

**НИУ «Ташкентский институт инженеров ирригации и
механизации сельского хозяйства»
дисциплина «Инструментальные методы анализа»**

ТЕМА.

**Научные основы спектроскопических методов.
Методы атомной спектроскопии.**

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. Пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 216с.
2. Saloxiddinov A.T., Nishonov B.E., Razikova I.R., Yo'ldosheva CH.A. "Ekologiya" fanidan laboratoriya ishlarini o'tkazish bo'yicha uslubiy qo'llanma. TIQXMMI, Toshkent, 2016. 33b.
3. Инструментальные методы анализа: лаборатор. практикум: [учеб.-метод. пособие] / [В. И. Кочеров, И. С. Алямовская, Н. Е. Дариенко, С. Ю. Сараева Т. С. Свалова, А. И. Матерн]; под общ. ред. С. Ю. Сараевой; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал, федер. ун-т. - Екатеринбург : Изд-во Урал, ун-та, 2015. - 96 с. ISBN 978-5-7996-1385.
4. Химические и инструментальные методы анализа : учеб. пособие / С. Ю. Сараева, А. В. Иванова, А. Н. Козицина, А. И. Матерн ; под общ. ред. В. И. Кочерова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. унт. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 216 с.

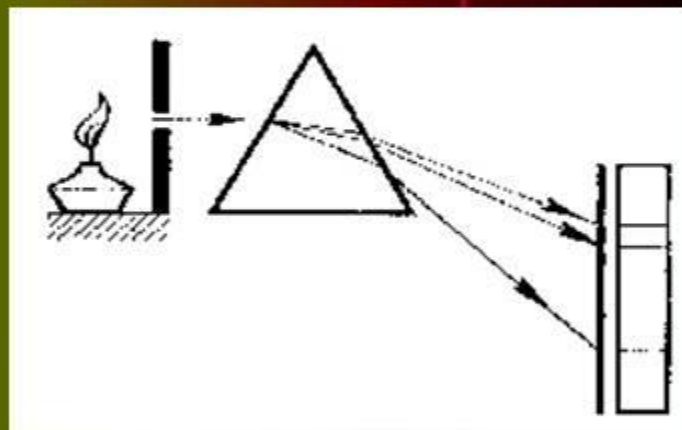
ПЛАН

- Научные основы спектроскопических методов
- Классификация спектроскопических методов
- Методы атомной спектроскопии.
- Атомно-эмиссионный анализ.



