

МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

канд.хим.наук, доцент Л.А. Дрыгунова

Методы атомной спектроскопии

Абсорбционные методы

атомами

*атомно-абсорбционная
спектроскопия*

Эмиссионные методы

атомами

*атомно-эмиссионная
спектроскопия;
атомная флуоресценция*

Атомно–эмиссионная спектроскопия:

***самый популярный многоэлементный
метод атомного анализа***

Основы метода

- Атомно-эмиссионные спектры впервые были обнаружены в XIX веке.
- Кирхгоф и Бунзен в 1859-1861 гг исследовали поведение паров солей в пламени.
- Наблюдение атомно-эмиссионных спектров позволило открыть ряд новых элементов –

Rb и Cs (Кирхгоф, Бунзен)

Tl (Крукс)

In (Райс)

Ga (Лекок де Буабодран)

Основы метода АЭС

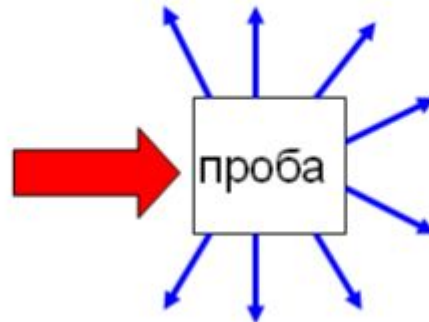
Атомно-эмисионная спектроскопия (АЭС) основана на измерении **длины волны** и **интенсивности света**, излучаемого возбужденными атомами или одноатомными ионами анализируемого вещества в газообразном состоянии.

$$E \text{ излуч. св.} = E_1 - E_0$$

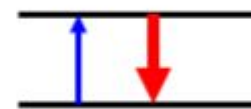
Испускание, эмиссия

ЭНЕРГИЯ:

термическая,
электрическая,
эл/магн.
излучение



E_1
 E_0



Время жизни
на уровне E_1 :
 $10^{-9} - 10^{-7}$ с

Основы метода АЭС

- **Атомный спектр испускания**, также как и спектр поглощения, состоит из множества отдельных линий различной интенсивности, соответствующих различным возможным электронным переходам.
- Наиболее вероятными являются испускательные переходы с ближайшего к основному электронного уровня.
- Такие переходы называются **резонансными**, соответствующие им линии в спектре имеют **самую большую интенсивность** и **чаще всего используются** для практических целей.

