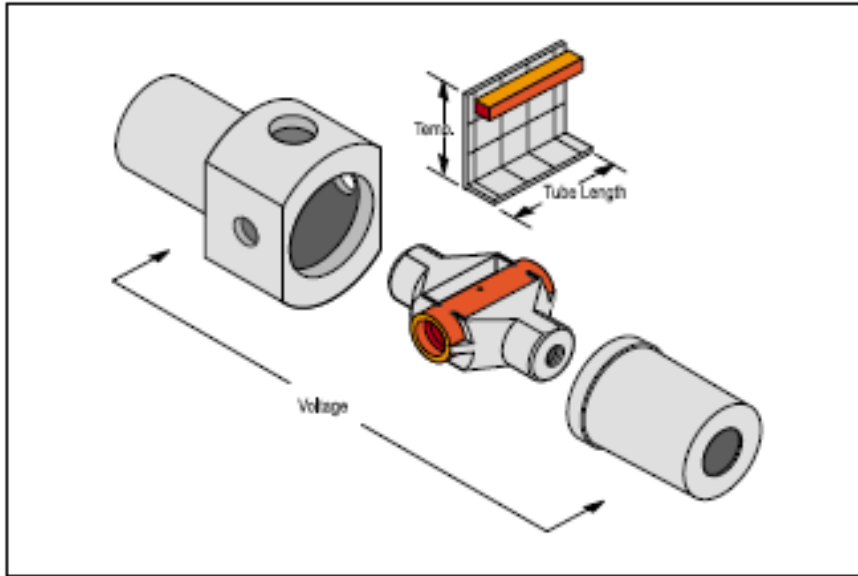
- Отворен тип
- Затворен тип -
най-често - графитови тръбички
(графитни кювети, пещи – graphite furnace GF)

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 с



Графитна кювета



Пиролитен графит – пиролизно разпадане на метан в инертна среда

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

**пространствена и времева
изотермичност**

**Резистентност и
издръжливост**

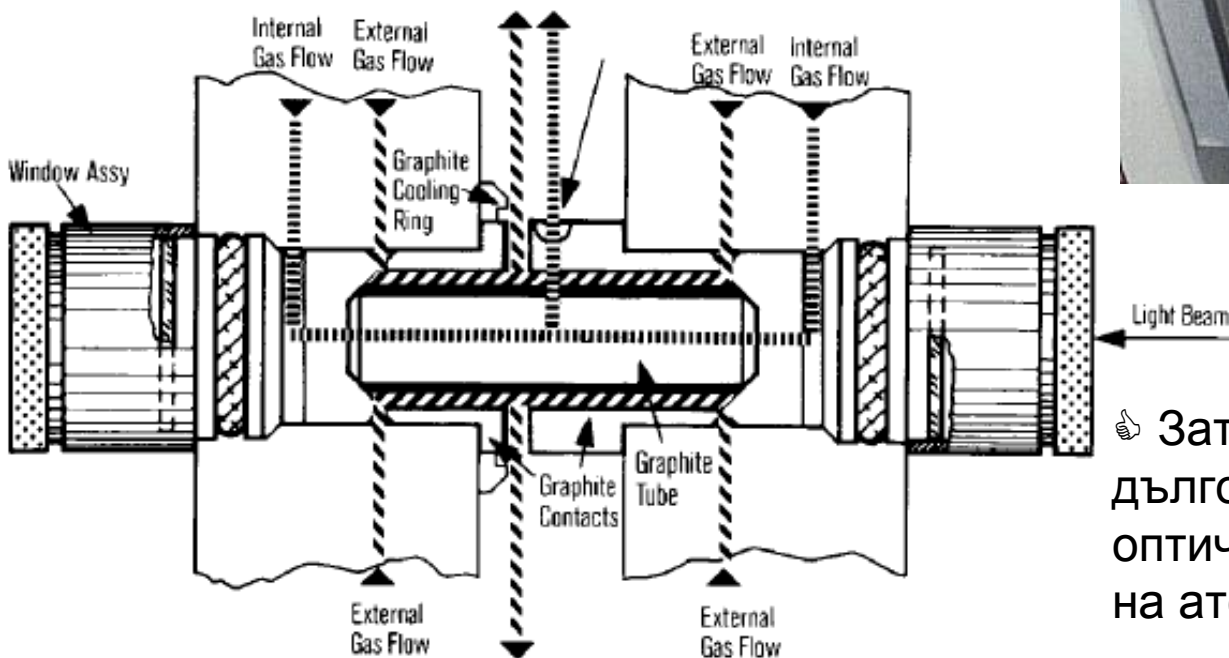
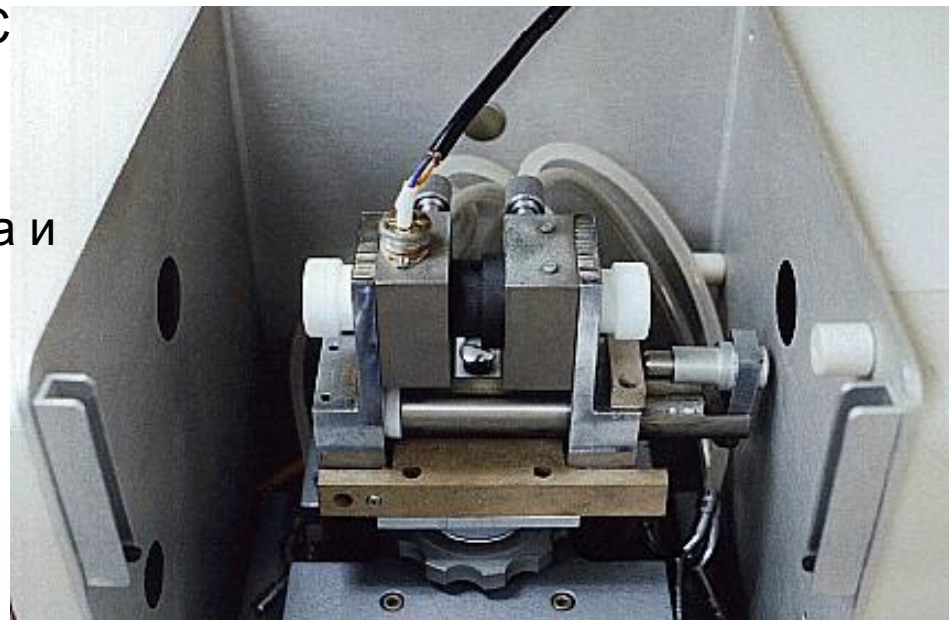


Схема на електротермичен атомизатор

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

👉 Атомизация чрез редукция от C – хетерофазна и газова.

👉 Инертна среда Ar

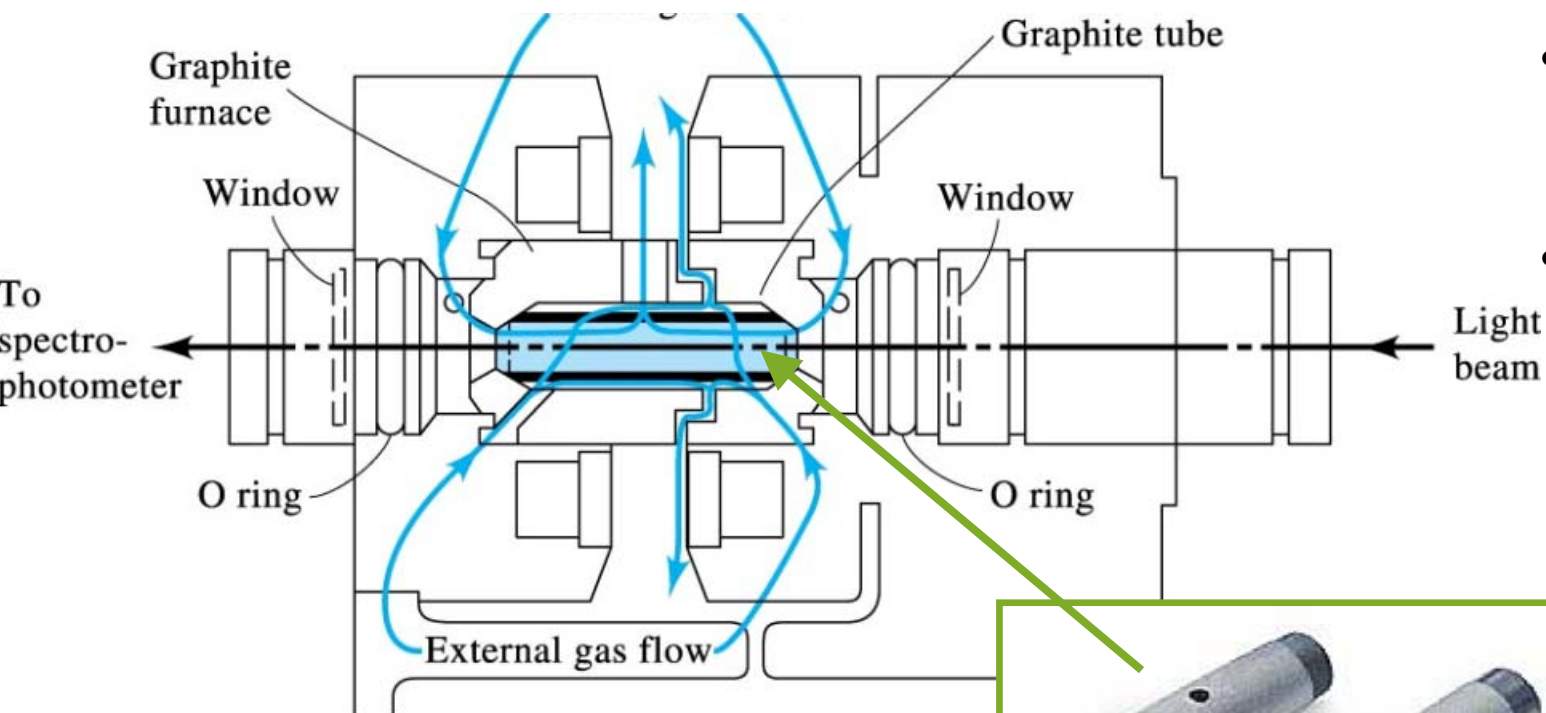


👉 Затворена система (спрян поток аргон) дълго време на престой на атомите на оптичния път – 1- 2 s - висока плътност на атомния облак – висок сигнал

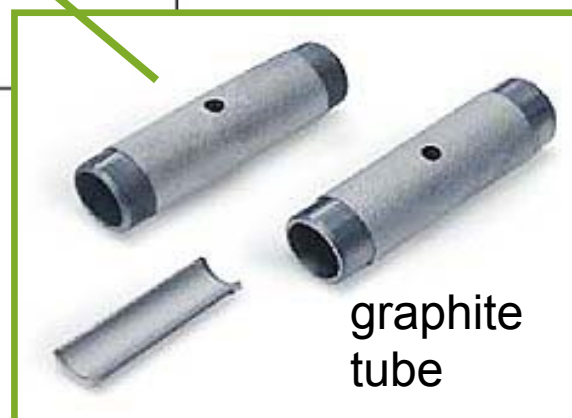
👉 Висока чувствителност – ниски граници на откриване LOQ – 10^{-8} % 0,1 ppb



Electrothermal or Graphite Furnace Atomizer



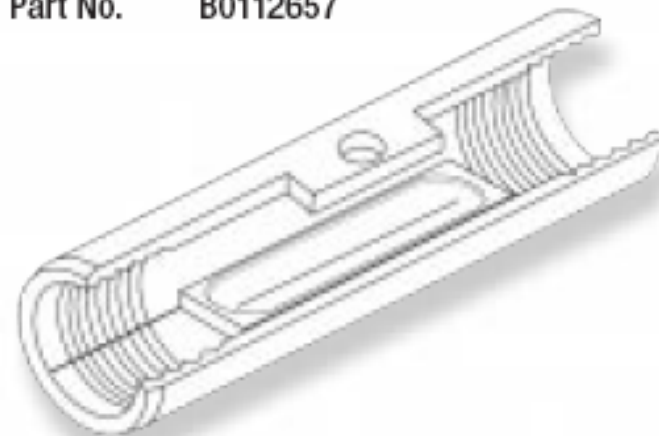
- Atomization occurs in an electrically heated graphite tube
- The graphite tube is flushed with an inert gas (Ar) to prevent the formation of (non-absorbing) metal oxides



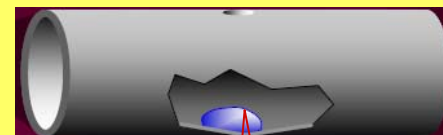
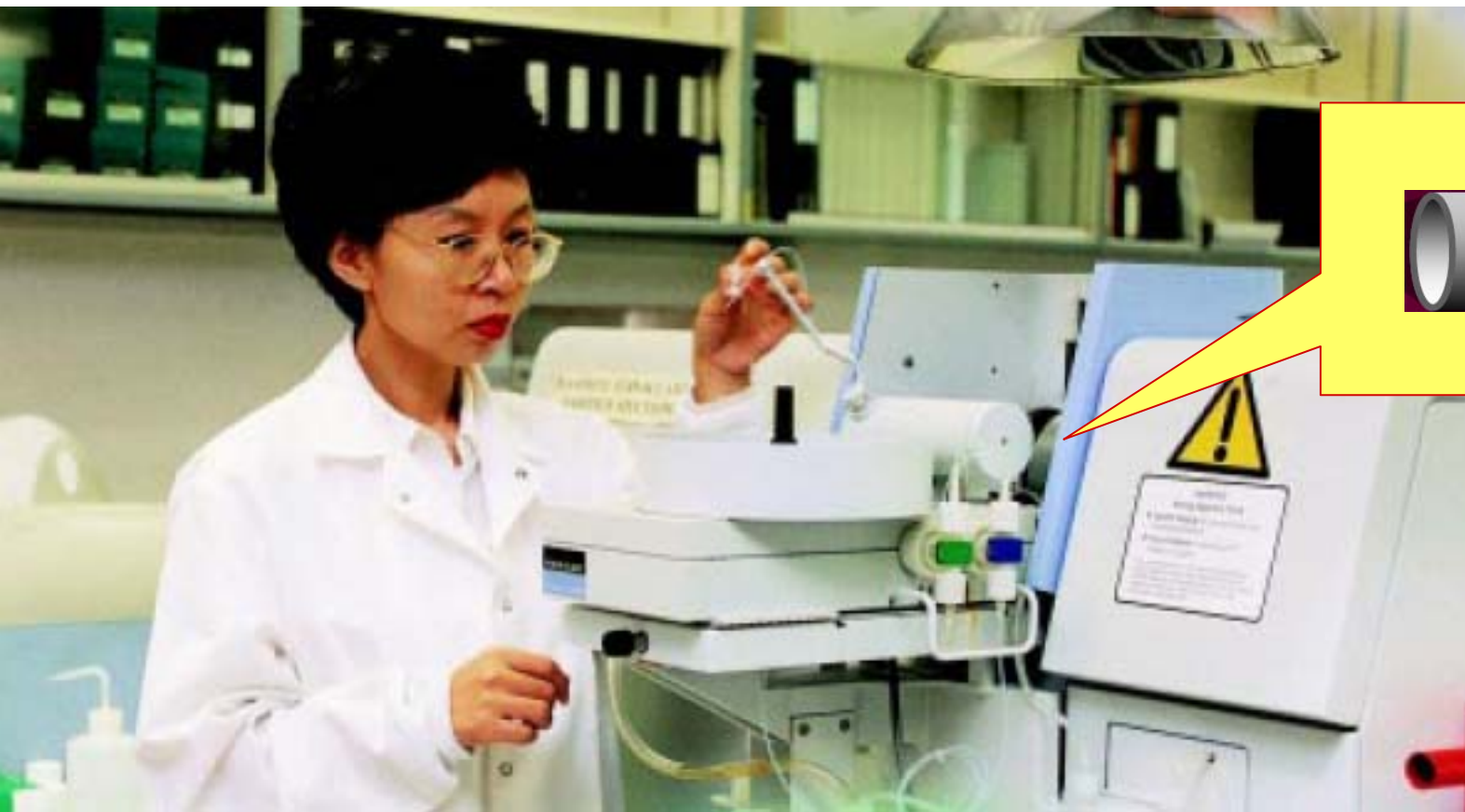
2. Механизъм на атомизиране в графитна пещ

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

Part No. B0112657



Пробовъвеждане

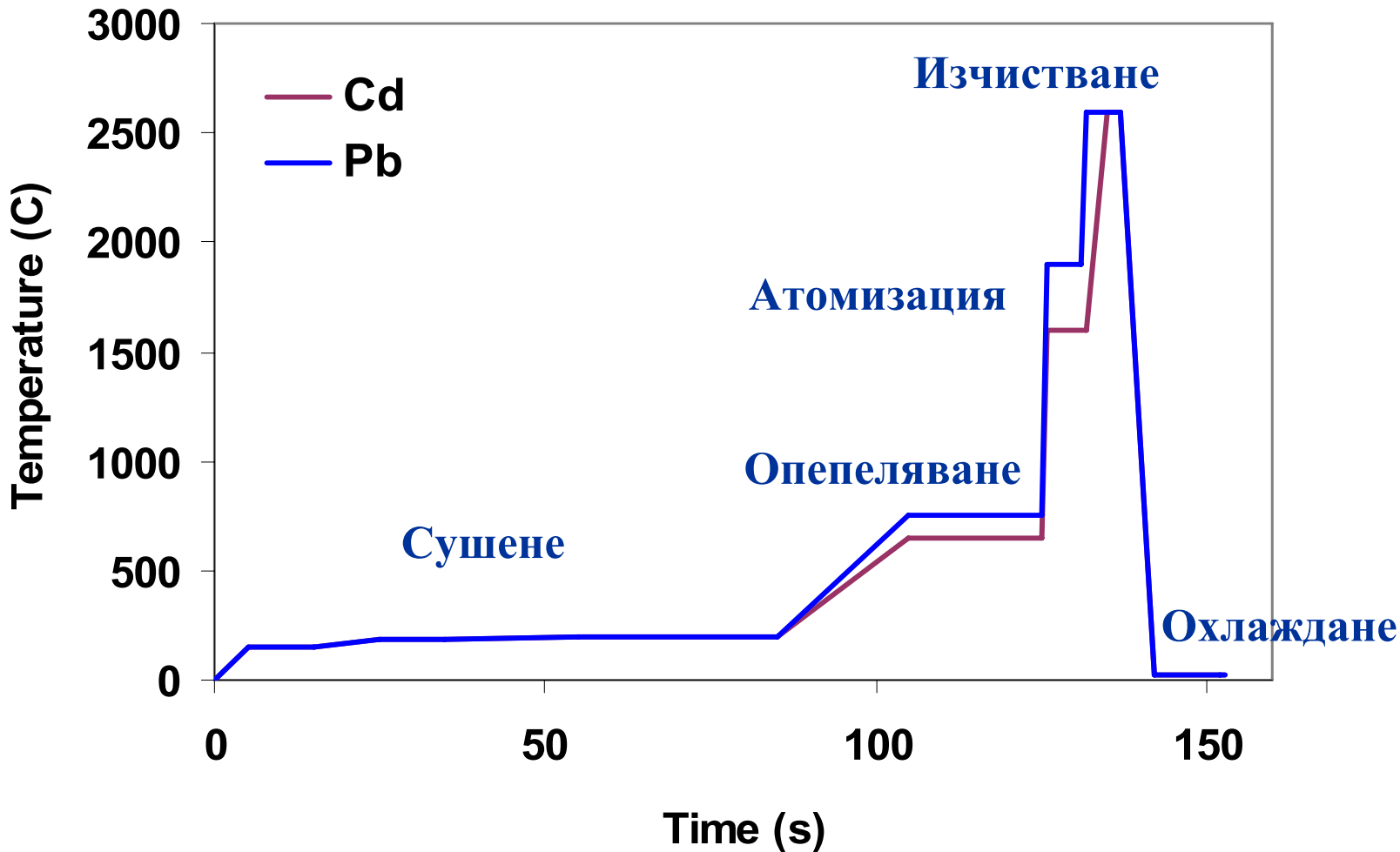


Подходящи
обеми от 5 до
100 μ l

- 👉 Директно въвеждане на много малки - μ l количества проба
- 👉 Цялото количество проба се използва за анализ
- 👉 Възможност за въвеждане на емулсии, суспензии и твърдипроби



ТЕМПЕРАТУРНИ ПРОГРАМИ за Pb и Cd определяне чрез ETAAS

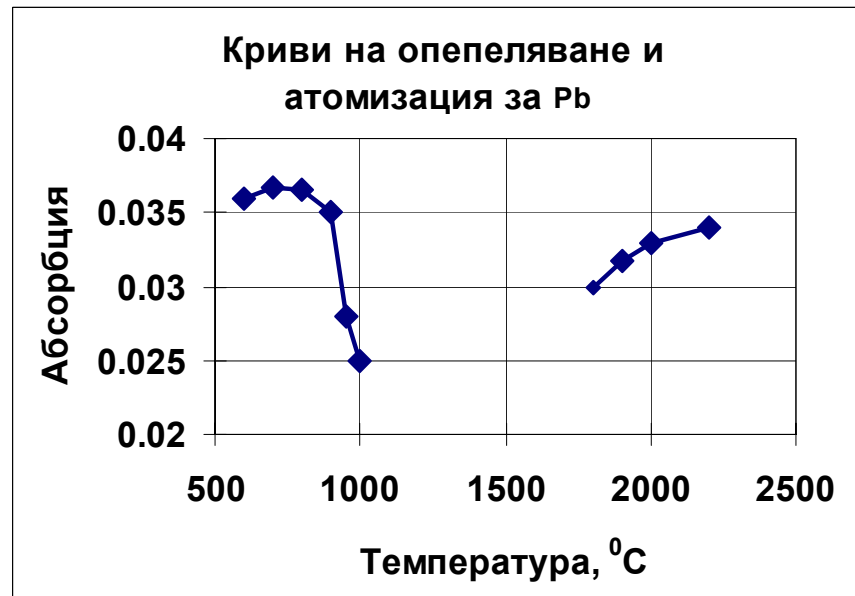
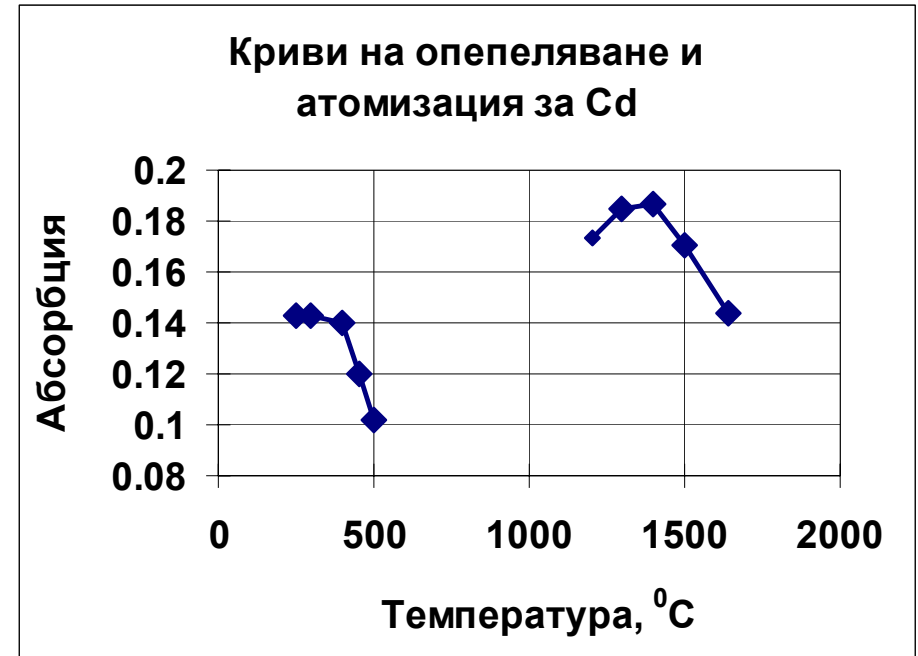
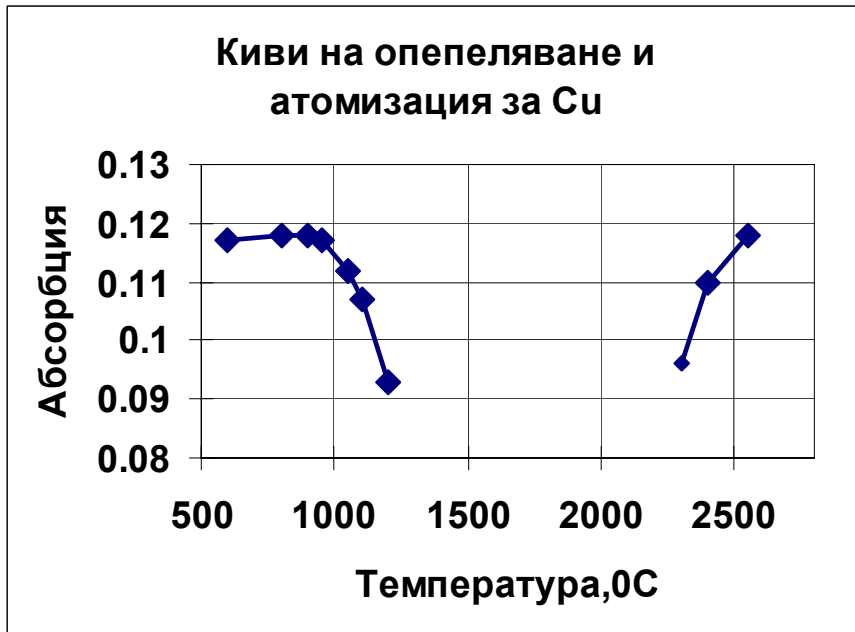


👉 Температурна програма съобразена със особеностите на обекта и елемента за анализ

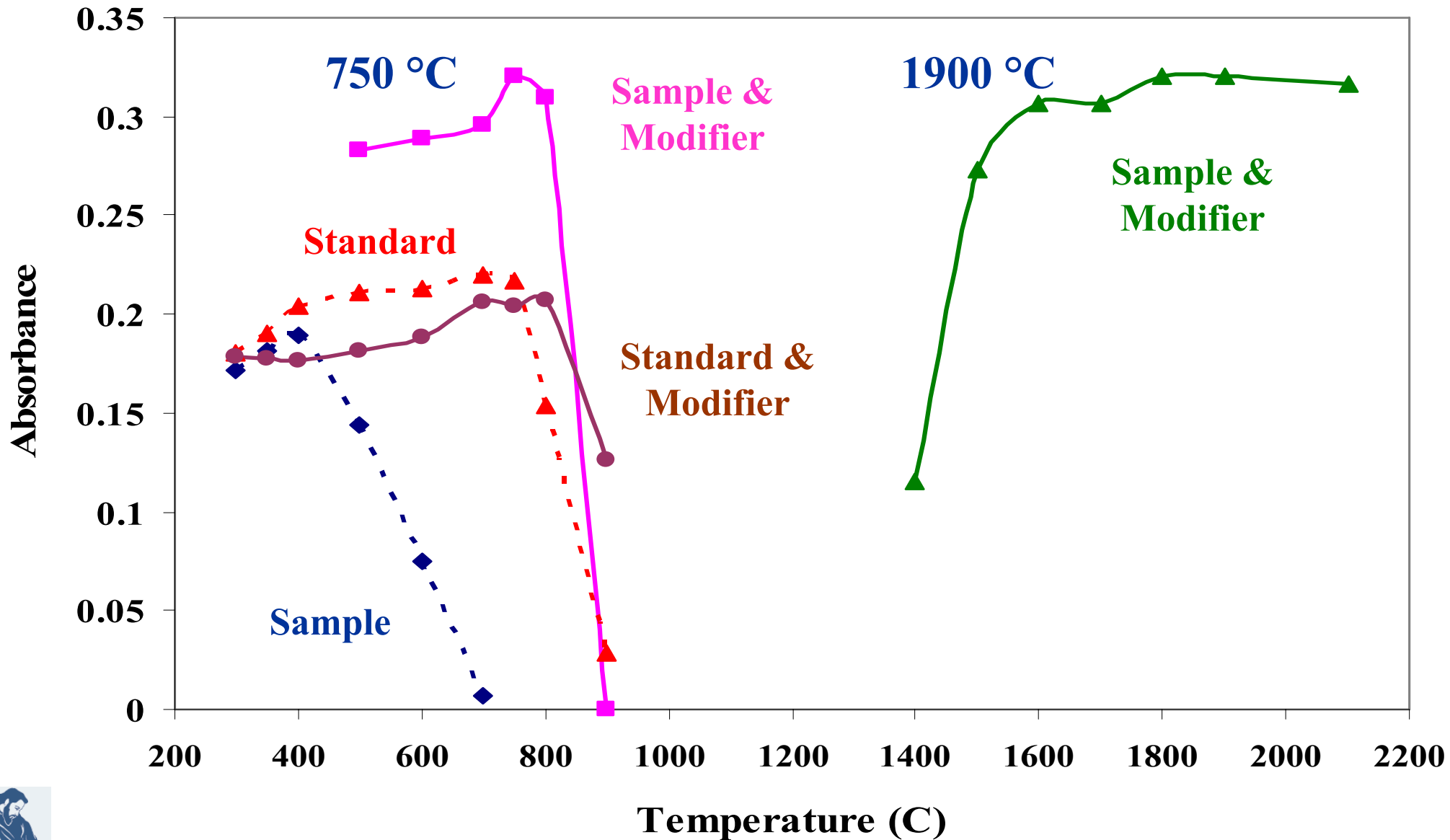
изсушаване – опепеляване – атомизация – изчистване



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

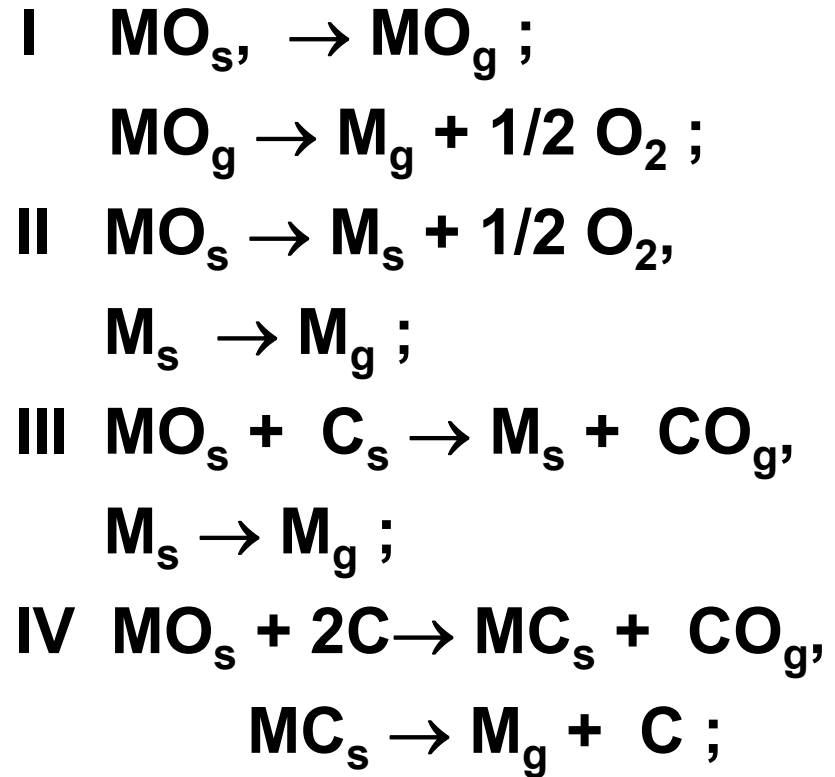
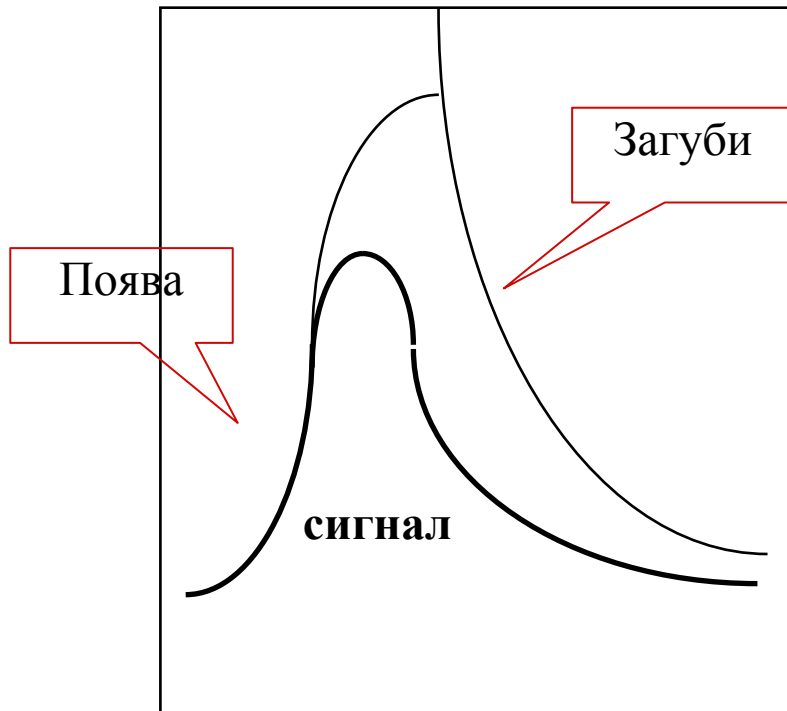


МОДИФИКАТОР

- 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 μg)
 - Pb: от **400 °C** до **750 °C**
 - Cd: от **300 °C** до **650 °C**
- Температура на атомизация се подбира с оглед компромис между термоекспанзията и ефективната атомизация



Механизъм на атомизация

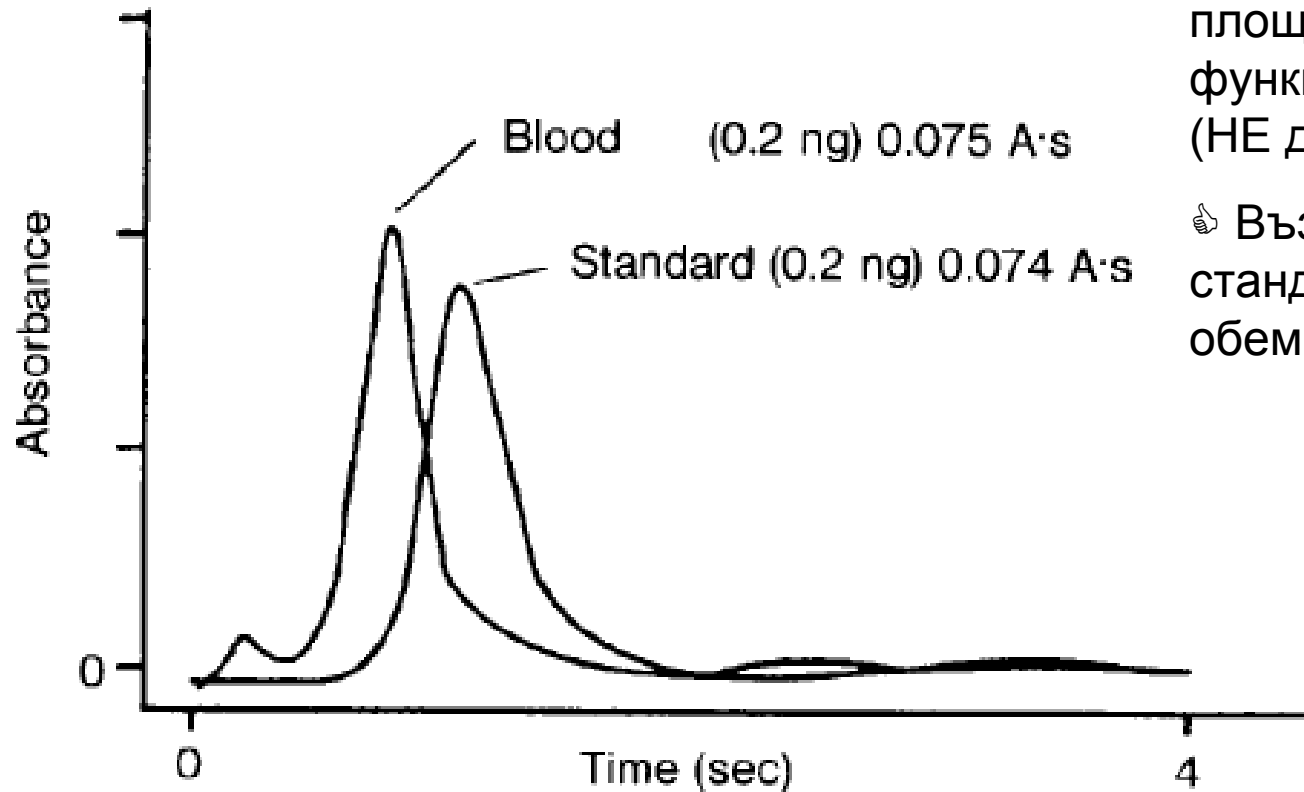


$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dt}(\text{in}) - \frac{dN}{dt}(\text{out})$$

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



Транзиентни сигнали



- 👍 Сигнала е **транзиентен** – променлив във времето – измерва се площта на пика $A \cdot s^{-1}$ 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 $A = 0.0044$



Зависимост температура-време в графитен атолизатор с платформа на Лвов

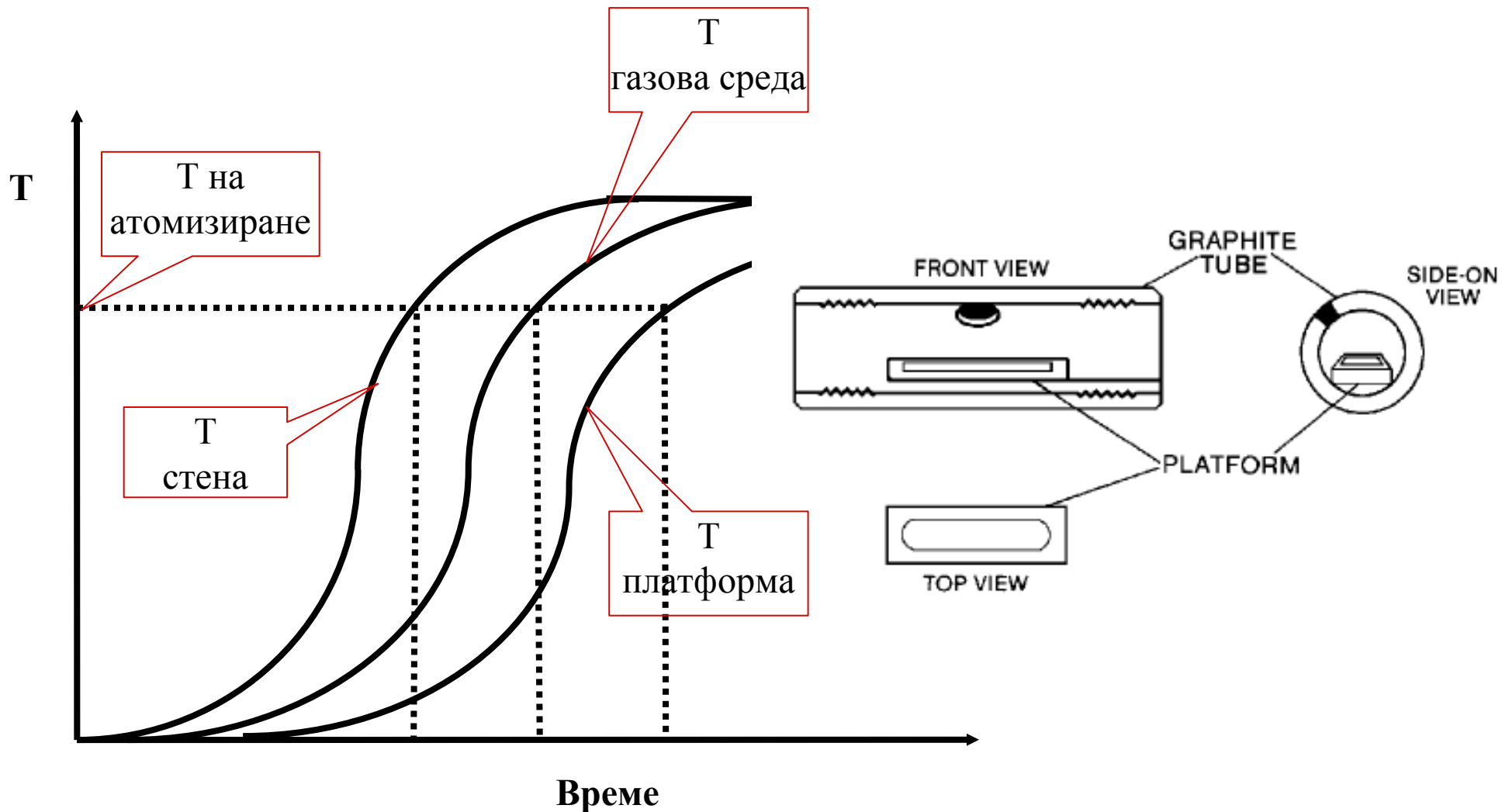


Table 6-2

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



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 ^a	Na	0.3		0.005	0.5	0.0003 ^c
As	150	0.03	0.05	2	0.0006 ^b	Nb	1500			1	0.0006
Au	9		0.15	1	0.0009	Nd	1500			2	0.0004
B	1000		20	1	0.003 ^c	Ni	6		0.07	0.5	0.0004 ^c
Ba	15		0.35	0.03	0.00002 ^d	Os				6	
Be	1.5		0.008	0.09	0.003	P	75000		130	4	0.1 ^a
Bi	30	0.03	0.05	1	0.0006	Pb	15		0.05	1	0.00004 ^d
Br					0.2	Pd	30		0.09	2	0.0005
C					0.8 ^e	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 ^j
Cs										2	0.0009
Cu										0.1	0.004
Dy										4	0.0007 ^b
Er										10	0.03 ^a
Eu										2	0.0002
F										2	0.0005 ^a
Fe										0.05	0.00002 ^d
Ga										1	0.0005
Gd										2	0.00004
Ge										2	0.0008 ^k
Hf										2	0.0004
Hg										0.4	0.003 ^l
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 ^d	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 ^c	Yb	8			0.1	0.0002 ^m
Lu	1000			0.1	0.00005	Zn	1.5		0.02	0.2	0.0003 ^d
Mg	0.15		0.004	0.04	0.0003 ^c	Zr	450			0.5	0.0003
Mn	1.5		0.005	0.1	0.00007 ^d						

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



Предимства и недостатъци на ETAAS в сравнение с FAAS

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

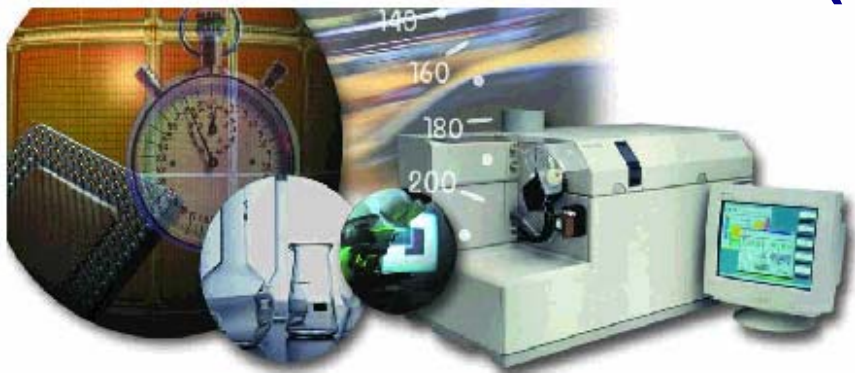




ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ 7

СПЕКТРАЛНИ ПРЕЧЕНИЯ -
КОРЕКТОРИ НА ФОНОВА
(неселективна) АБСОРБЦИЯ



УХ II курс редовно летен семестър 2005

1. Преговор - *Що е пречене при AAS*

2. Спектрални пречения

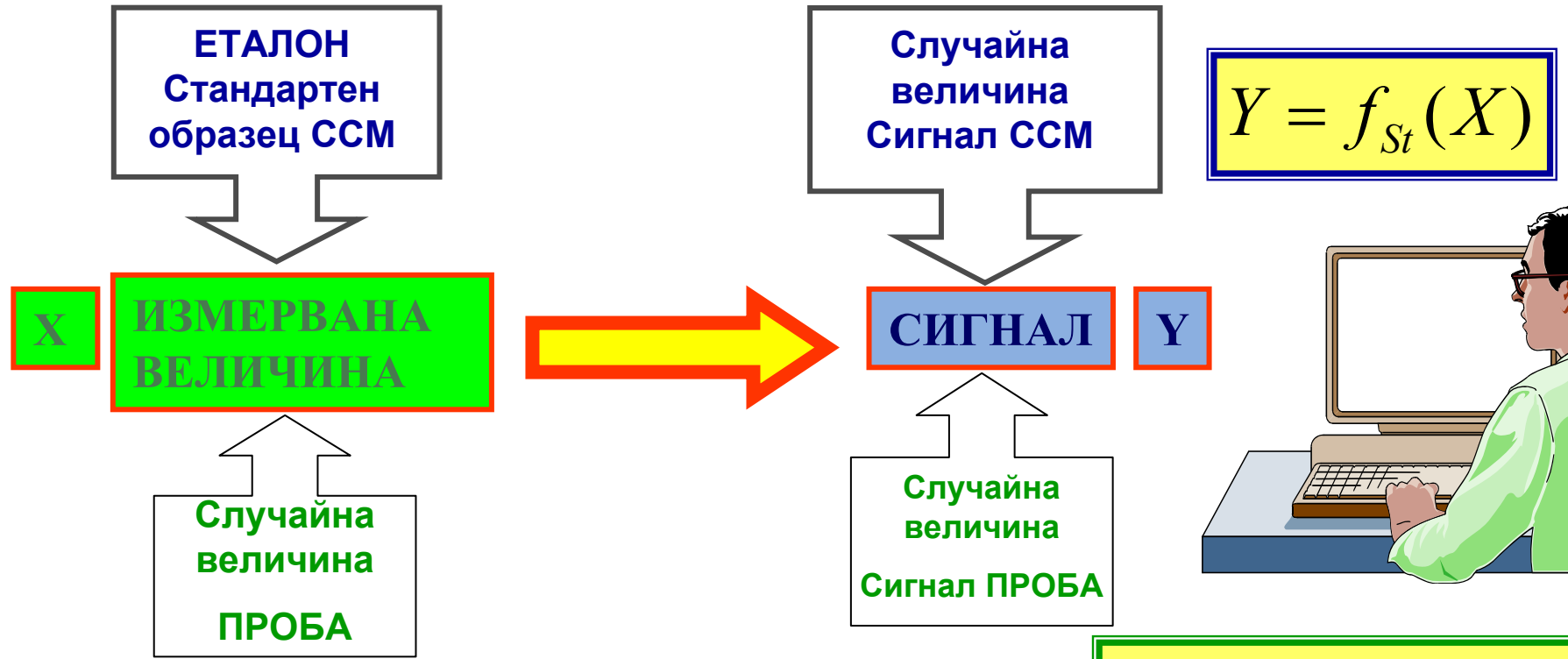
- съвпадение на линии
- близко разположени линии
- **НЕСЕЛЕКТИВНА АБСОРБЦИЯ** – структуриран и неструктуриран фон

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



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.

