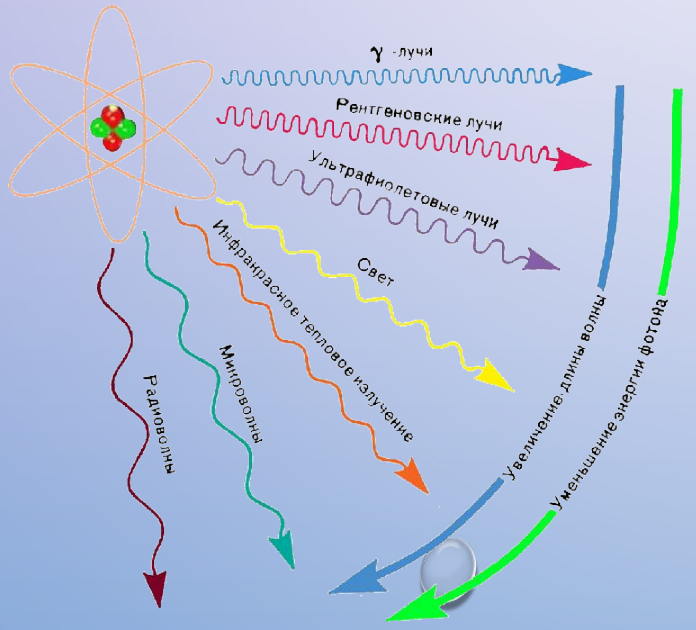
ОСНОВЫ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА. ПРОИСХОЖДЕНИЕ АТОМНЫХ СПЕКТРОВ



АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

- ОСНОВАН НА ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ СВОБОДНЫХ АТОМОВ ИЛИ ИОНОВ И РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРА ИСПУСКАНИЯ В У. Ф. И ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА.

- КАЖДАЯ СПЕКТРАЛЬНАЯ ЛИНИЯ СООТВЕТСТВУЕТ ПЕРЕХОДУ МЕЖДУ ОТДЕЛЬНЫМИ СТАЦИОНАРНЫМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СОСТОЯНИЕМ АТОМОВ.

- $\Delta E = E_B - E_O = h\upsilon$

ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

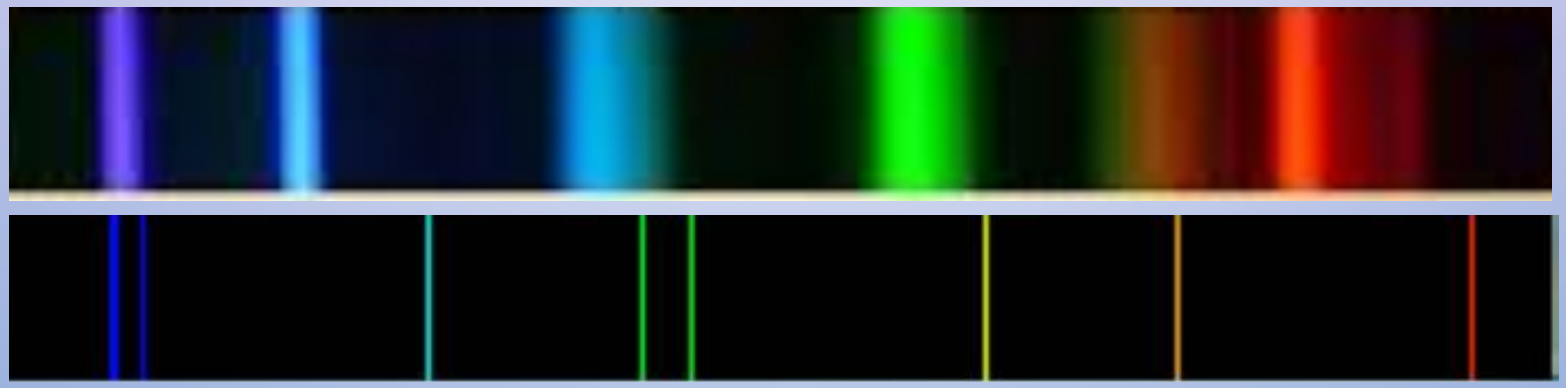
- ОПИСЫВАЕТСЯ ЗАКОНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬЦМАНА.

$$Y = A \cdot N (1 - X) \cdot L^{-E/KT}$$

- ГДЕ: Y – ИНТЕНСИВНОСТЬ,
- A – КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ (ЗАВИСИТ ОТ ВЕРОЯТНОСТИ СПОНТАННОГО ПЕРЕХОДА),
- N – ЧИСЛО ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ,
- X – СТЕПЕНЬ ИОНИЗАЦИИ,
- L – ЧИСЛО 2,7 ИЛИ ОСНОВАНИЕ НАТУРАЛЬНОГО ЛОГАРИФМА LN,
- E – ЭНЕРГИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ,
- K – КОНСТАНТА БОЛЬЦМАНА,
- T – ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ В K^0.

ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

- ИНТЕНСИВНОСТЬ ЗАВИСИТ:
- 1. ОТ ЧИСЛА ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ
- 2. ОТ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ



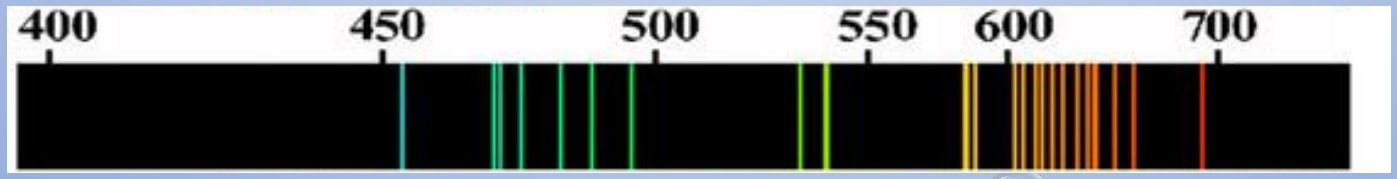
РЕЗОНАНСНЫЕ ЛИНИИ

- **РЕЗОНАНСНЫЕ ЛИНИИ** – САМЫЕ ИНТЕНСИВНЫЕ ЛИНИИ, СВЯЗАННЫЕ С НИЖНИМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СОСТОЯНИЕМ АТОМОВ.
- 1. ЧАСТО НАХОДЯТСЯ В ТРУДНО ДОСТУПНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА (ДАЛЕКИЙ У. Ф.)

