

**Дисциплина: Методы
геохимического
опробования и анализа**

**Тема:
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ:
Атомная спектроскопия**

Атомный спектральный анализ



Наблюдение переходов между атомными уровнями, когда заселяющие их электроны не участвуют в образовании связей:

1. Рентгеновская спектроскопия
2. Идентификация РЗЭ по f-электронам
3. Ядерные превращения и нейтронный активационный анализ

Разделение молекул на атомы, выделение их в газовую фазу и наблюдение электронных переходов свободных атомов:

1. Масс-спектрометрия
2. Атомно-эмиссионная спектроскопия
3. Атомно-абсорбционная спектроскопия
4. Атомно-флуоресцентный анализ

Эмиссионный спектральный анализ

- **Интенсивность спектральных линий**

$$I_{mn} = A_{mn} h\nu_{mn} \frac{g_m}{g_n} N_0 e^{\frac{-E_m}{kT}} \quad (1)$$

A_{mn} – вероятность перехода с уровня m на уровень n

g_m и g_n – статистические веса верхнего и нижнего состояния энергии

N_0 – общее число атомов

E_m – энергия верхнего возбужденного состояния

k – константа Больцмана

T – температура источника возбуждения

1. I_{mn} зависит от температуры: чем $\uparrow T$, тем $\uparrow I_{mn}$
2. I_{mn} зависит от E_m : чем меньше энергия, затрачиваемая на возбуждение, тем $\uparrow I_{mn}$

Фотометрия пламени

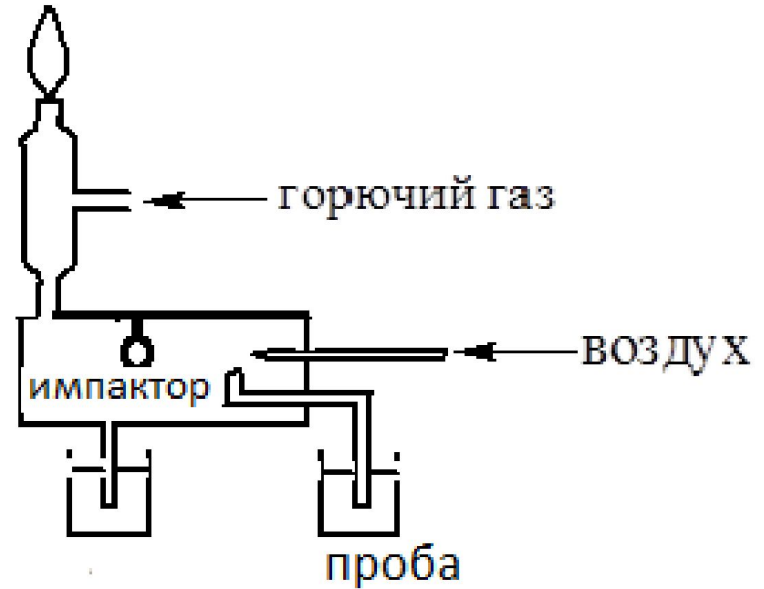
Пламя – это **экзотермическая реакция** между двумя (или более) элементами или соединениями в газообразной форме, одно из которых является **горючим** (ацетилен, пропан), другое – **окислителем** (воздух, кислород, оксид азота N_2O).

В таблице приведены составы горючих смесей, используемых для возбуждения атомов в пламенных анализаторах:

Горючий газ	Окислитель	Температура пламени, К	Скорость распространения фронта горения, $см \cdot с^{-1}$
пропан	воздух	2200	–
ацетилен	воздух	2400	266
водород	воздух	2320	440
ацетилен	закись азота	2950 (восстановительное)	180
водород	кислород	3033	3680

Фотометрия пламени

Распыление
пробы
потоком воздуха



Помехи в фотометрии пламени

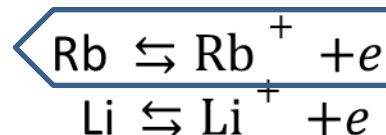
1. Помехи при образовании пара

- Захват определяемых атомов образующимися тугоплавкими оксидами Al, Ti, V
- Не все соли одного Me одинаково хорошо диссоциируют в пламени, напр:
 $\text{CaCl}_2 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{CaSO}_4 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ поэтому сигнал Ca в присутствии фосфата будет занижен