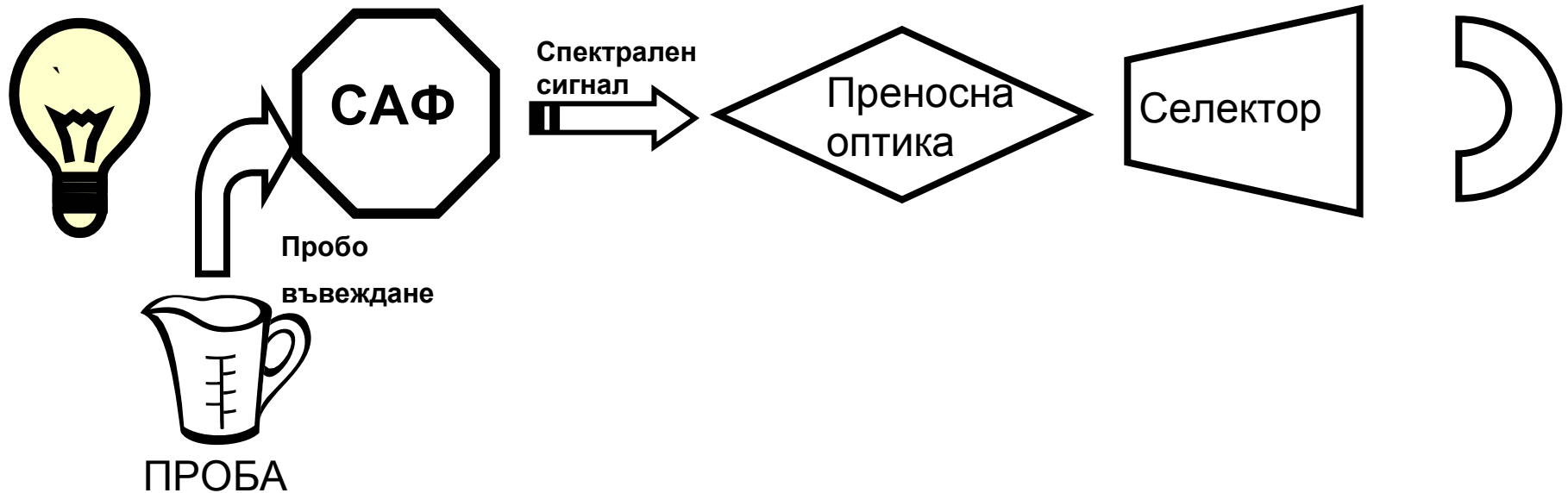
Практически няма съвпадение на резонансни линии



Спектрални пречения

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

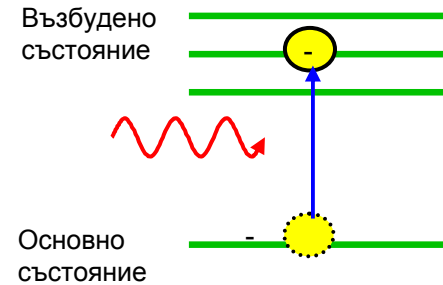
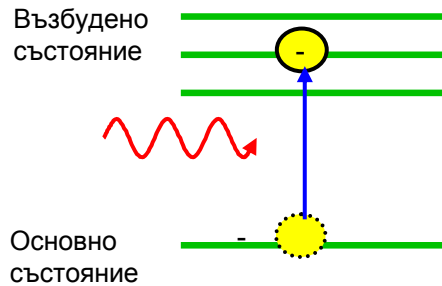
IUPAC -



Съвпадение на абсорбционни линии

Не забравяй !!

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



Примери

Cu -324.8 и Ca-324.8

Hg-253.7 и Co - 253.7

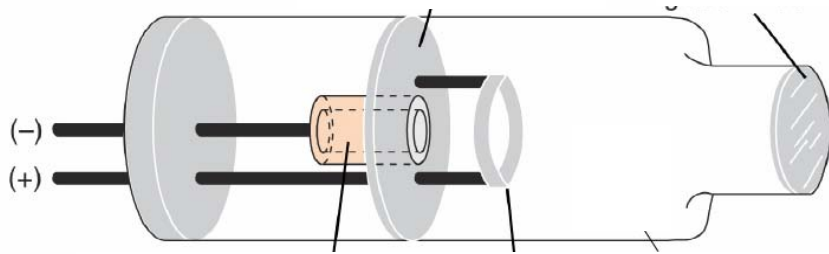
Интензивност

500:1

8:1



Близко разположени линии



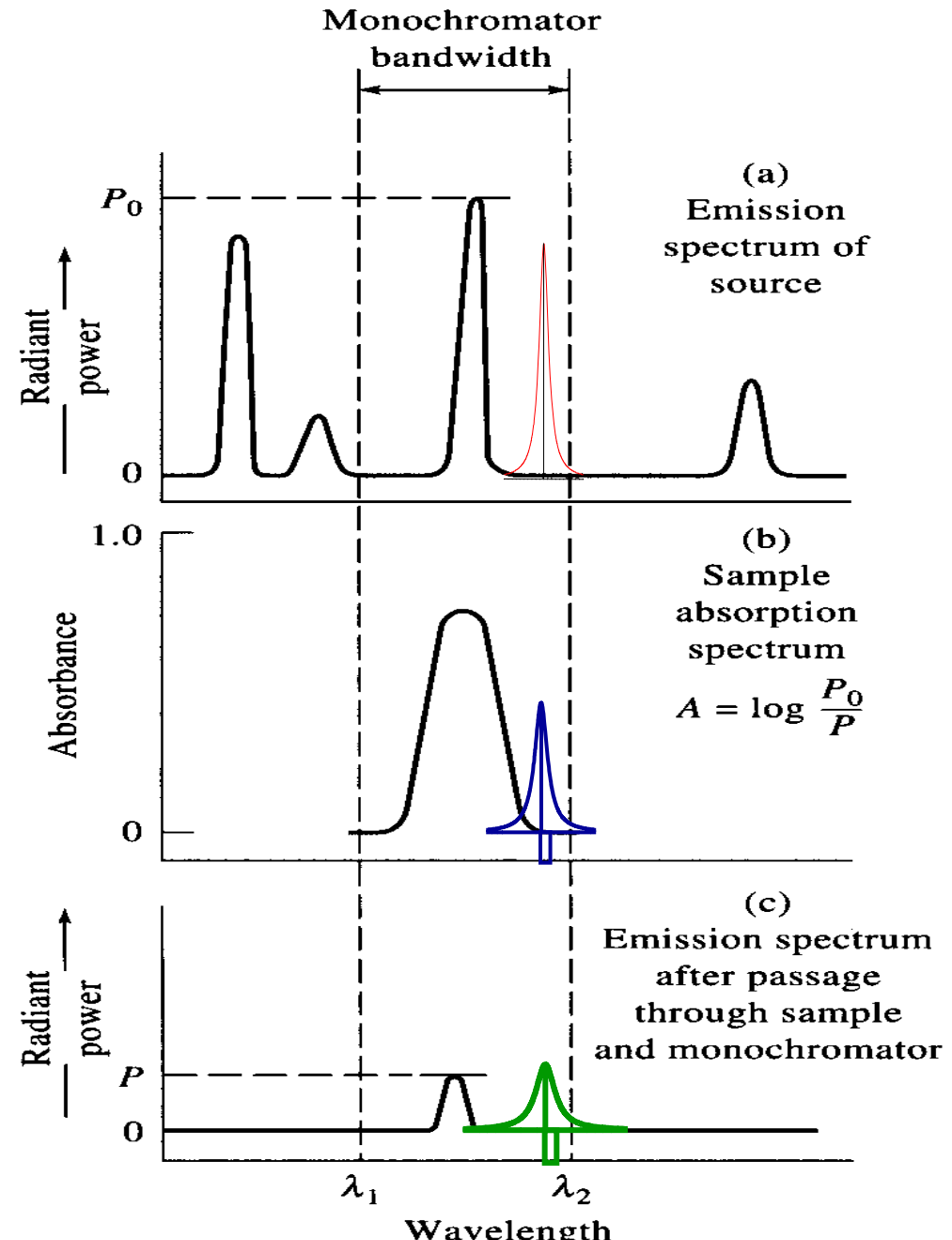
- Когато

$$\lambda_1 - \lambda_2 < \Delta\lambda \text{ процеп}$$

- Примери

Ag-328.1 и Cu-328.8

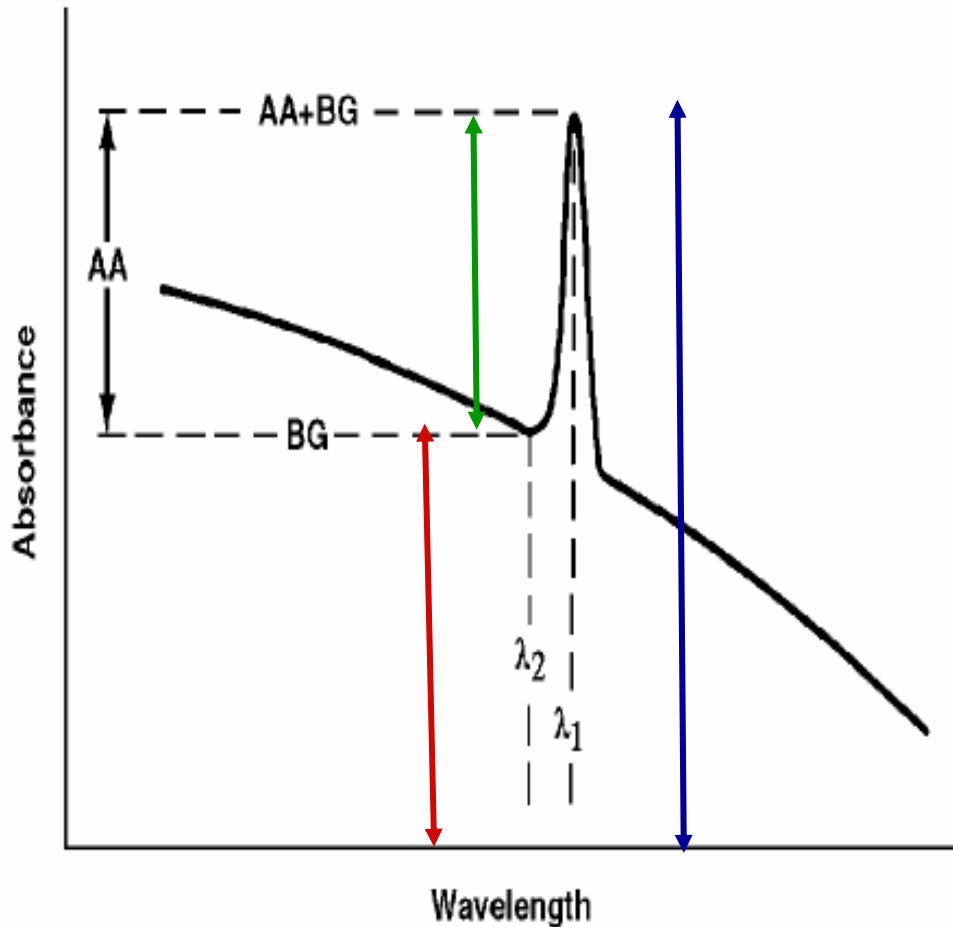
Sb-217.7 и Pb-217.0



НЕСЕЛЕКТИВНА АБСОРБЦИЯ

Неселективна абсорбция = фонова абсорбция BG (background)

Абсорбция не дължаща се на селективно поглъщане от атомите на анализа



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

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



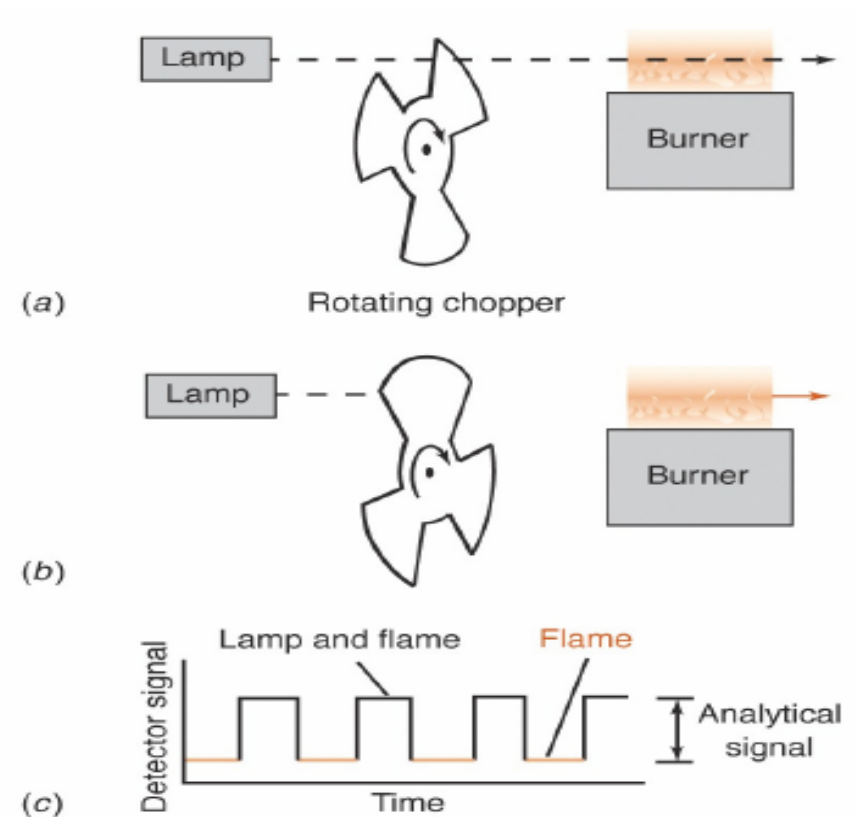
Неселективна абсорбция причини

- Термиемисия
- Разсейване

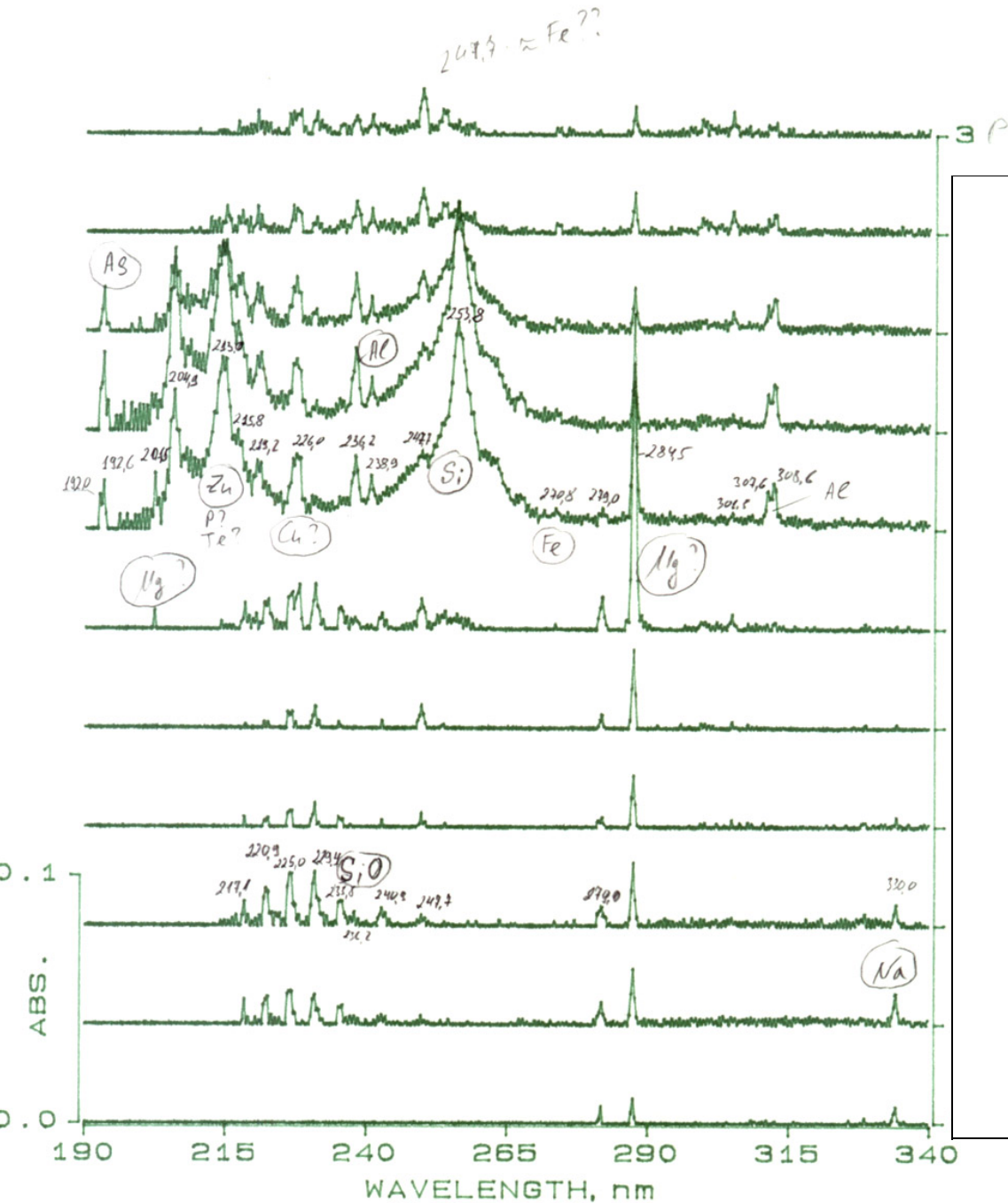
Релеевско $d < 0.1\lambda$

Маеровско $d > 0.1\lambda$

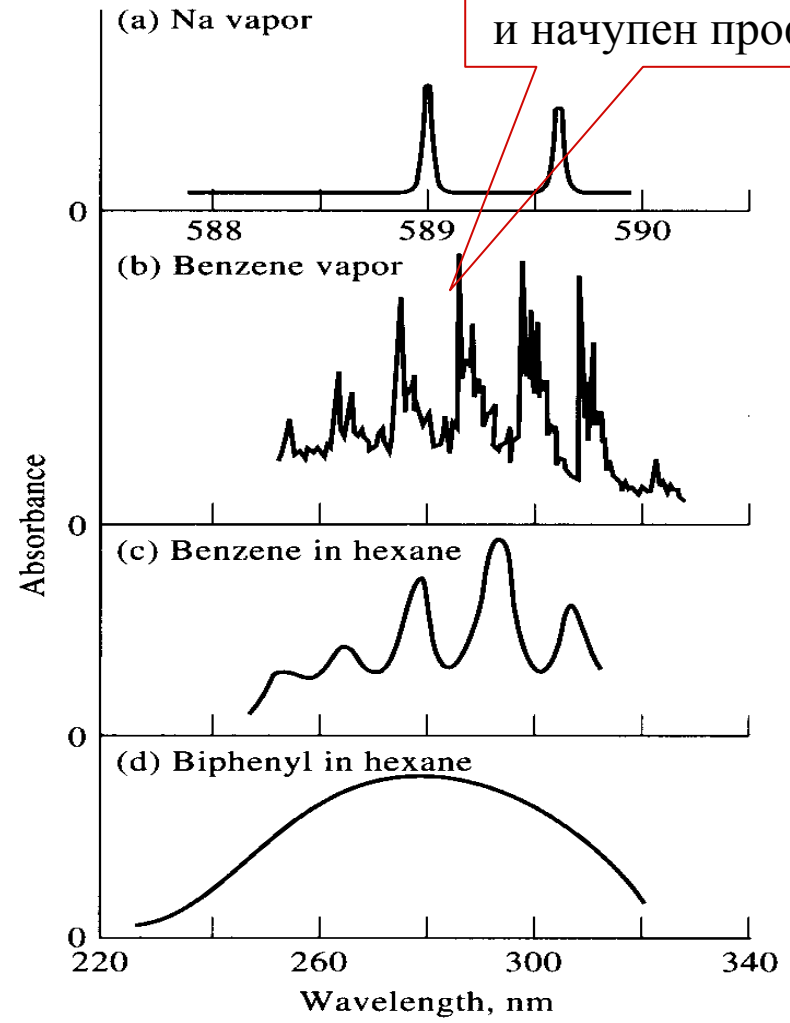
- Молекулна абсорбция



елекулна абсорбция



Структуриран фон
 – силно променлив
 и начупен профил



Методи за корекция на Анаселективна

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

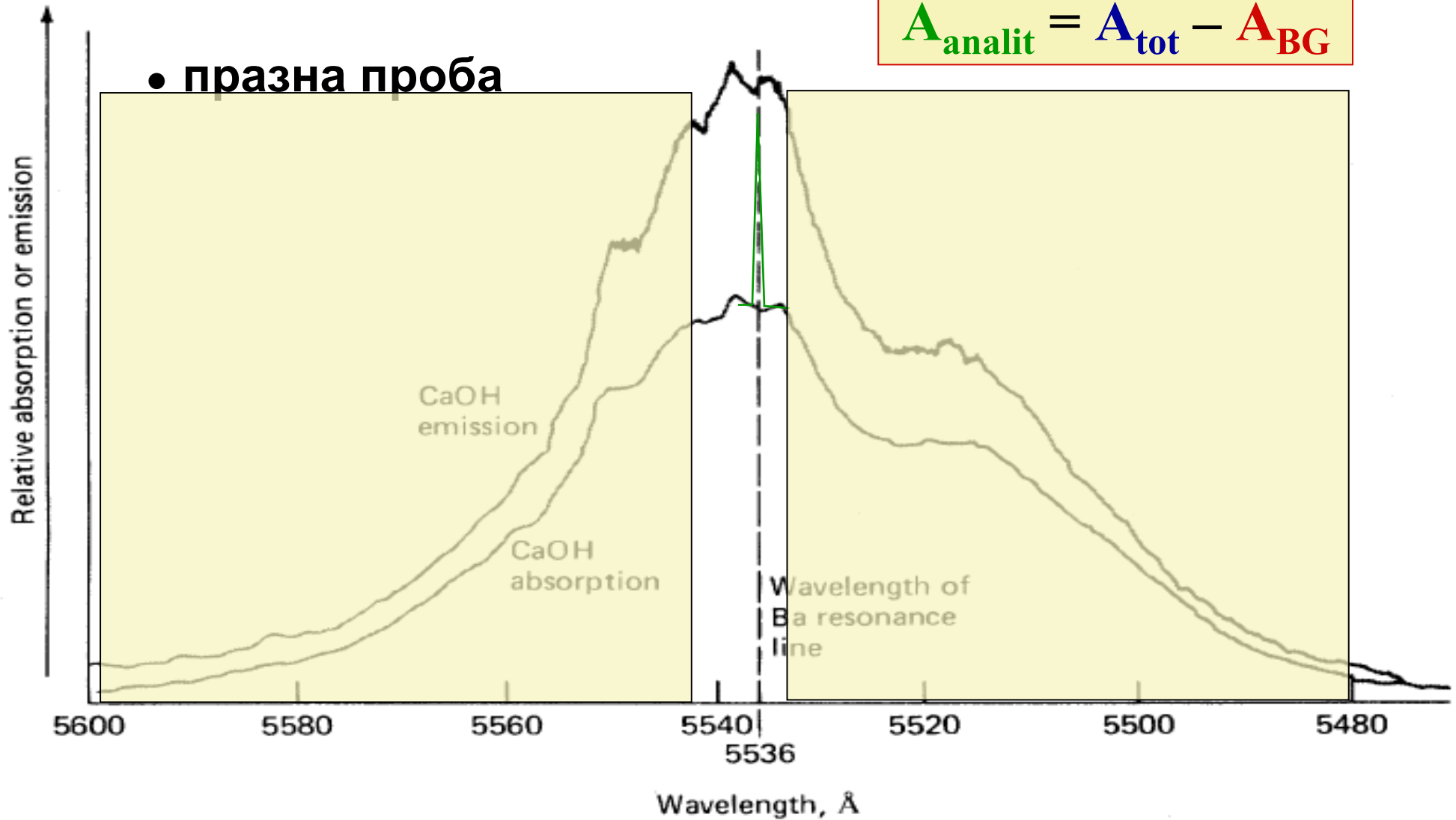
$$A_{\text{analit}} = A_{\text{tot}} - A_{\text{BG}}$$



Методи за корекция на A_{BG}

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

- празна проба

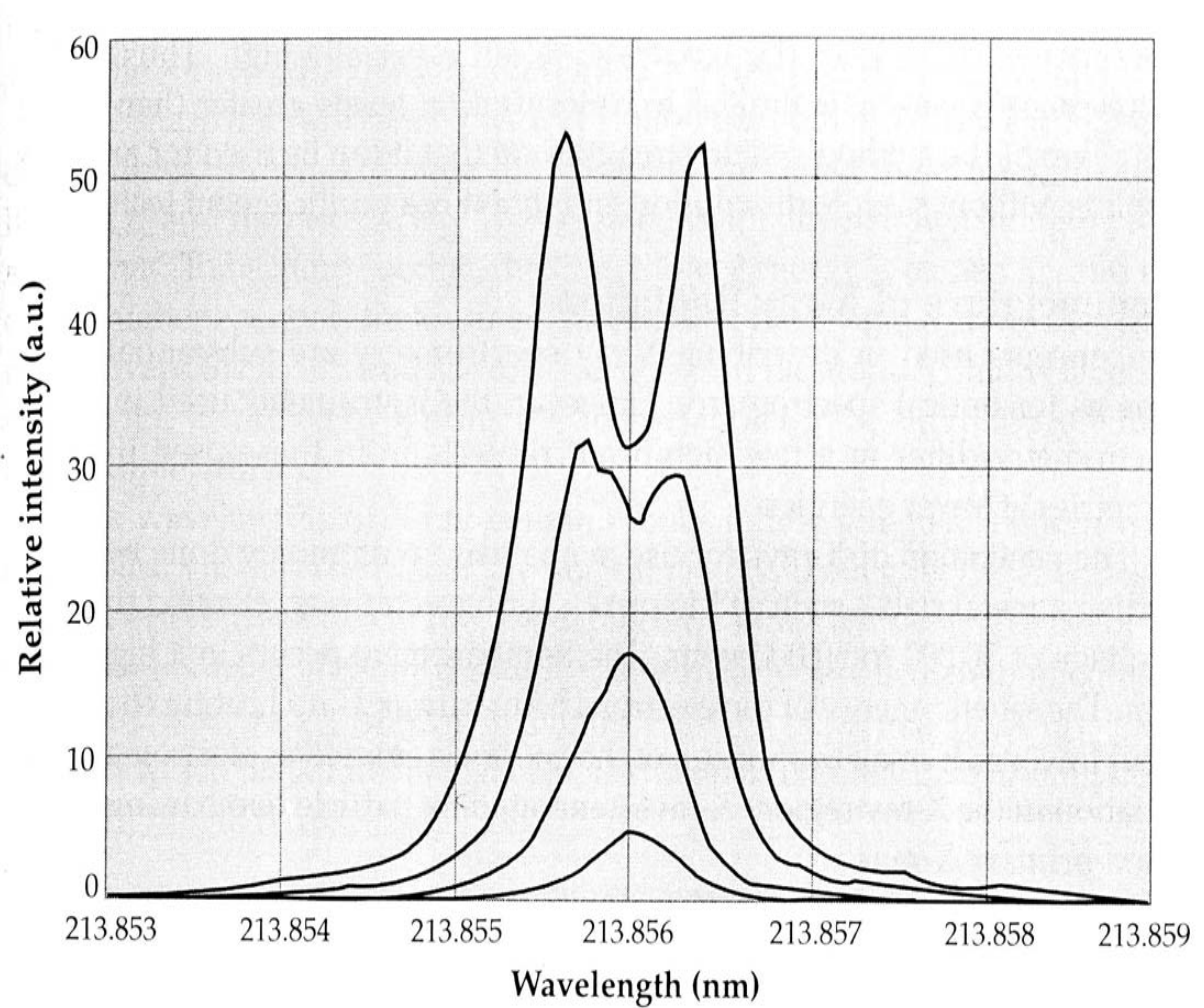
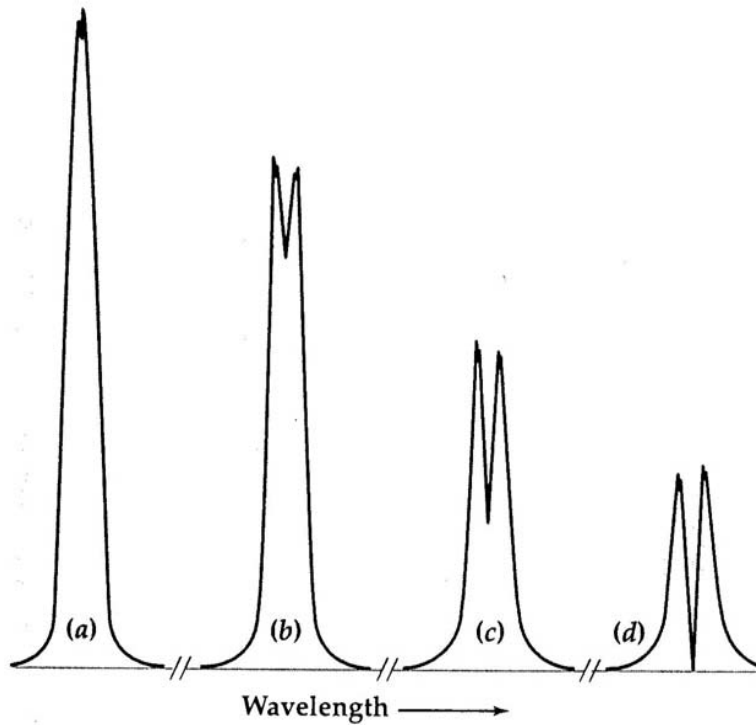


Методи за корекция на Анеселективна

- Метод на съседните линии

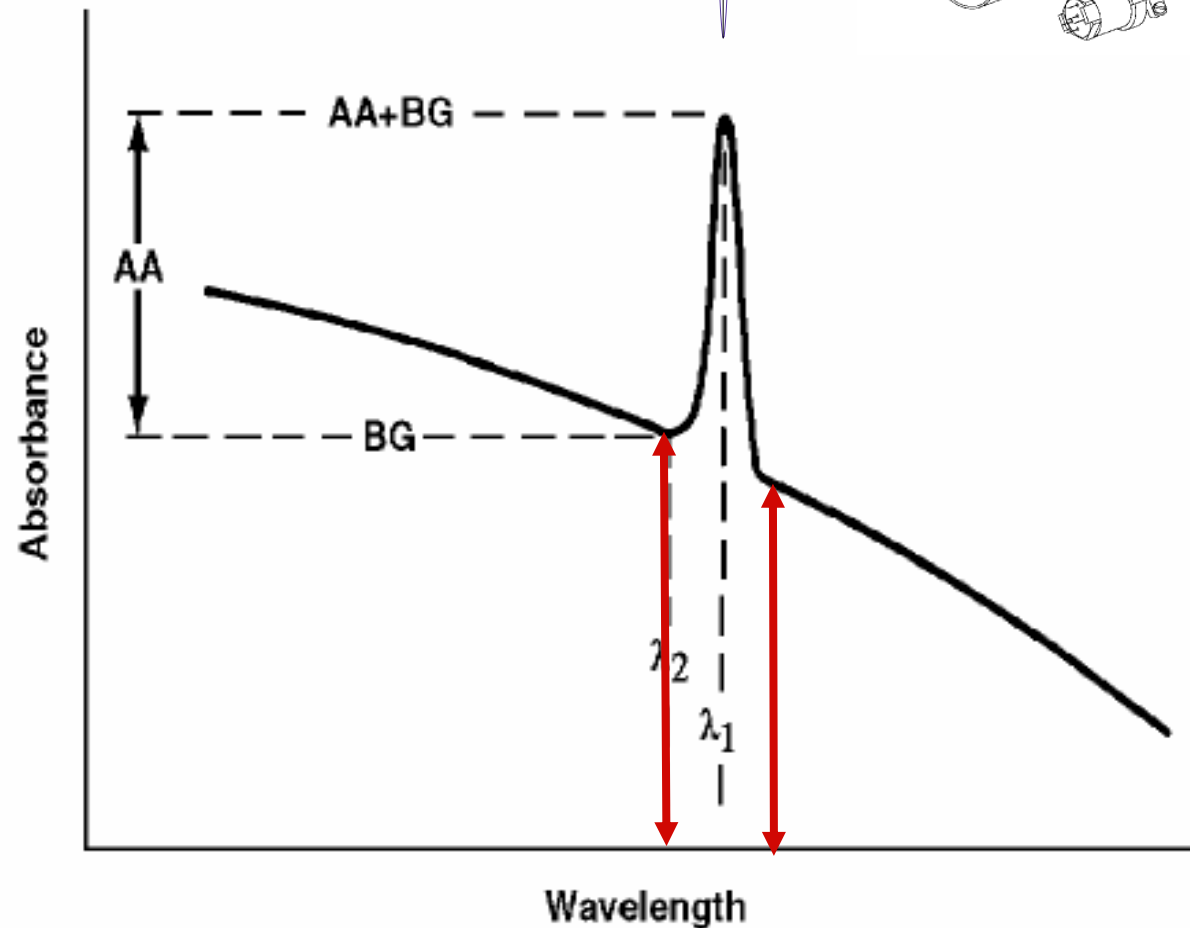
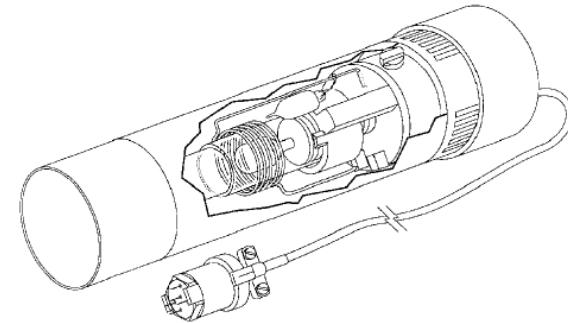
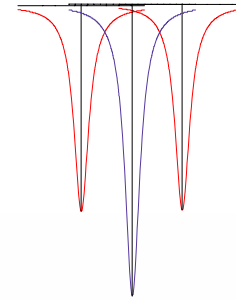


Самопоглъщане и самообръщени на емисионни линии

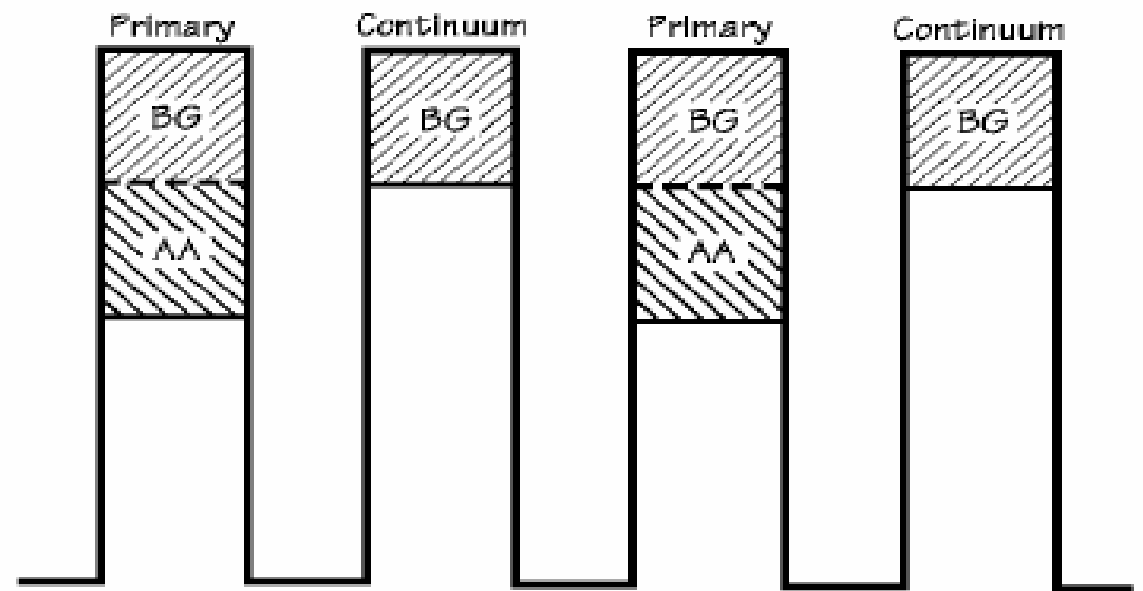
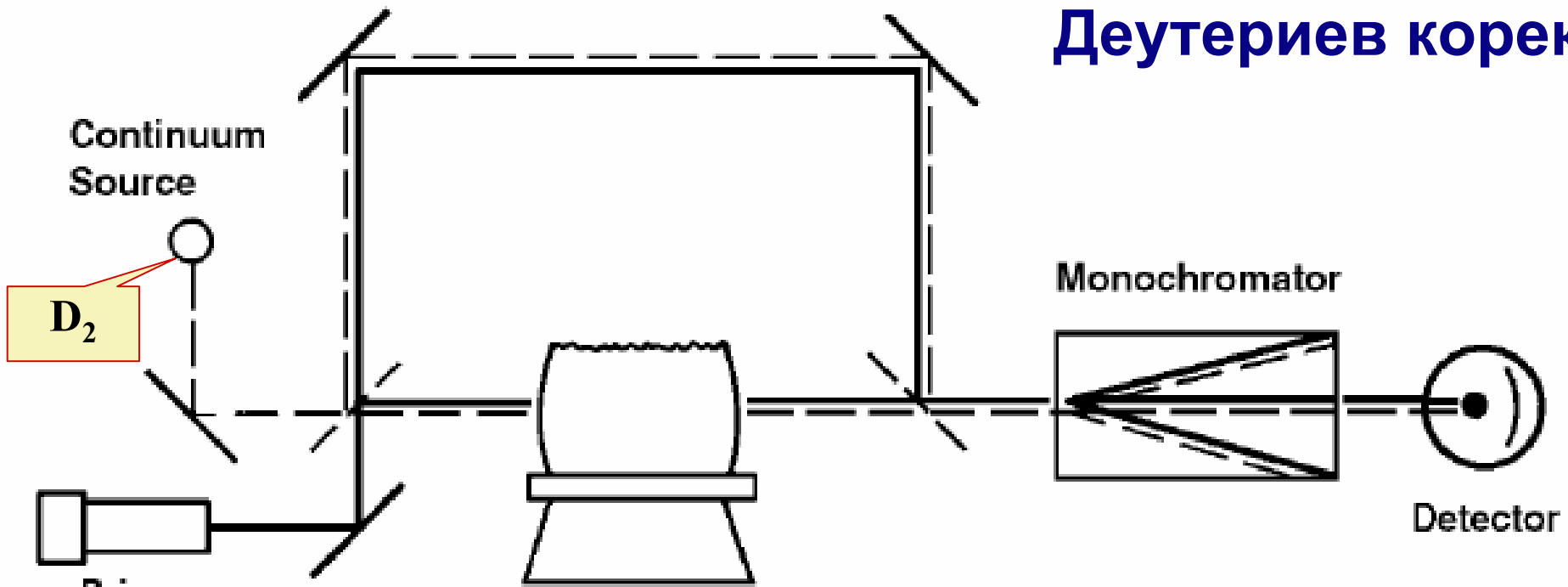