Схема прибора для АЭС

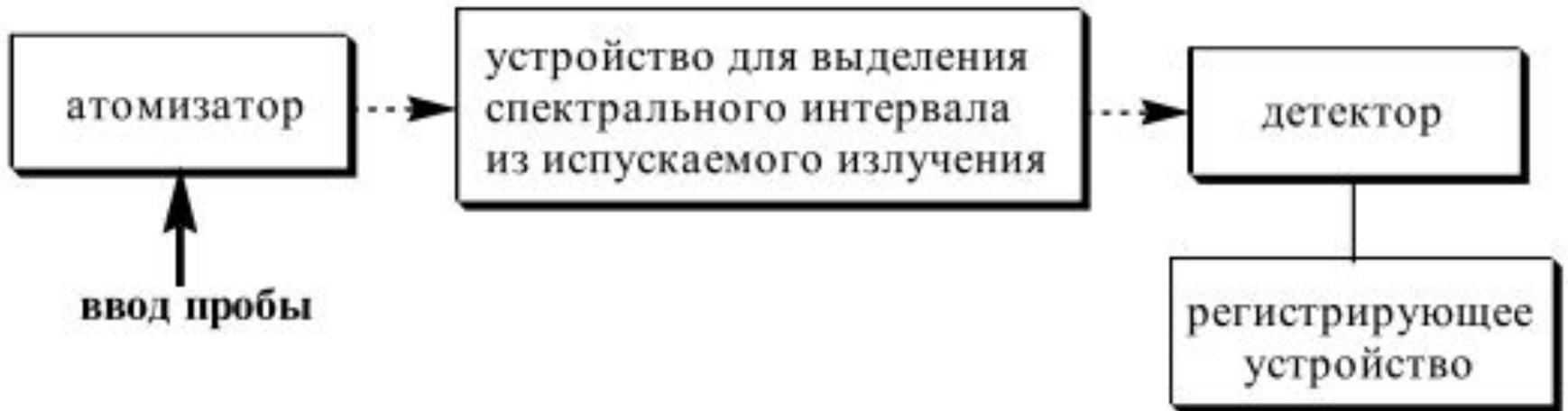


Схема прибора для АЭС

- Роль атомизатора заключается не только в получении свободных атомов, но и в переводе атомов в возбуждённое состояние.
- Вследствие этого атомизация в АЭС проводится в более жёстких условиях, чем в ААС.

Источники атомизации и возбуждения

$T_{\text{возб}} = 5000-10000$

ИНДУКТИВНО СВЯЗАННАЯ
ПЛАЗМА

ИСТОЧНИКИ
ВОЗБУЖДЕНИЯ

ПЛАМЯ

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
ДУГА

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
ИСКРА

$T_{\text{возб}} = 1500-3000$

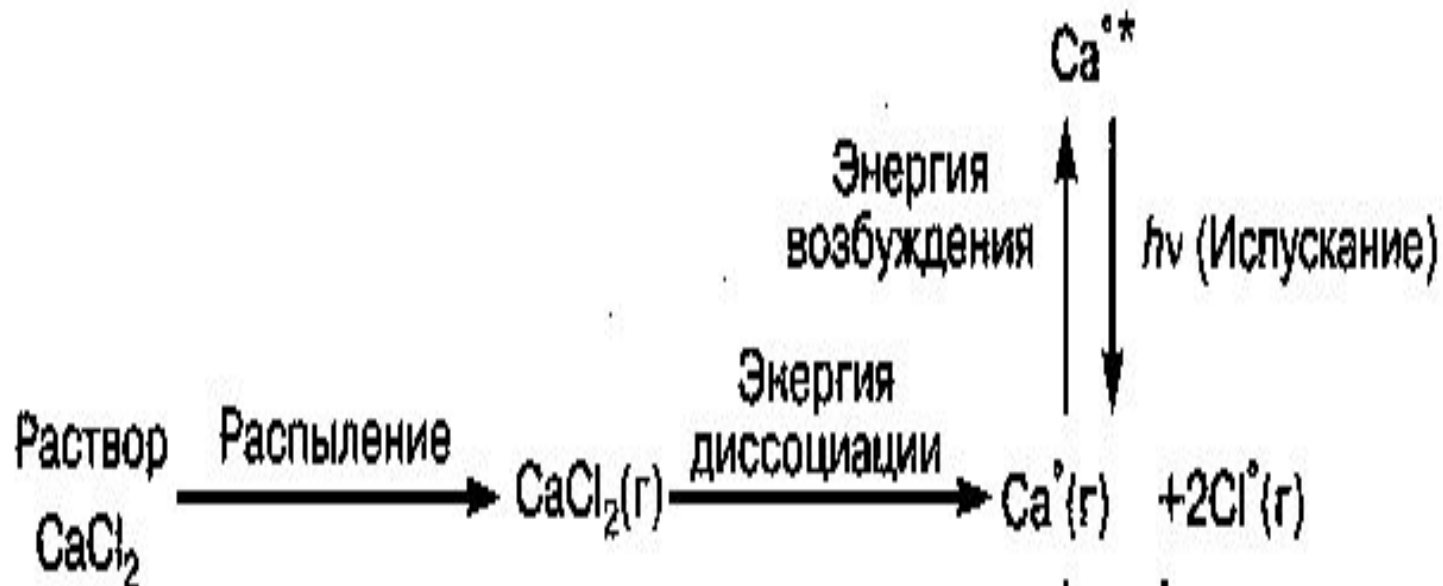
Вводят анализ.
раст-р
в виде аэрозоля
Определяют
только
легкоионизируемые
щелочные и
щелочно
земельные

