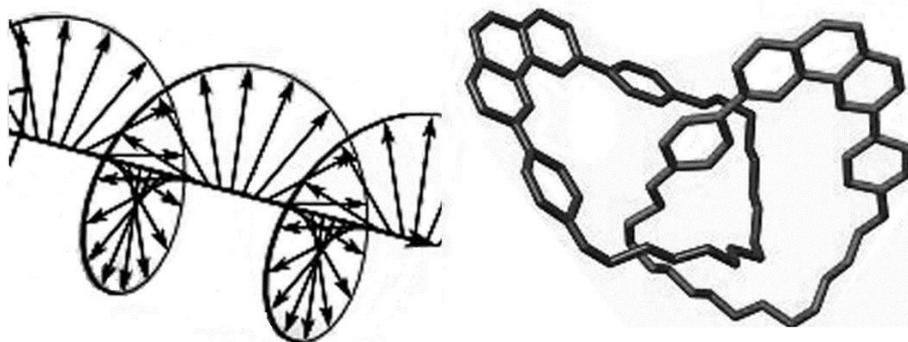
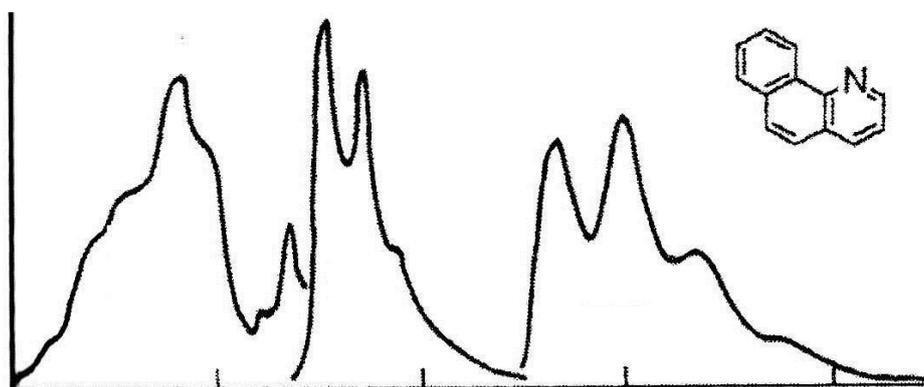


В.С. Сибирцев

**Экспериментальные методы исследования  
физико-химических систем**

**Часть 2. Атомная спектроскопия**

Учебное пособие



Санкт-Петербург  
2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

***В.С. Сибирцев***

**Экспериментальные методы исследования  
физико–химических систем  
Часть 2. Атомная спектроскопия**

Учебное пособие

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт–Петербург

2016

**Сибирцев, В.С.** Экспериментальные методы исследования физико–химических систем. Часть 2. Атомная спектроскопия: Учебное пособие. - СПб: Университет ИТМО, 2016. - 44 с.

Данное пособие соответствует программе дисциплины «Экспериментальные методы исследования» для студентов–бакалавров, обучающихся по направлению «Техническая физика» и содержит основные теоретические разделы вышеупомянутой дисциплины; примеры решения типовых задач, тестовые задания, справочные данные; а также описание лабораторных работ к данным разделам; и предназначено для самостоятельной работы студентов по дисциплине Б.3.1.11.

В 1-й части настоящего пособия были рассмотрены основы современной теории строения вещества и физико–химических превращений, протекающих в одно- и многокомпонентных системах, включающих различные вещества и материалы.

А в настоящей, 2-й части, данного пособия рассматриваются основные методы элементной спектроскопии, применяемые в современных экспериментальных исследованиях различных физико–химических систем.

Рекомендовано к печати Ученым советом Университета ИТМО, протокол № 2 от 25.01.2016 года



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2016  
© В.С. Сибирцев, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
Введение в ФХМА .....	5
9. Атомная спектроскопия .....	13
9.1. Атомно–эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) .....	15
9.2. Монохроматоры и фоторегистрирующие устройства, используемые в АЭСА .....	22
9.3. Атомно–абсорбционный спектральный анализ (ААСА) .....	28
9.4. Рентгено–флуоресцентный элементный анализ (РФЭА) .....	30
Список литературы .....	37
О кафедре ИТТЭК Университета ИТМО .....	39

## ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Экспериментальные методы исследования» является важной составляющей в системе знаний, умений и навыков, которые необходимо получить студентам–бакалаврам специальности 16.03.01.

В результате её освоения студенты должны получить теоретическое и практическое представление об основных современных методах экспериментальных исследований, включая:

- основы современной теории строения вещества и физико–химических превращений, протекающих в одно- и многокомпонентных системах, включающих различные вещества и материалы (*включая представления о строении атомов, молекул и их агрегатов; об основных типах внутри- и межмолекулярных химических связей; о строении и основных свойствах молекулярных и коллоидных растворах; об основах химической термодинамики, химии равновесных систем и химической кинетики и т.п.*);

- основы количественного и качественного химического анализа;

- основные современные способы пробоподготовки, применяемые в физико–химическом анализе (*включая специфическую и неспецифическую сорбцию, фильтрацию, минерализацию, упаривание, седиментацию, сепарацию, перегонку, ректификацию, экстракцию, перекристаллизацию, хроматографическое и электрофоретическое разделение и т.п.*);

- основные оптические методы, применяемые в современных экспериментальных исследованиях (*включая атомно–адсорбционную и атомно–эмиссионную спектроскопию, молекулярную адсорбционную фотометрию в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра; люминесцентный анализ; спектроскопию внутреннего отражения и комбинационного рассеяния; рефрактометрию; турбидо- и нефелометрию; различные виды поляриметрии, микроскопии и т.п.*);

- основные электрохимические методы, применяемые в современных экспериментальных исследованиях (*включая потенциометрию, вольтамперометрию, кондуктометрию, кулонометрию, масс–спектрометрию и т.п.*);

- другие современные экспериментальные методы физико–химического анализа (*включая реометрию, радиометрию, ядерно–магнитный и парамагнитный резонанс, диэлектрическую спектроскопию, атомно–силовой, элементный рентгено–флуоресцентный и рентгено–структурный анализ; различные биохимические и биологические методы исследования и т.п.*).

При этом студенты должны научиться:

- формулировать и трактовать основные законы и понятия экспериментального физико–химического анализа;

- понимать сущность основных процессов и устройство приборов, используемых в настоящее время в экспериментальном физико–химическом анализе;

- практически осуществлять различные виды физико–химического анализа и грамотно интерпретировать получаемые при этом результаты.

## ВВЕДЕНИЕ В ФХМА

Судить о какой-либо характеристике окружающей нас реальности ( $X$ ) мы можем лишь по «аналитическим сигналам» от неё ( $A^*$ ). В тоже время, ответственные за это наши собственные органы чувств довольно ограничены. И потому, с помощью разных физико–химических методов мы стараемся расширить и углубить наше восприятие действительности. Но для этого, помимо владения практическими навыками работы с различными приборами и методами (необходимыми для того, чтобы суметь получить достаточно достоверный и адекватный аналитический сигнал от исследуемой нами системы), нужно также хорошо представлять теоретически, что именно нам показывает этот сигнал (*т.е. с какой именно  $X$  и в какой мере он соотносится*).

И хорошо, если удаётся найти такой  $A^*$ , который соотносится с интересующей нас  $X$  как  $A^* = b + kX$  (*т.е. линейно*), ибо при этом нам нужно заботиться лишь о достаточной чувствительности (*определяемой величинами фонового сигнала  $b$  и коэффициента пропорциональности  $k$* ) и воспроизводимости используемого метода получения сигнала  $A^*$ .

Если же зависимость  $A^*$  от  $X$  нелинейная, то наше представление о реальности может быть сильно искажено (*особенно, в том случае, когда мы не слишком хорошо представляем себе даже сам характер этой зависимости*).

Кроме того, физико–химические методы анализа (ФХМА) могут быть:

- качественными либо количественными;
- препаративными (*с реактивами, посудой и иными устройствами, необходимыми для проведения тех или иных химических превращений*)
- либо приборно–измерительными (*с привлечением тех или иных технических измерительных устройств – которые, как уже говорилось, способны значительно расширить доступные человеку границы восприятия реальности – но при этом приходится учитывать доступность таких приборов, их стоимость, сложность в обращении, амортизационные затраты; а также стоимость, трудоемкость, возможную погрешность, предел обнаружения и воспроизводимость используемого метода анализа*).

Помимо этого, существует ещё много более тонких градаций ФХМА. Так, например, с помощью элементного анализа (*осуществляемого, в частности, с помощью атомной спектроскопии*) можно сказать какие элементы и в каких относительных количествах содержатся в анализируемом образце. Однако, как эти атомы непосредственно соединены в молекулах анализируемого вещества, а также как оные молекулы соединены между собой необходимо определять уже другими методами.

Ошибка анализа складывается из статистической (*постоянной во всей серии измерений и определяемой общими характеристиками используемого метода измерений и исследуемых объектов*), инструментальной (*определяемой характеристиками используемых измерительных устройств*) и случайной.

При этом последняя определяется для серии измерений с наиболее одинаковым качественным и количественным составом образцов. И чаще всего, при числе измерений в серии больше 5-и – распределение вероятности случайной ошибки в такой серии можно считать близким к гауссовскому

(«нормальному»). Так что, после отсеечения аномальных значений (возникающих вследствие нестабильности работы используемых измерительных устройств, неоднородности измеряемых образцов, промахов исследователя и т.п.), определять эту ошибку можно как  $\Delta X = \sigma_X \cdot t_{P,N}$  (абсолютная ошибка) или  $\Delta = 100 \cdot \Delta X / X_{\square}$  (относительная ошибка в %); где  $X_{\square} = (\sum X_j) / N$  – среднее значение измеряемой величины;  $\sigma_X = [ \sum (X_j - X_{\square})^2 / (N \cdot (N-1)) ]^{1/2}$  – дисперсия  $X$ ;  $N$  – число измерений в серии;  $t_{P,N}$  – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности  $P$  и числа степеней свободы  $N$ .

Подробнее об этом будет рассказано в последней части данного пособия, содержащей описание лабораторного практикума, рекомендуемого для выполнения студентами–бакалаврами, изучающими в ИТМО дисциплину Б.3.1.11 «Экспериментальные методы исследования».

Кроме того, как уже говорилось, достаточно важной процедурой при интерпретации данных физико–химического анализа является приведение зависимости аналитического сигнала от измеряемой величины к линейному виду (или близкому к нему). При этом, наиболее часто применяемыми способами являются: замена переменных и логарифмирование.

Продемонстрируем действенность этих способов на примере закона Бугера–Ламберта–Бера, характерного для всех спектров поглощения электромагнитных волн атомами и молекулами:

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon l C} \Rightarrow \lg(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C \Rightarrow \lg T = kC \Rightarrow A = kC ,$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивность света до и после его прохождения через анализируемый образец;  $l$  – длина оптического пути (расстояние, проходимое внешним электромагнитным излучением от момента попадания его в образец и до выхода из него);  $T$  и  $A$  – коэффициент пропускания и оптическая плотность (коэффициент поглощения) образца;  $C$  – концентрация вещества в образце (моль/л),  $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения (поглощение образца при заданной длине волны,  $l = 1 \text{ см}$  и  $C = 1 \text{ моль/л}$ ).