2. Спектральные помехи

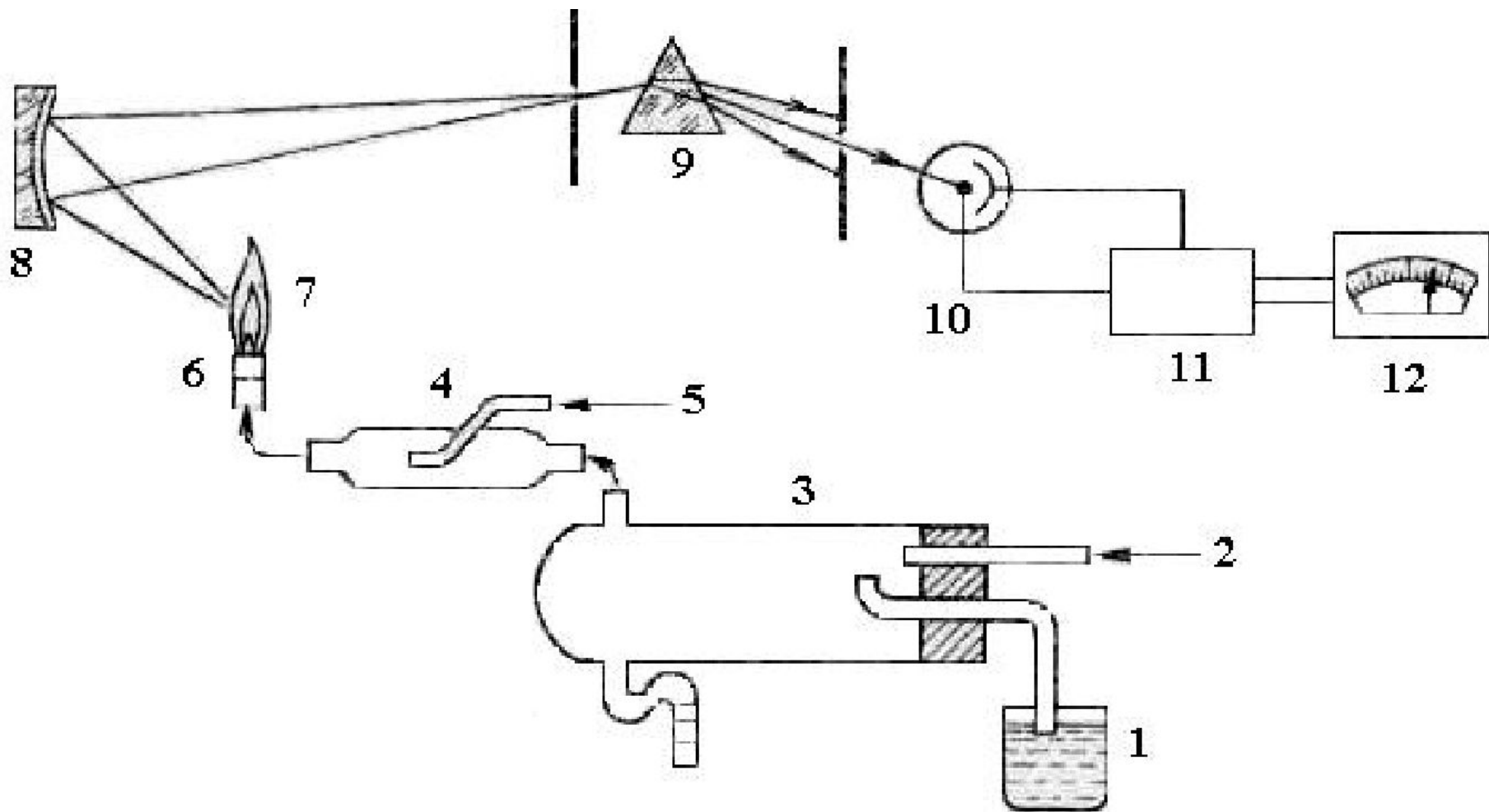
3. Ионизационные помехи

Подавитель ионизации



Фотометрия пламени

Разложение излучения в спектр



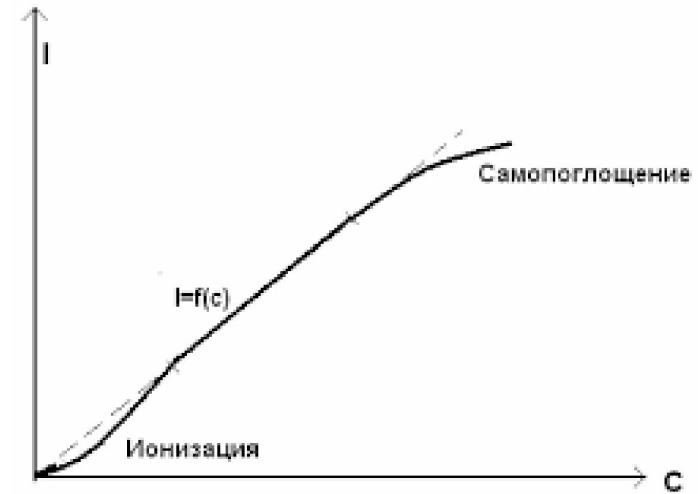
Количественные методы в фотометрии

пламени

Уравнение Ломакина-Шайбе

$$I = aC^b \quad (2)$$

$$\lg I = b \lg C + \lg a \quad (3)$$



1. Метод градуировочного графика
2. Метод ограничивающих растворов