Спектры испускания

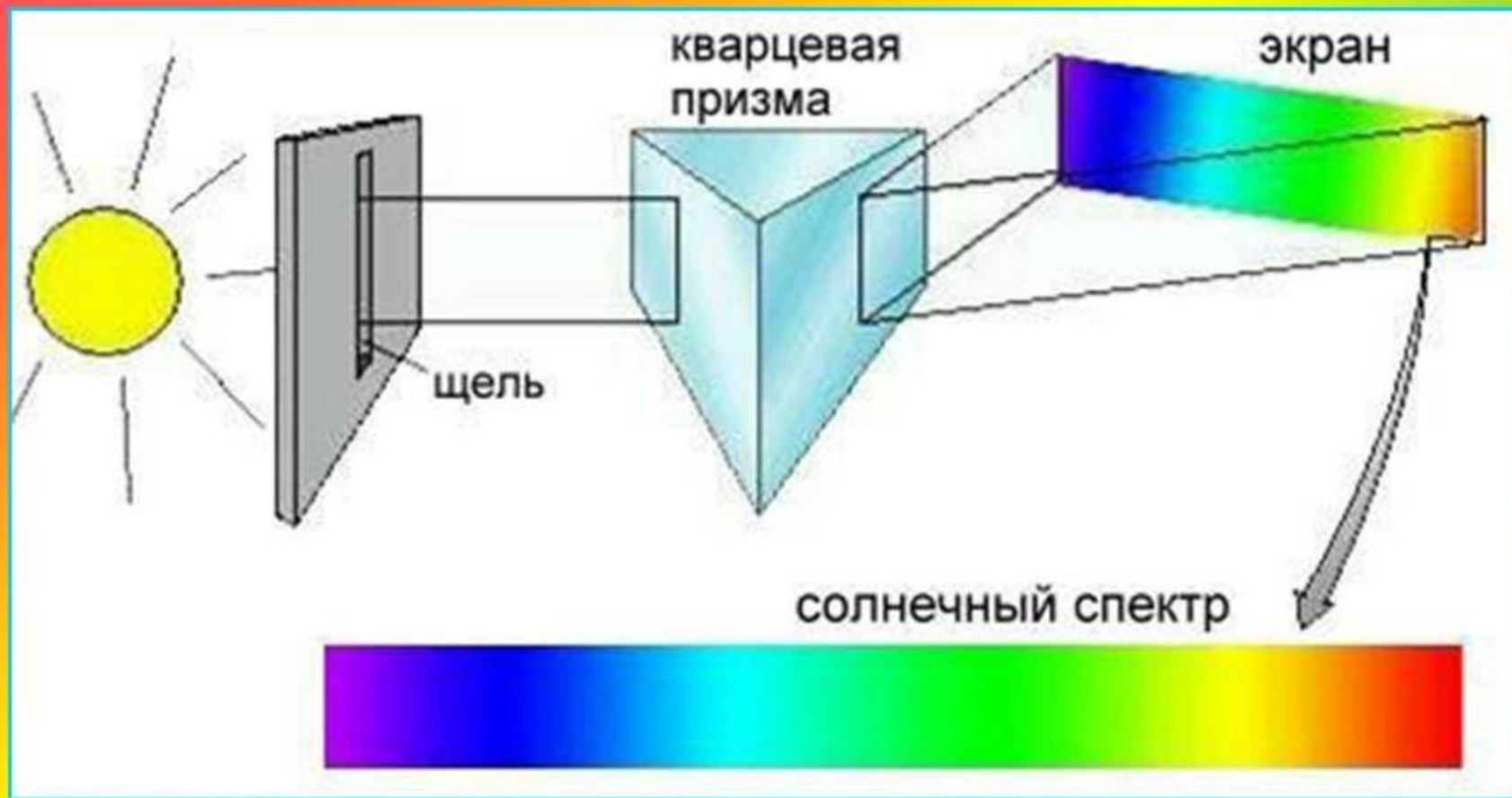
- **Совокупность частот (или длин волн), которые содержатся в излучении какого-либо вещества, называют спектром испускания.**



Три вида: *сплошной, линейчатый, полосатый.*

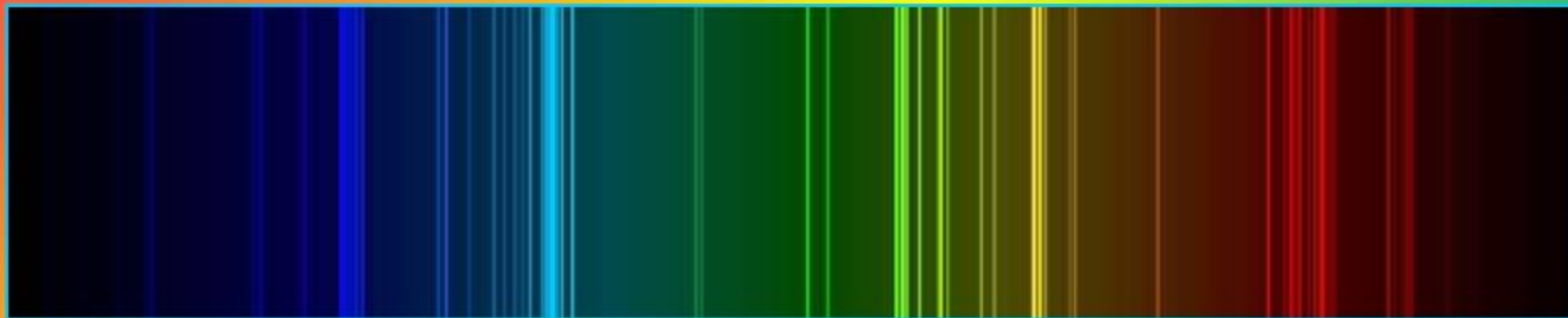
Виды спектров:

1. Непрерывный спектр



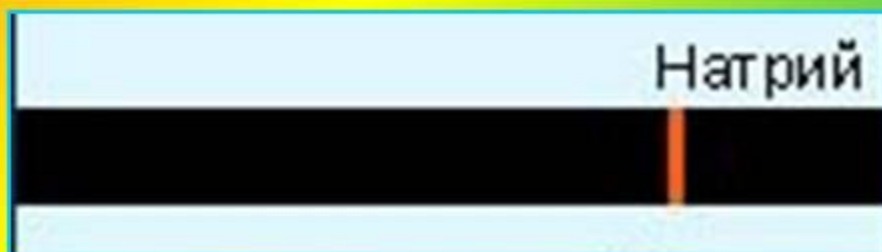
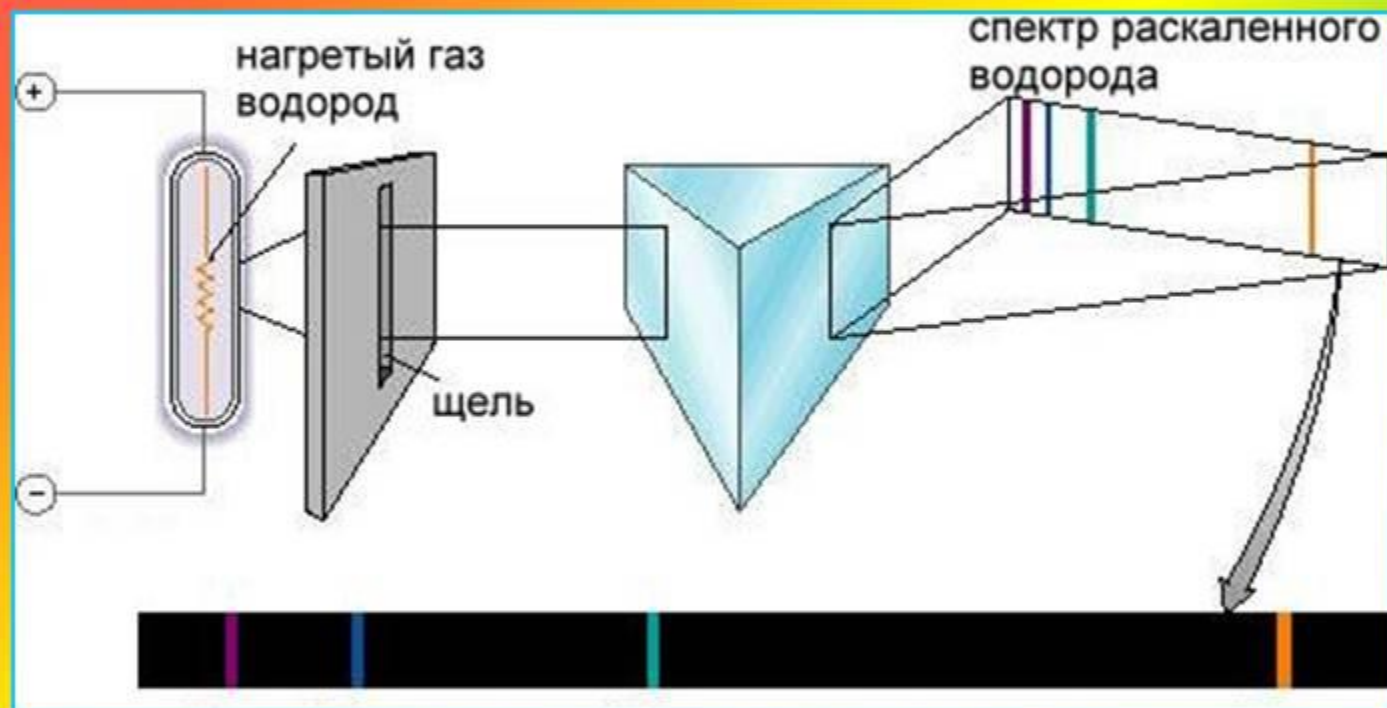
Виды спектров:

3. Полосатый спектр



Виды спектров:

2. Линейчатый спектр



Атомные эмиссионные спектры

- Атомные эмиссионные спектры состоят из отдельных линий, поэтому их называют «линейчатыми» (рис.)