Аналогично и в случае выражения Ломакина–Шайбе, характерного для интенсивности ( $I$ ) всех спектров эмиссии электромагнитных волн атомами и молекулами:

$$I = a \times C^b \Rightarrow \lg I = a + b \times \lg C ,$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты; причем  $b$  (учитывающий самопоглощение излучения в образце при заданной длине волн) постепенно уменьшается с увеличением  $C$  в диапазоне от 1 до 0.

Помимо этого, почти всегда в аналитической практике для установления соответствия  $C$  аналитическому сигналу  $A^*$  применяют те или иные методы калибровки, которые можно подразделить на:

(1) Метод одного внешнего стандарта, для которого:

$$C_X = C_{ст} \times (A_X^* - A_{\phi}^*) / (A_{ст}^* - A_{\phi}^*) ,$$

где  $C_X$  и  $C_{ст}$  – концентрации анализируемого вещества в исследуемом образце и внешнем стандарте (*образце, наивозможно полно аналогичного исследуемому, но с заранее известным содержанием анализируемого вещества*),  $A_X^*$ ,  $A_{ст}^*$  и  $A_{ф}^*$  – аналитические сигналы, полученные от исследуемого образца, внешнего стандарта (*стандартного образца*) и фонового образца (*наивозможно полно аналогичного исследуемому, но с нулевым содержанием анализируемого вещества*).

(2) Методы одного внутреннего стандарта. Которые, в свою очередь, подразделяются на метод добавок, метод разбавления и т.п. При этом, для наиболее распространенного метода добавок:

$$C_X = C_D \times A_X^* / (A_D^* - A_X^*),$$

где  $A_X^*$  и  $A_D^*$  – аналитические сигналы, полученные от исследуемого образца в отсутствие и в присутствии добавки с заранее известной и равной  $C_D$  концентрацией анализируемого вещества. Этот метод применяется при сложном фоновом составе исследуемого образца. И для лучшей точности при его применении желательно, чтобы соблюдалось условие  $A_D^* \sim 2A_X^*$ . А в методе разбавления, в случае например применения его в методах анализа, использующих внешнее облучение образца – к оному образцу добавляют большие количества слабого поглотителя и малые количества сильного поглотителя внешнего излучения.

(3) Метод ограничивающих образцов. При осуществлении которого приготавливают два стандартных образца с известными концентрациями определяемого вещества ( $C_1$  и  $C_2$ , *соответственно*) – так, чтобы аналитические сигналы от них ( $A_1^*$  и  $A_2^*$ ) были заведомо больше ( $A_2^*$ ) и меньше ( $A_1^*$ ) аналитического сигнала, получаемого от исследуемого образца ( $A_X^*$ ). После чего концентрация интересующего нас вещества в исследуемом образце рассчитывается по формуле:

$$C_X = C_1 + (C_2 - C_1) \times (A_X^* - A_1^*) / (A_2^* - A_1^*).$$

Причем точность такого определения тем выше, чем меньше величина  $\Delta A = A_2^* - A_1^*$ .

(4) Методы построения градуировочных графиков с использованием нескольких разных внешних или внутренних стандартов (*например, с разными концентрациями анализируемого вещества*). Эти методы позволяют учесть статистическую и инструментальную ошибки измерений, а также минимизировать случайные. И применяются, как правило, в тех случаях, когда зависимость  $A^*$  от  $C$  нелинейна или нужна повышенная точность анализа. При этом, определение характеристик градуировочного графика производится, как правило, по методу средних (*графически*) или по методу наименьших квадратов. Последний для случая линейной зависимости вида  $C_T = b + a \times A^*$ , предусматривает следующие формулы для расчета коэффициентов:

$$a = \Sigma (A^*_{i} - A^*_{0}) \times (C_{Э,i} - C_0) / \Sigma (A^*_{i} - A^*_{0})^2$$

$$b = C_0 - b \times A^*_{0}, \text{ где } C_0 = 1/N \times \Delta C_{Э,i}, \quad A^*_{0} = 1/N \times \Delta A^*_{i},$$

$N$  равно количеству стандартов, использованных при построении градуировки,  $\sigma = 100 \times \Sigma | C_{Т,i} - C_{Э,i} | / C_{Э,i}$  – относительная ошибка аппроксимации (%),  $C_{Э,i}$  и  $C_{Т,i}$  – практические и определенные по градуировочной зависимости концентрации анализируемого вещества в использованных стандартах.

А нелинейная зависимость  $C$  от  $A^*$  может быть:

- либо разбита на несколько относительно линейных диапазонов (*с расчетом для каждого из них отдельных коэффициентов и по вышеприведенным формулам*),

- либо линеаризована (*как например, в вышерассмотренном случае закона Бугера–Ламберта–Бера*),

- либо обчислена по методу, который будет описан в разделе «Математико–статистическая обработка результатов измерений» из последней части данного пособия, содержащей описание лабораторного практикума, рекомендуемого для выполнения студентами–бакалаврами, изучающими в ИТМО дисциплину Б.3.1.11 «Экспериментальные методы исследования».

При этом, для определения содержания вещества методом градуировочного (*калибровочного*) графика готовят серию из 5–8 стандартных образцов с разными концентрациями определяемого вещества (*не менее 3-х параллельных образцов для каждой точки будущего графика*). Причем, при выборе интервала концентраций вышеупомянутых стандартных образцов руководствуются следующими положениями:

- этот интервал должен охватывать всю область возможных изменений концентраций определяемых веществ в анализируемых образцах (*причем, желательно, чтобы величины  $A^*$  от большинства анализируемых образцов были близки к середине будущей градуировочной кривой*);

- желательно, чтобы в выбранном интервале концентраций при заданных параметрах измерений зависимость  $C$  от  $A^*$  была близка к линейной;

- а кроме того, выбранный интервал концентраций стандартных образцов должен обеспечивать максимальную воспроизводимость результатов измерений анализируемых образцов.

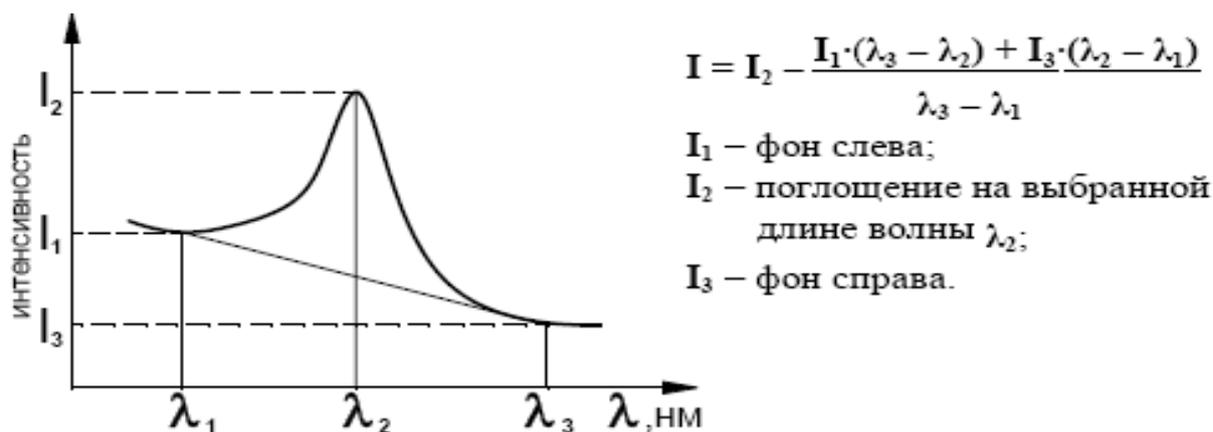
При совокупности перечисленных условий измеряют  $A^*$  от подготовленных стандартных образцов (*желательно, относительно «фоновом образце», имеющего состав, максимально приближенный к составу анализируемых образцов при отсутствии определяемого вещества*) и строят график зависимости  $A^*$  от  $C$ .

После чего, определяя  $A^*$  от анализируемого образца, находят соответствующее этой величине значение на оси ординат. Проводят отсюда линию, параллельную оси абсцисс – до её пересечения с градуировочным графиком. И от места этого пересечения проводят линию, параллельную оси ординат – до её пересечения с осью абсцисс, которое и будет соответствовать концентрации определяемого вещества в анализируемом образце.

Экстраполировать градуировочный график к значениям  $A^*$ , лежащим вне интервала концентраций стандартных образцов, использовавшихся при его построении – не рекомендуется. На участках градуировочного графика, демонстрирующих значительное отклонение от линейности зависимости  $A^*$  от  $C$  стандартные образцы, используемые для построения градуировочного графика, должны отличаться друг от друга по концентрации не более чем на 10 %. А наклон градуировочного графика относительно оси абсцисс на любом из участков одного графика должен быть не меньше  $15^\circ$  и не больше  $75^\circ$ .

Кроме того, периодически (*раз в неделю или реже*) рабочий градуировочный график проверяют по 2–3 свежеприготовленным стандартным образцам. Помимо этого, следует учитывать, что калибровочные графики, построенные с реактивами разных партий, как правило, не совпадают – вследствие чего, при смене реактивов калибровочный график необходимо строить заново. И наконец, калибровочный график, построенный при работе на одном приборе, как правило, нельзя использовать для расчетов результатов, полученных на другом приборе.

(5) Также, чтобы учесть временную нестабильность получаемого аналитического сигнала (*возникающую, например, из-за нестабильных характеристик внешнего облучения образца; нестабильности детектора аналитического сигнала; нестабильности температуры самого образца или состава последнего и т.п.*), в дополнение к вышеупомянутым методам внешнего и внутреннего стандартов может использоваться также метод опорного сигнала (*в качестве источника коего может использоваться либо вещество, отличное от анализируемого, отсутствующее в образце исходно и вводимое в оный в заранее известном количестве; либо часть внешнего облучения, попадающего на образец*), на величину которого делятся все получаемые значения  $A_X^*$ ,  $A_{ст}^*$ ,  $A_{ф}^*$ ,  $A_{д}^*$  и т.д.



Графико–аналитически величину сигнала, несущего полезную информацию о состоянии исследуемого образца, при переменном фоне определяют так, как показано на вышеприведенном рисунке. В данном случае, в качестве примера, приведен спектр поглощения (*либо эмиссии*) электромагнитных волн. Но этот же способ может быть применен и при большинстве других способов получения

аналитического сигнала. Причем, в случае  $I_1=I_3$  приведенная на рисунке формула сводится к виду:

$$I = I_2 - I_1.$$

И наконец, поскольку в данной части настоящего пособия рассматриваются, в основном, оптические методы экспериментальных исследований физико–химических систем (*являющиеся наиболее распространенными в современной практике*), рассмотрим сразу здесь также основные понятия, используемые во всех этих методах.

Спектроскопия – это совокупность методов физико–химического анализа, позволяющих судить о качественном и количественном составе пробы на основании анализа характера электромагнитного излучения, поглощаемого или излучаемого образцом.

При этом, под длиной волны подразумевается расстояние от одного максимума (*или минимума*) колебаний до другого.

А под частотой – время, за которое один максимум (*или минимум*) колебаний в зафиксированной точке пространства сменится следующим.

Таким образом, частота любого колебания ( $\nu$ ) равна скорости его распространения в конкретной среде ( $\nu^*$ ), делённой на длину волны ( $\lambda$ ) этого колебания:  $\nu = \nu^* / \lambda$ .