Методи за корекция на Анеселективна

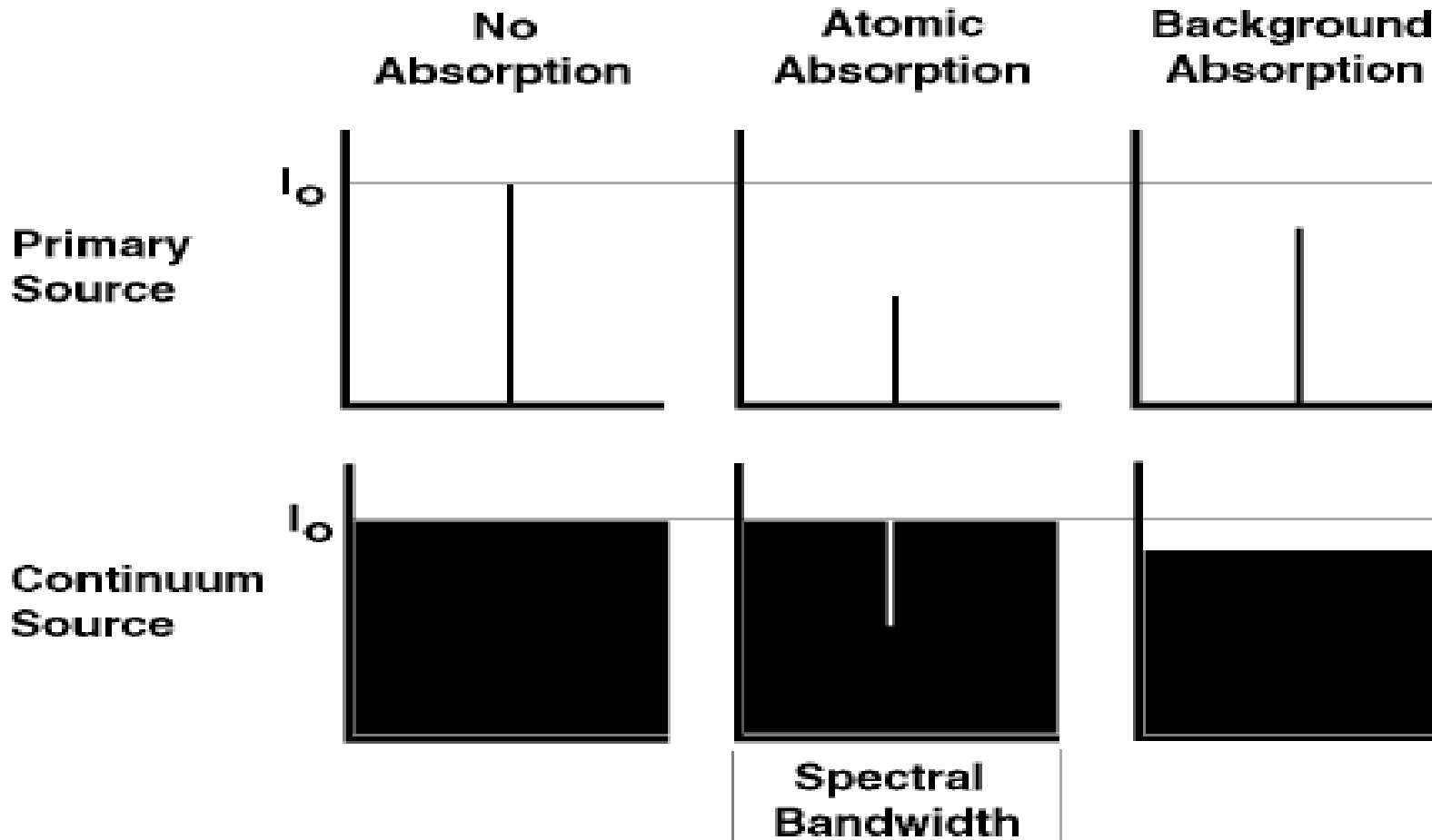
- Метод на Смит и Хифти – 1983
(Smith-Hieftje)



Деутериев коректор



Деутериев коректор



Постулати на Бор

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

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

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

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

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

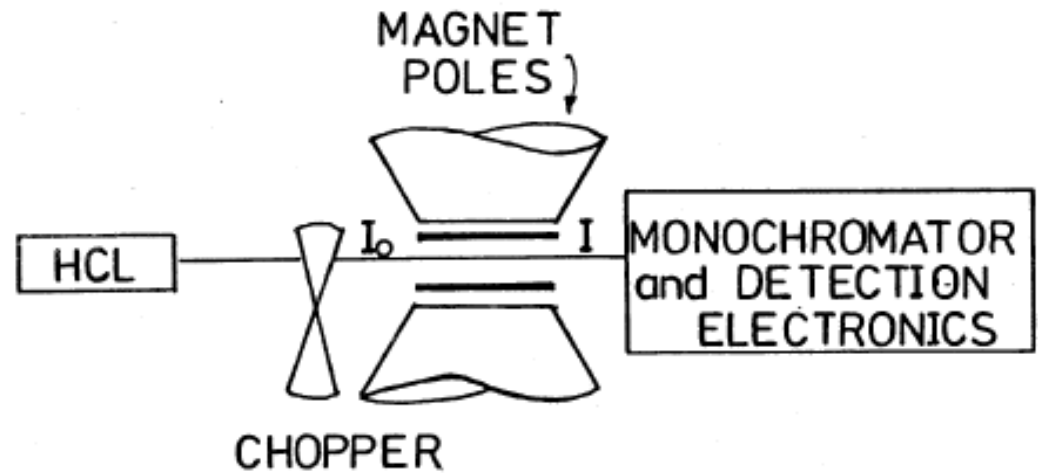
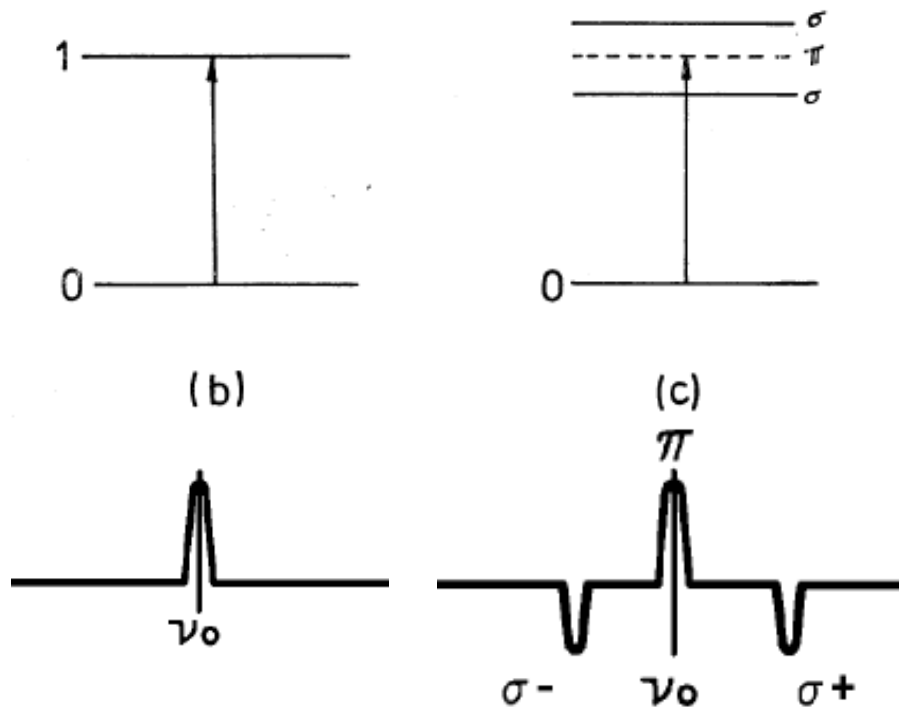
$$\nu = \frac{E'' - E'}{h} = \nu_0 + \Delta m_l \frac{eH}{4\pi mc}$$

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



Ефект на Зееман

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



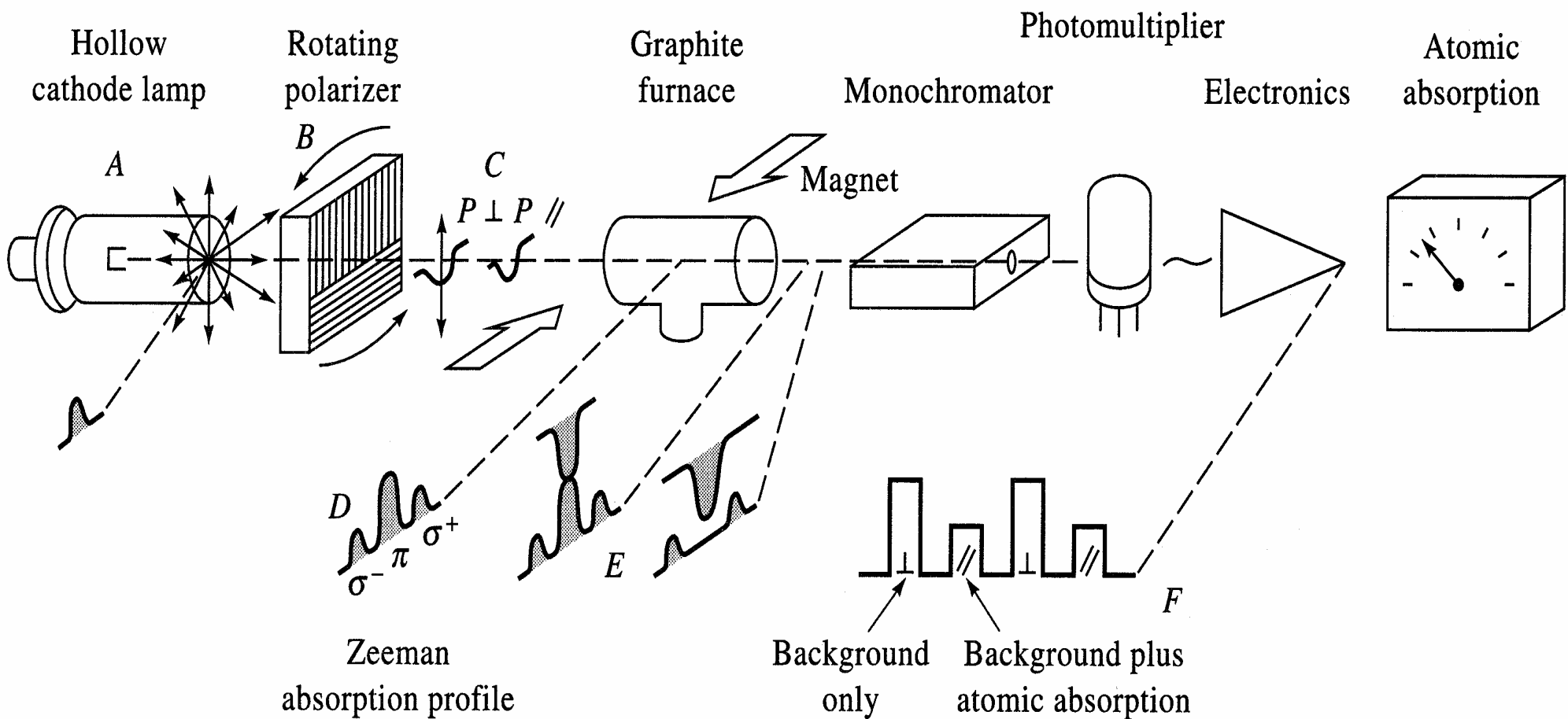
Зееманов коректор

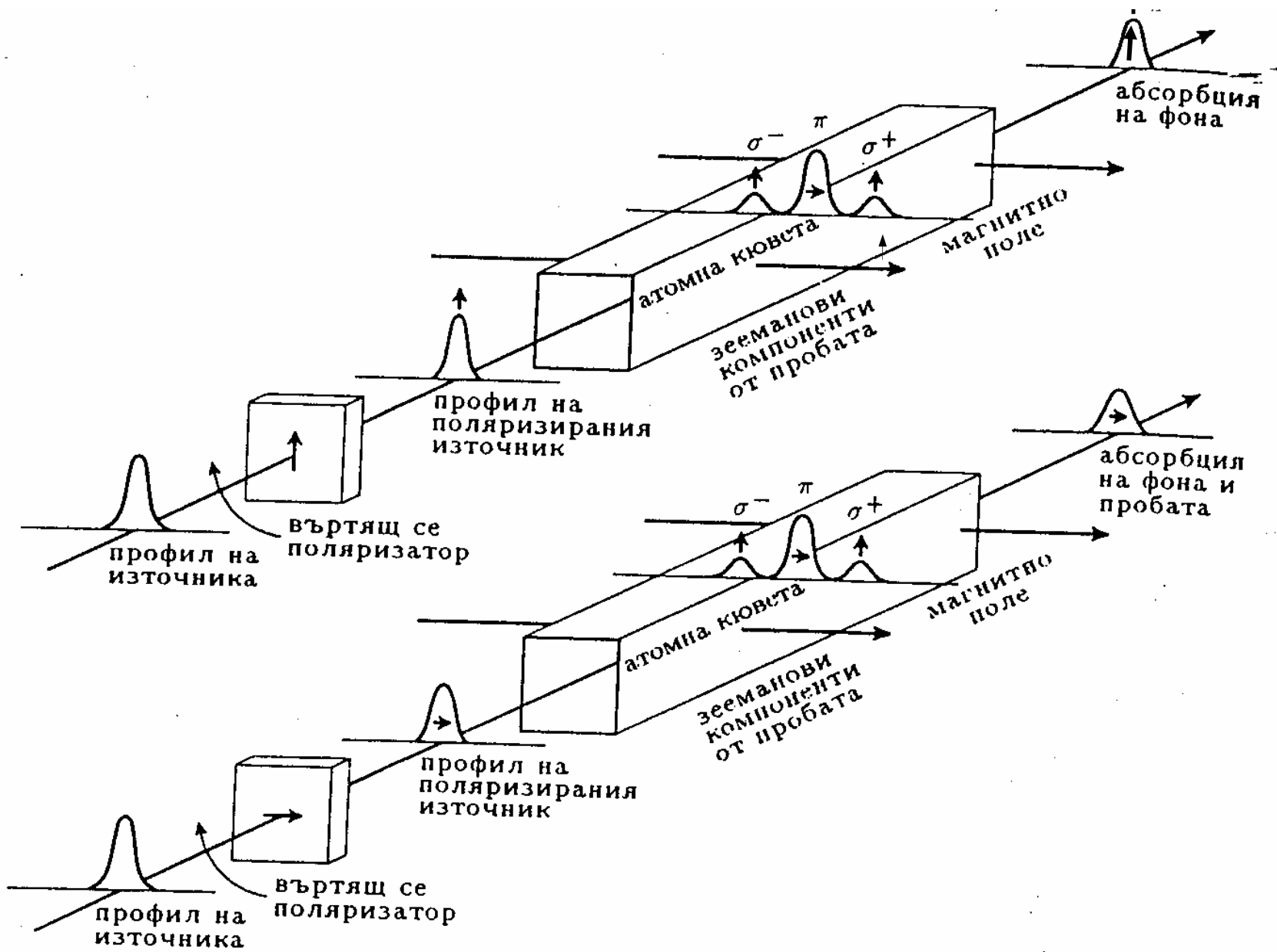
absorption profile

absorption

source emission profile

ν_0 - analytical wavelength



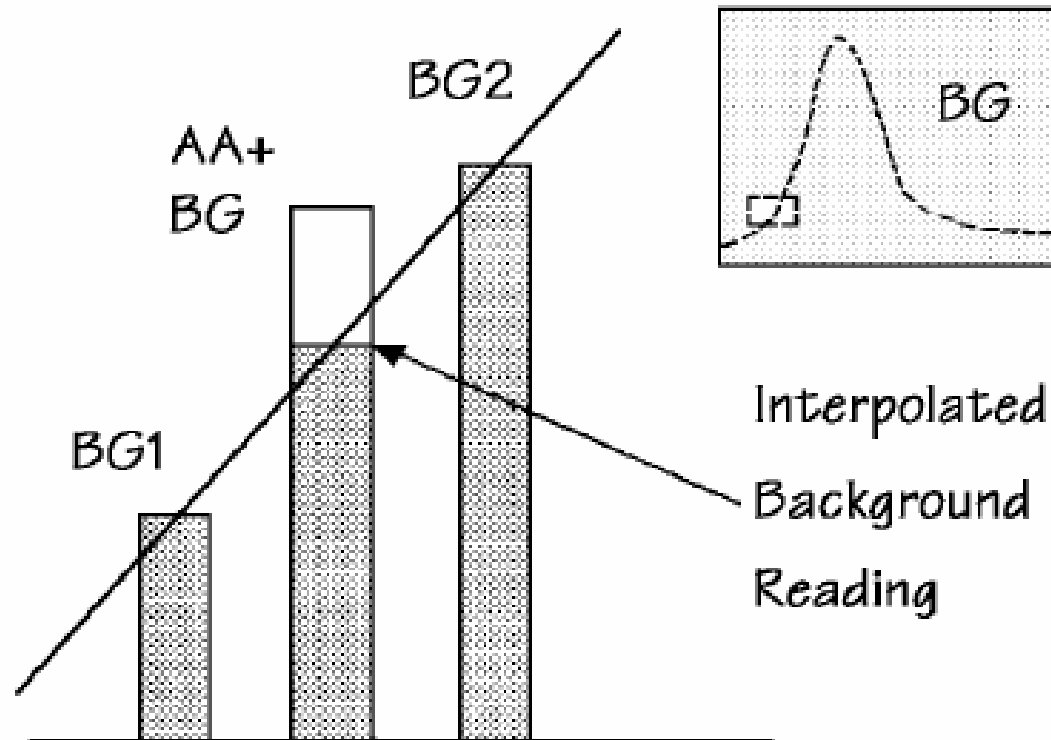


СРАВНЕНИЕ МЕЖДУ ДЕУТЕРИЕВ И ЗЕЕМАНОВ КОРЕКТОР

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



Проблеми на бързо променящ се фон

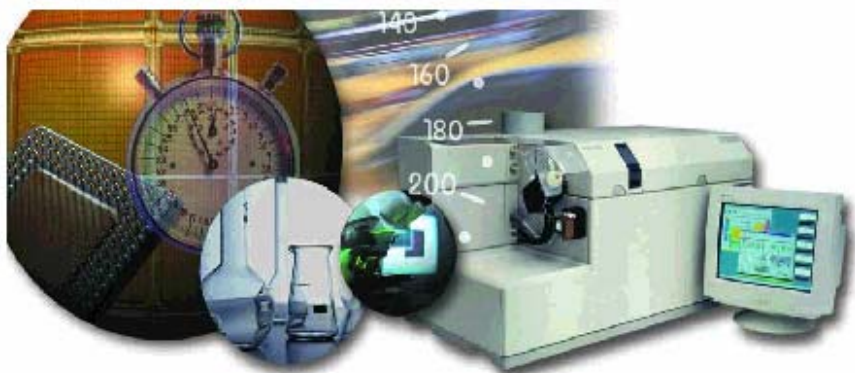




ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ 8

ОПТИКО-ЕМИСИОННА СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЪРЗАНА ПЛАЗМА ICP-OES



УХ II курс редовно летен семестър 2005

ис редовно летен семестър 2006 гл. ас. д-р В. Кметов

Page 207

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.

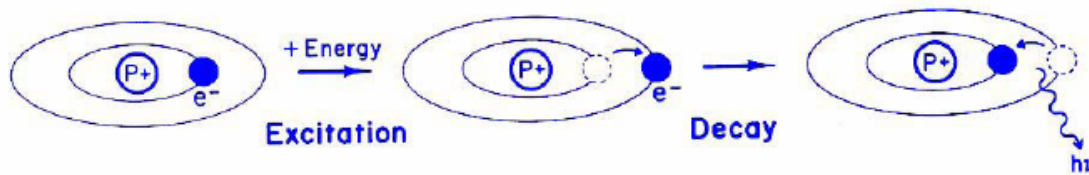
НАПОМНЯНЕ ЗА I семестриален КОЛОКВИУМ !!!!!



Спектрално активна форма на атомно-емисионния анализ

НЕ ЗАБРАВЯЙ!!

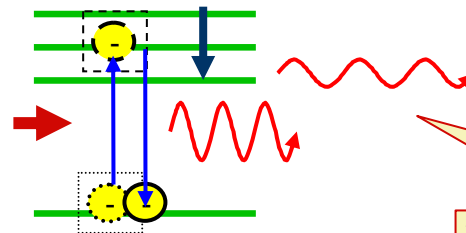
- САФ при атомно емисионния анализ – **възбудени атоми**
- Пламъка не е достатъчно ефективен източник на възбуждане (използва се само за провокиране на емисионни спектри на алкални и алкалоземни елементи)
- Дължината на вълната на емисионната спектрална линия е качествена характеристика за присъствие 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**



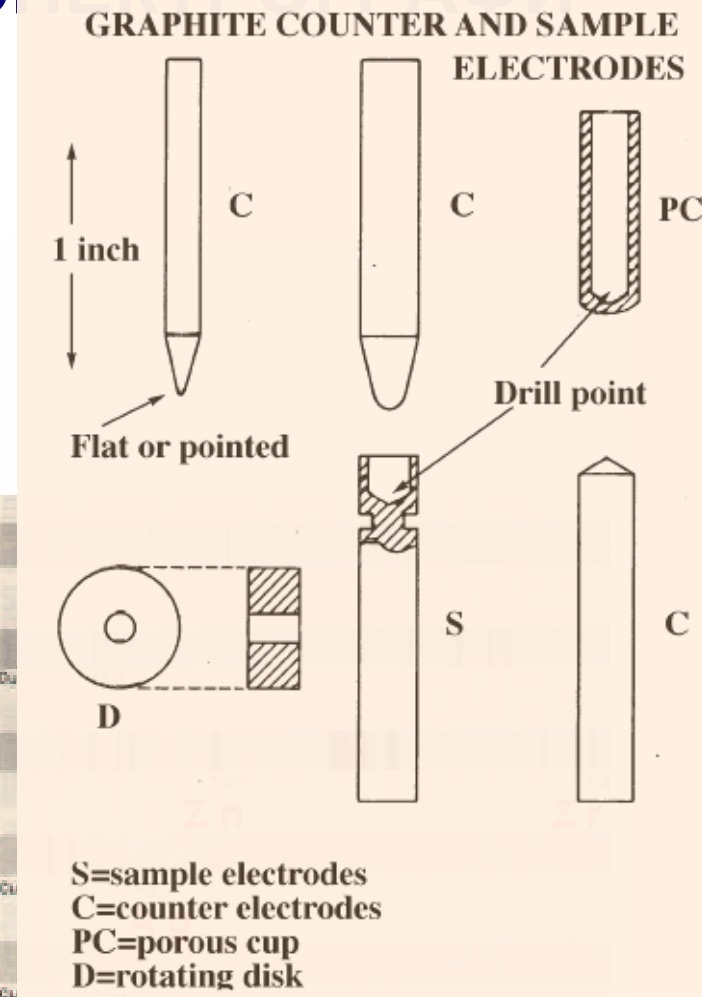
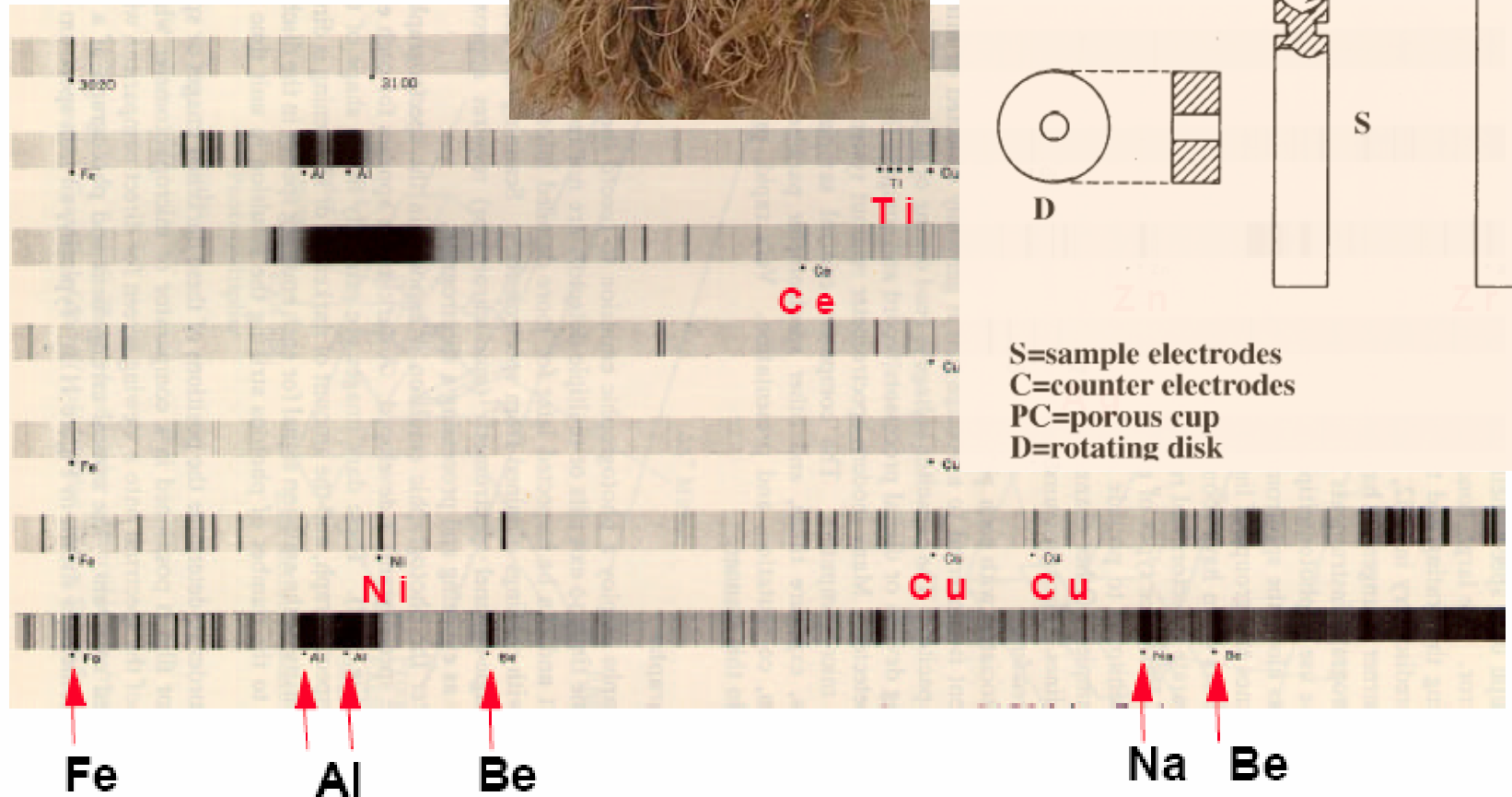
Видове източници в емисионната спектрометрия

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
Тлеещи 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 - газове 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

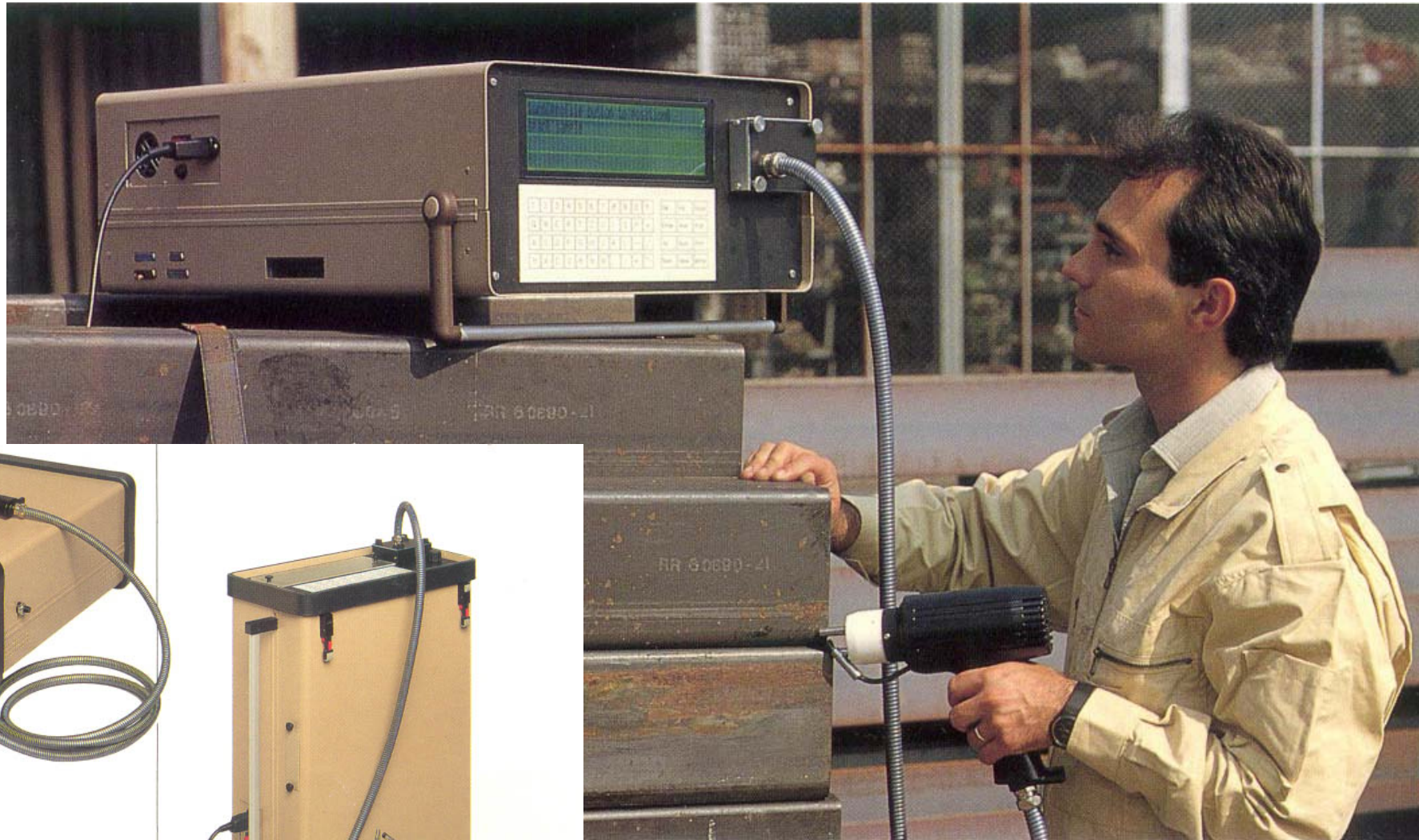


ИСКРОВИ СПЕКТРОГРАФИ

302 nm 310 nm



ПРЕДИМСТВА НА ИСКРОВИТЕ СПЕКТРОМЕТРИ



ПРЕДИМСТВА НА ИСКРОВИТЕ СПЕКТРОМЕТРИ

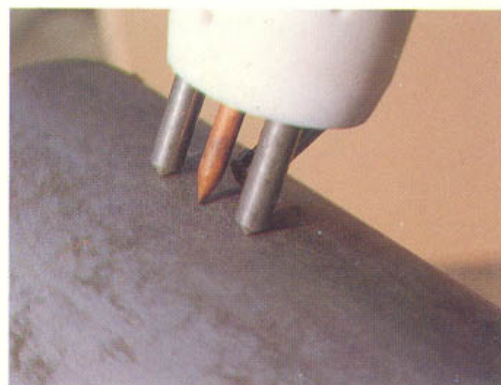


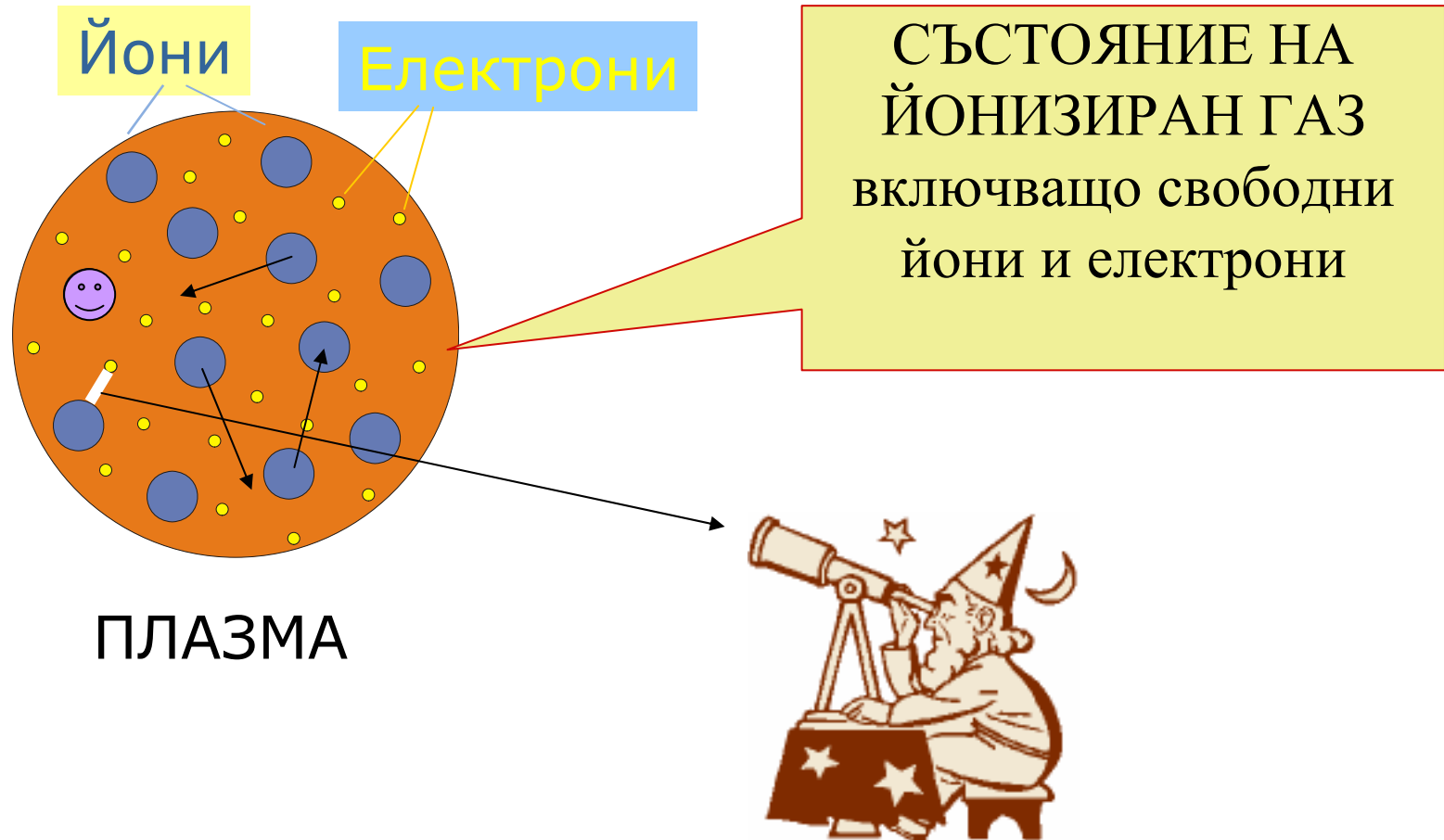
ПОЗИТИВИ

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

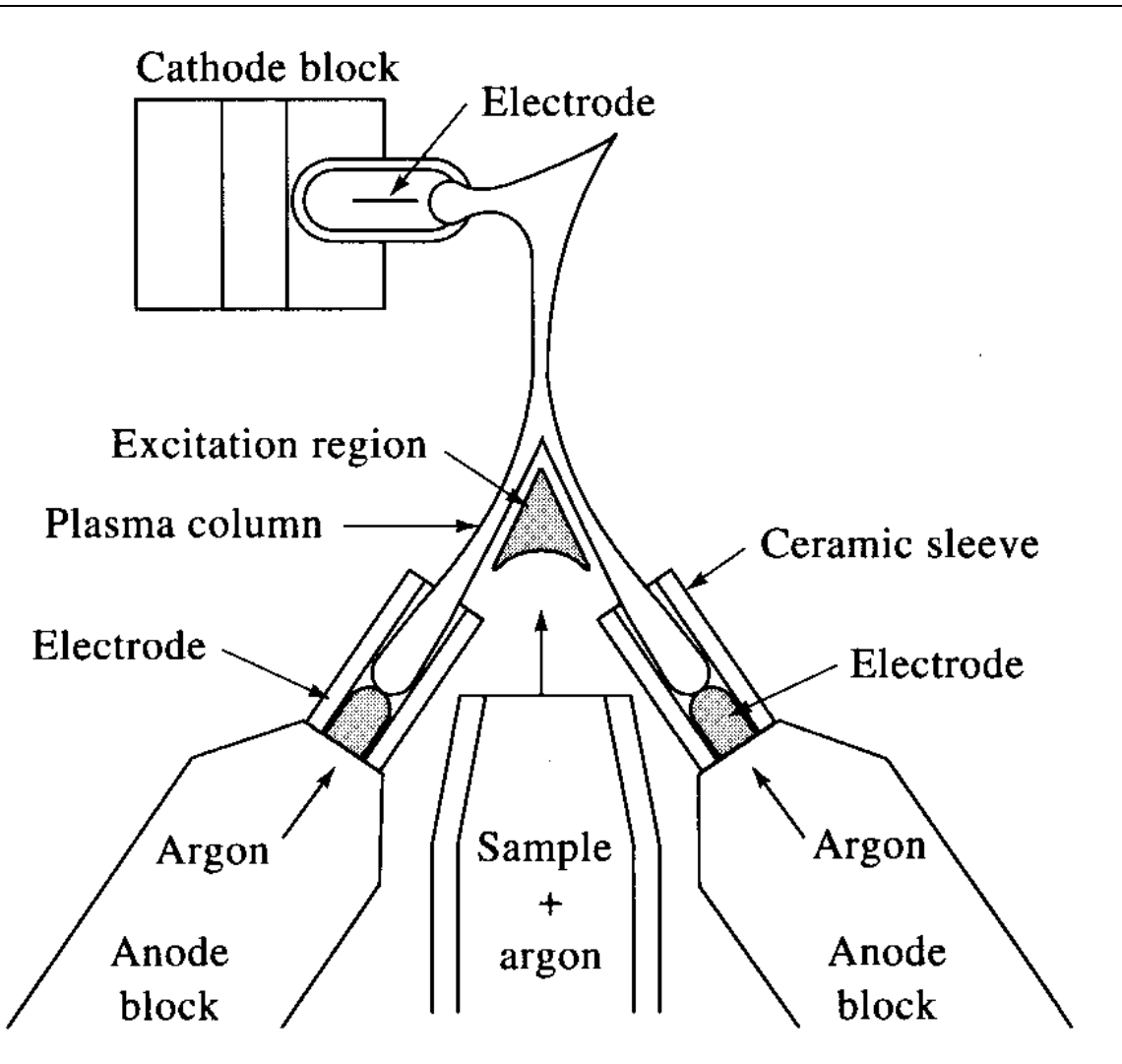
НЕГАТИВИ

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





Директно свързана плазма



Предимства пред ICP

По-малко емисионни линии.