- 2. ПРИ БОЛЬШОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЖЕТ НАБЛЮДАТЬСЯ ВЫСОКОЕ ПОЧЕРНЕНИЕ ФОТОПЛАСТИНКИ, ПРЕВЫШАЮЩЕЕ ОБЛАСТЬ НОРМАЛЬНОГО ПОЧЕРНЕНИЯ ЭМУЛЬСИИ.

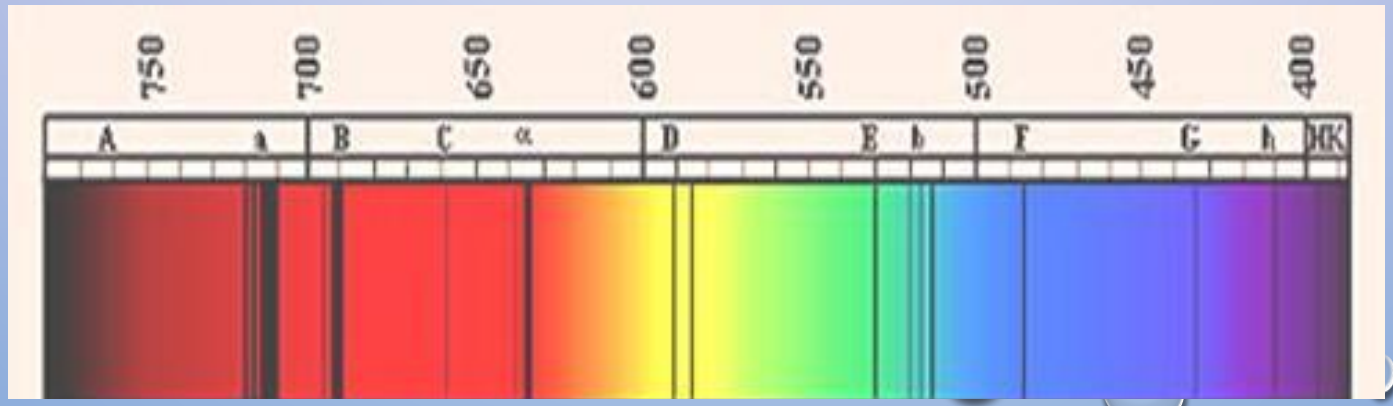
ПОСЛЕДНИЕ ЛИНИИ

- **ПОСЛЕДНИЕ ЛИНИИ –** ИНТЕНСИВНЫЕ ЛИНИИ, РАСПОЛОЖЕННЫЕ В ДОСТУПНОЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЛАСТИ СПЕКТРА. ПРИ УМЕНЬШЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА ОНИ ИСЧЕЗАЮТ ПОСЛЕДНИЕ. ТАКИЕ ЛИНИИ ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЮТСЯ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНО МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ. В КАЧЕСТВЕ ПОСЛЕДНИХ ЛИНИЙ МОГУТ БЫТЬ ИСПОЛЬЗОВАНЫ РЕЗОНАНСНЫЕ ЛИНИИ ИЛИ ДРУГИЕ ИНТЕНСИВНЫЕ ЛИНИИ ДОСТУПНЫЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ.

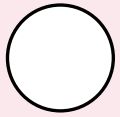
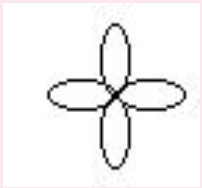
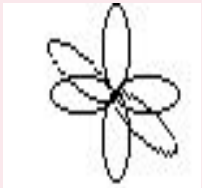


ПРОИСХОЖДЕНИЕ АТОМНЫХ СПЕКТРОВ

- ЛЕГЧЕ ВСЕГО ВОЗБУЖДАЮТСЯ ЭЛЕКТРОНЫ, КОТОРЫЕ НАХОДЯТСЯ ДАЛЕКО ОТ ЯДРА, (ЛИНИИ ПОЯВЛЯЮТСЯ В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ).
- ЕСЛИ ЭЛЕКТРОНЫ НАХОДЯТСЯ БЛИЖЕ К ЯДРУ, ТО ЛИНИИ ПОЯВЛЯЮТСЯ В РЕНТГЕНОВСКОЙ ОБЛАСТИ.
- ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В У.Ф. ОБЛАСТИ.

