

**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

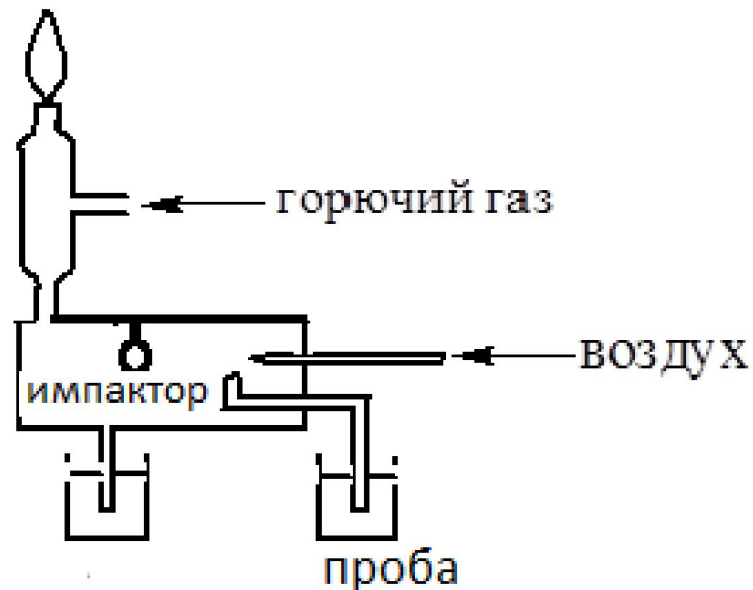
**Пламя** – это экзотермическая реакция между двумя (или более) элементами или соединениями в газообразной форме, одно из которых является **горючим** (ацетилен, пропан), другое – **окислителем** (воздух, кислород, оксид азота  $N_2O$ ).

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

Горючий газ	Окислитель	Температура пламени, К	Скорость распространения фронта горения, $cm \cdot s^{-1}$
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