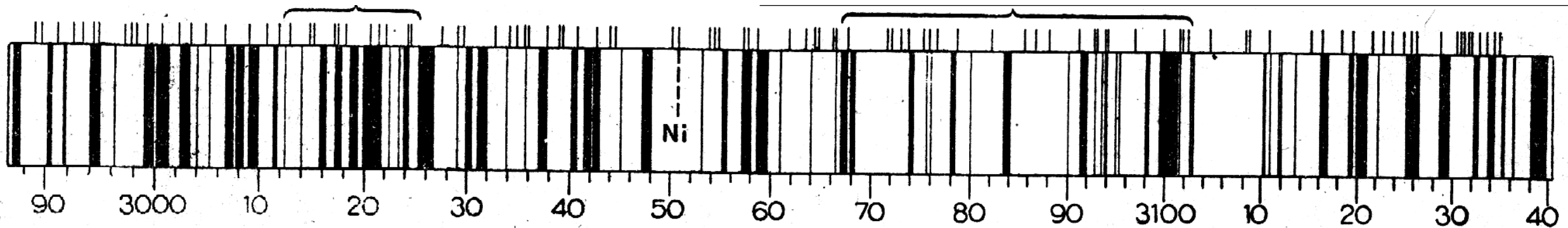


Рис. . Атомный эмиссионный спектр

- Для каждого элемента характерен свой вид спектра.

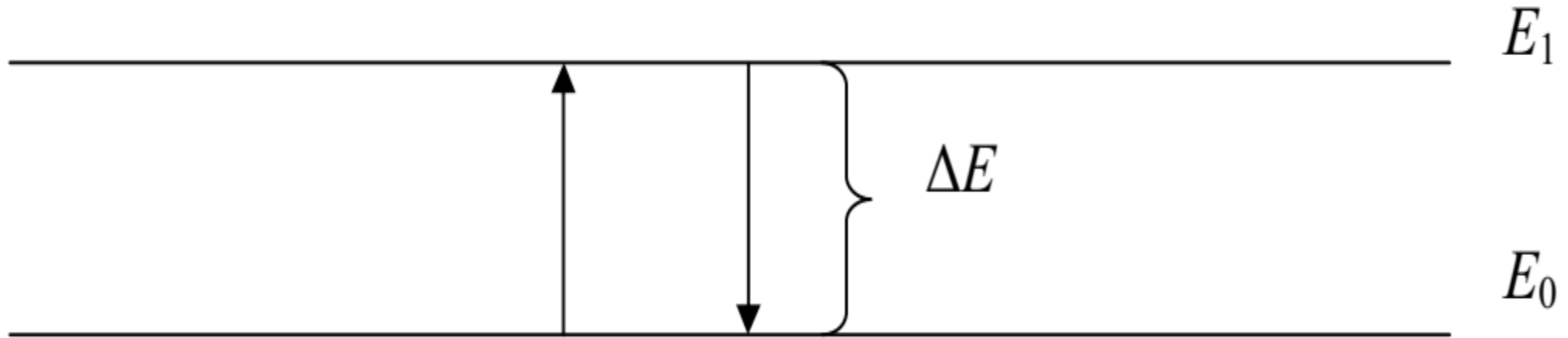


Рис. 34. Происхождение эмиссионных спектров.