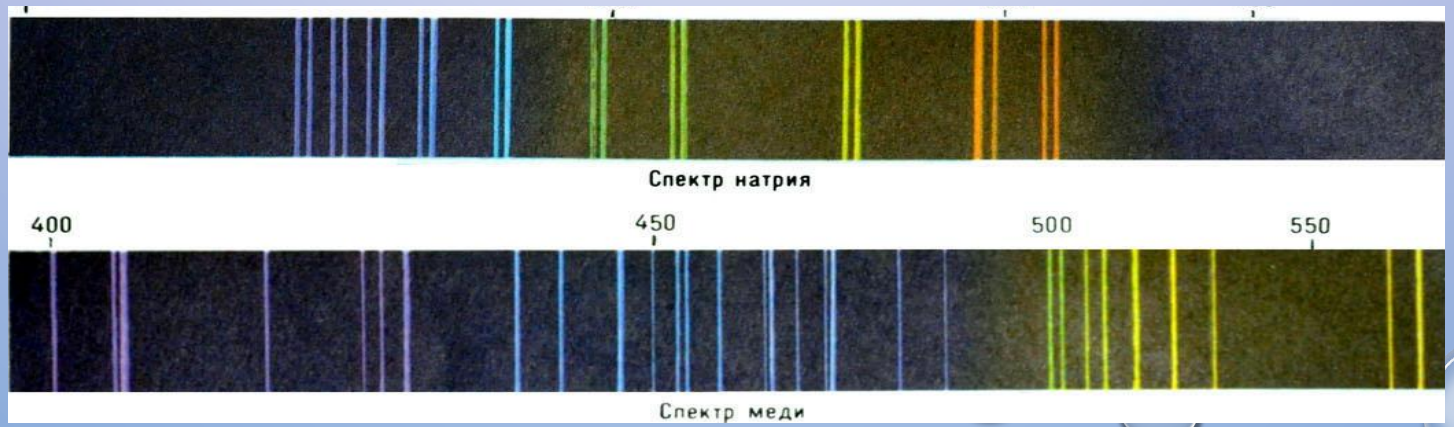


ПРОИСХОЖДЕНИЕ АТОМНЫХ СПЕКТРОВ

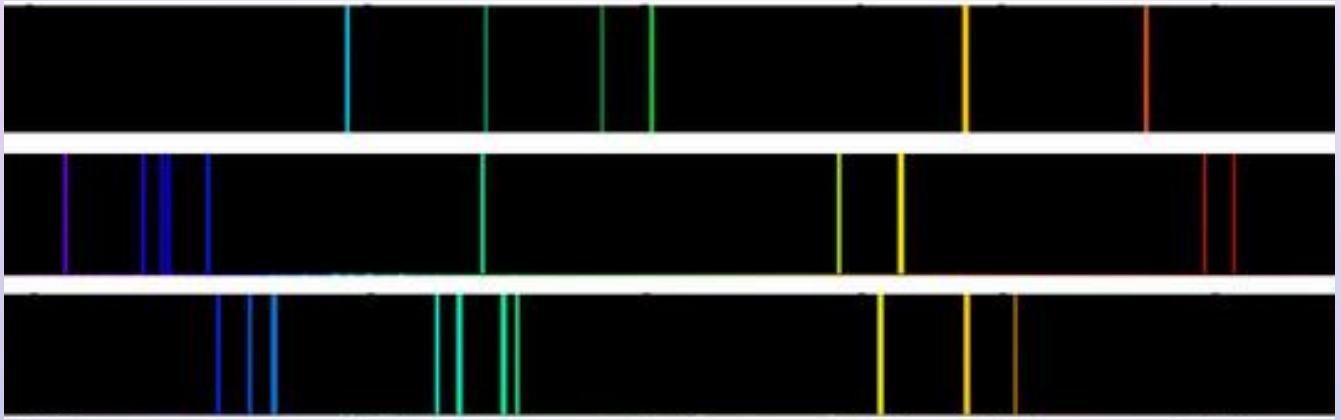
L = n - 1	0	1	2	3
обозначение	s	p	d	f
формы				
Число электронов	2	6	10	14

СВЯЗЬ СПЕКТРОВ ЭЛЕМЕНТОВ С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.

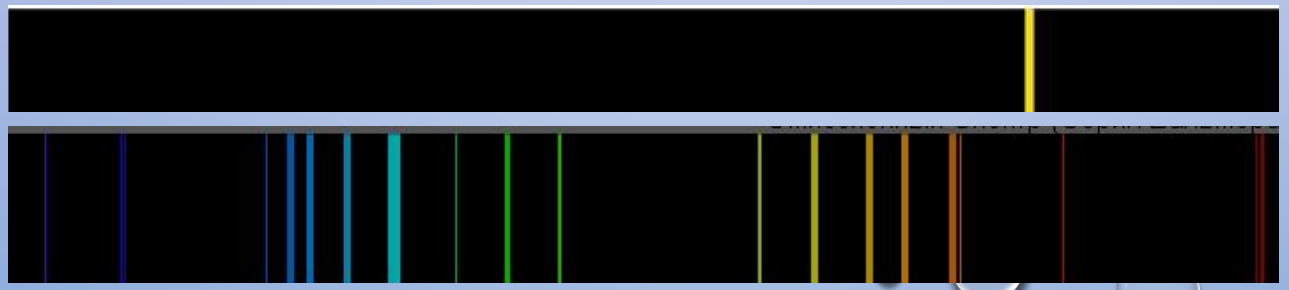
- ПОТЕНЦИАЛ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ НАХОДИТСЯ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВЕЛИЧИНЫ ЗАРЯДА АТОМНЫХ ЯДЕР (ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР).
- ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ОДНОГО ПЕРИОДА РАЗНОСТЬ ЭНЕРГИЙ МЕЖДУ УРОВНЯМИ РАСТЕТ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ЗАРЯДА ЯДРА, СЛЕДОВАТЕЛЬНО, ПОТЕНЦИАЛ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПОСЛЕДНИХ ЛИНИЙ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ, А ДЛИНА ВОЛНЫ УМЕНЬШАЕТСЯ.
- 1. ВСЕ МЕТАЛЛЫ ЛЕГКО ВОЗБУЖДАЮТСЯ. ПОЭТОМУ ПОСЛЕДНИЕ ЛИНИИ ИМЕЮТ ВЫСОКУЮ ДЛИНУ ВОЛНЫ. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ ИМЕЮТ ПРОСТОЙ СПЕКТР, ЧЕРНЫЕ – СЛОЖНЫЙ.



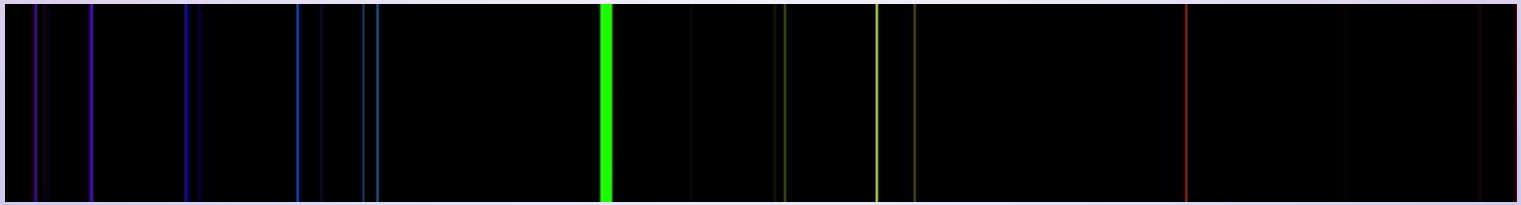
- 2. ВСЕ ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ ТРУДНОВОЗБУДИМЫ.



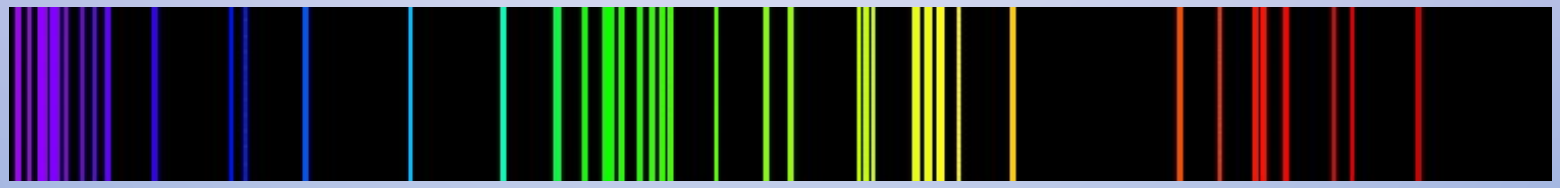
- 3. ЭЛЕМЕНТЫ 1 ГРУППЫ ИМЕЮТ ОДИН ВНЕШНИЙ ЭЛЕКТРОН НА s УРОВНЕ СЛАБО СВЯЗАННЫЙ С ЯДРОМ, СЛЕДОВАТЕЛЬНО, ПОТЕНЦИАЛ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИЛИ ИОНИЗАЦИИ НИЗКИЙ. ПОТЕНЦИАЛ ВОЗБУЖДЕНИЯ ОТ ЛИТИЯ К ЦЕЗИЮ СВЯЗЬ БУДЕТ УМЕНЬШАТЬСЯ.