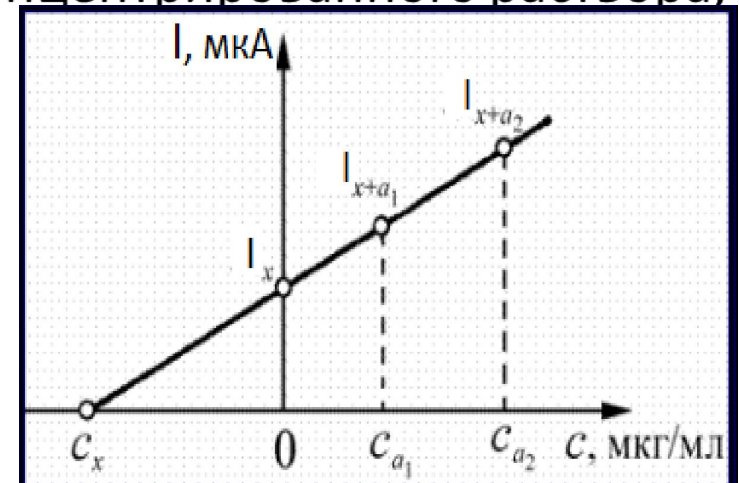
$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(I_x - I_1)}{I_2 - I_1} \quad (4)$$

C_1 и I_1 – концентрация и фототок менее концентрированного раствора,
 C_2 и I_2 – более концентрированного

3. Метод добавок

$$\frac{I_x}{I_{x+a}} = \frac{C_x(V_x + V_a)}{C_x V_x + C_a V_a} \quad (5)$$

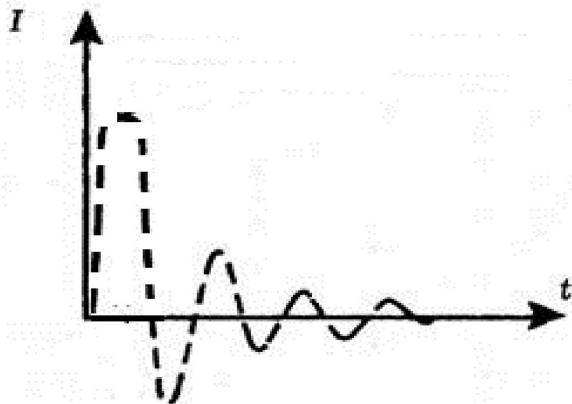
$$C_x = \frac{I_x C_a V_a}{I_{x+a}(V_x + V_a) - I_x V_x} \quad (6)$$