$T_{\text{возб}} = 3000-7000$

Два электрода,
между
которыми
пропускают
электрический ток.
Нижний электрод
имеет
углубление, куда
помещают твёрдые

$T_{\text{возб}} = 10000$

Процессы, протекающие в источнике возбуждения



Диспергирующие элементы и детекторы в АЭС

- Диспергирующие элементы – призмы и дифракционные решетки, в пламенной фотометрии – светофильтры.
- Детекторы -



Применение АЭС

Качественный анализ

Каждый элемент имеет свою линию в спектре.

Количественный анализ

Основывается на уравнении Ломакина-Шайбе:

$$I = aC^b$$

I – интенсивность испускаемого света

C – концентрация атома в атомном паре

a, b – эмпирические константы, зависящие от условий эксперимента

Для определения концентрации атома используют метод градуировочного графика и метод добавок.

Применение АЭС

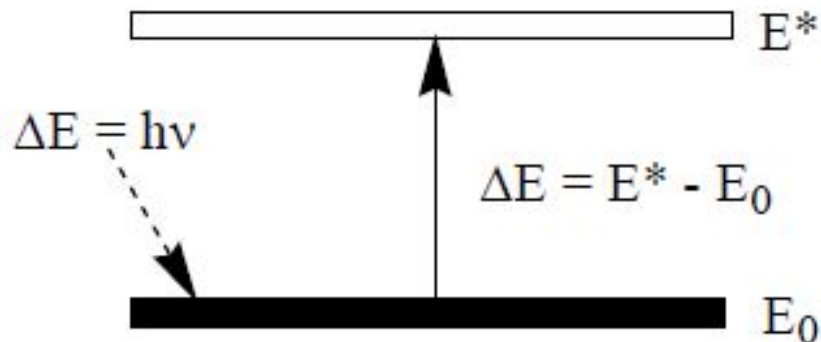
- **Метод применяется везде, где требуется многоэлементный анализ – металлургия, медицина, фармация, и др.**
- **Имеет высокую чувствительность.**

АТОМНО- АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

*Метод предложен Уолшем в 1955
году*

Основы атомно-абсорбионной спектроскопии (ААС)

- **ААС** – спектроскопический метод анализа, основанный на измерении поглощения электромагнитного излучения оптического диапазона невозбуждёнными свободными атомами.
- При поглощении атомом кванта электромагнитного излучения один из его электронов переходит на более высокий энергетический уровень - атом переходит из основного в возбуждённое состояние.



Основы атомно-абсорбионной спектроскопии (ААС)

- Атом способен поглощать только такое электромагнитное излучение, энергия которого точно равна разности между энергией возбуждённого и основного состояния ΔE .
- Например, атом Na может поглощать электромагнитное излучение с длинами волн 589,0 нм, 330,23 нм, 285,28 нм и некоторыми другими.

Основы атомно-абсорбионной спектроскопии (ААС)

- Поскольку энергии переходов между различными энергетическими уровнями для атомов разных элементов отличаются, то атом каждого элемента будет иметь свой собственный атомный спектр поглощения.
- Поглощение электромагнитного излучения атомами происходит при строго определённых длинах волн, поэтому атомные спектры поглощения являются линейчатыми.