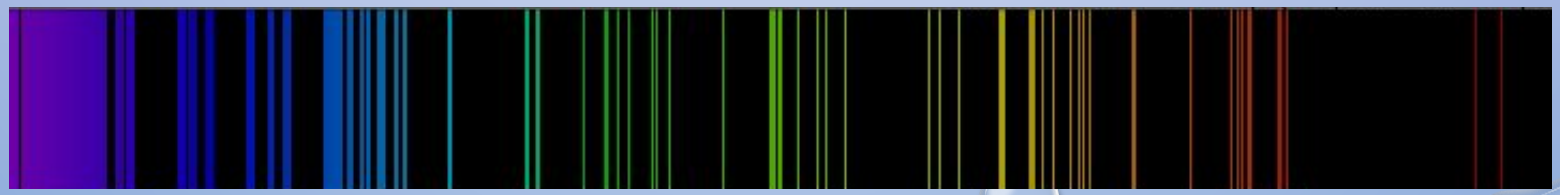


- 4. ЭЛЕМЕНТЫ 2 ГРУППЫ ИМЕЮТ НИЖНИЙ ТЕРМ ИЛИ УРОВЕНЬ S И ПОТЕНЦИАЛ ВОЗБУЖДЕНИЯ БОЛЬШЕ ЧЕМ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.



- ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНЫХ ГРУПП ИМЕЮТ ВНЕШНИЕ ЭЛЕКТРОНЫ НА D УРОВНИ, ЛАНТАНОИДЫ И АКТИНОИДЫ НА F УРОВНЕ, СЛЕДОВАТЕЛЬНО ПОТЕНЦИАЛ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПОСЛЕДНИХ ЛИНИЙ, КОТОРЫЕ НАХОДЯТСЯ В У.Ф. И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ.

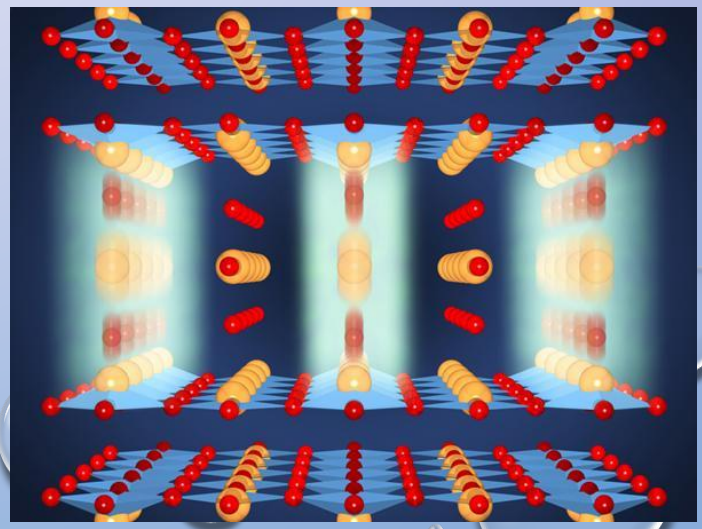




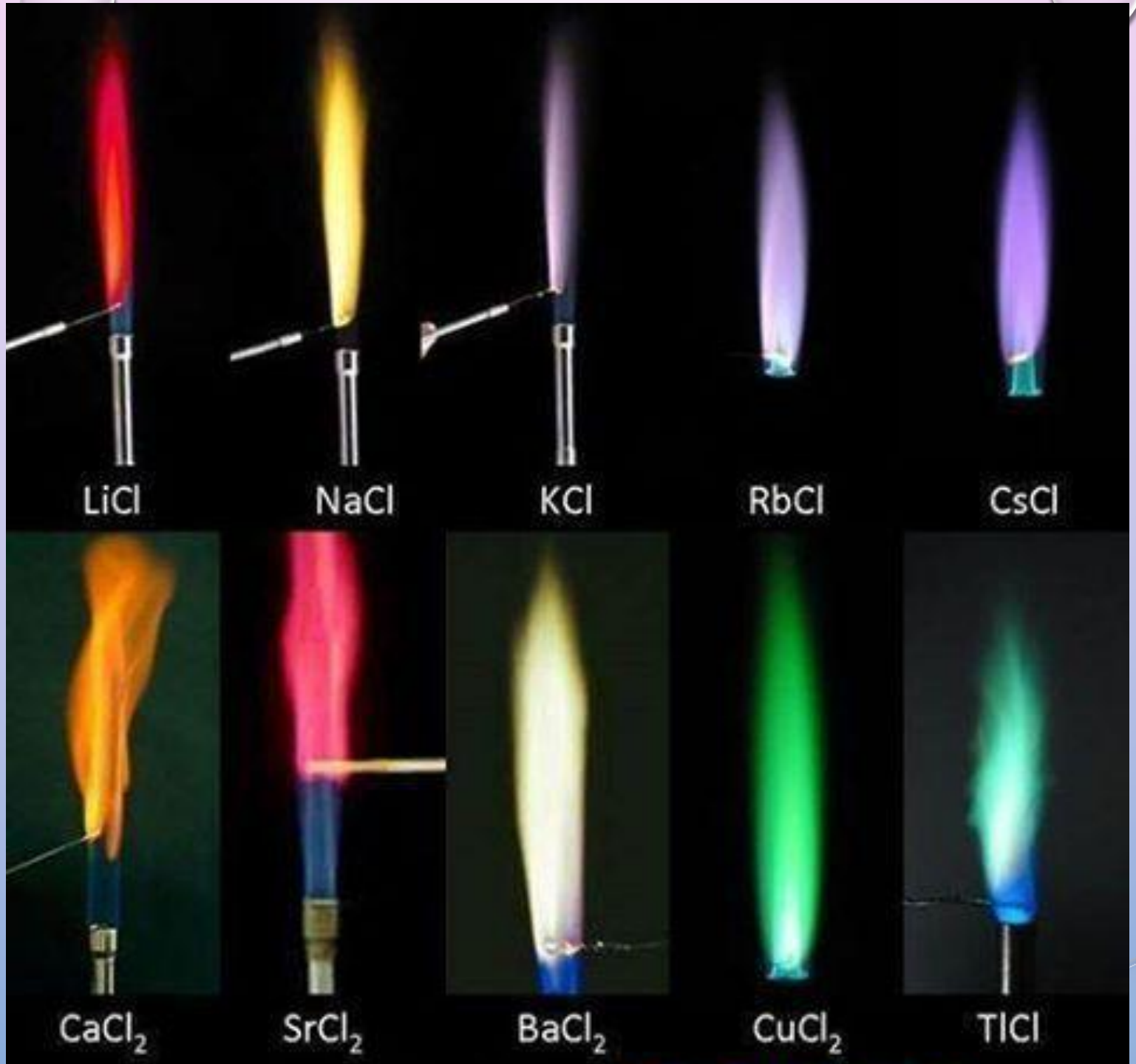
- ЭЛЕМЕНТЫ НАХОДЯТСЯ В КОНЦЕ КАЖДОГО ПЕРИОДА И ИМЕЮТ ВЫСОКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОЗБУЖДЕНИЯ, ПОЭТОМУ ПОСЛЕДНИЕ ЛИНИИ ИМЕЮТ НИЗКУЮ ДЛИНУ ВОЛНЫ И НАХОДЯТСЯ В ДАЛЕКОЙ У. Ф. ОБЛАСТИ. ПОЭТОМУ ДЛЯ АНАЛИЗА ИСПОЛЬЗУЮТСЯ ДРУГИЕ ДОСТУПНЫЕ ИНТЕНСИВНЫЕ ЛИНИИ.
- ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ НАХОДЯЩИХСЯ В ОДНОЙ ГРУППЕ РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ УРОВНЯМИ УМЕНЬШАЕТСЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ, Т.К. ОСЛАБЛЯЮТСЯ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНОВ С ЯДРОМ, СЛЕДОВАТЕЛЬНО, ПОТЕНЦИАЛ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПОСЛЕДНИХ ЛИНИЙ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ, А ДЛИНА ВОЛНЫ УМЕНЬШАЕТСЯ.