Кроме того, известно, что для электромагнитных колебаний в вакууме  $\nu^* = 3 \times 10^8$  м/с. А в других средах  $\nu^*$  тем меньше, чем плотнее среда, в которой электромагнитные колебания распространяются (*в то время как у акустико–механических колебаний – наоборот, скорость распространения тем больше, чем плотнее среда – поскольку там колеблются сами частицы среды*) и чем больше длина волны этих колебаний. На последнем эффекте, в частности, основано разложение полихроматического света (*состоящего из фотонов с множеством различных длин волн*) в монохроматический спектр (*в котором фотоны с разными длинами волн двигаются под разными углами по отношению друг к другу – как например, в случае появления радуги*).

По длине волны электромагнитные колебания подразделяются на: радиоволны (с  $\lambda > 1$  мм); инфракрасные (ИК) волны (с  $\lambda$  от 1 мм до 0,75 мкм), подразделяемые, в свою очередь, на ближний (с  $\lambda$  от 750 до 3000 нм), средний (с  $\lambda$  от 3 до 15 мкм) и дальний (с  $\lambda$  от 15 мкм до 1 мм) ИК диапазоны; волны видимого диапазона (ВД) (с  $\lambda$  от 750 до 350 нм); ультрафиолетовые волны (УФ) (с  $\lambda$  от 350 до 50 нм), подразделяемые, в свою очередь, на ближний (с  $\lambda$  от 350 до 200 нм), средний (с  $\lambda$  от 200 до 150 нм) и дальний (с  $\lambda$  от 150 нм до 50 нм) УФ диапазоны; рентгеновское излучение (с  $\lambda$  от 50 до 1 нм) и  $\gamma$ -излучение (с  $\lambda < 1$  нм).

Причем, электроны также можно рассматривать, как кванты электромагнитного излучения с  $\lambda$ : промежуточной между рентгеновским и  $\gamma$ -излучением (*но дополнительно характеризующиеся ещё и величиной своего статического электрического заряда  $e = -1,6 \times 10^{-19}$  Кл*).

Энергия квантов электромагнитного излучения определяется длиной волны или частотой этого излучения как

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где  $h = 6,6 \times 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка (*т.е. чем меньше длина волны электромагнитного излучения, тем больше энергия его квантов, и наоборот*).

А общая энергия любой молекулы определяется энергией его внутриядерных связей в атомах + энергией внутренних электронных оболочек + энергией внешних электронных оболочек + энергией колебаний атомов в молекуле + энергией вращения атомов в молекуле и т.д.

Причем, величина энергий в данном ряду уменьшается (*т.е. наибольшая энергия нужна, чтобы разорвать внутриядерные связи в атомах; а наименьшая – чтобы изменить интенсивность вращения атомов в молекуле*).

И если энергии поглощенного кванта излучения достаточно для изменения какого-либо из вышеупомянутых параметров состояния молекулы, то часть этой энергии может расходоваться и на изменение менее энергоёмких состояний данной молекулы (*т.е. если изменяется, например, энергия какого-либо из внешних электронов молекулы, то одновременно с этим изменяется и интенсивность колебательных и вращательных движений друг относительно друга атомов в этой молекуле*).

Далее, проходя через любое вещество, электромагнитное излучение, исходящее от какого-либо внешнего по отношению к анализируемому образцу источника, прежде всего, частично отражается от его поверхности (*либо близких к ней областей; либо поверхностей достаточно крупных гетерогенных частиц, присутствующих в объеме образца*). Что составляет предмет спектроскопий зеркального, диффузного и внутреннего отражения (*позволяющих судить о надмолекулярной структуре, а также атомарном и молекулярном составе исследуемых дисперсных систем; а также приповерхностных областей даже мало оптически прозрачных объектов*).

Затем, внешнее электромагнитное излучение частично рассеивается в толще образца. Причем, в тем большей степени, чем более образец неоднороден. Определение степени этого рассеяния составляет, в частности, предмет турбидо- и нефелометрии и применяется для оценки количества механических либо биологических примесей в растворе или газовой среде, диспергированности коллоидных растворов и т.п. А кроме того, и для однородных по своему составу образцов полезно бывает снимать спектры «рэлеевского» рассеяния (*позволяющие оценить общее количество молекул в анализируемом образце, а также размер оных*), и особенно, спектры «рамановского» (комбинационного) рассеяния (*позволяющие проводить как количественный, так и качественный анализ молекулярного состава исследуемых образцов*).

Помимо этого, для излучения с длинами волн, близкими к рентгеновскому диапазону, образцы с кристаллической структурой играют роль 3-мерной дифракционной решетки. И расшифровка получаемой таким образом дифракционной картины (*с тем, чтобы узнать взаиморасположение атомов в*

*исследуемом кристаллическом образце)* составляет предмет рентгеноструктурного анализа.

Кроме того, проходя сквозь толщу образца, часть электромагнитного излучения может поглощаться. Но поглощаются при этом только те кванты излучения, энергия которых соответствует разности энергий между основным и возбужденным уровнями, определяющими состояние атомов, ионов, молекул и иных частиц, составляющих анализируемых образцов. В соответствии с этим,

- лишь энергии  $\gamma$ -частиц достаточно, чтобы разорвать внутриядерные связи в атомах;

- энергии квантов рентгеновского излучения достаточно для перехода внутренних электронов в атомах и молекулах из основного в возбужденное состояние;

- энергии фотонов ближнего УФ и ИК, а также видимого света достаточно для перехода внешних (*валентных, химически активных*) электронов в атомах и молекулах из основного в возбужденное состояние;

- энергии фотонов среднего ИК излучения достаточно для изменения интенсивности колебаний атомов в молекуле;

- энергии фотонов дальнего ИК излучения достаточно для изменения интенсивности вращений атомов в молекуле;

- энергии радиоволн с  $\lambda$  от  $10^{-2}$  до 10 м достаточно для изменения спинового момента электронов;

- энергии радиоволн с  $\lambda$  больше 10 м достаточно лишь для изменения спинового момента ядер атомов.

Вышеупомянутое составляет предметы, соответственно: радиометрии, рентгеновской, ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной спектроскопий; а также спектроскопий электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

И наконец, после того, как кванты внешнего излучения были поглощены веществом – они могут быть вторично испущены, в результате обратного перехода электронов из высокоэнергетического возбужденного состояния в низкоэнергетическое основное. Это составляет предмет фотолюминесцентных методов анализа, которые подразделяются, в свою очередь, на рентгенофлуоресцентный и атомно–эмиссионный элементный анализ; а также молекулярный фотолюминесцентный анализ. Причем, в зависимости от времени задержки между поглощением и вторичным излучением фотонов, последнее явление подразделяется ещё на флуоресценцию (*когда задержка составляет доли секунды*) и фосфоресценцию (*когда время задержки может достигать до часов и суток*).

Кроме того, к оптико–спектроскопическим методам экспериментальных исследований физико–химических систем можно отнести многочисленные методы микроскопии; электронной спектроскопии и т.п.

Ниже вышеупомянутые методы будут рассмотрены подробнее.

## 9. АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Если молекулы вещества, составляющего образец, предварительно разделить на атомы, то адсорбционные и эмиссионные спектры этих атомов будут линейчаты (*т.е. будут представлять собой совокупность узких полос разной интенсивности при нескольких строго определённых для каждого химического элемента длинах волн*).

Такие спектры легко анализировать, поскольку каждый химический элемент имеет индивидуальный спектр (*набор линий эмиссии и поглощения квантов электромагнитного излучения, или иначе фотонов, при определённых длинах волн и соответствующих им частотах*).

Однако с их помощью можно определить только элементный состав образца (*т.е. из атомов каких химических элементов и в каком количестве состоят молекулы анализируемого образца*), но не структуру составляющих его молекул и надмолекулярных образований.

А кроме того, нужно учитывать, что в спектре атомов даже одного и того же химического элемента может содержаться больше 2000 линий разной интенсивности и ширины. И их тем больше, чем больше электронов в атоме. При этом, уширение спектральных линий ( $\Delta\lambda \sim 10^{-3}$  нм) может происходить по нескольким причинам.

(1) Принцип неопределённости Гейзенберга, который может быть выражен как

$$\Delta E \times \Delta \tau > h ,$$

где  $h = 6,7 \times 10^{-34}$  Дж·с (*постоянная Планка*),  $\Delta \tau \sim 10^{-8}$  с (*время жизни электрона в возбужденном состоянии*), откуда  $\Delta \lambda \sim 10^{-5}$  нм.

(2) Доплеровское смещение, которое обуславливается тем, что если кванты излучения движутся относительно датчика – то они воспринимаются этим датчиком со смещением длины волны в сторону, обратную той, в какую изменяется расстояние между излучением и регистрирующим его датчиком. То есть если квант приближается к датчику – то он будет восприниматься этим датчиком, как имеющий большую длину волны, чем та, которая присуща данному кванту реально; и наоборот. Так, например, доплеровский радар определяет скорость объектов, сравнивая длины волн испущенного им и отраженного от анализируемых объектов света. А в случае атомизированного образца, доплеровское смещение с  $\Delta \lambda \sim 10^{-3}$  нм обуславливается хаотическим тепловым движением атомов образца.

(3) Лоренцовское смещение, которое обуславливается столкновениями между атомами в образце. В результате чего, и общая энергия их увеличивается или уменьшается – тоже в пределах  $\Delta \lambda \sim 10^{-3}$  нм.

(4) Доплеровское уширение, которое обуславливается тем, что при движении источника излучения к приемнику излучения частота излучения возрастает; а при движении от приемника – уменьшается. И если излучающие или поглощающие частицы совершают хаотические движения из-за имеющейся у них тепловой энергии – то эти движения происходят во всех направлениях относительно приемника излучения. В результате чего, если атом движется от приемника с какой-то скоростью – то равновероятно движение другого атома с точно такой же скоростью к приемнику излучения. Таким образом, эффект Доплера для теплового движения атомов приводит к симметричному уширению наблюдаемой спектральной линии. Выражение для доплеровского уширения:  $\Delta\nu = \mathbf{k} \times (\mathbf{T}/\mathbf{m})^{1/2}$  (где  $\mathbf{M}$  – масса атома). Из этого выражения следует, что чем выше температура (и выше, соответственно, средняя скорость теплового движения атомов) – тем больше уширение спектральных линий этих атомов. Причем, для легких атомов это уширение наиболее значительно. При комнатной температуре  $\Delta\lambda \sim 10^{-3}$  нм.

(5) Лоренцевское уширение, которое обуславливается тем, что когда возбужденный атом сталкивается с другими атомами, молекулами или ионами – то это может приводить к уменьшению времени жизни данного атома в возбужденном состоянии. А это приводит к уширению возбужденного уровня и соответствующей ему спектральной линии. Ударное уширение имеет порядок доплеровского  $\Delta\lambda \sim 10^{-3}$  нм при атмосферном давлении – но резко возрастает с ростом давления постороннего газа.

(6) И наконец, может иметь место также уширение и расщепление спектральных линий вследствие влияния магнитного (эффект Зеемана) или электрического полей (эффект Штарка). Но они являются уже величинами второго порядка – т.е. для них  $\Delta\lambda < 10^{-5}$  нм.