Основные характеристики линий эмиссионного спектра:

1. *Длина волны (λ)* – используются для качественного анализа, зависит от энергии перехода:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}.$$

2. *Интенсивность линии (I)* – используются для количественного анализа, зависит от энергии перехода, числа частиц и вероятности перехода:

$$I = h\nu AN^* = \Delta E AN^*,$$

где A – вероятность спонтанного перехода;

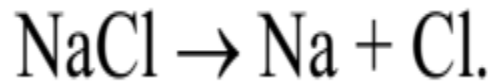
N^* – концентрация возбуждённых частиц.

Наибольшей интенсивностью отличаются резонансные линии, поскольку вероятность спонтанного перехода $E_1 \rightarrow E_0$ наиболее высока. Поэтому в аналитической химии чаще всего используют эти линии. Кроме того, они наиболее чувствительны, что позволяет химику-аналитику вести анализ в области малых концентраций.

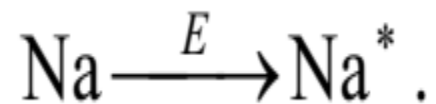
Получение и регистрация атомных эмиссионных спектров

Для получения атомного эмиссионного спектра необходимо:

- *атомизировать вещество* (перевести его в атомарное состояние).
Например,



- *возбудить* полученные *атомы*, например,



При этом энергия, затраченная на возбуждение, должна быть меньше потенциала ионизации, иначе получится спектр иона.

Регистрация атомных эмиссионных спектров проводится двумя способами:

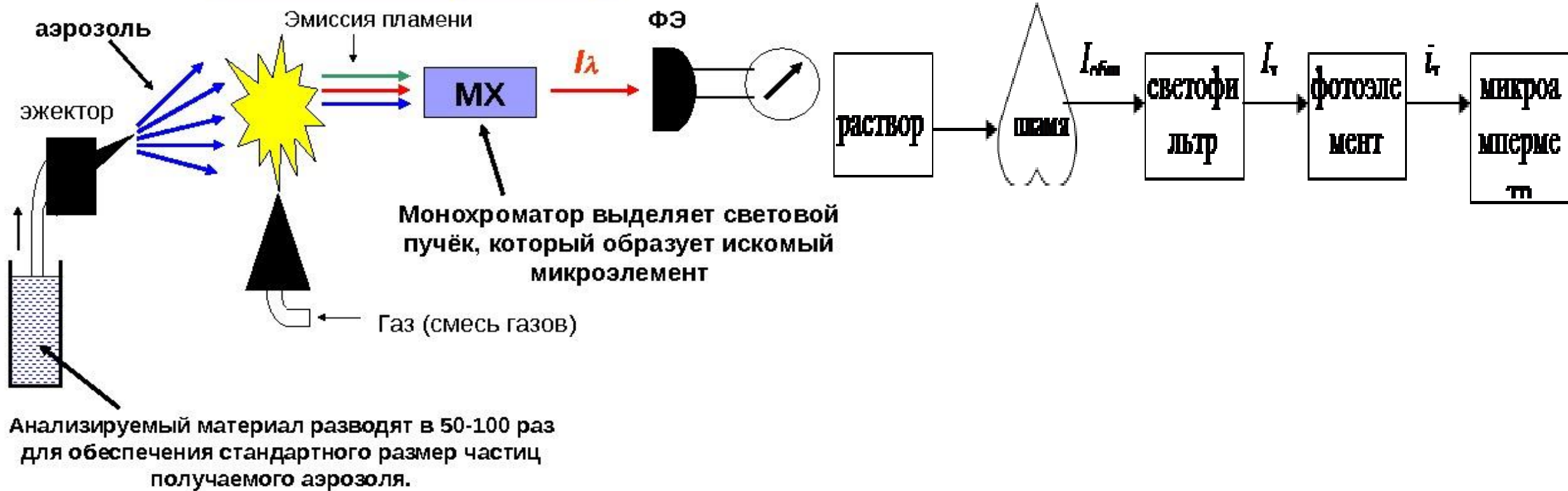
- *фотографическим*, при котором мерой интенсивности служит степень почернения фотоэмульсии;
- *фотоэлектрическим*, при котором мерой интенсивности служит величина электрического сигнала (*сила фототока*). По закону Столетова сила фототока прямо пропорциональна интенсивности излучения: $i = k \times I$.