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ И АТОМИЗАЦИИ В АЭСА

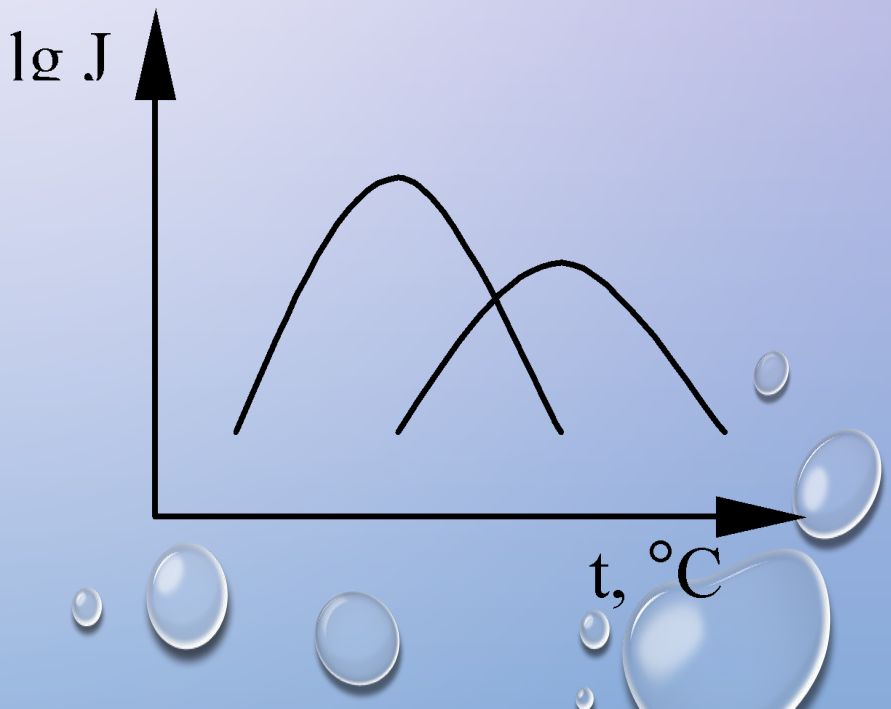
- **ФУНКЦИИ ИСТОЧНИКОВ**
- ПЕРЕВОД ПРОБЫ ИЗ ЖИДКОГО ИЛИ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ В ГАЗООБРАЗНОЕ.
- ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ (АТОМИЗАЦИЯ).
- ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ.



Источник	Температура ^{0}C	Агрегатное состояние пробы	Минимальная концентрация %	Объект анализа
1. пламя	1500-3000	жидкое	10^{-2}-10^{-7}	Щелочные и щелочноземельные Ме
2. электрическая дуга	3000-7000	твердое	10^{-4}-10^{-2}	Кроме галогенов
3. электрическая искра	10000-12000	твердое	10^{-3}-10^{-1}	Все элементы
4. индуктивно-связанная плазма (ИСП)	6000-10000	раствор	10^{-8}-10^{-2}	Все элементы