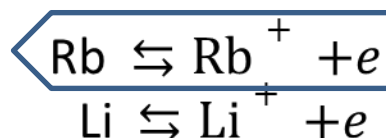
1. Помехи при образовании пара

- 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

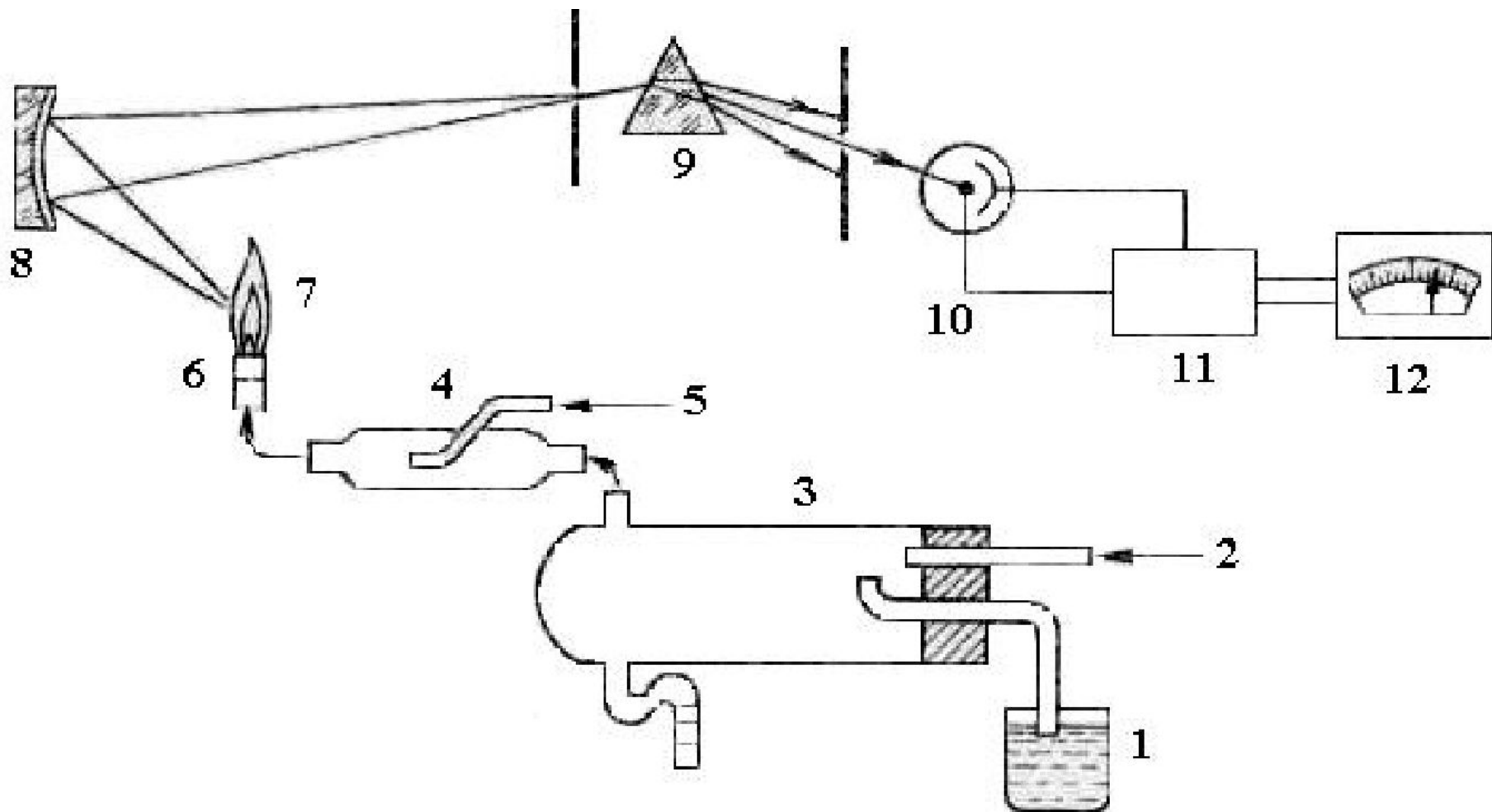
3. Ионизационные помехи

Подавитель ионизации



# Фотометрия пламени

## Разложение излучения в спектр



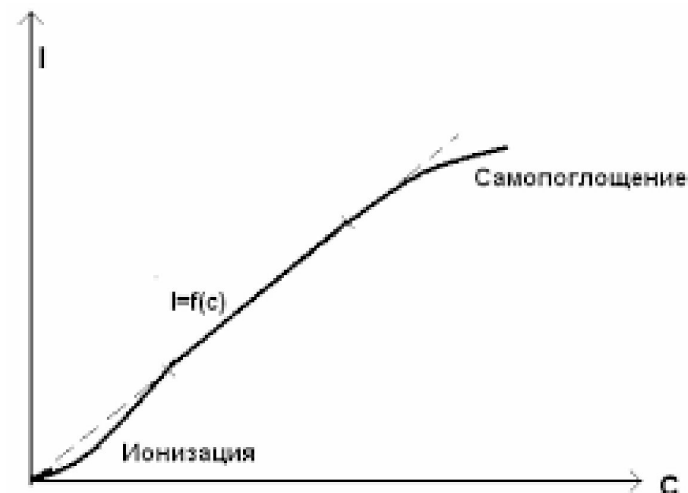
# Количественные методы в фотометрии

## 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

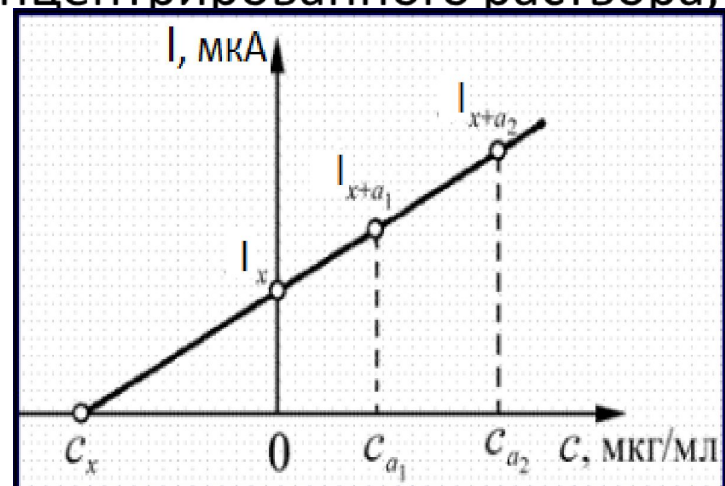
$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(I_x - I_1)}{I_2 - I_1} \quad (4)$$

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

### 3. Метод добавок

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

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



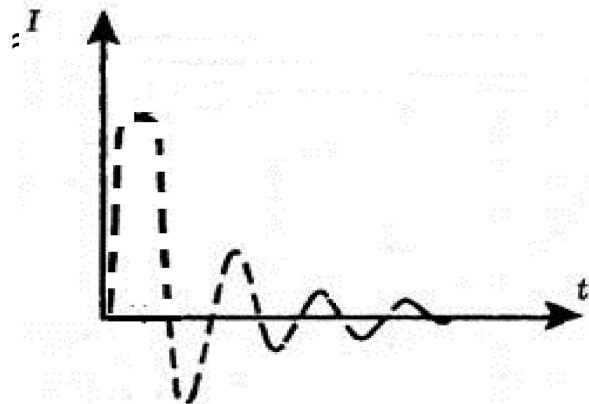
# Эмиссионный спектральный анализ с другими источниками возбуждения