Эмиссионная фотометрия пламени

- Пламенную фотометрию в анализе впервые применил Янсен в 1870 г.
- Метод эмиссионной фотометрии пламени основан на измерении интенсивности света, излучаемого возбуждёнными частицами (атомами или молекулами) при введении вещества *в пламя горелки*.
- Аналитические возможности метода – определение щелочных и щелочноземельных металлов.

Эмиссионная фотометрия пламени

Эмиссионная пламенная фотометрия – пламенный фотометр

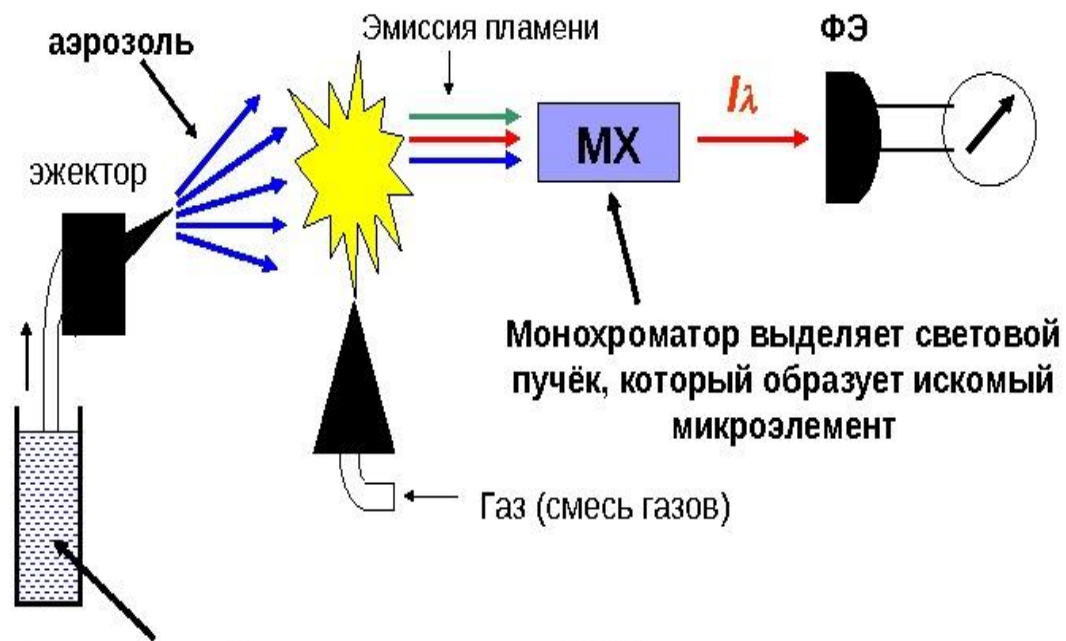


Метрологические характеристики метода:

- **экспрессность;**
- **ВЫСОКАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ** (для количественной оценки эффективности протекания целевой реакции при наличии побочных процессов.)
- **ВЫСОКАЯ ТОЧНОСТЬ (2–4%);**
- **ВЫСОКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ (10–6 %; C_{\min} , P – до 10–7%)**

Основные узлы приборов эмиссионной фотометрии пламени

Эмиссионная пламенная фотометрия – пламенный фотометр



Анализируемый материал разводят в 50-100 раз для обеспечения стандартного размер частиц получаемого аэрозоля.

- *атомизатор,*
- *монохроматизатор,*
- *детектор*
- *индикатор.*



Пламя, его характеристики

- Пламя – это низкотемпературная равновесная плазма

- Основными характеристиками пламени являются его состав и рабочая температура.

-

В состав пламени всегда входят два газа:

- *горючий газ* – природный газ, метан, пропан, ацетилен и др.;
- *газ-окислитель* – воздух, кислород, озон, фтор и др.