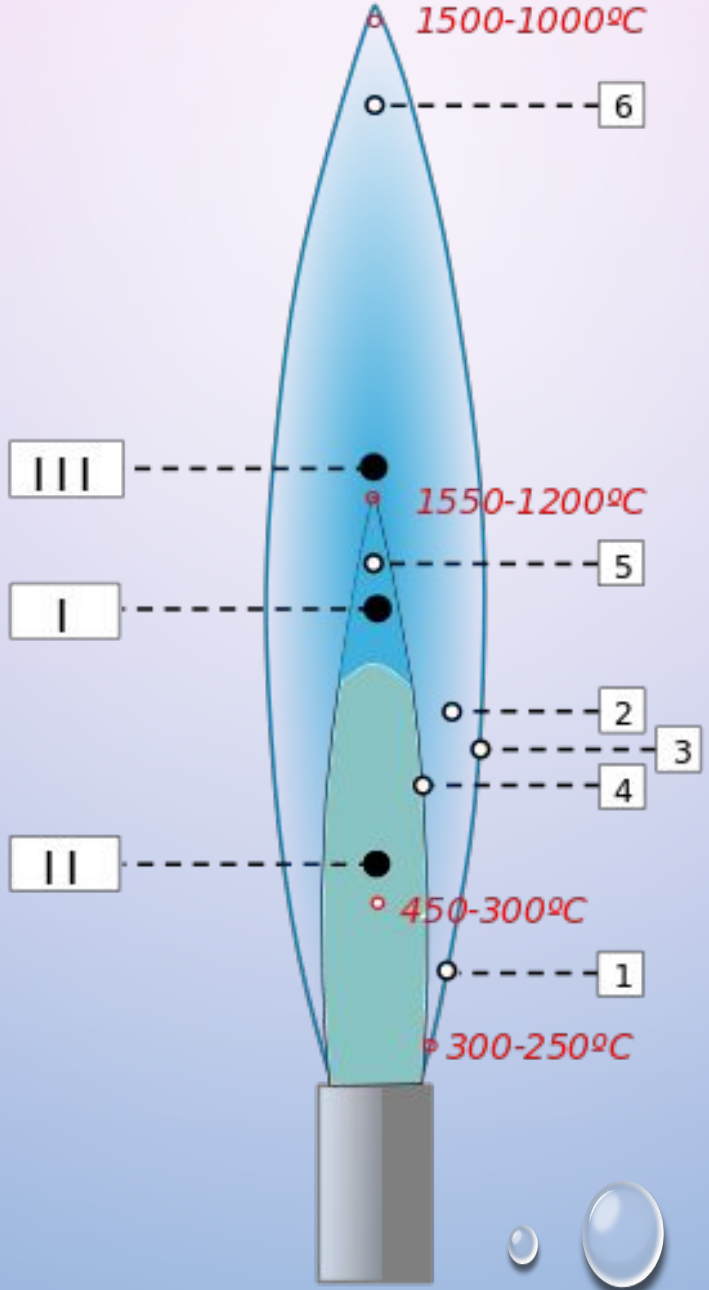

LiCl
NaCl
KCl
RbCl
CsCl
$CaCl_2$
$SrCl_2$
$BaCl_2$
$CuCl_2$
TlCl

- ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСТОЧНИКА ЗАВИСИТ ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИЗИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА И ИНТЕНСИВНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ, Т.Е.
- 1.ПОЛНОТА АТОМИЗАЦИИ ПРОБЫ
- 2.ДОЛЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ.



ПЛАМЯ

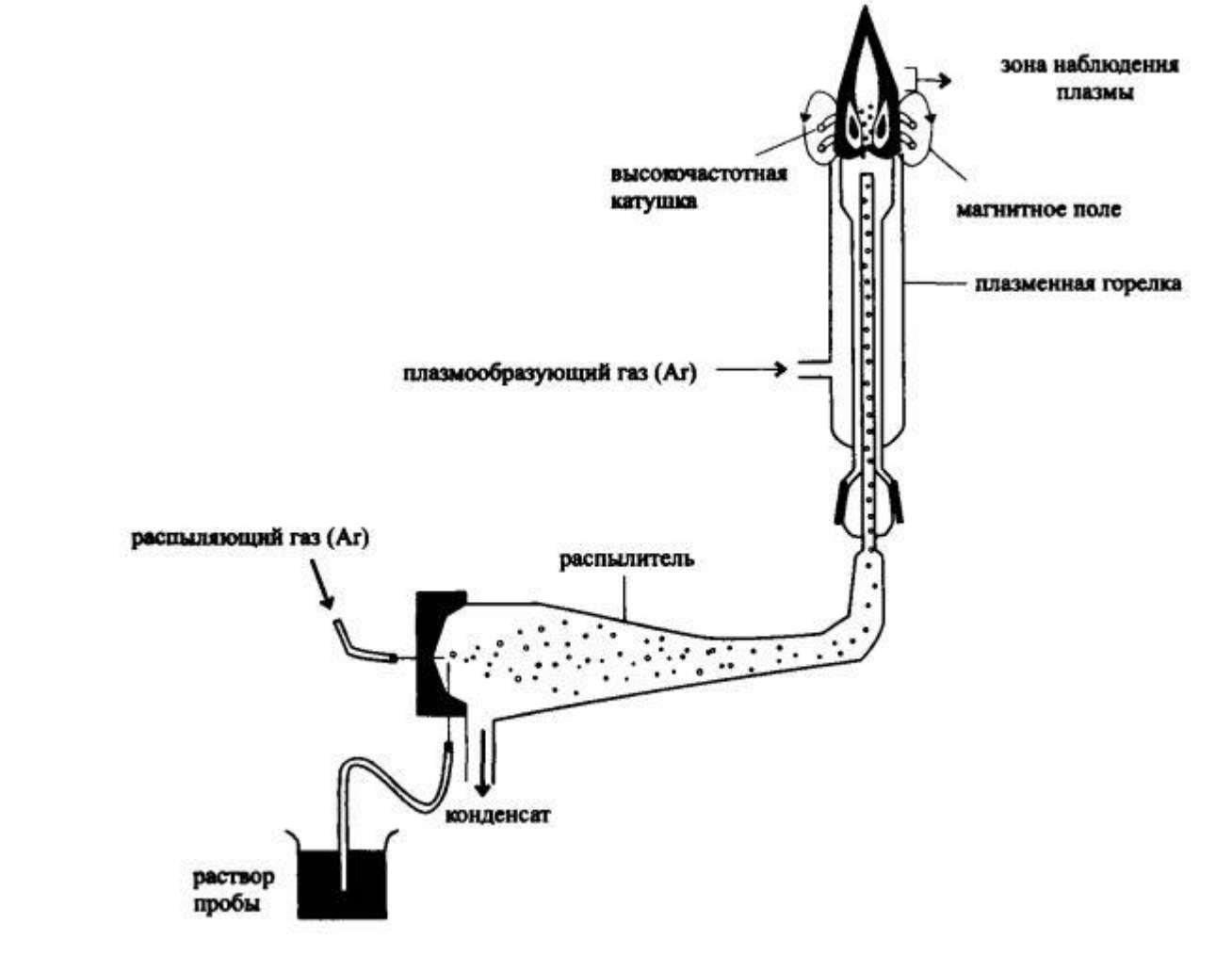
- – САМЫЙ НИЗКИЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИСТОЧНИК (ОТКРЫТ КИРХГОФОМ И БУНЗЕНОМ).
- 1. В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЗОНЕ НАБЛЮДАЕТСЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ (АТОМИЗАЦИЯ) И НЕПОЛНОЕ СГОРАНИЕ ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ (ГОРЮЧИЙ ГАЗ + ОКИСЛИТЕЛЬ ВХОДИТ В ПЛАМЯ).
- 2. ВНУТРЕННИЙ КОНУС ОТДЕЛЯЕТ ЗОНУ 1 ОТ ЗОНЫ 3. ВНУТРЕННИЙ КОНУС И ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЗОНА СОДЕРЖИТ МНОГО ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ И СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ИЗЛУЧЕНИЕ НАКЛАДЫВАЕТСЯ НА ЭМИССИОННЫЕ ЛИНИИ АТОМОВ. В АНАЛИЗЕ ЗОНА 1 НЕ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ.
- 3. В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ЗОНЕ НАБЛЮДАЕТСЯ ПОЛНОЕ СГОРАНИЕ ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ. ЗОНА III ИНТЕНСИВНО ИЗЛУЧАЕТ В ИК ОБЛАСТИ И МАЛО ИЗЛУЧАЕТ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ Т.О. ДЛЯ АНАЛИЗА ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ЗОНА III В У.Ф. ОБЛАСТИ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ.