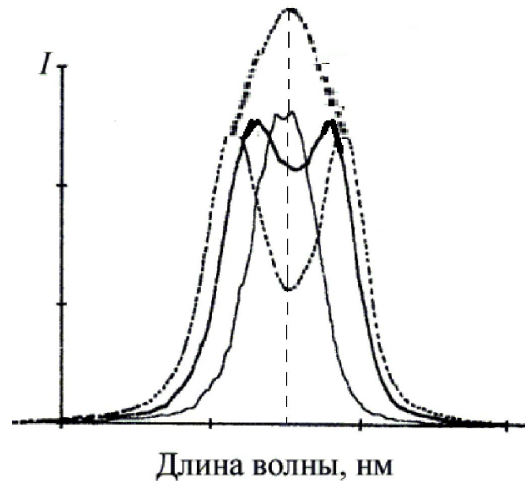
Импульсный  
колебательный разряд с  
токами до 1000 А.

Продолжительность  
разряда

≈ 100 мкс между разрядами



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

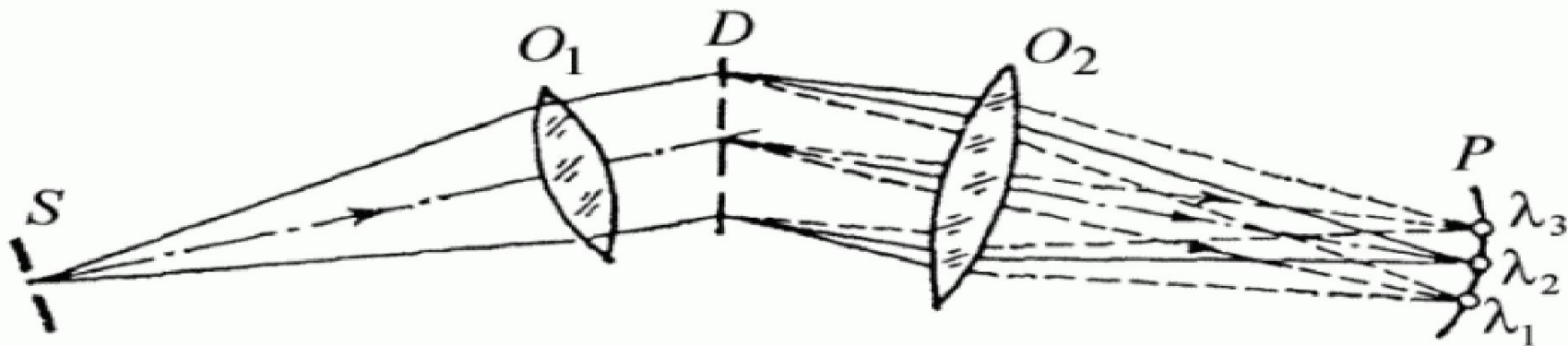


Самообраще  
ние

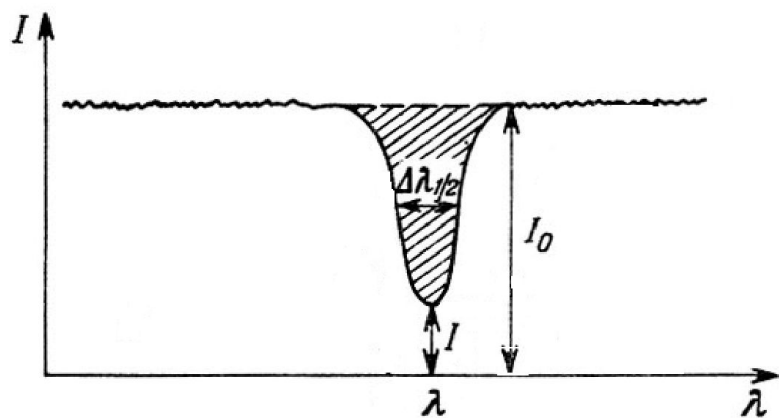


# Измерение в эмиссионном спектральном анализе

## 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 ( $2400^{\circ}\text{C}$ ):

Ca, Mg, Co, Fe, Cr, Ni

Пламя закись азота-ацетилен ( $2950^{\circ}\text{C}$ ):