## 9.1. Атомно–эмиссионный спектральный анализ (АЭСА)

При АЭСА исходный образец сначала атомизируется (т.е. исходные молекулы, составляющие анализируемое вещество, разделяются термическим или иным способом на отдельные атомы). Затем, за счёт той же термической энергии атомизатора возбуждаются внешние (валентные) электроны полученных атомов. После чего, через  $\sim 10^{-8}$  с вышеупомянутые электроны переходят снова в обычное своё невозбужденное состояние с меньшей энергией. А образующийся при этом избыток энергии испускается в виде квантов света с длинами волн ( $\lambda$ ), однозначно определяемыми разницей энергий возбужденных и невозбужденных электронных состояний атомов анализируемого образца.

Затем, упомянутые кванты света проходят через линзу–конденсор (фокусирующую их) и линзу–коллиматор (делающую из разнонаправленного света параллельный его пучок) на диспергирующую призму (раскладывающую полихроматический свет в линейный монохроматический спектр – за счёт разных углов преломления света с разными  $\lambda$ ) или дифракционную решетку (зеркало с нарезками – за счёт дифракции–разложения и интерференции–сложения световых волн с разными  $\lambda$  также способное раскладывать полихроматический свет в линейный монохроматический спектр).

После чего, механически передвигая по полученному линейному спектру щель монохроматора или поворачивая диспергирующую призму (или дифракционную решетку) – либо на единичный фотодетектор направляются кванты света с определённой длиной волны (вернее, с  $\lambda$  из небольшого диапазона, определяемого шириной спектральной щели монохроматора, дискретностью угла поворота хроматической призмы, свойствами линзы–коллиматора, размерами фотодетектора, расстоянием между бороздками нарезки на дифракционной решетке и т.п.); либо с помощью матрицы, состоящей из множества различных светочувствительных элементов, регистрируется сразу весь спектр, полученный для анализируемого образца.

При этом, в АЭСА, в настоящее время, используются, как правило, следующие источники атомизации и возбуждения образца.

(1) Пламя от газовой горелки. Пламенные фотометры – наиболее простые и дешевые приборы, имеющие высокий предел обнаружения (до  $10^{-7}$  массовых %) и низкую его погрешность (от 2 до 10 масс. %).

Однако, из-за невысокой температуры плазмы (от 1800 до 3000<sup>0</sup>С – что соответствует энергиям возбуждения  $E_B < 8$  эВ) с помощью таких приборов в обычном их исполнении можно определять только легковозбудимые щелочные и щелочно–земельные металлы. К тому же, образцы для этих приборов необходимо готовить в виде раствора.

С использованием специальных газовых смесей (позволяющих достичь температуры плазмы до 5000<sup>0</sup>С) можно определять методом пламенной фотометрии до 60-и легко- и средневозбудимых химических элементов. Но это существенно удорожает анализ.

В результате, данный метод в основном используют для количественного анализа легковозбудимых химических элементов.

(2) Электрическая дуга. Этот тип атомизации используется, например в стилоскопах, которые представляют собой достаточно дешевые приборы с температурой плазмы от 4000 до 8000<sup>0</sup>С, с помощью которых можно непосредственно анализировать твёрдые образцы; и даже при обычном исполнении приборов определять половину известных в настоящее время химических элементов (хотя обычно этот метод используется для

анализа средневозбудимых химических элементов с  $E_B = 8-10$  эВ – таких как Si, Cr, Zn и т.п.).

Однако этот метод имеет низкий предел обнаружения (до  $10^{-4}$  масс. %) и высокую его погрешность (от 20 до 40%) из-за того, что температура плазмы в разных местах дуги и в разные моменты времени не постоянна. Поэтому, для повышения точности анализа, в образец, в качестве источника опорного сигнала, вводят вещество с «гомологическими спектральными линиями» (достаточно интенсивными и близкими по длине волны к линиям, наблюдаемым в спектре определяемого элемента). После чего, в образце определяют интенсивность спектральных линий анализируемых веществ по отношению к гомологическим линиям вещества, дополнительно добавляемого туда, в качестве опорного. Но даже в этом случае, данный метод лучше использовать для качественного элементного анализа образцов, нежели для количественного.

(3) Электрическая искра. Позволяет достичь температуры плазмы до  $12000$  °С – что даёт возможность определять все известные химические элементы непосредственно в твердых образцах. Однако, предел обнаружения у таких приборов не больше  $10^{-3}$  массовых-% при ошибке определения от 10 до 20 %. Так что и этот метод лучше использовать для качественного элементного анализа образцов, нежели для количественного.

(4) И наконец, индуктивно-связанная плазма. При этом типе атомизации используются аргоновые горелки с температурой плазмы от  $6000$  до  $11000$  °С, которая дополнительно стабилизируется в магнитном поле высокочастотной индукционной катушки. Этот метод позволяет определять все известные химические элементы и имеет предел обнаружения до  $10^{-9}$  массовых % при ошибке определения от 2 до 10 %, т.е. может быть использован как для качественного, так и для количественного элементного анализа образцов. Но такие приборы в настоящее время ещё весьма дороги и сложны (в том числе и в эксплуатации). И потому, их используют, как правило, только для единичных анализов жидких образцов в тех случаях, когда не работают другие методы.

Также приборы, используемые для АЭСА, различаются по типу своих регистрирующих элементов.

(1) Если в качестве такого элемента используется глаз наблюдателя, то прибор называется «стилоскопом». Для аналитических целей такие приборы сейчас уже не производятся – но в учебном процессе применяются, т.к. позволяют видеть получаемый спектр наиболее наглядно.

(2) Также для регистрации спектра в таких приборах, как упоминавшийся выше пламенный фотометр, может быть использован фотоэлектронный умножитель (ФЭУ).

(3) Кроме того, спектр образца можно не сканировать по отдельным длинам волн, а регистрировать целиком: (3.1) либо на фотопленку (*фотопластину*), что сейчас уже тоже почти на применяется; (3.2) либо с помощью матрицы, состоящей из множества светочувствительных полупроводниковых элементов, аналогичных используемым в цифровой фотографии. При этом последнее существенно уменьшает время анализа; а также упрощает конструкцию монохроматора (*исключая наличие в нём механических приспособлений, служащих для передвижения спектральной щели или поворота дифракционной решетки*).

В качественном АЭСА регистрируются все линии, видимые на спектре образца после его атомизации. А затем определяется, каким химическим элементам они могут принадлежать. Причем, делается это для каждого элемента по набору из 3–5 наиболее интенсивных и отстоящих друг от друга характерных для него спектральных линий (*поскольку спектральную линию при одной длине волны могут иметь сразу несколько разных химических элементов, а набор из спектральных линий при нескольких длинах волн уникален для каждого химического элемента*). В соответствии с уже имеющимися справочными данными, где указаны длины волн наиболее интенсивных спектральных линий, характерных для каждого из известных в настоящее время химических элементов, а также интенсивность и ширина этих линий друг относительно друга.

При этом, способность спектрального прибора разделять в пространстве излучение различных длин волн характеризуется величиной его линейной дисперсии

$$D = \Delta l / \Delta \lambda;$$

где  $\Delta l$  – расстояние между двумя близлежащими линиями в регистрируемом прибором спектре (*мм*); а  $\Delta \lambda$  – разность длин волн этих линий (*нм*).

А, кроме того, необходимо учитывать возможность самопоглощения излучения ещё не возбужденными атомами образца. Из-за чего в эмиссионных спектрах атомов могут возникать, в частности, даже самообращенные линии – более тёмные, чем фон, при заданной длине волны и светлые лишь по краям.

В количественном же АЭСА учитывается интенсивность характеристических спектральных линий, описываемая уравнением:

$$I = N \cdot P_e \cdot h \cdot \nu ,$$

где  $N$  – количество атомов в возбужденном состоянии,  $P_e$  – вероятность электронного перехода, обуславливающего данную линию,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота излучения (*Гц*).

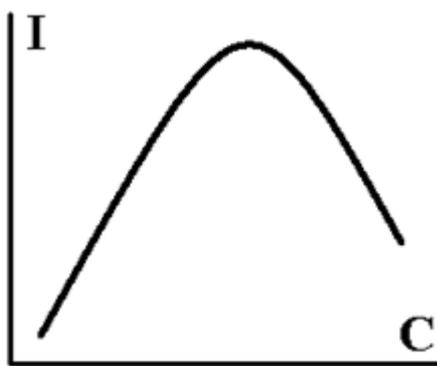


Рисунок 9.1.1 – График зависимости интенсивности спектральной линии от содержания в пробе химического элемента

При этом, общий вид зависимости интенсивности спектральной линии от содержания в пробе химического элемента, для которого эта линия характерна, графически показанный на рисунке 9.1.1; математически может быть описан эмпирическим выражением Ломакина–Шайбе, общим для всех эмиссионных электромагнитных спектров и имеющим вид:

$$I = aC^b ;$$

где  $C$  – концентрация того или иного химического элемента в образце;  $a$  – эмпирический коэффициент, зависящий от свойств источника возбуждения, пробы, определяемого элемента и конкретной его спектральной линии;  $b$  – коэффициент, учитывающий самопоглощение излучения в образце при заданной длине волны (также зависящий от свойств источника, возбуждения, пробы, определяемого элемента и т.д.) и постепенно уменьшающийся с увеличением  $C$  в диапазоне от 1 до 0.

Таким образом, в АЭСА аналитический сигнал линейно зависит от  $C$  в виде:

$$A^* = \lg(I/I^*) = a^* + b^* \lg C$$

(где  $I^*$  – интенсивность гомологической спектральной линии «опорного» вещества, дополнительно вводимого в образец; либо интенсивность той же спектральной линии внешнего стандарта, содержащего известное количество анализируемого вещества; либо разность интенсивностей аналитической спектральной линии до и после добавки в образец известного количества анализируемого вещества) только в строго определённом диапазоне  $C$  (характерном для конкретного прибора, химического элемента, выбранной для анализа спектральной линии и т.д.).

Причем, поскольку конкретные значения коэффициентов  $a^*$  и  $b^*$  в вышеприведенной зависимости, как уже говорилось, весьма сложным образом определяются многими трудно контролируемыми факторами (такими как валовый состав анализируемых проб, их структура, дисперсность, параметры источника возбуждения спектров и устройств, их регистрирующих и т.п.) – то, как правило, для их установления используют набор стандартных образцов для градуировки, которые по своему валовому составу и структуре наивозможно более близки к анализируемым пробам и содержат известные количества определяемых элементов.

При этом подобными стандартами могут служить и специально приготовленные металлические сплавы, и сухие смеси различных веществ, и их растворы (включая стандартные образцы, выпускаемые промышленностью). При анализе однотипных материалов можно применять одни и те же градуировочные зависимости (которые периодически корректируют по поверочным образцам). Для устранения влияния на результаты анализа неизбежного различия свойств анализируемых и стандартных образцов используют такие приемы, как введение в анализируемые и в стандартные образцы так называемого «элемента сравнения», близкого по своим химическим и физическим свойствам к определяемому. После чего интенсивность линий в спектрах этих образцов определяют по отношению к гомологическим спектральным линиям «элемента сравнения».

При этом если в пробе, после предварительно проведенного для неё качественного элементного анализа зарегистрировано присутствие сразу нескольких химических элементов, для которых характерна интенсивная спектральная линия при одной и той же длине волны, то для количественного анализа содержания этих химических элементов в рассматриваемой пробе: (1) либо выбирают другие спектральные линии (не пересекающиеся по элементному содержанию анализируемой пробы); (2) либо определяют содержание в пробе химических элементов, мешающих анализу, по другим характерным для них спектральным линиям; и уже исходя из этого, учитывают вклад данных элементов в интенсивность аналитической линии.

А, кроме того, при АЭСА могут иметь место следующие дополнительные мешающие факторы.

(1) Фоновое излучение, которое может обуславливаться:

- (а) свечением газа, используемого в атомизаторе для получения плазмы;
- (б) сплошным излучением, возникающим при замедлении электронов, пролетающих мимо ионов;
- (с) свечением, обусловленным рекомбинацией радикалов, полученных при атомизации образца;
- (d) свечением твердых частиц, которые могут присутствовать в атомизаторе.

Так, например, при использовании угольных электродов в дуге возникает излучение молекул CN в области 360–460 нм. Таким образом, при возникновении интенсивных фоновых помех этой областью спектра пользоваться трудно. А если фон мал, то его влияние можно скомпенсировать, измеряя фоновую интенсивность вблизи анализируемой спектральной линии и вычитая затем оную из интенсивности вышеупомянутой линии.

(2) Физико–химические помехи, которые обуславливаются тем, что сначала проба испаряется и атомизируется; затем она может возбуждаться или ионизироваться; а после этого образовавшиеся ионы могут, в свою очередь, возбуждаться или ионизоваться дальше. Таким образом, анализируемое вещество может находиться в большом числе форм. А аналитический сигнал от него, регистрируемый методом АЭСА, формируют только возбужденные одноатомные частицы. И соответственно, любой фактор, снижающий концентрацию вышеупомянутых частиц, будет приводить к уменьшению аналитического сигнала.

К таким факторам относятся, в частности: неполнота испарения и атомизации пробы, а также ионизация получающихся при этом атомов.

В соответствии с чем, основными приемами подавления физико–химических помех при АЭСА служат: строгий подбор и стабилизация температуры атомизатора, а также использование так называемых «спектроскопических буферов» (*под коими подразумевают такие вещества, которые при добавлении их к пробе смещают равновесие в газовой фазе в нужном направлении*).

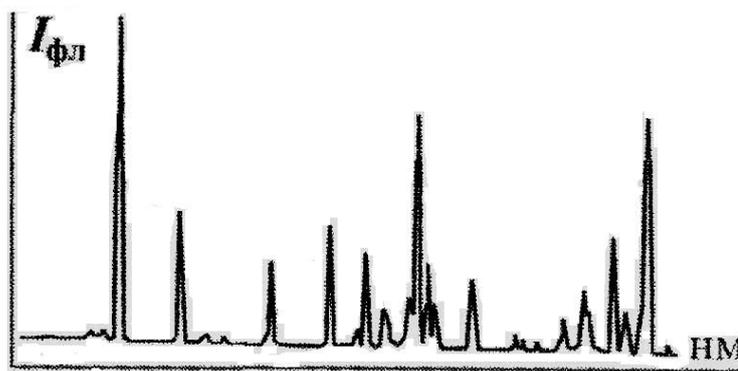


Рисунок 9.1.2 – Линия спектра образца

На рис 9.1.2 приведен пример спектра, получаемого методом АЭСА, где по оси ординат отложена интенсивность флуоресценции атомов образца, а по оси абсцисс – длина волны этого излучения (*обычно, в нм*).

В настоящее время, атомно–эмиссионные спектрометры выпускаются как в дорогостоящем, прецизионном, стационарном (см. например: <http://analit-spb.ru/equipment.php>), так и в портативном, переносном исполнении. Примером последних может служить спектрометр «Laser-Z500» компании «SciAps» (см.: <http://aurisgold.ru> и рис. 9.1.3) – имеющий вес 3,6 кг; габариты 260×240×90 мм; питание от 2-х Li–ионных аккумуляторов и позволяющий в течение менее 1 минуты осуществлять как качественное, так и количественное определение содержания всех химических элементов от водорода до урана включительно как в различных дозируемых образцах (порошкообразных, жидких, газообразных и т.п.), так и на поверхности крупных объектов.



Рисунок 9.1.3 – Внешний вид спектрометра «Laser-Z500»

При этом атомизация молекул на поверхности анализируемого образца и возбуждение получаемых при этом свободных атомов химических элементов осуществляется за счёт излучения встроенного в данный спектрометр импульсного YAG–лазера с длиной волны 1064 нм и 6 мДж мощностью каждого импульса. После чего эмиссионное излучение с поверхности образца: (1) улавливается спектрометром в направлении, обратном возбуждающему лазерному лучу; (2) затем, проходя через монохроматор, раскладывается в спектр в диапазоне от 170 до 770 нм с разрешением менее 70 пм; (3) после чего, весь данный спектр одновременно регистрируется матричным полупроводниковым фотодетектором (более подробно описываемым в следующем разделе).

При этом можно программировать прецизионное перемещение возбуждающего лазерного луча диаметром 50 мкм в 2-х взаимно перпендикулярных направлениях, что позволяет осуществлять как точечные измерения элементного состава образцов с неоднородной поверхностной структурой; так и усреднять результаты таких измерений по достаточно большому участку площади анализируемого образца, а кроме того, осуществлять автоматическую регулировку фокусного расстояния от точки анализа до измерительного окна (*для оптимизации производства плазмы на поверхности образца*) в тех случаях, когда поверхностные дефекты или неровности не позволяют сохранять это расстояние неизменным. А также передавать с рассматриваемого спектрометра по беспроводной связи как сами полученные спектры или результаты проведенного элементного анализа; так и иную документацию, регистрируемую с помощью встроенной в спектрометр фотокамеры и позволяющую, в частности, видеть и выбирать зону и точки анализа.

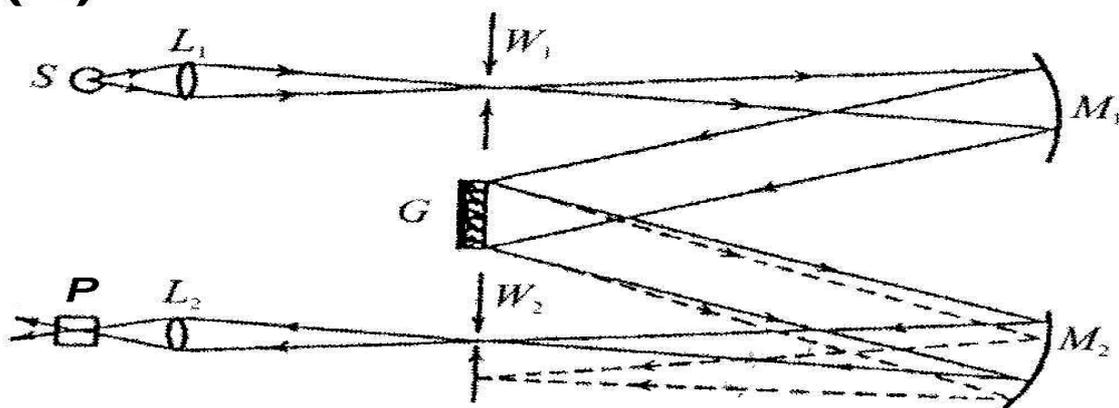
## **9.2. Монохроматоры и фоторегистрирующие устройства, используемые в АЭСА**

Как уже говорилось, в АЭСА кванты света, испущенные термически атомизированным и возбужденным образцом, через фокусирующую их линзу–конденсор попадают в монохроматор (*устройство, раскладывающее исходно полихроматический свет в линейный монохроматический спектр*).

И лишь затем, после выхода из ононого, через ещё одну линзу–конденсор попадают на вход фоторегистрирующего устройства – содержащего один или несколько детекторов (*интенсивность электромагнитного или иного типа сигнала на выходе из которых пропорциональна количеству фотонов на входе в детектор*) и умножителей (*усиливающих выходной сигнал, получаемый от детектора*).

При этом, в АЭСА (*также как и во многих других оптических методах анализа, которые будут рассматриваться здесь далее – таких, например, как молекулярный адсорбционный и люминесцентный анализ и т.п.*), в основном, применяются монохроматоры двух типов, показанных на рис. 9.2.1 под пунктами А и Б, соответственно.

**(А) Монохроматор с дифракционной решеткой**



**(Б) Монохроматор с диспергирующей призмой**

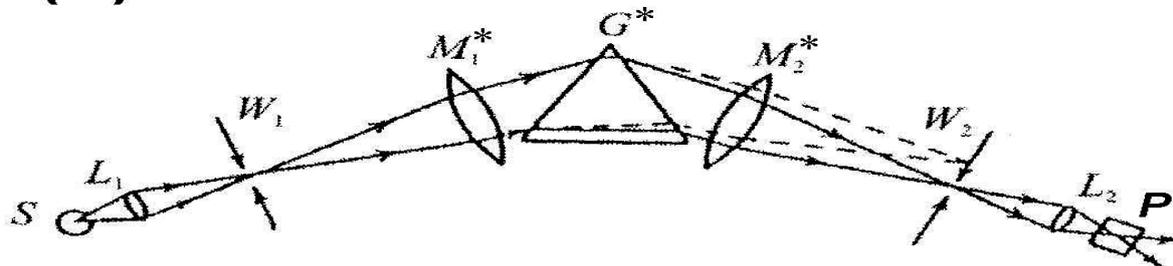


Рисунок 9.2.1 – Оптические схемы монохроматоров

В таких монохроматорах свет от источника излучения  $S$  (в качестве которого в АЭСА служит термически атомизированный и возбужденный образец) через конденсорную фокусирующую линзу  $L_1$  и входную спектральную щель  $W_1$  и коллиматорное зеркало ( $M_1$ ) или линзу ( $M_1^*$ ) (делаящие из разнонаправленного света параллельный его пучок) попадает на диспергирующий элемент (в качестве которого используется дифракционная решетка  $G$  или светопреломляющая призма  $G^*$ ).

Из диспергирующего элемента свет с разными длинами волн ( $\lambda$ ) выходит под разными углами. При этом в случае призмы (сделанной из материала, прозрачного для всего исследуемого диапазона длин волн) это происходит вследствие известной зависимости от  $\lambda$  угла преломления света при переходе его из одной среды в другую.

А в случае дифракционной решетки, представляющей собой совокупность множества полос разного профиля, непрозрачных и неотражающих в исследуемом диапазоне длин волн, нанесенных на точно определенном расстоянии друг от друга, называемом периодом решетки, на плоскую или вогнутую поверхность, прозрачную либо отражающую в том же диапазоне длин волн фронт световой волны разбивается штрихами решетки на отдельные пучки когерентного (то есть согласованного по своим колебательным характеристикам) света так, как это показано на рис.

9.2.2. Эти пучки претерпевают дифракцию на штрихах решетки и интерферируют друг с другом. И так как для разных длин волн максимумы интерференции (показанные стрелками на рисунке) оказываются под разными углами (определяемыми разностью хода интерферирующих лучей) – то исходный полихроматический свет, также как и в ранее рассмотренном случае диспергирующей призмы, раскладывается дифракционной решеткой в линейный монохроматический спектр.