1500-1000ºC
6
III
1550-1200ºC
5
I
2
3
4
II
450-300ºC
1
300-250ºC

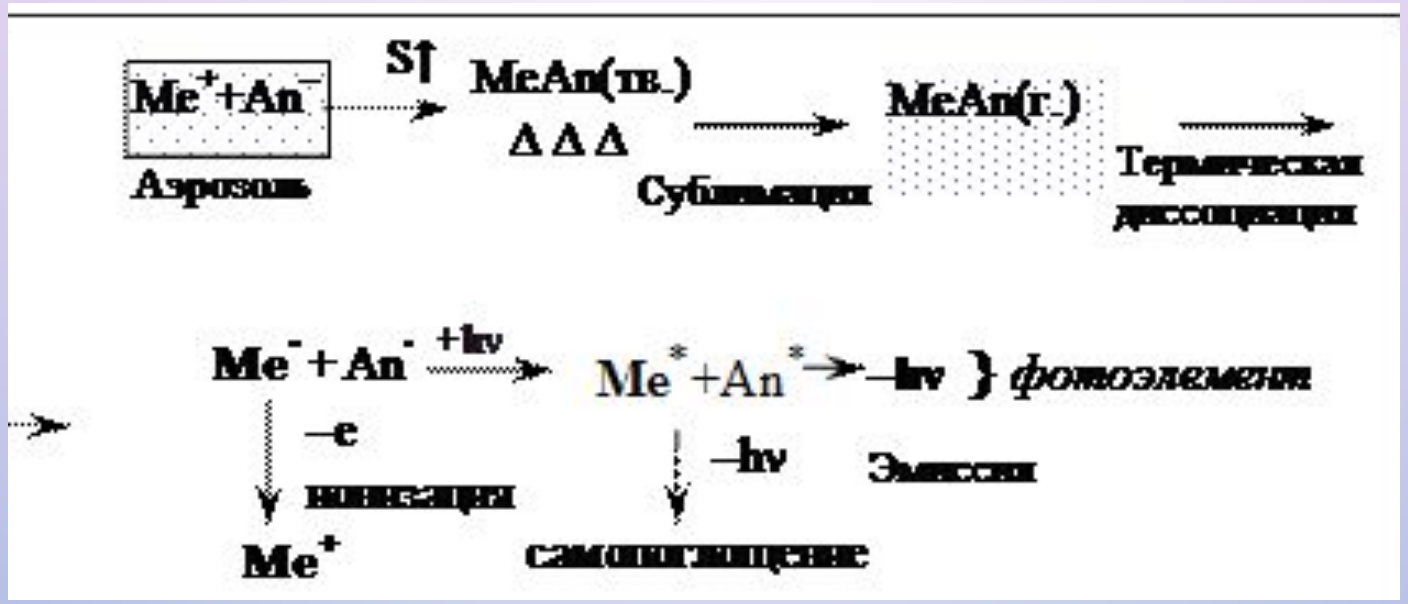
ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАМЕНИ

Горючий газ	Горючий окислитель	Температура	Объекты анализа
Природный газ (пропан + бутан)	Воздух	1800 ^{0}C	Щелочные металлы
Ацетилен C_2H_2	Воздух	2200 ^{0}C	Щелочные и щелочноземельные Me
Водород H_2	O_2	2800 ^{0}C	Тяжелые Me, щелочные и щелочноземельные Me
Ацетилен	O_2	3100 ^{0}C	Тоже самое и Ag, Cи, Mn
Ацетилен	N_2O	3200 ^{0}C	То же самое и Pb, Cr, Cd, Fe, Sn.

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ПЛАМЕНИ



ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ПЛАМЕНИ



- ПРИ ПЕРЕХОДЕ АТОМА ИЗ ВОЗБУЖДЕННОГО В НОРМАЛЬНОЕ НАБЛЮДАЕТСЯ ЭМИССИЯ. КРОМЕ ТОГО МОЖЕТ ПРОИСХОДИТЬ **ИОНИЗАЦИЯ** АТОМОВ (УМЕНЬШАЕТСЯ ЧИСЛО ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ), А ТАКЖЕ ЗАНИЖАЕТСЯ РЕЗУЛЬТАТ; **САМОПОГЛОЩЕНИЕ**

- **ДОСТОИНСТВО ПЛАМЕНИ.**
- 1. ВЫСОКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАМЕНИ, ОБЕСПЕЧИВАЕТ ХОРОШУЮ ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ.
- 2.ВЫБОР СОСТАВА ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ, СЛЕДОВАТЕЛЬНО, ТЕМПЕРАТУРА ПОЗВОЛЯЕТ ОПТИМИЗИРОВАТЬ УСЛОВИЯ АТОМИЗАЦИИ И УСТРАНИТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОМЕХИ (ИОНИЗАЦИЯ И САМОПОГЛОЩЕНИЕ).
- **НЕДОСТАТКИ.**
- 1. БОЛЬШОЙ РАСХОД МАТЕРИАЛА (НЕПРОДОЛЖИТЕЛЬНОЕ ПРЕБЫВАНИЕ ЧАСТИЦ К ИСТОЧНИКУ).
- 2.НЕ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК.
- 3. ВЫСОКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЫ (МНОЖЕСТВО МОЛЕКУЛ, АТОМОВ И ИОНОВ С РАЗНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИЕЙ ИЛИ ТЕМПЕРАТУРОЙ), СЛЕДОВАТЕЛЬНО, ОБУСЛАВЛИВАЕТ ПРОЦЕССЫ САМОПОГЛОЩЕНИЯ И САМООБРАЩЕНИЯ – ВОЗБУЖДЕНИЕ ЧАСТИЦЫ НЕ ИЗЛУЧАЮТ, А ПЕРЕДАЮТ СВОЮ ЭНЕРГИЮ НЕ ВОЗБУЖДЕННЫМ АТОМАМ.

- ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ.
- 1. УВЕЛИЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАМЕНИ (ЗАМЕНА ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ).
- 2. УВЕЛИЧЕНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРЕБЫВАНИЯ АТОМОВ В ЗОНЕ III (ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЗОНА, СКОРОСТЬ ИСТЕЧЕНИЯ ГАЗА).
- 3. СНИЖЕНИЕ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ НА АТОМИЗАЦИЮ ПРОБЫ (УМЕНЬШЕНИЕ РАЗМЕРОВ КАПЕЛЬ АЭРОЗОЛЯ).