Al, Si, Ti, Zr, Sr, Ba

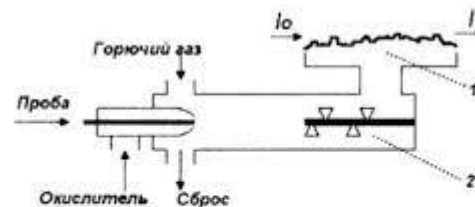


Рис. 8. Схема щелевой горелки для ААС: 1 – щель горелки; 2 – крыльчатка для перемешивания компонентов

## 2. Непламенные атомизаторы:

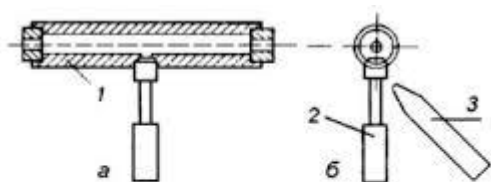
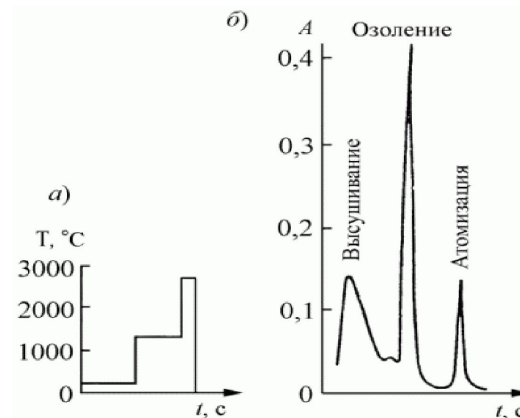


Рис. 10. Графитовая кювета Львова: 1 – графитовая трубка; 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательный электрод; а – вид сбоку; б – вид с торца