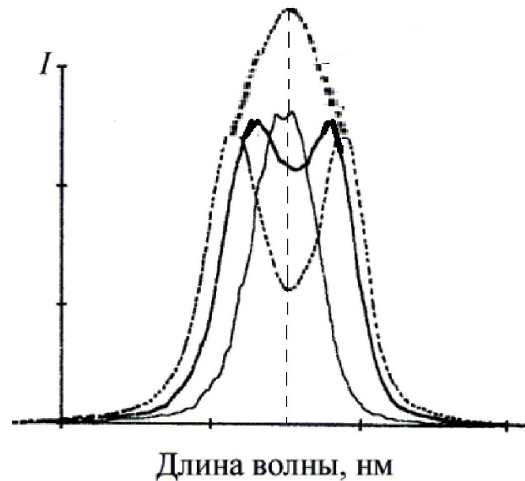
Эмиссионный спектральный анализ с другими источниками возбуждения



Импульсный
колебательный разряд с
токами до 1000 А.
Продолжительность
разряда
 ≈ 100 мкс между разрядами



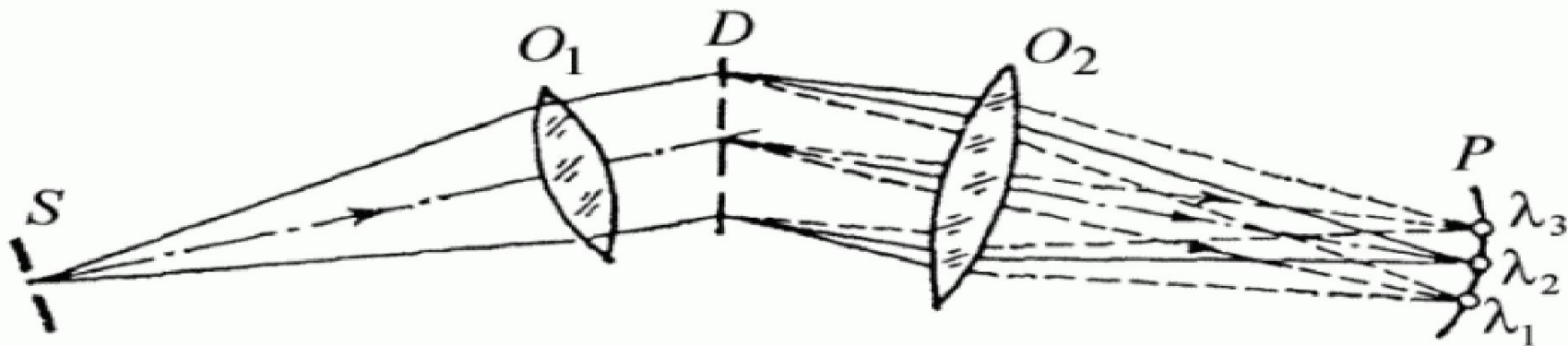
Электрический разряд с
токами 5 – 30 А и
напряжением 10 – 25 В