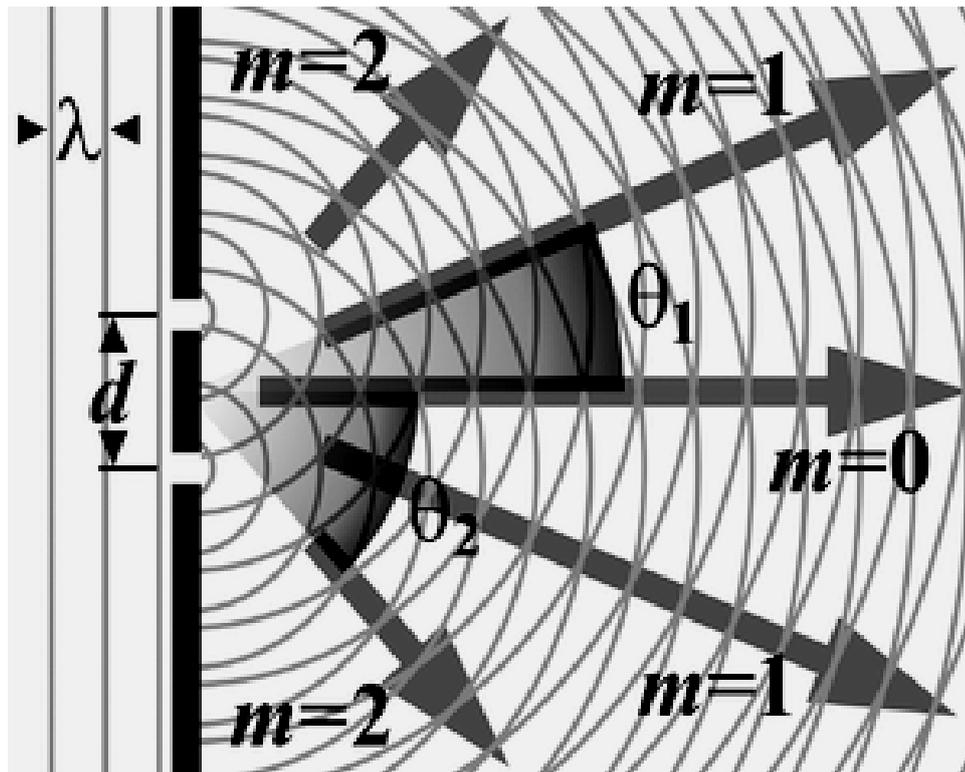


Рисунок 9.2.2 – Интерференция световых волн

При этом для удешевления и уменьшения размеров монохроматора в нём могут использоваться не одна большая, а несколько относительно небольших дифракционных решеток, работающих по принципу сложения дисперсии (*подробней такая схема будет рассмотрена в конце раздела 11.1 настоящего пособия*).

Вогнутые зеркальные дифракционные решетки совмещают в себе функции как диспергирующего элемента (**G**), так и входного и выходного коллиматоров (**M<sub>1</sub>** и **M<sub>2</sub>**, соответственно).

Применение переменного шага и криволинейного штриха при изготовлении дифракционных решеток значительно уменьшает их абберационное искажение, позволяя получать высокое качество спектра в широком диапазоне длин волн.

А, кроме того, в последнее время освоен способ изготовления голографических дифракционных решеток, при котором, на поверхность,

покрытую фотоэмульсией, одновременно направляют два потока от одного и того же лазера. В результате чего, на фотоэмульсии получается интерференционная картина. После проявления коей, на поверхности появляется ряд темных параллельных линий, которые и составляют дифракционную решетку. Такие решетки обладают очень низким уровнем рассеянного света (*по сравнению с решетками, при изготовлении которых штрихи наносятся механическим способом*).

После прохождения света через диспергирующий элемент выделение в нём нужного спектрального диапазона происходит за счёт:

- (1) либо линейного смещения выходной спектральной щели монохроматора  $W_2$  относительно неподвижного диспергирующего элемента;
- (2) либо поворота самого диспергирующего элемента относительно неподвижной спектральной щели  $W_2$ .

При этом щели монохроматора нередко имеют весьма точно регулируемую ширину. Что используется, во-первых, для изменения разрешающей способности и светосилы монохроматора. Во-вторых, для компенсации того, что вследствие явления обратной линейной дисперсии, при одних и тех же геометрических размерах такой щели ширина выделяемого ею спектрального интервала несколько изменяется при изменении световой длины волны.

И наконец, после прохождения через  $W_2$  и выходную конденсорную фокусирующую линзу  $L_2$  (*между которыми, в случае использования в монохроматоре в качестве  $G$  каких-либо дифракционных решеток, обычно ещё помещают дополнительный светофильтр, отсекающий налагающиеся на основную дифракционную картину дифракционные составляющие высших порядков*) свет попадает на фоторегистрирующее устройство  $P$ , которые в современных оптико–аналитических приборах также могут быть различны.

Принципы использования в качестве таких устройств глаза наблюдателя или фотопластин мы здесь рассматривать не будем. Поскольку сейчас это применяется на практике весьма редко. Хотя в ряде случаев и позволяет добиваться лучших аналитических результатов (*хотя и менее обеспеченных метрологически*).

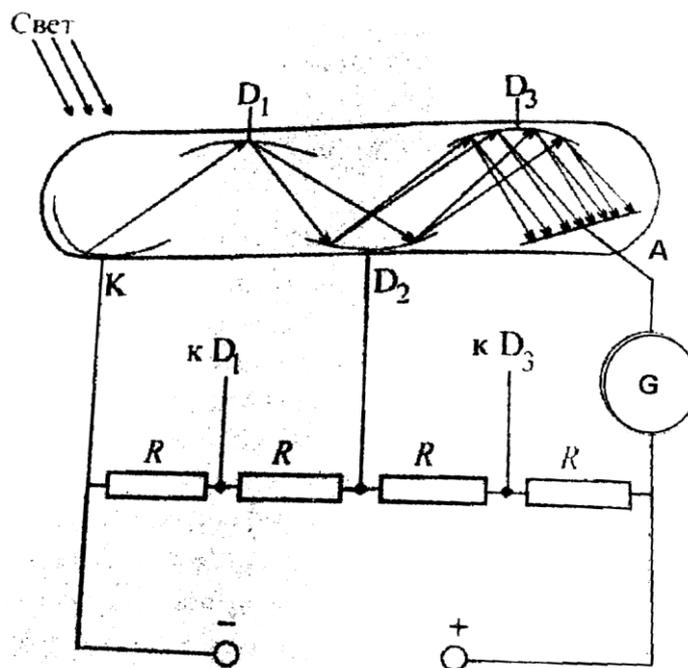


Рисунок 9.2.3 – Принцип работы фотоэлектронного умножителя

Принцип работы фотоэлектронного умножителя (ФЭУ, показанного на рис. 9.2.3), состоит в следующем. Между положительным анодом (А) и отрицательным катодом (К) создаётся высокое напряжение (1–2 кВ) – которое ступенчато снижается между анодом и последующими динодами ( $D_1$ – $D_{15}$ ). В результате падения на катод квантов света от внешнего источника, из катода вырываются электроны (первичный фотоэффект). Каждый из этих электронов, ускоряясь электрическим полем (за счёт разности напряжений между К и  $D_1$ ), ударяется о 1-й динод ( $D_1$ ) и выбивает из него  $q=3-5$  вторичных электронов. Каждый из этих электронов, ускоряясь электрическим полем (за счёт разности напряжений между  $D_1$  и  $D_2$ ), ударяется о 2-й динод ( $D_2$ ) и выбивает из него от 3-х до 5-и третичных электронов и т.д. Наконец, все электроны с последнего динода (которых всего в ФЭУ обычно  $n=10-15$ ) собираются на аноде – в результате чего, в цепи начинает идти ток. Усиление ФЭУ равно  $q^n$ . Для чувствительности такого ФЭУ важно, чтобы он имел как можно меньшее значение фонового «темнового» тока (образующегося вследствие так называемой «термоэлектронной эмиссии», под которой понимают процесс, при котором электроны вырываются из катода в отсутствие внешних квантов света, просто под действием тепла и высокого напряжения). Поэтому, для большей чувствительности ФЭУ охлаждают до  $-20^{\circ}\text{C}$  или даже  $-40^{\circ}\text{C}$ . А для стабильности работы ФЭУ, кроме того, необходимо поддерживать постоянство температуры ФЭУ, постоянство напряжения между катодом и анодом ФЭУ, осуществлять защиту ФЭУ от посторонних электромагнитных полей и т.п.

Кроме того, при малом входном сигнале, чтобы увеличить на выходе отношение величины полезного (*аналитического*) сигнала к фоновому (*темновому*), ФЭУ используют в режиме «счетчика фотонов», при котором на выходе ФЭУ регистрирует не общую величину тока, а количество определяющих этот ток импульсов, регистрируемых в течение заданного промежутка времени и по своей амплитуде превышающих некоторое заранее заданное пороговое (*фоновое*) значение.

И наконец, для того, чтобы одновременно зарегистрировать весь оптический спектр образца (*что значительно уменьшает время анализа и упрощает конструкцию используемого монохроматора*) применяют матрицы, состоящие сразу из множества различных светочувствительных элементов (*сенсоров*). Причем, на сегодняшний день в производстве таких светочувствительных сенсоров применяются две основные технологии.

(1) CMOS (*или КМОП – комплементарная структура металл–оксид–полупроводник*) сенсоры делают из полевых как n-, так и p-канальных транзисторов. Которые сразу формируют цифровой сигнал, а также позволяют выполнять некоторые дополнительные обрабатывающие функции непосредственно на матрице. Что увеличивает быстродействие фоторегистрирующего устройства, а также снижает его энергопотребление. Однако у всех транзисторов наблюдается значительный разброс рабочих характеристик. А, кроме того, CMOS-схемы характеризуются более сложным технологическим процессом своего изготовления и меньшей плотностью упаковки.

(2) Вследствие чего, до сих пор наиболее распространенными являются светочувствительные ССД (*или ПЗС – прибор с зарядовой связью*) матрицы. Представляющие собой кремниевый чип с множеством полупроводниковых светочувствительных элементов (ПСЭ) (*называемых в данном случае пикселями или фотосайтами*) размером от 5 до 6 мкм каждый. Перед съемкой спектра все фотосайты заряжаются электронами. И когда, после этого свет попадает на вход вышеупомянутых фотосайтов, электроны собираются на их выходе в количестве, пропорциональном количеству фотонов, попавших на вход каждого из фотосайтов. Так что после засветки матрицы остается только измерить заряд каждого составляющего её фотосайта и перекодировать оный в некую цифру (*в соответствии с градацией интенсивности света, предусмотренной для данной матрицы*).

А, кроме того, чтобы уменьшить величину «темнового (*теплового*) шума» и соответственно увеличить соотношение величины полезного сигнала к шуму, в последних поколениях современных оптико–аналитических приборов применяют охлаждение таких светочувствительных матриц (*такое же, в принципе, как и в случае использования высокочувствительных ФЭУ*).