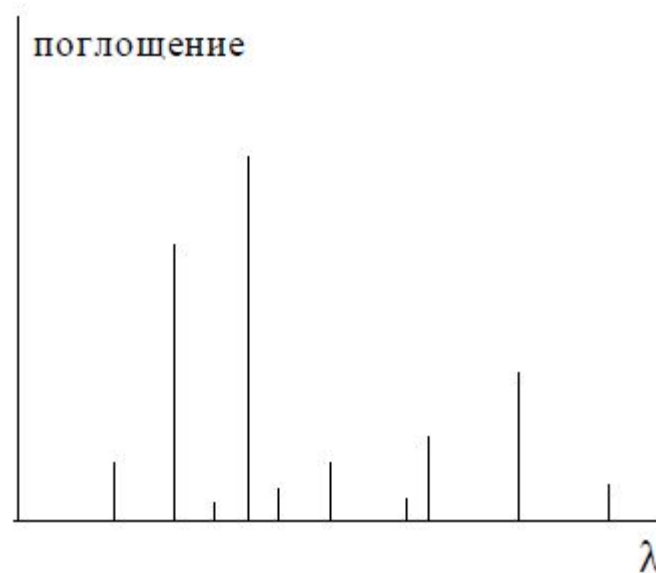


Схема прибора для ААС

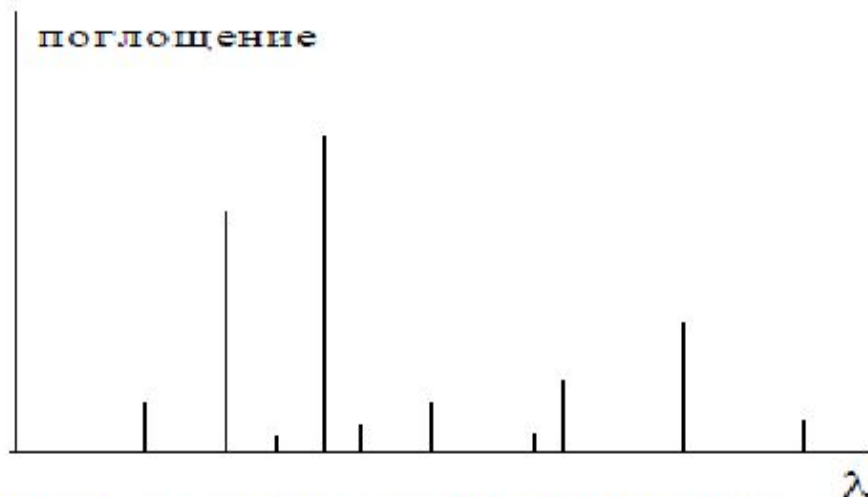
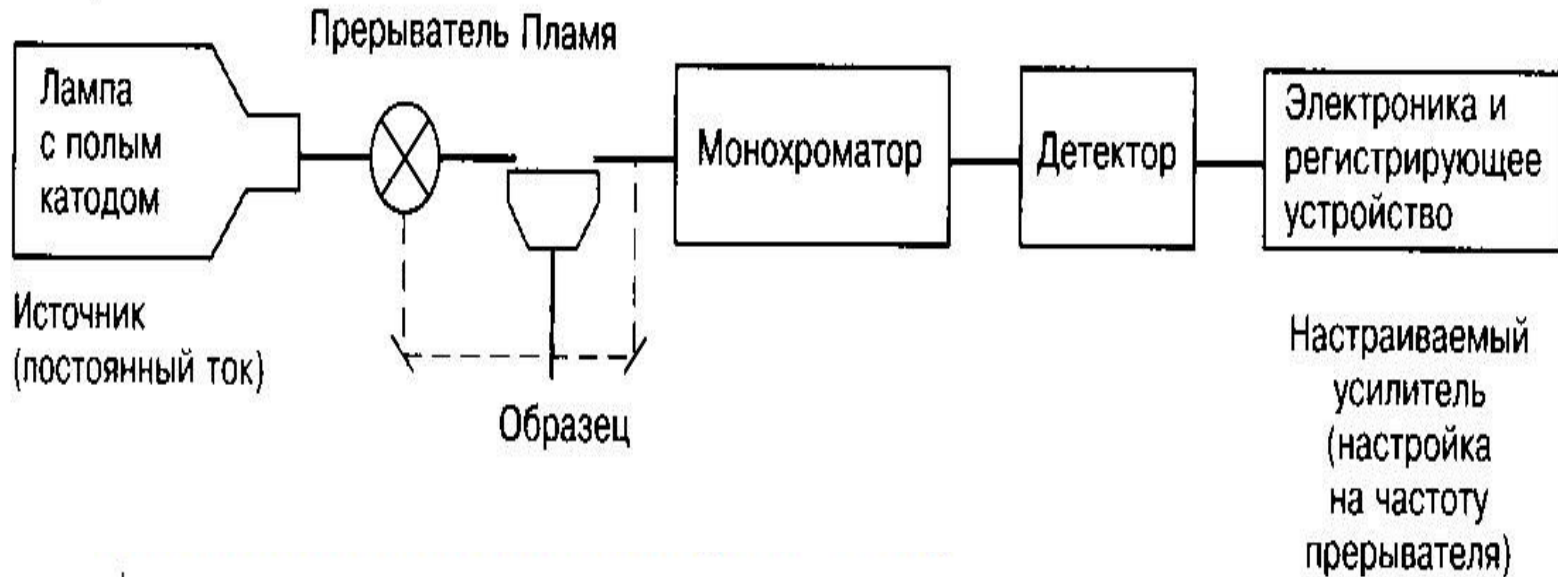