По-малка консумация на аргон

Недостатъци

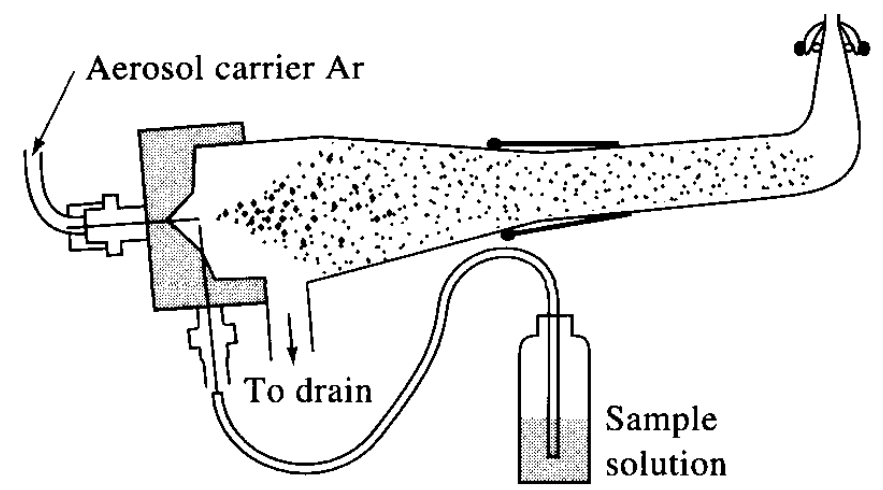
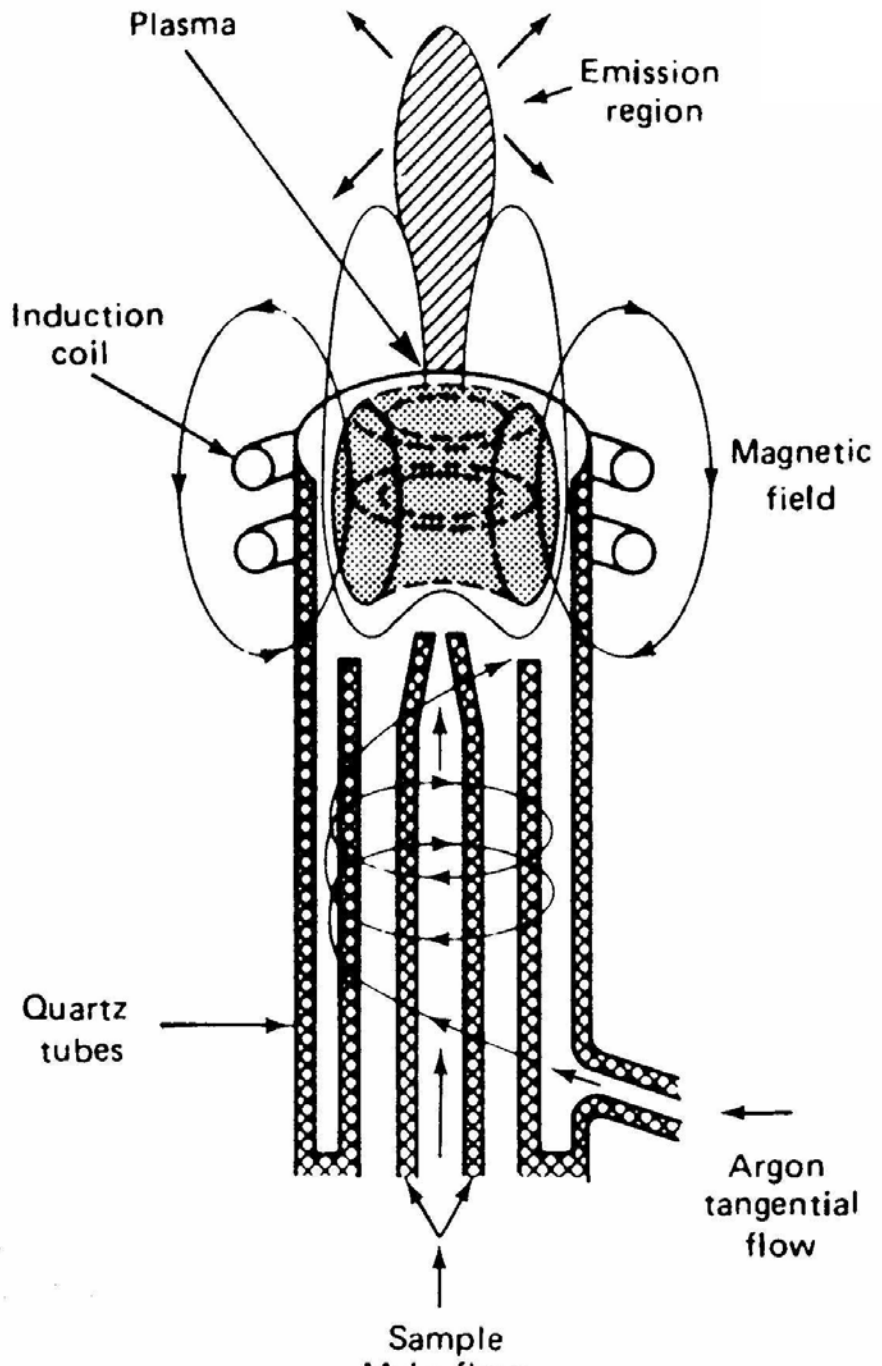
По-лоша чувствителност с порядък

По-скъпа поддръжка

Липсва на пазара



Индуктивно свързана плазма



ICP

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

27.12 MHz

40 MHz

50 MHz

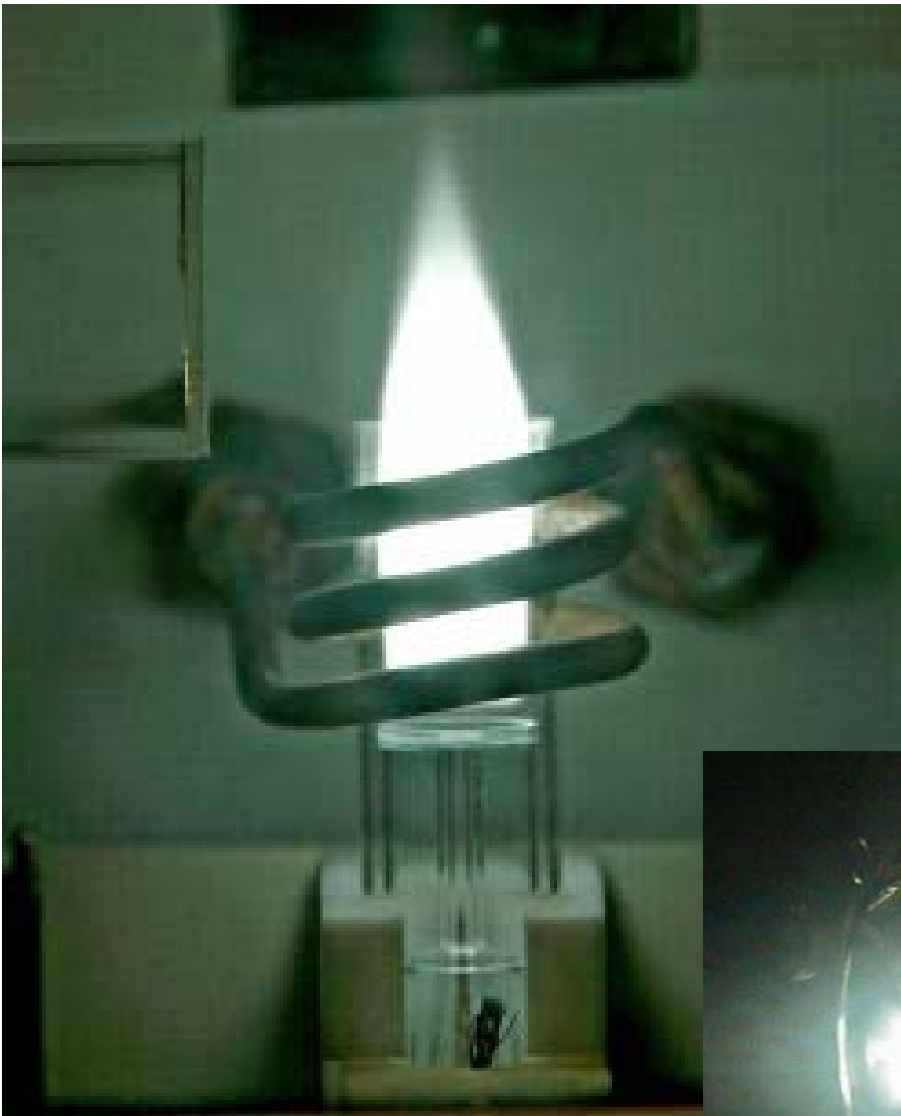
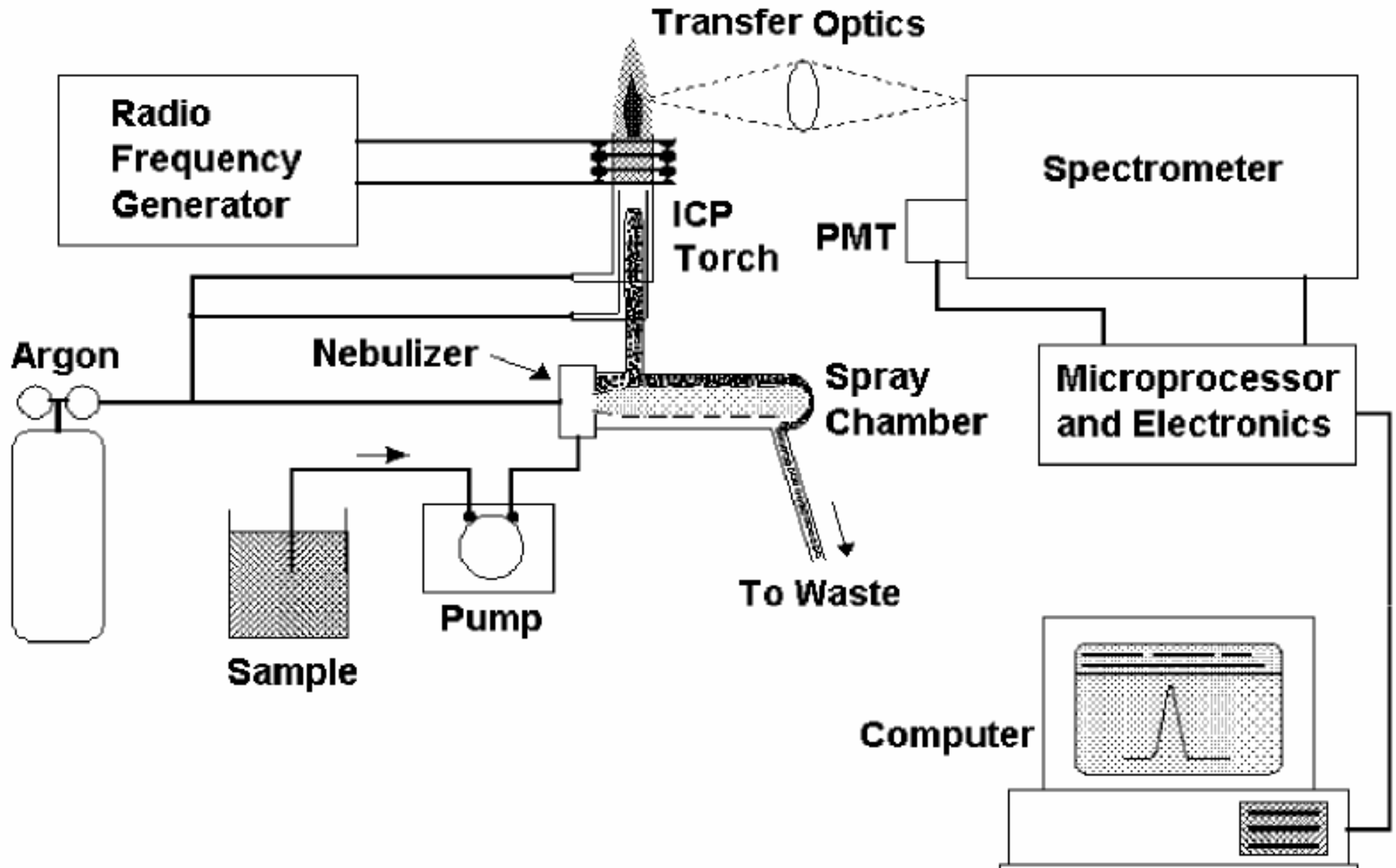


Схема на ICP-OE спектрометър



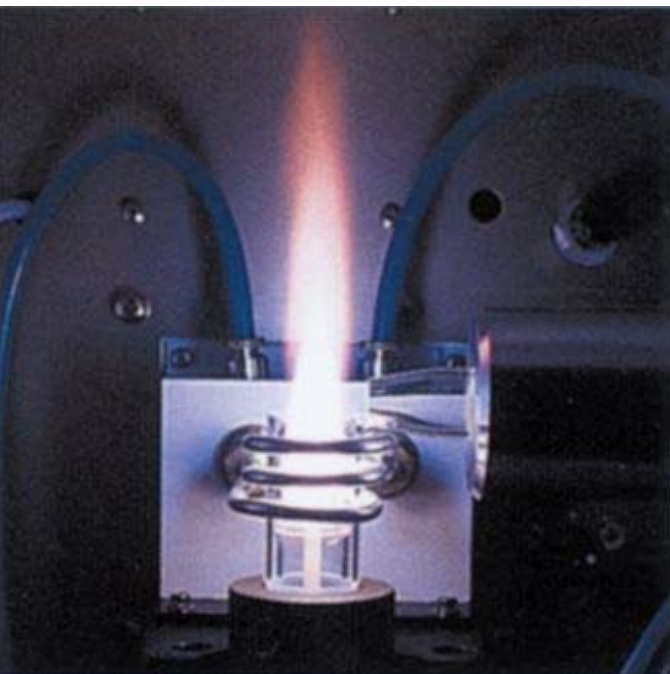
ICP като емисионен източник

👍 Предимства:

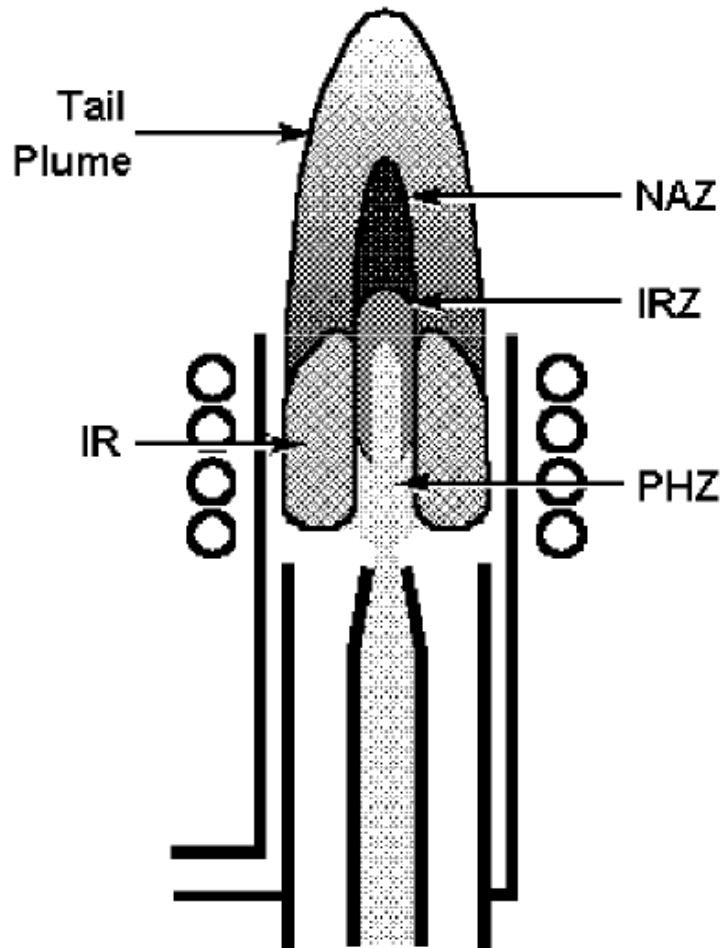
- Ефективно динамично пробовъвеждане на аерозол във високотемпературната зона.
- Висок температурен градиент в централния канал
- Ефективно възбуждане на атоми и йони
- Висока стабилност на разряда
- Богат спектър с тесни линии с намалени ефекти на самопоглъщане спрямо дъги и искри
- Широк линеен динамичен 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) $\pm 10\%$

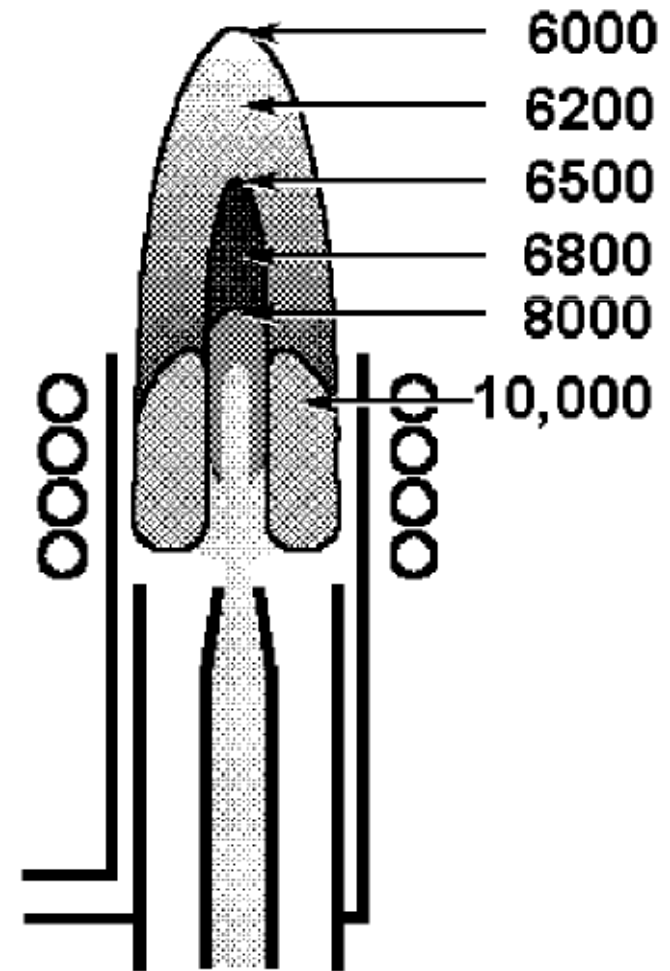
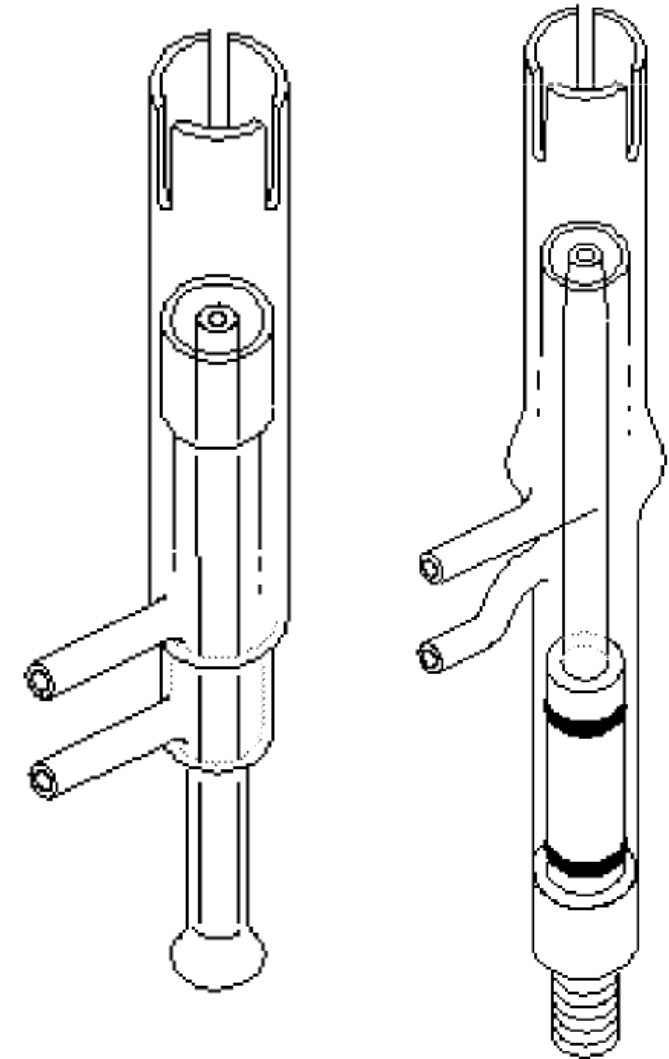


Figure 2-3. Zones of the ICP. IR - Induction Region, PHZ - Preheating Zone, IRZ - Initial Radiation Zone, NAZ - Normal Analytical Zone.

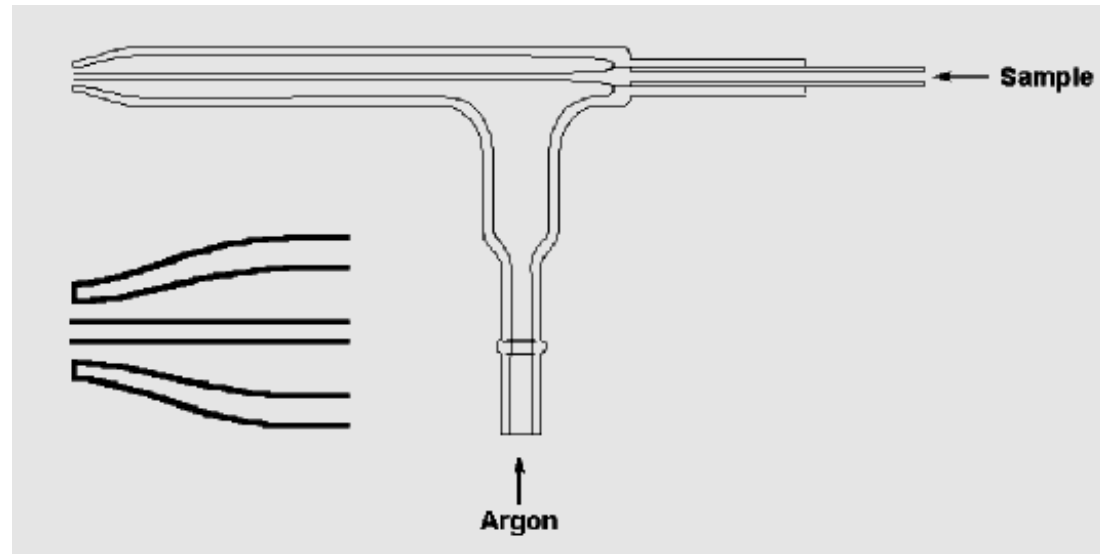
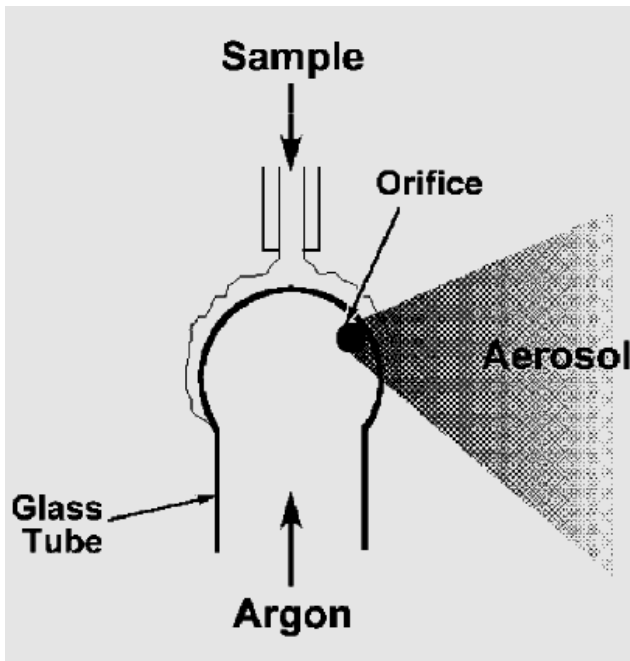
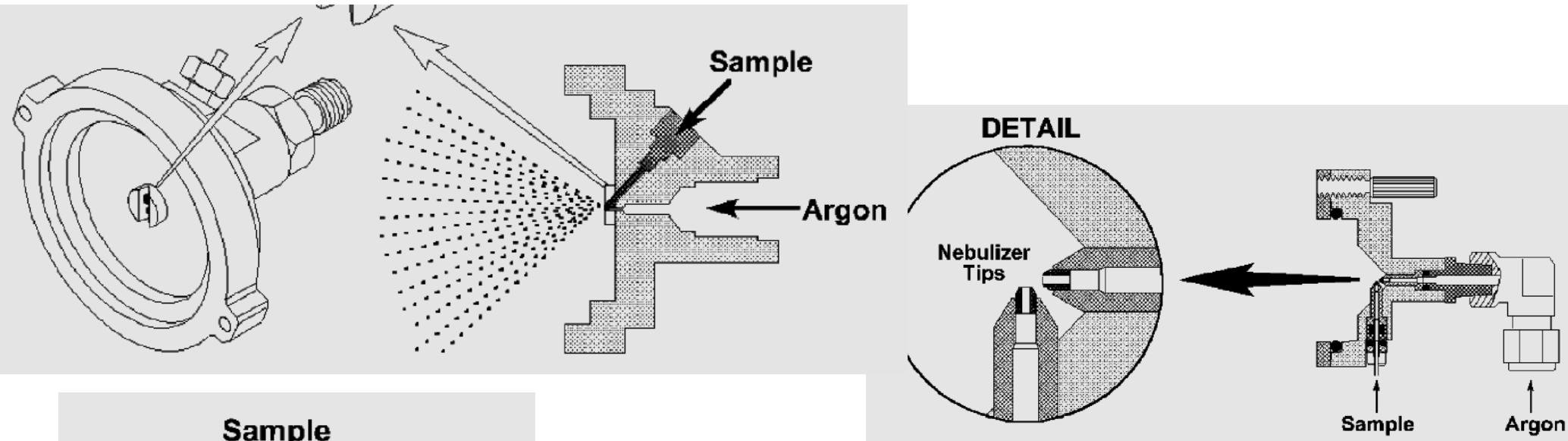
Figure 2-5. Temperature regions of a typical ICP discharge.



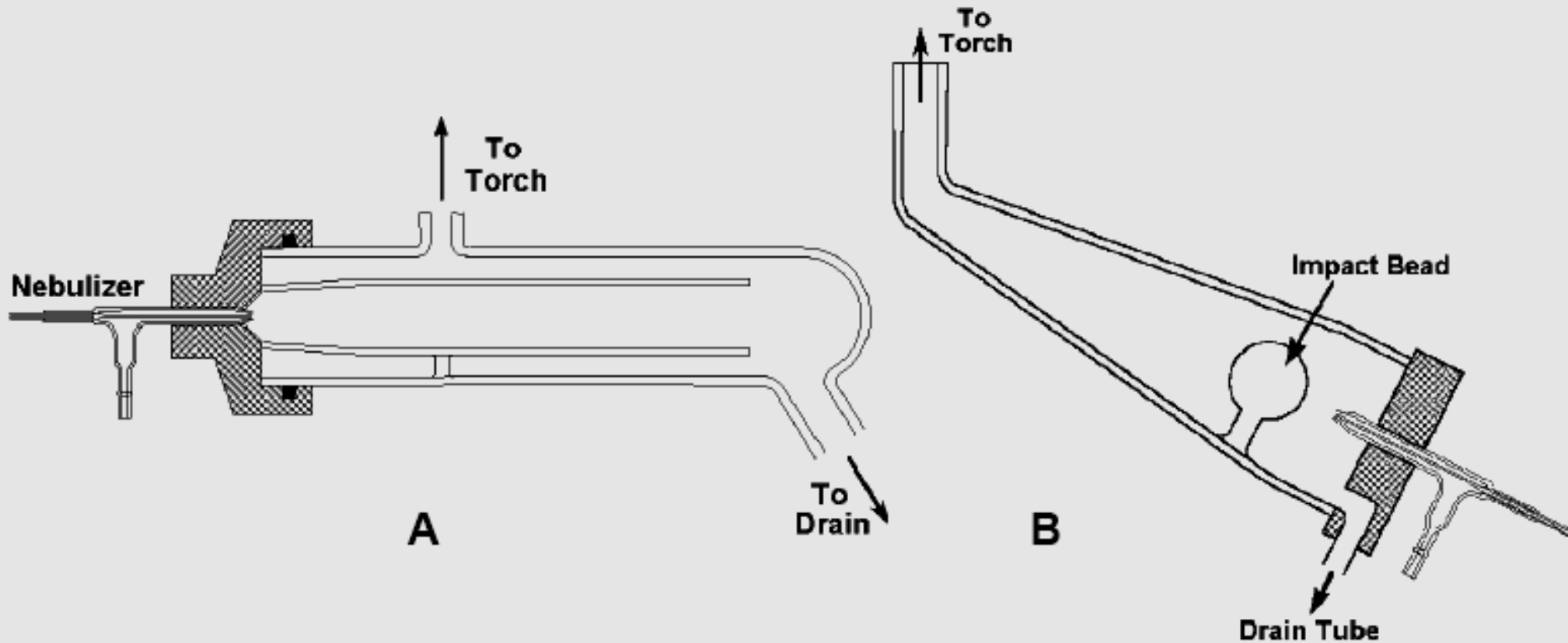
ПЛАЗМЕНИ ФЕНЕРИ



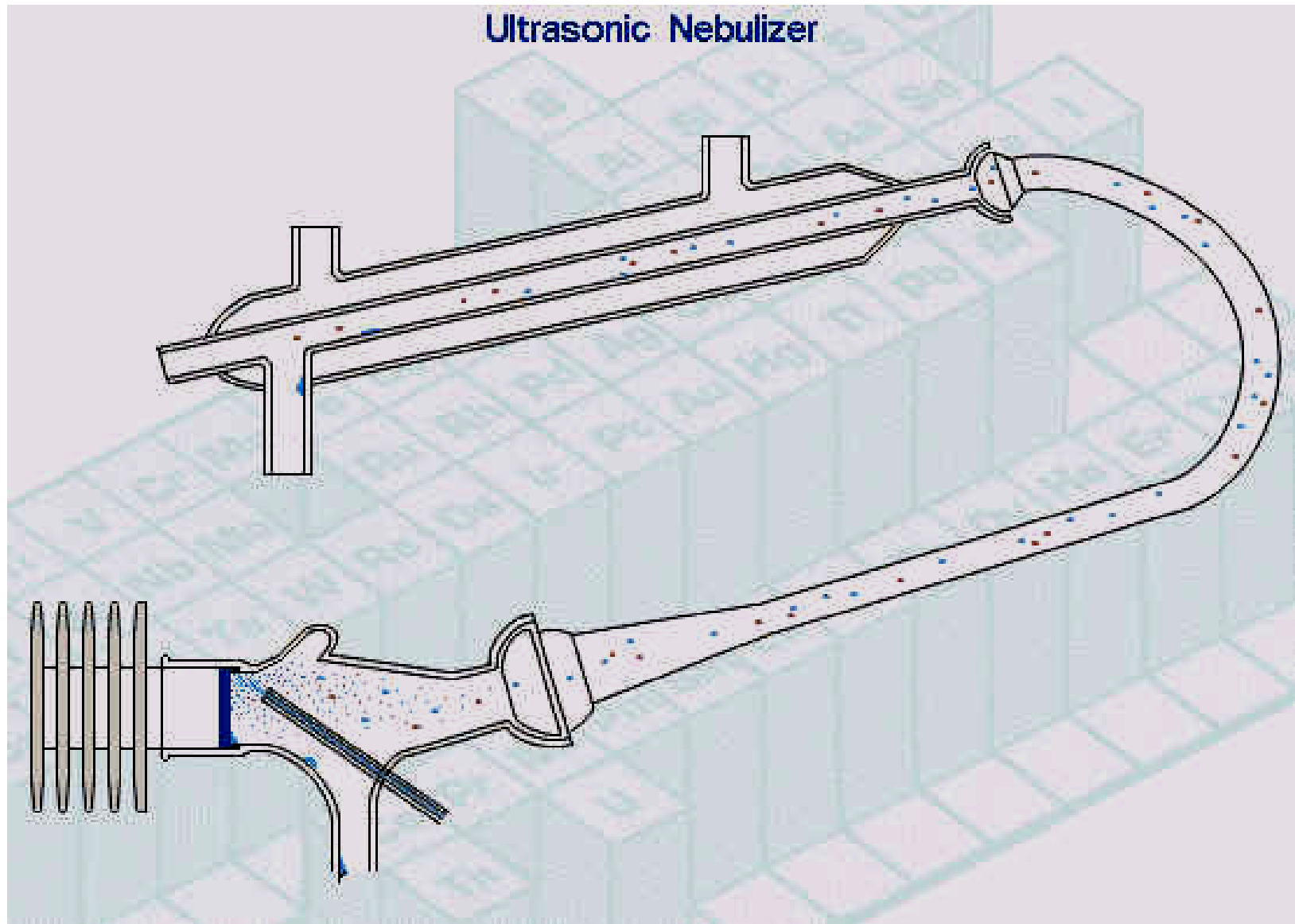
Пулверизатори



Пулверизационни камери



Ултразвуков пулверизатор



Класификация на емисионните линии

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

Излъчваща частица	Тип линия	пример
атом (As^*)	I	As I 193.696 nm
еднозаряден йон (Mn^{+*})	II	Mn II 257.610 nm
двужаряден йон (Al^{2+*})	III	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
меки	$E_{\text{възб}} < 3.8 \text{ eV}$	Cu 324.754 nm $E_{\text{възб}} = 3.8 \text{ eV}$
междинни	$3.8 \text{ eV} < E_{\text{възб}} < 5.8 \text{ eV}$	Mn 257.610 nm $E_{\text{възб}} = 4.8 \text{ eV}$
твърди	$E_{\text{възб}} > 5.8 \text{ eV}$	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**



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 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	<i>1. оптични системи с рефлектори и леци или колиматори; 2. 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	<i>1. призма 2. дифракционна решетка - плоска или вдлъбната</i>	висока раздел. способност, ниски загуби от разсейване или аберация
детектор	преобразува и регистрира лъчението	<i>1. фотоплака 2. фотодетектор с умножител 3. diodarray системи</i>	висока чувствителност за дадена λ



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

предимства

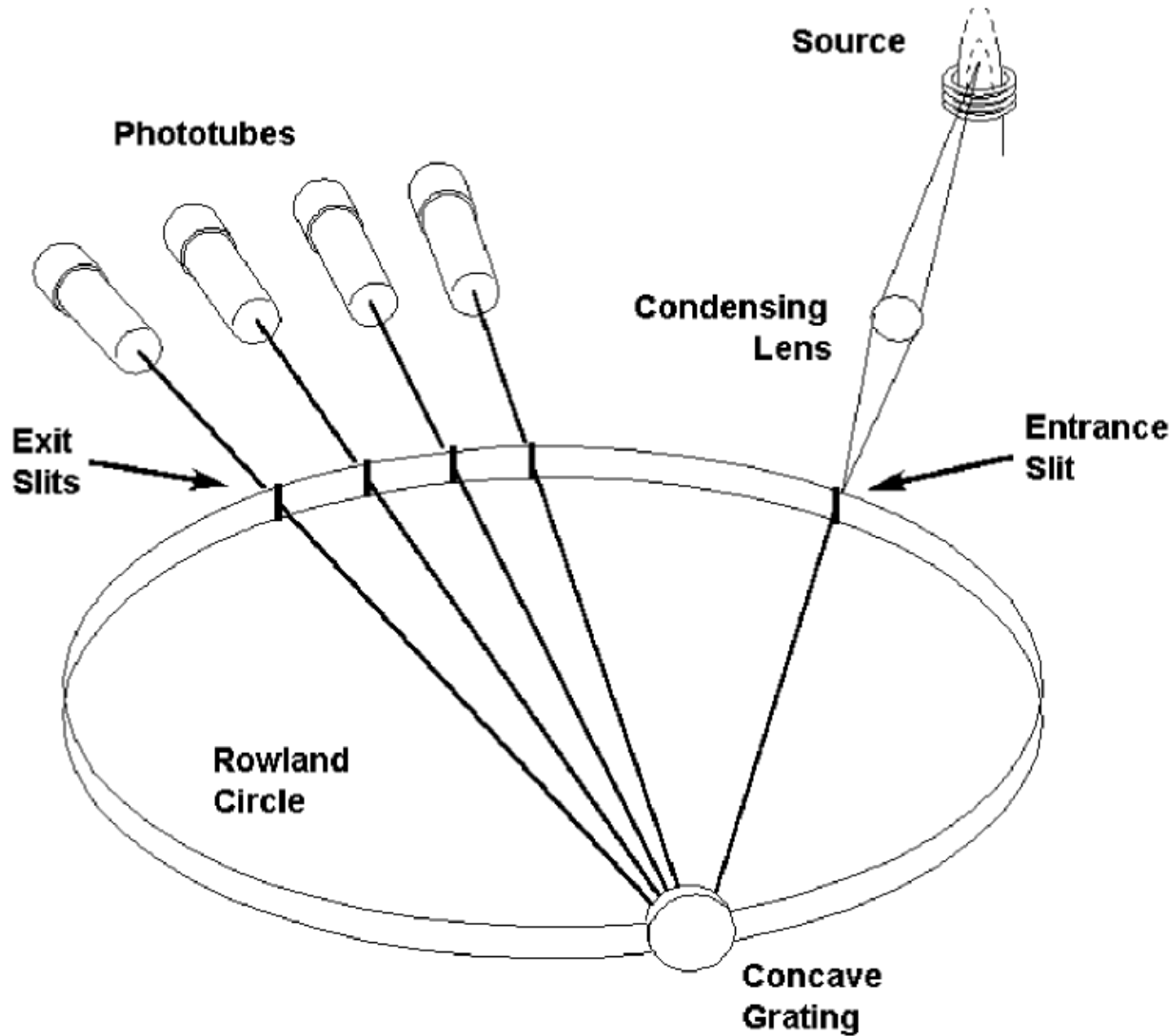
- бърза едновременна регистрация на много елементи
- *(1-10 сек за измерване)*
- висока стабилност на системата

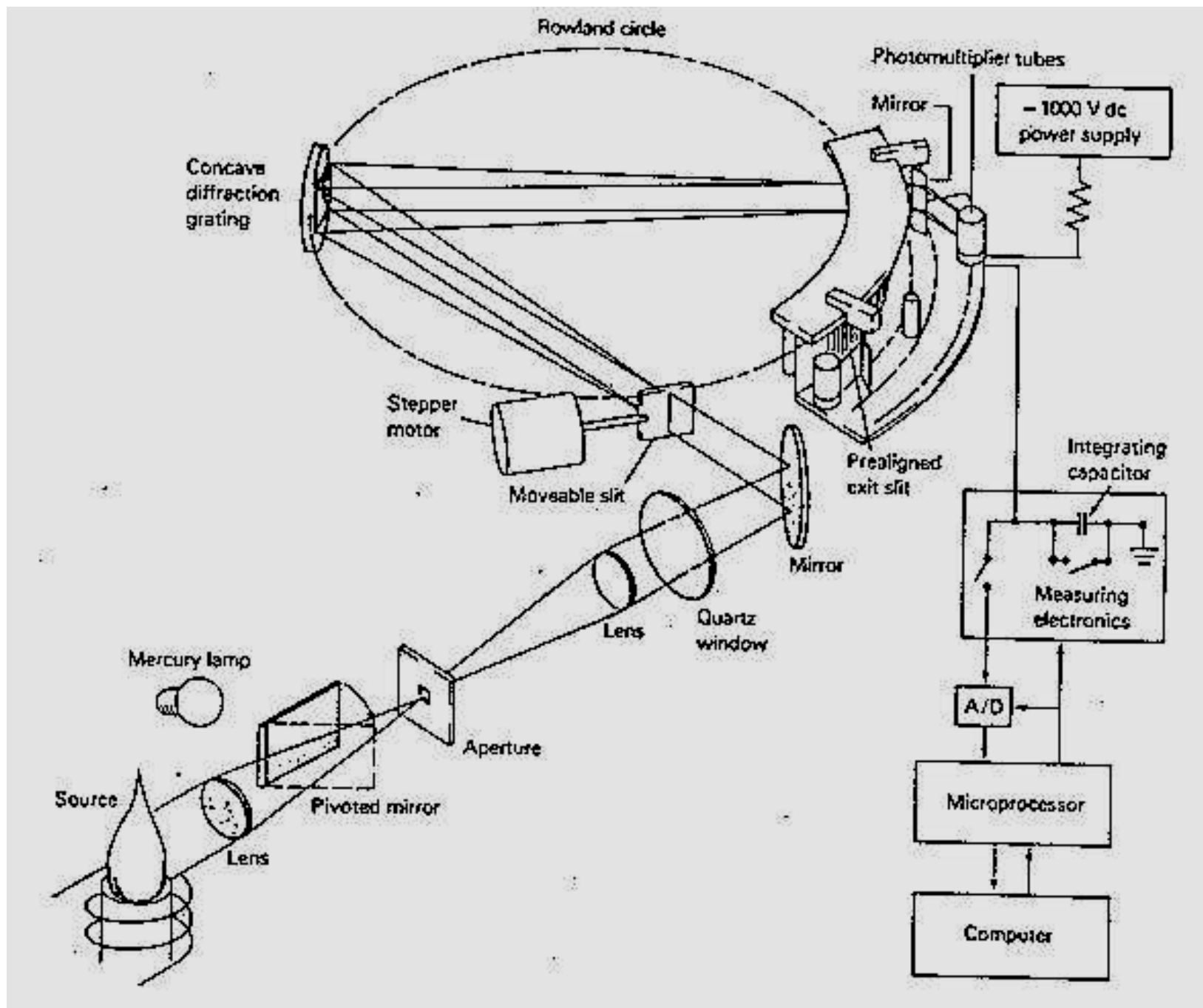
недостатъци

- 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





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

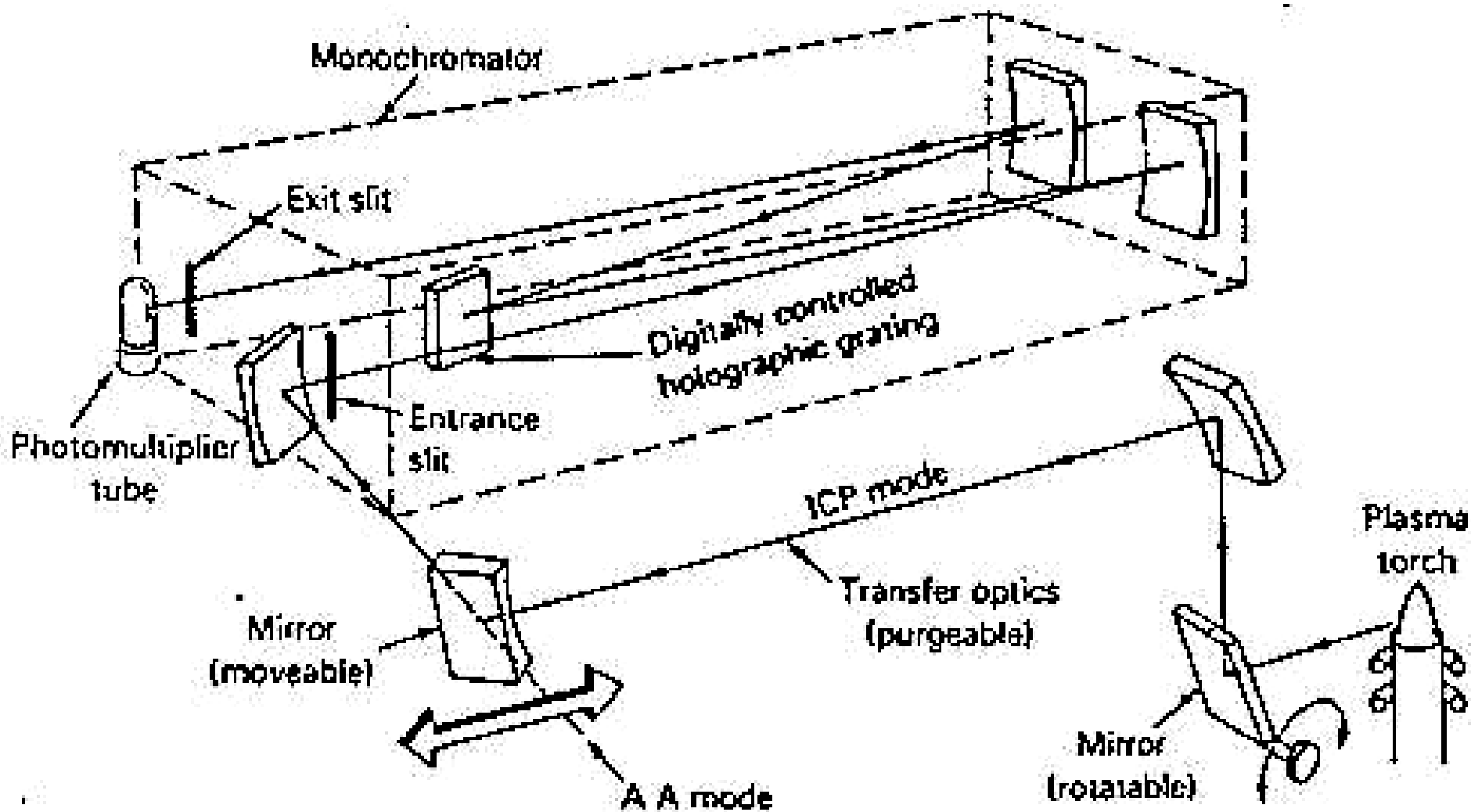
предимства

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

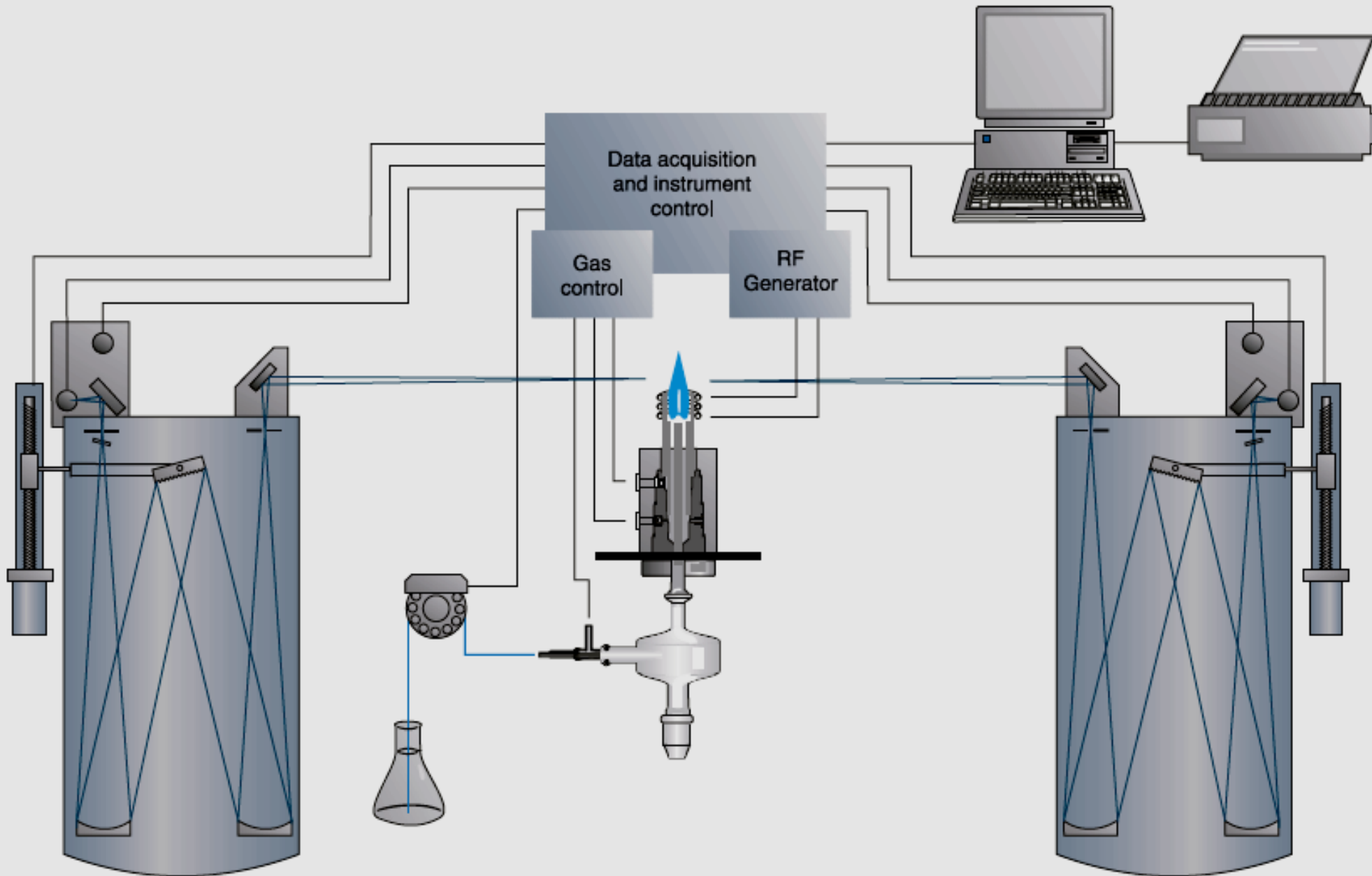
недостатъци

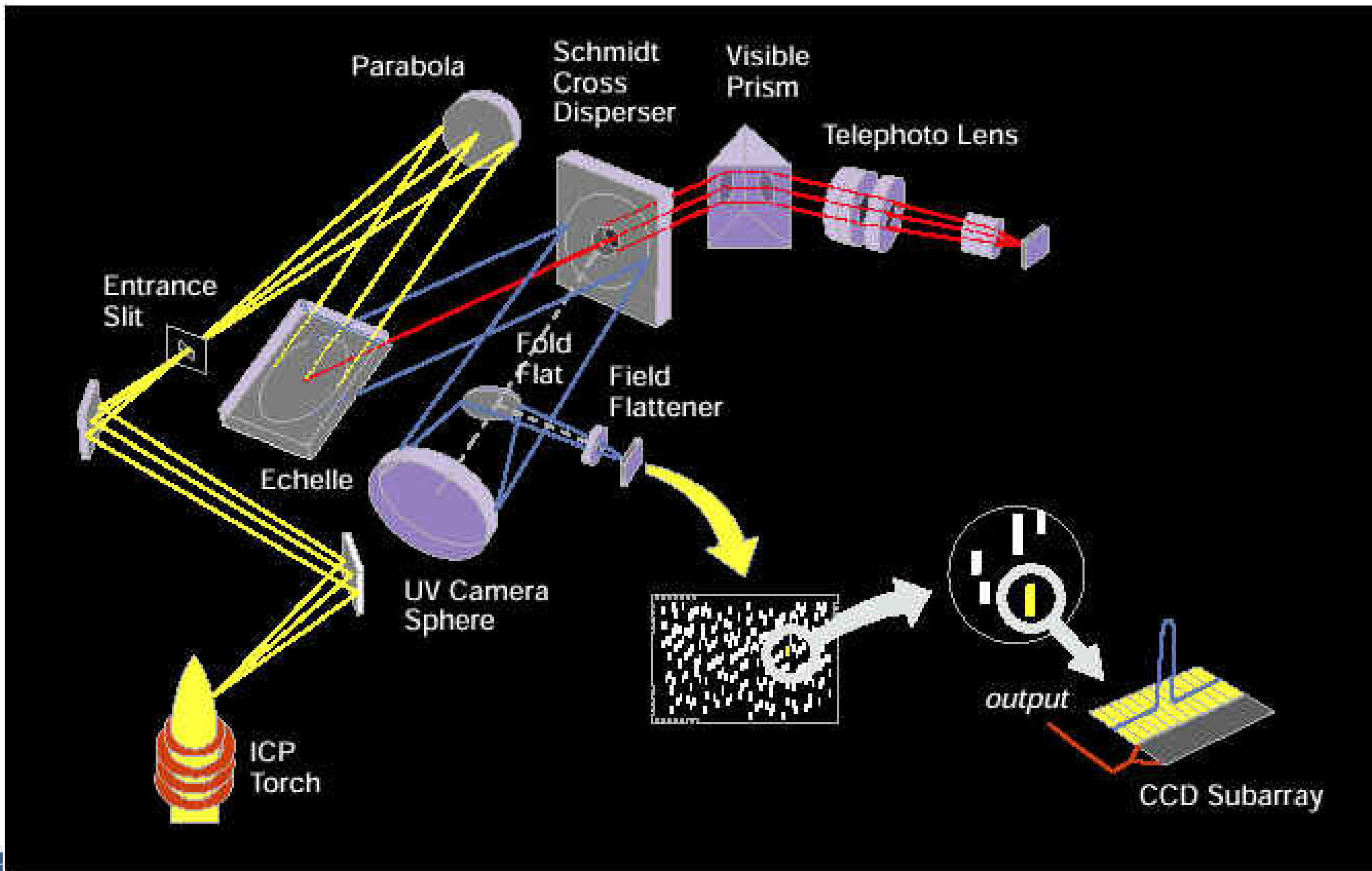
- сравнително бавна (спрямо полихроматор) регистрация
- възможности за грешки от механично изместване на системата





МОНОХРОМАТОРНА ОПТИКА





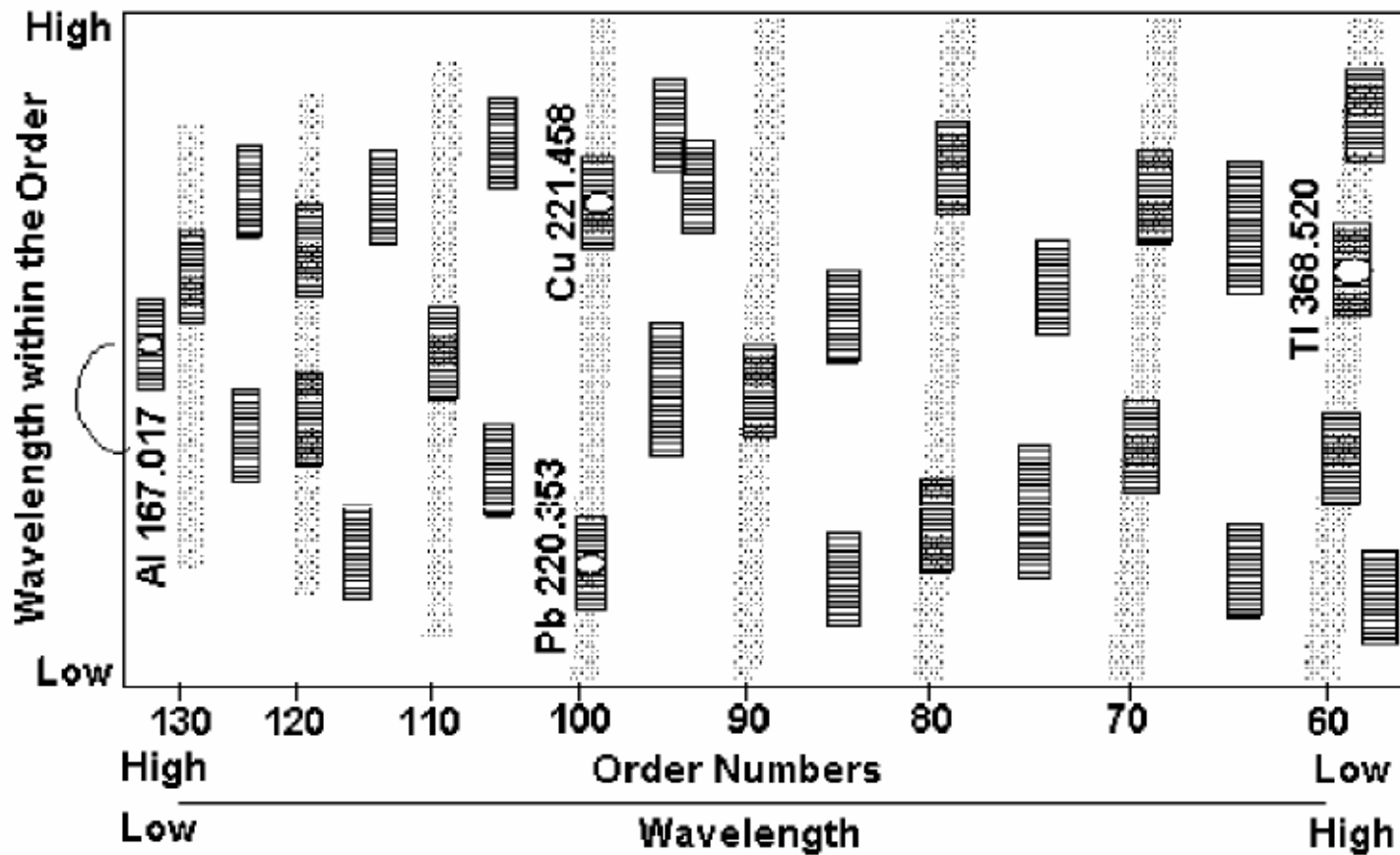
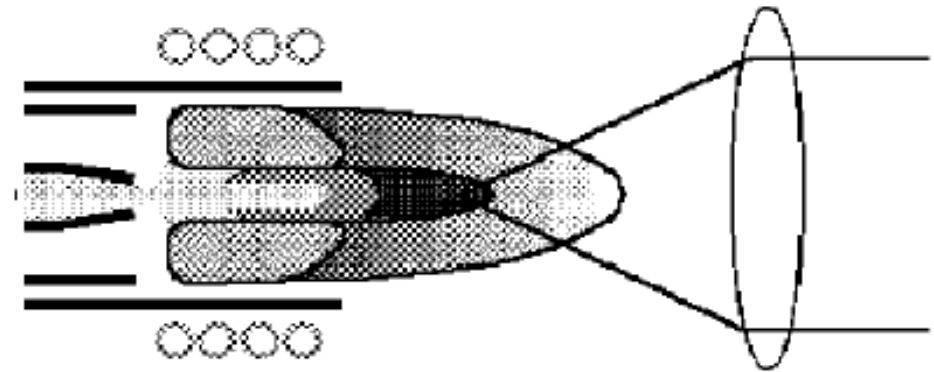
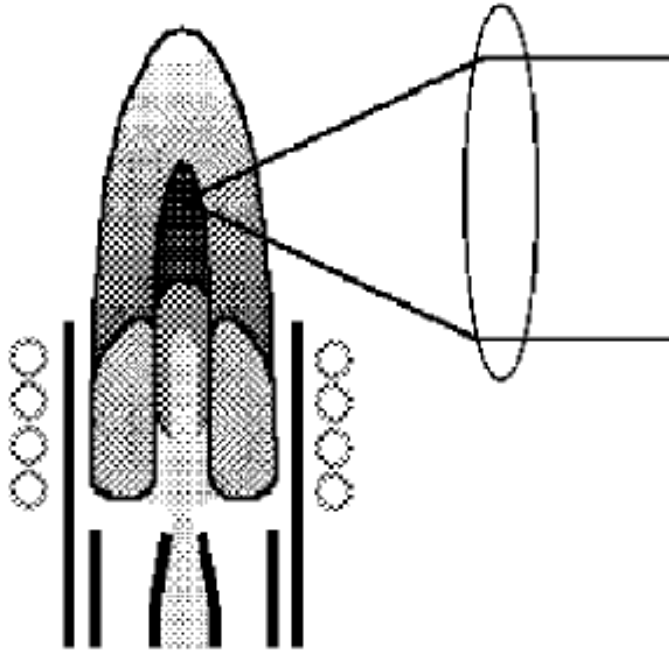


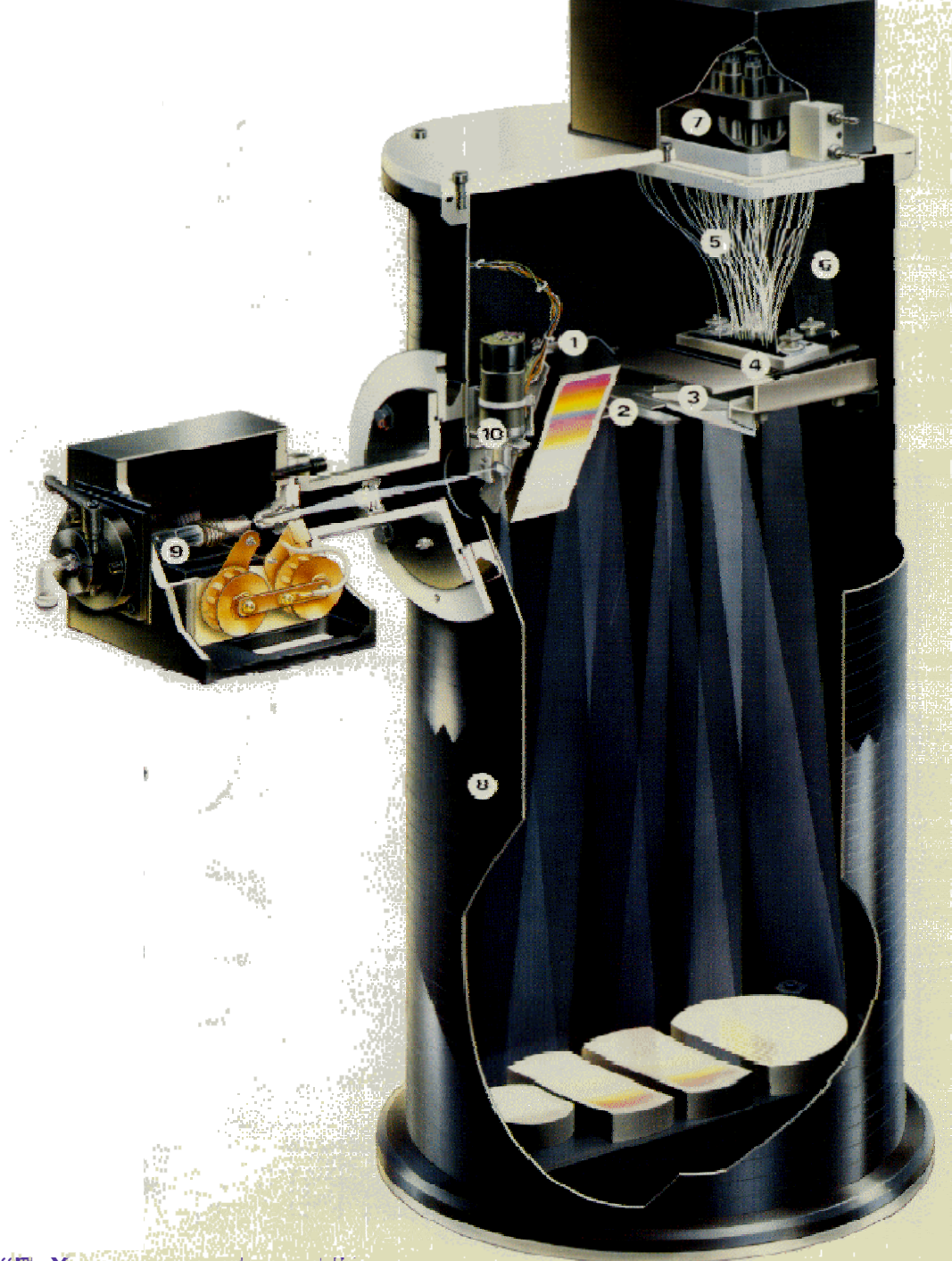
Figure 3-28. Segmented array charge-coupled device detector (SCD)



Радиално и аксиално наблюдавана плазма



Спектометър с аксиална плазма



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.

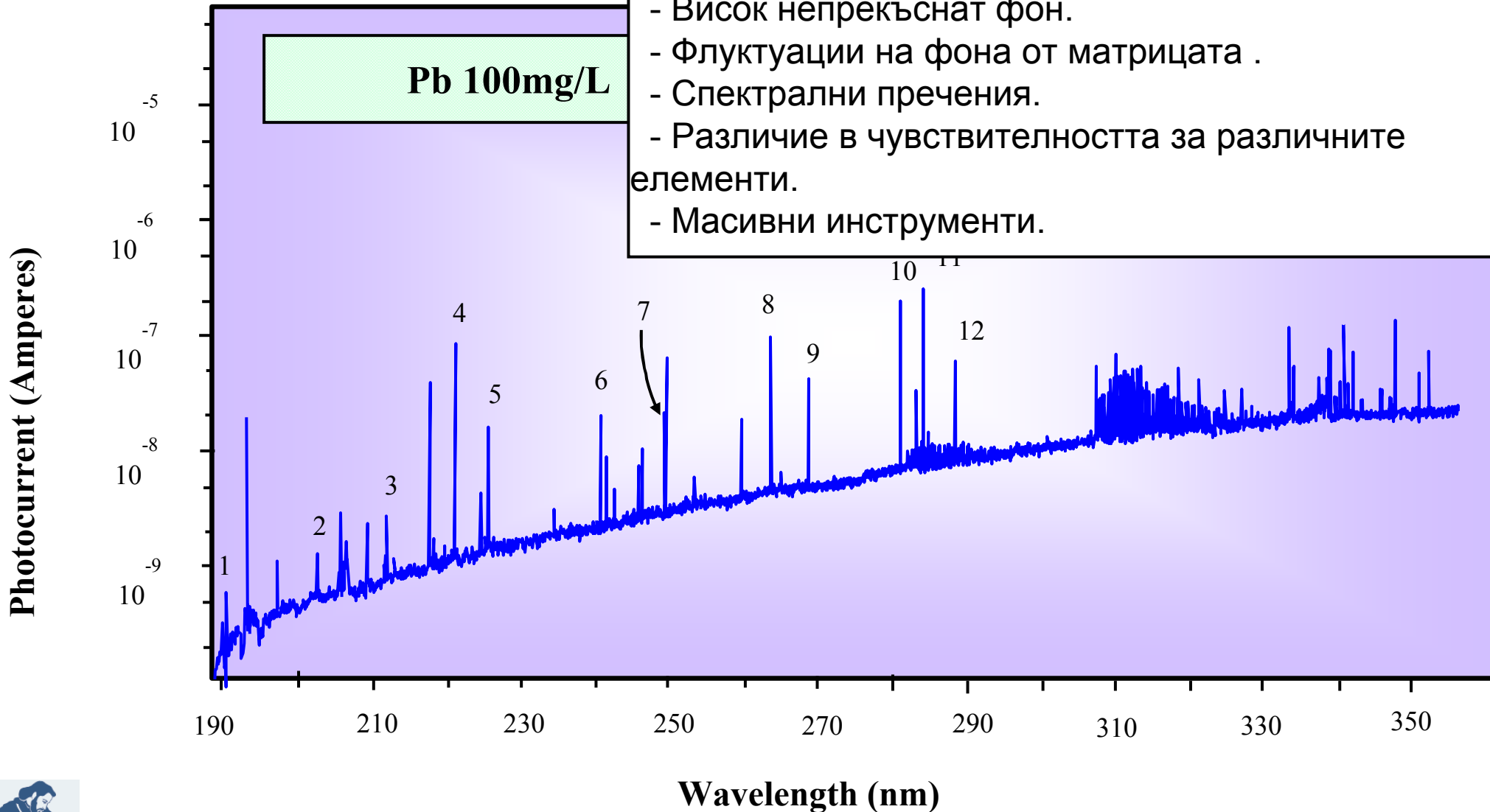
- ☞ Емисионният спектър е съставен от линии и ивици, насложени върху непрекъснат **плазмен фон**, съставен от :
 - взаимодействие между йони и електрони (йонизация и рекомбинация)
 - термична емисия от накалени частици
 - разсеяна светлина

- ☞ 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

- Слаба чувствителност (% - 10 ppb)
- Висок непрекъснат фон.
- Флуктуации на фона от матрицата .
- Спектрални пречения.
- Различие в чувствителността за различните елементи.
- Масивни инструменти.



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



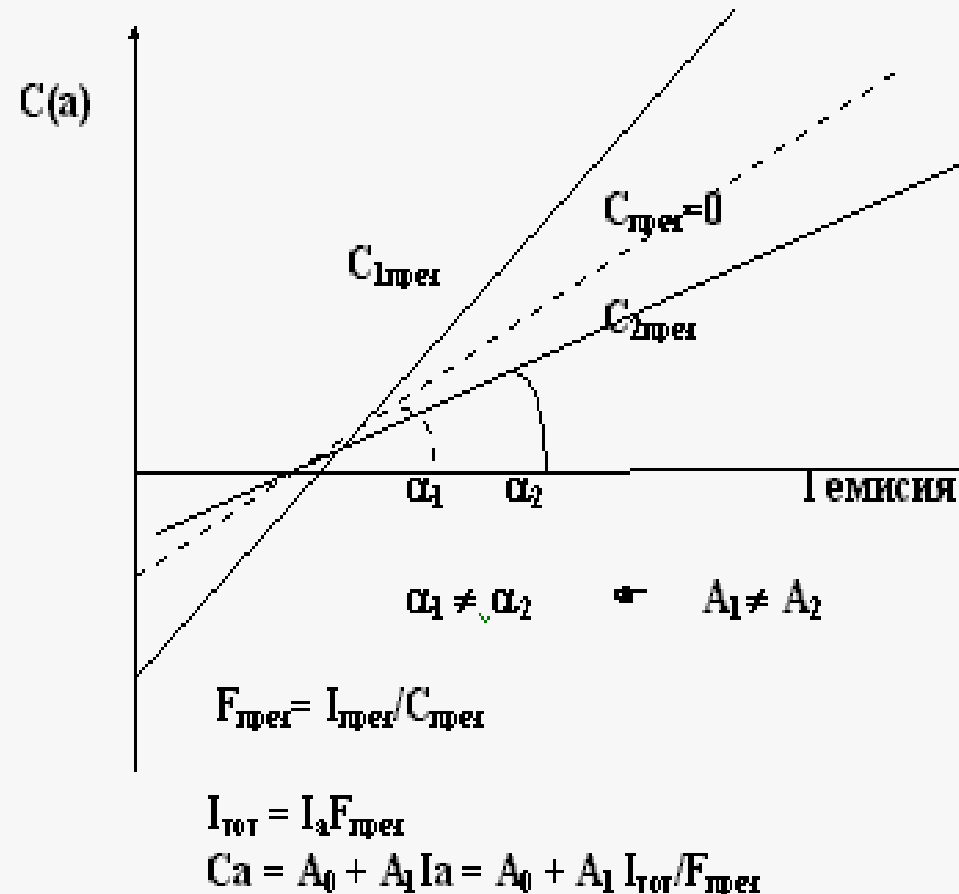
Неспектрални пречения в Емисионната спектроскопия

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)



Мултипликативно пречене

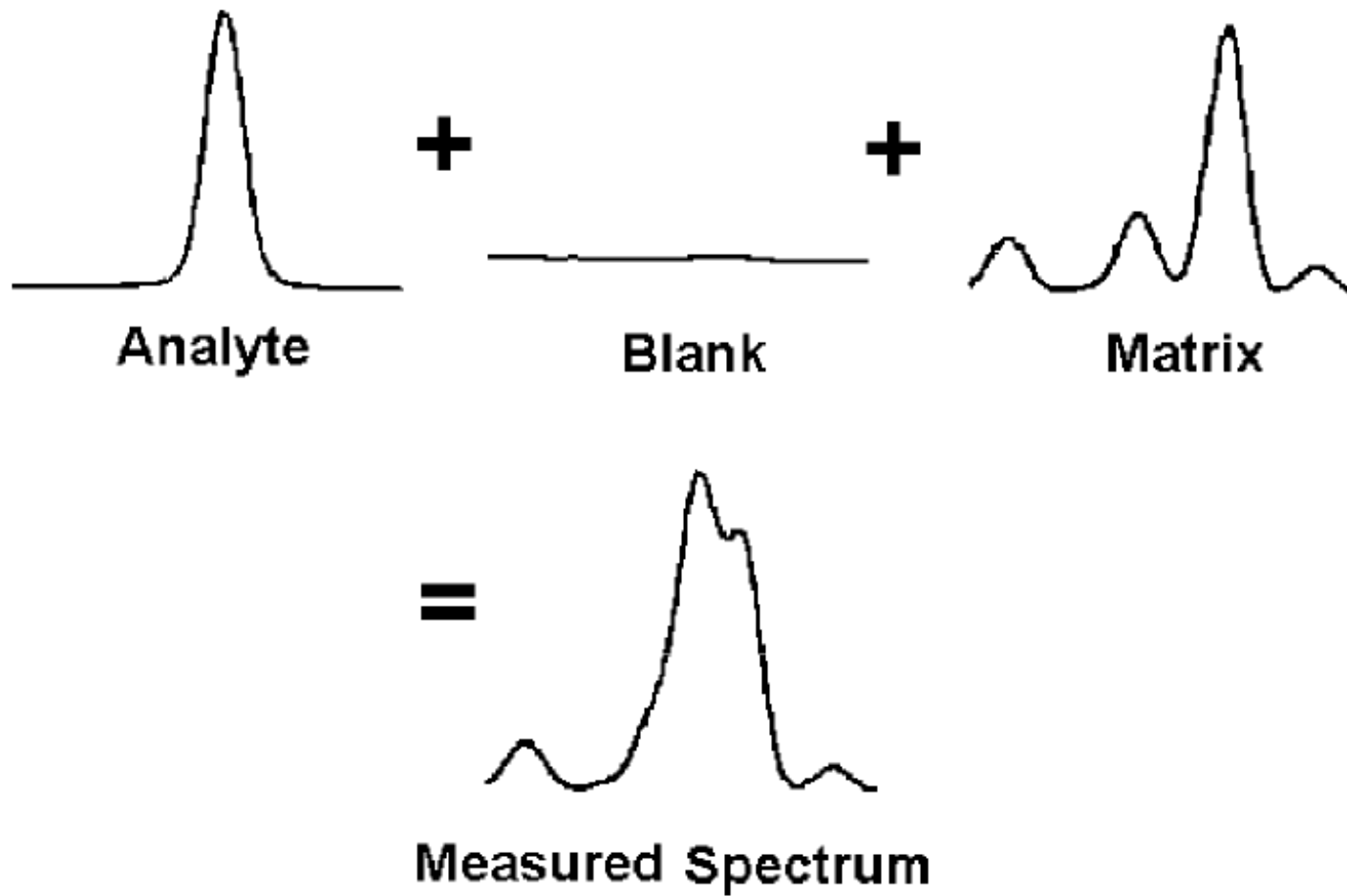


- 👆 води до промяна в наклона на калибрационната функция.
- 👆👆. Резултатът от пречене може да бъде подтискане или усилване на сигнала
- 👆👆👆. Само много високо съдържание на пречещия компонент може да предизвика промяна в условията на пренос и възбуждане
- 👆👆👆👆. За динамична корекция на мултипликативно 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





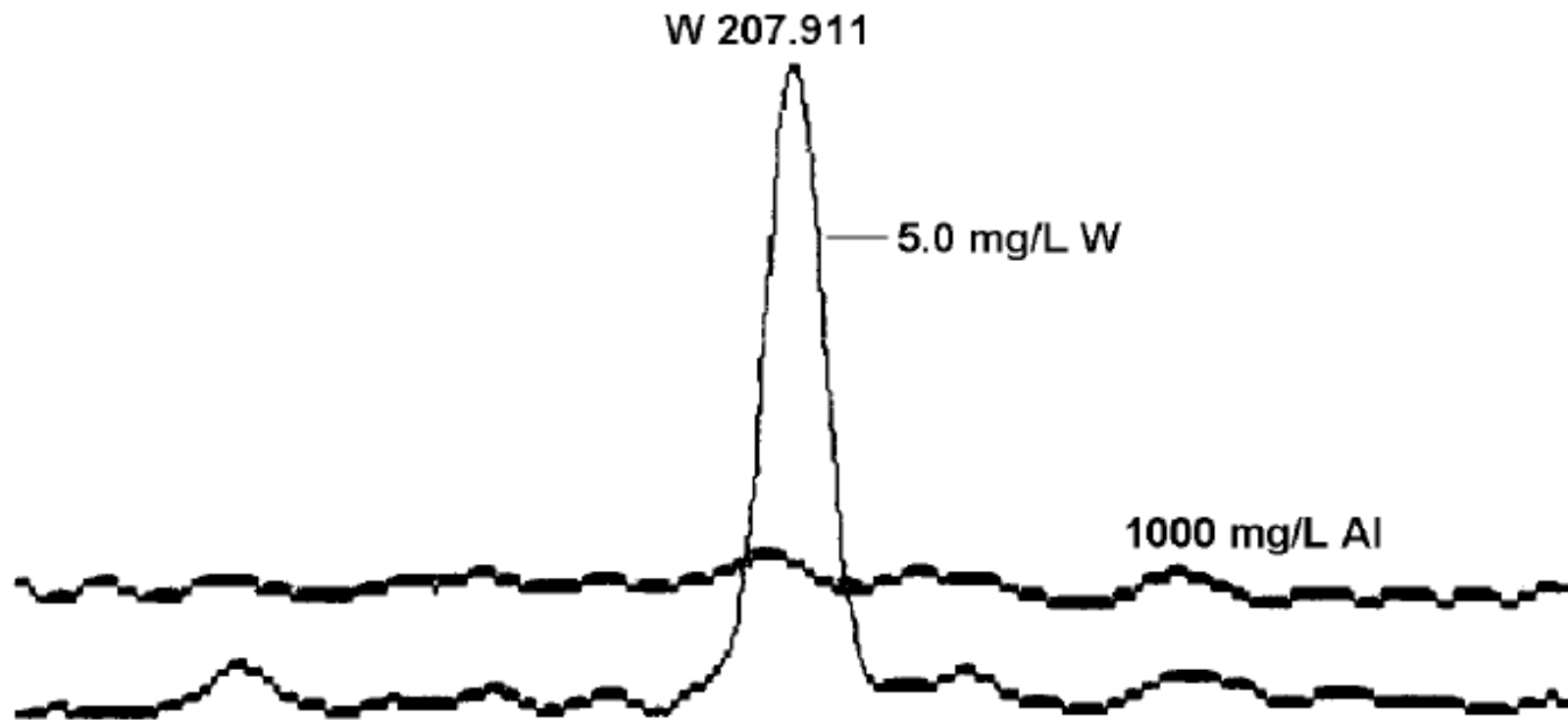


Figure 4-4. Simple background shift caused by 1000 mg/L aluminum at the tungsten 207.911 nm line.



Пречене в крило

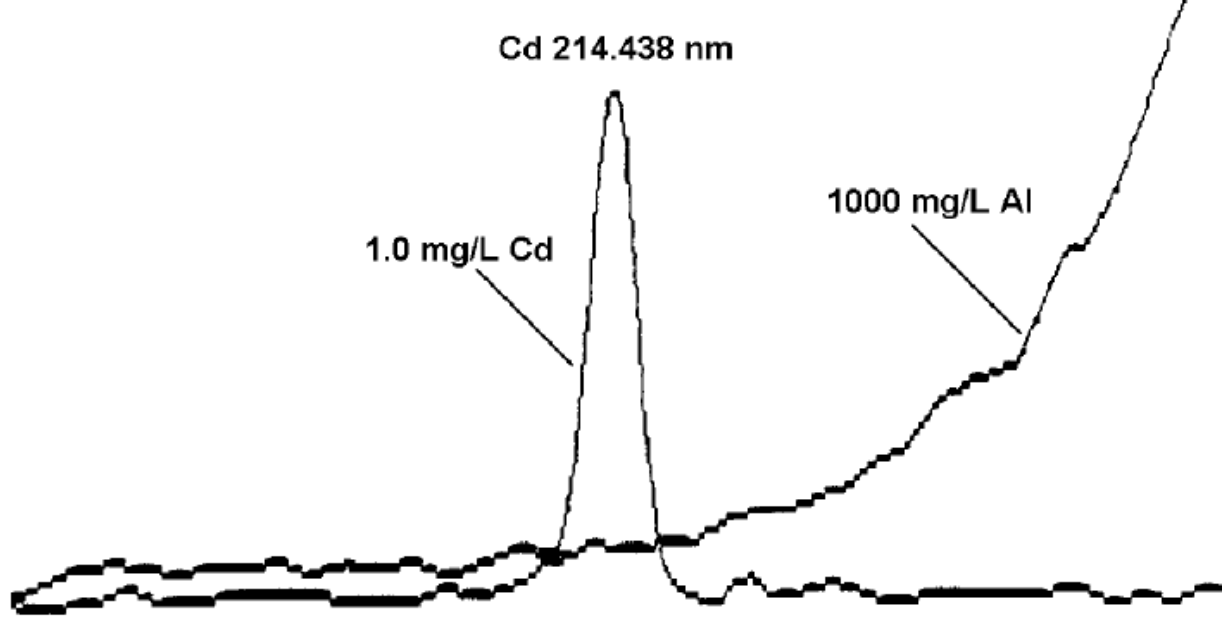
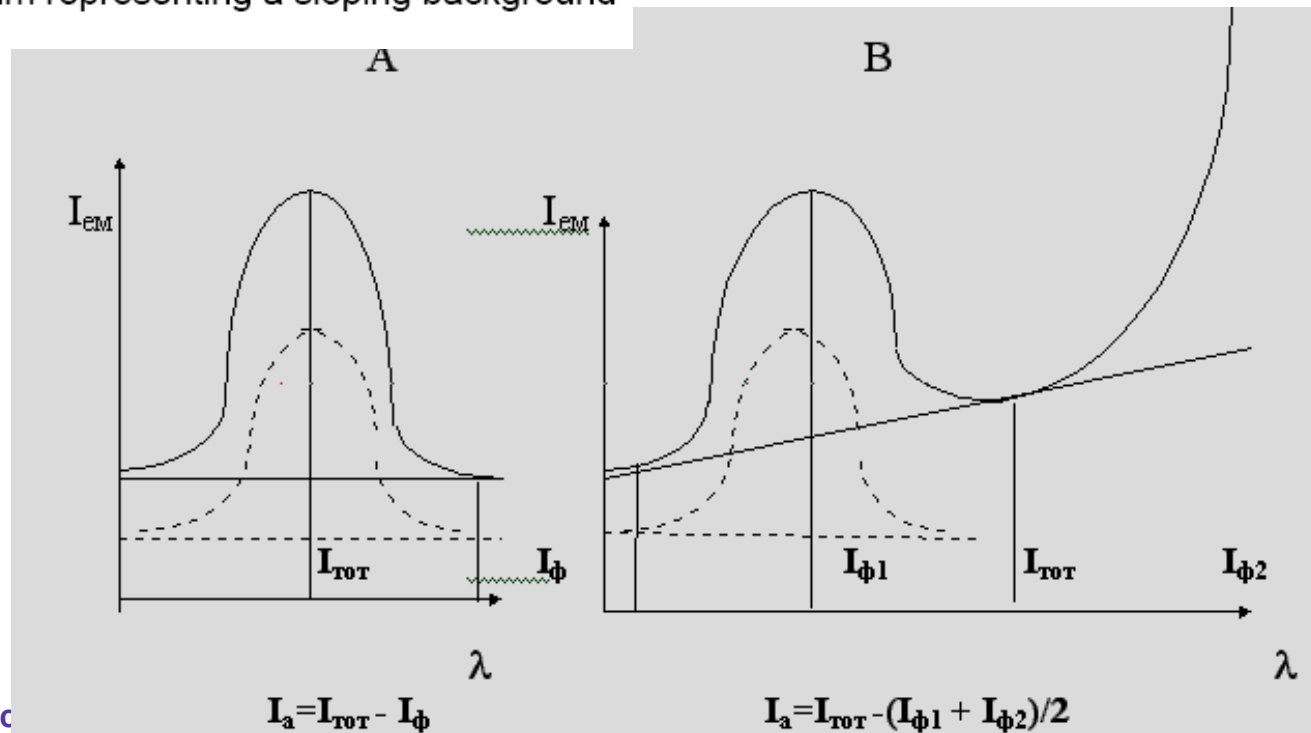


Figure 4-7. Aluminum background spectrum representing a sloping background shift at the cadmium 214.438 nm line.