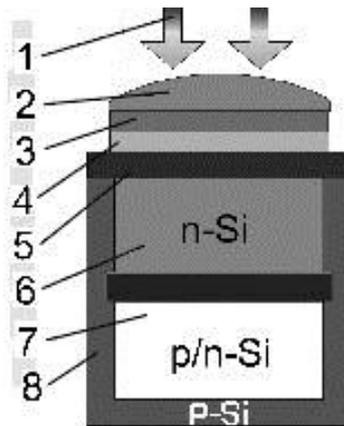


Рисунок 9.2.4 - Схема архитектуры субпикселя ПЗС-матрицы с карманом n-типа

Для примера, на рис. 9.2.4 приводится схема архитектуры субпикселя ПЗС-матрицы с карманом n-типа, где проставлены следующие обозначения: **1** – фотоны света, попадающие на вход фотосенсора; **2** – микролинза (служащая для фокусировки света на фоточувствительной части сенсора); **3** – светофильтр (В фоторегистрирующих устройствах спектрально-аналитических приборов не используется. А в цифровых фотоаппаратах, в частности, применяется для регистрации информации о цвете каждого пикселя – состоящего, например, в соответствии со схемой Байера, из 4-х субпикселей с красным, синим, зеленым и зеленым светофильтрами); **4** – прозрачный электрод из поликристаллического кремния или сплава индия и оксида олова; **5** – подложка из оксида кремния; **6** – кремниевый канал n-типа (зона генерации носителей, или иначе, внутреннего фотоэффекта); **7** – карман n-типа (зона потенциальной ямы – где собираются электроны из зоны б); **8** – кремниевая подложка p-типа.

### 9.3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААСА)

ААСА – это метод преимущественно количественного одноэлементного анализа, основанный на поглощении монохроматического электромагнитного излучения оптического диапазона от внешнего источника невозбужденными свободными атомами пробы (получаемыми в атомизаторе).

После чего, концентрация в пробе интересующего нас химического элемента может быть определена в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера (рассмотренном во «Введении» и определяющем прямую линейную зависимость поглощения образцом света с заданной длиной волны  $\lambda$  от концентрации в этом образце вещества, наиболее интенсивно

поглощающего свет при данной  $\lambda$ , и длины оптического пути света в образце).

Атомизатор в методе ААСА должен разъединять молекулы анализируемого вещества на отдельные атомы, не переводя последние в возбужденное состояние (в котором они сами начнут излучать).

Поэтому в качестве атомизаторов в данном методе используются либо обычные газовые горелки с температурой плазмы от 1500 до 3000 °С, либо электрохимические ячейки Львова (графитовая трубка, нагреваемая электрическим способом до 800–3000 °С, внутрь которой анализируемый образец помещается либо в жидком, либо в твердом виде).

В качестве источников внешнего монохроматического излучения в методе ААСА используются:

(1) Лазеры с перестраиваемой частотой (на красителях или полупроводниках), излучение которых обладает столь высокой монохроматичностью, что позволяет определять даже изотопы элементов (используя малые различия в положении их спектральных линий). Главным же недостатком таких лазеров является пока ещё весьма высокая их стоимость и малая доступность.

(2) Лампы с полым катодом. Такая лампа представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом низкого давления. Внутри расположены два электрода – катод и анод. Катод представляет собой чашу из какого-либо чистого химического элемента. При подаче напряжения на электроды, возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа–наполнителя. Эти ионы бомбардируют катод, выбивая атомы элемента в газовую фазу, где они возбуждаются и дают излучение, характерное для свободных атомов данного элемента. Таким образом, спектр лампы с полым катодом – это спектр катода, плюс излучение, испускаемое возбужденными ионами газа–наполнителя. Из спектра такой лампы с помощью монохроматора (такого же, как в методе АЭСА) выбирают наиболее интенсивную линию излучения материала катода и используют для атомно–абсорбционного определения данного элемента в пробе.

Основным недостатком ламп с полым катодом является то, что каждая из них пригодна для определения только одного химического элемента. Таким образом, для анализа нескольких химических элементов необходимо иметь целый набор соответствующих ламп, которые, к тому же, нужно будет менять в ААСА приборе каждый раз, когда с его помощью вам потребуется измерить содержание в пробах другого химического элемента. Хотя например, в некоторых спектрометрах фирмы «Baird» (США) используются 12 разных ламп с полым катодом, расположенных вокруг одного и того же атомизатора, что позволяет проводить с помощью этих приборов одновременный количественный анализ содержания в образце 12-и различных химических элементов.

ААСА – один из наиболее удобных и чувствительных методов массового одноэлементного определения более чем 60 металлов и некоторых металлоидов. По сравнению с методом АЭСА, в схему прибора здесь добавляется набор сменных источников внешнего монохроматического возбуждающего света (в качестве которых используются, как правило, лампы с полыми катодами, выполненным из тех химических элементов, содержание которых в пробах необходимо определять). Но зато, упрощается конструкция атомизатора. Плюс, нет необходимости в монохроматоре и сканирующей регистрации получаемого после него спектра – что существенно уменьшает время анализа и удешевляет используемые для него приборы (см. например: <http://analit-spb.ru/item.php?id=3>).

Для количественных определений при ААСА, как и в других методах, используют методы как внешних, так и внутренних стандартов. При этом, пределы обнаружения содержания в пробах различных химических элементов методом ААСА составляют от  $10^{-9}$  до  $10^{-4}$  массовых %. Ошибка определения: от 1 до 10 %. А в качестве регистраторов, используются ФЭУ (принцип действия которых описан в предыдущем разделе).

#### **9.4. Рентгено–флуоресцентный элементный анализ (РФЭА)**

РФЭА, также как и АЭСА, используется для одновременного как качественного, так и количественного многоэлементного анализа образцов. Только в случае РФЭА нет необходимости в достаточно сложном процессе атомизации образцов. Поскольку в данном случае в качестве возбуждающего используется электромагнитное излучение с длинами волн уже не видимого или ультрафиолетового, а рентгеновского диапазона (*первичное рентгеновское излучение*), которое выбивает электроны из их внутренних атомных оболочек (*не участвующих в образовании ни внутри–ни межмолекулярных химических связей, в результате чего, характеристики состояния этих электронов зависят только от того, в состав атома какого химического элемента они входят, и не зависят от того, в состав какой молекулы входит включающий их атом*). После чего, образовавшиеся в ионизированном атоме электронные вакансии заполняются в результате перехода на них электронов с более высоких энергетических уровней тех же атомов (*но тоже не валентных, и потому, не зависящих по своей энергии от того, в состав какой молекулы входит включающий их атом*).

А получающийся при этом избыток энергии выделяется атомами анализируемого образца в виде:

(1) либо рентгеновских фотонов с другой длиной волны и направленностью, нежели первичное рентгеновское излучение (и называемых, поэтому вторичным рентгеновским излучением);

(2) либо дополнительных Оже-электронов (отличающихся по своей энергии от первично выбиваемых «фото-электронов») – что приводит к увеличению степени ионизации анализируемого образца.

Причем, оба вышеупомянутых процесса в атомах одних и тех же химических элементов происходят параллельно. Но у атомов тяжелых элементов преобладает 1-й процесс. А у атомов легких элементов (особенно, с порядковыми номерами меньше 12) – 2-й. Так что РФЭА не может быть применен к химическим элементам более легким, чем Mg.

При этом если при первичном облучении электроны выбиваются с  $k$ -оболочки, то при заполнении образовавшейся вакансии появляется  $k$ -серия вторичного рентгеновского излучения; для  $l$ -оболочки –  $l$ -серия и т.д. Причем, появление  $k$ -серии обязательно сопровождается появлением и остальных серий (т.к. фотоны, энергии которых достаточно для ионизации  $k$ -оболочки, ионизируют и более отдаленные от ядра оболочки атома) и т.д.

Далее, вторичное излучение от образца, пройдя через кристалл-анализатор (который в РФЭА играет роль дифракционной решетки, используемой в монохроматорах, применяемых в ранее рассмотренном АЭСА) раскладывается в спектр по длинам волн (и соответственно энергиям) фотонов, присутствующих в этом излучении.

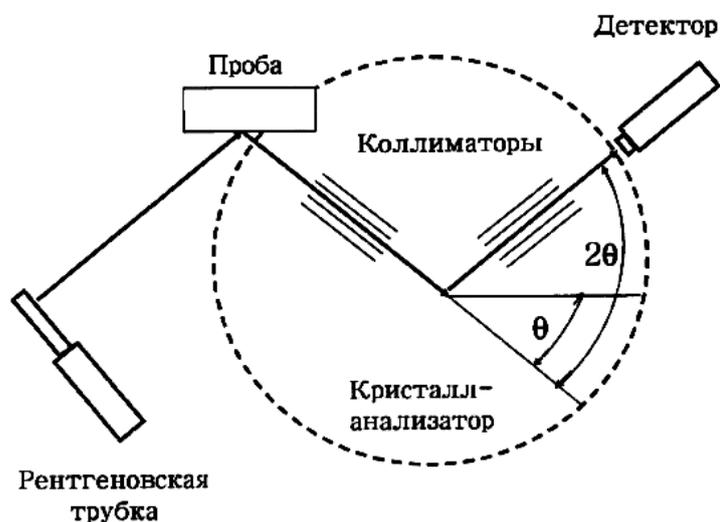


Рисунок 9.4.1 – Принцип работы рентгено-флуоресцентного спектрометра

После чего данный спектр сканируется детектором (в качестве которых в РФЭА обычно применяют полупроводниковые, сцинтилляционные, ионизационные или пропорциональные счетчики), определяющим уже конкретное количество фотонов при каждой длине

волны рассматриваемого спектра (*чему соответствует такое же количество электрических импульсов на выходе детектора, превышающих по своей амплитуде некоторое фоновое значение*) и перемещаемым вокруг кристалла–анализатора с помощью специального устройства, называемого гониометром (см. рис. 9.4.1).

При этом устройство полупроводниковых счетчиков, применяемых в РФЭА подобно устройству полупроводниковых светочувствительных элементов, описанному в разделе 9.2.

Сцинтиляционные счетчики регистрируют интенсивность люминесценции, возникающей в результате взаимодействия попадающих в них квантов (*фотонов*) вторичного рентгеновского излучения образца (КВРИ) с люминофором счетчика.

В ионизационных счетчиках регистрируемые КВРИ ионизируют газ, заполняющий внутреннюю камеру счетчика. В результате чего, между электродами, расположенными по краям одной камеры начинает проходить ионизационный ток – плотность коего пропорциональна количеству КВРИ, попадающих в счетчик.

А пропорциональные счетчики подобны ионизационным. Но в них первичные электроны (*образующиеся вследствие действия регистрируемых КВРИ на газ, заполняющий внутреннюю камеру счетчика*), ускоряясь электрическим полем счетчика, производят вторичную ионизацию того же газа. В результате чего, возникает «лавина электронов» (*т.е. первичный сигнал многократно усиливается*).

Вышеописанный вариант сочетания кристалла–анализатора с неспецифическим детектором излучения применяют в так называемых волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометрах. В то время как в энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометрах используются детекторы, непосредственно чувствительные к энергии поступающих в них КВРИ образца. Последние построены на основе охлаждаемого жидким азотом полупроводникового монокристалла из легированного литием кремния или высокочистого германия, к переднему контакту которого прилагается напряжение порядка 500 В. И когда в такой детектор попадают КВРИ образца, их энергия, поглощаясь вышеупомянутым кристаллом, приводит к образованию в нём так называемых «электронно–дырочных пар». Что, в свою очередь, приводит к тому, что такой кристалл на короткое время становится электропроводящим. Причем, протекающий в нём ток пропорционален энергии поглощенной кристаллом КВРИ.

Таким образом, количество токовых импульсов, возникающих в подобном детекторе, даёт информацию о количестве попадающих на него КВРИ. А амплитуда по току каждого из этих импульсов пропорциональна энергии (*или иначе, длине волны*) вызывающих их КВРИ. При этом энергодисперсионные спектрометры работают, обычно, быстрее

волнодисперсионных и более просты в механическом исполнении, но, как правило, отличаются меньшей точностью и нуждаются в более совершенном «электронном оформлении» своего детектора.

Кроме того, в настоящее время достаточно активно применяется также рентгеноструктурный анализ, при выполнении которого роль анализатора играет непосредственно исследуемый образец. Расшифровка дифракционной картины, получаемой после облучения коего внешним первичным рентгеновским излучением, позволяет определять:

- координаты атомов в образце с точностью до  $10^{-11}$  м,
- характеристики тепловых колебаний этих атомов (*включая анизотропию и отклонения от гармонического закона*),
- плотности валентных электронов в химических связях и т.п.

Причем современные методы рентгеноструктурного анализа позволяют исследовать этим методом не, только вещества (*включая металлы и их сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, биополимеры, вирусы и т.п.*), находящиеся в кристаллическом состоянии, но даже аморфные материалы, жидкости и газы. При этом возможности собственно рентгеноструктурного анализа дополняют методы нейтроно– и электронографии (*в которых анализируемые образцы облучают, соответственно, нейтронами либо электронами*).

В качестве источника первичного рентгеновского излучения во всех вышеописанных вариантах РФЭА используют:

- + либо непосредственно радиоактивные изотопы,
- + либо, чаще всего, рентгеновские трубки (*в которых рентгеновское излучение испускается анодом, бомбардируемым электронами, испускаемыми при нагреве катода и ускоряемыми затем за счёт высокой разности электрических потенциалов между катодом и анодом*).

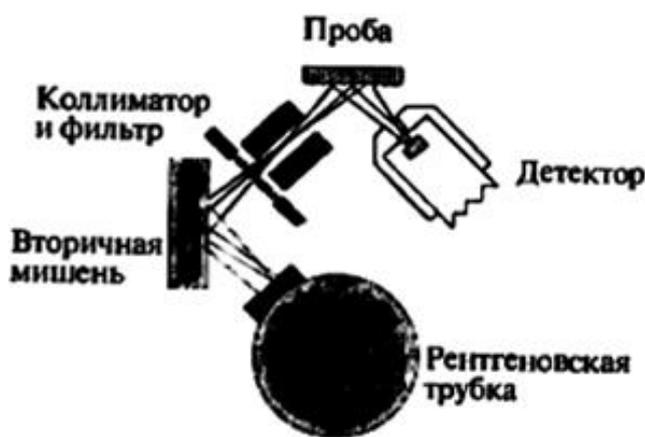


Рисунок 9.4.2 – Рентгено-флуоресцентный спектрометр повышенной светосилы

Кроме того, в наиболее совершенных современных рентгенофлуоресцентных спектрометрах между рентгеновской трубкой и пробой помещается «вторичная мишень» – представляющая собой стандартный образец, поглощающий излучение трубки и испускающий затем собственное, более стабильное рентгеновское излучение – которое и используется уже для непосредственного облучения пробы (см. рис. 9.4.2).

А также, чтобы улучшить определение элементов с низким атомным номером, всю систему заполняют гелием или вакуумируют.

Спектры, получаемые при РФЭА содержат меньшее число линий по сравнению со спектрами, получаемыми в результате вышерассмотренного АЭСА – что упрощает интерпретацию таких спектров и позволяет различать даже весьма близкие по своим свойствам химические элементы.

Количественный же РФЭА, как и в случае АЭСА базируется на оценке интенсивности спектральных линий (*длина волны которых характерна для каждого конкретного химического элемента*), прямо пропорциональной концентрации определяемого элемента. При этом для анализа используют наиболее яркие линии (*относящиеся для химических элементов от Mg до Sn, обычно, к k-серии; а для более тяжелых элементов – к l-серии*).

Кроме того, на интенсивность рентгеновской флуоресценции определяемых элементов может влиять концентрация в анализируемом образце других химических элементов, способных поглощать первичное или вторичное рентгеновское излучение (*это явление называется «матричным эффектом»*), состояние поверхности образца, распределение в нём фаз, размеры зёрен и т.п.

Для учета всего этого, если матричный эффект невелик, применяют метод внешнего стандарта; а при анализе многокомпонентных систем (*когда велика вероятность матричных эффектов*) используют методы добавок (см. раздел «Введение в ФХМА») или разбавления (*при котором к исследуемому образцу добавляют большие количества слабого поглотителя и малые количества сильного поглотителя*).

Несмотря на достаточно высокую стоимость рентгеновских спектрометров, в настоящее время они довольно широко применяются для элементного анализа различных веществ и материалов, контроля металлургических процессов и т.п. Это определяется такими достоинствами РФЭА как:

- высокая универсальность и избирательность (*данный метод позволяет определять практически все элементы от Mg до U одновременно*);
- высокая точность и экспрессность (*относительная ошибка количественного определения от 0,3% до 1% при затратах времени на один анализ от 1 до 5 минут*);

- широкий диапазон определяемых концентраций (от  $10^{-4}$  до  $10^2$  масс.%);
- независимость аналитического сигнала от химической формы, в которой находится определяемый элемент и её агрегатного состояния;
- относительная простота спектра и удобство его расшифровки;
- возможность анализа образцов без их разрушения;
- возможность полной автоматизации аналитического процесса (включая пробоподготовку).

К недостаткам же метода РФЭА относятся:

- более высокий, чем при АЭСА, предел обнаружения (не более  $10^{-5}$  масс.%);
- трудность определения легких химических элементов;
- наличие матричных и иных эффектов, способных исказить результаты анализа;
- необходимость защиты оператора от рентгеновского излучения.



Рисунок 9.4.3 - Портативный спектрометр серии «Delta»

При этом, как и в случае АЭСА, в настоящее время рентгено-флуоресцентные спектрометры выпускаются как в стационарном (см. например: [http://analit-spb.ru/equipment\\_item.php?id=6](http://analit-spb.ru/equipment_item.php?id=6)), так и в портативном, переносном исполнении. Примером последних могут служить спектрометры серии «Delta» компании «SciAps» (см.: <http://aurisgold.ru> и рис.9.4.3), имеющие вес всего 1,5 кг; габариты 260×240×90 мм; питание от одного Li-ионного аккумулятора и позволяющие в течение менее 1 минуты осуществлять как качественное, так и количественное определение содержания всех химических элементов от Mg до Pu включительно на поверхности как мелких (порошкообразных и т.п.), так и весьма крупных образцов.



Рисунок 9.4.4 – Рентгено-флуоресцентный спектрометр многократного внутреннего отражения

Также для более чувствительного анализа жидкостей и тонких пленок используют рентгено-флуоресцентные спектрометры многократного внутреннего отражения (см. рис.9.4.4 и рис. 12.2.2).

Помимо этого, существует вариант РФЭА с использованием электронного микроскопа, возбуждающего вторичное рентгеновское излучение образца с помощью первичного облучения этого образца пучком электронов.

Кроме того, в качестве альтернативы РФЭА, в случае необходимости анализа содержания в образцах химических элементов с малыми атомными номерами, помимо АЭСА, применяют спектроскопию характеристических потерь энергии электронами, при осуществлении которой образец подвергается облучению электронами с узким диапазоном энергий. После чего изучаются потери энергии электронами, рассеиваемыми образцом.

А также Оже-спектроскопию, при анализе результатов которой распределение Оже-электронов по энергиям характеризует то, какие именно химические элементы содержатся в анализируемом образце. А общее количество Оже-электронов с той или иной энергией коррелирует с общим количеством атомов химического элемента, для которого характерна данная энергия вторичного излучения. Причем, для возбуждения вторичного Оже-излучения также может использоваться не только внешнее рентгеновское облучение – но и бомбардировка образца медленными первичными электронами с энергией от 10 до  $10^4$  эВ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная

1. Аналитическая химия. / под ред. Ю.А.Золотова. - М.: Академия, 2010. - 528с.
2. Аналитическая химия. Т.1 и Т.2. / под ред. Л.Н.Москвина. - М.: Академия. 2008. -878с.
3. Аналитическая химия. Физические и физико–химические методы анализа. / под ред. О.М. Петрухина. -М.: Химия, 2001. -496с.
4. Беккер Ю. Спектроскопия. / Пер. с нем. -М.: Техносфера, 2009. -528с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Т.1 и Т.2. -М.: Высшая школа, 1989. -823с.
6. Васильева В.И., Стоянова О.Ф., Шкутина И.В., Карпов С.И. Спектральные методы анализа. Практическое руководство. - СПб.: Лань, 2014. -413с.
7. Ландсберг Г.С. Оптика -М.: Физматлит, 2003. -848с.
8. Мак-Махон Дж. Аналитические приборы. Руководство по лабораторным, портативным и миниатюрным приборам. - СПб.: Профессия, 2013. -338с.
9. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Т.1 и Т.2. - М.: Химия, 1990. -815с.
- 10.Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. - М.: Мир, 1989. -608с.

### Дополнительная

1. Основы аналитической химии. Т.1 и Т.2. / под ред. Ю.А.Золотова.
2. -М.: Высшая школа, 2000. -1012с.
3. Спектроскопические методы определения следов элементов. / под ред. Д.Вайнфорднера. - М.: Мир, 1979. -494с.
4. Физические и физико–химические методы анализа. / под ред. Л.Н.Москвина. - СПб.: Из-д-во СПбГУ, 2002. -142с.
5. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. - Л.: Недра, 1985. -143с.
6. Борн М., Вольф Э. Основы оптики / Пер. с англ. - М., 1973.
7. Верховодов П.А. Рентгеноспектральный анализ: отдельный учет физических процессов. - Наукова Думка, 1992. -232с.
8. Другов Ю.С., Муравьев А.Г., Родин А.А. Экспресс–анализ экологических проб: практическое руководство. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. - 425с.
9. Другов, Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной воды: практическое руководство. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. -684с.

10. Дьяков А.О., Новаковская Э.Г., Новочихин А.В., Халонин А.С. Физико–химические методы анализа. Спектральные методы анализа. Учебное пособие. - СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1999. -163с.
11. Егоров В.В., Воробьева Н.И., Сильвестрова И.Г.. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия. - СПб.: Лань, 2014. - 143с
12. Зайдель А.Н. Атомно–флуоресцентный анализ. - Л.: Химия, 1983. -126с.
13. Ишанин Г.Г., Панков Э.Д. и др. Источники и приемники излучения. - СПб.: Политехника, 1991. -240с.
14. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. - М.: Изд-во МГУ, 1986. -352с.
15. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. - М.: Химия, 1982. -207с.

**Электронные ресурсы:**

e-library.ru + e.lanbook.com + nglib.ru + xumuk.ru

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

---

### **КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА**

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедрой возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедрой возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая

физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматики.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 " Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут

способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биодegradуемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Сибирцев Владимир Станиславович

**Экспериментальные методы исследования  
физико–химических систем.**

**Часть 2. Атомная спектроскопия.**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно–издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел**  
**Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49