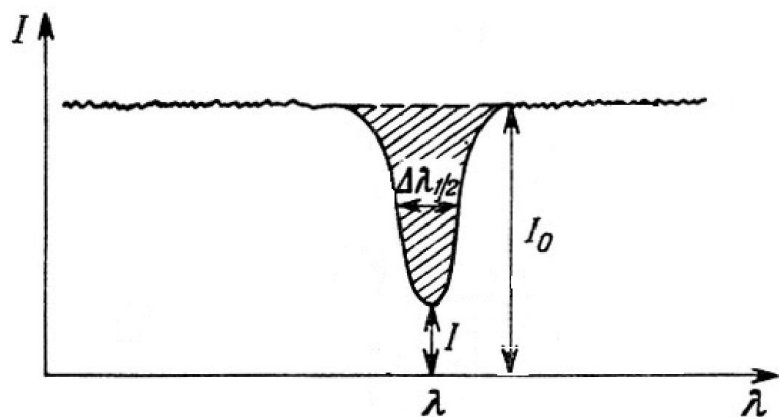
Самообраще
ние

Измерение в эмиссионном спектральном анализе

Схема спектрографа



Определение интенсивности эмиссии



$$S = \lg \frac{I_0}{I} \quad (7)$$

Количественные методы в эмиссионном спектральном анализе

$$\lg I = b \lg C + \lg a \quad (3)$$

Использование внутреннего стандарта:

$$\lg I_x = b \lg C_x + \lg a_x \quad (8)$$

$$\lg I_{\text{ср}} = b \lg C_{\text{ср}} + \lg a_{\text{ср}} \quad (9)$$

$$a_x = a_{\text{ср}} \quad (10)$$

$$\lg \frac{I_x}{I_{\text{ср}}} = b(\lg C_x - \lg C_{\text{ср}}) = b \lg \frac{C_x}{C_{\text{ср}}} \quad (11)$$

Метод трех эталонов:

график в координатах $S - \lg C_x$ или $\Delta S - \lg C_x$

Графический вариант метода добавок (как в фотометрии пламени).

Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС)

1. Пламенные атомизаторы:

Пламя ацетилен-воздух (2400°C):

Ca, Mg, Co, Fe, Cr, Ni

Пламя закись азота-ацетилен (2950°C):

Al, Si, Ti, Zr, Sr, Ba

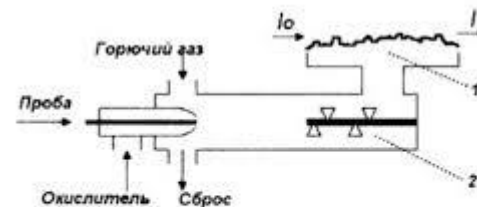


Рис. 8. Схема щелевой горелки для ААС: 1 – щель горелки; 2 – крыльчатка для перемешивания компонентов

2. Непламенные атомизаторы:

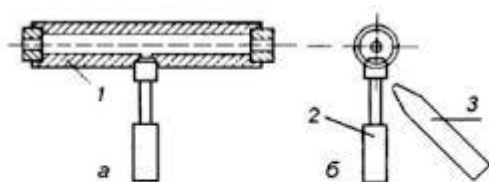
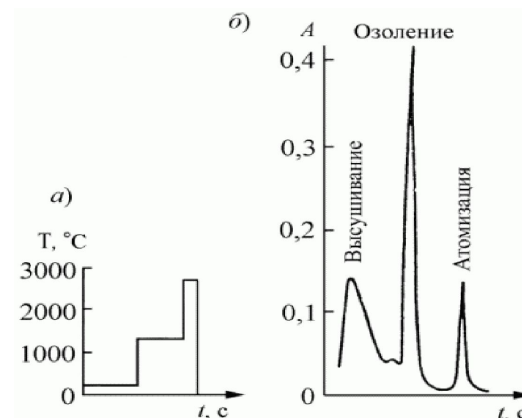


Рис. 10. Графитовая кювета Львова: 1 – графитовая трубка; 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательный электрод; а – вид сбоку; б – вид с торца



3. Образование летучих соединений

Гидриды: As, Bi, Ge, Sb, Se, Te

Элементная форма: Hg

Структурная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра

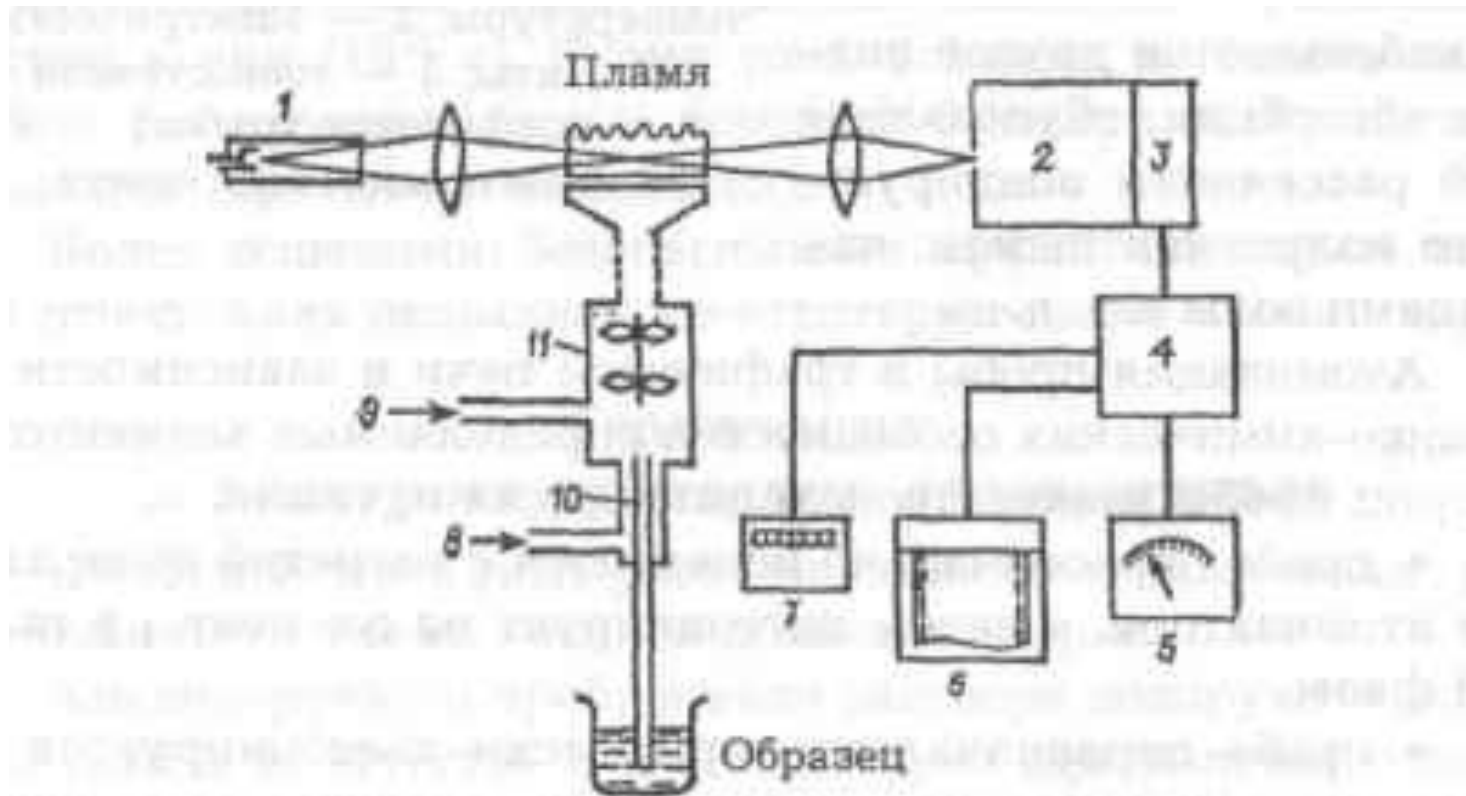


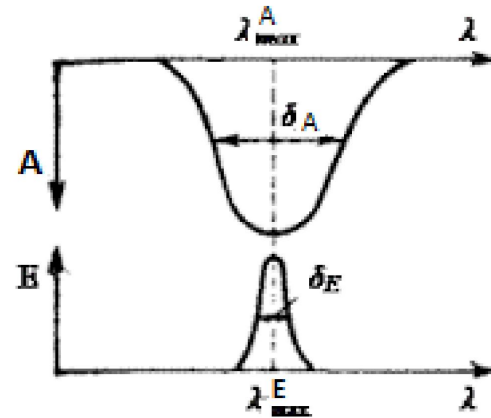
Рис. 2.8. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:
1 — линейчатый источник резонансного излучения;
2 — монохроматор; 3 — детектор; 4 — усилитель;
5 — стрелочный прибор; 6 — самописец; 7 — цифropечатное устройство; 8, 9 — ввод окислителя и топлива соответственно;
10 — распылитель; 11 — распылительная камера

Источники излучения

Два условия Уолша:

$$1. \quad \lambda_{\max}^E = \lambda_{\max}^A \quad (12)$$

$$1. \quad \delta_A \gg 2\delta_E \quad (13)$$



Соотношение
контуров линий
поглощения и
испускания

Лампа с полым катодом

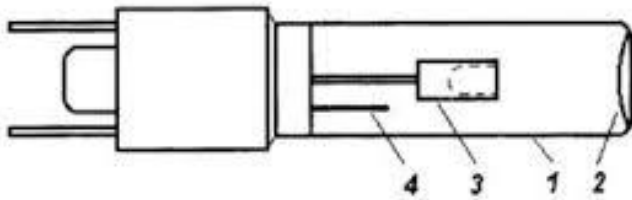
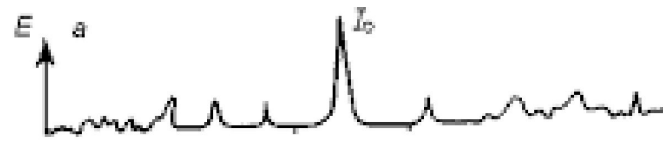


Рис. 5. Устройство лампы с полым катодом: 1 – корпус из стекла; 2 – кварцевое окошко; 3 – цилиндрический полый катод; 4 – анод



Спектральное
излучение
лампы

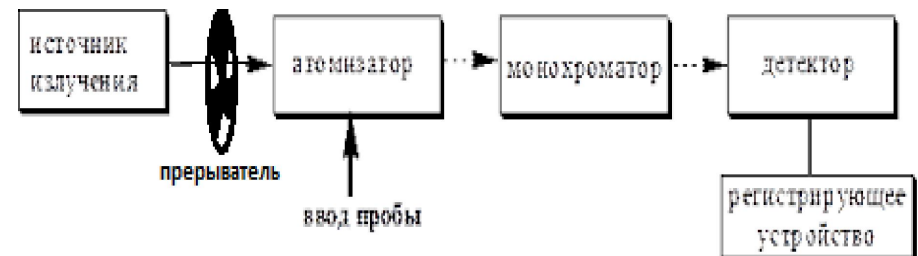
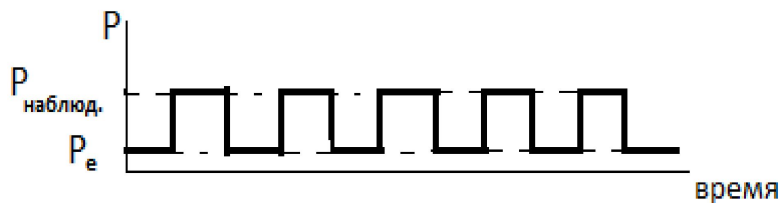


Лишние линии
отскакают
монокроматоро
м

Помехи в ААС

1. Спектральные (мало вероятны)
2. Химические (помехи при образовании пара)
Устраняют повышая t пламени или используя освобождающие агенты:
 $MeOX + R = ROX + Me$
3. Ионизационные (как в эмиссионном анализе)
4. Помехи из-за различий в составе проб и эталонов
5. Фоновые помехи

$$P_{\text{наблюд.}} = P_T + P_e \quad (14)$$



Количественные методы в ААС

Закон атомного поглощения

$$P = P_0 e^{-k l C} \quad (15)$$

Используются количественные методы:

1. Метод градуировочного графика
2. Метод добавок

Применение ААС

Более 70 элементов в воде и почве.

Например в почве более 35 методик: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ti, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, обменные основания, емкость поглощения, водорастворимые катионы и т.д.

ААС занимает ведущее положение в мониторинге тяжелых металлов: Pb, Zn, Cd, Hg, As и др.