Припокриване на линии

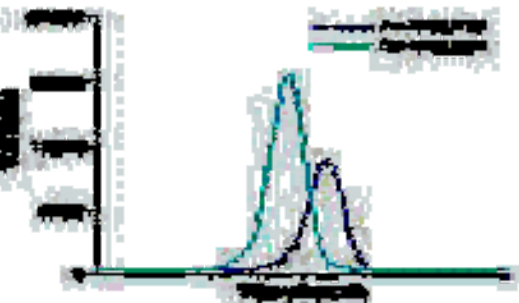


Figure 21
Plot of spectra for
CaI 854.8 nm
and FeI 854.8 nm

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

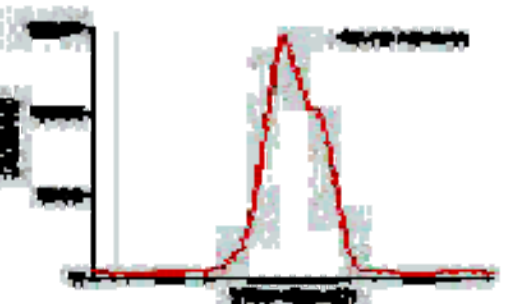
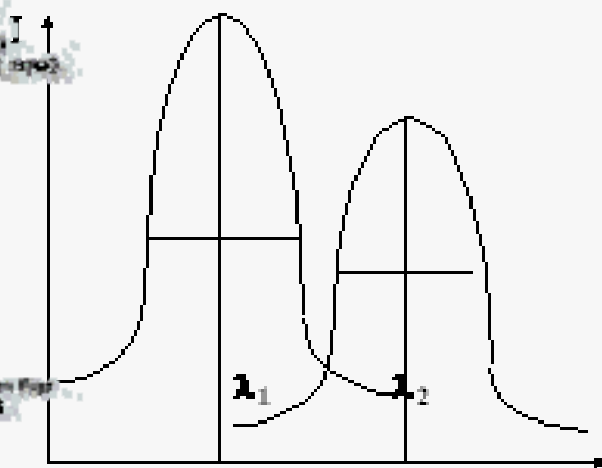


Figure 22
Single spectrum for
CaI 854.8 nm
and FeI 854.8 nm

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

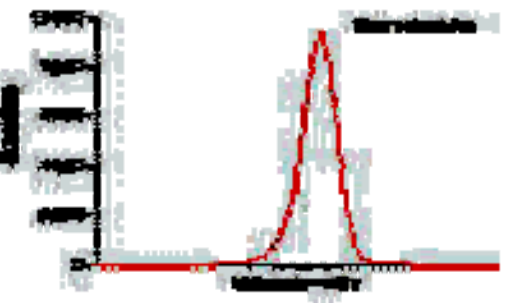
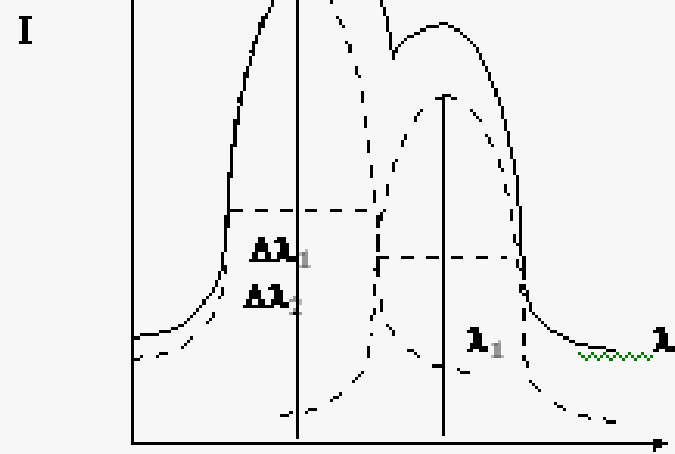
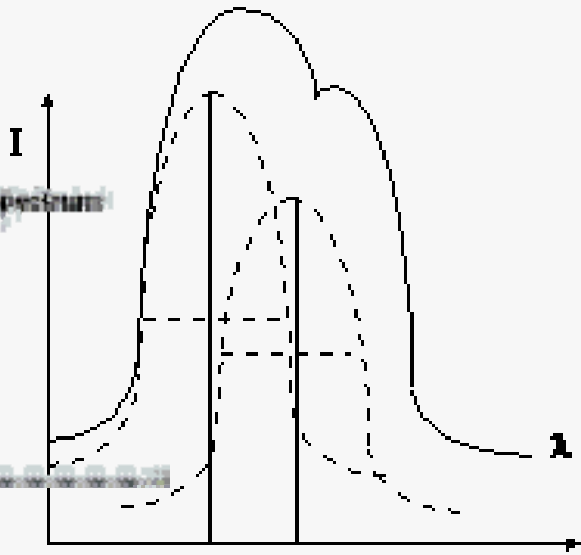
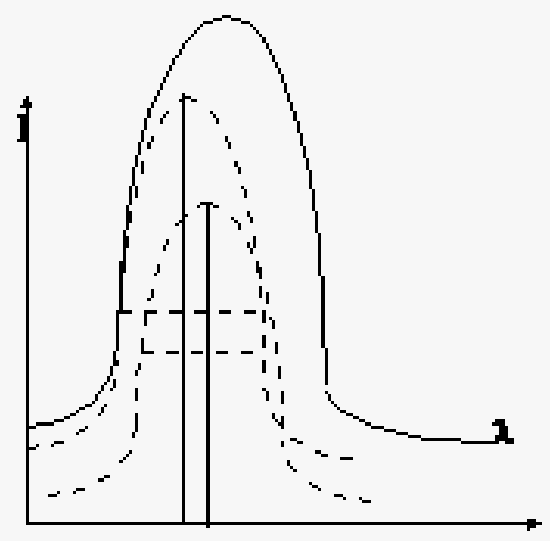


Figure 23
Narrow spectrum
for CaI 854.8 nm

3) $\lambda_2 - \lambda_1 < \Delta\lambda_{cp}$



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



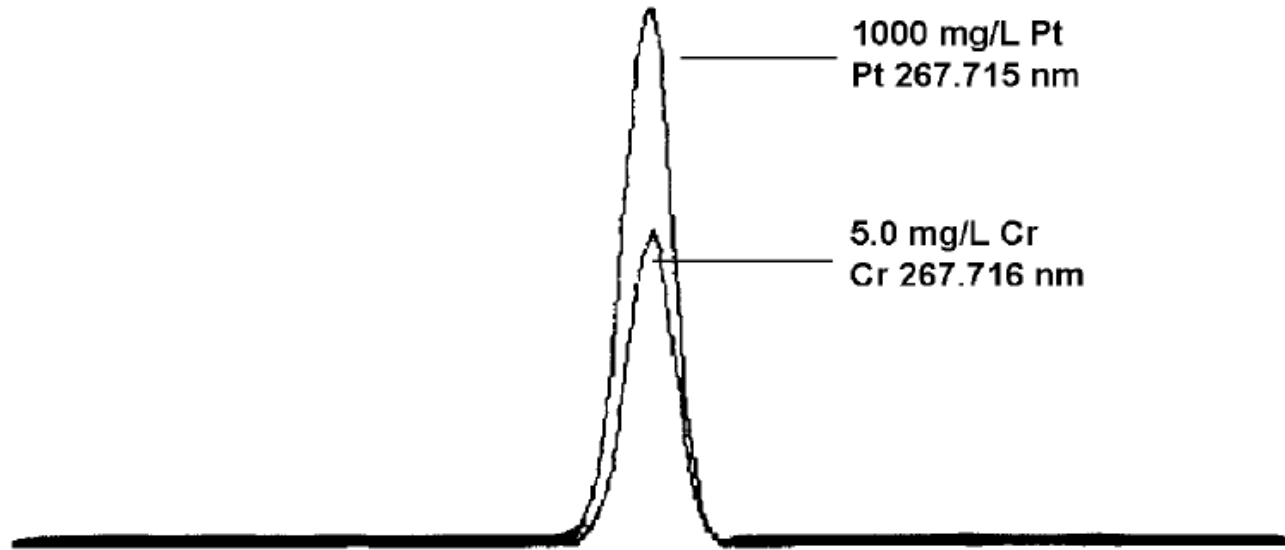


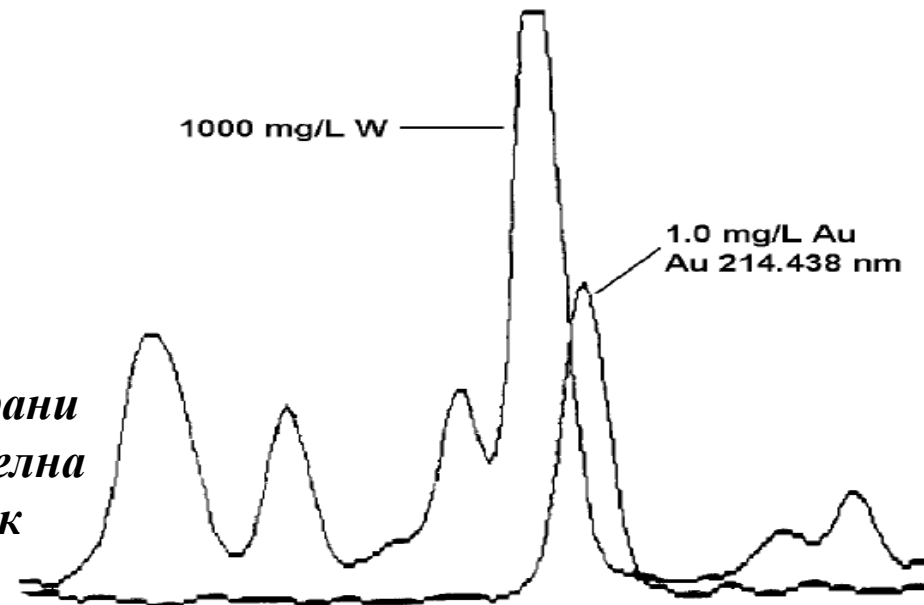
Figure 4-9. Direct spectral overlap caused by a platinum matrix at the chromium 267.716 nm line.

РЕШЕНИЯ

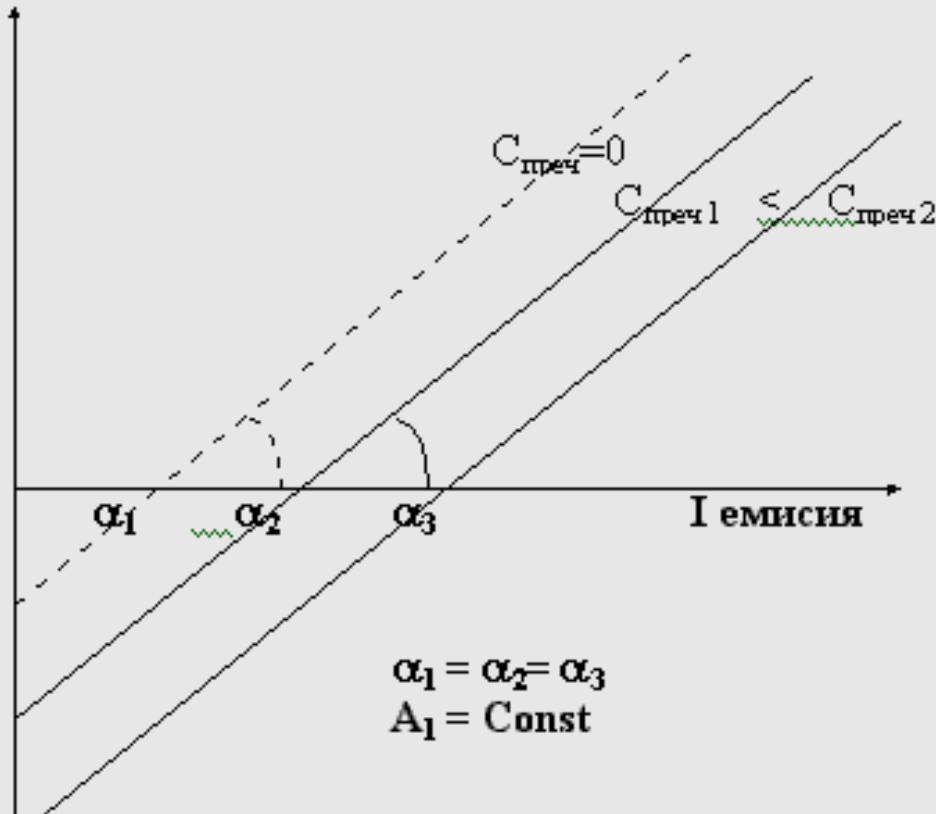
Избор на свободна от пречене линия

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

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



51 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 193.030 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 180.669 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 265.118 I	33 As 188.979 I	34 Se 196.026 I	35 Br 863.866 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 230.006 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 408.672 II	72 Hf 264.141 II	73 Ta 226.230 II	74 W 207.912 II	75 Re 197.248 I	76 Os 228.226 II	77 Ir 224.268 II	78 Pt 214.423 I	79 Au 267.595 I	80 Hg 194.168 II	81 Tl 190.801 II	82 Pb 220.353 II	83 Bi 223.06 I	84 Po	85 At	86 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 381.967 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 313.126 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

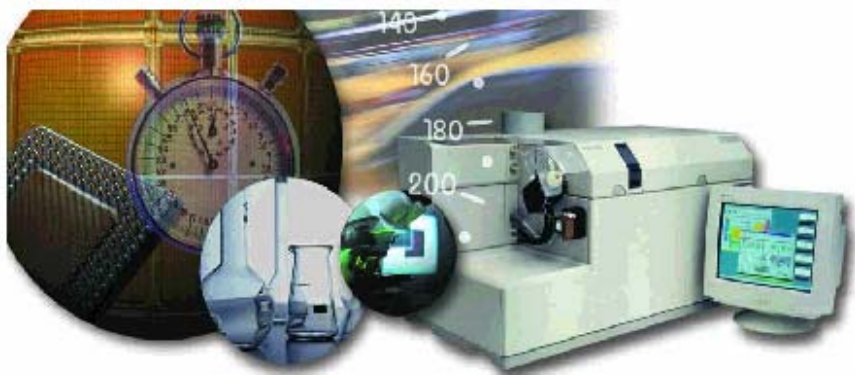




ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ АТОМНА СПЕКТРОХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ 9

МАС СПЕКТРОМЕТРИЯ с ИНДУКТИВНО СВЪРЗАНА ПЛАЗМА ICP-MS



УХ II курс редовно летен семестър 2005

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

НАПОМНЯНЕ ЗА I семестриален КОЛОКВИУМ !!!!!



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)



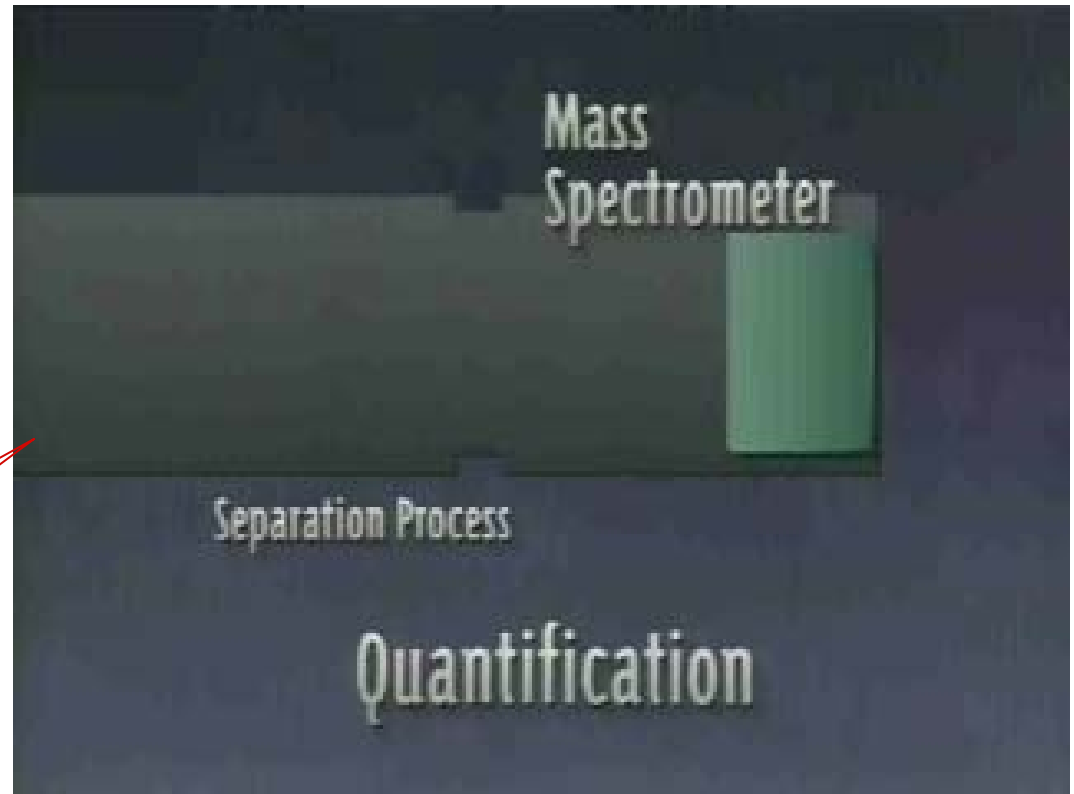
Какво представлява ICP – MS ?

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

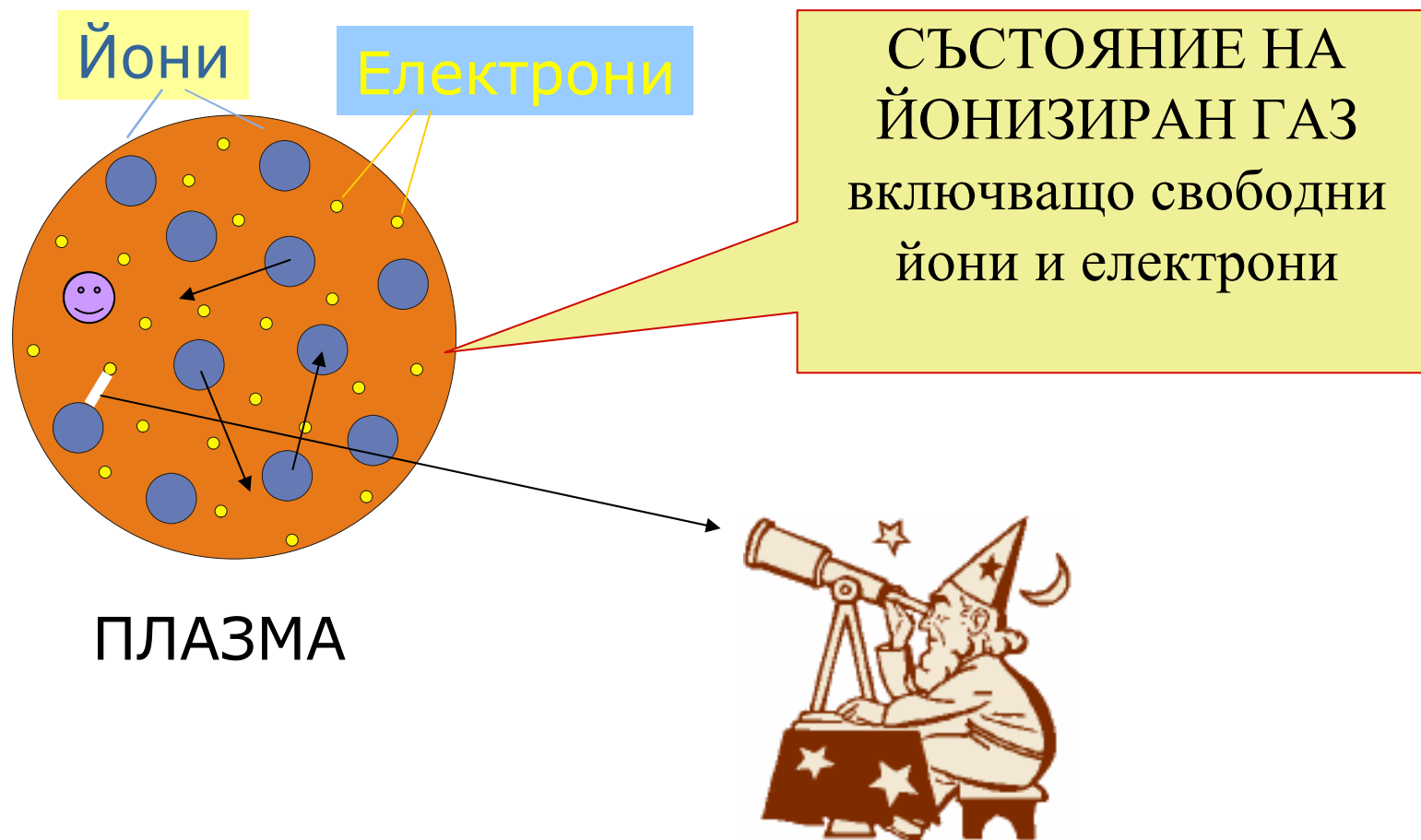


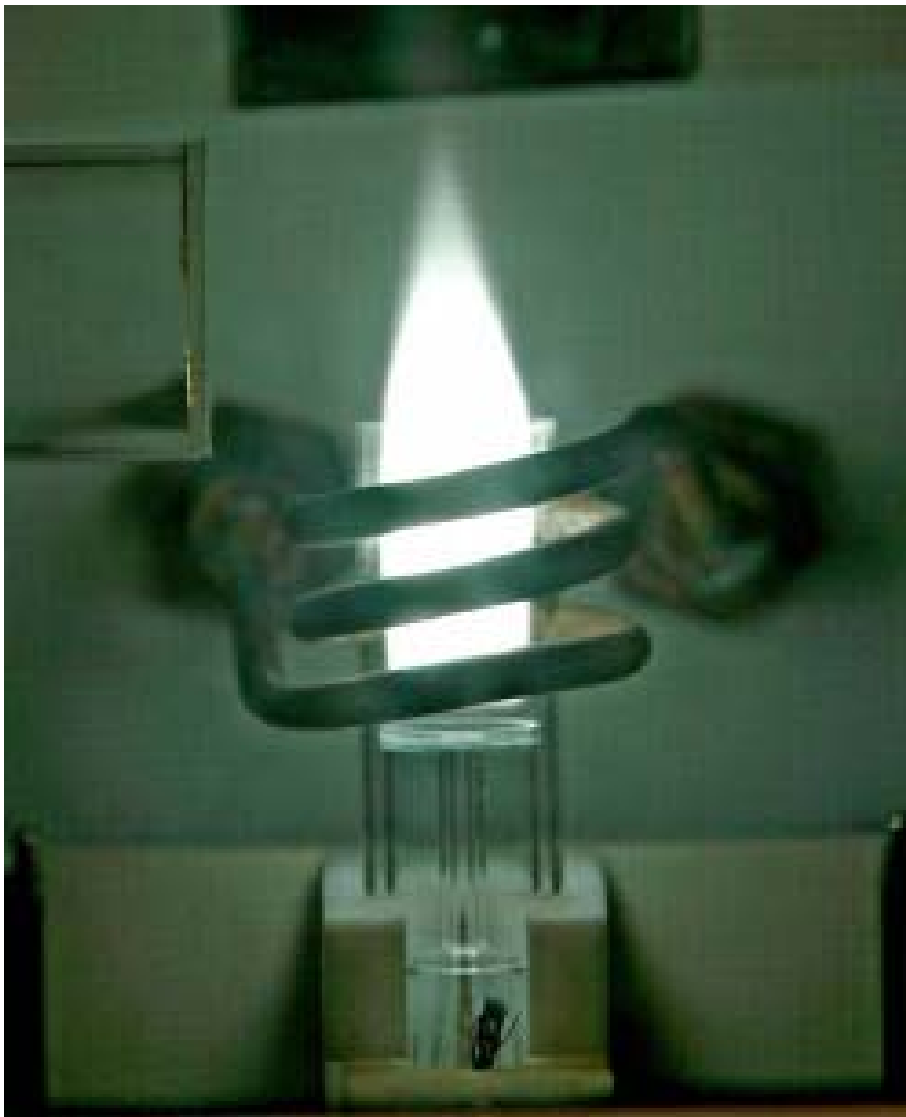
**ЗАРЕДЕНИ
ЧАСТИЦИ !!!**

**Положителни
или**

отрицателни







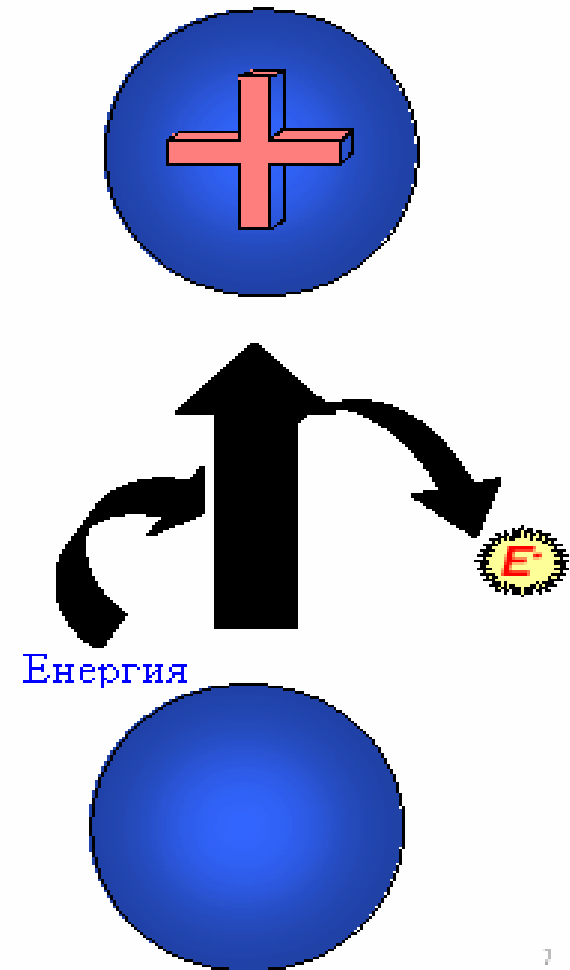
Спектрално активна форма

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

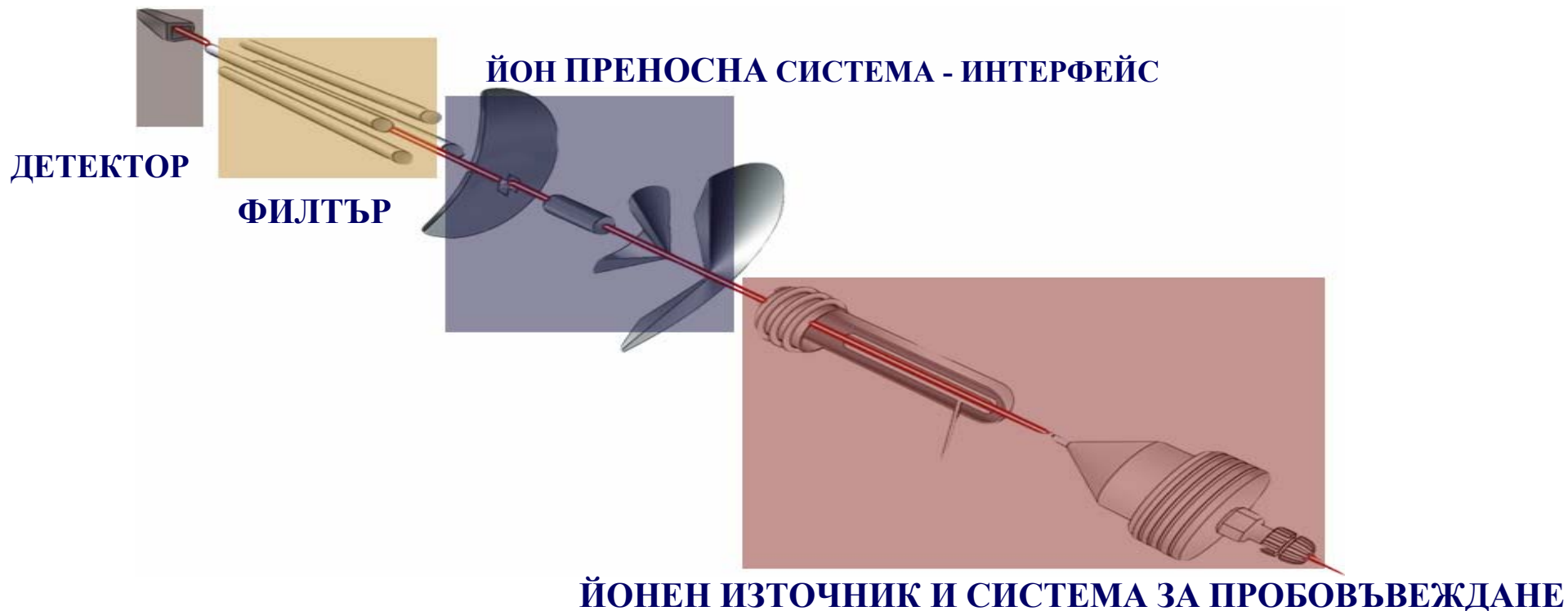
Положително заредените йони ще се отблъскват от положително натоварени частици и полета



Как изглежда ICP – MS ?



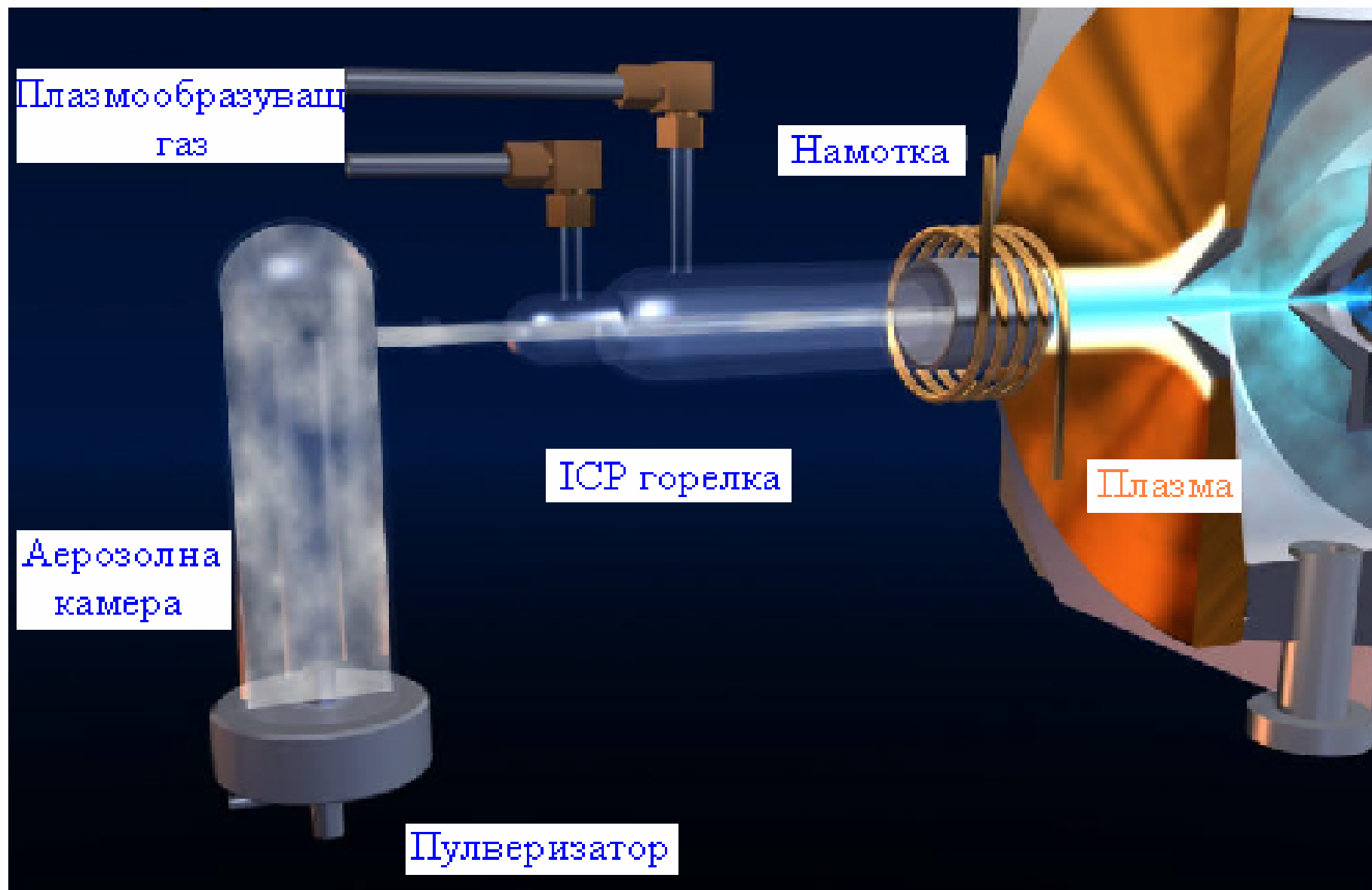
Типичния ICP-MS инструмен включва 4 компонента



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



Система за пробовъвеждане

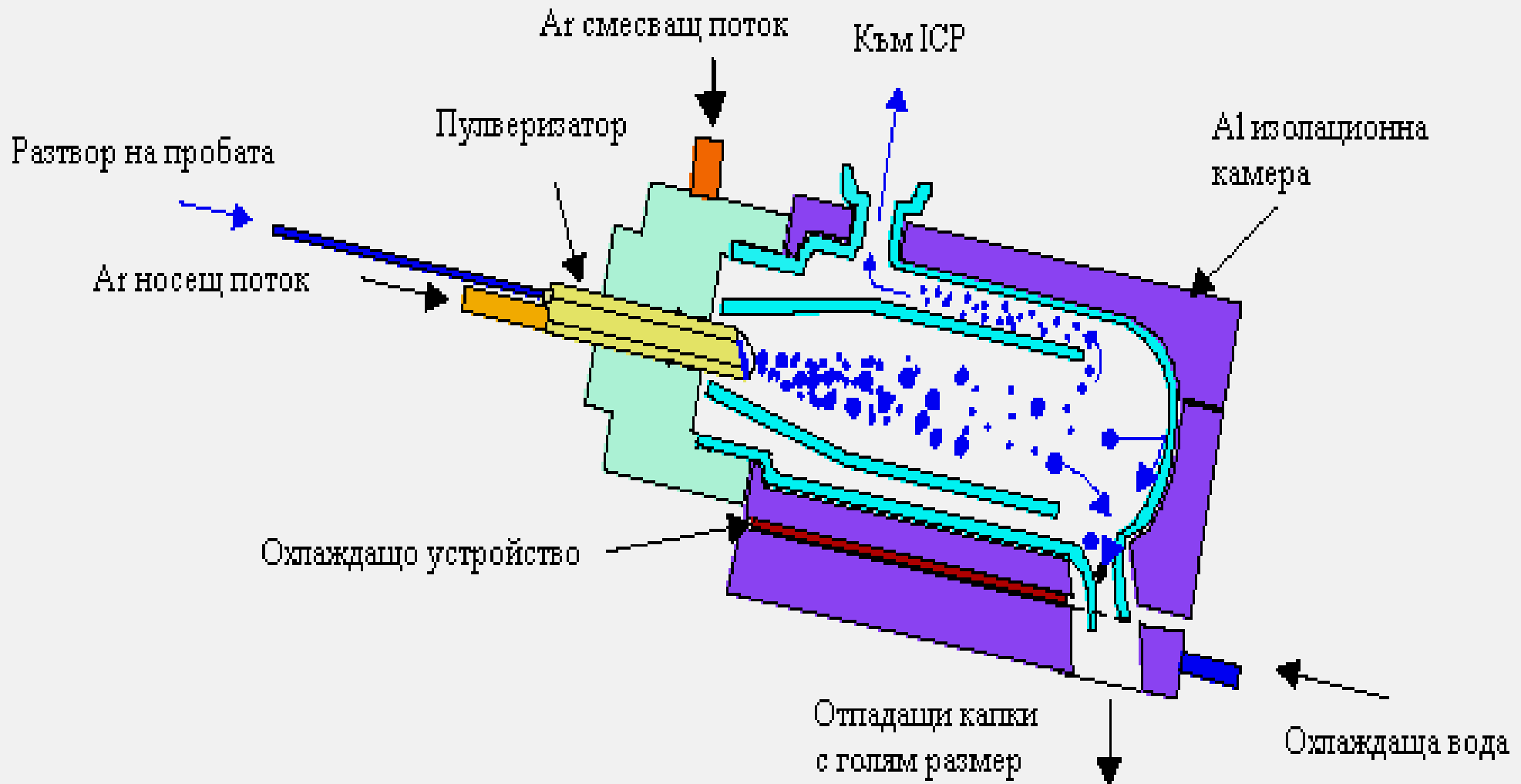


Качества на ICP като източник за MS

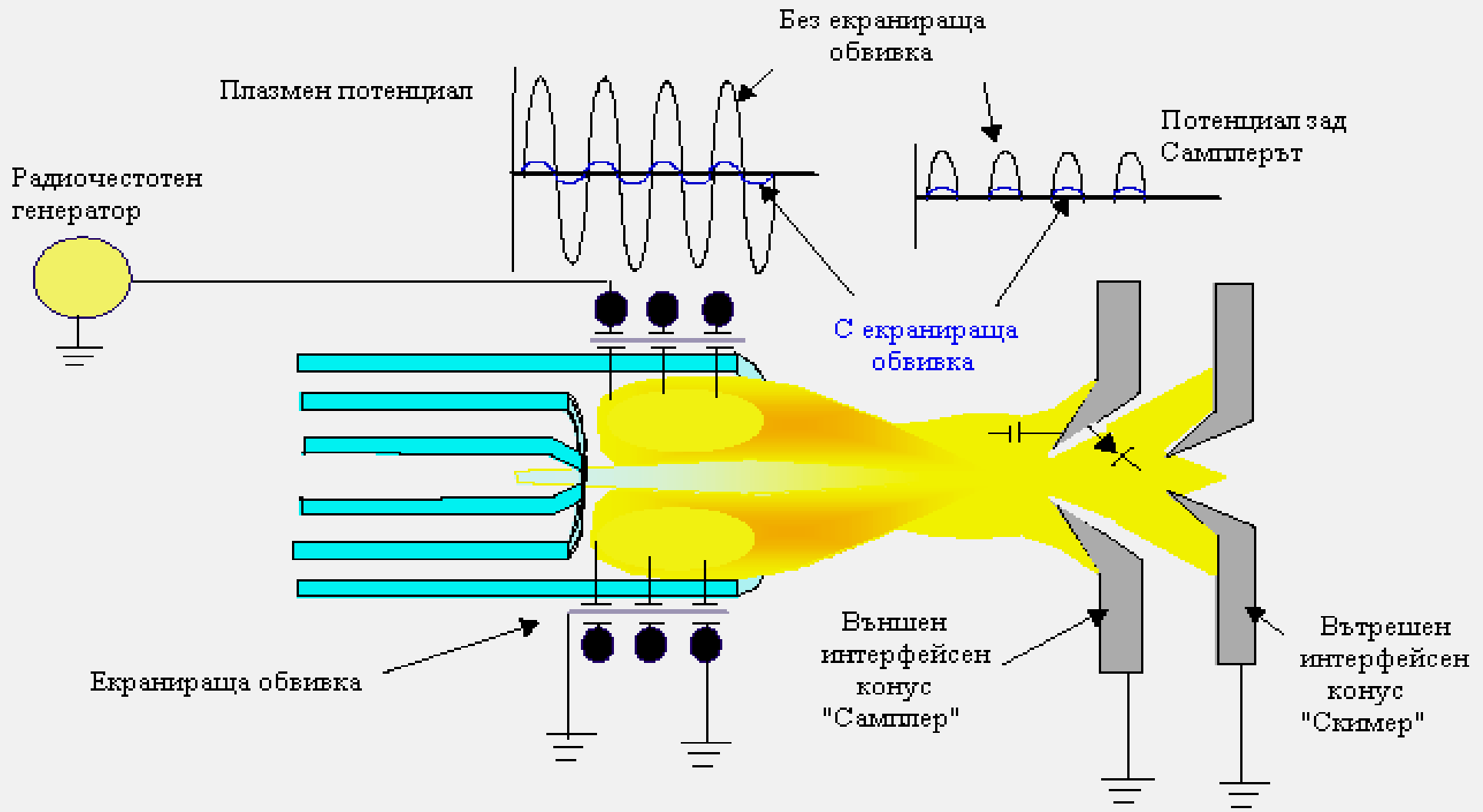
- 1. Висока степен на йонизация** – над 70 елемента от ПС йонизират **>90%** при условията на ICP
 - (T = 10000K и електронна плътност $P e^- = 10^{16} - 10^{18} e^- / \text{cm}^3$)
 - по-ниска ефективност на йонизация ICP има за:
 - As - 52%, Se - 33%, S -14%, F - 10 %;
- 2. Прост спектър** – 211 линии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



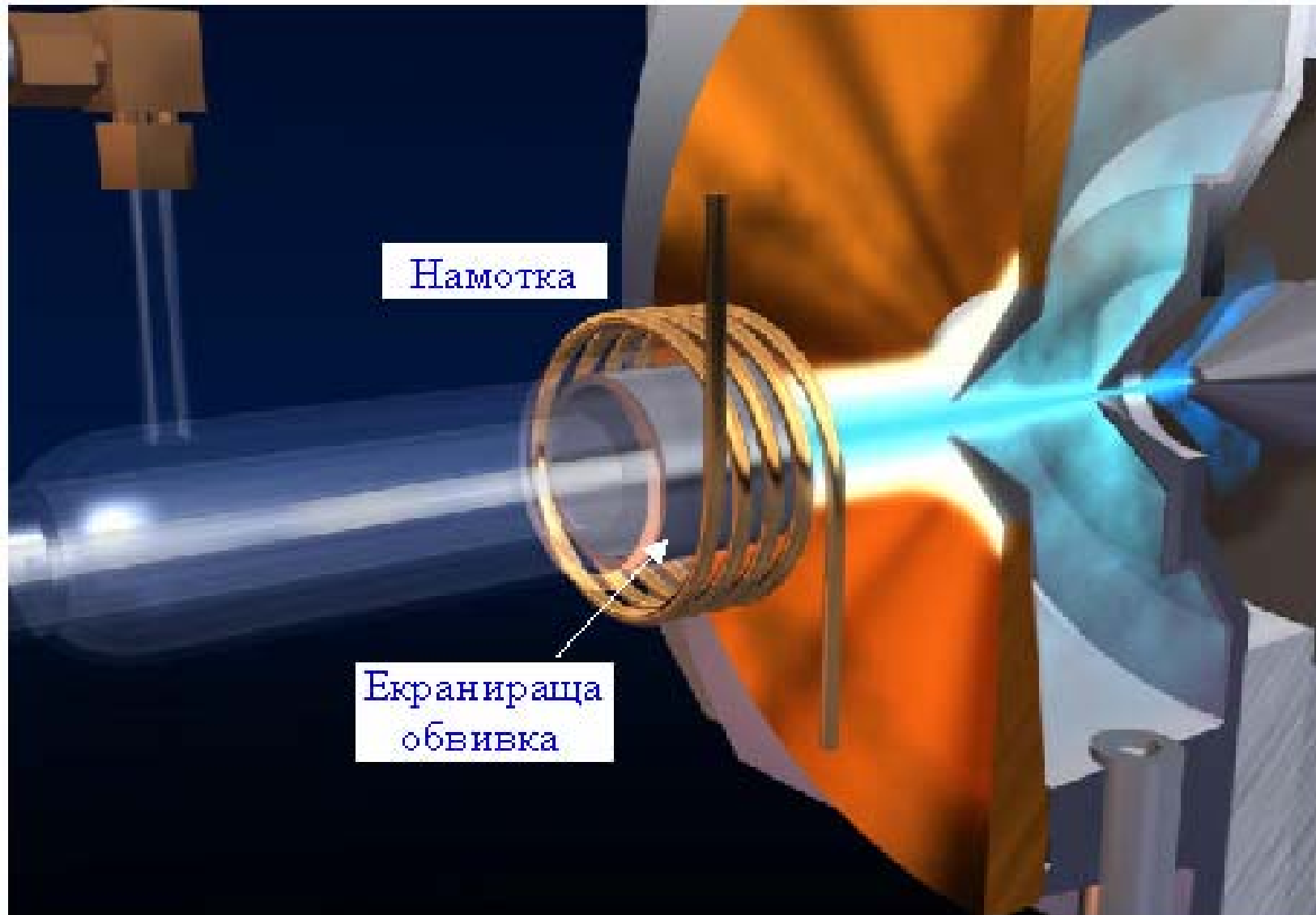
Аерозолна камера



Електричен модел на плазмата



Как изглежда екранираната плазменна горелка ?

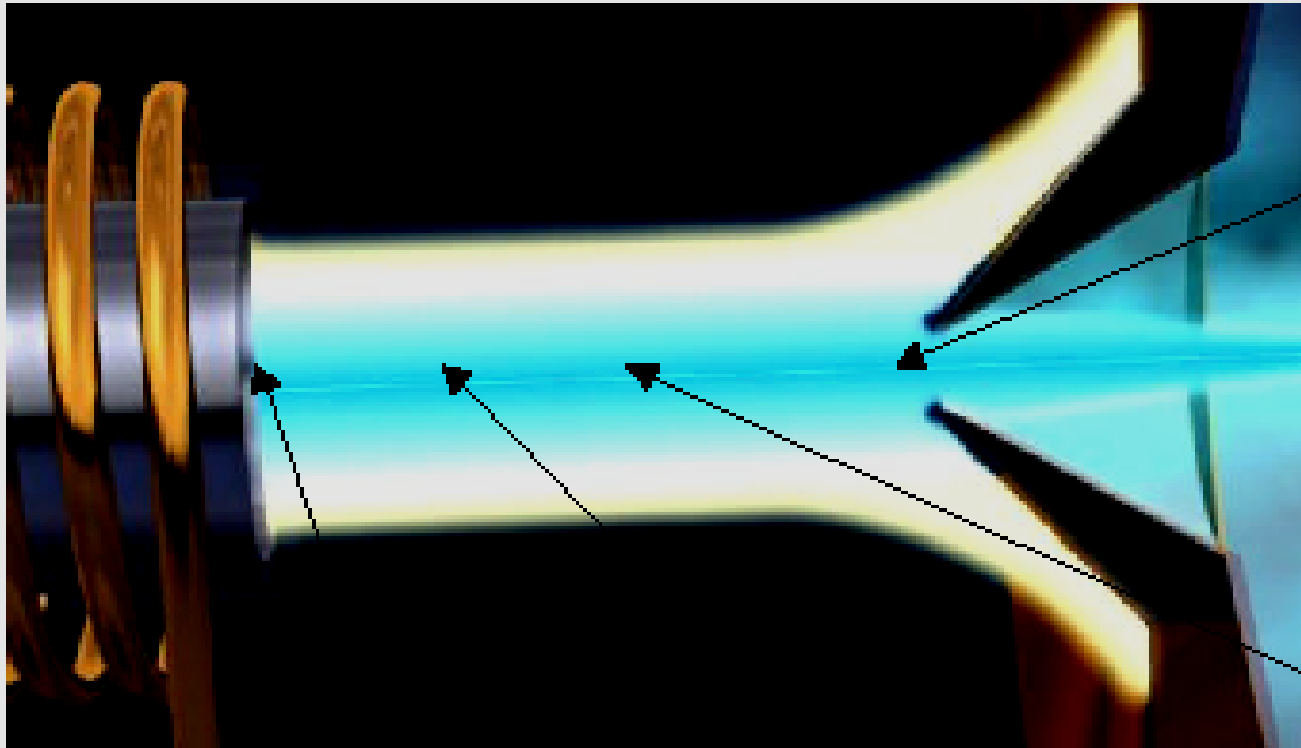


Динамика на аерозола в плазмата

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

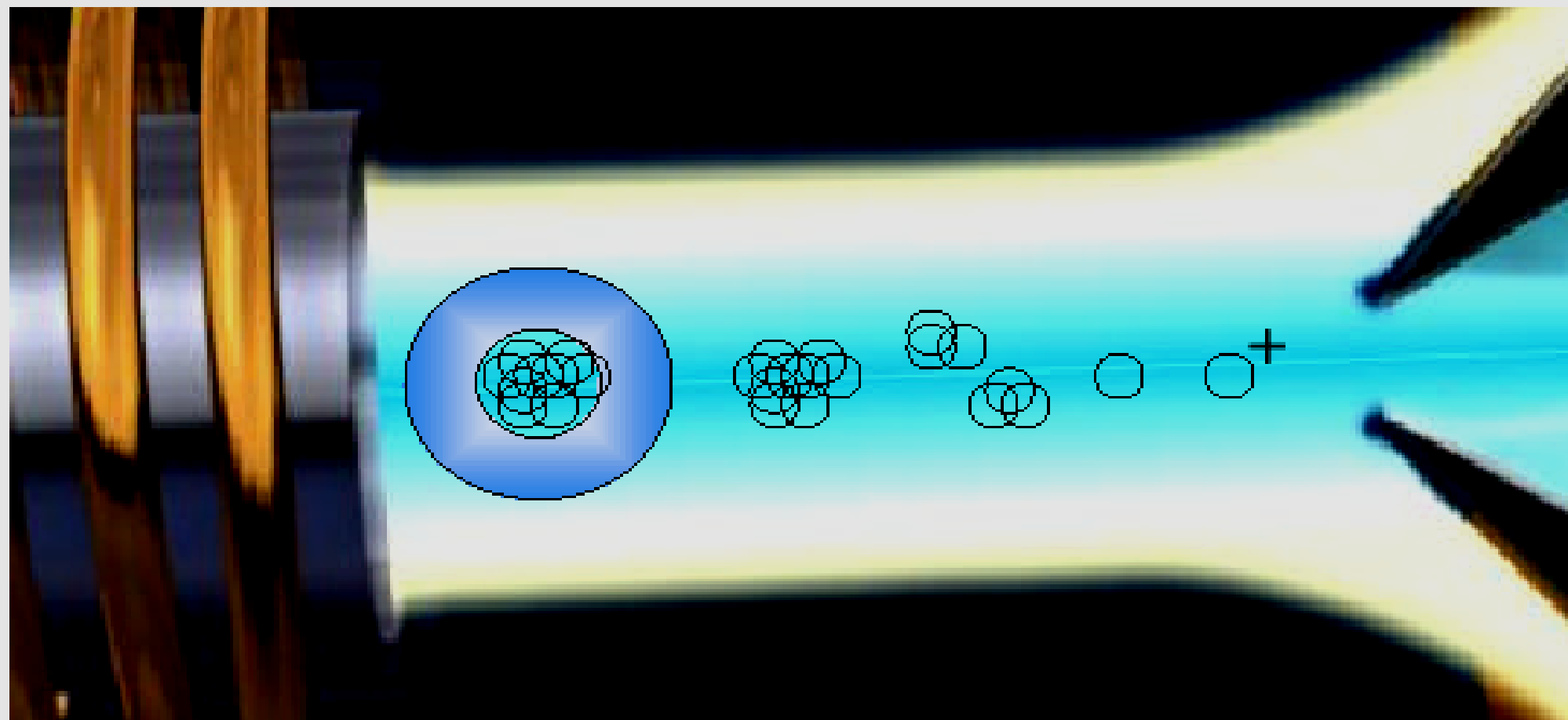
Формират се атоми, които в последствие се йонизират

Аерозола се изсушава

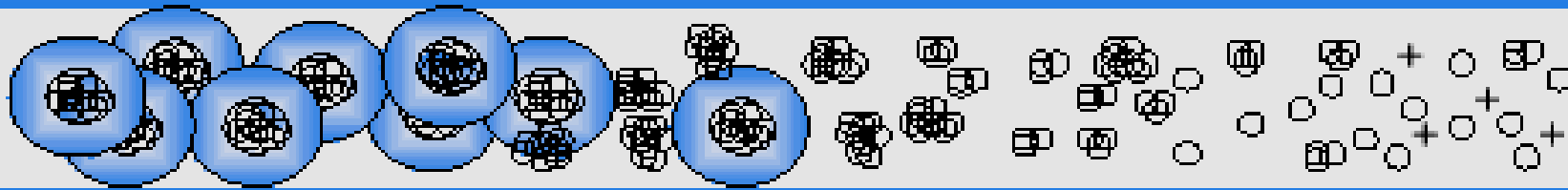
Частичките се декомпозират и дисоциират



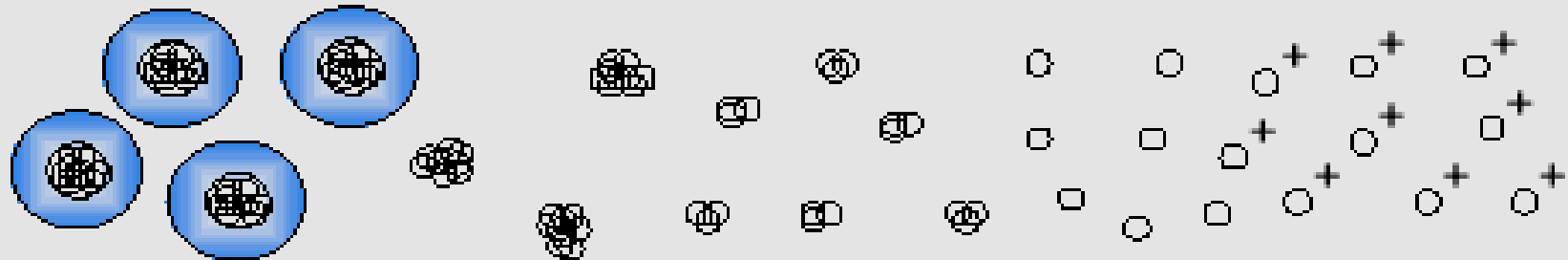
Декомпозиция на пробата



Охлаждане на плазмата



Внасяне на проба с високо солево съдържание (тесен централен канал) →
неефективна декомпозиция на матрицата



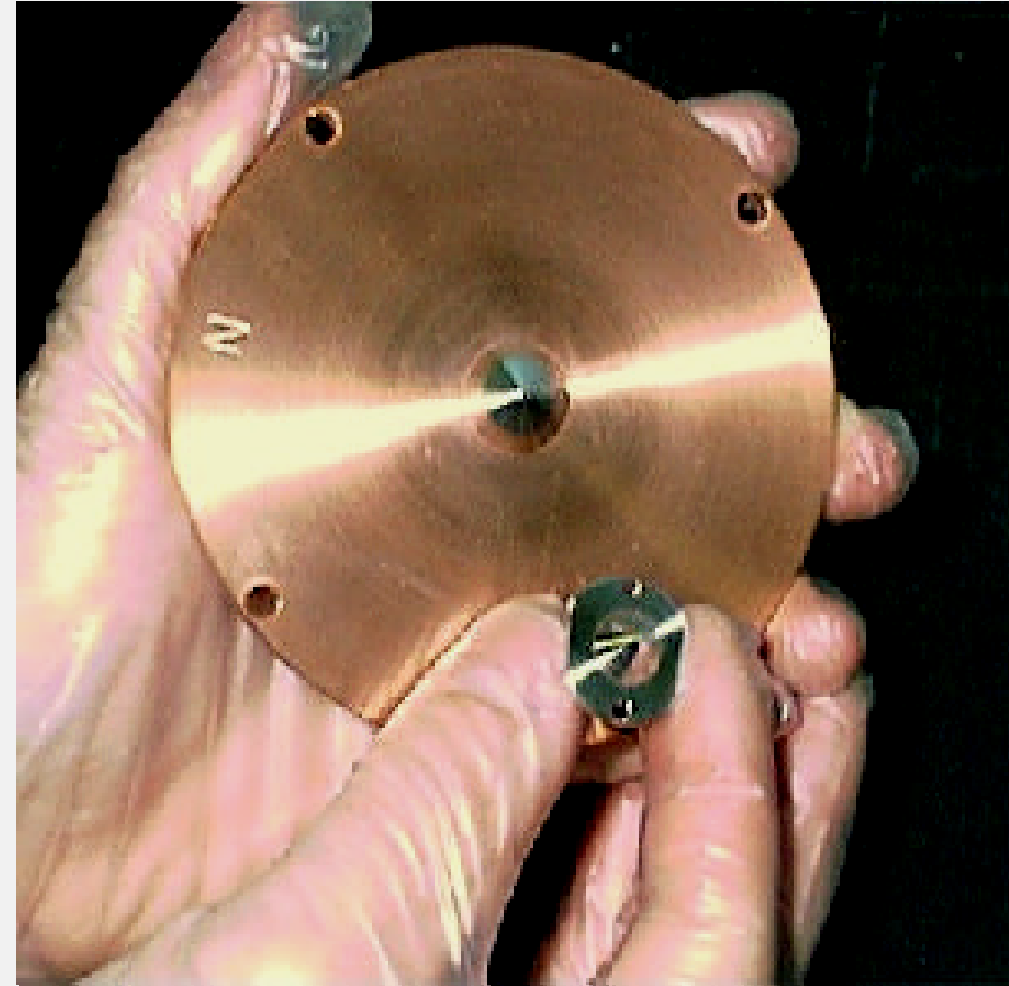
Внасяне на проба с ниско солево съдържание (широк централен канал) →
ефективна декомпозиция на матрицата

● СAMPЛЕР

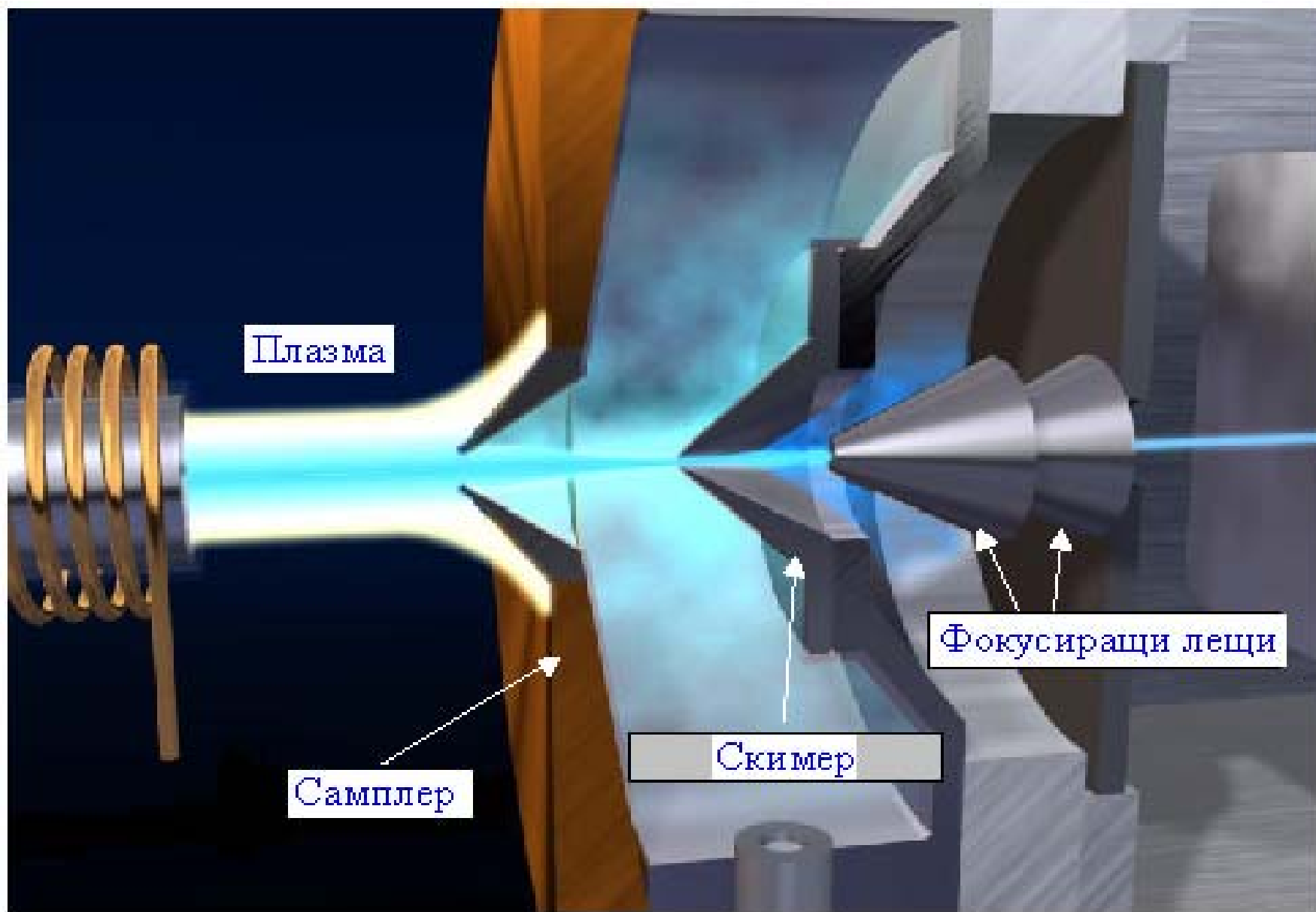
- отвор 1.0 mm (диаметър)
- остър ъгъл , предпазващ от запушване
- притежава изключителна топлопроводимост

● 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 ?



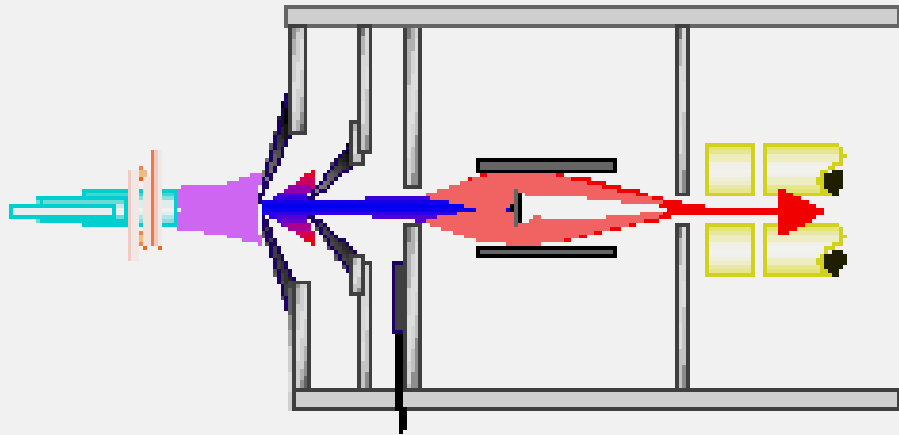
Функция на йонните леци

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

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

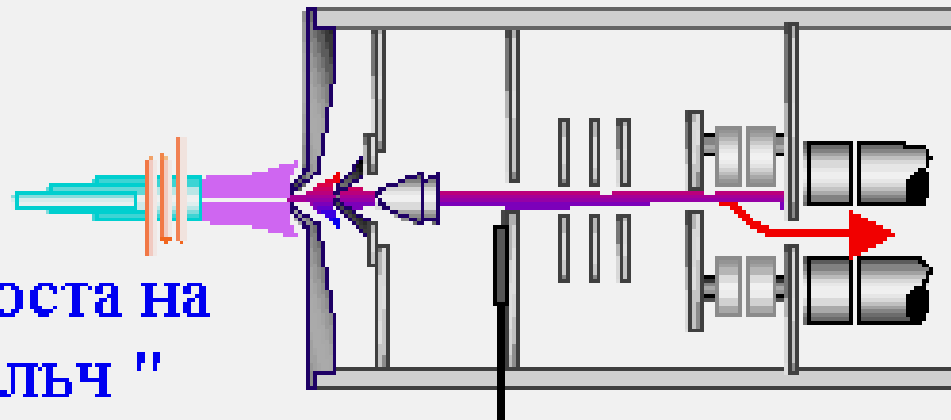


Видове йонни леци



Система " Неутрален стоп "

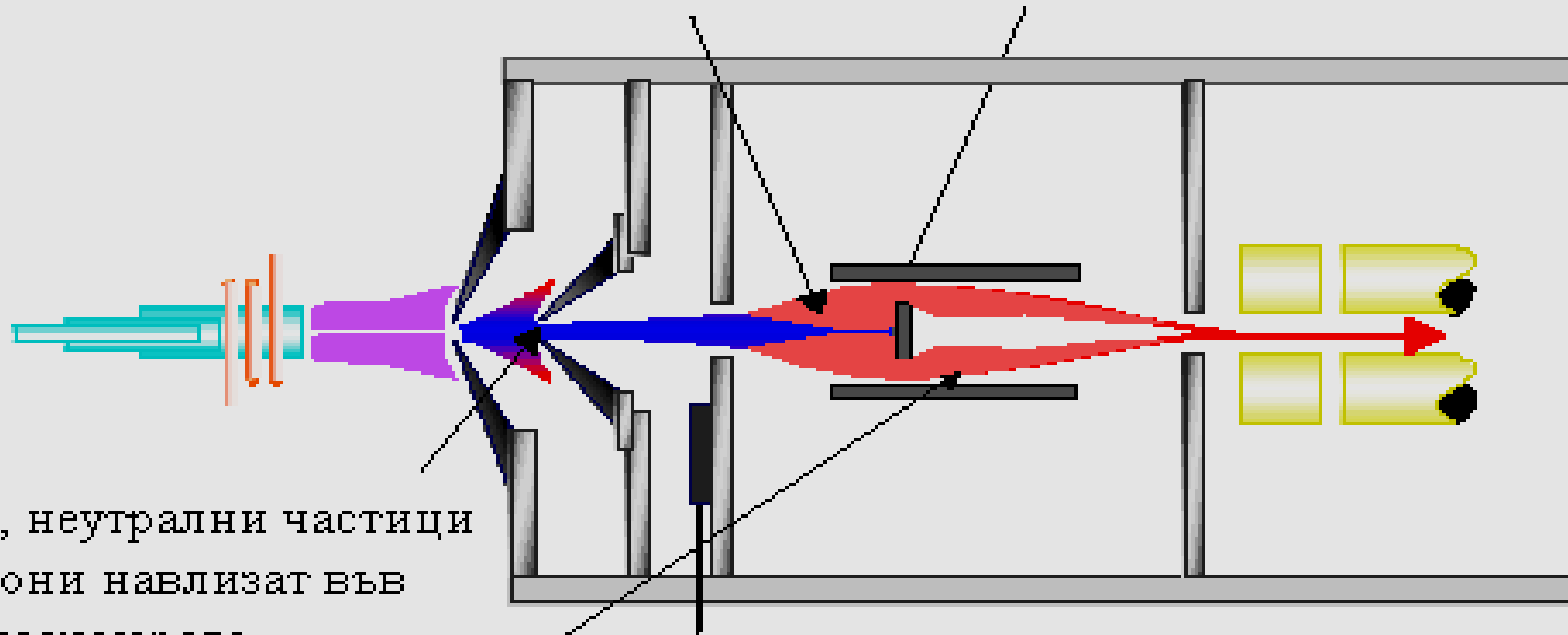
Система " Промяна на оста на движение на йонния лъч "



Система "Неутрален стоп"

Йоните се дефокусират
около "неутралния стоп"

Има големи загуби на йони
на "неутралния стоп"



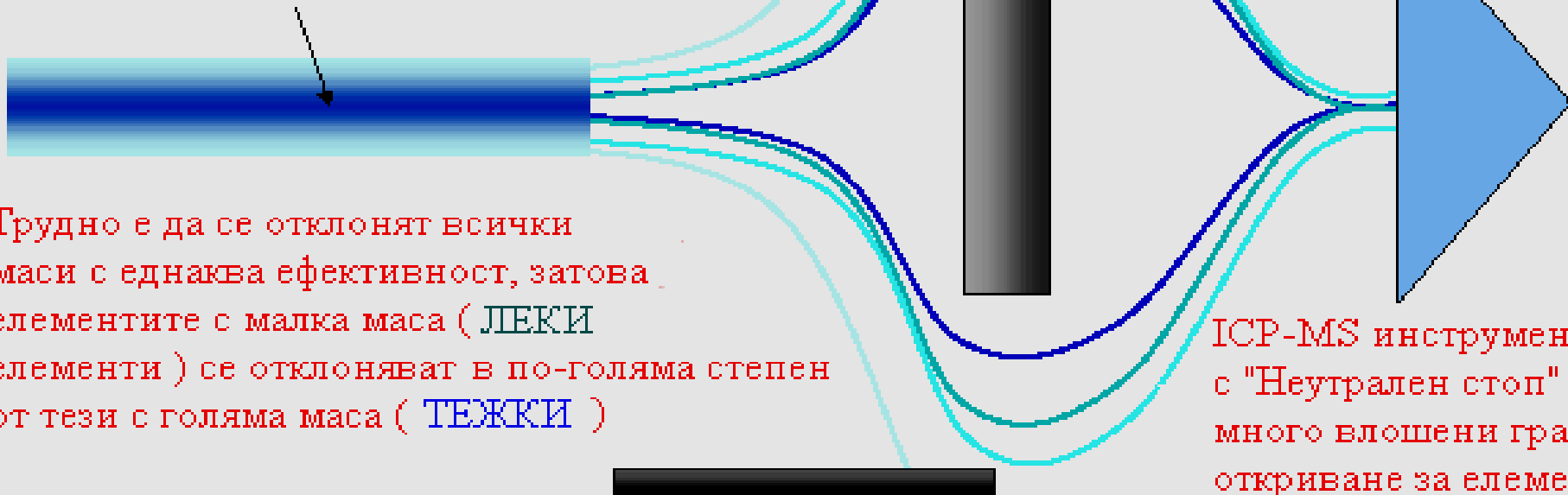
Йони, неутрални частици
и фотони навлизат във
вакуум камерата

Рефокусирани йони след
"неутралния стоп"



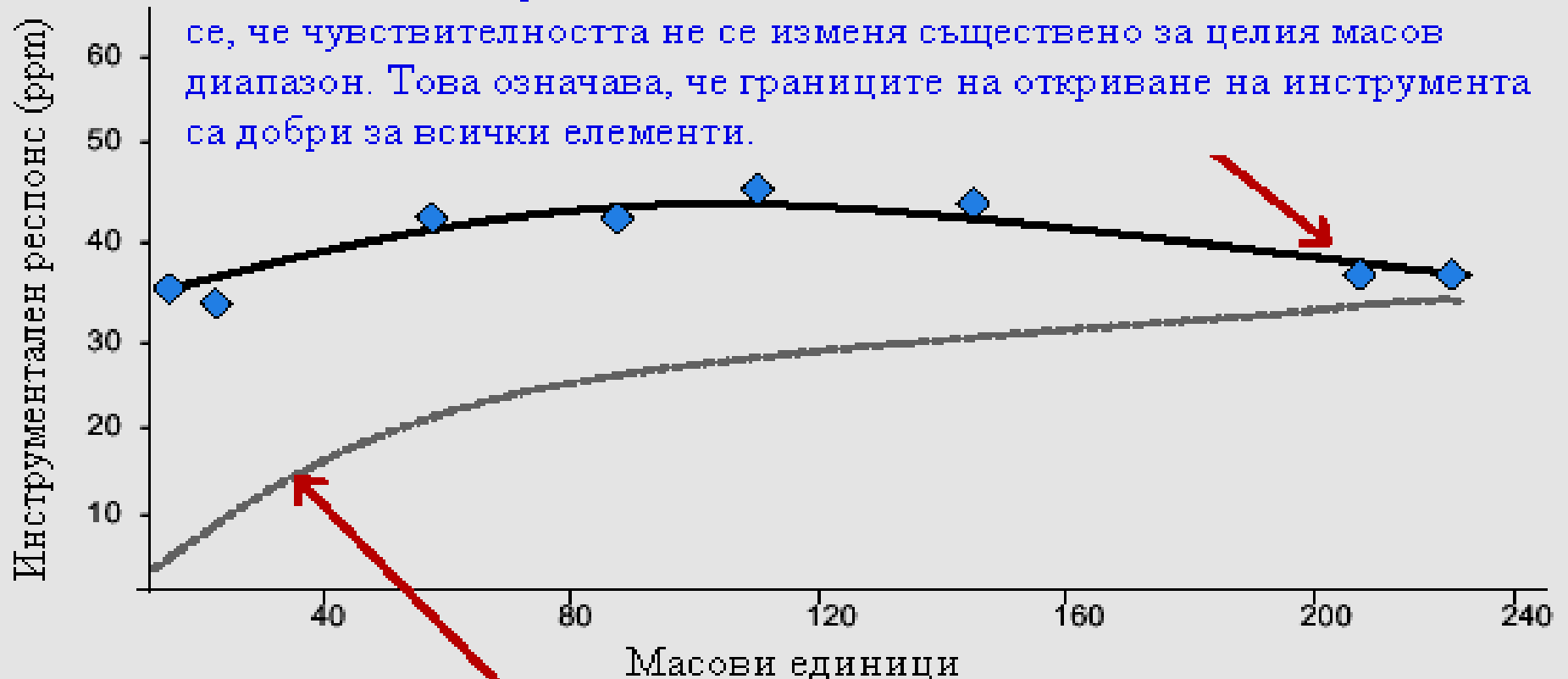
Проблеми при “Неутралния стоп” (дискриминация по маса)

Йонният лъч не е хомогенен. Има тенденция **ЛЕКИТЕ** маси да се избутват към външната обвивка на лъча, докато **ТЕЖКИТЕ** маси се концентрират в центъра



Сравнение на двете йонни системи

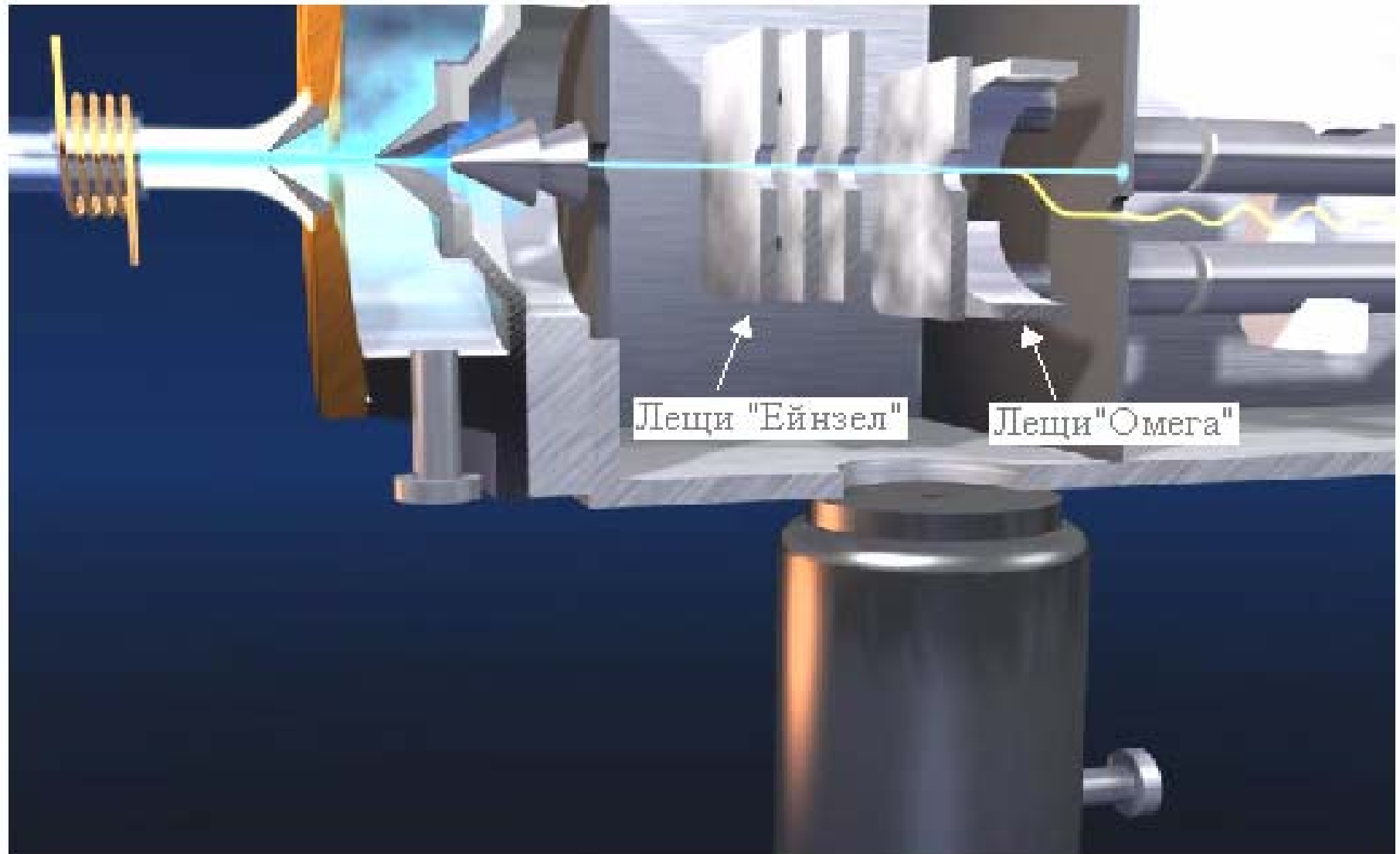
Това са резултатите получени при използването на маспектрометър със система за "Промяна на оста на движение на йонния лъч". Вижда се, че чувствителността не се изменя съществено за целия масов диапазон. Това означава, че границите на откриване на инструмента са добри за всички елементи.



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 ?



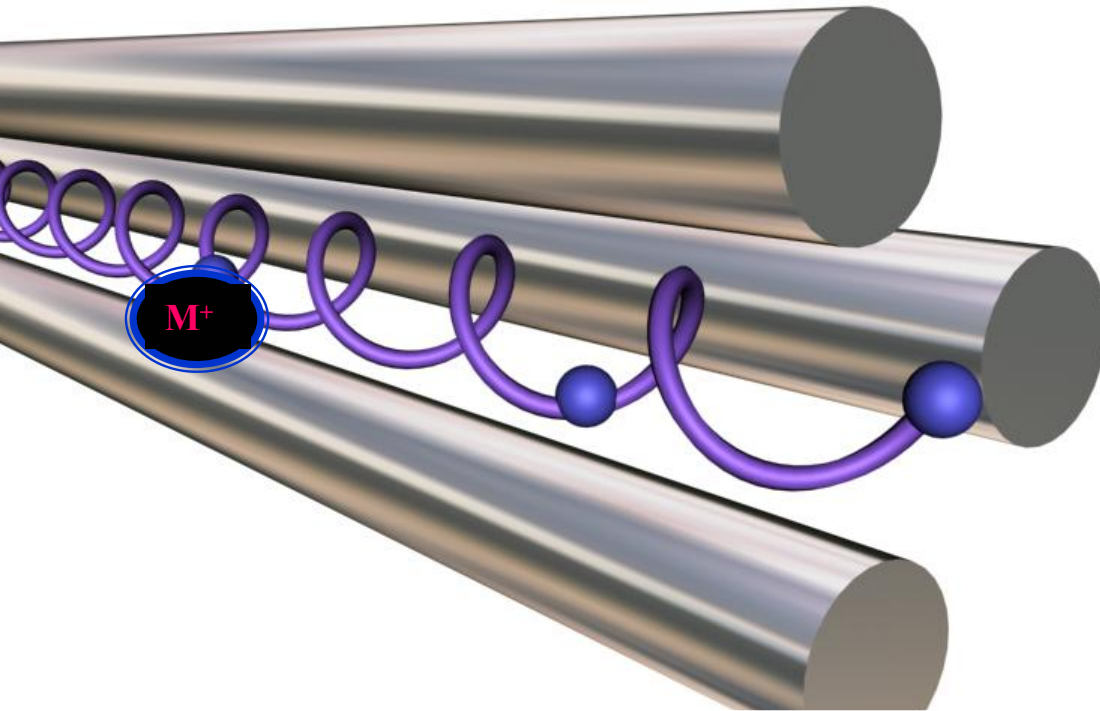
Какво представлява квадруполният масфилтър ?

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 филтруват в зависимост от тяхната маса



Теория на квадруполното поле



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

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

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

УРАВНЕНИЯ НА МАТИЪО

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

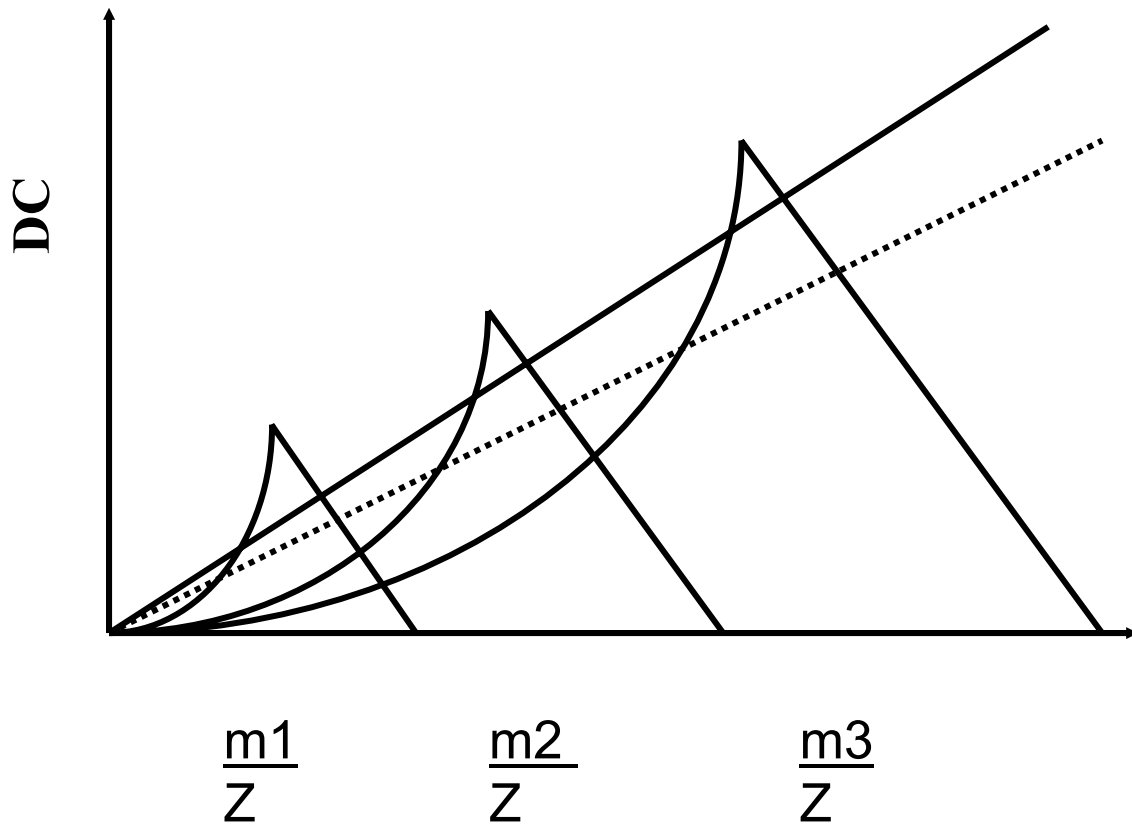
$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = 2e^{-}(U_0 + V_0 \cos \omega t) \frac{y}{r_0^2}$$

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



Зони на стабилност съгласно уравненията на Матио

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



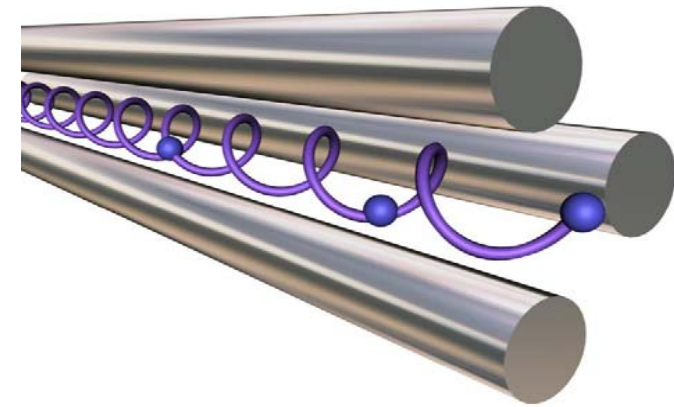
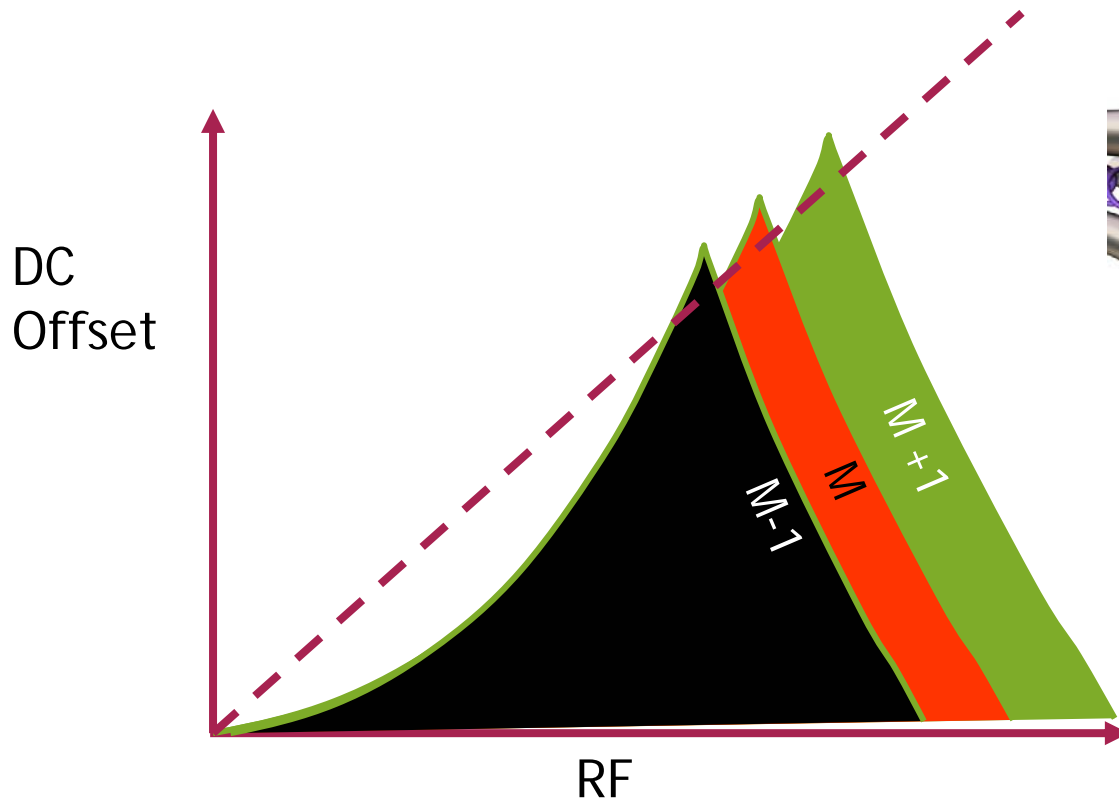
$$\frac{DC}{RF} = \text{const}$$



$$V \cos \omega t$$



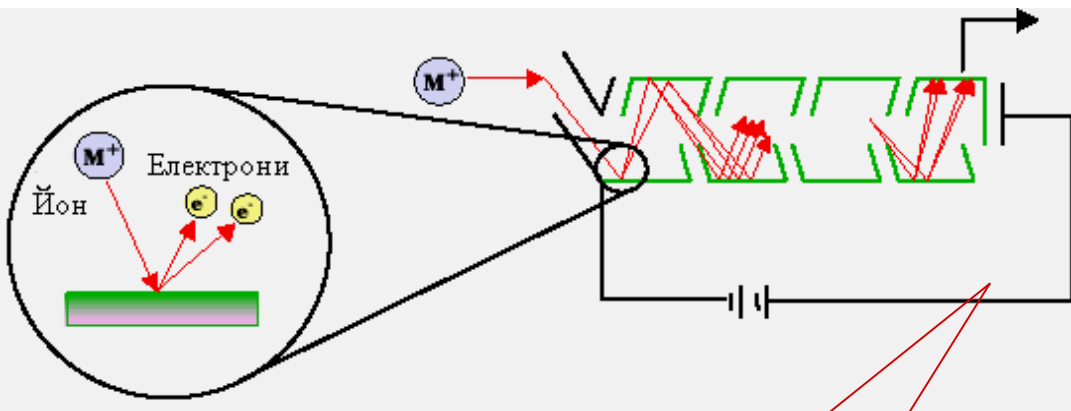
Quadrupole Stability Diagram



Детектор

Представлява електронен умножител

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



ДВА РЕЖИМА:

- ИМПУЛСЕН
- АНАЛОГОВ

External Calibration

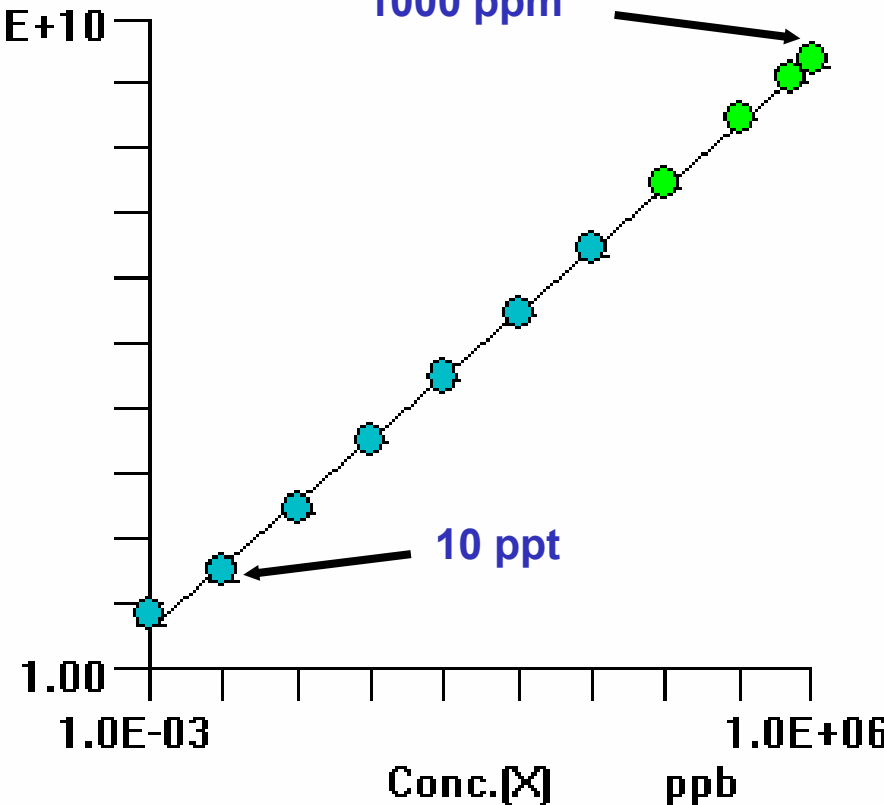
Mass	Element	IS	Units
115 In		—	ppb

Count/CPS(Y)
count/CPS

unweighted

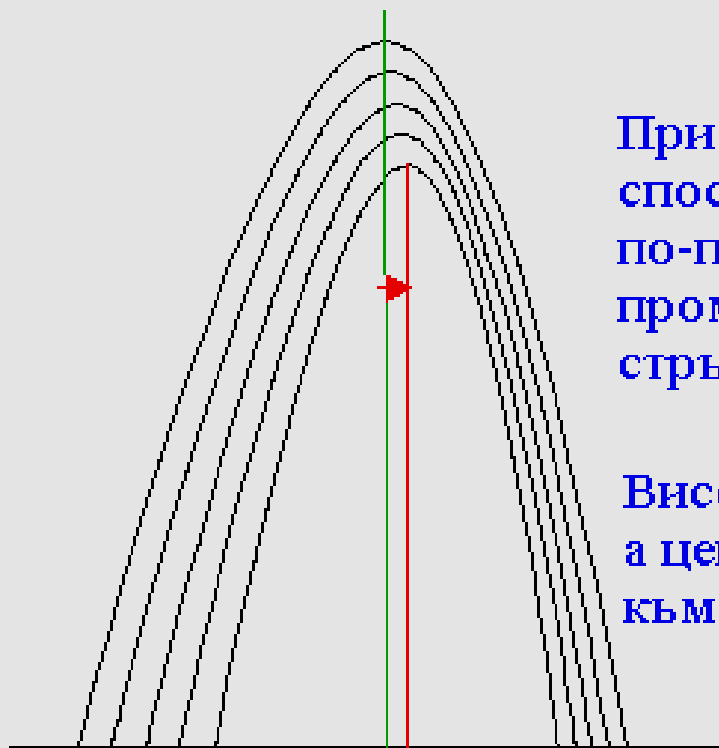
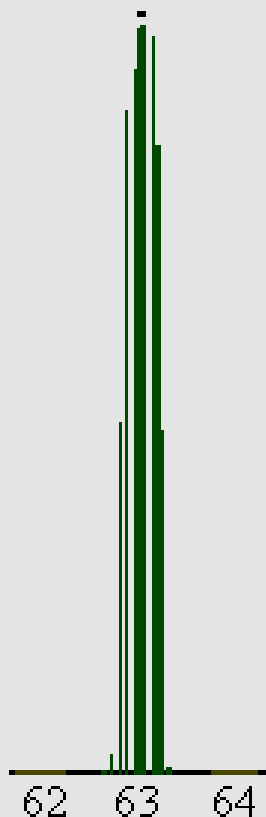
1000 ppm

1.0E+10



Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%
1	H 99.985			61			Ni 1.19	121			Sb 57.25	181			
2	H 0.015			62			Ni 3.66	122	Sn 4.72	Te 2.46		182	Ta 99.988		
3		He 0.0001		63	Cu 69.09			123		Te 0.87	Sb 42.75	183		W 26.41	
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 14.4	
5				65	Cu 30.91			125		Te 6.99		185		W 30.64	
6			Li 7.42	66		Zn 27.81		126		Te 18.71	Xe 0.09	186	Os 1.59	W 28.41	Re 37.07
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		Sm 22.71	Eu 52.18	213			
34	S 4.22			94	Zr 17.4	Mo 9.04		154	Gd 2.15			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 пиковите и разделителна способност



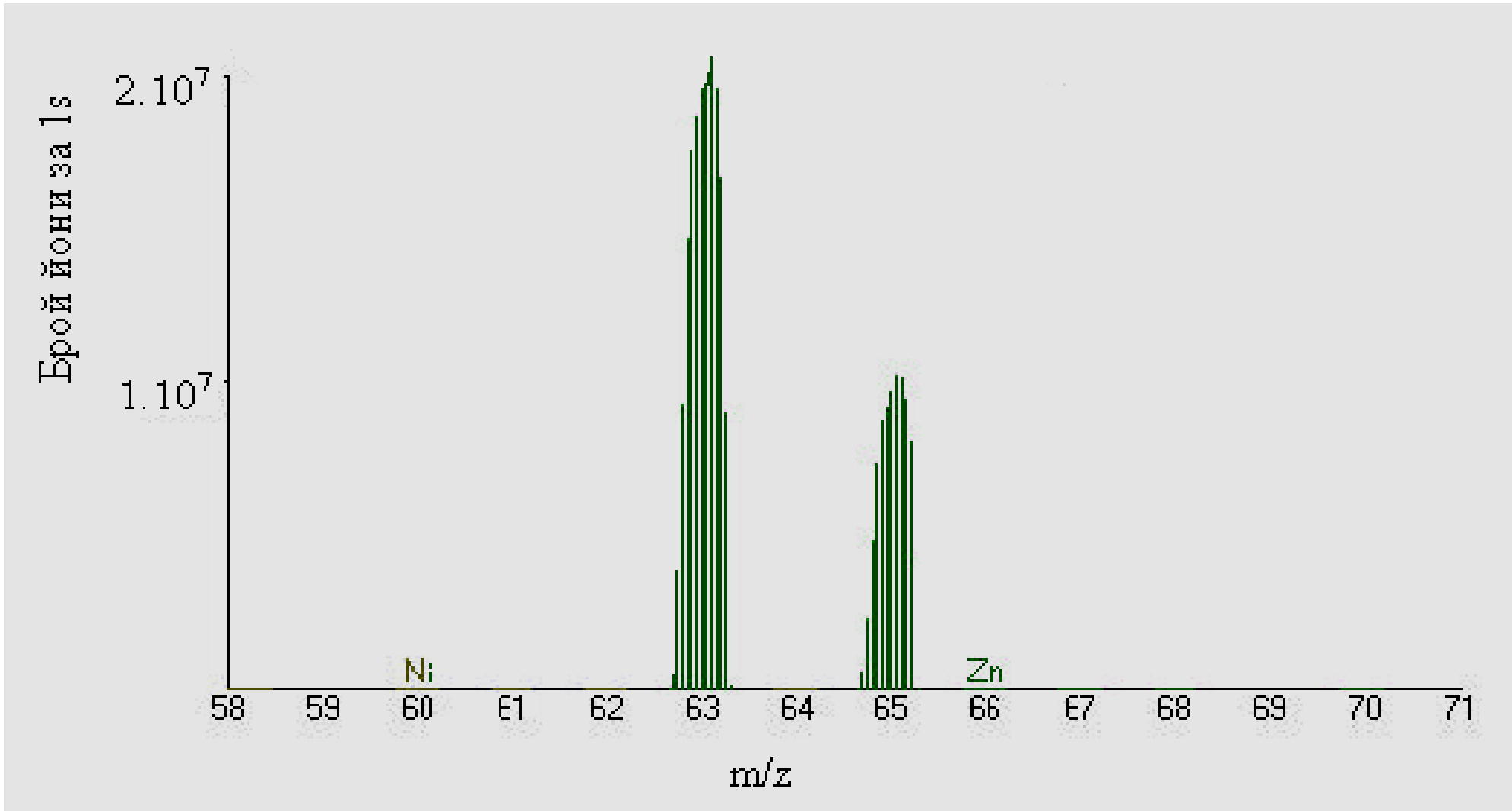
При увеличаване на разделителната способност (стесняване на пиковите), по-полегатата част на пиковите се променя в по-голяма степен спрямо стръмната част на пиковите.

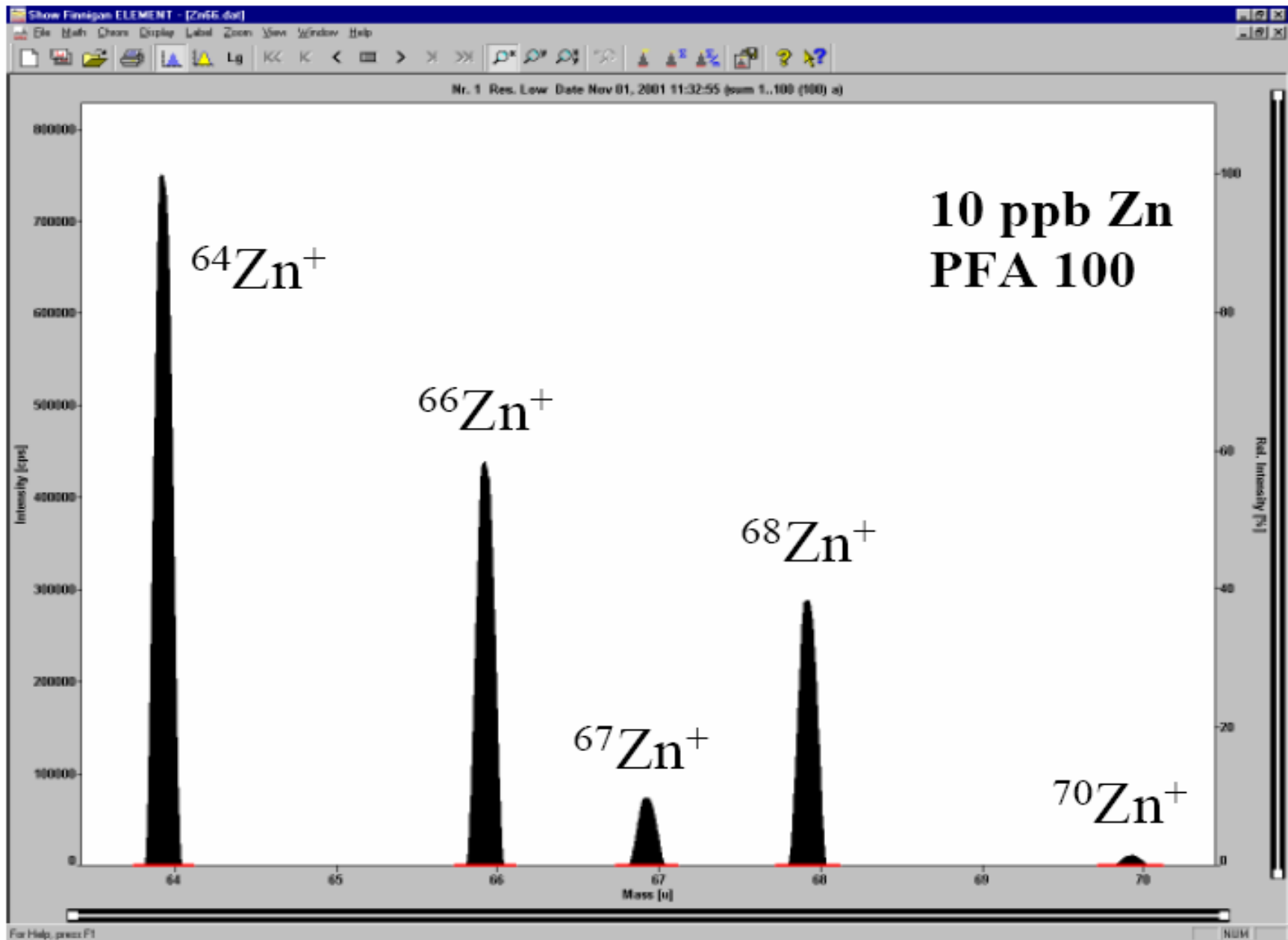
Височината на пиковите намалява, а центъра на пиковите се измества към по-големите маси.

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



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

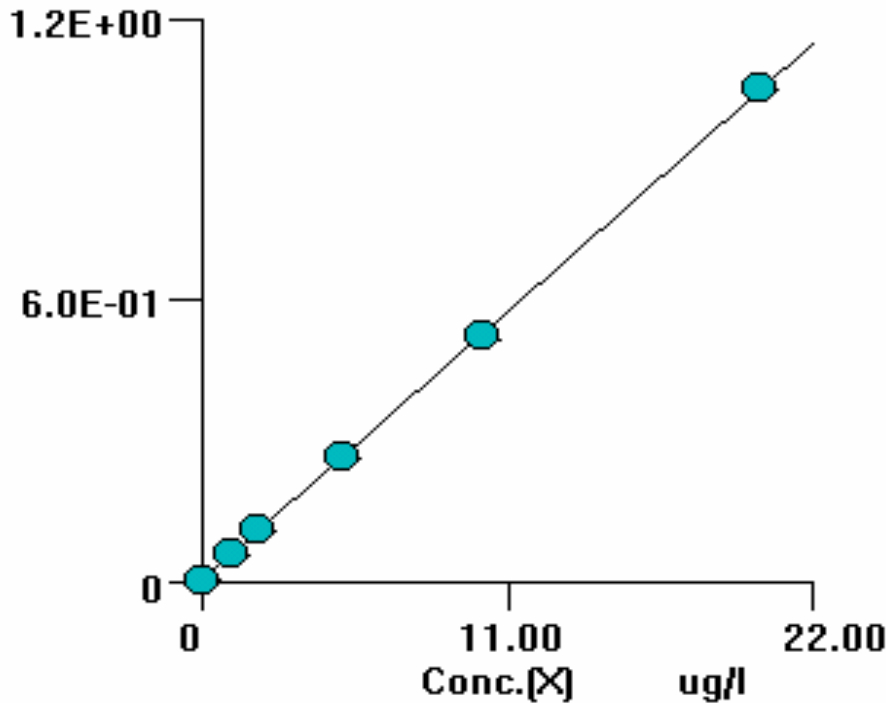




Calibration for V in 2% NaCl

Mass: 51 V
 Element:
 IS: 103
 Units: ug/l

Ratio[Y] unweighted



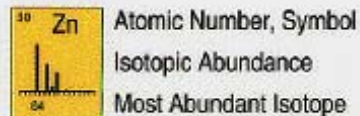
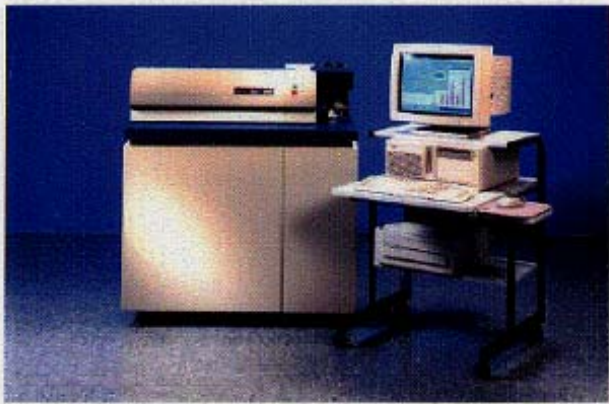
Lv.	Conc.	Ratio	RSD %
1	0.00	5.19E-03	P 24.30
2	1.00	5.91E-02	P 2.79
3	2.00	1.09E-01	P 3.01
4	5.00	2.64E-01	P 1.16
5	10.00	5.23E-01	P 2.22
6	20.00	1.05E+00	P 3.58E-01
* 7	—	—	—
* 8	—	—	—
* 9	—	—	—
* 10	—	—	—
* 11	—	—	—
* 12	—	—	—
* 13	—	—	—
* 14	—	—	—
* 15	—	—	—
* 16	—	—	—
* 17	—	—	—
* 18	—	—	—
* 19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

Curve Fit: $Y=aX+b$

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

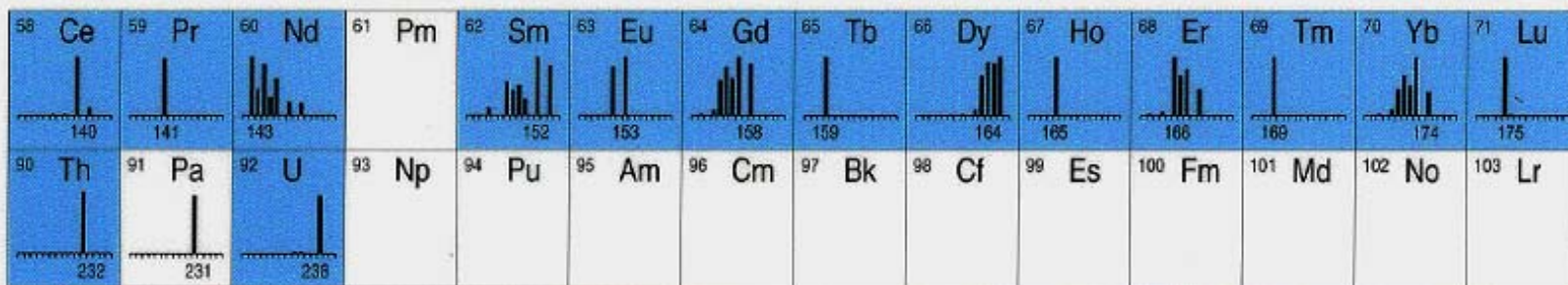
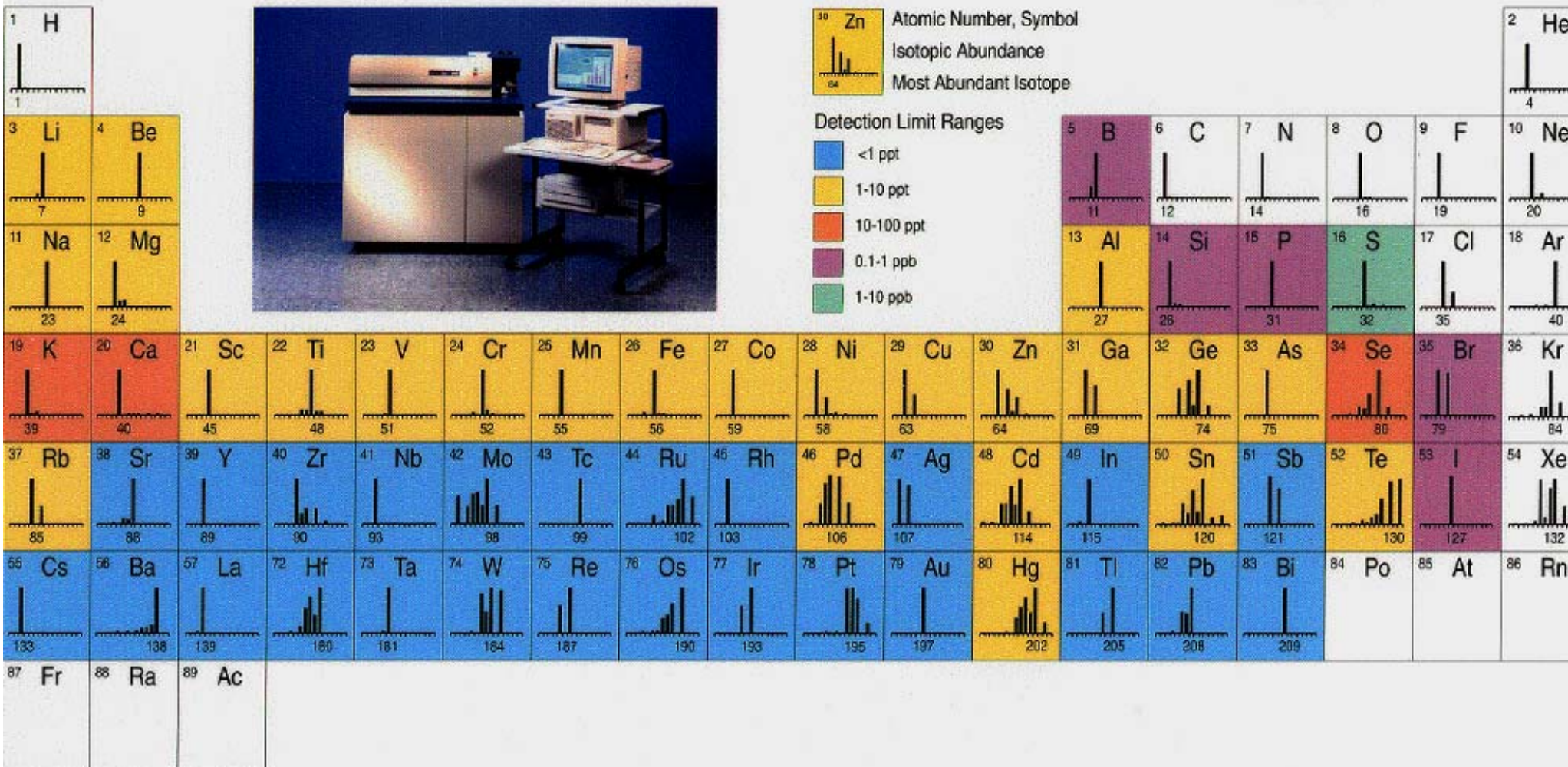
Min Conc:





Detection Limit Ranges

- <1 ppt
- 1-10 ppt
- 10-100 ppt
- 0.1-1 ppb
- 1-10 ppb



- **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

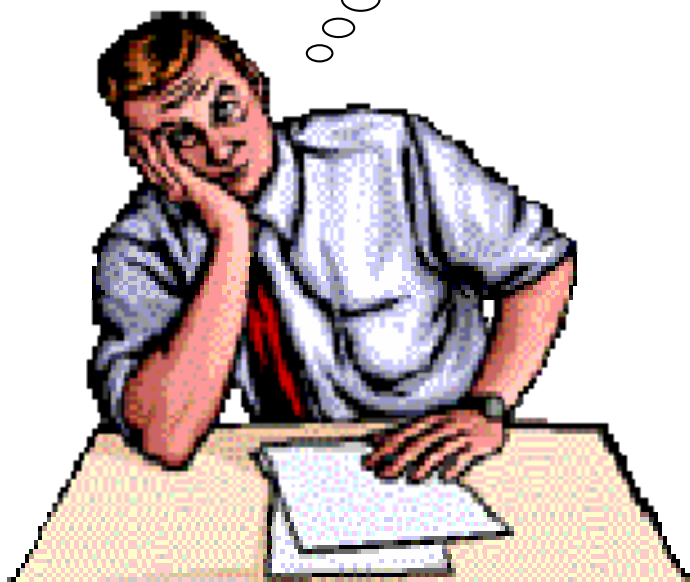
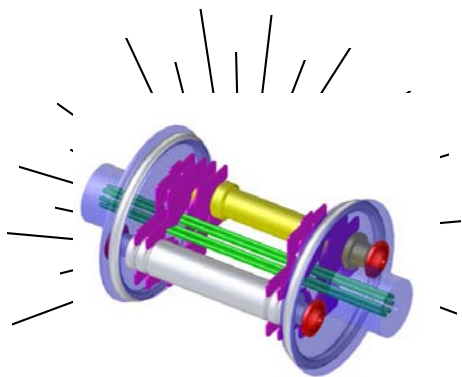
- изобари -

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



Октополна реакционна клетка

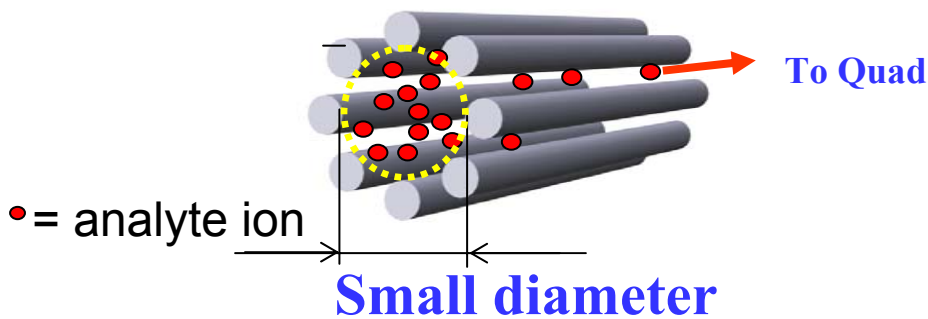
- Два механизма на елиминиране на преченията

- He газ: “КОЛИЗИИ”

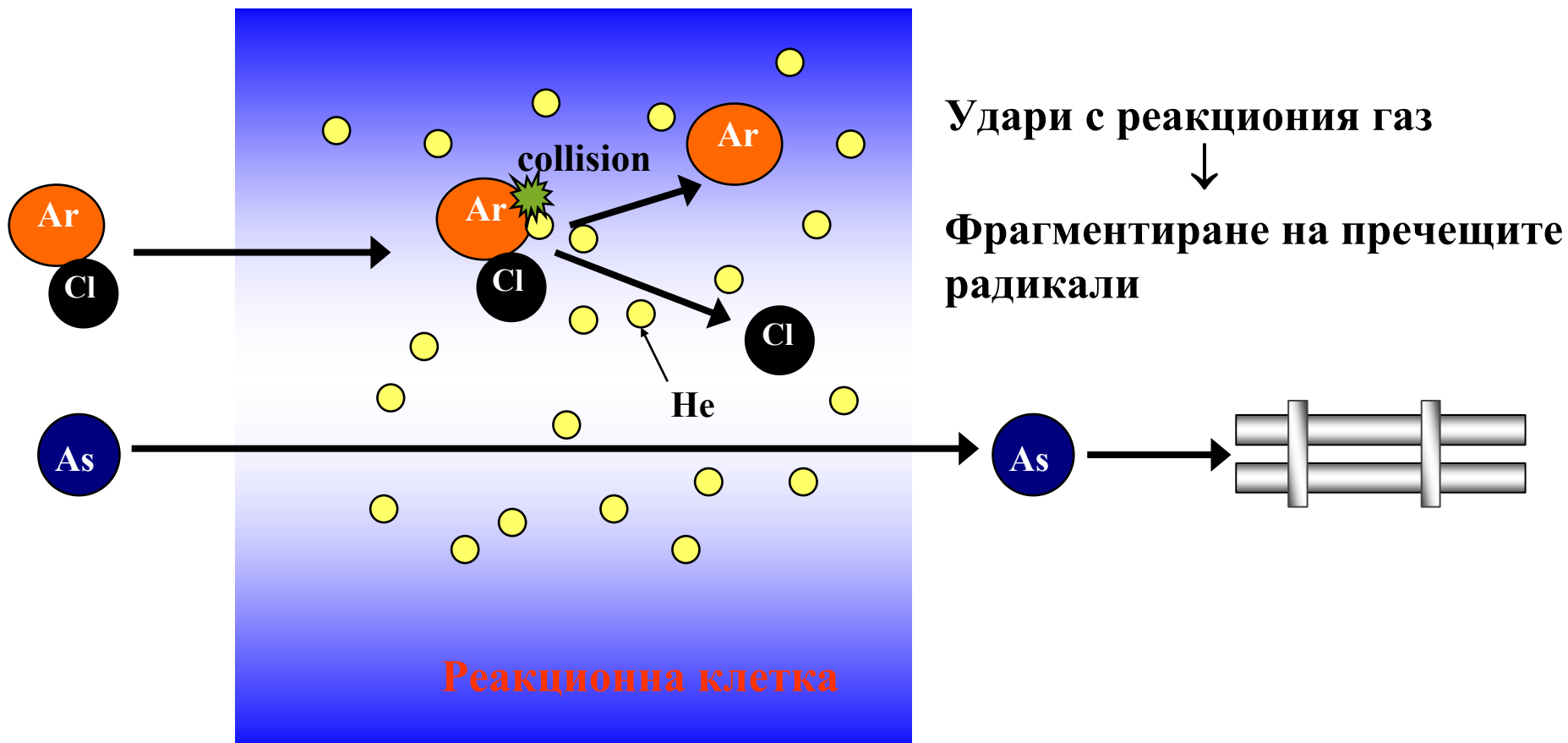
- Дисоциация
 - Енергиен трансфер

- H₂ газ: “Реакция”

- Атом трансфер
 - Заряд трансфер



Не взаимодействие в реакционната клетка **Dissociation**



He взаимодействие в реакционната клетка - Удари: **Енергийна дискриминация**

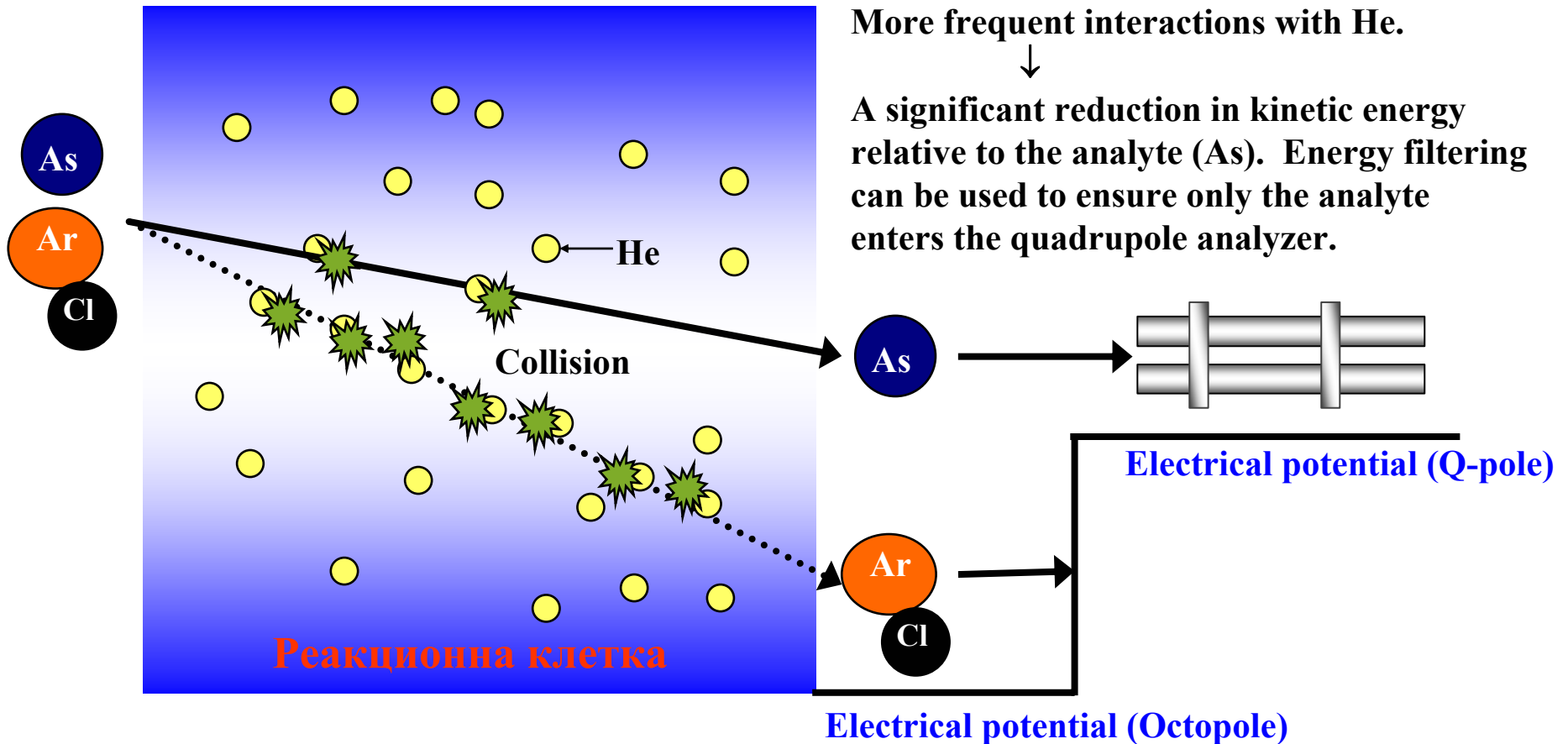
Molecular interference(ArCl) has larger cross section than the analyte (As).



More frequent interactions with He.



A significant reduction in kinetic energy relative to the analyte (As). Energy filtering can be used to ensure only the analyte enters the quadrupole analyzer.



H₂ взаимодействие в реакционната клетка

Пренос на заряд

Ar⁺(40amu)



Редуциране на заряда Ar⁺ и отстраняване на пречещия йон от мас анализатора

Пренос на протон

Ar₂⁺(80amu)



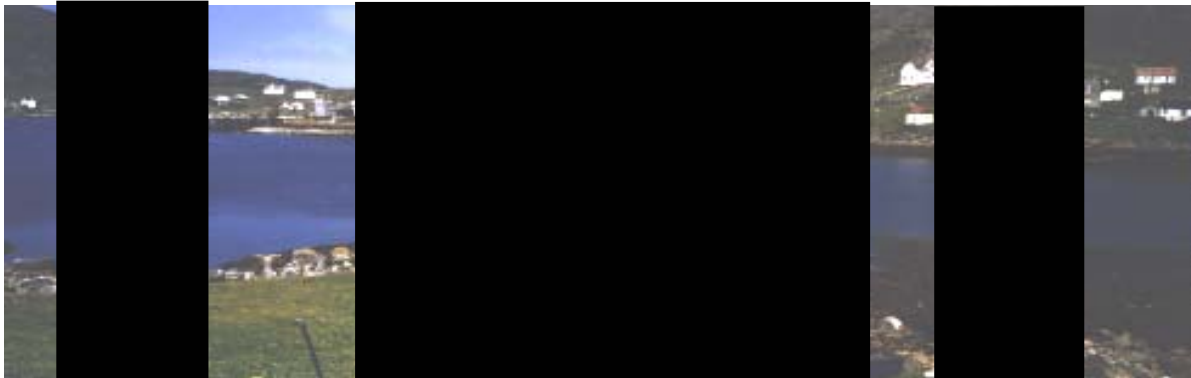
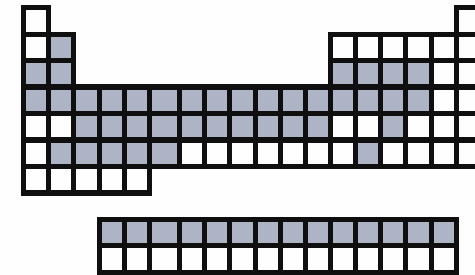
Какви са възможностите на ICP - MS ?



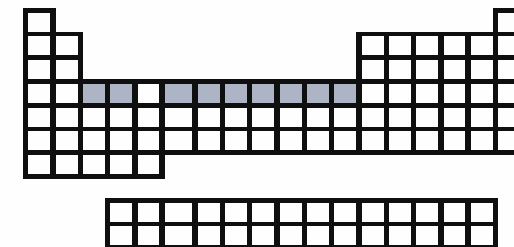
Панорамен анализ



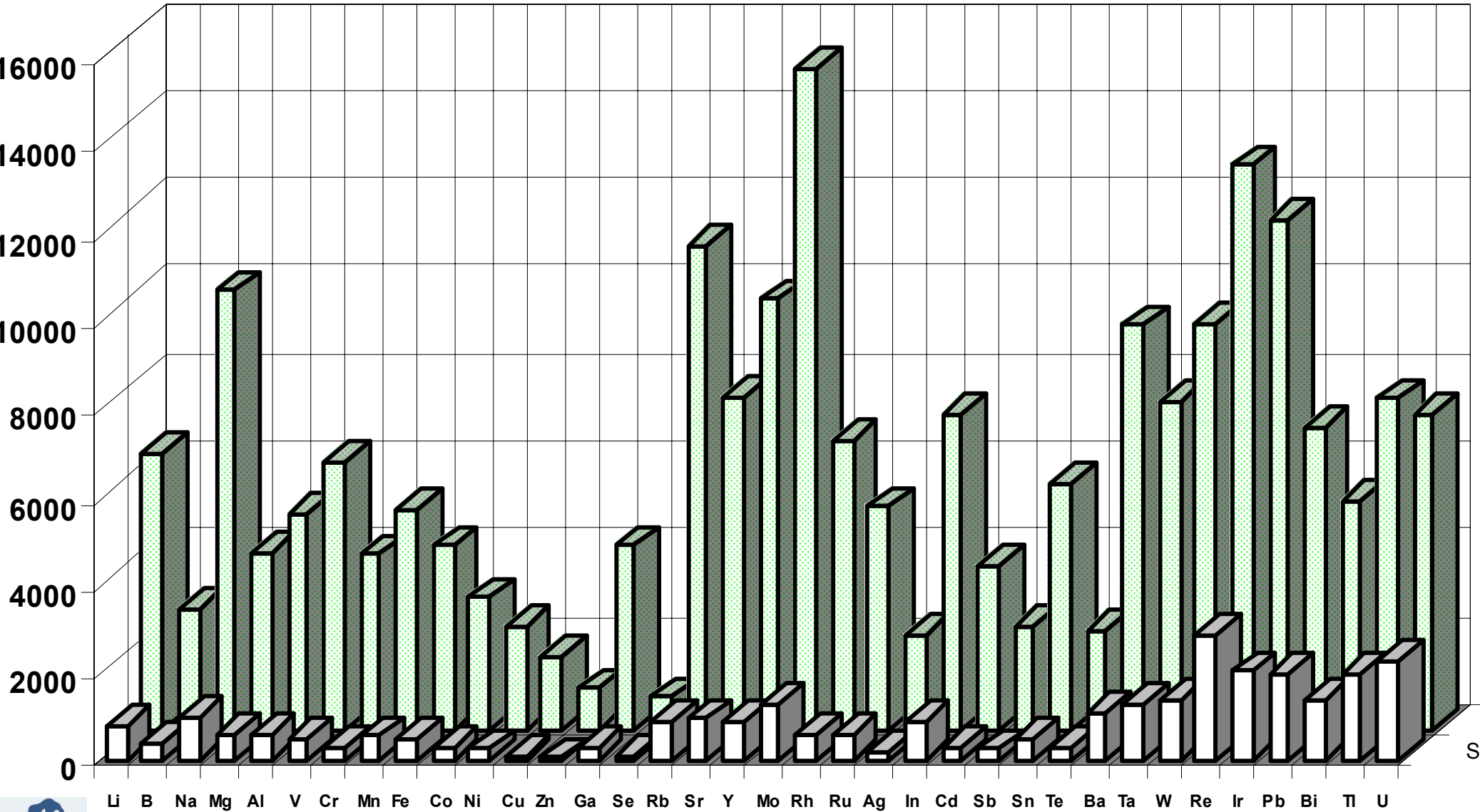
Scanning



Peak
Jumping

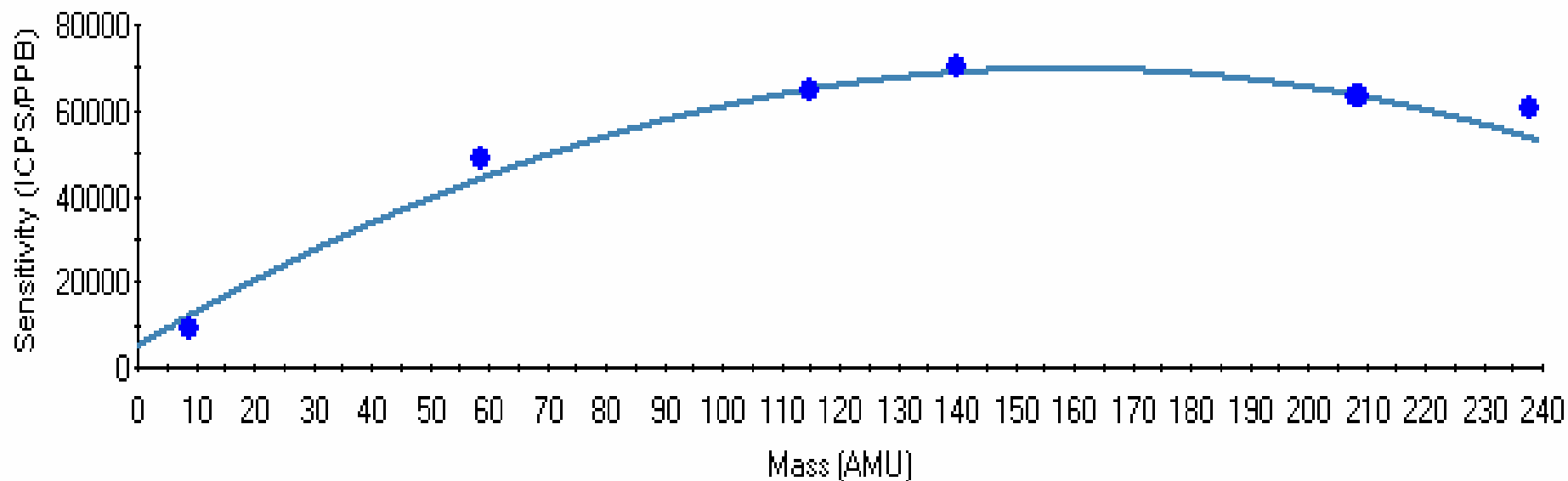


Полуколичествен анализ – респонс таблица



Полукоичествен анализ

SQ - FQ Block 1



Coeff 0=4946.721910 Coeff 1=816.042885 Coeff 2=-2.571267



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 полуколичественна 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



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 на метода

- 👍 Прост и лесен за интерпретация спектър – съдържа под 211 масови сигнала за изотопите на всички елементи от периодичната система
- 👍 Бърз и изчерпателен полуколичествен анализ
- 👍 Възможности за изотопен анализ