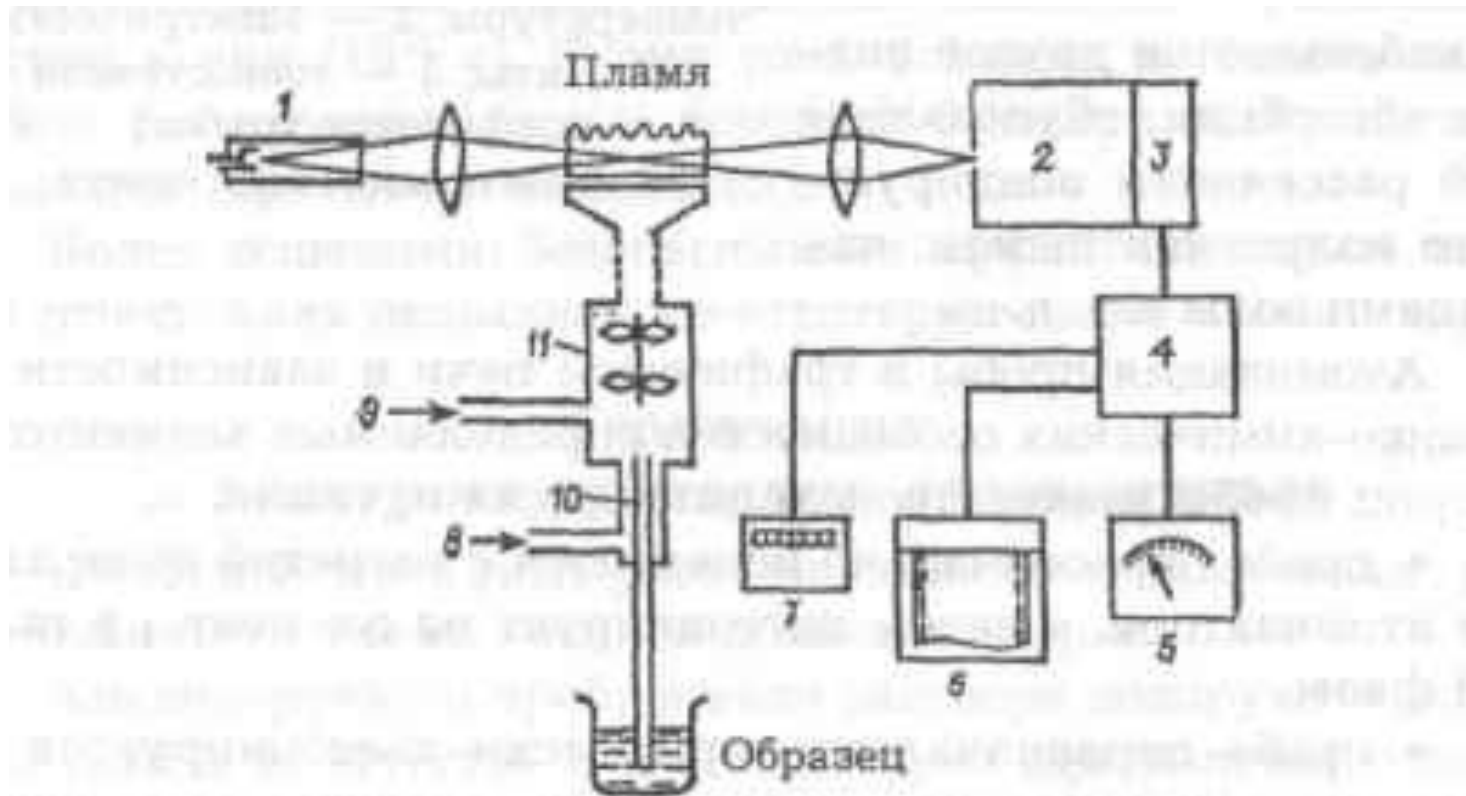


## 3. Образование летучих соединений

Гидриды: As, Bi, Ge, Sb, Se, Te

Элементная форма: Hg

# Структурная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра



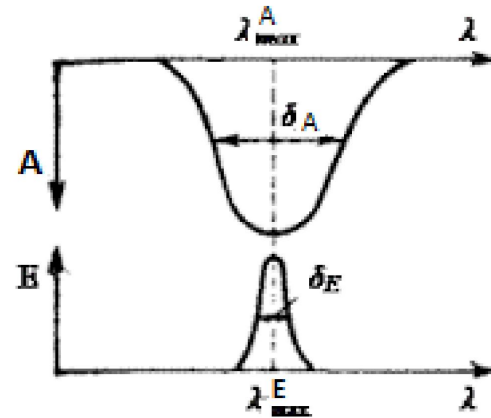
**Рис. 2.8.** Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:  
1 — линейчатый источник резонансного излучения;  
2 — монохроматор; 3 — детектор; 4 — усилитель;  
5 — стрелочный прибор; 6 — самописец; 7 — цифropечатное устройство; 8, 9 — ввод окислителя и топлива соответственно;  
10 — распылитель; 11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

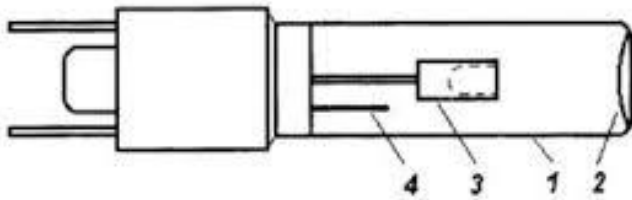
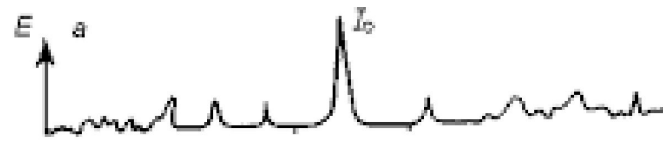


Рис. 5. Устройство лампы с полым катодом: 1 – корпус из стекла; 2 – кварцевое окошко; 3 – цилиндрический полый катод; 4 – анод



Спектральное  
излучение  
лампы

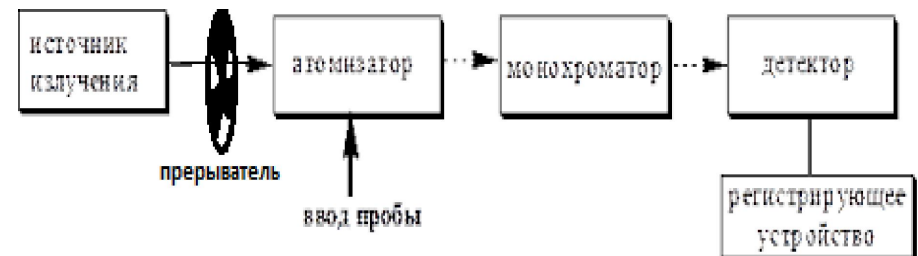
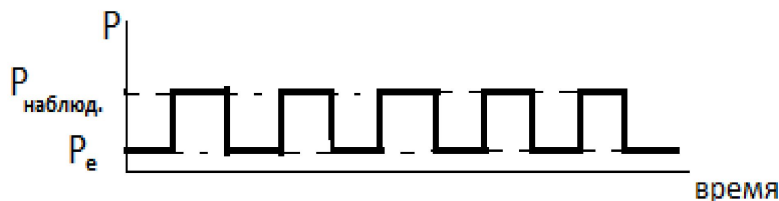


Лишние линии  
отскакают  
монохроматоро  
м

# 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.