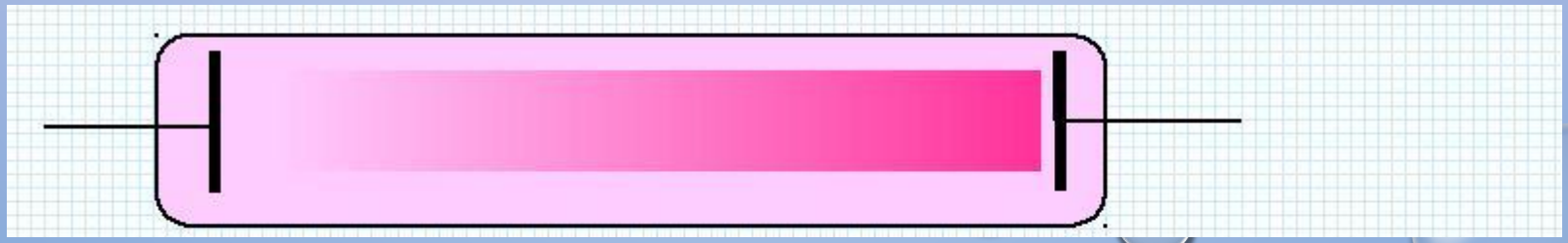
ФОТОМЕТР ПЛАМЕННЫЙ АВТОМАТИЧЕСКИЙ ФПА 2

Flame photometer
Na
K
Li
Ca
Ba
read
calibrate
Back
STOP

ПФА-378
ENTER
AIR
GAS

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДУГА

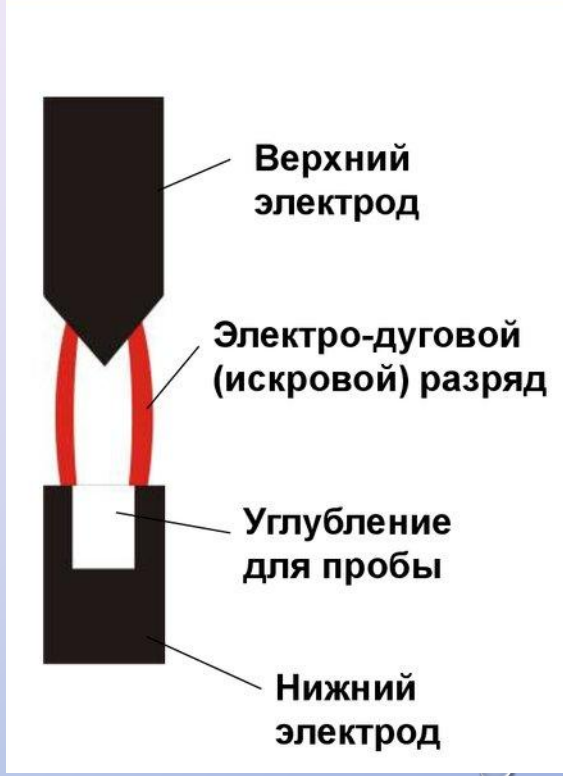
- РАБОТА ВСЕХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА (ИСКРА, ДУГА) ОСНОВАНА НА **ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ** – ПРОХОЖДЕНИЕ ТОКА ЧЕРЕЗ ВОЗДУХ ИЛИ ДРУГОЙ ГАЗ. В ОБЫЧНЫХ УСЛОВИЯХ ГАЗ НЕ ПРОВОДИТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК (ИЗОЛЯТОР). ЕСЛИ ПОДКЛЮЧИТЬ 2 ЭЛЕКТРОДА К ВНЕШНЕМУ ИСТОЧНИКУ ТОКА И В ВОЗДУШНОМ ПРОМЕЖУТКЕ СОЗДАТЬ ЗАРЯЖЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ, ТО ВОЗДУХ НАЧИНАЕТ ПРОВОДИТЬ ТОК.



Лампа дневного света.

Газовый лазер.

Рекламные трубки. Цвет свечения определяется природой газа.

- ПО ВИДУ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ РАЗРЯД ДЕЛИТСЯ НА 2 ГРУППЫ:
- 1. САМОСТОЯТЕЛЬНЫЙ – ПРИ ПОВЫШЕНИИ НАПРЯЖЕНИЯ ЗАРЯЖЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ В ВОЗДУХЕ ПРИОБРЕТАЮТ ВЫСОКУЮ КИНЕТИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ И ПЕРЕДАЮТ ЕЕ МОЛЕКУЛАМ ГАЗА ИЛИ ЭЛЕКТРОДАМ. ПОЭТОМУ ВОЗРАСТАЕТ КОЛИЧЕСТВО ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ВОЗДУШНОМ ПРОМЕЖУТКЕ ЗА СЧЕТ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ И ЭМИССИЯ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОДОВ. ПРИ САМОСТОЯТЕЛЬНОМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОДАМИ ОБРАЗУЕТСЯ **ПЛАЗМА** – ЭТО ГАЗ, ИМЕЮЩИЙ ВЫСОКУЮ т° И СОСТОЯЩУЮ ИЗ ЗАРЯЖЕННЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ.
- 2.НЕ САМОСТОЯТЕЛЬНЫЙ РАЗРЯД ВОЗНИКАЕТ ПРИ ОСВЕЩЕНИИ ЭЛЕКТРОДОВ В У. Ф. И РЕНТГЕНОВСКОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

- **ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДУГА** СОЗДАЕТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНЫЙ РАЗРЯД ПРИ ВЫСОКОЙ СИЛЕ ТОКА (5-7 АМПЕР) И НЕ ВЫСОКИМ НАПРЯЖЕНИЕМ (50-80 ВОЛЬТ). РАЗРЯД ПРОПУСКАЮТ МЕЖДУ ДВУМЯ ЭЛЕКТРОДАМИ, КОТОРЫЕ ИЗГОТАВЛИВАЮТ ИЗ АНАЛИЗИРУЕМОГО ОБРАЗЦА.
- СПОСОБЫ ВВЕДЕНИЯ ПРОБЫ В ЗОНУ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА:
- АНАЛИЗИРУЕМЫЙ МЕТАЛЛ САМ СЛУЖИТ ЭЛЕКТРОДОМ
- РАСТВОРЫ ВВОДЯТ С ПОМОЩЬЮ РАСПЫЛИТЕЛЕЙ.
- ПОРОШКООБРАЗНЫЕ ПРОБЫ ПОМЕЩАЮТ В СПЕЦИАЛЬНЫЕ УГЛУБЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОДАХ