

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**РЯЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Ф. УТКИНА**

Кафедра «Общая и экспериментальная физика»

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

***ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ  
АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА***

Направление 11.03.04  
«Электроника и наноэлектроника»

ОПОП  
«Промышленная электроника»

Квалификация выпускника – бакалавр

Формы обучения – очная

РЯЗАНЬ 2023

Цель настоящих рекомендаций к работе по изучению материалов лекций в курсе «Физические основы методов анализа вещества» – способствовать в приобретении умений слушать лекции и правильно их конспектировать; систематически и осознанно работать над конспектами с привлечением дополнительных источников.

Для достижения поставленной цели необходимо посещение лекций с готовностью эффективного восприятия излагаемого материала. Поскольку вопросы, рассматриваемые на лекции, в определенной степени связаны с предыдущими темами курса, необходимым условием подготовки к лекции является систематическая работа по освоению курса.

Во время лекции студент должен совместить два момента: внимательно слушать лектора и одновременно вести осмысленную запись излагаемого материала, составляя краткий конспект. Умение сосредоточенно слушать лекции, активно воспринимать излагаемые сведения является непременным условием их глубокого и прочного усвоения, а также развития умственных способностей.

Конспект является полезным, когда записано самое существенное, основное. Не нужно стремиться записать дословно всю лекцию, и просить лектора несколько раз повторять одну и ту же фразу. Лекция не является уроком-диктантом. Конспектируется только самое важное: формулировки определений и законов, выводы основных уравнений и формул, и то, что старается выделить лектор, на чем акцентирует внимание студентов. Запись лекций рекомендуется вести по возможности собственными формулировками. Целесообразно разработать собственную систему сокращений слов, значки, символы.

Тетрадь для конспекта лекций нужно сделать практичной и удобной, так как она является основным информативным и направляющим источником при подготовке к различным занятиям, зачетам и экзаменам. В тетради следует отделить поля, где можно изложить свои мысли и вопросы, появившиеся в ходе лекции. Полезно одну из страниц оставлять свободной для занесения дополнительной информации по данной теме, полученной из других источников. После прослушивания лекции необходимо проработать полученный материал. При работе с конспектом следует пометить материалы, вызывающие затруднения для понимания, и постараться найти ответы на затруднительные вопросы, используя рекомендуемую литературу. Если самостоятельно не удастся разобраться в материале, необходимо сформулировать вопросы и обратиться за помощью к преподавателю.

Приступая к изучению той или иной темы (раздела) материала, следует уяснить предмет и исходные положения темы, а также ее взаимосвязь с другими темами. Важно понять взаимосвязь разделов курса, представляющих основные положения данных теорий. Необходимо выяснить происхождение, определение, физический смысл и границы применимости всех физических величин и моделей, рассматриваемых в теме. Только твердое знание данного материала открывает возможность изучения соответствующих физических законов и теорий.

Планомерная и целенаправленная обработка лекционного материала обеспечивает его надежное закрепление. При работе над изучаемым материалом в той или иной степени целесообразно использовать различные виды памяти: зрительную (запоминая зрительные образы, иллюстрации, расположение текста), слуховую (перечитывая записи вслух, пересказывая текст) и двигательную (делая выписки, наброски и рисунки).

При изучении теоретической части курса рекомендуется дополнять собственный конспект лекций, материалами из учебника, полученными на консультациях. При этом следует придерживаться плана для описываемой части курса согласно конспекту лекций или учебнику. Составление такого конспекта учит работе с разнообразными источниками, развивает способности выражать свои мысли словами и переносить их на бумагу (и иные носители), позволяет лучше запоминать и понимать материал и существенно упрощает подготовку к экзамену.

В любом случае полезно составление логических схем изучаемого материала. Данный метод способствует детальному осмыслению и обобщению материала. Необходимо регулярно отводить время для повторения пройденного материала, проверяя свои знания, умения и навыки

по контрольным вопросам. Таким образом, умение слушать лекцию и правильно её конспектировать, систематически, добросовестно и осознанно работать над конспектом с привлечением дополнительных источников – залог успешного усвоения учебного материала.

Для осмысленного восприятия теоретического материала рекомендуется заранее ознакомиться с вопросами, рассматриваемыми на лекции.

### Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам)

Раздел	Содержание
<b>1. Физико-химические методы анализа</b>	
1.1. Введение	Исторические аспекты развития аналитической химии; анализ вещества, свойства и характеристики поверхности твердого тела. Классификация методов анализа вещества.
1.2. Химический метод анализа	Химический метод анализа. Качественный и количественный анализы, аналитические реакции, ионное уравнение, системный анализ, групповой реагент. Гравиметрический и титриметрический методы анализа.
1.3. Оптические методы анализа	Теоретические основы фотометрических методов анализа. Законы прохождения света через вещества. Закон Бугера-Ламберта-Бера; метрологические характеристики фотометрического анализа; способы измерения интенсивности светопоглощения; методы определения концентрации веществ в растворе. Нефелометрический, турбидиметрический методы анализа: теоретические основы методов, аппаратура для проведения анализов, практические применение методов.
1.4. Электрохимические методы анализа	Потенциометрия и потенциометрическое титрование, ионометрия. Полярография и амперометрическое титрование.
<b>2. Физико-химические основы хроматографического анализа</b>	
2.1. Хроматография. Общие принципы	Понятие хроматографического процесса, сорбция (адсорбция и абсорбция); адсорбция газа (дисперсионные, ориентационные и индукционные силы). Хроматография газов, типы хроматографии (распределительная и капиллярная). Схема хроматографа и его основные характеристики.
2.2. Основные элементы газохроматографических установок	Хроматографические колонки; детекторы к газовому хроматографу (по теплопроводности; плазменно-ионизационный; электронно-захватный; азотно-фосфорный; плазменно-фотометрический; детектор по электропроводности; фотоионизационный; масс-селективный); интерфейс (эффузионный, струйный, с проницаемой мембраной, открытый с делением потока).
<b>3. Масс-спектрометрический метод анализа вещества</b>	
3.1. Масс-спектрометрия. Общие принципы	Сущность масс-спектрометрического метода анализа вещества. Физические основы масс-спектрометрического анализа. Структурная схема масс-спектрометра. Классификация и назначение

Раздел	Содержание
	масс-спектрометрических приборов.
3.2. Методы ионизации вещества и виды детекторов ионов, применяемые в масс-спектрометрии.	Требования к ионным источникам. Типы ионных источников: с электронным ударом; искровые; фотоионизационные; полевые; с ионной бомбардировкой; лазерные; источники отрицательных ионов; с поверхностной ионизацией; с химической ионизацией. Методы полевой ионизации и полевой десорбции при анализе органических соединений. Методы бомбардировки ускоренными атомами (БУА), плазменной десорбции и экстракции из растворов ионов при атмосферном давлении (ЭРИАД). Типы детекторов ионов в масс-спектрометрах. Элементы конструирования некоторых видов ионных источников и детекторов ионов.
3.3. Статические масс-спектрометры	Статические анализаторы; магнитные анализаторы; анализаторы с однородным и неоднородным полем; масс-спектрометры с двойной фокусировкой со скрещенными полями; циклоидальные масс-спектрометры; масс-спектрометры с последовательно расположенными полями.
3.4. Динамические масс-спектрометры	Особенности динамических масс-спектрометров. Времяпролетные масс-спектрометры; времяпролетный масс-спектрометр с отражением. Радиочастотные масс-спектрометры. Резонансные масс-спектрометры: омегатрон, фарвитрон; магнитный резонансный масс-спектрометр.
3.5. Гиперболоидные масс-спектрометры (ГМС)	Принцип действия ГМС. Классификация ГМС. Траектории движения заряженных частиц в ГМС, уравнения Матье, диаграмма стабильности. ГМС типа трехмерной ионной ловушки. Квадрупольный фильтр масс и монополюсный масс-спектрометр.
<b>4. Эмиссионный и абсорбционный спектральный анализ</b>	
4.1. Эмиссионная спектроскопия	Теоретические основы эмиссионной спектроскопии; атомные и молекулярные спектры; основные узлы спектральных приборов; способы получения и анализа монохроматического излучения. Качественный и количественный спектральный анализ. Атомный эмиссионный анализ, его практическое применение.
4.2. Абсорбционная спектроскопия	Атомно-абсорбционный анализ; теоретические основы метода, основные узлы приборов для атомно-абсорбционного анализа. Качественный анализ, особенности практического применения метода.
<b>5. Электронная микроскопия и рентгеноспектральные методы анализа</b>	
5.1. Электронные эмиссионные методы анализа поверхности.	Термоэлектронный метод, термоэлектронная эмиссионная микроскопия; метод контактной разности потенциалов; метод поверхностной ионизации; метод термической десорбции; метод



Раздел	Содержание
	экзоэлектронной эмиссии; метод автоэлектронной эмиссии; автоионная микроскопия; метод лазерного зонда.
5.2. Растровая электронная микроскопия	Растровые электронные микроскопы для исследования микроструктуры и для регистрации поверхностных потенциалов. Зеркальный и низковольтные растровые электронные микроскопы. Просвечивающий растровый электронный микроскоп.
5.3. Растровый электронный микроскоп – микроанализатор	Растровый электронный микроскоп – микроанализатор; рентгеновские спектры; поглощение рентгеновского излучения. Основные узлы и конструкция рентгеноспектральных приборов. Качественный и количественный рентгеноспектральный анализ. Особенности практического использования метода.
<b>6. Электронная и ионная спектроскопия</b>	
Метод дифракции медленных электронов; электронная оже-спектроскопия; спектроскопия характеристических потерь энергии. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия. Спектроскопия электронного удара. Спектроскопия ионного рассеяния.	
<b>7. Спектроскопия магнитного резонанса</b>	
Сканирующие спектрометры ядерного магнитного резонанса (ЯМР); ЯМР высокого разрешения; приборы для ЯМР; ЯМР с Фурье-преобразованием; электронный парамагнитный резонанс.	
<b>8. Радиометрические (ядерно-физические) методы анализа</b>	
Радиометрические (ядерно-физические) методы анализа. Типы радиоактивного излучения; закон радиоактивного распада; взаимодействие радиоактивного излучения с веществом и счетчики излучения; методики анализа, основанные на измерении радиоактивности, практическое применение.	

## Краткий конспект лекционного материала

### Методы анализа вещества

Физико-химические методы	Химические методы	Физические методы
<p>Аналитический сигнал связан с участием валентных электронов атомов:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Электрохимические</li><li>▪ Вольт-амперометрические</li><li>▪ Титрометрические</li><li>▪ Спектроскопические (оптические)</li><li>▪ Хроматографические</li></ul>	<p>Базируются на кислотно-основных (донорно-акцепторных) реакциях, реакциях комплексообразования, реакциях осаждения.</p>	<p>Аналитический сигнал связан с участием внутренних остовных электронов, энергетических переходов ядер атомов:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Спектроскопические (неоптические)</li><li>▪ Ядерно-физические</li><li>▪ Радиохимические</li></ul>

## 1. Физико-химические методы анализа

### 1.1 Спектроскопические (оптические) методы

Оптические методы основаны на использовании в аналитических целях явлений испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами определяемого вещества или взаимодействия этого излучения с ним.

**Аналитические сигналы**, возникающие при излучении или поглощении квантов анализируемой системой, несут информацию о ее качественном и количественном составе:

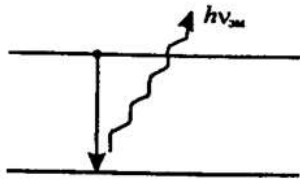
**частота (длина волны) и характер сигнала** определяются специфическими свойствами объекта;

**интенсивность сигнала** пропорциональна количеству частиц, ответственных за появление сигнала.

**Различают: оптическую атомную и оптическую молекулярную спектроскопию.**

# Происхождение атомных и молекулярных спектров

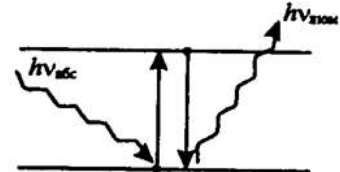
**Атомные спектры** возникают вследствие перехода электрона между энергетическими уровнями атома.



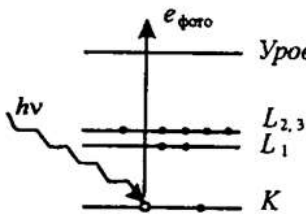
Атомно-эмиссионная спектроскопия



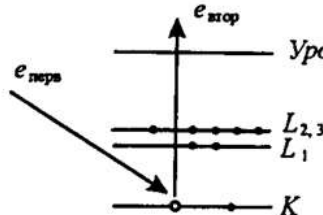
Атомно-абсорбционная спектроскопия



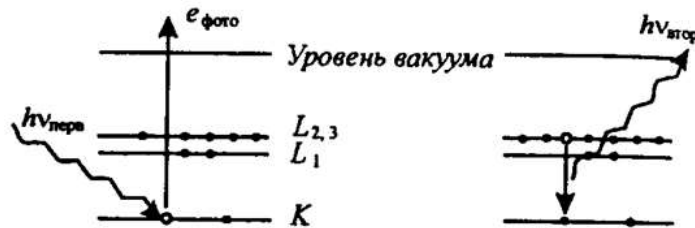
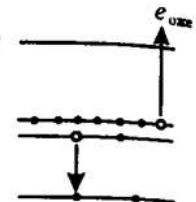
Атомно-флуоресцентная спектроскопия



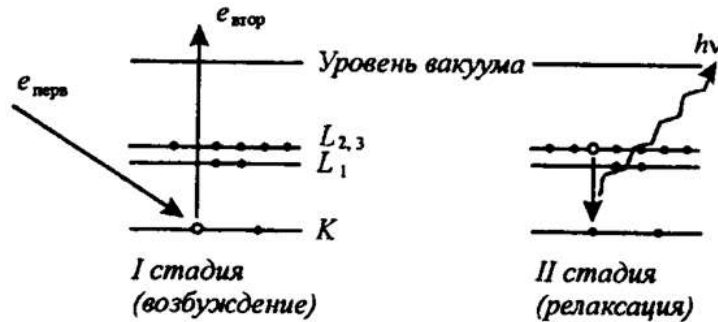
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия



Оже-электронная спектроскопия

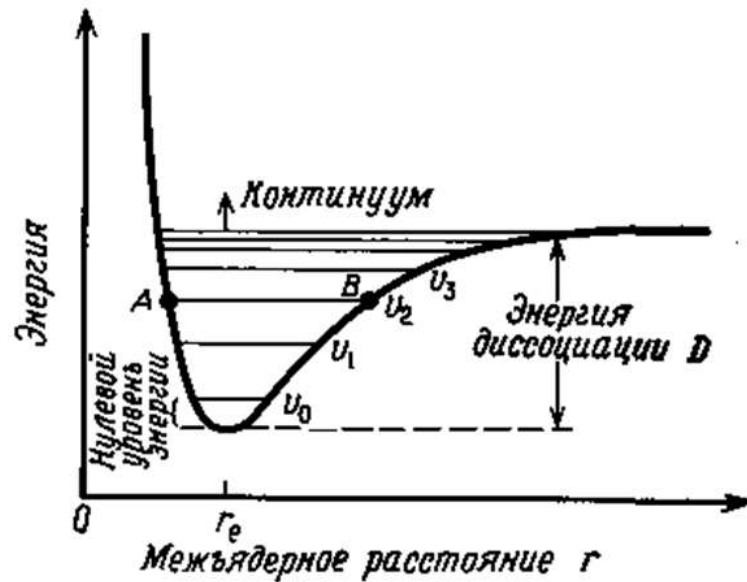


Рентгенофлуоресцентный анализ



Рентгеноэмиссионный анализ

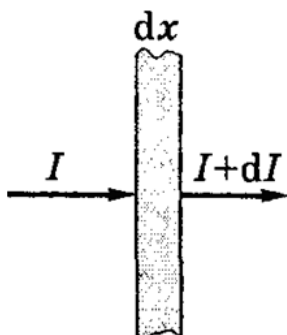
**Молекулярные спектры** возникают вследствие межэлектронных переходов (в видимой области спектра), колебательных переходов (ИК область) и изменении вращательного состояния молекулы (дальняя ИК область).



### 1.1.1 Атомно-абсорбционная спектроскопия

Это методы химического анализа, основанные на измерении поглощения излучения.

Поглощение излучения веществом происходит в соответствии с **законом Ламберта-Бугера-Бера**.



Пусть через однородное вещество распространяется параллельный световой пучок. При прохождении этого слоя  $dx$  интенсивность света уменьшится на величину  $-dI$ :

$$-dI = kCIdx$$

$$\lg(I_0 / I) = \varepsilon_\lambda lC = A$$

$A$  – оптическая плотность

$\varepsilon_\lambda$  – молярный коэффициент поглощения

$C$  – концентрация

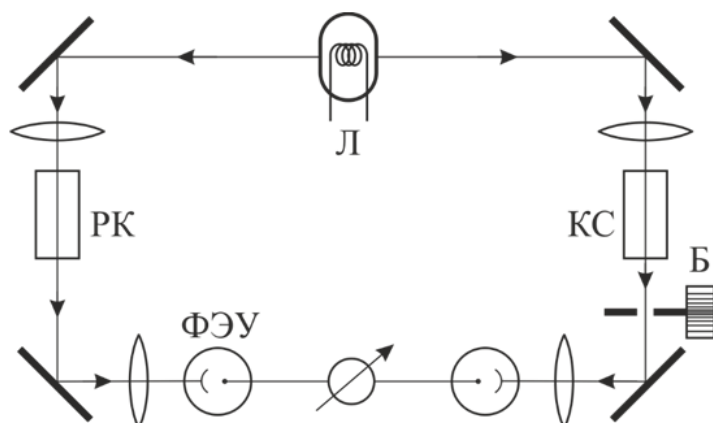
$l$  – толщина слоя

## Наблюдение и регистрация абсорбционных спектров

**Фотометры** используются для серийного определения концентрации пробы.

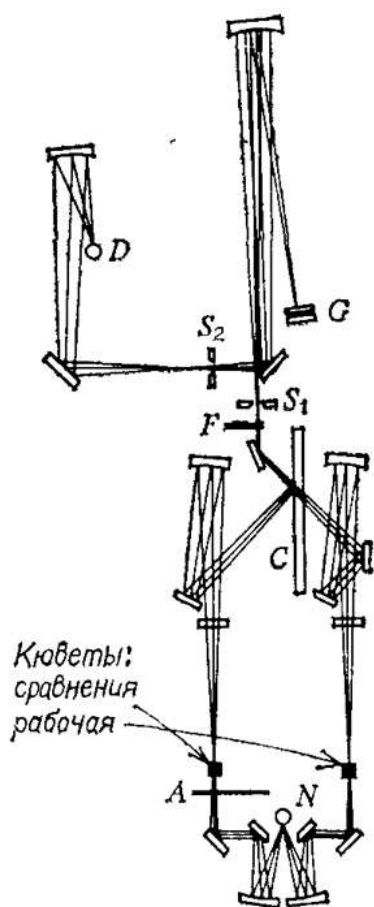
**Спектрофотометры** применяются для изучения селективного поглощения.

Схема фотометра



Л – лампа; РК – рабочая микрокювета; КС – микрокювета сравнения; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; Б – барабан, регулирующий ширину щели.

Схема ИК-спектрофотометра



*N* – источник света;  
*A* – деталь оптического аттенюатора;  
*C* – зеркало;  
*S*<sub>1</sub> и *S*<sub>2</sub> – входная и выходная щели монохроматора;  
*F* – светофильтр;  
*D* – детектор (фотоэлектронный умножитель – ФЭУ);  
*G* – две приставленные друг к другу дифракционные решетки.

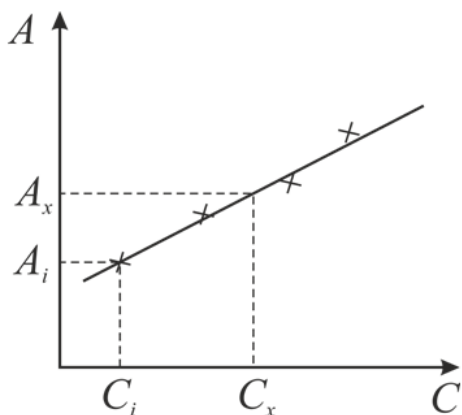
## Качественный и количественный анализ

Цель **качественного анализа** – определение состава пробы.

Для этого имеются таблицы спектров более 2000 соединений и установлен ряд эмпирических корреляционных соотношений.

### Количественный анализ

#### 1. Метод градуировочного графика.



- Берут серию стандартных (с известной концентрацией) окрашенных растворов. Концентрации должны отличаться не менее чем на 30 %, и охватывать область возможных изменений концентрации исследуемого раствора.
- Измеряют их оптические плотности  $A_1, A_2, A_3$  и строят график зависимости  $A$  от  $C$  – градуировочный график.
- Затем измеряют  $A_x$  и по графику находят  $C_x$ .

**2. Метод добавок.** Основан на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества:

$$\begin{aligned} A_x &= \varepsilon_\lambda l C_x \\ A &= A_x + \varepsilon_\lambda l C_0 \end{aligned} \Rightarrow C_x = C_0 \frac{A_x}{A - A_x}$$

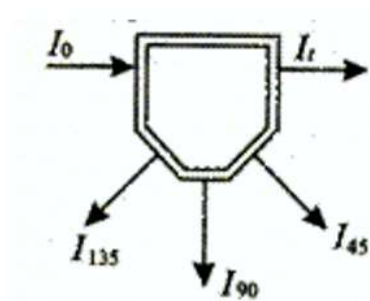
**3. Метод стандартных растворов.** Берут стандартный раствор определяемого вещества с известной концентрации и измеряют его  $A_{ст}$ , затем при тех же условиях измеряют  $A_x$  и применяя закон Бугера-Ламберта-Бера, находят  $C_x$ :

$$\begin{aligned} A_{ст} &= \varepsilon_\lambda l C_{ст} \\ A_x &= \varepsilon_\lambda l C_x \end{aligned} \Rightarrow C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}}$$



## 1.1.2 Нефелометрический и турбидиметрический анализ

В **нефелометрическом** и **турбидиметрическом** анализе используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.



Пробу освещают потоком света с интенсивностью  $I_0$ , а затем, так же как в молекулярной абсорбционной спектроскопии, измеряют интенсивность прошедшего излучения  $I_t$  или определяют интенсивность излучения, рассеянного под определенным углом (например,  $I_{90}$  при  $90^\circ$ ).

С ростом числа частиц суспензии отношение  $I_t/I_0$  уменьшается, а отношения вида  $I_{90}/I_0$  увеличиваются, во всяком случае, до умеренных концентраций.

$\alpha = 0$  – нефелометрия

$\alpha = 90^\circ$  – турбидиметрия

При **турбидиметрических** измерениях величина, называемая **мутностью**, соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному *закону светопоглощения*:

$$S = \lg(I / I_0) = kbN,$$

где  $S$  – мутность;

$k$  – коэффициент пропорциональности (коэффициент мутности);

$b$  – длина пути;

$N$  – число рассеивающих частиц в единице объема.

Для турбидиметрических измерений можно использовать любой фотометр или спектрофотометр. Если растворитель и рассеивающие частицы бесцветны, максимальная чувствительность достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области. Для окрашенных систем оптимальную длину волны необходимо подбирать экспериментально.

Используемое в **нефелометрии** расчетное соотношение следующее:

$$I = K_a C I_0,$$

где  $K_a$  – эмпирическая константа системы ( $a$  – угол, под которым проводят измерения);

$C$  – концентрация.

Конструкции приборов для нефелометрических и люминесцентных измерений идентичны, поэтому любой **флуориметр** можно использовать в качестве **нефелометра**. Многие серийные флуориметры снабжены специальными приспособлениями для нефелометрических измерений.

### **Применение**

1. Селективные аналитические реакции, в результате которых образуется твердое соединение.
2. Для определения средней молекулярной массы полимеров в растворах.
3. Применение лазеров для дистанционного определения частиц, содержащихся в воздушном пространстве.

## **1.1.3 Эмиссионный спектральный анализ**

**Эмиссионный спектральный анализ** основан на получении и изучении спектров испускания (эмиссионных спектров).

### **Качественный анализ**

Проводят по положению и относительной интенсивности отдельных линий в спектрах.

Качественный спектральный анализ основан на индивидуальности эмиссионных спектров каждого элемента и сводится, как правило, к определению длин волн линий в спектре и установлению принадлежности этих линий тому или иному элементу.

Расшифровка спектров осуществляется либо на **стилоскопе** (визуально), либо, чаще всего, на **спектропроекторе** или **микроскопе** после фотографирования спектров на фотопластинку.



## Количественный анализ

Сравнивая интенсивность специально выбранных спектральных линий в спектре пробы с интенсивностью тех же линий в спектрах эталонов, определяют содержание элемента.

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элемента зависит от концентрации этого элемента в пробе. Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации имеет сложный характер. В некотором интервале концентраций при постоянстве условий возбуждения эта зависимость выражается *эмпирическим уравнением Б.Б. Ломакина*:

$$I = aC^b,$$

где  $I$  – интенсивность спектральной линии;

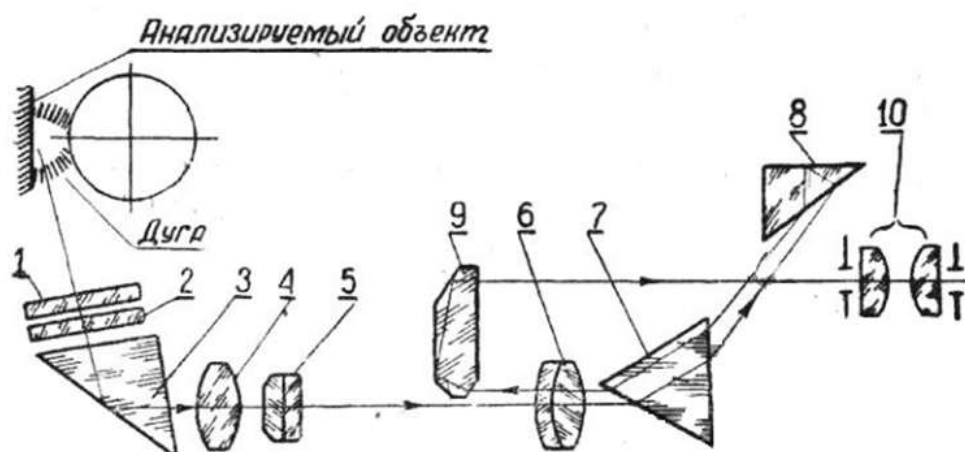
$a$  – постоянная, объединяющая свойства линии (искровая, дуговая линия, узкая, широкая), условия возбуждения (скорость испарения, скорость диффузии) и другие факторы;

$C$  – концентрация элемента в пробе;

$b$  – коэффициент самопоглощения.

В приборах для визуального спектрального анализа используются **стилюскопы** и **стилометры**.

### Схема стилоскопа



1, 2 – защитные стекла; 3 – призма; 4 – конденсатор; 5 – щель спектрографа; 6 – объектив; 7, 8 – диспергирующие призмы; 9 – поворотная призма; 10 – окуляр.

## 1.2 Электрохимические методы анализа

Включают в себя совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества.

### Аналитические сигналы:

- Потенциал
- Электропроводность
- Сила тока и др.

### История:

- 1830 г.: А. Беккерель провёл осаждение ионов свинца и марганца на положительном электроде в процессе электролиза, тем самым, положив начало электрогравиметрии.
- 1839 г.: впервые было проведено потенциметрическое титрование в институте Оствальда в Лейпциге (Германия);
- 1902 г.: появились труды по применению кондуктометрического титрования.

## Классификация электрохимических методов

### Потенциометрия

Метод основан на измерении потенциала электрода, погружённого в анализируемый раствор. Величина потенциала зависит от концентрации ионов.

### Полярография

Метод основан на изучении зависимости между характером поляризации рабочего электрода и концентрацией раствора, в который он помещён.

### Электрогравиметрия

Метод основан на выделении из раствора определяемого вещества с помощью электролиза. По массе осажденного на контрольном электроде вещества производят анализ.

### Кондуктометрия

Метод основан на измерении электропроводности раствора анализируемого электролита, которая зависит от концентрации электролита и изменяется пропорционально изменению концентрации.

## 1.2.1 Потенциометрия

**Потенциометрический метод анализа** основан на использовании зависимости потенциала специального датчика – *измерительного электрода*, от состава анализируемого раствора. Измерительный электрод селективно реагирует на определенный ион (или группу ионов), а его потенциал зависит от содержания этих ионов в растворе.

### **Измерительные электроды:**

- *pH-электроды*, т.е. электроды селективные к иону водорода;
- электроды селективные к прочим ионам, которые называют *ионоселективными электродами*.

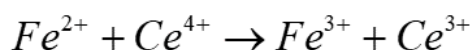
### **Факторы, определяющие выбор измерительных электродов:**

- Параметры анализируемой среды (диапазон концентраций анализируемого иона, температура, наличие мешающих ионов и др.);
- Методика анализа (прямая потенциометрия, потенциометрическое титрование, методы добавок).
- Режим измерений (непрерывный, периодический).
- Точность измерений.
- Требования и ограничения со стороны применяемых измерительных приборов и прочего оборудования.

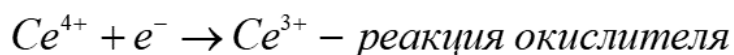
## Образование электродных потенциалов

Электродные потенциалы образуются благодаря **окислительно-восстановительным реакциям**, при которых происходит переход электронов между реагирующими частицами.

Пример:

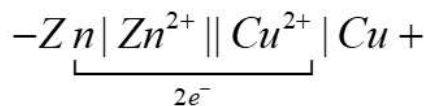
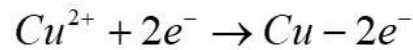
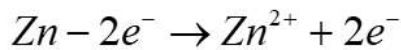
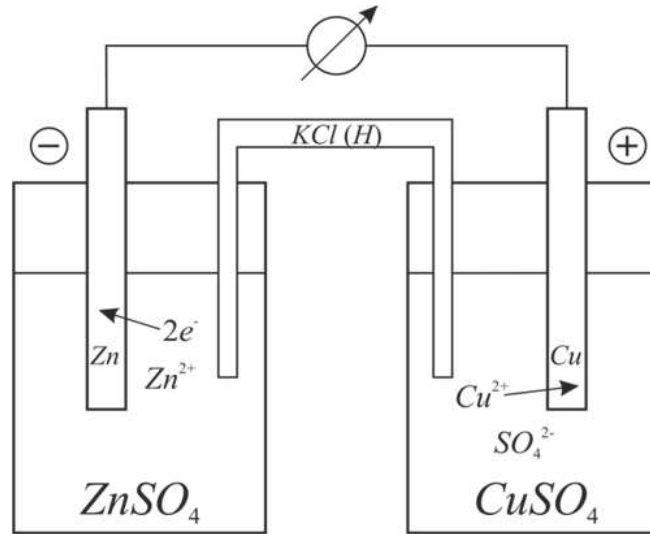


Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций, одна из которых отражает превращение окислителя, а другая – восстановителя:



Реакция окисления-восстановления идет в сторону образования более слабых восстановителей и более сильных окислителей.

Каждый из электродов погружается в раствор своей соли.



## Водородный электрод

**Электрод** – это система, состоящая из металла, погруженного в раствор электролита. Абсолютное значение разности потенциалов на границе двух фаз разной природы металл – электролит измерить нельзя, однако можно измерить разность потенциалов двух различных электродов, потенциал одного из них условно принимают за нулевой.

Таким эталонным электродом выбран **водородный электрод** в стандартных условиях.

Платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью), погружают в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода равной  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Через эту систему пропускают газообразный водород под давлением  $100 \text{ кПа}$  и при  $T = 298 \text{ К}$ .

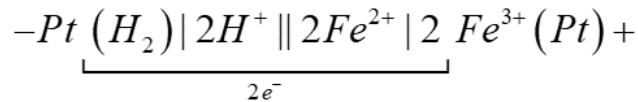
Платиновая чернь адсорбирует водород, который электрохимически взаимодействует с  $H^+$  по уравнению



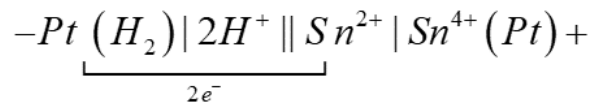
Значение потенциала этого электрода принимают за ноль:  $E_{2H^+/H_2}^0 = 0$

и относительно него проводят измерения.

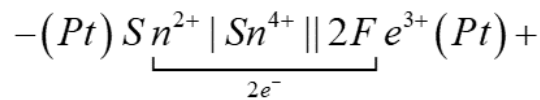
Например,



( $E^o = 0,771$  В – ст. потенциал окисления);



( $E^o = 0,15$  В – ст. потенциал восстановления);



( $E = 0,771 - 0,14 = 0,621$  В – потенциал ячейки).

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала  $E$  от концентрации и температуры передается **уравнением Нернста**:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{восст}}$$

где  $E^o$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал;

$F$  – постоянная Фарадея ( $F = 96500$  Кл);

$n$  – число электронов, принимающих участие в электродном процессе;

$a_{ок}$ ,  $a_{восст}$  – активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества.

При подстановке численных значений констант в уравнение и переходе к десятичным логарифмам и температуре  $25^\circ\text{C}$  получаем

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{восст}}$$



## Ион-селективные электроды

**Ион-селективные электроды** – электрохимические полуэлементы, у которых разность потенциалов на границе раздела фаз «электрод - электролит» зависит от концентрации (активности) определяемого иона в растворе.

Электродом обычно является твёрдая или жидкая мембрана, способная обмениваться ионами с анализируемым раствором. Если ионы в раствор электролита проникают из мембраны, то её поверхность приобретает заряд, противоположный заряду перешедших в раствор ионов и на границе раздела фаз возникает потенциал, величина которого зависит от концентрации (активности) данных ионов в растворе.

Если мембрана разделяет два раствора с активностями  $a_1$  и  $a_2$ , то потенциал определяется уравнением Нернста:

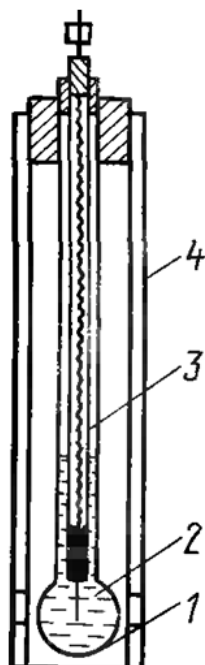
$$E = E^0 + 0,0591 \lg(a_1 / a_2)$$

Если  $a_2 = const$ , тогда:  $E = E^0 + 0,591 \lg(a_1)$

т.е. потенциал индикаторного ион-селективного электрода зависит только от активности ионов первого раствора.

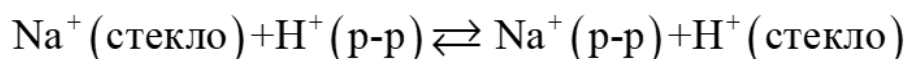
### Стеклянный электрод

Предназначен для измерения *pH-фактора* растворов



- 1 – стеклянный шарик (толщина стенок 0,06-0,1 мм, изготовлен из стекла состава, обладающего повышенной электропроводностью);
- 2 – стандартный раствор  $HCl$  с добавками  $KCl$  или  $NaCl$ ;
- 3 – токоотвод – серебряная проволока, покрытая труднорастворимой солью серебра  $AgCl$ ;
- 4 – защитная трубка.

Ионы водорода из раствора кислоты обмениваются на ионы натрия в стекле шарика и на границе стекло – кислота устанавливается равновесие:



Концентрация ионов водорода на внутренней поверхности стеклянной мембраны находится в равновесии с внутренним раствором  $HCl$  и на границе **мембрана – внутренний раствор** устанавливается равновесный потенциал  $E_1$ :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{H^+}(x)}{a_{H^+}(1)} \right)$$

При погружении стеклянного электрода в исследуемый раствор ионы водорода начинают перемещаться через стекло шарика (мембрану) из раствора с большой активностью, при этом на границе **мембрана – внешний раствор** возникает равновесный потенциал  $E_2$ :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{H^+}(2)}{a'_{H^+}(2)} \right)$$

Разность этих потенциалов даёт общий потенциал стеклянного электрода:

$$E_{cm} = E_1 - E_2 = const + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}(x)$$

## Другие типы электродов

**Электроды с кристаллической мембраной:** используют моно- или поликристаллы труднорастворимых в воде солей с ионным характером; перенос заряда происходит за счёт дефектов кристаллической решётки – ионы перемещаются в пустующие узлы решётки.

**Электроды с пленочной мембраной:** тонкоизмельчённое активное вещество – кристаллы – заключено в неэлектропроводную матрицу из полистирола, каучука, полиэтилена и др.; в качестве активного вещества применяют соли – галогениды, сульфиты, оксалаты и др.

**Электроды с жидкой мембраной:** раствор сравнения отделён от анализируемого тонким слоем органической жидкости, содержащей жидкий ионит, не смешивающийся с водой, но селективно реагирующий с определяемым ионом.

**Электроды с газовой мембраной:** проходя через газопроницаемую мембрану, газ растворяется и с помощью электродов определяется концентрация обращающихся ионов в растворе.

## 1.2.2 Полярография

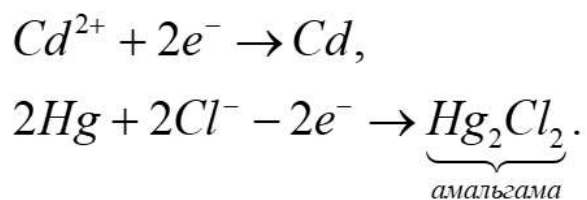
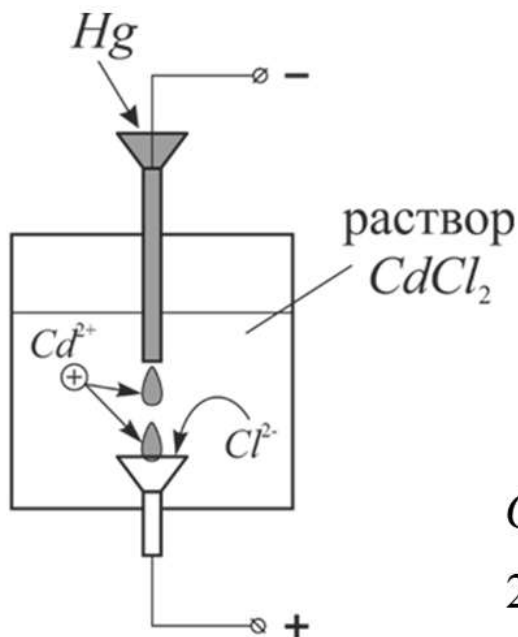
**Полярография (вольтамперометрия)** основана на изучении поляризационных или вольтамперных кривых, которые получаются, если при электролизе раствора анализируемого вещества постепенно повышать напряжение и фиксировать при этом силу тока.

Электролиз проводят с использованием легко поляризуемого электрода с небольшой поверхностью, на котором происходит электровосстановление или электроокисление вещества.

Полярографический метод анализа открыл чешский ученый *Я.Гейровский* (1922 г.), за что ему в 1959 г. была присуждена Нобелевская премия по физике.

Гейровский проводил электролиз на **ртутном капающем электроде (РКЭ)** и вольтамперометрию, связанную с использованием РКЭ, стали называть *полярографией*.

### Ртутно-капающий электрод (РКЭ)

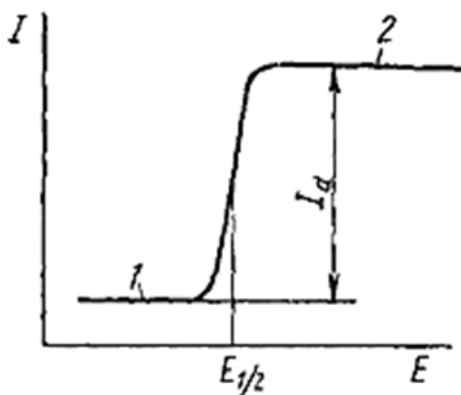




Потенциал ртутного катода, на котором протекает обратимый процесс, выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} a_M}{a_A} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} \gamma_M c_M}{\gamma_A c_A},$$

где  $a_{Hg}$  – это активность ртути в амальгаме,  
 $c_M$  и  $\gamma_M$  – концентрация и коэффициент активности  
 восстанавливаемых ионов в приэлектродном слое,  
 $c_A$  и  $\gamma_A$  – концентрация и коэффициент активности амальгамы.



Полярограмма:

- 1 – остаточный ток,
- 2 – диффузионный ток,
- $E_{1/2}$  – потенциал полуволны.

$$\left. \begin{aligned} I &= k_M (c_M^0 - c_M) \\ I_d &= k_M c_M^0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow c_M = \frac{I_d - I}{k_M}$$

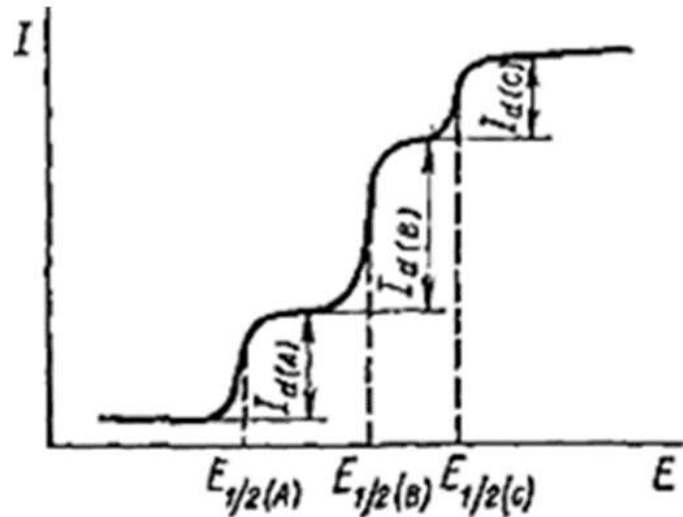
$$c_A = k'_A I$$

$$E = E^0 + \underbrace{\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} \gamma_M}{\gamma_A k'_A k_M}}_{E_{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}$$

Потенциал полуволны является качественной характеристикой иона в растворе данного фонового электролита и **определение потенциала полуволны составляет основу качественного полярографического анализа.**

Если в растворе находится несколько веществ, потенциалы полуволны которых различаются на 100 мВ и больше, то на полярограмме будет не одна волна, а несколько (по числу восстанавливаемых ионов), а возможно и больше, так как при ступенчатом восстановлении один ион может давать две волны.



Полярограмма при наличии в растворе восстанавливаемых веществ А, В и С

Связь диффузионного тока  $I_d$  с концентрацией иона  $c_M$  и другими величинами передается уравнением Ильковича:

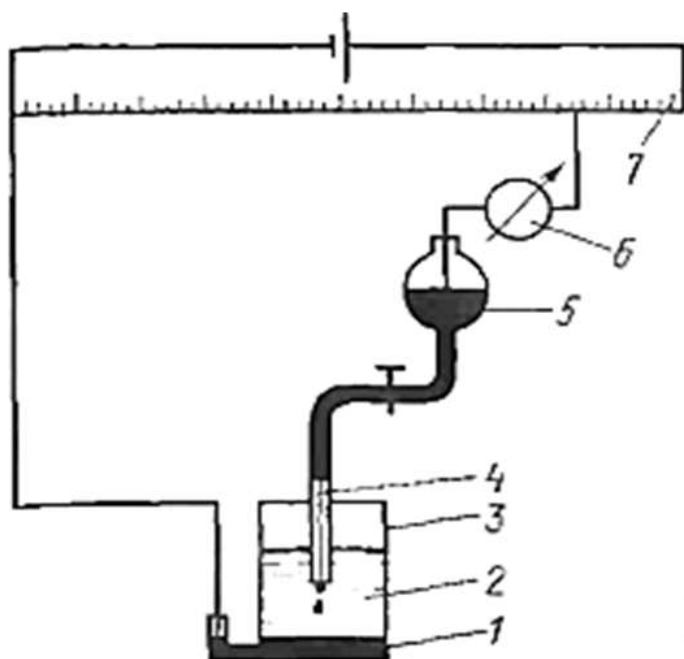
$$I_d = 605zD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c_M = kc_M,$$

где  $z$  – заряд иона;  $D$  – коэффициент диффузии;  $m$  – масса ртути, вытекающий из капилляра в 1 с, мг;  $t$  – время образования капли (период капания).

Коэффициент пропорциональности  $k$  в формуле обычно устанавливают с помощью стандартных растворов.

**Линейная зависимость является основой количественного полярографического анализа.**

## Схема полярографической установки



- 1 – слой ртути;
- 2 – анализируемый раствор;
- 3 – электролизер;
- 4 – РКЭ;
- 5 – резервуар с ртутью;
- 6 – гальванометр;
- 7 – делитель напряжения.

### Основные достоинства полярометрического метода:

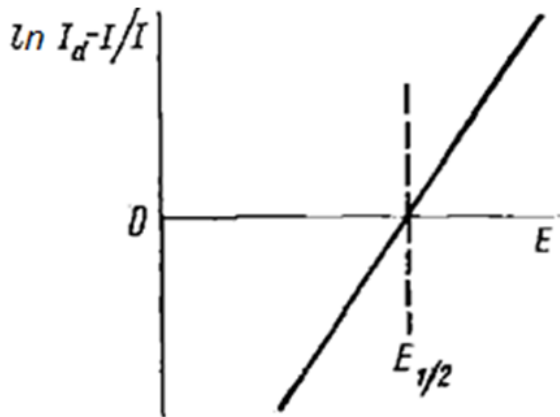
- быстрота анализа;
- возможность определения нескольких веществ в смеси без предварительного разделения;
- достаточно высокая точность и применимость к анализу небольших содержаний определяемого элемента.

Погрешность полярографического анализа в обычных условиях составляет  $\pm 2\%$  для растворов концентрации порядка  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  моль/л и около  $\pm 5\%$  для более разбавленных.

## Качественный анализ

Методы прямой полярографии основаны на непосредственном применении уравнения полярографической волны и уравнения Ильковича, из которых следует, что

$$\ln \frac{I - I_d}{I} \sim E$$



Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  не зависит от концентрации и является качественной характеристикой вещества. Обычно потенциал полуволны определяют графическим методом.

## Количественный анализ

1. Метод градуировочного графика
2. Метод стандартных растворов
3. Метод добавок

[см. метод атомно-абсорбционной спектроскопии]

### 4. Дифференциальная полярография

Методы дифференциальной полярографии используют кривые

$$\frac{dI}{dE} = f(E)$$

Из уравнения  $E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}$ ,

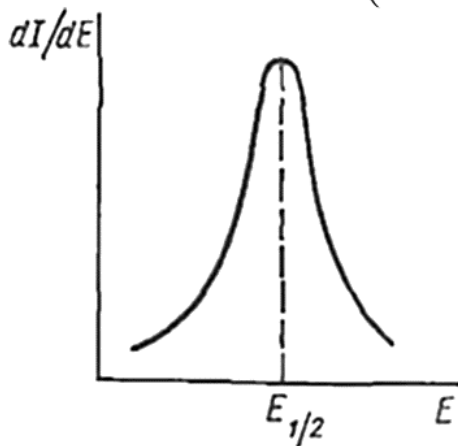
после его потенцирования, следует

$$\frac{I_d}{I} - 1 = \exp\left(\frac{E - E_{1/2}}{RT} nF\right)$$

$$I = \frac{I_d}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{1/2}}{RT} nF\right)} = \frac{I_d}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{1/2}}{k}\right)}$$

Продифференцируем это выражение по  $E$ :

$$\frac{dI}{dE} = \frac{I_d}{k \left(1 + \exp\left(\frac{E - E_{1/2}}{k}\right)\right)^2} \exp\left(\frac{E - E_{1/2}}{k}\right)$$



Чтобы найти положение максимума, продифференцируем это уравнение еще раз по  $E$  и приравняем производную нулю. Тогда получим, что в точке максимума

$$E_{\max} = E_{1/2}$$

Ордината в точке максимума пропорциональна силе диффузионного тока и является, таким образом, мерой концентрации вещества:

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{E=E_{1/2}} = \frac{nF}{4RT} I_d$$

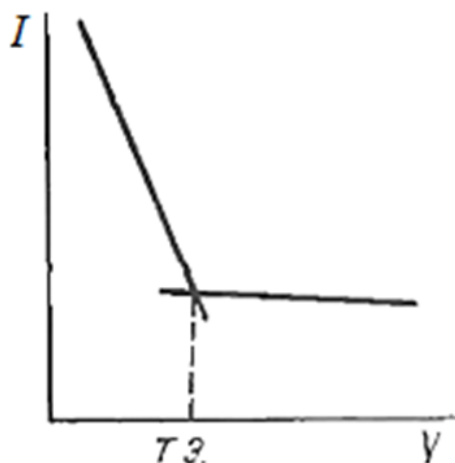
#### Достоинства метода:

- Значительно более высокая разрешающая способность, позволяющая определять в одном растворе ионы с близкими потенциалами  $E_{1/2}$  полувольты.
- Высокая точность, так как фиксировать положение максимума и измерять его высоту можно с более высокой точностью, чем определять аналогичные характеристики в методе обычной полярографии.

## 5. Амперометрическое титрование

В процессе амперометрического титрования после прибавления отдельных порций реактива отмечают силу тока при напряжении, соответствующем величине предельного тока.

По этим данным строят кривую в координатах «сила тока – объем титранта»  $I = f(V)$  и графически находят **точку эквивалентности (Т.Э.)**.



Вид кривой зависит от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию – определяемое вещество, титрант или продукт реакции.

В качестве индикаторного электрода обычно применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды.

### Практическое применение

1. Определение многих металлов (Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Sn, Zn, Fe, Bi, U, V и др.) в рудах, концентратах, сплавах и иных природных и технических объектах.

При достаточно различающихся потенциалах полуволны ( $\Delta E_{1/2} > 0,1$  В) возможно количественное определение нескольких элементов без предварительного разделения.

2. Определение хромат-, иодат-, молибдат-ионов и некоторых других, а также многих органических соединений: альдегидов, кетонов, азо- и нитро-соединений и т. д.

3. Анализ биологически важных материалов: крови, сыворотки и т. д.

4. Интенсивно развиваются также современные вольтамперометрические методы: с быстрой разверткой потенциала, переменноточковая, инверсионная, импульсная и т. д.

## 1.2.3 Кондуктометрия

**Кондуктометрические методы анализа** основаны на измерении электропроводности исследуемых растворов.

### Методы кондуктометрического анализа

- 1) Прямая кондуктометрия – непосредственное определение концентрации электролита путем измерения электропроводности раствора с известным качественным составом.
- 2) Кондуктометрическое титрование – определение содержания вещества по излому кривой титрования. Кривую строят по измерениям удельной электропроводности анализируемого раствора, меняющейся в результате химических реакций в процессе титрования;
- 3) Хронокондуктометрическое титрование – определение содержания вещества по затраченному на титрование времени, автоматически фиксируемого на диаграммной ленте регистратора кривой титрования.

Кондуктометрический анализ основан на измерении удельной ( $\chi$ ) или эквивалентной ( $\lambda$ ) электропроводности исследуемых растворов электролитов, которые связаны с концентрацией простым соотношением:

$$\lambda = \frac{1000}{c} \chi$$

где  $c$  – концентрация электролита, г-эquiv/см<sup>3</sup>;

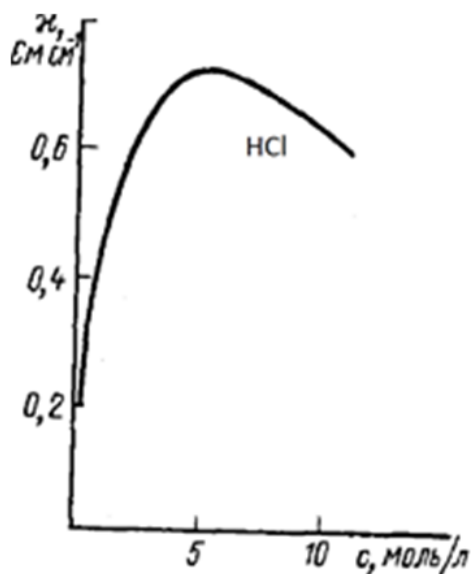
$\chi$  – удельная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;

$\lambda$  – эквивалентная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>г-эquiv<sup>-1</sup>.

**Грамм-эквивалентом (г-эquiv)** какого-либо вещества называется количество граммов его, химически равноценное (эквивалентное) одному грамм-атому (или грамм-иону) водорода в данной реакции.



## Зависимость электропроводности от концентрации



Максимум на кривой  $\chi = f(c)$  – это суммарный результат действия двух факторов.

*Первый* – с ростом концентрации происходит увеличение числа ионов, и как следствие возрастание электрической проводимости.

*Второй* – с ростом концентрации возрастают силы межмолекулярного взаимодействия, из-за чего происходит образование межмолекулярных ассоциатов или ионных пар, увеличивается вязкость раствора и проявляются другие эффекты, снижающие скорость движения ионов и вызывающие уменьшение электрической проводимости.

Для аналитических измерений обычно используется участок кривой с возрастающей удельной электрической проводимостью.

## Зависимость электропроводности от температуры

Обычно при повышении температуры раствора происходит уменьшение его вязкости и увеличение подвижности ионов, что естественно, приводит к росту  $\chi$  и  $\lambda$ . Поэтому все кондуктометрические измерения следует проводить в термостатированных условиях, и в ходе кондуктометрического титрования следить за **постоянством температуры**.

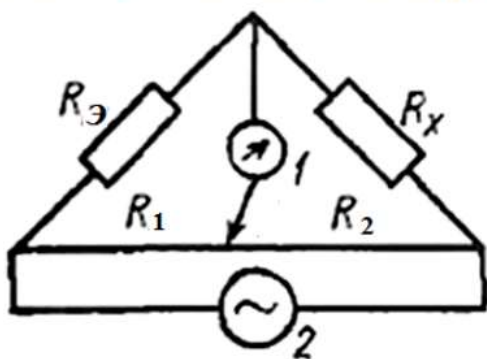
## Зависимость электропроводности от природы растворителя

Существенное влияние на электрическую проводимость оказывает диэлектрическая проницаемость растворителя.

Одним из наиболее широко применяемых неводных растворителей в аналитической химии является **диоксан**, имеющий низкую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon \sim 2$ ) и смешивающийся с водой в любых отношениях.



## Схема установки для определения электрической проводимости



### Мостик Уитстона:

1 – нуль-гальванометр;

2 – источник переменного тока

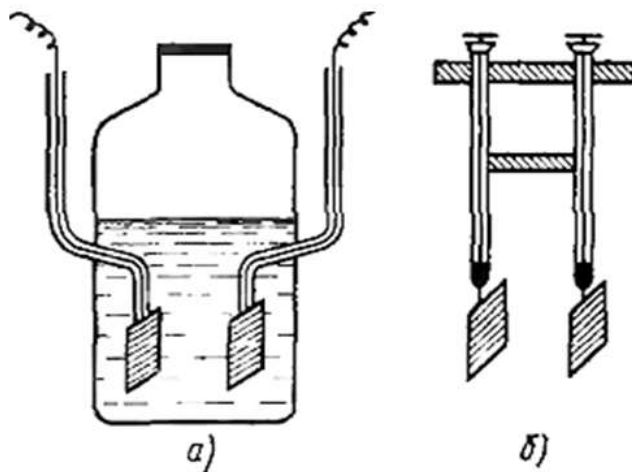
Для питания моста обычно используется переменный ток частотой  $\sim 1$  кГц. Постоянный ток нежелателен, т.к. вызывает электролиз раствора.

Положение передвигного контакта подбирается таким образом, чтобы нуль-гальванометр не показывал ток (или ток был минимальным). Тогда сопротивление ячейки  $R_x$  можно рассчитать по формуле

$$R_x = R_э \frac{R_2}{R_1} = R_э \frac{l_2}{l_1},$$

где  $R_э$  – эталонное сопротивление,  $R_1, R_2$  – сопротивления плеч реохорда;  $l_1$  и  $l_2$  – длины плеч реохорда.

## Конструкция измерительной ячейки



*a* – ячейка с жестко закрепленными электродами, *б* – погружные электроды.

Истинная электрическая проводимость раствора  $\chi$  пропорциональна экспериментально измеренной величине  $\chi'$ :

$$\chi = k\chi'$$

Константа сосуда  $k$  зависит от площади электродов, расстояния между ними, от формы сосуда и объема раствора, проводящего ток.

Константу сосуда находят экспериментально по электрической проводимости стандартных растворов с хорошо известными значениями  $\chi$  в широкой области температур и концентраций.

Обычно в качестве стандартных используют водные растворы хлорида калия.

## Прямая кондуктометрия

Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

Обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов.

Кондуктометрические измерения дают информацию, главным образом, лишь о общей концентрации ионов в растворе.

Малая селективность кондуктометрического метода является одним из его существенных ограничений.

## Кондуктометрическое титрование

В ходе титрования следят за изменением удельной электропроводности (или сопротивления) раствора по мере прибавления титранта. Кривая кондуктометрического титрования является графическим изображением полученных результатов и может быть использована для определения точки эквивалентности (ТЭ), если имеет излом. При титровании широко применяют реакции кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, осаждения, окисления-восстановления.

## 1.3 Хроматография. Классификация методов хроматографического анализа. Принципы хроматографического разделения.

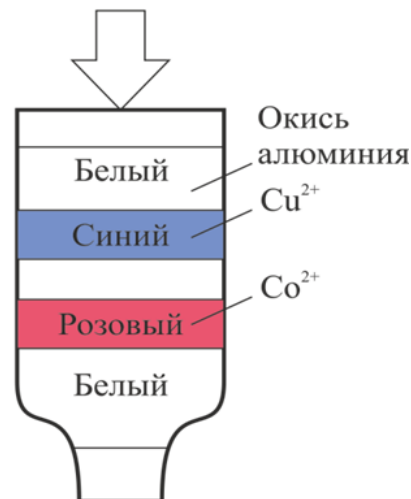
Основоположник хроматографии: русский ученый-ботаник *М.С. Цвет* (1903 г.)

М.С. Цвет показал, что по мере движения хлорофилла в потоке растворителя по трубке, заполненной порошком мела, первоначальное зеленое кольцо расщепляется на несколько разноцветных колец, каждое из которых соответствует составной части хлорофилла.

«Хроматография» – дословно «цветопись»

Два основных процесса: • сорбция; • десорбция.

Раствор солей меди и кобальта

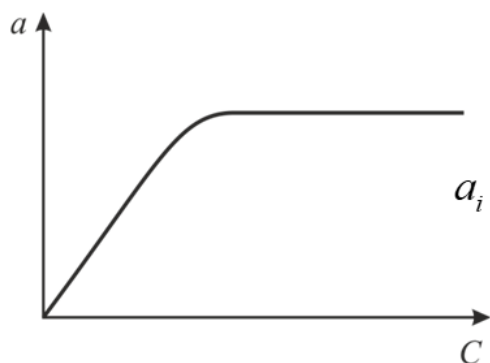


**Сорбция** – это поглощение газов, паров или растворенных веществ (**сорбатов**) твердыми или жидкими поглотителями (**сорбентами**). Обратный процесс – **десорбция**.

### 1.3.1 Теория адсорбции Ленгмюра

**Адсорбция** – концентрирование вещества (**адсорбата**) на поверхности раздела фаз (**адсорбента**), вызванное физико-химическим взаимодействием адсорбата и адсорбента.

**Уравнение Ленгмюра:**  $a = n \frac{bC}{1 + bC}$ , где  $n$  – количество активных центров;  $b$  – константа скоростей сорбции-десорбции молекул.



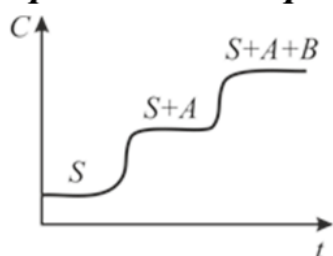
$a_i = n \frac{b_i C_i}{1 + \sum_i b_i C_i}$  – при адсорбции смеси нескольких веществ, для  $i$ -го компонента:

$a = nbC = \Gamma C$  – уравнение Генри ( $\Gamma$  – коэффициент Генри)

Таким образом, хроматография – физико-химический метод разделения вещества, основанный на перемещении дискретной зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.

## 1.3.2 Получение хроматограмм

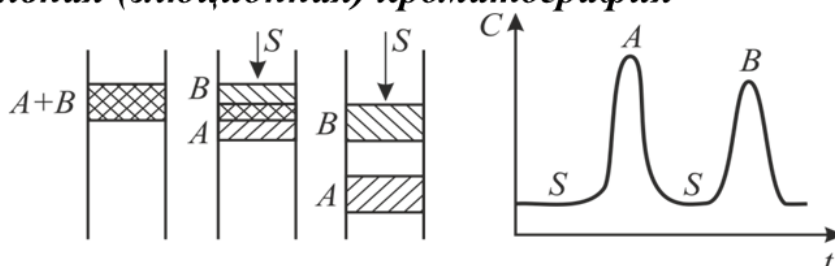
### Фронтальная хроматография



**Достоинства:** простота, отсутствие необходимости в элюенте.

**Недостатки:** необходимость регистрации сорбента после каждого разделения, возможность получения в чистом виде лишь 1-го компонента.

### Проявительная (элюционная) хроматография



**Достоинства:** сорбент непрерывно регенерируется элюентом (можно проводить последовательно анализ разных смесей); при выборе соответствующих условий, отдельные компоненты могут быть полностью изолированы друг от друга.

**Недостатки:** требуется большое количество элюента.

### Вытеснительная хроматография

Смесь  $A+B$  в растворителе  $S$  промывают веществом  $D$  — вытеснителем, который сорбируется лучше, чем  $A$  и  $B$ . В результате образуются отдельные примыкающие друг к другу зоны компонентов, которые располагаются в порядке увеличения их сорбируемости.

**Достоинства:** концентрации веществ  $A$  и  $B$  не уменьшаются.

**Недостатки:** зоны компонентов  $A$  и  $B$  плотно примыкают друг к другу (вещества полностью не разделяются); необходимость регенерации сорбента.

## 1.3.3 Теория хроматографического разделения

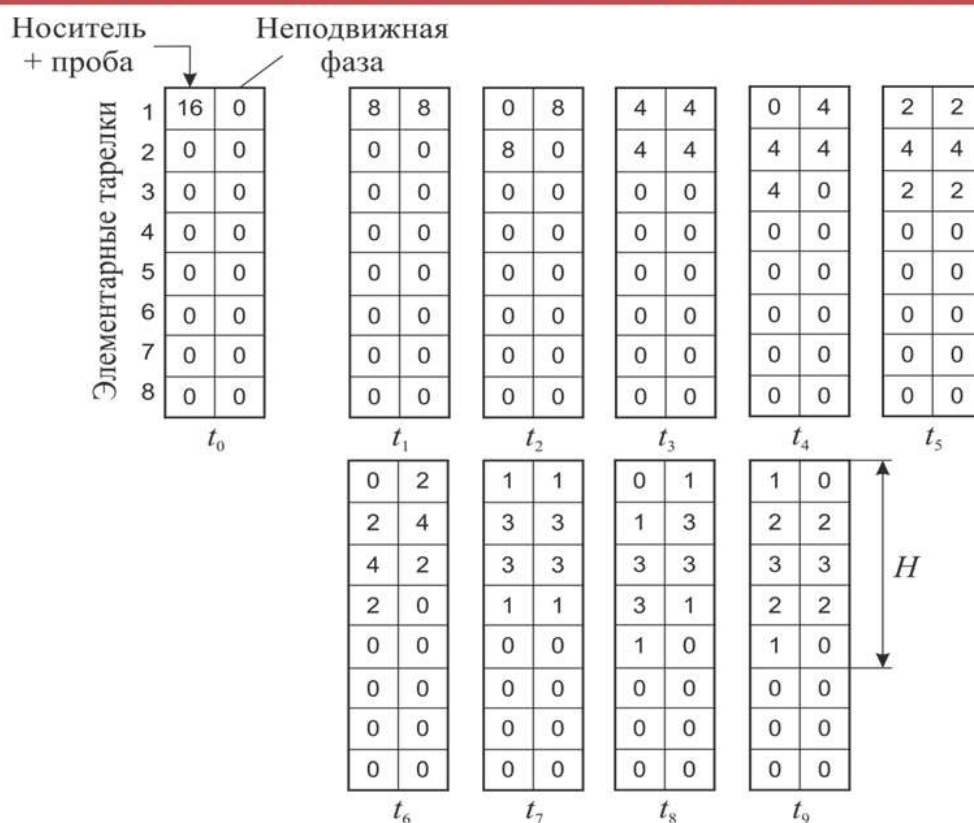
### Теория теоретических тарелок

Метод теоретических тарелок (ТТ) разработан британскими биохимиками А. Мартином и Р. Синджем (1941 г.), получившими в 1952 году Нобелевскую премию.

Теория ТТ тарелок основана на следующих допущениях:

- 1) колонка состоит из определенного числа теоретических ступеней (тарелок);
- 2) равновесие на каждой тарелке считается достигнутым до того, как подвижная фаза переместиться на следующую тарелку (т. е. мгновенно);
- 3) число сорбируемых компонентов пробы на каждой тарелке в любой момент времени значительно меньше числа сорбируемых компонентов элюента (т. е. вводимая проба должна быть малой);
- 4) все протекающие в колонке процессы протекают независимо друг от друга.

**Теоретическая тарелка – это гипотетическая зона, высота которой соответствует достижению равновесия между двумя фазами.**



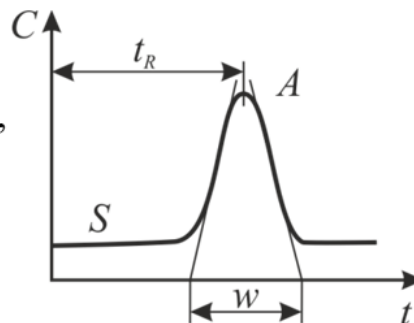


**Эффективность колонки** – это характеристика качества колонки, определяемая числом  $N$  теоретических тарелок и высотой  $H$  теоретической тарелки.

**Число  $N$  теоретических тарелок:**

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{w} \right)^2 = 5,55 \left( \frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2,$$

где  $t_R$  – время удержания;  
 $w$ ,  $w_{1/2}$  – ширины пика по основанию  
 и на полувысоте соответственно.



*Чем больше теоретических тарелок в колонке, т.е. чем большее число раз устанавливается равновесие, тем эффективнее колонна.*

**Высота  $H$ , эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ):**

$$H = \frac{L}{N},$$

где  $L$  – длина колонки в сантиметрах.

*При уменьшении величины  $N$  пики становятся более острыми.*

## Кинетическая теория

**Уравнение Ван-Деемтера:**

$$H = A + \frac{B}{v} + Cv,$$

где  $H$  – ВЭТТ;  $A$  – величина, учитывающая вихревую диффузию,  $B$  – молекулярную диффузию,  $C$  – сопротивление массопереносу;  $v$  – линейная скорость потока.

$$A = d\lambda,$$

где  $d$  – диаметр частиц сорбента,  $\lambda$  коэффициент гомогенности упаковки колонки ( $\lambda = 0,1 - 0,8$ ).

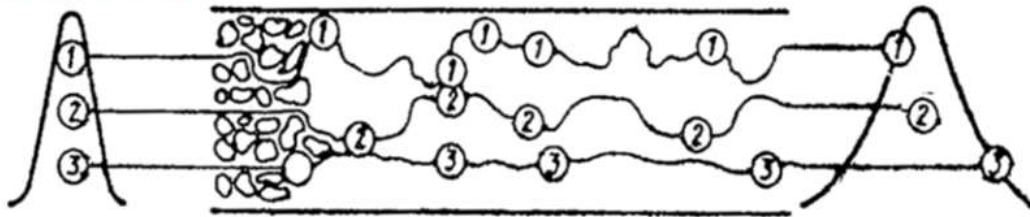
$$B = 2\gamma D,$$

где  $\gamma$  – коэффициент ограничения диффузии наполнением колонки,  $D$  – коэффициент диффузии.

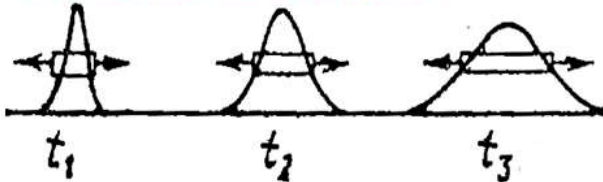
$$C = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d^2}{D}$$

где  $d$  – толщина пленки неподвижной фазы;  $D$  – коэффициент диффузии вещества в неподвижной фазе;  $k'$  – фактор емкости колонки.

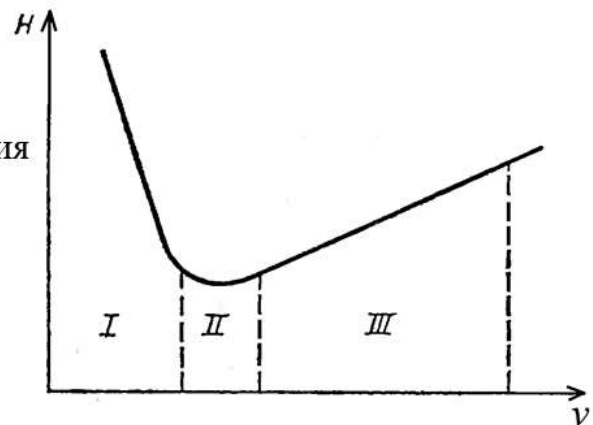
### Вихревая диффузия



### Молекулярная диффузия



- I – преобладает молекулярная диффузия
- II – преобладает вихревая диффузия
- III – преобладает сопротивление массопереносу



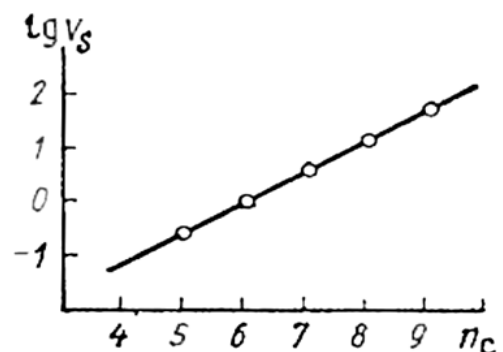
## 1.3.4 Качественный анализ

Предусматривается расшифровка хроматограмм по характеристикам удерживания: время удерживания  $t_R$ , удерживаемый объем  $V_R$ , относительный удерживаемый объем, индексы удерживания и др.

### Индексы Ковача

$$I = 100 \frac{\lg V_x - \lg V_z}{\lg V_{z+1} - \lg V_z} + 100z$$

где  $V_x$  – удерживаемый объем определяемого вещества;  $V_z$  и  $V_{z+1}$  – удерживаемые объемы насыщенных углеводородов с числом атомов углерода в молекуле, равным  $z$  и  $z+1$ .



Углеводороды для идентификации интересующего нас вещества подбирают такие, чтобы соблюдалось условие:  $V_z \leq V_x \leq V_{z+1}$ .

Сведения о структуре неизвестного вещества можно получить, сравнивая разность  $\Delta I$  индексов удерживания этого вещества на полярной и неполярной неподвижных фазах с табличными значениями  $\Delta I$ .



### 1.3.5 Количественный анализ

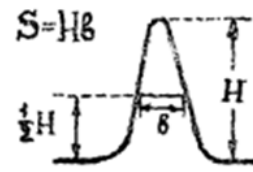
Метод нормировки основан на расчете процентного состава компонентов, используя площади пиков

$$x_i = \frac{S_i}{\sum_i S_i} 100 \%$$

$x_i$  – процентное содержание  $i$ -го компонента;

$S_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента;

$\sum_i S_i$  – сумма площадей всех пиков хроматограммы.



Поправочные коэффициенты, учитывающие свойства веществ, способ детектирования, конструкцию детектора:

$$k_i = \frac{S_M q_X}{S_X q_M}$$

$S_M$  и  $S_X$  – площади пиков вещества метки и исследуемого вещества в искусственной смеси.

$$x_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i S_i k_i} 100 \%$$

#### Метод абсолютной градуировки прибора

В хроматограф вводят различные точно измеренные количества индивидуального вещества и по данным хроматографирования устанавливают прямую связь между площадью (или высотой) пика и количеством введенного вещества:

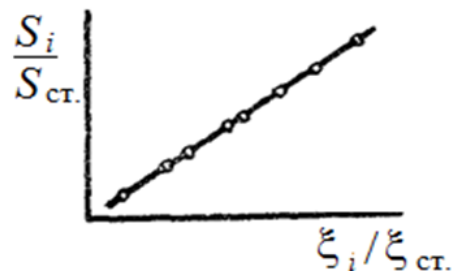
$$x_i = k \frac{S_i}{\xi} 100 \%$$

$\xi$  – навеска (масса вещества, необходимая для анализа),

$k$  – градуировочный коэффициент.

#### Метод внутреннего стандарта

Хроматографируют серию смесей с известным весовым соотношением анализируемого вещества и стандарта. В качестве стандарта выбирают такой индивидуальный продукт, который отсутствует в анализируемой смеси и в виде индивидуального пика выходит на хроматограмме.



## 1.3.6. Газо-адсорбционная хроматография

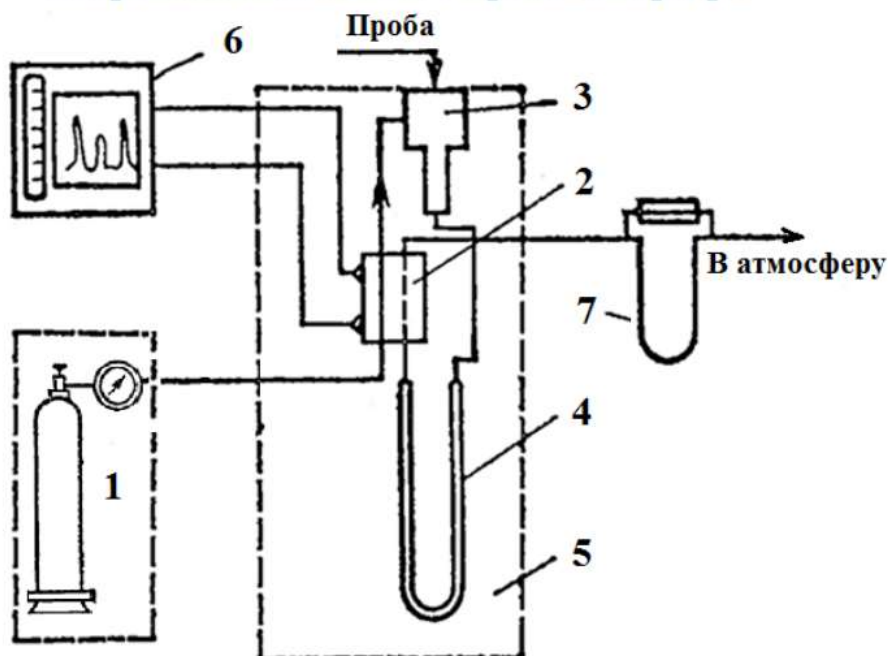
Данный метод позволяет разделять летучие соединения с молекулярной массой до 400 а.е.м.

### Требования к анализируемым веществам:

- термостойкость, т. е. его испарение не должно сопровождаться разложением;
- вещество не должно образовывать химические соединения с сорбентом и материалами, из которых изготовлены узлы хроматографа.

*Этим требования удовлетворяют, как правило, углеводороды, органические кислоты, спирты.*

### Устройство газового хроматографа



1 – система подготовки газа-носителя ; 2 – детектор (в данном случае – катарометр – детектор по теплопроводности); 3 – узел ввода пробы; 4 – хроматографическая колонка; 5 – термостат; 6 – система регистрации и отображения спектра; 7 – измеритель скорости потока.

## Набивные колонки



**Размер:** длина 0,5–20 м, диаметр 2–6 мм.

**Материал:** боросиликатное стекло, тефлон, медь или сталь.

**Неподвижная фаза:** адсорбенты с высокой удельной поверхностью:  $10\text{--}1000\text{ м}^2\text{г}^{-1}$ .

**Адсорбент:** активированный уголь, силикагель, пористое стекло, оксид алюминия. Главный недостаток этих адсорбентов – неоднородность поверхности. Более однородной поверхностью обладают пористые полимеры: макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), пористые стекла, цеолиты.

**Срок службы:** до нескольких сотен определений.

## Капиллярные колонки

Применяют в тех случаях, когда набивные колонки не позволяют достаточно хорошо разделять компоненты, либо когда для хорошего разделения требуется слишком длительное время.



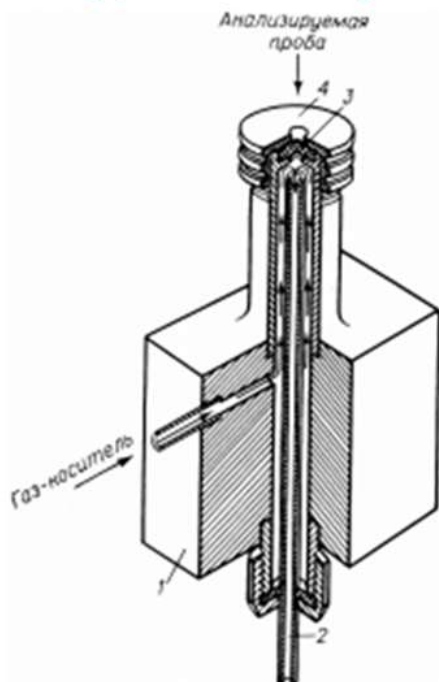
**Материал капилляра:** нержавеющая сталь, медь, стекло, кварц.

**Неподвижная фаза,** твердая (НТФ) либо жидкая (НЖФ), наносится в виде тонкого слоя (толщиной максимум несколько мкм) на внутреннюю стенку капилляра, остальное пространство остается полым.

**Отличительная особенность:** очень высокая эффективность (до нескольких тысяч теоретических тарелок на 1 м).

## Устройство ввода пробы

### Мембранный ручной дозатор



### Главные требования:

- 1) ввод пробы при минимальном разбавлении ее газом-носителем;
- 2) воспроизводимость размера пробы и условий ее ввода;
- 3) внутренняя поверхность дозатора не должна обладать сорбционной и каталитической активностью по отношению к компонентам пробы.

- 1 – корпус;  
2 – колонка;  
3 – мембрана;  
4 – крышка.

## Детектор

Это прибор, позволяющий фиксировать какое-либо физико-химическое свойство бинарной смеси, определяемое ее составом.

Принцип действия детектора основан на таких физических и физико-химических свойствах подвижной фазы, которые зависят от количества и природы вещества.

Величина сигнала  $I_i$  детектора на  $i$ -е вещество:

$$I_i = k [a_i(C) - a_0],$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;

$a_i(C)$  – функция, описывающая зависимость сигнала  $i$ -го элюента от его концентрации в подвижной фазе;

$a_0$  – аналитический сигнал подвижной фазы.

## Типы детекторов

Универсальные – регистрируют многие вещества

Селективные

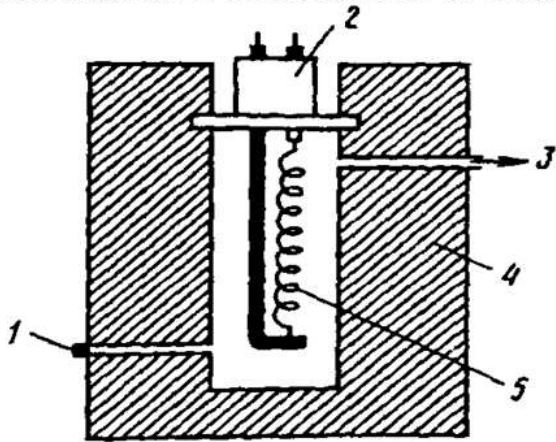
Деструктивные

Не деструктивные



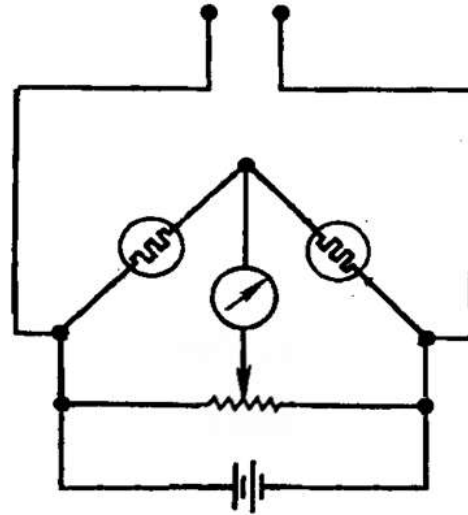
## Детектор по теплопроводности (катарометр)

Принцип действия основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности окружающей среды.



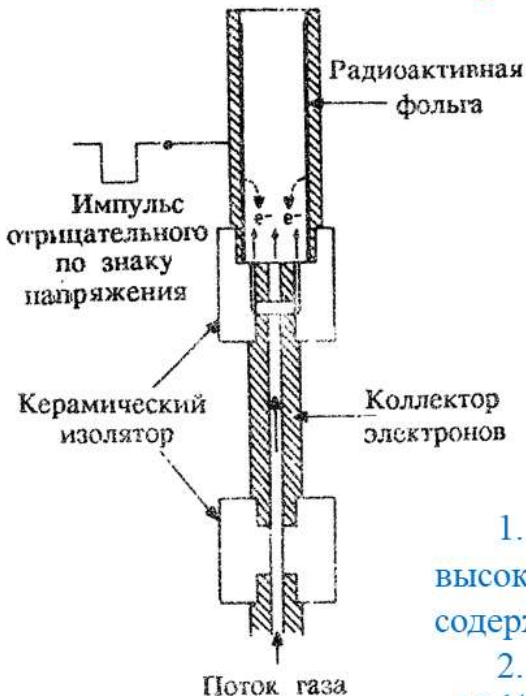
- 1 – ввод газа;
- 2 – изолятор;
- 3 – выход в атмосферу;
- 4 – корпус;
- 5 – спираль (W, Ni, их сплавы).

Измерительная схема  
– мостик Уитстона

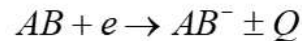


Предел обнаружения  $\sim 10^{-12}$  г/мл

## Электронно-захватный детектор



Электронный захват:



Уравнение, описывающее сигнал:

$$\frac{I_S - I}{I} = kC$$

$I_S$  – фоновый ток;

$I$  – ток в присутствии компонента;

$k$  – коэффициент пропорциональности;

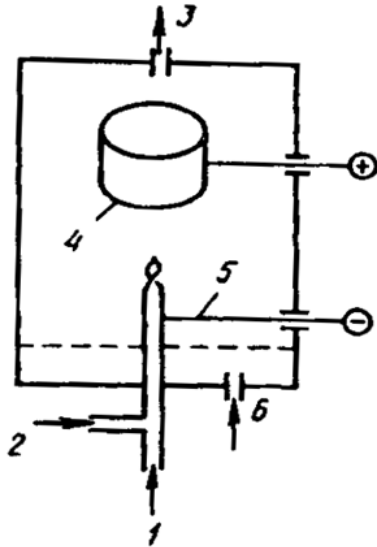
$C$  – концентрация компонента.

1. Удобен для качественного анализа из-за высокой чувствительности его к соединениям, содержащим галогены, азот, свинец и др.

2. Обладает низким порогом обнаружения  $\sim 10^{-14}$  г/мл.

**Основной недостаток:** не удастся определить концентрацию проходящих через детектор постоянных газов.

## Пламенно-ионизационный детектор



1 – ввод газа, 2 – ввод водорода,  
3 – выход в атмосферу;  
4 – собирающий электрод;  
5 – катод; 6 – ввод воздуха.

Ускоряющее напряжение 90 – 300 В

Ионный ток  $\sim 10^{-7} - 10^{-8}$  А

Эффективность ионизации  $\sim 10^{-5}$

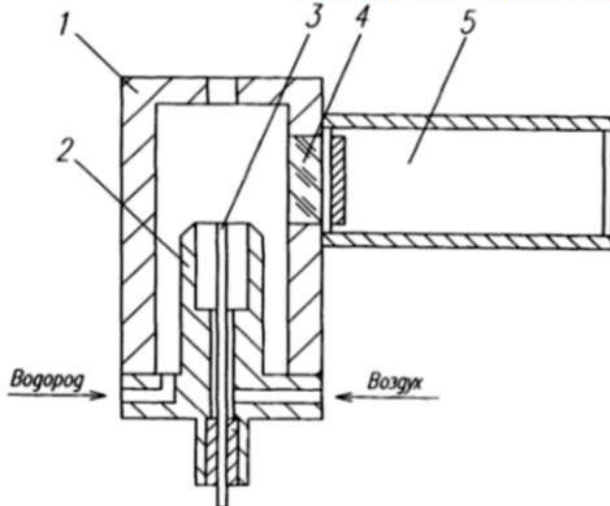
Порог обнаружения  $\sim 10^{-12}$  г/мл

1. Регистрирует практически все соединения, кроме  $H_2$ , инертных газов,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO_2$ , S и др.
2. Способен работать и с набивными и с капиллярными колонками.

### Недостатки:

1. Анализ только горючих веществ.
2. Ввиду высокой чувствительности необходима тщательная очистка газа-носителя и использование ограниченного набора неподвижных фаз.
3. Гашение пламени детектора дозами элюируемого вещества, характерными для набивных колонок.

## Пламенно-фотометрический детектор



1 – корпус; 2 – горелка; 3 – капиллярная колонка; 4 – оптический фильтр; 5 – приемник излучения.

1. Высокая селективность и чувствительности к серо- и фосфорсодержащим веществам.
2. Быстрый выход на режим при изменении температуры колонки и скорости газа-носителя.
3. Работа с программированием температуры при больших скоростях без существенного смещения нулевой линии.
4. Порог обнаружения по фосфору  $\sim 10^{-14}$  г/мл.

**Недостатки:** анализ только горючих веществ; необходима тщательная очистка газа-носителя и использование ограниченного набора неподвижных фаз; происходит гашение пламени детектора дозами элюируемого вещества.



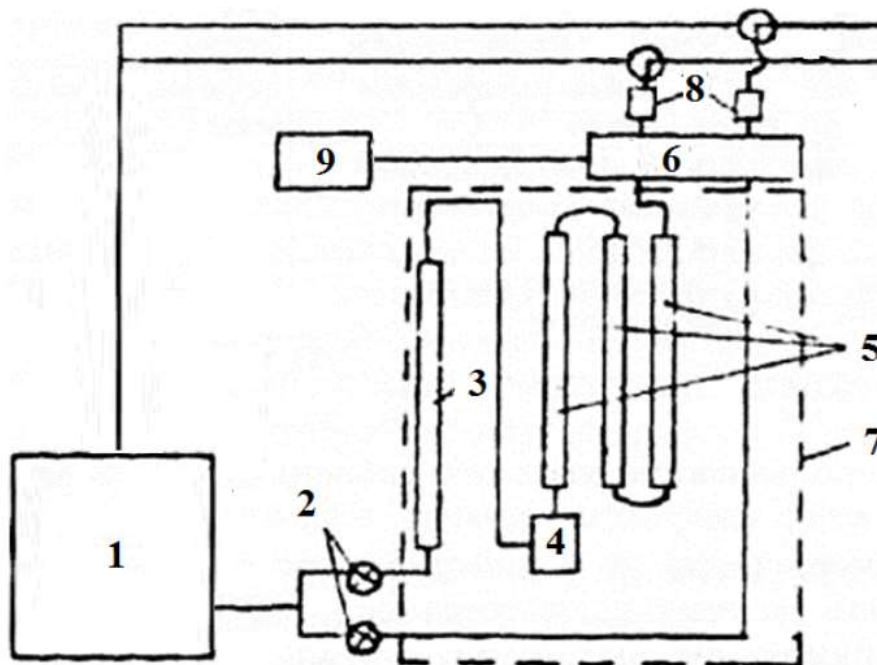
## 1.3.7. Жидкостная хроматография

**Жидкостная хроматография** – это метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой служит жидкость.

### Особенности метода жидкостной хроматографии:

- применим для разделения более широкого круга веществ, не обладающих летучестью, неустойчивых при высоких температурах (особенно высокомолекулярные соединения);
- в ЖХ разделение чаще всего происходит при комнатной температуре;
- наличие жидкой подвижной фазы: применяя различные элюенты, можно изменять параметры удерживания и селективность хроматографической системы;
- селективность в ЖХ в отличие от ГХ определяется не только природой неподвижной фазы, но и подвижной (элюент);
- возможно использование градиентного элюирования.

### Устройство жидкостного хроматографа

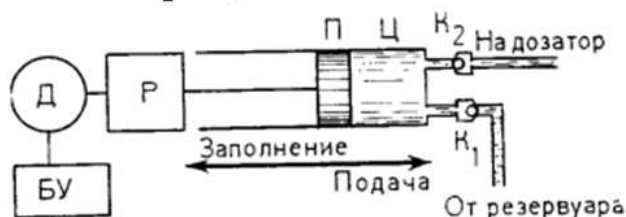


- 1 – источник потока подвижной фазы; 2 – переключательные краны;  
3 – предварительная насыщающая колонка; 4 – устройство для ввода проб;  
5 – хроматографические колонки; 6 – детектор; 7 – термостат;  
8 – измерители потока; 9 – самописец.

## Насосы

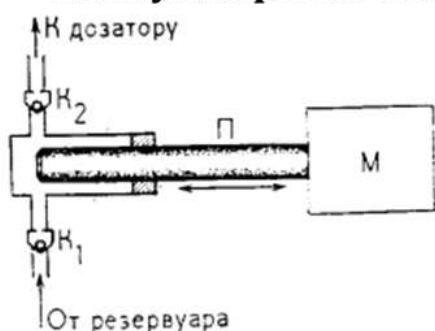
Насосы представляют собой прецизионные устройства, обеспечивающие постоянную подачу растворителя в колонку и способные создавать давления 15 – 20 МПа.

### 1. Шприцевой насос



БУ – блок управления;  
Д – прецизионный синхронный двигатель; Р – редуктор;  
П – поршень; Ц – цилиндр;  
K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> – клапаны.

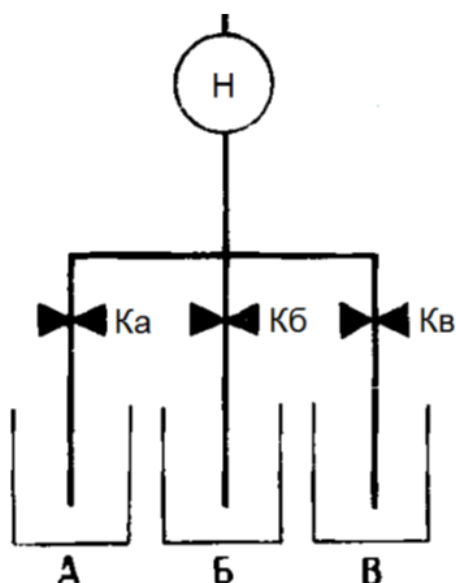
### 2. Плунжерный возвратно-поступательный насос



М – электромеханическое устройство;  
П – плунжер;  
K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> – клапаны.

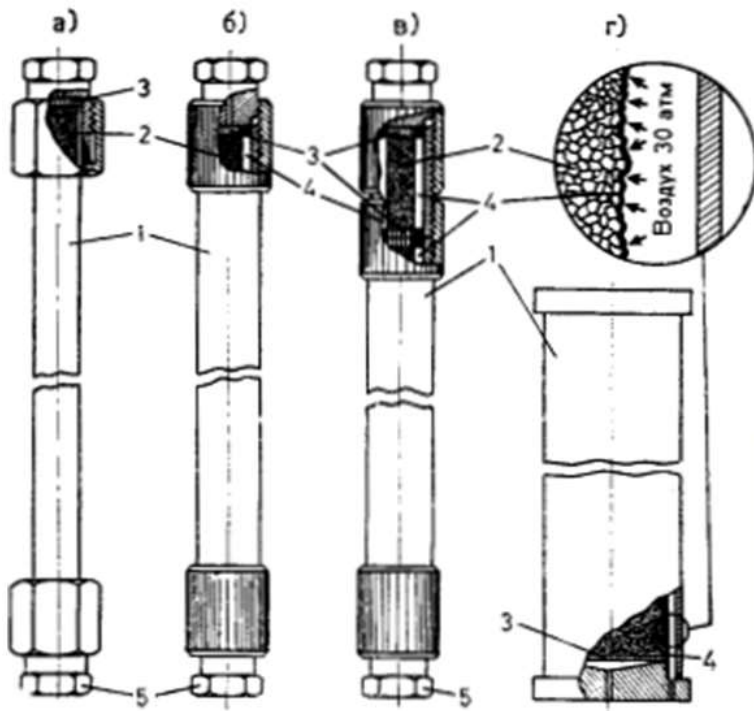
## Устройства для формирования градиента

Устройство для формирования градиента должно изменять в ходе анализа состав растворителя так, чтобы его элюирующая сила постоянно увеличивалась в соответствии с выбранным законом.



А, Б, В – растворители;  
Ka, Kb, Kc – краны;  
Н – насос.

## Колонки



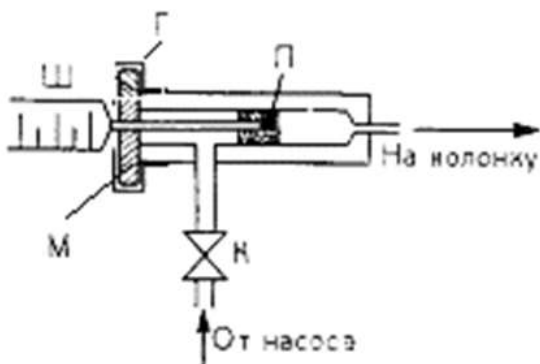
- 1 – корпус;
- 2 – сорбент;
- 3 – фильтры;
- 4 – сменный патрон;
- 5 – наконечники.

- а** – цельнометаллические;
- б** – со сменными стеклянными патронами;
- в** – с непосредственным присоединением форколонок;
- г** – с радиальным сжатием.

## Дозаторы (инжекторы)

Предназначены для переноса пробы, находящейся при атмосферном давлении, на вход колонки, находящейся под давлением порядка сотен атмосфер.

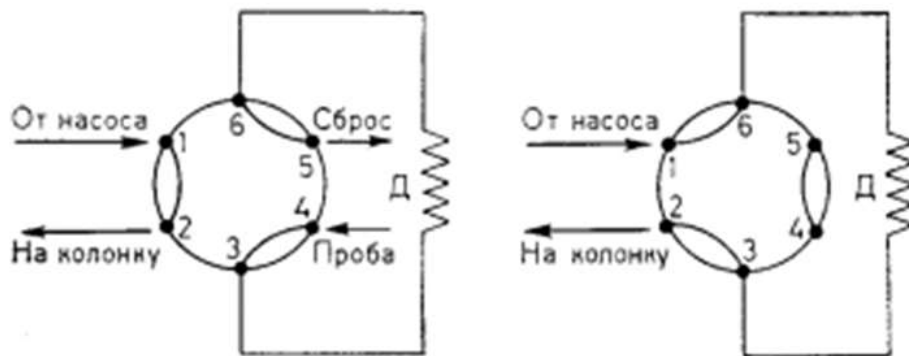
### Мембранный дозатор с остановкой потока



- Ш – шприц;
- П – проба;
- М – самоуплотняющаяся мембрана;
- Г – герметизирующий узел;
- К – клапан.

*Предельное давление – 800 атм*

## Двухходовый кран



*Предельное давление – 600 атм*

*Объем вводимой пробы – от 10 мкл до 10 мл*

## Детекторы

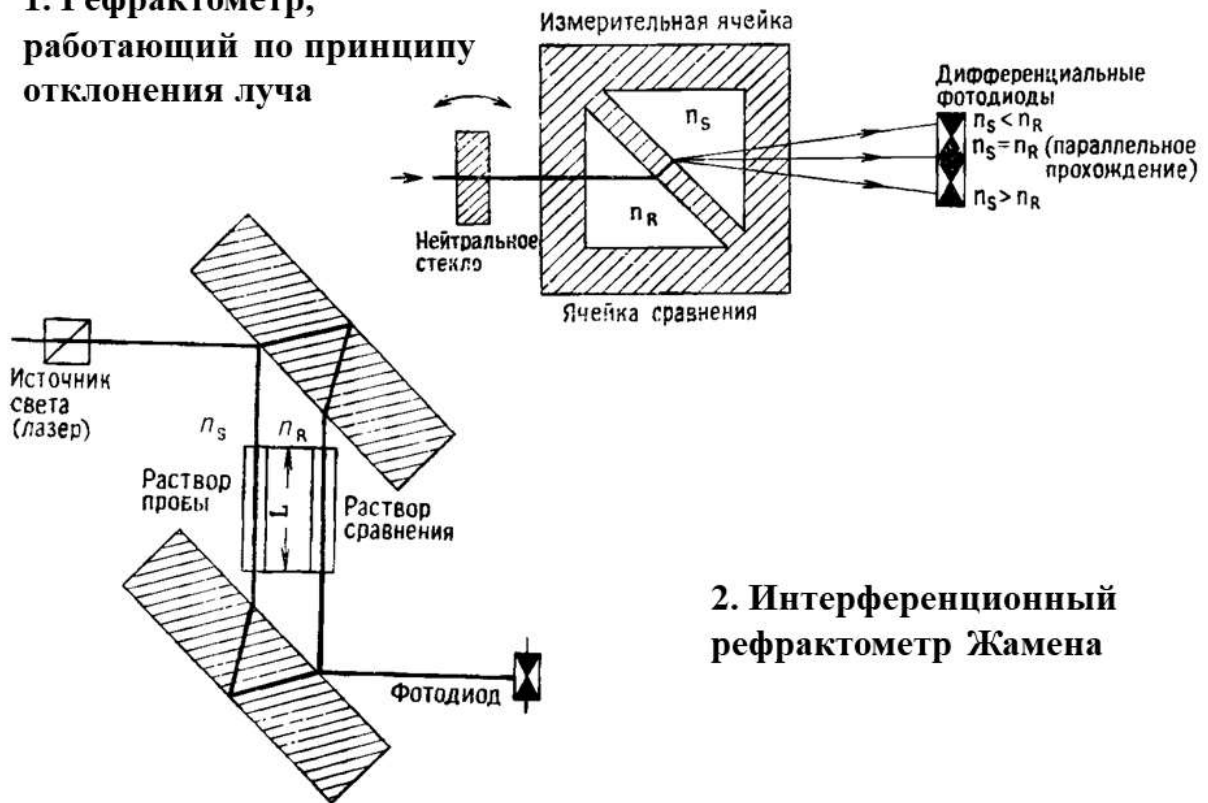
Детекторы должны фиксировать изменение каких-либо свойств растворителя, выходящего из колонки, связанное с наличием в нем анализируемых веществ.

**Свойства растворителя, используемые при создании детекторов:**

- оптические свойства в ИК-, УФ- или видимой области (**фотометр, спектрофотометр**);
- показатель преломления (**рефрактометр**);
- способность флюоресцировать;
- электропроводность;
- способность окисляться или восстанавливаться;
- диэлектрическая проницаемость и т.д.

## Рефрактометры

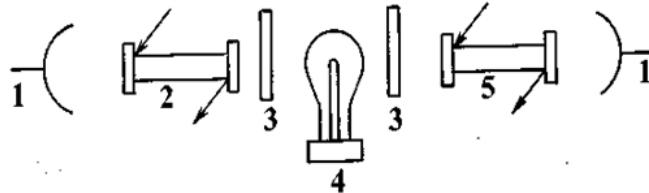
### 1. Рефрактометр, работающий по принципу отклонения луча



### 2. Интерференционный рефрактометр Жамена

## Фотометры

### 1. УФ-фотометр



1 – фотоприемник; 2 – рабочая микрокювета; 3 – фильтр; 4 – ртутная лампа; 5 – микрокювета сравнения.

### 2. Спектрофотометр

Если в схеме фотометра лампу заменить на такой источник излучения, который может излучать монохроматический свет любой требуемой длины волны без применения фильтров, это и будет схемой спектрофотометрического детектора для ВЭЖХ.



### 1.3.8 Тонкослойная хроматография – ТСХ (TLC – Thin Layer Chromatography)

Вариант хроматографии, основанный на различии в скорости перемещения компонентов смеси в плоском тонком слое (толщина 0,1-0,5 мм) сорбента при их движении в потоке подвижной фазы (элюента).

Авторы: Н.А. Измайлов, М.С. Шрайбер (1938 г.)

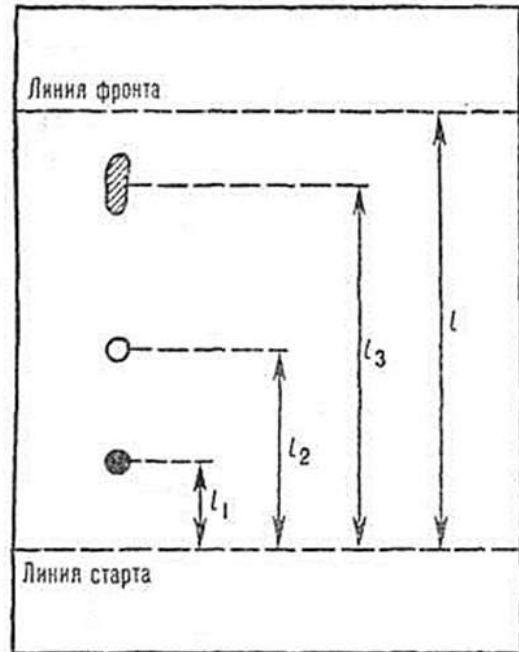
В зависимости от положения пластинки и направления потока элюента различают ТСХ:

- **восходящую,**
- **нисходящую,**
- **горизонтальную.**

**Погрешность количественного определения:** ~5-10%.

**Пределы обнаружения веществ:**

- $10^{-3}$ - $10^{-2}$  мкг (по окрашенным производным);
- $10^{-10}$ - $10^{-9}$  мкг (с применением люминесцентного анализа).



#### **Достоинства и особенности ТСХ:**

– это единственный метод, позволяющий проводить полный анализ неизвестной смеси, поскольку исследователь имеет возможность проверить, не остались ли на старте неэлюированные компоненты;

– по производительности превосходит ГХ и ВЭЖХ, по крайней мере, на порядок; использует более простое и дешевое оборудование;

– обладает высокой селективностью, которую легко варьировать, подбирая состав подвижной фазы (нет ограничений в выборе растворителей);

– дает возможность одновременного разделения нескольких образцов;

и др.



### Недостатки ТСХ:

- ограниченная разделяющая способность из-за сравнительно небольшой длины разделяющей зоны (3-10 см);
- чувствительность ниже, чем в случае ВЭЖХ;
- зависимость результатов анализа от окружающей среды: влажности, температуры, а также наличия загрязняющих веществ в воздухе;
- трудности в работе с летучими образцами, а также с веществами, чувствительными к действию кислорода (в воздухе) или света.

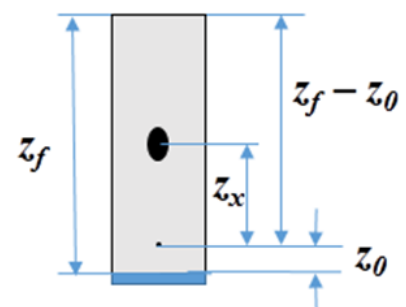
### Основные операции

1. Нанесение анализируемой пробы на слой сорбента.
2. Разделение компонентов пробы на отдельные зоны в потоке подвижной фазы.
3. Обнаружение зон на слое сорбента (часто реагентом, образующим с разделенными веществами окрашенные соединения).
4. Количественная оценка полученного разделения, включая определение величины удерживания и определение содержания вещества в зонах на хроматограмме.

**Фактор удерживания:** 
$$R_f = \frac{z_x}{z_f - z_0}$$

$R_f$  – величина постоянная для данного соединения в данной системе и зависит от:

- способа элюирования,
- качества и активности сорбента,
- толщины слоя, качества растворителей,
- количества нанесенного вещества и др.



### Требования к сорбентам:

- образуют химически и физически стабильные слои;
- не образуют ковалентных связей с разделяемыми веществами;
- не растворяются в подвижной фазе или перемещаются вместе с ней по пластинке;
- не содержат компонентов, мешающих разделению или детектированию;
- не имеют собственной окраски;
- не набухают и не сжимаются под действием подвижной фазы.

В качестве **подложки** для сорбента используется стекло, алюминиевая фольга, полимерные пленки (полиэтилентерефталат).

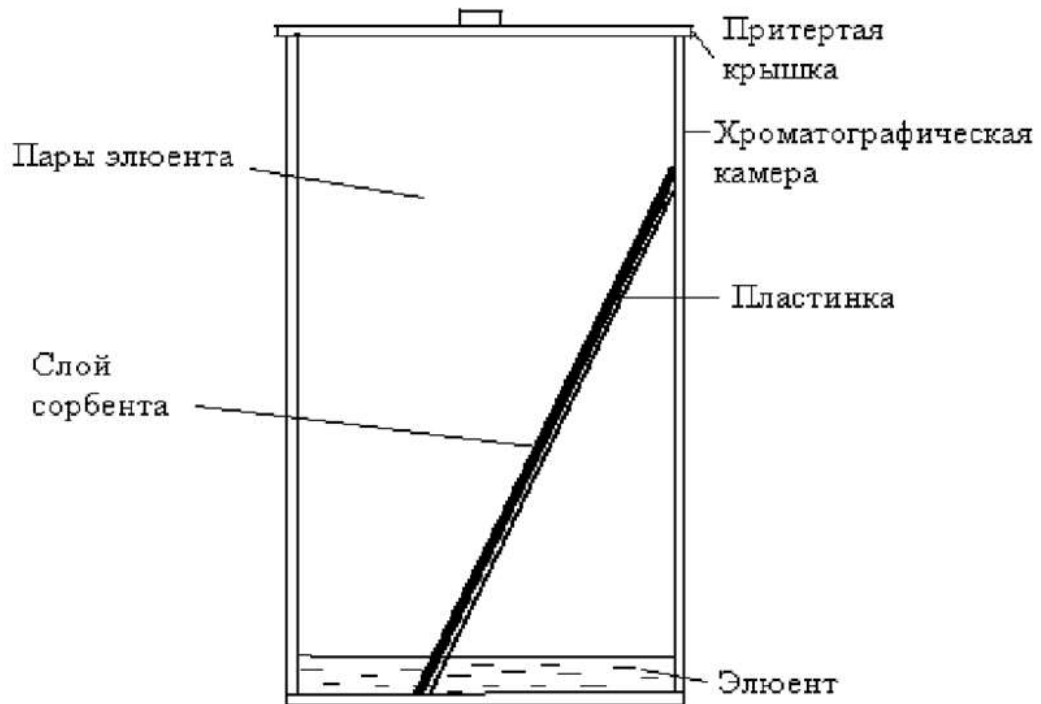
Для придания стабильности слоя сорбента на подложке используются различные **связующие вещества**: гипс, силиказоль, силикаты щелочных металлов, полиакриламид, полиакриловый эфир, крахмал.

В классической ТСХ используются сорбенты с размером частиц 5 – 20 мкм; для высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) необходим сорбент с размером частиц 5 – 7 мкм.

Сорбент	Описание
Силикагель	Полярный адсорбент, содержит активные силанольные и силоксановые группы, его применяют для разделения соединений различной полярности.
Оксид алюминия	Полярный адсорбент с гетерогенной поверхностью, содержит активные ОН-группы, обладает заметно выраженными протоноакцепторными свойствами; его применяют для разделения ароматических углеводородов, алкалоидов, хлоруглеводородов, стероидов.
Флоросил	Основной силикат магния, занимает промежуточное положение между оксидом алюминия и силикагелем; удобен для разделения флаваноидов, стероидов и ацетилированных углеводов.
Полиамиды	Группа полярных сорбентов со смешанным механизмом разделения: карбоксамидная группа ответственна за адсорбционный механизм, метиленовые звенья – за распределительный механизм. Эти сорбенты применяют для разделения пищевых красителей, флаваноидов, танинов, нитрофенолов, спиртов, кислот.
Модифицированные силикагели	Силикагели с привитыми группами (амино, циано, диол-, C <sub>2</sub> -, C <sub>8</sub> -, C <sub>18</sub> -), отличными по полярности.

## Проведение анализа

### Реализация восходящей ТСХ



### Идентификация компонентов

1. Визуальные методы и определение  $R_f$  разделенных веществ.
2. Цветные реакции.
3. Сравнение со свидетелями.
4. Физико-химические методы идентификации.

## Количественный анализ

1. Определение с удалением хроматографической зоны с пластинки.
2. Определение соединений непосредственно на пластинке методом визуального сравнения размеров площадей пятен и их окраски с соответствующими параметрами пятен стандартных образцов.
3. **Метод денситометрии** основан на сканировании хроматограмм в видимом и УФ-свете с помощью «хроматографических спектрофотометров» – денситометров.
4. **Метод видеоденситометрии** заключается во введении изображения хроматограммы в компьютер с помощью цифровой камеры с последующим сравнением интенсивностей пятен стандартных и определяемых соединений.

## 2. Масс-спектрометрический метод анализа

**Основная задача** – получение информации о составе исследуемого вещества или информации о протекающих процессах, определение связи между характером получаемого масс-спектра и исследуемым веществом.

**Основной путь получения информации** – анализ состава вещества и особенностей спектра масс, исследование динамики его изменения.

### Отличительные особенности метода

- Исследование состава вещества на молекулярном уровне
- Прямой метод исследования
- Экспрессность
- Высокая информативность
- Исследование кинетики процессов
- Проведение структурного анализа

### Этапы масс-анализа

Ввод газа или получение и ввод пара исследуемого вещества в источник ионов

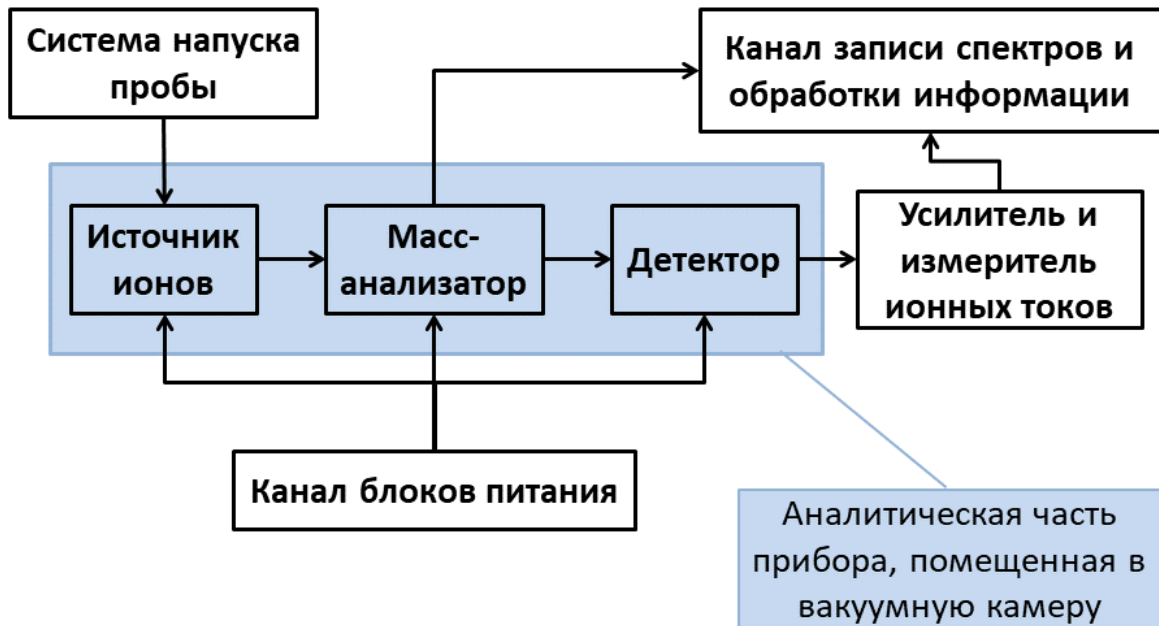
Получение ионов и формирование ионных пучков или пакетов

Разделение ионов в электрических или магнитных полях, и выделение заряженных частиц с одинаковым отношением  $m/q$

Детектирование ионов

Измерение ионных токов и обработка результатов измерений

## Структурная схема масс-спектрометра



## Основные параметры масс-спектрометра

**Разрешающая способность** характеризует свойство масс-спектрометра разделять близкие по массам ионы:

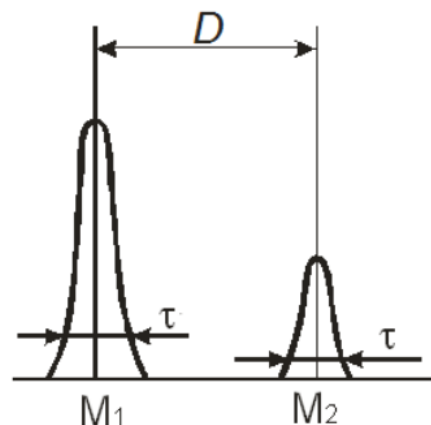
$$\rho = \frac{M}{\Delta M},$$

где  $M$  – масса измеряемого пика,  $\Delta M$  – ширина пика данной массы.

Разрешающую способность можно определить по получаемому спектру масс:

$$\rho_c = \frac{D}{\tau} \frac{0,5(M_1 + M_2)}{M_2 - M_1}$$

В масс-спектрометре для характеристики разрешающей способности часто используют уровни 50 и 10 %.





**Чувствительность** – минимальное надежно регистрируемое количество вещества, при котором отношение сигнал-шум составляет 2:1. Употребляется также термин «предел обнаружения» или «порог чувствительности».

**Абсолютная чувствительность** – минимальное абсолютное количество определяемого компонента, содержащегося в пробе в граммах, либо минимальное парциальное давление определяемого компонента в паскалях.

**Относительная чувствительность** – минимальная концентрация определяемого компонента в пробе в атомных процентах.

Для характеристики относительной чувствительности широко применяется также единица **ppm** (**p**arts **p**er **m**illion – миллионная доля, англ.), характеризующая возможность регистрации микропримеси с концентрацией, равной  $10^{-6}$  отн.ед., т.е.  $10^{-4}$  %.

## Ввод пробы в источник ионов

Ввод газообразных веществ	Ввод жидких веществ	Ввод твердых веществ
Осуществляется напускными системами в виде потока газа, проходящего через ионизационную камеру источника	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Если жидкость при уменьшении давления переходит в газообразное состояние, то в источник ввод осуществляют как для газообразных веществ.</li><li>2. Если жидкость в вакууме имеет низкое давление паров, то её испаряют непосредственно в область ионизации.</li></ol>	Используют испарители. Для тугоплавких материалов используют искровой разряд, лазерное излучение, ионную бомбардировку и интенсивные пучки электронов с высокой энергией.

## 2.1 Источники ионов

### Основные функции

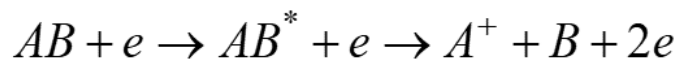
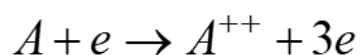
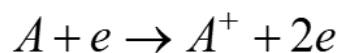
- получение ионов
- ускорение ионов
- формирование пучка или пакета ионов

### Главные требования к источникам ионов

1. Разброс ионов по энергиям должен быть минимальным.
2. Ионный пучок должен иметь вполне определенные геометрические параметры.
3. Коэффициент использования вещества должен быть максимальным.
4. Ионизация атомов и молекул должна носить равновероятностный характер.
5. Дискриминация ионного источника по массам должна быть минимальной.
6. Собственный фон источника должен быть минимальным.
7. Ионный ток должен быть стабильным во времени.

### Источники ионов с электронным ударом

Основные механизмы образования ионов:



Интенсивность образования ионов:

$$I_i = I_e PQL,$$

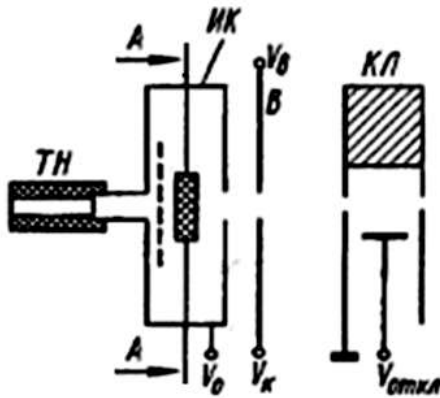
где  $I_e$  – сила тока эмиссии электронов,

$P$  – давление газа в источнике,

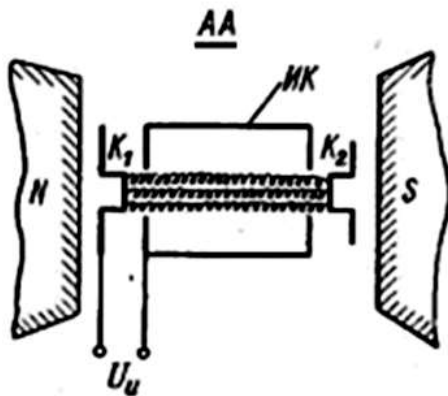
$Q$  – сечение ионизации атомов электронами,

$L$  – эффективная длина пути электрона.

### Конструкция ионного источника Нура



ТН – трубка напуска пробы,  
ИК – ионизационная камера;  
В – вытягивающая линза;  
КЛ – коллимирующая линза;  
 $K_1, K_2$  – катоды;  
 $N-S$  – полюса магнита.



Сила ионного тока:  $\sim 2$  нА (при  $P \sim 10^{-5}$  торр)  
Энергетический разброс ионов:  $\sim 0,02$  %  
Сила тока эмиссии: 0,1-5 мА  
Ионизирующее напряжение: 10-100 В

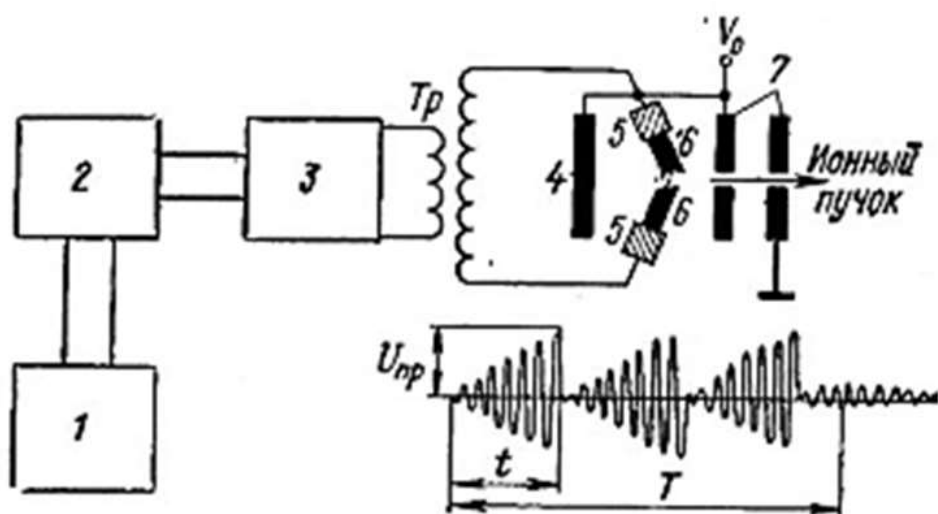
### Искровые источники ионов

Применяются при анализе труднолетучих соединений: полупроводников, диэлектриков металлов.

Основное преимущество – очень высокая абсолютная чувствительность:  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  г, относительная чувствительность  $10^{-7}$  ат.‰.

Основной механизм образования ионов – автоэлектронная эмиссия на микронеровностях электродов с последующим испарением и ионизацией вещества.

### Конструкция искрового ионного источника

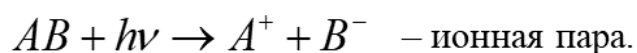
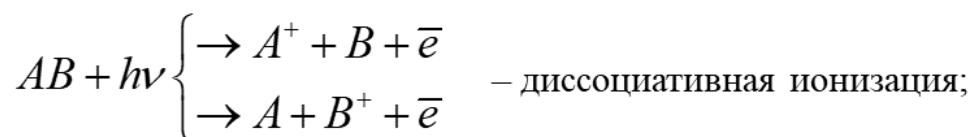
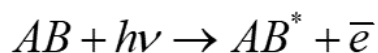


1 – генератор прямоугольных импульсов; 2 – ГВЧ;  
 3 – усилитель мощности; 4 – экран; 5 – держатели электродов;  
 6 – электроды из исследуемого вещества; 7 – коллимирующие щели.

### Фотоионизационные источники ионов

Они применяются при исследовании ионно-молекулярных реакций, при исследовании фотодиссоциаций и при определении потенциалов ионизации молекул и атомов.

При поглощении фотонов атомами и молекулами могут происходить следующие процессы:



Для обеспечения ионизации необходимо, чтобы энергия световых квантов была в пределах 10-15 эВ. Это значит, что необходимо изменять длину волны в пределах  $\lambda = 1200 - 800 \text{ \AA}$ .

Вероятность ионизации:

$$w = n_0 \sigma_{\phi} S \frac{P}{P_a}$$

$n_0$  – число Лошмидта;

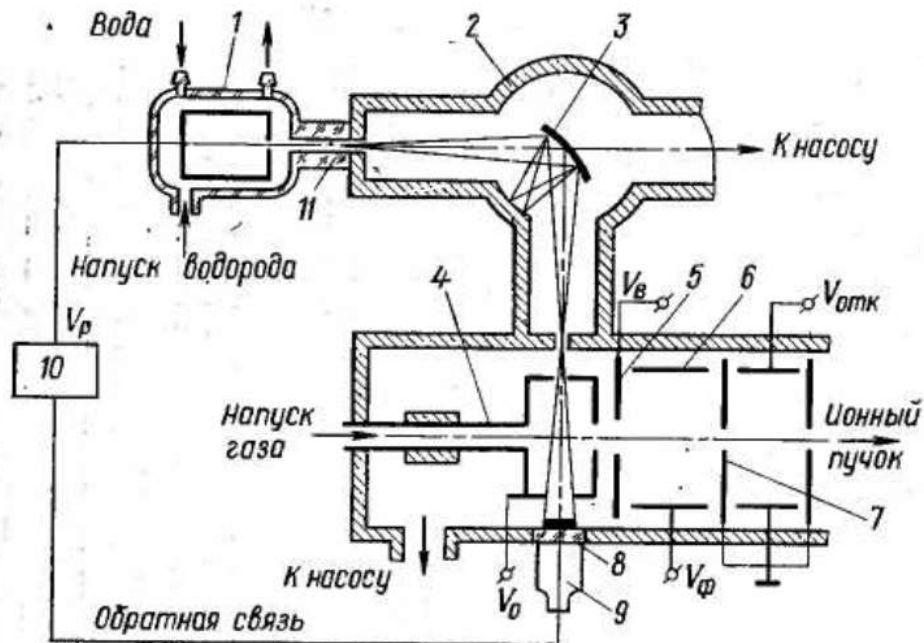
$P$  – давление в рассматриваемой области;

$P_a$  – атмосферное давление;

$S$  – длина пробега фотона;

$\sigma_{\phi}$  – сечение фотоионизации.

### Конструкция фотоионизационного ионного источника



- 1 – водородная лампа; 2 – монохроматор; 3 – дифракционная решетка;  
 4 – ионизационная камера; 5 – 7 – система формирования ионного пучка;  
 8 – сцинтиллятор; 9 – ФЭУ; 10 – блок питания; 11 – разрядный капилляр.



### **Достоинства:**

- 1) Высокая монохроматичность ионизирующего излучения, которое не более  $1 \text{ \AA}$  при энергии порядка  $\sim 0,008 \text{ эВ}$ , что значительно меньше по сравнению с десятками долями эВ в источниках с электронным ударом.
- 2) Быстрый рост сечения фотоионизации вблизи порога ионизации. Это позволяет получать большие токи при тех же энергиях ионизации, используемых в источниках с электронным ударом.
- 3) Отсутствие накального катода исключает разложение термически нестойких молекул.
- 4) При энергиях фотона до  $12 \text{ эВ}$  отсутствует фоновый спектр остаточного газа.

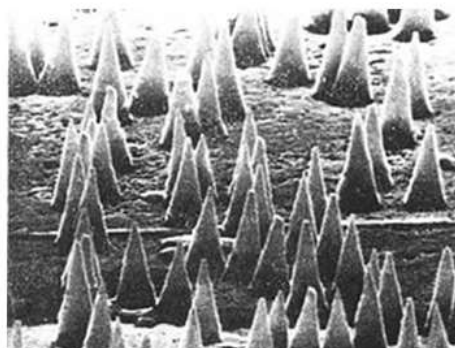
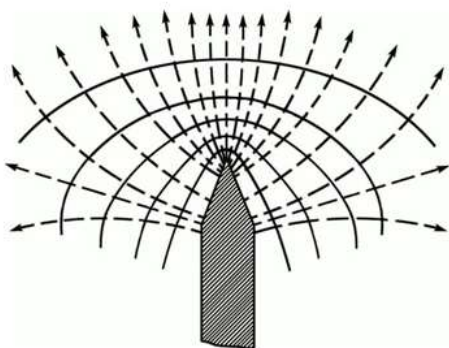
### **Недостатки:**

- 1) Отсутствие прозрачных перегородок требует перепада давления на пути следования света от источника света до ионизационной камеры от нескольких мм рт. ст. до  $10^{-6}$  мм рт. ст.
- 2) Монохроматор имеет большие габариты.

### **Полевые источники ионов**

Для ионизации большинства атомов необходимо электрическое поле с напряженностью  $\sim 10^7 - 10^8 \text{ В/см}$ .

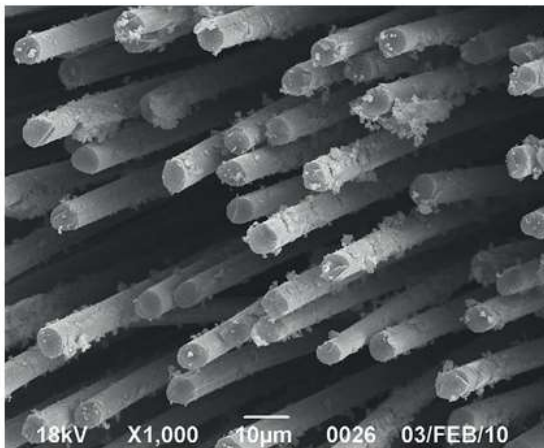
Энергия ионов как правило не должна превышать  $5-10 \text{ кэВ}$ . Поэтому для создания таких электрических полей используют электроды с малым радиусом кривизны: иглы, гребенки из игл, тонкие проволоочки, острые кромки.



Главным недостатком таких эмиттеров является малый размер эмиттируемой поверхности, что приводит к нестабильности ионного тока.



## Углеродные волокна – эффективные автоэммитеры



Достоинства:

- 1) высокая эффективность ионизации;
- 2) большая площадь эмитирующей поверхности.

Вероятность ионизации:

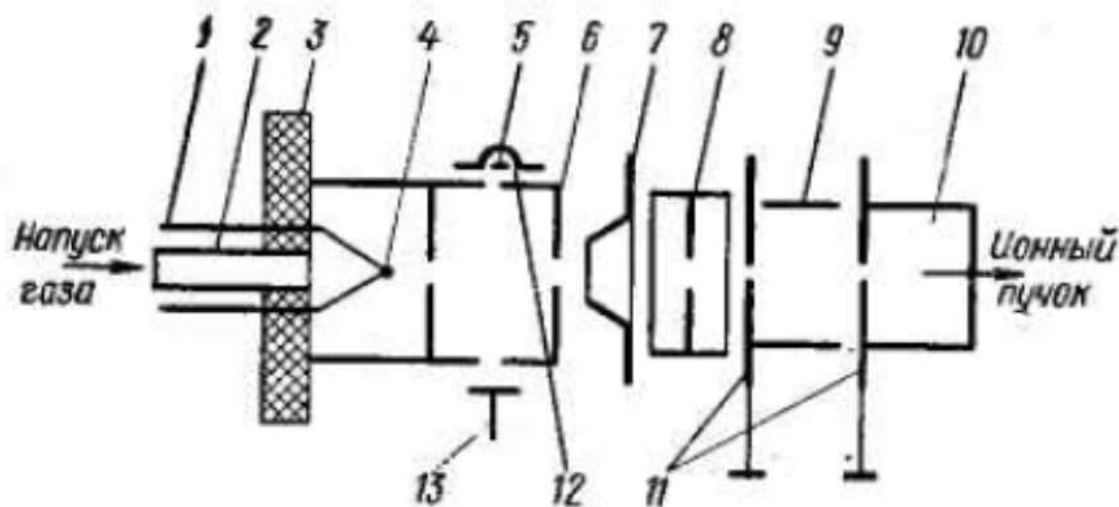
$$w = \exp \left[ -6,8 \cdot 10^7 \left( V_i^{3/2} / E \right) \left( 1 - 7,6 \cdot 10^{-4} z^{1/2} E^{1/2} / V_i \right)^{1/2} \right]$$

$V_i$  – потенциал ионизации атома;

$E$  – напряженность электрического поля;

$z$  – зарядовое число атома.

## Конструкция ионного источника с ионизацией полем и электронным ударом



1 — токовводы; 2 — трубка для напуска газа; 3 — керамическая шайба; 4 — эмиттер; 5 — катод; 6 — ионизационная камера; 7 — вытягивающий электрод; 8 — фокусирующий электрод; 9, 10 — корректирующие пластины; 11 — коллимирующие пластины; 12 — отражающий электрод; 13 — коллектор электронов

### Достоинства:

- использование полевых источников обеспечивает малолинейчатость спектров органических соединений;
- в полевых источниках отсутствуют горячие поверхности;

### Недостатки:

- малая величина ионного тока  $\sim 10^{-11}$  А;
- при небольших электрических полях ионные токи не стабильны до 20%;
- в сильных электрических полях большой разброс ионов по энергиям;
- за счет химических реакций на поверхности могут образовываться комплексные ионы;
- эмиттеры в виде острий и проволок — недолговечны.

## 2.2 Статические масс-анализаторы

### Анализаторы с однородным магнитным полем

Уравнение движения иона по круговой орбите:

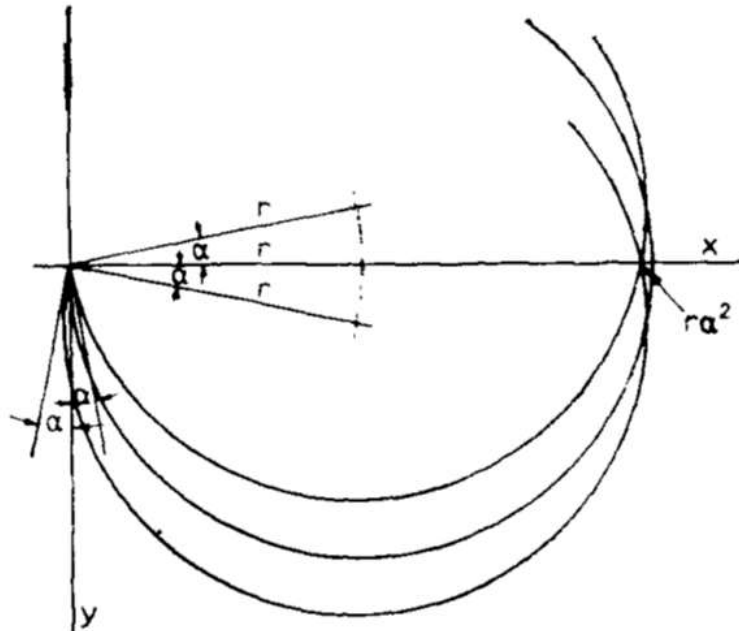
$$\frac{MV^2}{r} = eVH \quad V - \text{скорость иона}$$

$$V = \sqrt{\frac{2eU}{M}} \quad U - \text{ускоряющий потенциал}$$

Радиус  $r$  траектории иона зависит от отношения массы иона к его заряду ( $M/e$ ), напряженности  $H$  и ускоряющего потенциала  $U$ :

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2U(M/e)}$$

Магнитное поле фокусирует по направлению ионы, имеющие одинаковую массу и энергию.



Фокусировка не является идеальной, и ширина пучка ионов на выходе анализатора в случае моноэнергетического источника составляет  $ra^2$ , где  $a$  – малый угол рассеивания.

К увеличению ширины выходящего пучка приводит и разброс энергии ионов. Если входная щель имеет ширину  $S_1$ , то на выходе ширина пучка может увеличиться до  $S_1 + \delta S_1$ , где  $\delta S_1$  – расширение ионного пучка в результате *аббераций*.

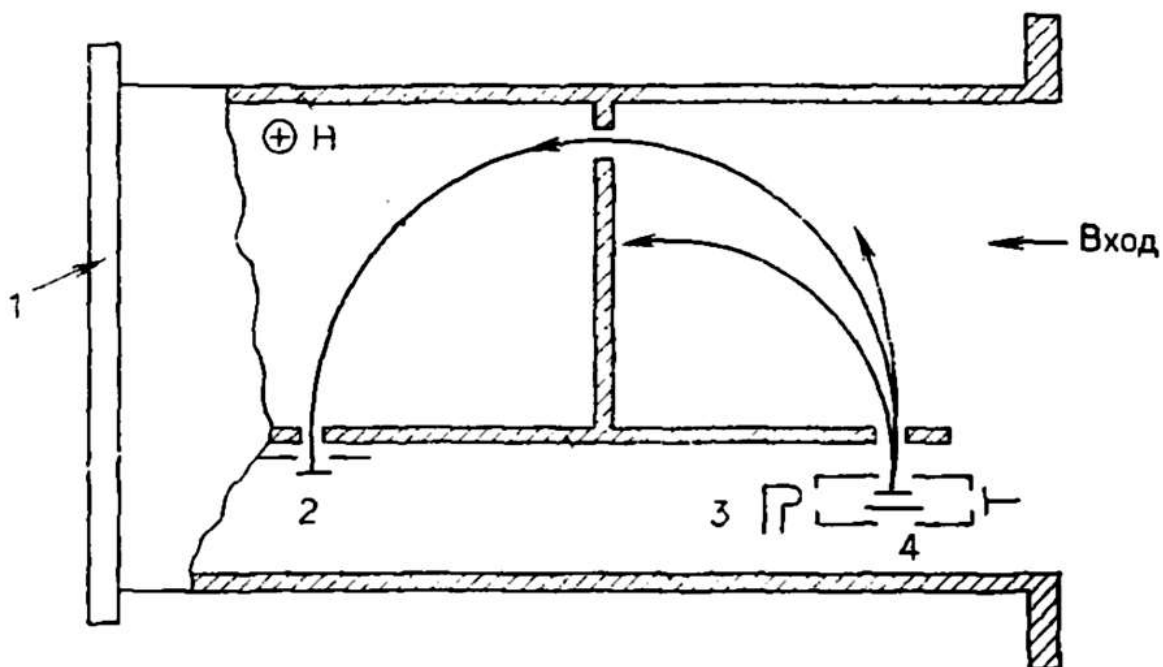
Поэтому для того, чтобы все ионы данного массового числа  $m/e$  попали в выходную щель, ширина последней  $S_2$  должна быть не меньше  $S_1 + \delta S_1$ . Увеличение ширины щели  $S_1$  приводит к повышению чувствительности прибора, однако это увеличение требует эквивалентного увеличения  $S_2$ , что вызывает ухудшение разрешающей способности.

Разрешающая способность определяется как:

$$R = \frac{\Delta M}{M_0} = \frac{r}{S_1 + \delta S_1 + S_2}$$

Сканирование спектра осуществляется путем изменения ускоряющего потенциала  $U$  или напряженности магнитного поля  $H$  при использовании электромагнита.

### Анализатор Демпстера



1 – фланец; 2 – коллектор ионов; 3 – катод; 4 – ионный источник

Разрешение: 200-400

### Достоинства:

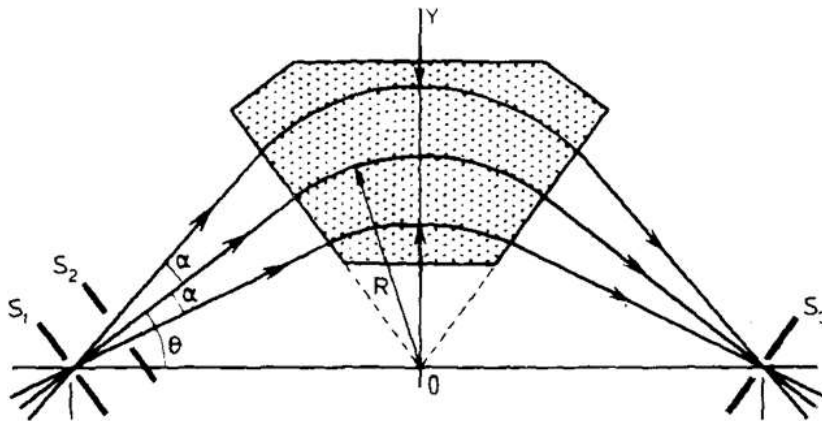
- простота конструкции;
  - ионные пучки не проходят область краевого поля;
  - малые габариты;
  - меньшая длина пути движения ионов
- по сравнению с секторными анализаторами и, следовательно, меньшее влияние рассеивания ионов и объемного заряда.

### Недостатки:

- источник ионов находится в области действия краевого магнитного поля, что приводит к дискриминации по массам;
- наличие краевого магнитного поля в области приемной щели детектора затрудняет применение электронного умножителя;
- нельзя устранить сферическую абберацию

### Секторный масс-анализатор с прямолинейными границами

Данная конструкция позволяет устранить первые 3 недостатка предыдущей конструкции.

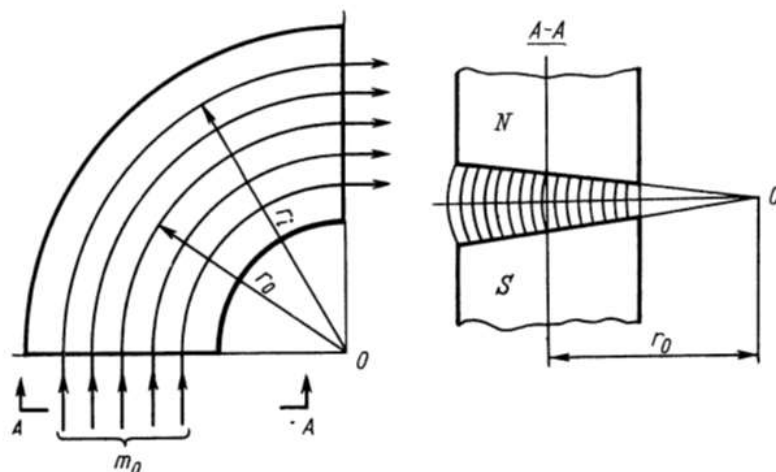


При небольшом разбросе ионов по энергиям получают:  $R \sim 12000 - 15000$

*Разрешающую способность можно ещё увеличить (до нескольких десятков тысяч) за счёт уменьшения ширины входной щели, а также за счёт уменьшения угловой расходимости и энергетического разброса ионного пучка.*



## Анализаторы с неоднородным магнитным полем

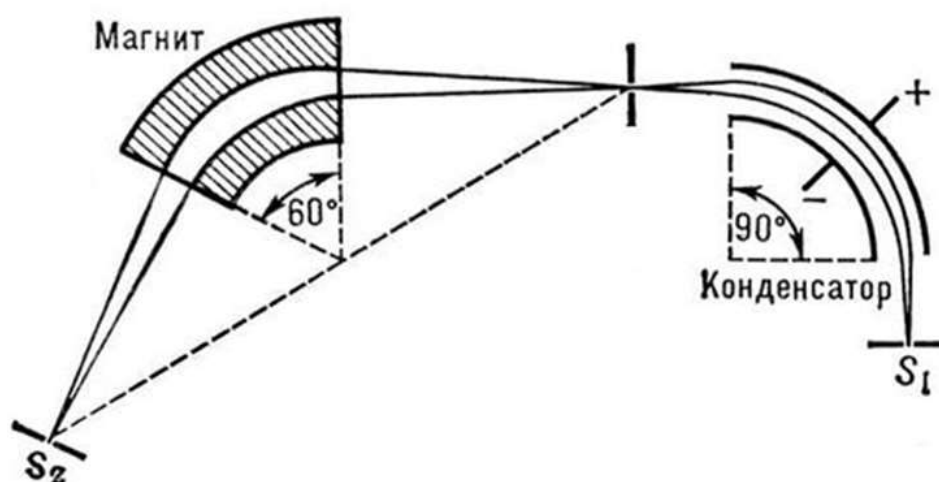


### Основные преимущества:

1. Дисперсия почти в 10 раз больше по сравнению с приборами с однородным полем.
2. Независимость основных параметров ионно-оптической системы, что облегчает выбор оптимальной геометрии отклоняющей системы.
3. Прозрачность поля по направлению.
4. Малые aberrации ионной оптики.

## Масс-спектрометры с двойной фокусировкой со скрещенными полями

Для получения хорошей разрешающей способности необходим малый разброс ионов по энергиям. Для этого используют двойную фокусировку ионного пучка.





## Циклоидальные масс-спектрометры

В циклоидном масс-спектрометре используются магнитное и электрическое поле, направленное под прямым углом друг к другу.

Впервые идею разделения заряженных частиц в скрещенных магнитном и электрическом полях предложили *Блэкни* и *Хиппл* в 1938 г.

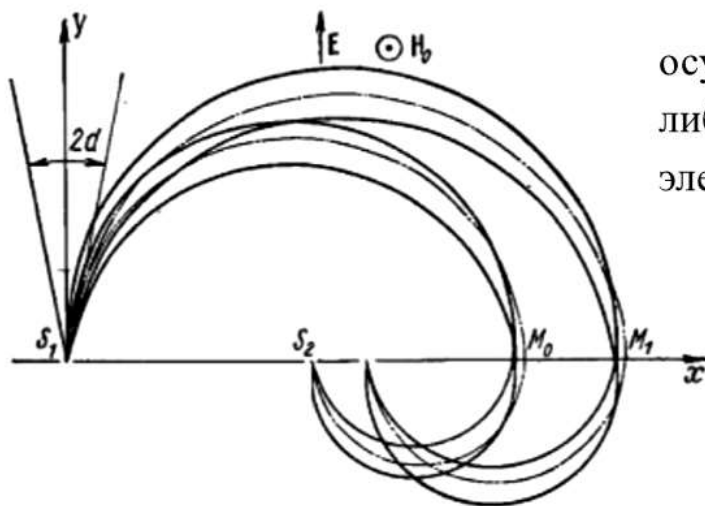
Движение ионов в скрещенных полях описывается следующими параметрическими уравнениями:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = eH \frac{dy}{dt}, \quad m \frac{d^2 y}{dt^2} = eE - eH \frac{dx}{dt}.$$

Решение этих уравнений:

$$\left. \begin{aligned} x(t) &= A \sin \theta - A \sin \left( \frac{eH}{m} t + \theta \right) + \frac{E}{H} t, \\ y(t) &= A \cos \theta - A \cos \left( \frac{eH}{m} t + \theta \right). \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{– параметрическое} \\ \text{уравнение } \mathbf{ЦИКЛОИДЫ} \end{array}$$

$A$  и  $\theta$  – постоянные интегрирования



Развертка спектра осуществляется изменением либо магнитного, либо электрического поля.

Шкала масс линейная.

### Основные преимущества:

1. Высокая разрешающая способность и хорошая форма пика при небольших габаритах.
2. Небольшая напряженность магнитного поля (малые габариты магнитов).

На разрешающую способность влияют: неточность юстировки щелей источника и детектора, неоднородность электрического и магнитного полей, объемный заряд и др.

## 2.3 Динамические масс-спектрометры

### Недостатки статических масс-спектрометров:

- невозможен анализ массового состава однократных взрывных или быстропротекающих процессов
- низкое быстродействие
- высокие требования к стабильности источников питания
- большие габариты и масса
- высокая стоимость и пр.

В динамических масс-спектрометрах используются переменные электрические поля, в которых ионы могут изменять энергию в зависимости от времени пролета, периода колебаний и амплитуды поля.

### Типы динамических масс-спектрометров

Времяпролетные	Радиочастотные	Резонансные	Гиперболоидные
Разделяющим фактором является времени пролета ионами, вышедшими из источника в виде короткого пакета и имеющими одинаковую энергию или импульс, фиксированного пути.	Разделяющим фактором является изменение энергии ионов. Разделение ионов по энергиям осуществляется при помощи электрического поля.	Происходит выделение ионов, для которых собственная частота колебаний или вращения в статических полях совпадает с частотой колебаний переменного электрического поля.	Разделение ионов происходит за счет того, что ионы определенной массы движутся по устойчивой траектории, а остальные по неустойчивой.

### 2.3.1 Времяпролетные масс-спектрометры

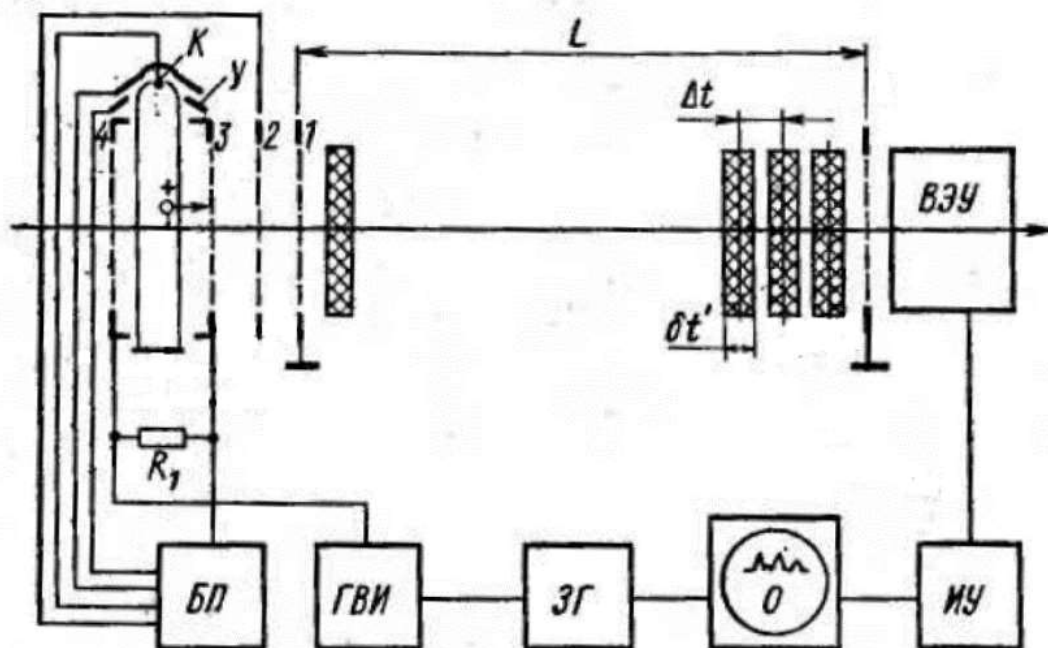
Источником ионов формируется ионный «пакет», который ускорившись электрическим полем, попадает в дрейфовое пространство, где поле отсутствует, и проходит расстояние  $L$  до коллектора.

В процессе дрейфа происходит разделение ионов по времени и массе  $M$  в зависимости от скорости  $v$ . Время пролета ионами дрейфового пространства составляет

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{M}{2eV}}$$

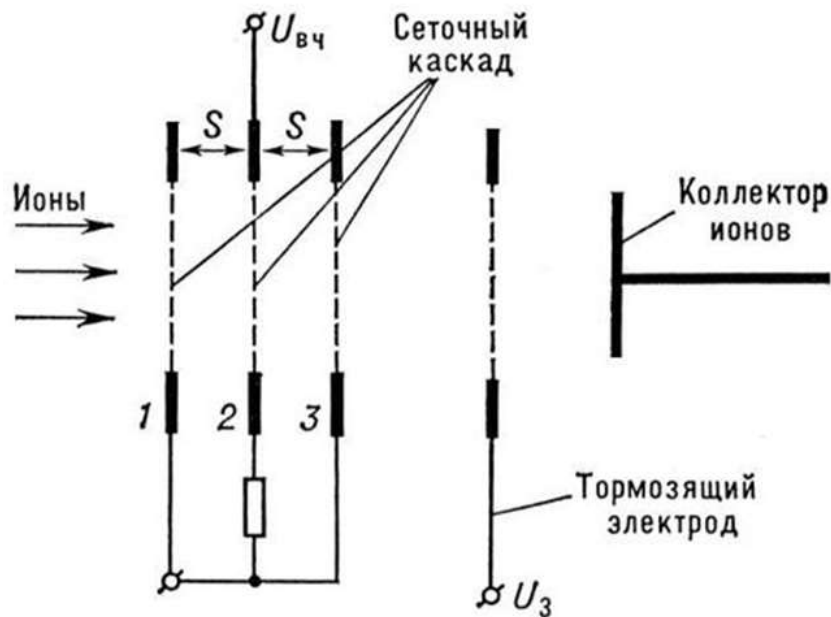
Разрешение такого прибора зависит от степени моноэнергетичности ионов, получаемых в источнике, и от времени пролета, значительно превосходящем длительность исходного импульса. Дисперсия по времени пролета ионов с различными массами равна

$$\Delta t = L \frac{\sqrt{M_1} - \sqrt{M_2}}{\sqrt{2eV}} \approx t \frac{\Delta M}{2M} \Rightarrow \frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta M}{M}$$



К – катод, У – управляющий электрод, 1 – 4 – сетки, БП – блок питания ионного источника, ГВИ – генератор выталкивающих импульсов, ЗГ – задающий генератор, О – осциллограф, ИУ – импульсный усилитель, ВЭУ – вторично-электронный умножитель

## 2.3.2 Радиочастотные масс-спектрометры



Максимальный приращение энергии ионов:

$$\Delta W = e v \int E dt$$

$v$  – скорость ионов;

$E$  – напряженность электрического поля.

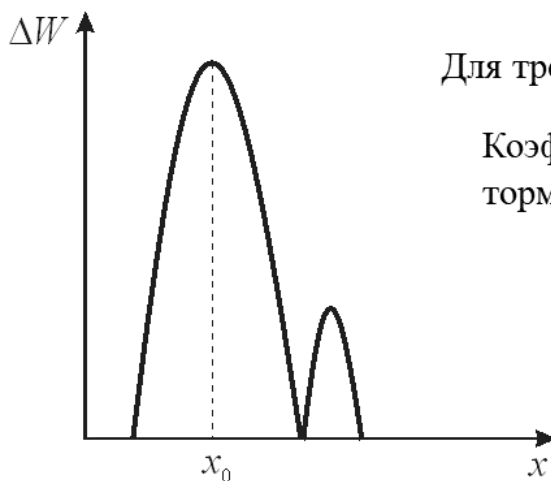
Введем безразмерный параметр настройки, зависящий от скорости ионов, а следовательно, от массы ионов и ускоряющего напряжения:

$$x = \frac{S \Omega}{v}$$

Для трехсеточного каскада:  $x_0 = 2,34$ .

Коэффициент, определяющий величину тормозящего напряжения  $U_3$ :

$$K = \frac{U_3}{\Delta U} = \frac{\Delta W(x)}{\Delta W(x_0)}$$



Масса иона, получившего максимальное приращение энергии:

$$m_0 = A \frac{U_{\text{уск}}}{s^2 f^2}$$

$A$  – коэффициент, зависящий от вида каскада и формы ВЧ напряжения.  
Для трехсеточных каскадов и синусоидального напряжения

$$A = 2,66 \cdot 10^7$$

Развертку спектра можно производить изменяя либо величину ускоряющего напряжения, либо частоту.

Разрешающая способность радиочастотного масс-спектрометра:

$$R = \frac{x_0}{4(x - x_0)}$$

В радиочастотном масс-спектрометре, кроме основного максимума, имеются еще и ложные гармонические максимумы, которые иногда могут достигать значительной величины и искажать масс-спектр. Ложные пики устраняются в многокаскадных системах.

Радиочастотные масс-спектрометры используются в вакуумной технике для измерения парциальных давлений, например, при исследовании верхних слоев атмосферы Земли.

### **Преимущества:**

- простота конструкции;
- малый вес;
- малая потребляемая мощность.

Как правило в таких приборах используются трех или пятикаскадные системы с одной секцией в каскаде.

Разрешающая способность таких приборов  $R \sim 20$ .

Порог чувствительности  $\sim 10^{-4}$  мм рт.ст.

Диапазон масс: 1-50 а.е.м.



## 2.3.3 Резонансные масс-спектрометры

### Омегатрон

Под действием ВЧ-поля направленного перпендикулярно постоянному магнитному полю частица будет описывать спиральную траекторию, радиус которой зависит от времени следующим образом:

$$r = \frac{E_0}{H(\omega - \omega_c)} \sin\left(\frac{\omega - \omega_c}{2} t\right)$$

$\omega_c = eH/m$  – циклотронная частота.

Таким образом, радиус спирали будет изменяться со временем по гармоническому закону.

При приближении частоты  $\omega$  к  $\omega_c$  радиус достигнет своего максимального значения (наступит резонанс).

В случае резонанса радиус траектории иона возрастает неограниченно во времени:

$$r_{\max} = \frac{E_0 t}{2H}$$

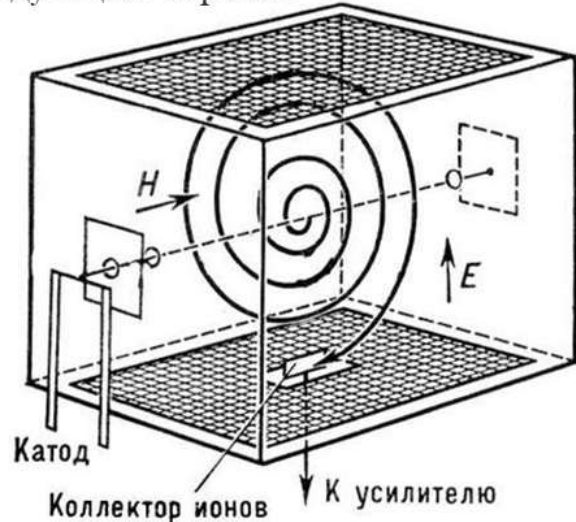
Если коллектор ионов расположен на расстоянии  $h$  от оси электронного пучка, то на него будут попадать только те ионы, для которых будет наблюдаться довольно острый резонанс.

Для разрешающей способности можно получить следующее выражение:

$$R = \frac{\Delta M}{M_0} = \frac{eH^2}{2mE_0} h$$

**Достоинства:** компактность, легкость обслуживания.

**Недостатки:** ограниченные разрешающая способность и чувствительность, оптимальные характеристики прибора зависят от расположения магнитов.





### 2.3.4 Гиперboloидные масс-спектрометры (ГМС)

Принцип разделения ионов в ГМС основан на том, что при прохождении ионов в переменном электрическом поле, созданном гиперболическими электродами, часть ионов может иметь ограниченную амплитуду колебаний, в то время как амплитуда колебаний другой части ионов неограниченно возрастает со временем.

Ионы с ограниченной амплитудой колебаний собираются приемником, и их интенсивность регистрируется. Ионы с неограниченной амплитудой колебаний нейтрализуются на поверхностях электродов анализатора. Если выбрать режим работы анализатора таким образом, чтобы ограниченную траекторию имели ионы в узком диапазоне масс, то такой анализатор будет работать как фильтр масс.

Этот принцип разделения ионов используется в **квадрупольных, монополюльных масс-спектрометрах** и приборах типа **«ионная ловушка»**.

Распределение потенциала в гиперboloидном электрическом поле:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_0 (\alpha_x x^2 + \alpha_y y^2 + \alpha_z z^2)$$

$\varphi_0$  – разность потенциалов, подаваемых на электродную систему;

$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  – постоянные, определяемые геометрией электродной системы.

При отсутствии пространственного заряда распределение потенциала должно удовлетворять уравнению Лапласа:

$$\nabla^2 \varphi = 0$$

Тогда соотношение между коэффициентами  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  будет иметь вид:

$$\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z = 0$$

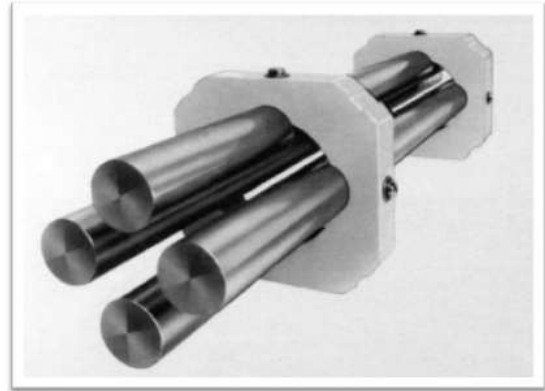
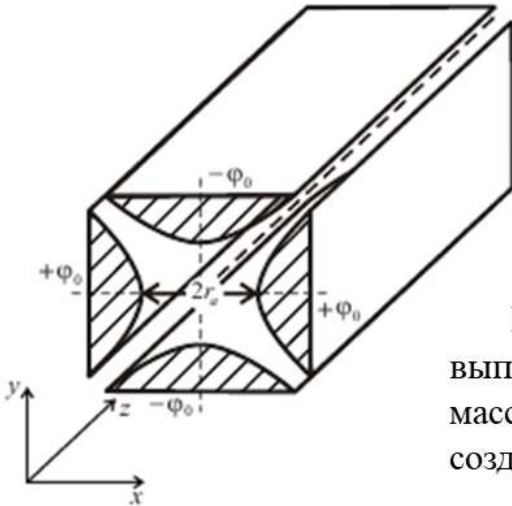
В зависимости значений коэффициентов  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  (при выполнении последнего соотношения) получаются гиперboloидные поля различной конфигурации.

## Квадрупольный фильтр масс (КФМ)

Своим названием этот прибор обязан электростатическому квадрупольному конденсатору, который используется в нем в качестве анализатора – «фильтра масс».

$$\alpha_x = -\alpha_y = 1/r_0^2; \quad \alpha_z = 0$$

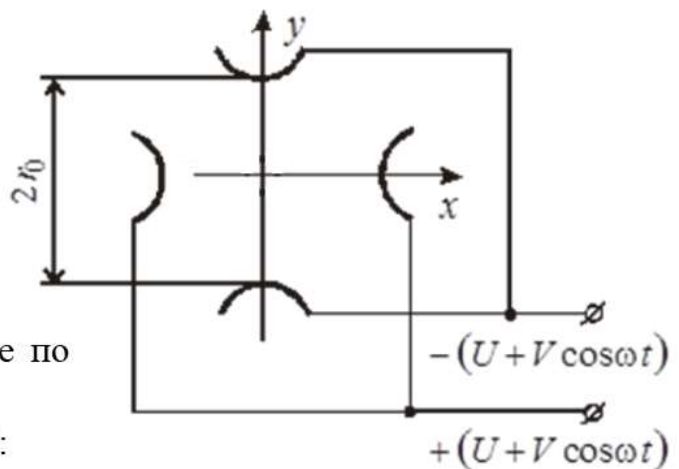
$$\varphi(x, y) = \frac{\varphi_0}{r_0^2}(x^2 - y^2)$$



Квадрупольный конденсатор способен выполнять функции анализатора ионов по их массам лишь при строго определенном виде создаваемого внутри него электрического поля.

На каждую пару электродов квадрупольного конденсатора подается в противофазе напряжение вида  $U + V \cos \omega t$ .

Движение ионов в анализаторе по отдельным координатам будет описываться системой уравнений:



$$\begin{cases} \ddot{x} + (a + 2q \cos 2T)x = 0; \\ \ddot{y} - (a + 2q \cos 2T)y = 0; \\ \ddot{z} = 0, \end{cases} \quad \text{— уравнения Маттье}$$

где  $a = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2}$ ;  $q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2}$ ; — периодические коэффициенты

$$2T = \omega t$$

Общее решение уравнений Матъе представляется в виде суммы двух рядов:

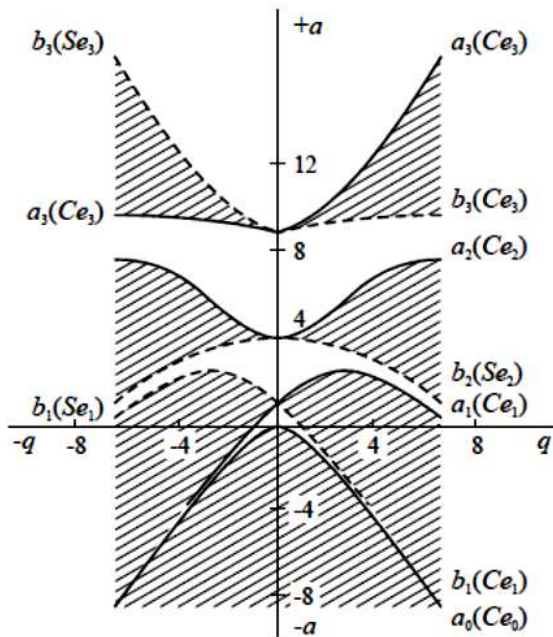
$$x(\xi) = A \exp(\mu \xi) \sum_{r=-\infty}^{\infty} C_{2r} \exp(2r \xi i) + B \exp(-\mu \xi) \sum_{r=-\infty}^{\infty} C_{2r} \exp(-2r \xi i)$$

где  $\xi$  – независимая безразмерная переменная;  $A, B$  – произвольные постоянные;  $C_{2r}$  – постоянный коэффициент,  $\mu$  – в общем случае комплексное число;  $i = \sqrt{-1}$  – мнимая единица.

Решение уравнения Матъе имеет следующие свойства:

- а) **неустойчиво**, если в общем случае  $\mu = \alpha + i\beta$  при  $|\alpha| > 0$  и любом действительном  $\beta$ ;
- б) **устойчиво**, если  $\mu = i(\beta + m)$ , где  $m \geq 0$  – произвольное целое число и  $0 < \beta < 1$ ;
- в) **устойчиво и периодически**, если  $\beta$  – рациональная дробь, и **непериодично**, если  $\beta$  иррационально.

### Диаграмма стабильности



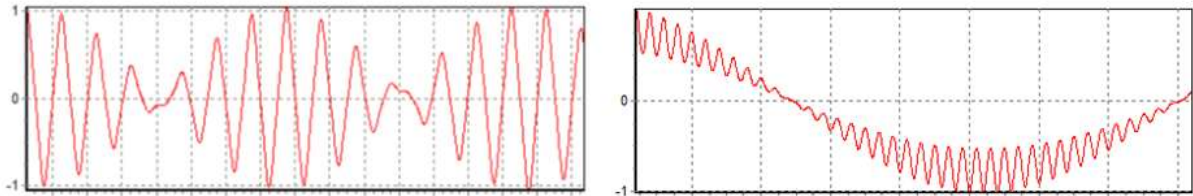
Всю плоскость диаграммы стабильности можно разделить на две области:

- с **устойчивым** (заштриховано) **решением**;
- с **неустойчивым** **решением**.

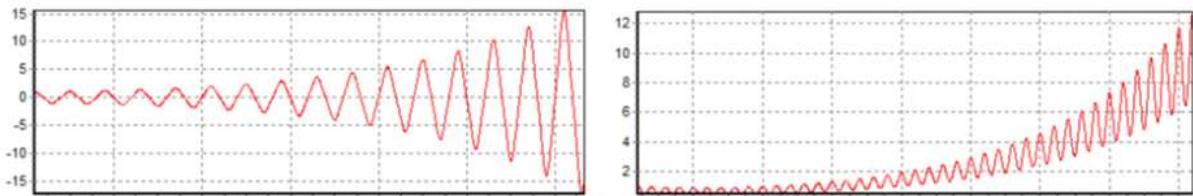
Для того чтобы ионы с фиксированной массой при постоянных параметрах анализатора  $U, V, r_0, \omega$  имели ограниченную амплитуду колебаний вдоль осей  $x$  и  $y$ , необходимо, чтобы рабочие точки  $(a, q)$  находились в заштрихованных областях диаграммы стабильности.



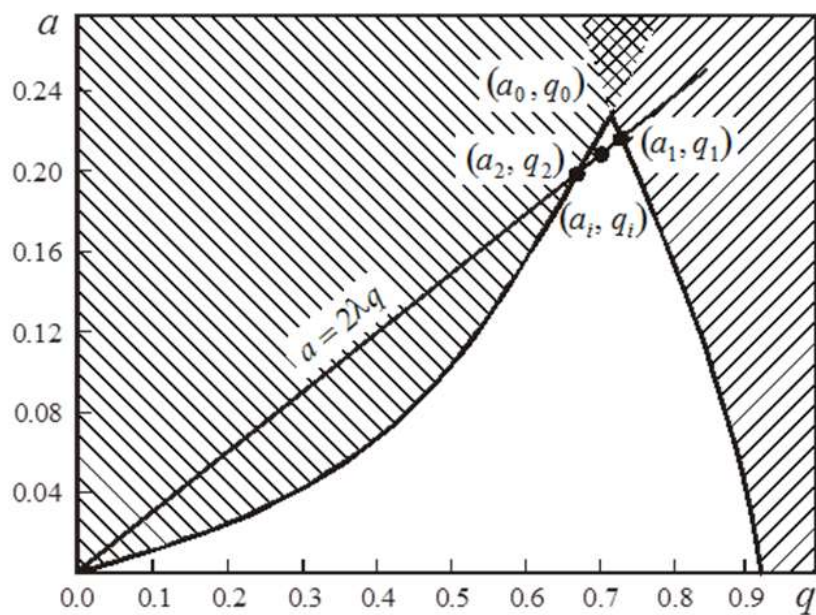
### Траектория «стабильного» иона



### Траектория «нестабильного» иона



Если со временем ни один из параметров  $(U, V, r_0)$  анализатора не изменится, то в приемник ионов попадут и все ионы с массами в диапазоне  $m_1 < m < m_2$ . Значения  $m_1$  и  $m_2$  соответствуют точкам пересечения прямой, проходящей через начало координат и точку  $(a_i, q_i)$ , с границами области стабильности – точки  $(a_1, q_1)$  и  $(a_2, q_2)$ , соответственно.



Величина относительной разрешающей способности КФМ равна:

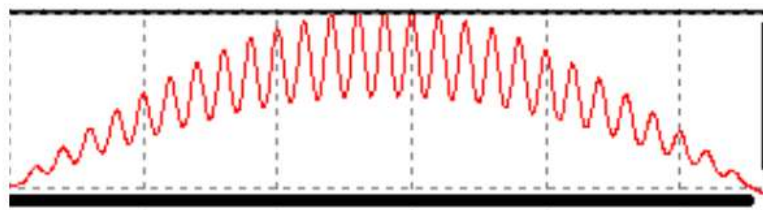
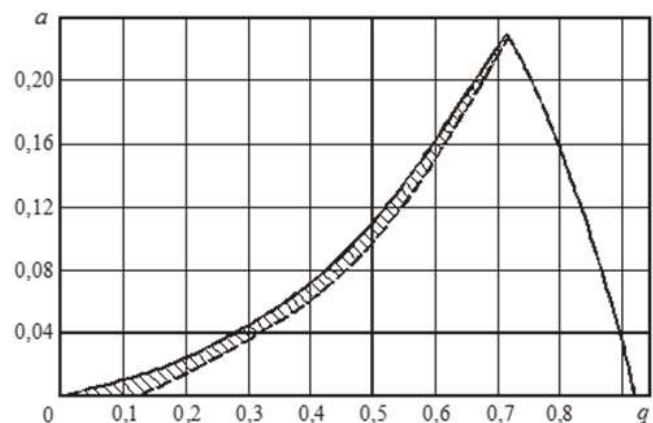
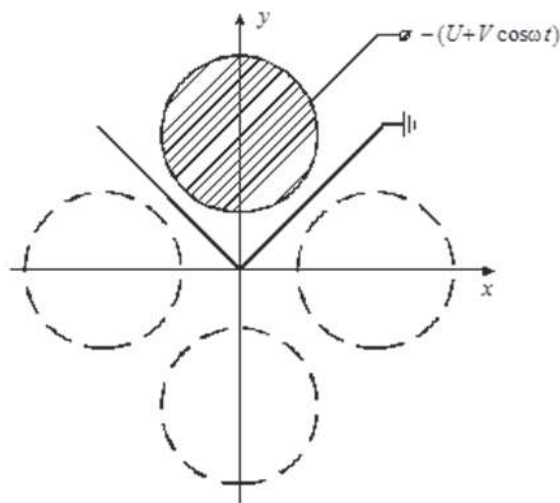
$$R = \frac{M}{\Delta M} \cong \frac{0,75}{(1 - \lambda/0,16784)}$$

Для решения вопроса о величине чувствительности необходимо знать все основные источники, дающие заметный вклад в суммарный шумовой электрический сигнал на выходе регистрирующей системы масс-спектрометра:

- 1) флуктуации ионного потока в датчике вследствие конечной величины элементарного заряда;
- 2) собственный фон детектора ионов – ВЭУ (если он используется в качестве приемника ионов в датчике);
- 3) шум усилителя постоянного тока, стоящего на входе регистрирующего устройства.

Также чувствительность зависит от скорости регистрации спектра масс и разрешающей способности масс-спектрометра.

### Монопольный масс-анализатор



Разрешающая способность КФМ и монополя в одинаковой мере зависит от одних и тех же параметров: энергии влетающих в анализатор ионов, частоты электрического ВЧ поля в анализаторе и длины анализатора.

В случае монополя на величину разрешающей способности влияет также и размер отверстия в выходной диафрагме анализатора.

Ионный источник, используемый для монополя должен удовлетворять требованию моноэнергетичности ионов при их влёте в анализатор.

Значительное положительное свойство монополя – простота его датчика, что в свою очередь не требует симметричного ВЧ питания.

### Трёхмерная ионная ловушка (ТИЛ)

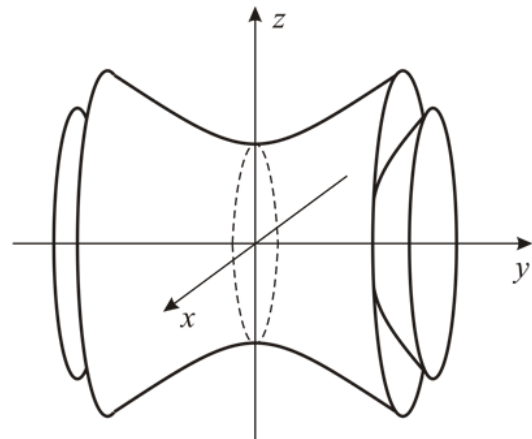
Из рассмотрения квадрупольного и монопольного масс-спектрометров следует, что степень разделения ионов в электрических переменных и постоянных полях с гиперболическим распределением потенциала зависит от времени нахождения ионов в поле. Получить достаточно длительное время нахождения ионов в поле можно с помощью электродной системы, обеспечивающей гиперболическое распределение потенциала в трех направлениях. Такая система получила название **«ионная ловушка»**.

$$\alpha_x = \alpha_y; \alpha_z = -2\alpha_x$$

$$r^2 = x^2 + y^2$$

$$\varphi(r, z) = \varphi_0 - \frac{\Phi_{\text{Э}}}{2d^2 + r_0^2} (r^2 - 2z^2)$$

$\Phi_{\text{Э}}$  – разность потенциалов между кольцевым электродом и соединенными вместе торцевыми электродами;  $\varphi_0$  – потенциал в центре.





$$\begin{cases} \ddot{r} + (a_r - 2q_r \cos 2T)r = 0; \\ \ddot{z} + (a_z - 2q_z \cos 2T)z = 0. \end{cases}$$

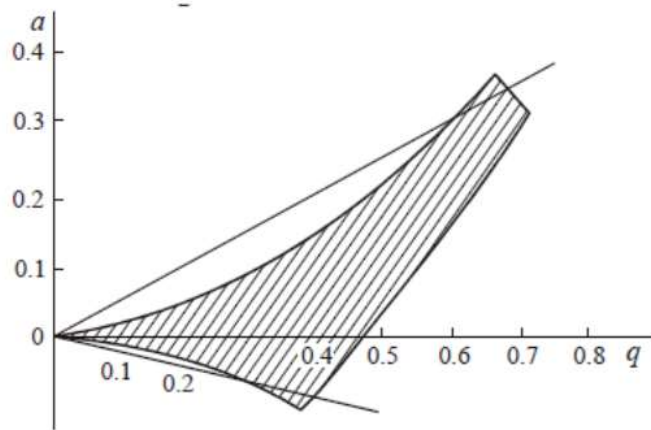
$$\text{где } a_r = \frac{8eU}{m\omega^2(2d^2 + r_0^2)};$$

$$q_r = \frac{4eV}{m\omega^2(2d^2 + r_0^2)};$$

$$a_z = -2a_r;$$

$$q_z = -2q_r;$$

$$2T = \omega t$$



Ионизирующий электронный поток вводится непосредственно в анализатор. Затем в течение определенного времени осуществляется сортировка оставшихся в объеме ионов, при этом все нестабильные ионы уходят и остаются только стабильные ионы с определенным отношением  $e/m$ .

После этого на один из торцевых электродов подается импульс соответствующей полярности, а накопленные и отсортированные ионы поступают в регистрирующее устройство.

### Достоинства ТИЛ:

- время сортировки ионов в ТИЛ принципе неограниченно;
- разрешающая способность и относительная чувствительность не связаны с размерами электродной системы;
- возможно применение режима масс-селективного накопления, при котором отсортированные ионы выводятся на коллектор через отверстия в одном из электродов путем нарушения условий стабильности.

### Недостатки ТИЛ:

- с ростом разрешающей способности резко падает чувствительность;
- значительное воздействие на аналитические параметры оказывают нелинейные искажения электрического поля, возникающие при изготовлении и сборке электродной системы.

## 2.4 Хромато-масс-спектрометрия (ХМС)

Метод основан на комбинации двух самостоятельных методов – хромато-графии и масс-спектрометрии.

**Хроматограф** выполняет функции устройства ввода образцов в масс-спектрометр, которое позволяет предварительно упростить анализируемую смесь, чтобы обеспечить более благоприятные условия для масс-спектрометрического анализа.

**Масс-спектрометр** выполняет функцию хроматографического детектора, обладающего высокой чувствительностью и селективностью и позволяющий более эффективно, чем другие детекторы, выделять определяемые вещества из сложной смеси и детектировать их на фоне других компонентов.

Имеется возможность вводить в систему напуска смесь соединений. Благодаря высокой чувствительности этот метод позволяет определять компоненты, содержащиеся в следовых количествах.



Исследуемые этим методом вещества должны быть летучими, термически стабильными и иметь хорошие хроматографические свойства (например, различные времена удерживания).

## Структурная схема ХМС



### Варианты реализации

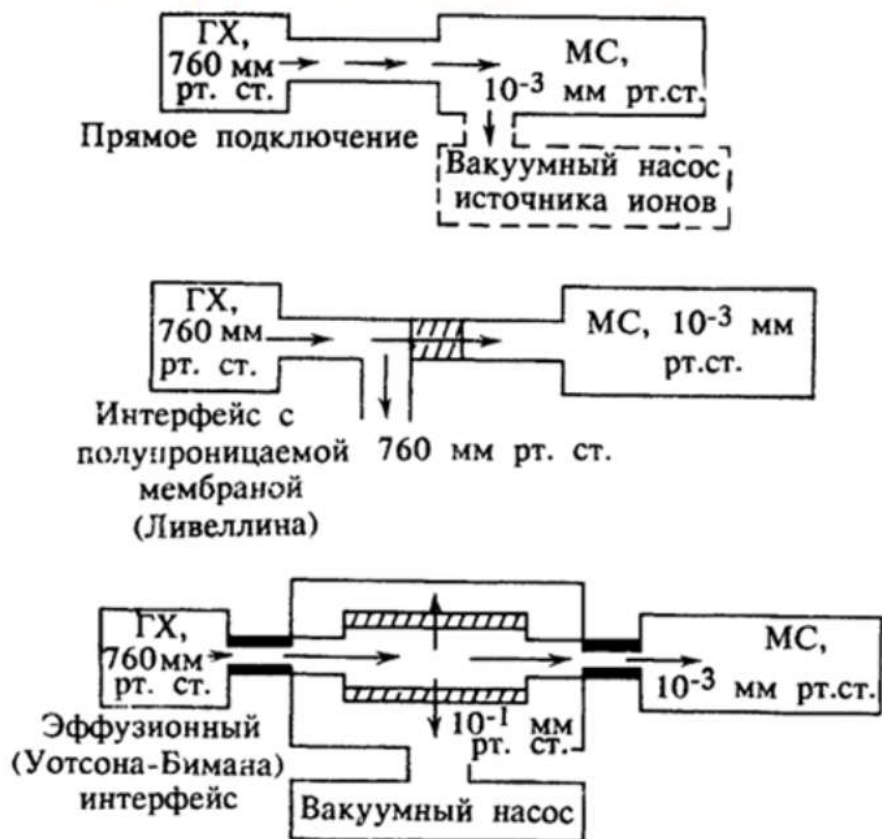
Газовый хроматограф – масс-спектрометр  
(ГХ-МС)

Жидкостный хроматограф – масс-спектрометр  
(ЖХ-МС)

Основная проблема – удаление газа-носителя, поступающего в масс-спектрометр вместе с пробой.

Параметр	ГХ	ЖХ	МС
Давление, Па	Атмосферное		$10^{-3} - 10^{-5}$
Скорость потока газа, мл/мин	1–15	200–1000	0,1–2
Максимальная температура, °С	300 – 350	290 – 300	275 – 325

## Интерфейсы, соединяющие ГХ с МС



## Методы хромато-масс-спектрометрии

### 1. Ионная масс-хроматография (ИМХ)

В методе ИМХ масс-спектрометр используется для непрерывного селективного детектирования одного или нескольких ионов с заданными массами.

Если известен один или несколько характеристических ионов, специфичных для данного соединения или группы родственных соединений, то селективное ионное детектирование позволяет выделить хроматограмму этих соединений из общей хроматограммы, определить время удерживания каждого компонента, идентифицировать его и провести количественный анализ.

Этот метод особенно эффективен для сложных смесей и может дать хорошие результаты даже тогда, когда компоненты не разделяются полностью на хроматографической колонке.

**Пределы обнаружения** составляет от 10<sup>-9</sup> до 10<sup>-12</sup> г в зависимости от типа соединений и характера анализа.

## Варианты ИМХ

**Метод селективного ионного детектирования (СИД)** – из всех ионов, образующихся в ионном источнике, на детектор поступают только ионы с одной или несколькими заданными массами.

**Метод многоионного детектирования (МИД)** – осуществляется одновременная регистрация многих ионов.

**Компьютерная ионная масс-хроматография** – основан на непрерывном циклическом сканировании полного масс-спектра в процессе всего опыта и построении графика интенсивности любого пика масс-спектра в зависимости от номера спектра (т. е. времени его получения).

## 2. Хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения (МСВР)

**МСВР** дает максимально возможную структурную информацию, которую только можно получить из масс-спектра: набор данных о точном элементном составе ионов и относительной интенсивности их пиков.

Использование масс-спектрометра высокого разрешения как хроматографического детектора с очень высокой специфичностью для непрерывного детектирования заданных ионов с точной массой позволяет отстроиться от других ионов с той же номинальной массой, но иным элементным составом. Таким образом, увеличивается селективность детектирования по отношению к другим веществам, элюируемым вместе с данным компонентом, фону прибора, парам неподвижной фазы и т. п.



## Главные параметры при получении спектров методом МСВР

### 1. Точность измерения масс

Влияющие факторы:

- адекватное определение реальной формы пика;
- отсутствие пиков с аномальной формой;
- качество алгоритма для расчета масс;
- разрешающая способность по массам.

*Метод повышения точности* – усреднение по нескольким спектрам.

*Точность измерения масс зависит* от интенсивности массовых пиков.

### 2. Динамическое разрешение по массам

**Качественный анализ** заключается в установлении состава двух- или многокомпонентных смесей и приближенной оценке их состава.

#### Инструменты качественного анализа

1. Масс-спектры высокого разрешения, позволяющие с большой точностью установить элементный состав молекулярного и осколочных ионов, а значит, и структуру исходной молекулы.

2. Масс-хроматограммы дают возможность определить времена удерживания для всех разделенных компонентов.

3. Выбирая соответствующий способ ионизации, можно осуществить селективный анализ определенных типов структур или удостовериться в наличии определенных функциональных групп.



Под **идентификацией** можно понимать отнесение данного вещества к весьма узкому типу известных веществ.

Идентификация соединений по масс-спектрам осуществляется сравнением полного масс-спектра анализируемого вещества или отдельных пиков в нем с масс-спектрами эталонных соединений либо интерпретацией анализируемого масс-спектра на основании спектро-структурных корреляций.

**Количественный анализ** в ХМС осуществляют, как правило, с помощью метода ИМХ и различных его модификаций.

## **3. Электронная микроскопия и рентгеноспектральные методы анализа**

### **3.1 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)**

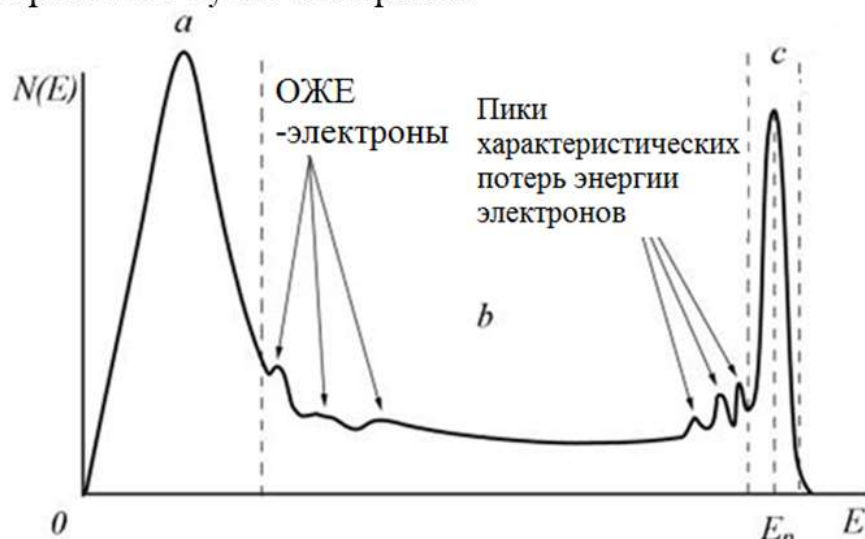
При взаимодействии быстрых электронов с энергией больше 10 кэВ с твердым телом происходят различные вторичные явления:

- **вторичная электронная эмиссия**
- **тормозное рентгеновское излучение**
- **характеристическое рентгеновское излучение**
- **прохождение и поглощение электронов**
- **наведенный электрический ток**

Эти явления несут информацию о свойствах поверхности исследуемого материала.

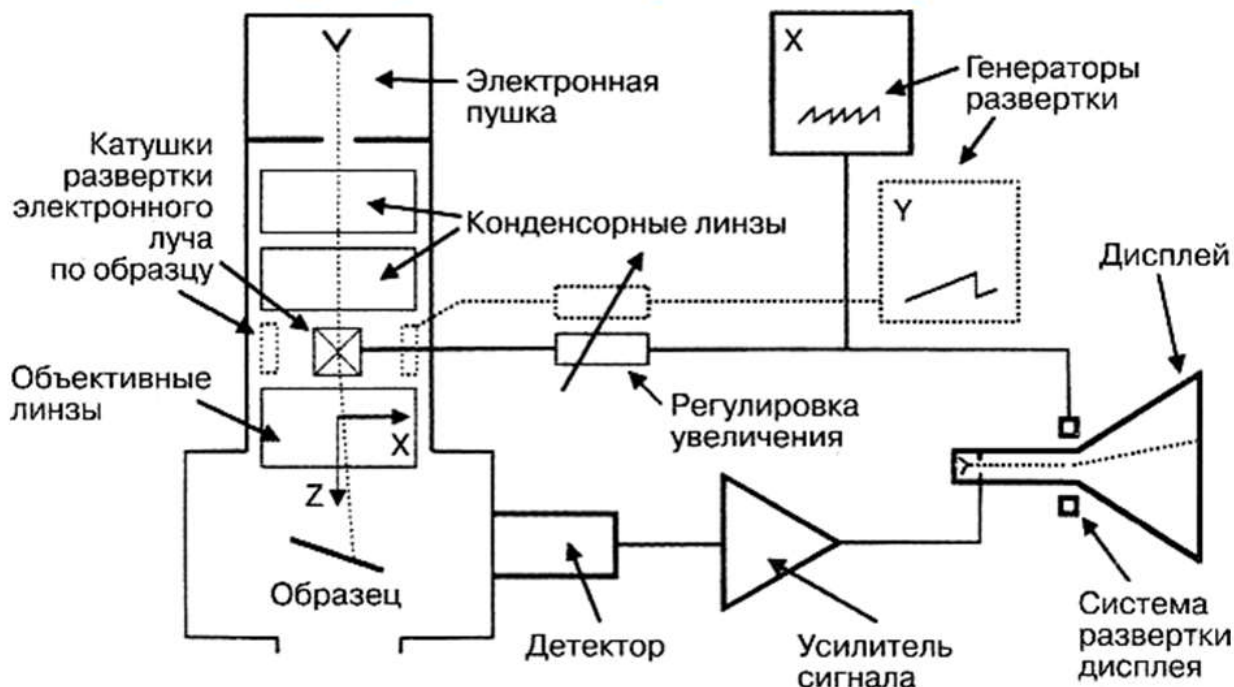
## Распределение вторичных электронов по энергиям

Энергия и глубина выхода вторичных электронов определяются природой электронного потока, свойствами материалов поверхности и энергией первичного пучка электронов.



**a** – истинно вторичные электроны (энергия  $\approx 50$  эВ, глубина выхода 1 – 5 нм); **b** – неупруго отраженные электроны; **c** – упруго отраженные электроны (энергия  $\sim 20$  кэВ, глубина выхода 200 – 2000 нм)

## Схема растрового электронного микроскопа



Для создания изображения структуры поверхности в РЭМ наиболее часто используется регистрация упруго рассеянных первичных электронов или истинно вторичных электронов

## **Основные достоинства РЭМ**

1) Высокая информативность, которая определяется возможностью получать изображение, используя различные вторичные частицы. В частности с помощью этого метода можно изучать поверхность образца с разрешающей способностью 3 нм и получать изображение во вторичных частицах с полезным увеличением в 250000.

2) Изучение на просвет структуры и топографии поверхности при послойном стравливании образца.

3) Определение химического состава в локальных участках поверхности при послойном анализе и в процессе протекания химических реакций.

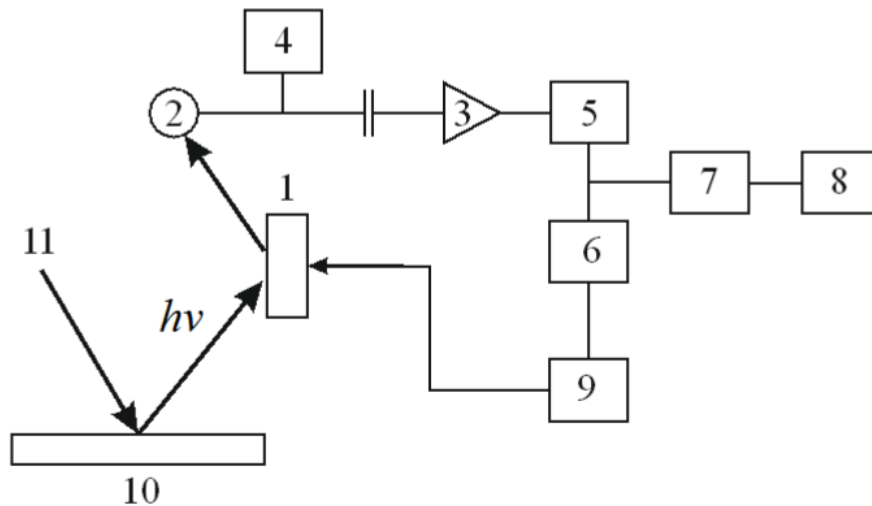
4) Наблюдение кинетики роста монокристалла или за другими физическими и химическими процессами, которые протекают на поверхности образца.

## **3.2 Растровый ЭМС-микроскоп (РЭММА)**

В РЭММА наблюдают композиционный контраст материала образца, получаемый при регистрации рентгеновского излучения, возникающее при электронном зондировании поверхности.

Если выделять то или иное характеристическое рентгеновское излучение, то на экране ЭЛТ можно сформировать изображение, характеризующее распределение химических элементов в пределах анализируемого участка поверхности.

Если регистрировать интенсивность рентгеновского излучения, то можно осуществить при наличии эталона качественный и количественный анализ химического состава в микрообразованиях поверхностного слоя.



- |                                      |                                  |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 – кристалл;                        | 6 – пересчетное устройство;      |
| 2 – пропорциональный детектор;       | 7 – интенсиметр;                 |
| 3 – усилитель;                       | 8 – самописец;                   |
| 4 – высоковольтный источник питания; | 9 – ПК;                          |
| 5 – одноканальный анализатор;        | 10 – образец;                    |
|                                      | 11 – пучок первичных электронов. |

Небольшая часть рентгеновского излучения, которая генерируется образцом, выходит из электронно-оптической камеры и попадает на поверхность кристалло-анализатора, где дифрагирует в соответствии с **законом Вульфа-Брэггов**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где  $n$  – целое число;  $d$  – межплоскостное расстояние в кристалле;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\theta$  – угол падения рентгеновского излучения на поверхность кристалла.

Обычно **качественный анализ** заключается в непрерывной записи на диаграммной ленте или в числовой массив на компьютере интенсивности рентгеновского излучения как функции угла поворота анализатора.

Положение пиков пересчитывается в соответствии с законом Вульфа-Брэггов в длину волны и с применением **закона Мозли**:

$$\lambda = \frac{k}{(z - \sigma)^2},$$

где  $k$  и  $\sigma$  – постоянные для данных серий излучения;

$\lambda$  – длина волны характеристического излучения;

$z$  – порядковый номер элемента в таблице Менделеева.

Таким образом наличие пиков в рентгеновском спектре будет определяться наличием определенных элементов в образце.

**Идентификация** элементов производится с помощью специальных таблиц.



## 4. Электронная и ионная спектроскопия

### 4.1 Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ)

Проба облучается сфокусированным пучком первичных ионов (например  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ) с энергией от 100 эВ до нескольких кэВ. Образующийся в результате пучок вторичных ионов анализируется с помощью масс-спектрометра для определения элементного, изотопного или молекулярного состава поверхности.

Выход вторичных ионов составляет 0,1 – 0,01 %.

Метод МСВИ требует создания условий высокого вакуума с давлениями ниже  $10^{-4}$  Па. Это необходимо, чтобы гарантировать, что вторичные ионы не сталкиваются с молекулами окружающего газа на их пути к датчику (длина свободного пробега), а также для предотвращения поверхностного загрязнения адсорбция частицами окружающего газа во время измерения.

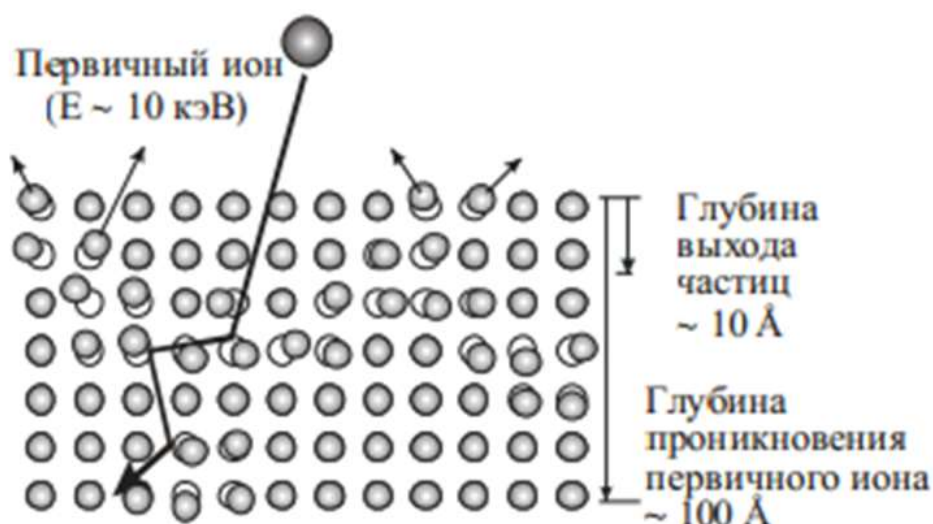
#### Возможности метода МСВИ:

1. Анализ можно подвергать любые твердые вещества без какой-либо специальной подготовки (металлы и сплавы, полупроводники, диэлектрики).
2. Регистрируются все элементы от водорода до трансурановых.
3. Идентификация изотопов не требует дополнительных усилий.
4. Чувствительность анализа на современных приборах составляет по концентрации  $\sim 10^{12} - 10^{16}$  атомов примеси в  $1 \text{ см}^3$  ( $\sim 10^{-4} - 10^{-7}$  %), по расходу вещества  $\sim 10^{-14} - 10^{-15}$  г ( $\sim 10^{-6}$  монослоя).
5. Возможность проводить послойный анализ материалов с высокой разрешающей способностью по глубине – порядка 30 – 100 Å.
6. Идентифицируются не только отдельные элементы, но и их химические соединения.

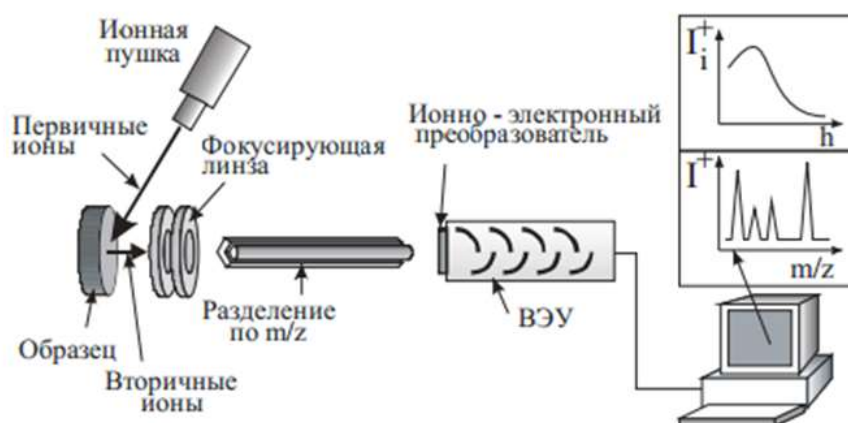
#### Недостатки:

1. Трудность точного количественного определения элементного состава образца, связанная с зависимостью вероятности ионизации частиц от их окружения.
2. Разрушающее воздействие пучка первичных ионов на исследуемый образец, и как следствие, возникновения эффектов связанных с перемешиванием и сегрегацией элементов на поверхности.

## Процесс распыления образца



## Принципиальная схема вторично-ионного масс-спектрометра (ВИМС)



**Статический режим работы:** используется небольшая плотность потока ионов ( $< 5 \text{ нА/см}^2$ ). Исследуемая поверхность остаётся практически невредимой. Применяется для исследования органических проб.

**Динамический режим работы:** поток первичных ионов большой плотности ( $\sim \text{мкА/см}^2$ ), поверхность исследуется последовательно, со скоростью  $\sim 100 \text{ \AA/мин}$ .

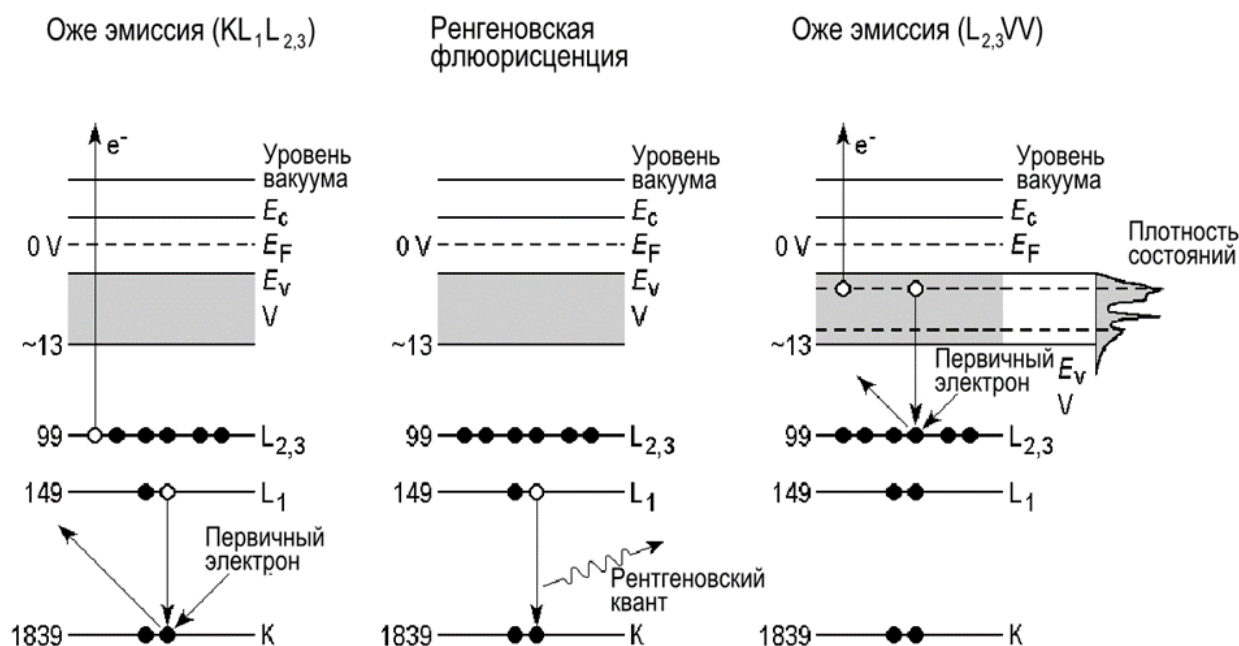
Режим является деструктивным, эрозия пробы позволяет получить профиль распределения веществ по глубине.

## 4.2 Электронная оже-спектроскопия (ЭОС)

Методы ЭОС основаны на измерении энергии и интенсивности токов **оже-электронов**, эмитированных из атомов, молекул и твердых тел при **оже-эффekte**, открытом в 1925 г. французским физиком **Пьером-Виктором Оже** (P. Auger).

Испускаемые оже-электроны имеют хорошо определенную кинетическую энергию, которая прямо связана с положением уровней в атоме, поэтому по энергетическому положению оже-пика можно идентифицировать этот атом. Энергии переходов для всех элементов (кроме *H* и *He*) известны и сведены в таблицы или представлены графически.

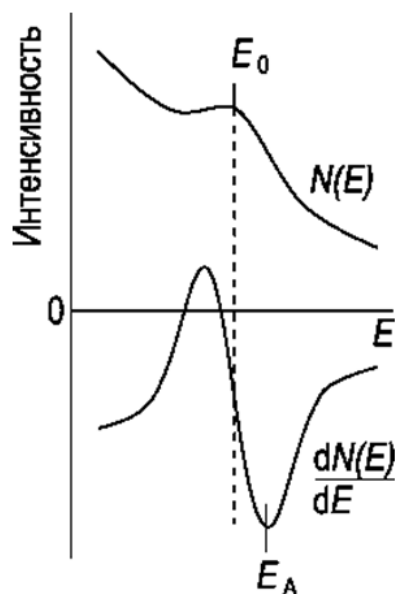
Также в оже-спектрах содержится определенная информация о химическом состоянии атомов. Изменение химического окружения атома меняет энергии связи электронов, вызывая так называемые **химические сдвиги** и приводит к перераспределению электронной плотности состояний в валентной зоне. Эти изменения находят отражение в изменении положения и (или) формы оже-пика.



Энергия первичного электрона: 2-10 кэВ

Кинетическая энергия  $E_{KL1L23}$  испущенного электрона может быть оценена из энергии связи уровней, вовлеченных в процесс, в виде

$$E_{KL1L23} = E_K - E_{L1} - E_{L23} - \phi \quad (\text{где } \phi - \text{ работа выхода материала}).$$



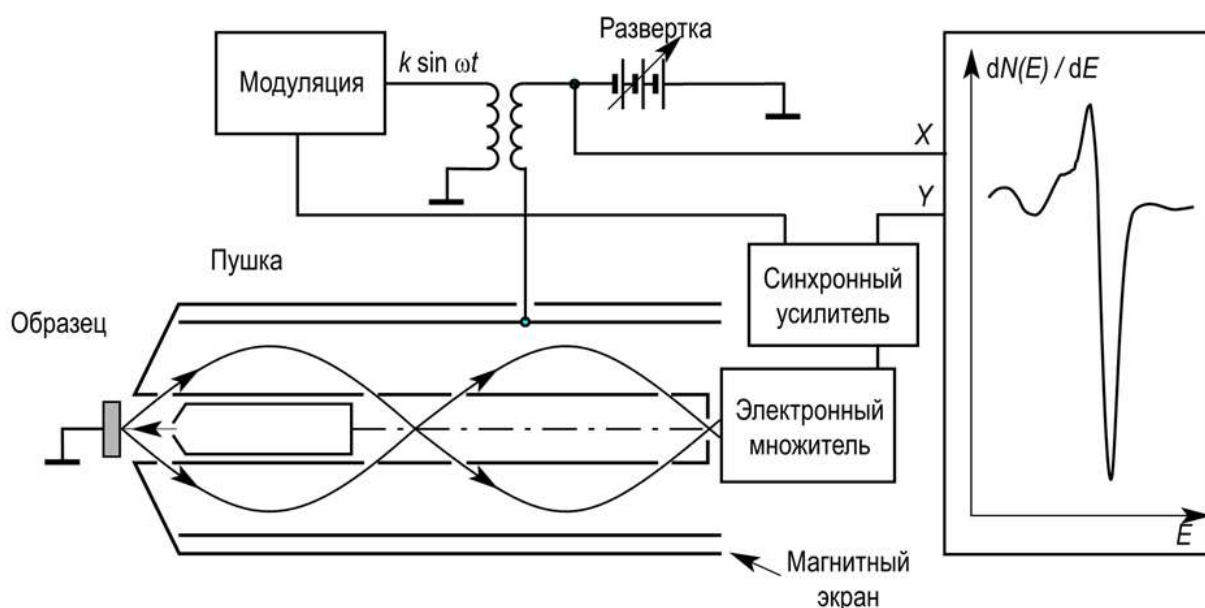
В области энергий, в которой находятся оже-электроны ток неупругорассеянных первичных электронов на несколько порядков превышает ток оже-электронов, поэтому возникает задача выделения полезного сигнала на уровне большого фона.

Эта задача впервые была решена в 1962 году *Л.А. Харрисом*, после чего начался период бурного развития оже-электронной спектроскопии.

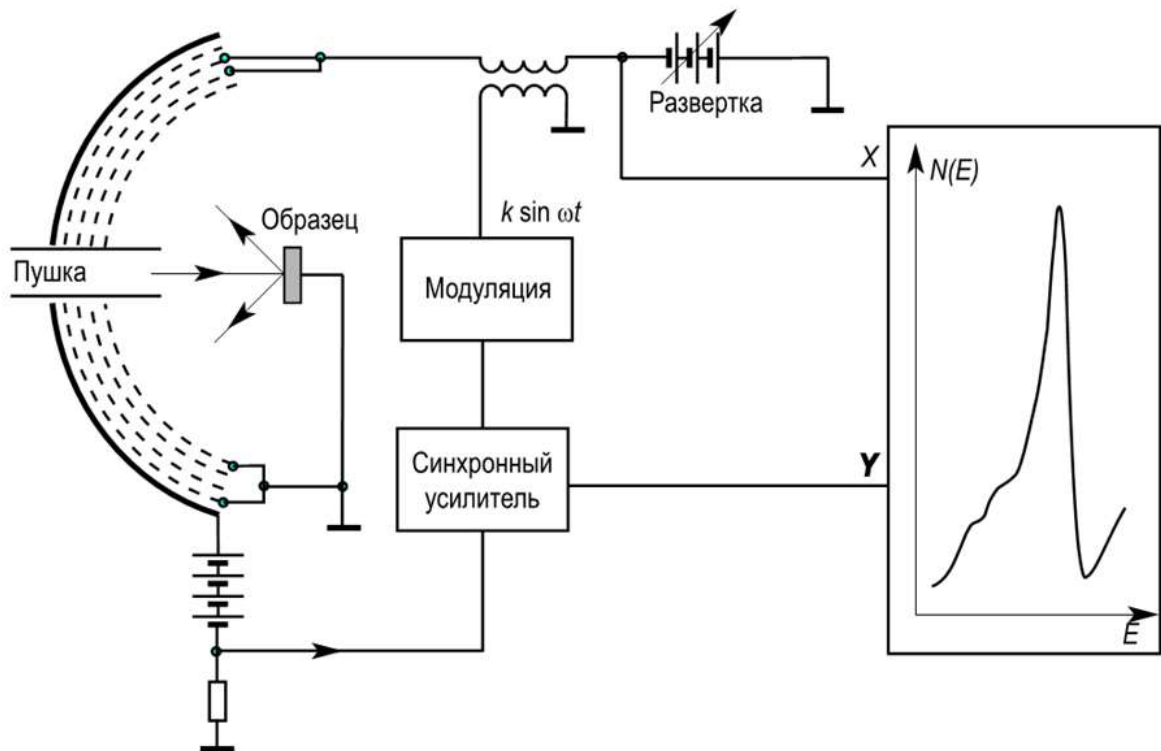
Харрис предложил продифференцировать спектр  $N(E)$ , в результате чего фон практически исчезает, а на месте слабого оже-сигнала колоколообразной формы появляется интенсивный двухполярный пик с амплитудой, который легко может быть зарегистрирован.

Обычно дифференцирование осуществляется электрическими методами непосредственно в процессе записи спектра.

### Схема оже-спектрометра с анализатором типа «цилиндрическое зеркало»



## Схема оже-спектрометра с четырех-сеточным анализатором с тормозящим полем



В результате синхронного детектирования сигнала на частоте модуляции  $\omega$  получают спектры в виде производной  $dN(E)/dE$ .

Дифференцирование осуществляется путем модуляции анализируемой энергии небольшим возмущающим напряжением  $\Delta U \sim k \sin \omega t$ , прикладываемым к двум внутренним сеткам в четырех-сеточном анализаторе или к внешнему цилиндру в случае анализатора типа «цилиндрическое зеркало» и синхронного детектирования выходного сигнала.

В этом режиме измеряемый ток равен

$$I \approx I_0 + \frac{dI}{dE} k \sin \omega t - \frac{d^2 I}{dE^2} \frac{k^2}{4} \cos 2\omega t.$$

Таким образом спектр в виде  $dN(E)/dE$  может быть получен с цилиндрическим анализатором на частоте  $\omega$ , а в случае четырех-сеточного анализатора на частоте  $2\omega$ .



## Количественный анализ

Сила тока оже-электронов от атома  $i$ -го элемента:

$$I_i = const \cdot I_p G_i n_i \sigma_i (1 - \omega_i) R_i \lambda_i \sec \theta,$$

где

$I_p$  – сила тока первичного пучка;

$G_i$  – величина, учитывающая эффективность сбора электронов (зависит от типа анализатора);

$\sigma_i$  – сечение ионизации внутреннего  $K$ -уровня;

$n_i$  – концентрация атомов  $i$ -го элемента;

$\omega$  – выход флуоресценции (конкурирующий процесс);

$R_i$  – коэффициент обратного рассеяния электронов;

$\lambda_i$  – средняя длина свободного пробега для неупругих столкновений;

$\theta$  – угол эмиссии оже-электронов к поверхности образца.

Эта формула дает полный оже-ток для всех возможных оже-переходов, возникающих при ионизации уровня  $E_A$ . Если измеряется конкретный оже-пик, в формулу необходимо добавить множитель, учитывающий относительную вероятность оже-перехода.

Атомная концентрация какого-либо сорта атомов  $N_i$  в многокомпонентном образце, содержащем  $n$  сортов атомов равна:

$$N_i = \frac{aI_i}{S_i}.$$

где  $a$  – некоторая константа,  $I_i$  – соответствующий ток оже-электронов, а  $S_i$  – фактор элементной чувствительности, который показывает, во сколько раз величина оже-сигнала от образца, состоящего исключительно из атомов  $i$ -го сорта, отличается от той же величины для некоторого стандарта.

Полная концентрация  $N$  всех атомов в образце:

$$N = \sum_{i=1}^n \frac{aI_i}{S_i}.$$

Тогда относительная атомная концентрация для атомов любого сорта ( $x$ ) равна:

$$C_x = \frac{N_x}{N} = \frac{I_x}{S_x} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i}.$$

## Сравнительные характеристики метода ЭОС

Главное преимущество метода ЭОС заключается в возможности обнаружения малых примесей на поверхности (точнее, в слое толщиной  $\sim 0,5-1,0$  нм).

В массовом измерении чувствительность метода составляет  $<10^{-14}$  г. Если распределить столь малое количество вещества на поверхности в один слой атомов, то оно будет соответствовать всего лишь  $10^{-3}$  монослоя.

Другие возможные применения ЭОС включают определение распределений данного элемента на поверхности и вглубь образца. Использование потока электронов в качестве первичного пучка имеет то преимущество, что он может быть сфокусирован, позволяя получать пространственное разрешение до 10 нм.

Состав образца как функция глубины может быть определен, если сочетать ЭОС с ионным травлением образца.

## 4.3 Спектроскопия ионного рассеяния (СИР)

При бомбардировке поверхности образца пучком положительных ионов (с энергией 1-20 кэВ) происходят упругие столкновения с атомами, ионы рассеиваются в случайных направлениях. Если энергия ионов высока, то с поверхности будут вылетать и атомы твердого вещества образца. Это явление называется *распылением* и используется в частности для очистки поверхности.

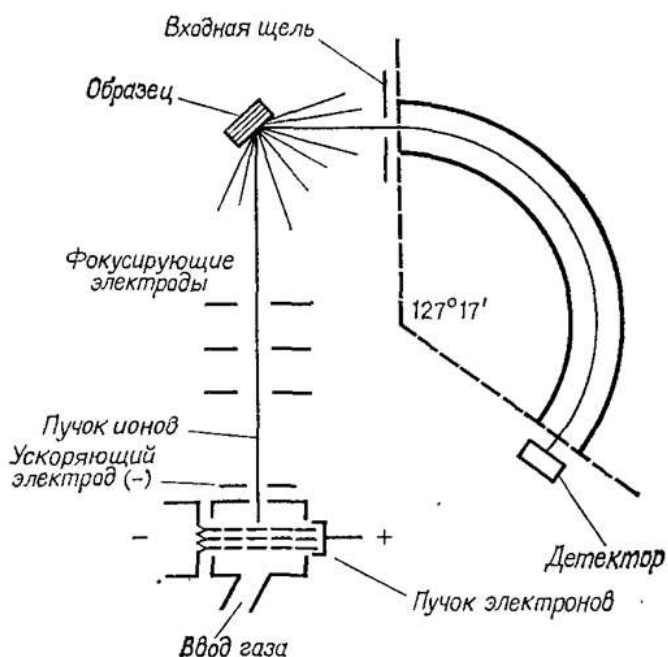
Вылетевшие атомы собирают и анализируют их массы с помощью масс-спектрометра. Энергия рассеянного иона  $E$  связана с начальной энергией  $E_0$ , которую он имел до столкновения:

$$E = E_0 \frac{M_n - M_0}{M_n + M_0},$$

где  $M_n$  и  $M_0$  – массы атома поверхности и рассеиваемого иона.

Это справедливо когда  $M_0 < M_n$ . Энергия  $E$  наиболее чувствительна к небольшим изменениям  $M_n$  при  $M_0 \approx M_n$ . Поэтому чаще всего используют ионы Ar, He.

## Спектрометр ионного рассеяния



При бомбардировке атомов газа электронами образуются положительные ионы, которые разгоняются и фокусируются на образце под углом  $45^\circ$ .

Ионы рассеиваются по всем направлениям, но электростатический анализатор с круговым сектором  $127^\circ$  отбирает летящие только в пределах небольшого заданного угла. В качестве детектора может использоваться каналный электронный анализатор.

## 4.4 Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)

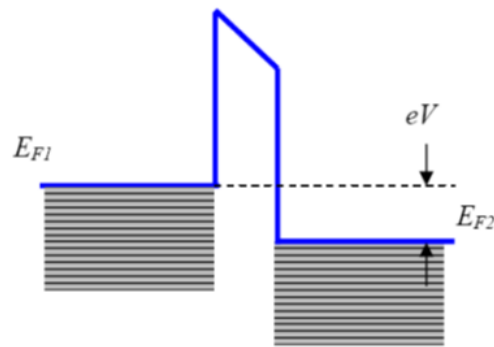
**Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)** был изобретен в начале 1980-х годов *Гердом Биннигом* и *Генрихом Рорером* (лаборатория г.Цюрих, Швейцария), которые в 1986 году за это изобретение получили Нобелевскую Премию по физике.

Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле.

### Аналитические сигналы:

1. Сила туннельного тока при неизменной высоте зонда (иглы) на поверхностью образца.
2. Высота зонда (иглы) над поверхностью образца при неизменной силе туннельного тока.

## Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов



Плотность туннельного тока:

$$j_t = j_0(V) \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \Delta z \sqrt{2m_e e\phi^*}\right),$$

$j_0(V)$  – плотность тока, не зависящая от расстояния зонд-образец;

$\Delta z$  – ширина потенциального барьера;

$e\phi^*$  – средняя работа выхода материалов иглы и образца.

### Основные компоненты СТМ

- Атомарно острая игла (радиус закругления 1-10 нм). Иглы обычно изготавливаются из металлической проволоки (например, W, Pt-Ir, Au) с последующей механической полировкой, сколом, электрохимическим травлением и т.д.
- Сканер для растрового движения иглы по исследуемому участку поверхности образца. Пьезоэлектрические керамики используются в сканерах в качестве электромеханических преобразователей, так как они могут преобразовывать электрический сигнал от 1 мВ до 1 кВ в механическое движение в диапазоне от долей Å до нескольких мкм.
- Электронная цепь обратной связи для контроля величины промежутка игла-образец.
- Компьютерная система для управления положением иглы, сбора данных и преобразования данных в изображение.

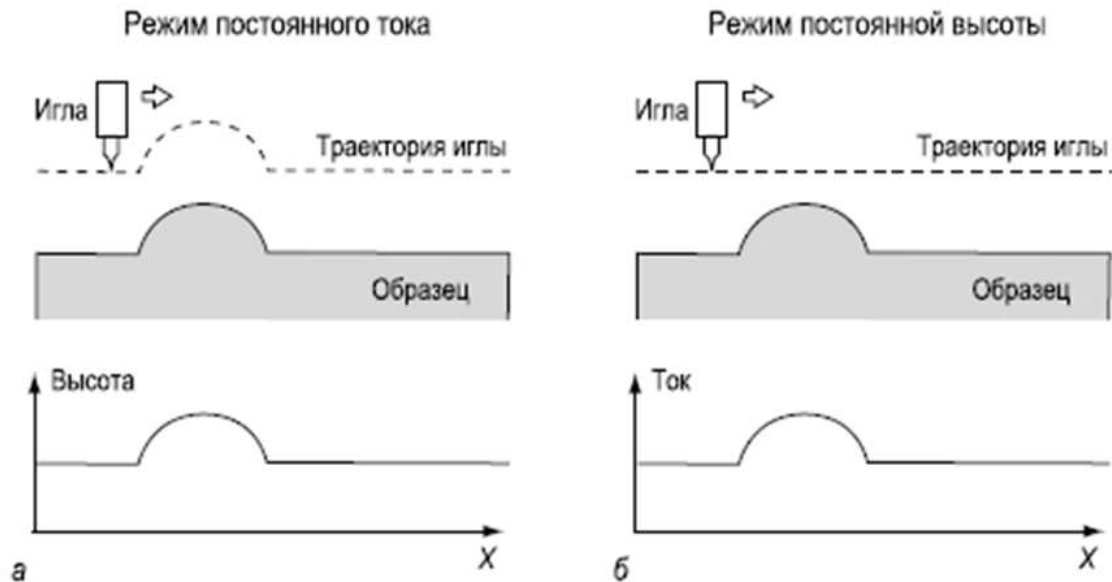
## Схема установки СТМ



Расстояние между иглой и поверхностью  $\sim 0,1$  нм;  
 Напряжение смещения между зондом и образцом 1 – 10 В;  
 Сила туннельного тока  $\sim 10^{-9}$  А.

Разрешающая способность метода составляет примерно 0,1-1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

## Режимы работы СТМ



*I* и *U* поддерживаются постоянными  
*x* и *y* меняются в ходе сканирования иглы,  
*z* – измеряется.

*z* и *U* поддерживаются постоянными  
*x* и *y* меняются в ходе сканирования иглы,  
*I* – измеряется.



## 5. Методы анализа, основанные на радиоактивности

- Четыре основные группы методов, основанных на радиоактивности:
- радиоактивационный анализ;
- методы изотопного разбавления и другие радиоиндикаторные методы;
- методы, основанные на поглощении и рассеянии излучений;
- чисто радиометрические методы.

Наибольшее распространение получил радиоактивационный метод.

### 5.1 Радиоактивационный анализ

Метод основан на образовании радиоактивных изотопов определяемого элемента при облучении пробы ядерными или  $\gamma$ -частицами и регистрации полученной при активации искусственной радиоактивности. Тип распада и энергия излучения образовавшегося радиоизотопа характеризуют природу искомого элемента.

Интенсивность радиоактивности радиоизотопа  $A$  сразу после облучения пробы равна

$$A = F\sigma N(1 - e^{-\lambda t})$$

где  $F$  – плотность потока облучающих частиц ( $\text{см}^{-2}$ ),  $\sigma$  – сечение ядерной реакции ( $\text{см}^2$ ), т. е. вероятность перехода атомов анализируемого образца в радиоактивный изотоп;  $N$  – число атомов определяемого элемента;  $\lambda$  – постоянная распада;  $t$  – время облучения.

Через некоторое время  $T$  после облучения радиоактивность образовавшегося изотопа составляет

$$A_T = F \sigma N e^{-\lambda T} (1 - e^{-\lambda t})$$

Здесь  $N = N_A \frac{mk}{M}$ , где  $m$  – масса определяемого элемента (в граммах);  $k$  – относительное содержание активируемого изотопа в элементе;  $M$  – молярная масса элемента, из которого образуется радиоизотоп.

$$\text{Отсюда } m = A_T M / \left[ N_A k F \sigma (1 - e^{-\lambda T}) (1 - e^{-\lambda t}) \right].$$

Это абсолютный метод определения массы элемента. Однако его практически не применяют из-за сложности расчета  $\sigma$  и  $F$ , а используют метод сравнения с близким по составу образцом с известным содержанием определяемого элемента, который облучают одновременно с исследуемой пробой. Тогда

$$\frac{m_x}{m_{ст}} = \frac{I_x}{I_{ст}}$$

где  $m_x$  и  $m_{ст}$  – массы;  $I_x$  и  $I_{ст}$  – радиоактивности пробы и стандарта соответственно.

## Типы активационного анализа

### 1. Нейтронно-активационный анализ

Для облучения чаще всего используют тепловые (медленные) нейтроны с энергией 0,025 эВ, способные активировать почти все химические элементы, начиная с натрия.

Основное преимущество нейтронов низких энергий связано с тем, что они вызывают только одну ядерную реакцию, сечение которой, как правило, очень велико.

Нейтрон захватывается ядром определяемого элемента, причем в основном происходят реакции, в результате которых получается изотоп того же элемента с атомной массой на единицу большей. Образующийся дочерний изотоп обычно радиоактивен, и по его радиоактивности определяют нужный элемент.

Одновременно с основной первичной  $\gamma, n$ -реакцией могут протекать и реакции иного типа с определяемым элементом, мешающие основной.

## 2. Активация заряженными частицами ( $p$ , $d$ , $\alpha$ )

Активацию заряженными частицами (протон, дейтрон и  $\alpha$ -частица) применяют в тех случаях, когда отсутствует подходящий источник нейтронов или когда образовавшийся в результате реакции изотоп непригоден для работы, например, из-за малого сечения ядерной реакции. Это касается в первую очередь легких элементов.

## 3. Активация $\gamma$ -излучением

С использованием гамма-лучей связан фотонно-нейтронный метод анализа, основанный на измерении интенсивности нейтронного излучения, возникающего в результате ядерной реакции с гамма-квантами. Это специфический метод определения бериллия и дейтерия, поскольку энергия связи нуклонов только в ядрах этих элементов меньше энергии гамма-квантов радиоактивного распада. Для всех остальных ядер она больше, и для активации требуются ускорители.

## Варианты радиоактивационного анализа

*С химической подготовкой образца* либо после облучения для отделения нужных радионуклидов от мешающих, либо перед облучением с целью удаления сильно активирующихся элементов или матрицы.

*Инструментальный вариант*, в котором облученные образцы исследуют без разрушения, пригоден особенно тогда, когда образующийся радионуклид характеризуется малым временем полураспада. Возможности инструментального варианта определяются уровнем развития измерительной (счетной) техники, использованием полупроводниковых детекторов и многоканальных анализаторов импульсов.

### **Достоинства**

- высокая, иногда рекордная, чувствительность;
- предел обнаружения некоторых элементов составляет  $10^{-11}\%$ ;
- высокая специфичность, возможность определения большого числа элементов (до 30-35) из одной навески образца;
- малая величина требуемой навески; часто не разрушаемость пробы;
- отсутствие поправки на контрольный опыт, так как в большинстве случаев химическая обработка проводится после облучения образца.

### **Недостатки**

- малая доступность источников активирующих частиц (в ряде случаев требуется ядерный реактор);
- необходимость защиты от радиоизлучений;
- сложности, возникающие при анализе образцов с сильно активирующейся матрицей.

## **5.2 Методы изотопного разбавления**

В основе методов изотопного разбавления лежит допущение, что разные нуклиды одного и того же элемента химически эквивалентны.

Эти методы целесообразно использовать для определения близких по свойствам компонентов трудно разделяемых смесей.

Методы изотопного разбавления сочетают в себе преимущества методов внутреннего стандарта и добавок.

К анализируемому раствору, содержащему  $m_x$  граммов определяемого компонента, добавляют  $m_0$  граммов того же компонента, содержащего радионуклид с активностью  $I_0$ , т. е. обладающий удельной активностью  $S_0=I_0/m_0$ . После смешения и установления равновесия из системы выделяют  $m_1$  граммов компонента в чистом виде и измеряют его активность  $I_1$ . Удельная активность выделенной части равна

$$S_1 = \frac{I_1}{m_1} = \frac{I_0}{m_x + m_0}, \quad \text{откуда} \quad m_x = \frac{I_0}{I_1} m_1 - m_0$$

Метод изотопного разбавления усовершенствовали *Ружичка* и *Стары*, введя понятие *субстехиометрического выделения*.

В анализируемый и стандартный растворы, содержащие соответственно  $m_x$  и  $m_{ст}$  граммов определяемого элемента, вводят одинаковые количества радионуклида определяемого элемента и реагента, образующего с ним комплексное со-единение, причем количество реагента должно быть меньше, чем требуется по стехиометрии для взаимодействия со всей массой определяемого вещества.

После достижения равновесия изотопного обмена из обоих растворов продукты реакции выделяют подходящим способом и измеряют их активность  $I_{ст}$  и  $I_x$ . Значения  $m_x$  рассчитывают по формуле

$$m_x = m_{ст} \left( \frac{I_0}{I_1} - 1 \right)$$

Введение субстехиометрического выделения позволяет избежать процедуры измерения массы и снизить предел обнаружения до  $10^{-11}$ – $10^{-8}$  г.

### **Достоинства**

Нет необходимости отделять изучаемый компонент количественно, однако массу выделенной части определяют, используя любой из методов количественного анализа, например гравиметрию.

### **Недостатки**

Предел обнаружения ограничен необходимостью определения массы выделенной доли вещества.



## 5.3 Методы, основанные на поглощении и рассеянии излучений, и чисто радиометрические методы

При взаимодействии радиоактивного излучения с веществом обязательным процессом является взаимодействие излучения с электронами атомных оболочек. При этом возможно частичное поглощение излучения, его рассеяние и отражение.

В зависимости от типа излучения различают методы:

- Бета-абсорбционный;
- Гамма-абсорбционный;
- Нейтронно-абсорбционный;
- Методы, основанные на отражении  $\beta$ -частиц и на замедлении нейтронов.

### Бета-абсорбционный метод

Используется для определения содержания водорода в различных углеводородах.

Поглощение  $\beta$ -частиц пропорционально числу электронов, приходящихся на единицу поперечного сечения определяемого элемента, т. е. приблизительно пропорционально отношению  $Z/A$ , где  $Z$  – заряд элемента;  $A$  – его атомная масса. Отношение  $Z/A$  для большинства элементов постоянно и близко к  $1/2$ . Только для водорода оно равно 1.

Погрешность определения низка (до 0,02 % масс).

### Гамма-абсорбционный метод

Также успешно применяют для определения водорода в слоях толщиной до 1 м с малой погрешностью.

Гамма-абсорбционный метод для аналитических целей удобно использовать, когда энергия применяемых для облучения  $\gamma$ -квантов практически полностью расходуется на возбуждение одного из внешних электронов (фотоэффект) и наблюдается сильная зависимость эффективного сечения поглощения от  $Z$ .

## Нейтронно-абсорбционный метод

Нейтронно-абсорбционный метод используют для определения элементов с большими сечениями захвата, например *Li*, *Cd*, *B*, *Gd*. Используют в основном тепловые нейтроны, поглощение которых подчиняется экспоненциальной зависимости

$$I = I_0 e^{-\sigma n l}$$

где  $I_0$  – поток нейтронов, падающих на образец;  $I$  – поток нейтронов, прошедших через слой поглощающего вещества;  $\sigma$  – сечение захвата нейтронов;  $n$  – число атомов поглощающего вещества в  $1 \text{ см}^3$ ;  $l$  – длина слоя поглощающего вещества.

Зная  $\sigma$  и  $I_0$  и определив экспериментально  $I$ , можно рассчитать число атомов определяемого вещества в образце.

### Методы анализа, основанные на отражении $\beta$ -частиц,

целесообразно использовать тогда, когда определяемые элементы сильно различаются по величине атомного номера, поскольку отражение  $\beta$ -частиц возрастает с увеличением  $Z$ . Интенсивность отраженного  $\beta$ -излучения  $I \sim (Z)^{1/2}$  зависит также от толщины отражающего слоя. Метод применяют для определения толщины металлических покрытий и анализа бинарных сплавов.

**Чисто радиометрические методы** основаны на измерении радиоактивности естественных или искусственных радионуклидов. Многие природные элементы содержат радиоактивные изотопы: *K*, *Rb*, *Re*, *Sm*, *W*, *Pb*, *Th*, *U* и др. Кроме того, искусственные элементы, такие как *Fr*, *Pm*, *Tc*, *At*, *Ac*, *Po*, и все элементы, расположенные в периодической системе после урана, вообще не имеют стабильных изотопов. Концентрацию этих элементов можно определить по их радиоактивности, например, по числу испускаемых  $\alpha$ -частиц, по интенсивности  $\gamma$ -излучения.

Датирование в археологии и геологии в большинстве случаев решают с помощью определения содержания в объекте радионуклида  $^{40}\text{K}$ .

## 5.4 Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровская спектроскопия напоминает оптическую резонансную флуоресценцию с той разницей, что вызвана она переходами не между атомными энергетическими уровнями, а между ядерными.

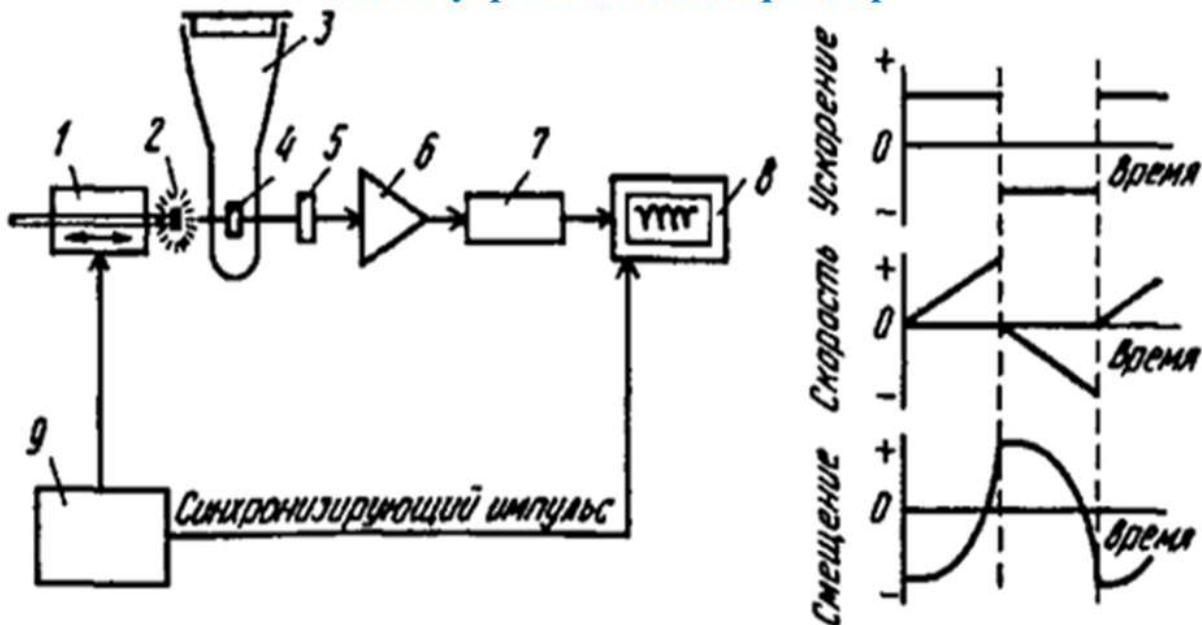


Схема мёссбауэровского процесса

При радиоактивном распаде достаточно тяжелых элементов большая часть образующихся атомов возникает вначале в возбужденном ядерном состоянии. Через несколько микросекунд возбужденное ядро возвращается в исходное (основное) состояние, испуская излучение очень высокой частоты ( $10^{18} - 10^{20}$  Гц), лежащей в области  $\gamma$ -спектра.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии наиболее часто определяют железо или олово вследствие оптимального взаимного расположения ядерных энергетических уровней в их изотопах.

### Мёссбауэровский спектрометр



1 – возвратно-поступательный двигатель; 2 – источник; 3 – сосуд Дьюара для жидкого  $N_2$  или  $He$ ; 4 – образец (поглотитель); 5 – детектор; 6 – предусилитель; 7 – одноканальный анализатор; 8 – многоканальный анализатор; 9 – генератор сигналов.

Мёссбауэр предложил использовать в качестве излучателя кристалл 2, в котором излучающие ядра прочно связаны с другими ядрами в кристаллическую решетку и, следовательно, имеют достаточно большую эффективную массу, по которой «размазывается» энергия отдачи.

На практике образец 4 очень часто приходится охлаждать (охладитель 3) для «вымораживания» колебаний решетки и поэтому удобнее перемещать источник 2. Для этого используют двигатель 1, управляемый программируемым генератором сигналов 9 так, чтобы ускорение было постоянным.

Выходной сигнал от детектора 5 (счетчик Гейгера) поступает в одноканальный анализатор 7, а оттуда – в многоканальный анализатор 8, синхронизированный с генератором 9 управляющих двигателем команд.

Многоканальный анализатор фиксирует сигналы в каждой точке возвратно-поступательного движения и суммирует их в каждом канале по многим циклам движения источника. Для получения хорошего спектра обычно требуется время от нескольких минут до нескольких часов.

На встроенном осциллографе отображается зависимость скорости счета от скорости перемещения источника.

## 6. Спектроскопия магнитного резонанса

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) разработан в 1945 г. двумя группами физиков, работавшими независимо:

- **Перселл**, Торри, Паунд (Гарвардский университет, США);
- **Блох**, Хансен, Паккард (Стэнфордский университет, США).

### Применение магнитного резонанса

1) ЯМР позволяет определять пространственные структуры молекул, например, структуры белков, изучать подвижность молекул, различать отдельные компоненты смесей по их подвижности.

2) В химии и фармакологии ЯМР спектроскопия является важным методом для установления правильности синтезированного препарата.

3) ЯМР в медицине применяется в виде магнитно-резонансной томографии (МРТ), которая является методом визуализации для клинической диагностики. Одно из основных направлений применения МРТ, диагностика онкологических заболеваний, обнаружение опухолей.

**Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)** – резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер.

### Магнитные моменты ядер

Ядра атомов в основном состоянии имеют *собственный механический момент – спин  $I$* , величина которого в соответствии с законами квантовой механики определяется как

$$|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $I$  – спиновое квантовое число ядра, которое может принимать значения 0, 1/2, 1, 3/2, 2, ...[1..3].

Например, ядра  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (спин  $I = 1/2$ ). Кроме того, есть немагнитные ядра ( $I = 0$ ) и квадрупольные ( $I > 1/2$ ).

Для всех известных в настоящее время стабильных ядер значения  $I$  лежат в пределах от 0 до 6.



Ядра, обладающие спином, также имеют *дипольный магнитный момент*  $\mu_I$ . Оба момента  $I$  и  $\mu_I$  связаны соотношением:

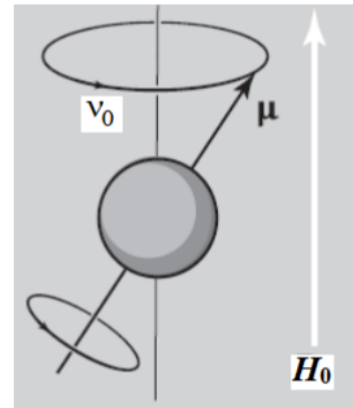
$$\vec{\mu}_I = \gamma \vec{I}$$

где  $\gamma$  – *гиромагнитное отношение*, которое является фиксированной величиной для определенных ядер.

Согласно законам квантовой механики проекции моментов  $\vec{I}$  и  $\vec{\mu}_I$  на выбранное направление  $\vec{Z}$  (например, на направление постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0 \uparrow \vec{Z}$ ) могут принимать лишь ряд дискретных значений

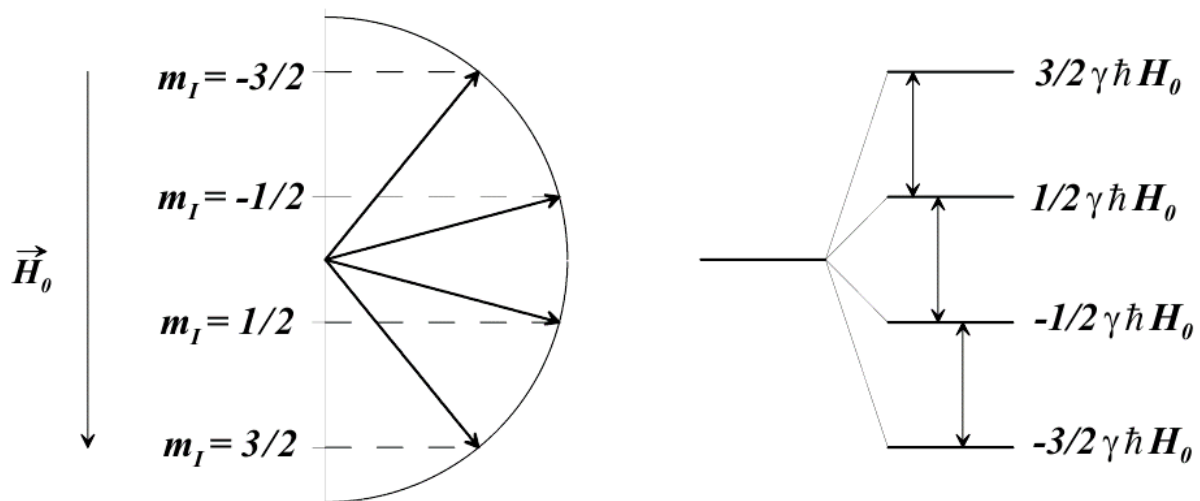
$$I_z = \hbar m_I, \quad \mu_{Iz} = \gamma \hbar m_I$$

где  $m_I$  – магнитное квантовое число,  $m_I = I, I-1, \dots, -I$  – всего  $(2I+1)$  значений.



Наличие дискретной пространственной ориентации магнитного момента ядра в магнитном поле приводит к тому, то энергия взаимодействия магнитного момента  $\mu_I$  с полем  $H_0$  может принимать лишь ряд дискретных равноотстоящих значений:

$$W = -(\vec{\mu}_I, \vec{H}_0) = -\gamma \hbar m_I H_0$$



Следовательно, переходы, сопровождаемые поглощением или излучением энергии, могут вызвать только кванты, энергия которых равна расстоянию между соседними уровнями:

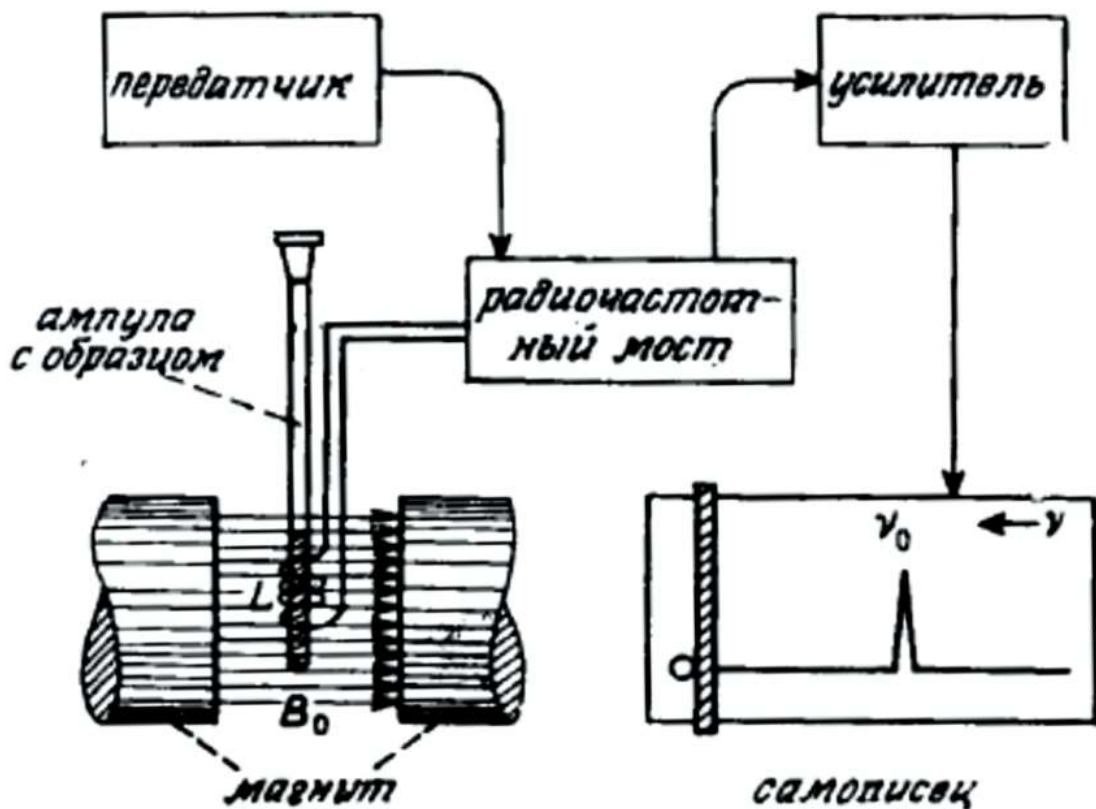
$$\Delta W = \gamma \hbar H_0 = \hbar \omega_0,$$

что и является **условием резонанса**

Чтобы вызвать переходы между соседними подуровнями следует дополнительно наложить магнитное поле  $\vec{H}_1$ , в котором вектор напряженности магнитного поля поляризован по кругу в плоскости, перпендикулярной постоянному полю  $\vec{H}_0$ .

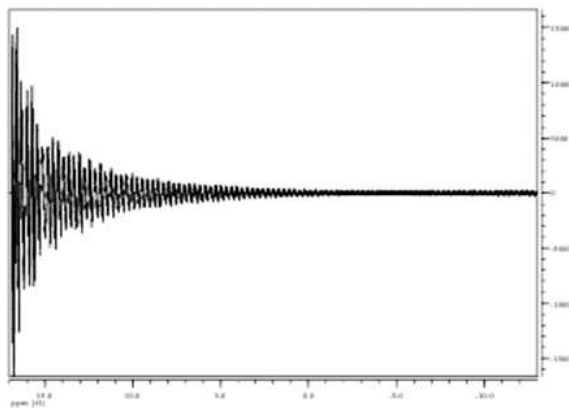
Если частота изменения магнитного поля  $\vec{H}_1$  будет равна  $\omega = \omega_0$ , будет происходить излучение или поглощение энергии.

### Спектрометр ЯМР

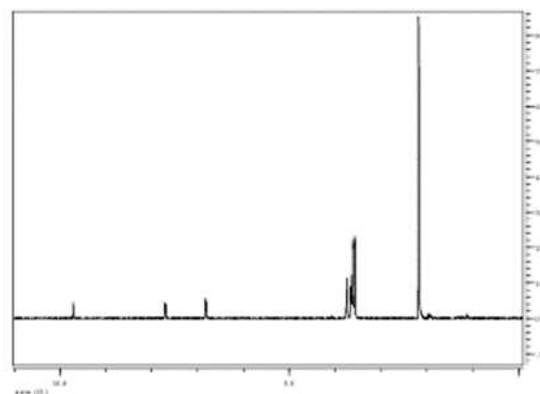


1. Облучение радиочастотным импульсом длительности  $\tau$ . При этом возбуждается частота  $\nu_0$  и все частоты в диапазоне от  $\nu_0 - 1/\tau$  до  $\nu_0 + 1/\tau$ .

2. Все переходы в диапазоне от  $\nu_0 - 1/\tau$  до  $\nu_0 + 1/\tau$  генерируют сигналы ЯМР – затухающие синусоидальные колебания.



3. Регистрация сигнала и преобразование Фурье



### Химический сдвиг

Точное значение частоты ЯМР сигнала зависит от химического окружения ядра атома водорода, так как в дополнение к внешнему магнитному полю  $H_0$  накладывается локальное внутреннее магнитное поле создаваемое электронами и ближайшими ядрами

$$H' = -\sigma H_0,$$

где  $\sigma$  – константа экранирования.

Это называется *химическим сдвигом*.

Химический сдвиг приблизительно отражает суммарную электронную плотность около данного атома водорода. Рост электроотрицательности ближайших фрагментов – смещение в слабые поля, т.е. в область меньших констант экранирования.

Химический сдвиг делает метод ЯМР спектроскопии интересным и важным в химии и биологии, потому что исходя из знания о положении ядер друг относительно друга можно определить пространственную структуру молекул вещества.

*Чувствительность* спектрометра ЯМР тем выше, чем сильнее напряженность постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$ .

*Разрешающая способность* зависит от ширины наблюдаемых сигналов и, обычно в ЯМР спектроскопии, определяется как  $\Delta H/H_0$ .

Основным фактором, определяющим разрешающую способность спектрометра ЯМР, является неоднородность постоянного магнитного поля. Для улучшения однородности поля используется корректировка поля с помощью специальных корректирующих катушек, которые компенсируют градиенты магнитного поля в объеме образца.

С помощью различных методов ЯМР наблюдается в полях от 0,01 эрстед до  $5 \cdot 10^4$  эрстед соответственно на частотах от 10 Гц до 200 МГц.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
РЯЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Общая и экспериментальная физика»

**Методические рекомендации к подготовке к лабораторным работам  
по дисциплине**

**«Физические основы методов анализа вещества»**

Рязань 2017 г.



Лабораторные работы направлены на экспериментальное подтверждение теоретических положений и формирование учебных и профессиональных практических умений. Выполнение студентами лабораторных работ направлено на обобщение, систематизацию, углубление, закрепление полученных теоретических знаний по конкретным темам дисциплины и формирование необходимых умений и навыков – в ходе выполнения заданий у студентов формируются практические умения и навыки обращения с лабораторным оборудованием, аппаратурой а также исследовательские умения (наблюдать, сравнивать, анализировать, устанавливать зависимости, делать выводы и обобщения, самостоятельно вести исследования, оформлять результаты). Данные задачи решаются в лабораторном практикуме.

Методические указания по проведению лабораторных работ включают: цель работы, приборы и принадлежности, элементы теории, метод эксперимента, порядок выполнения работы, вопросы и задания для самоконтроля, библиографический список.

Для выполнения лабораторной работы студенты делятся на бригады по два-три человека. Каждая бригада выполняет лабораторную работу согласно графику выполнения работ, приведенному на стенде в каждой лаборатории.

Студенты выполняют следующие лабораторные работы:

№ работы	Название лабораторной работы	Шифр
7-1	Изучение принципа работы статического магнитного масс-спектрометра	5110
7-2	Изучение принципа работы радиочастотного масс-спектрометра	5107
7-3	Изучение принципа работы времяпролетного масс-спектрометра	5106
7-4	Изучение принципа работы циклоидального масс-спектрометра	5112
7-5	Изучение принципа работы квадрупольного фильтра масс	4693
7-6	Анализ состава газовой смеси с помощью монопольного масс-спектрометра	4698
7-7	Анализ твердых тел методом масс-спектрометрии вторичных ионов	4026
7-8	Анализ органических соединений методом газовой хроматографии	3803

При работе в лаборатории студент обязан выполнять правила техники безопасности, с которыми он знакомится на вводном занятии.

При подготовке к выполнению лабораторной работы необходимо изучить описание предстоящей работы, ознакомиться по учебной литературе с новыми понятиями и рассматриваемыми в данной работе закономерностями. Придя на занятие, студент должен иметь заготовленную в соответствии с установленным образцом форму отчета. Отчет должен содержать: название лабораторной работы, цель работы, используемое оборудование, схемы установок, таблицы измерений, расчеты и графики, расчет погрешности, выводы по работе.

Выполнению лабораторной работы предшествует проверка знаний студентов – их теоретической готовности к выполнению задания, понимания выполненных ими измерений, правильной интерпретации полученных результатов. Для облегчения подготовки к сдаче теоретического материала полезно ответить на контрольные вопросы, сформулированные в описании.

Перед выполнением работы следует изучить установку и приобрести навыки работы на ней. При обнаружении неисправности установки необходимо сообщить о ней преподавателю. Для успешного выполнения лабораторной работы студенту необходимо разобраться в устройстве установки или макета. Проверив приборы установки, подготовив их к работе, студент приступает к наблюдению тех эффектов или явлений, которым посвящена данная работа. Отсчёт измеряемых величин полагается производить с максимальной точностью. Поэтому перед снятием результатов измерений необходимо проверять нулевые показания приборов и установить цены деления на

шкалах. В отчет заносятся результаты выполнения каждого пункта задания (схемы, диаграммы (графики), таблицы, расчеты, ответы на вопросы пунктов задания, выводы и т.п.)

Обработка результатов измерений не менее важна, чем проведение эксперимента. Многие физические законы, полученные в результате экспериментальных исследований, выражаются в виде математических формул, связывающих числовые значения физических характеристик. Поэтому необходимо, чтобы при выполнении измерений были разумно согласованы друг с другом точность определения различных величин. Если в лабораторной работе исследуется зависимость одной величины от другой, то эту зависимость следует представить графически. Вычисление искомой величины содержит и расчет погрешностей измерения в соответствии с правилами. После проведения необходимых измерений и вычислений студент представляет отчет на подпись преподавателю. Полностью оформленный отчет по выполненной работе представляется на следующем занятии.

Каждую выполненную работу студент должен защитить в установленные сроки. При подготовке к защите работ необходимо рассмотреть соответствующий теоретический материал по учебнику или конспекту лекций, а также все вопросы, связанные с выполнением работ – по описаниям лабораторных работ. При защите лабораторной работы студент должен показать знание теории и методов измерения, используемых в работе, уметь анализировать полученные результаты.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
РЯЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Общая и экспериментальная физика»

**Методические рекомендации к самостоятельной работе студентов**  
по дисциплине  
**«Физические основы методов анализа вещества»**

Рязань 2017 г.

## Общие сведения о самостоятельной работе студентов

Целями самостоятельной работы студентов являются:

- систематизация и закрепление знаний, умений и навыков;
- углубление и расширение теоретических знаний;
- развитие умений использовать справочную документацию и специальную литературу;
- развитие познавательных способностей и активности студентов: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирование самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации.

Задача данного курса – подготовка бакалавров, владеющих методами проведения анализа вещества в зависимости от конкретных условий решаемых задач; ознакомление студентов с современной аналитической аппаратурой и формирование практических навыков работы с подобной аппаратурой и навыков проведения анализа состава вещества.

Самостоятельная работа заключается в подготовке к лекциям и лабораторным занятиям, экзаменам и зачетам, ознакомлении с основной и дополнительной литературой. Основным принципом организации самостоятельной работы студентов является комплексный подход, направленный на формирование навыков творческой деятельности студента в аудитории и домашней подготовке к соответствующим видам занятий. Для успешной самостоятельной работы студент должен планировать свое время в соответствии с рабочей программой дисциплины.

В учебном процессе выделяют два вида самостоятельной работы: аудиторная – самостоятельная работа выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию; внеаудиторная – самостоятельная работа выполняется студентом по заданию преподавателя, но без его непосредственного участия.

Аудиторная самостоятельная работа студентов осуществляется на лекциях, практических занятиях.

При выполнении заданий внеаудиторной самостоятельной работы студент должен:

- строго выполнять весь объем заданий самостоятельной работы;
- предоставить преподавателю выполненные задания на проверку;
- после изучения каждой темы готовиться к устным опросам;
- выполнить все задания, независимо от пропуска занятий по уважительным или неуважительным причинам.

Основным принципом организации самостоятельной работы студентов является комплексный подход, направленный на формирование навыков репродуктивной и творческой деятельности студента в аудитории, при внеаудиторных контактах с преподавателем на консультациях и в ходе домашней подготовки.

При выполнении заданий внеаудиторной самостоятельной работы студент должен:

- выполнять весь объем заданий самостоятельной работы;
- предоставить преподавателю выполненные задания на проверку;
- после изучения каждой темы готовиться к устным опросам;
- выполнить все задания, независимо от пропуска занятий по уважительным или неуважительным причинам.

Самостоятельная работа студентов включает в себя следующие виды работ: изучение материалов лекций, подготовка к выполнению и защите лабораторных работ, подготовка к экзамену.