Схема прибора для ААС

- **1. Лампа с полым катодом** представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный находящимся под низким давлением инертным газом . Внутри баллона находятся катод и анод, к которым приложено высокое напряжение.
- Под действием высоковольтного разряда атомы инертного газа ионизируются с образованием положительно заряженных ионов, бомбардируют катод и «выбивают» из него атомы металла. Последние возбуждаются и испускают излучение характерное для свободных атомов данного металла.
- Из полученного линейчатого спектра выбирают с помощью обычного монохроматора одну определённую линию и затем используют её для определения соответствующего элемента.
- **Для определения каждого элемента нужна своя лампа с полым катодом.**

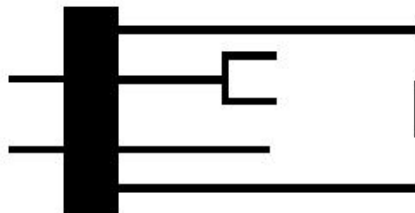


Схема прибора для ААС

- **2. Атомизатор** необходим для того, чтобы получить свободные атомы, поскольку молекулы имеют другое строение электронных орбиталей и совершенно другой вид спектров поглощения.
- **Атомизация должна проводиться в таких условиях, чтобы атомы оставались невозбуждёнными.**
- Перед атомизацией анализируемый образец переводят в раствор.
- Используются две группы атомизаторов: **пламенные** и **электротермические**.
- **Пламенный атомизатор** представляет собой горелку, в которой пламя имеет форму узкой вытянутой щели. Такая форма пламени позволяет получить большую толщину поглощающего слоя.
- Для создания пламени используются горючие газовые смеси различного состава, например, ацетилен-воздух, ацетилен - кислород, пропан - воздух и др.

Схема прибора для ААС

- **Электротермический атомизатор** представляет собой трубку длиной несколько сантиметров и внутренним диаметром до 1 см, изготовленную из графита. Трубка нагревается до высокой температуры электрическим током большой силы. Для предотвращения сгорания графита трубка заполнена инертным газом.
- **3. Детектор.**
- В качестве детектора в ААС обычно используют фотоумножители.

Заключение: применение ААС

- Прибор регистрирует $\lg \frac{I_0}{I}$.

- В основе определения лежит закон Бугера-Ламберта-Бера.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda} l c$$

- Для определения концентрации используют метод градуировочного графика.
- Используют для определения порядка 70 элементов, преимущественно металлов.
- Метод является высокочувствительным.