Возбуждение частиц в пламени

Распределение атомов, возбуждённых в пламени, по уровням энергии определяется *формулой Больцмана*:

$$N_i^* = N_0 \cdot \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-E_i/kT},$$

где N_i^* – число атомов в возбуждённом состоянии с энергией E_i ;

N_0 – число атомов в основном состоянии;

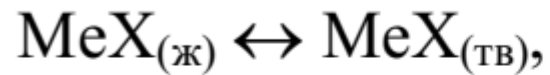
g_i и g_0 – статистические массы возбуждённого и основного уровней;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура пламени.

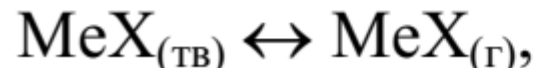
Процессы, протекающие в пламени

1. *Испарение растворителя:*

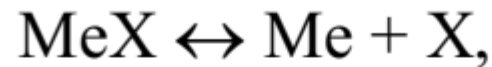


в результате чего образуются твёрдые частицы вещества.

2. *Испарение твёрдых частиц:*

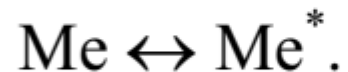


3. *Атомизация (диссоциация молекул на атомы):*



в результате чего образуется атомный пар.

4. *Возбуждение свободных атомов:*



5. *Эмиссия* – возвращение атомов в основное состояние с выделением квантов света:



Процессы, протекающие в пламени

6. *Ионизация:*



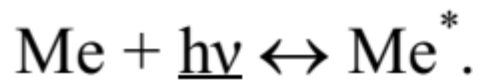
Ионизация приводит к уменьшению концентрации свободных атомов. Она характеризуется *константой ионизации*:

$$K_{\text{ион.}} = \frac{P_{\text{Me}^+} \cdot P_{\bar{e}}}{P_{\text{Me}}},$$

7. *Образование соединений.* В результате химических реакций с компонентами пламени могут образоваться трудно диссоциирующие химические соединения:

- оксиды (например, CaO);
- моногидроксиды (например, CaOH⁺);
- карбиды и т. д.

8. *Самопоглощение (реабсорбция) света невозбуждёнными атомами:*



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ

- Спектры поглощения (СП), в отличие от спектров испускания, обусловлены *вынужденными* электронными переходами, которые происходят под воздействием излучения от внешнего источника. Для получения СП вещество помещают в поле электромагнитного излучения.
- Молекулярная абсорбционная спектроскопия Молекулярный абсорбционный анализ можно классифицировать в соответствии с участком электромагнитного спектра, используемого для облучения анализируемого вещества. В этом случае название метода соответствует названию области спектра.
 - 1. Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия). Для облучения используется ультрафиолетовое излучение, $\lambda = 180\text{--}400$ нм.
 - 2. Спектроскопия видимой области. Используется видимая часть спектра с набором длин волн: 400–760 нм.
 - 3. Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия). Для облучения анализируемого вещества используется инфракрасная область спектра. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра обычно называют спектрофотометрией. В зависимости от типа абсорбционных спектральных приборов различают фотометрический и спектрофотометрический методы. Их сравнительная характеристика приведена в табл. 2.2.

- Оба метода объединяют в одну группу фотометрических методов анализа. Когда определение проводят в видимой части спектра, часто используют термин фотоколориметрия (от лат. color – цвет), поскольку имеют дело с окрашенными растворами. Если же фотометрическое исследование проводят в ультрафиолетовой, инфракрасной или другой части спектра, кроме видимой, то термин «колориметрия» неприемлем.

Фотометрические методы анализа

Метод	Тип прибора	Рабочая область спектра, нм	Способ монохроматизации	Регистрируемые сигналы
Фотометрия	Фотометр (фотоколориметр)	Видимая 400–750	Свето-фильтр	Оптическая плотность (A) и пропускание (T) в диапазоне длин волн, отвечающем полосе пропускания светофильтра
Спектрофотометрия	Спектрофотометр	УФ и видимая 100–750	Монохроматор или полихроматор	Оптическая плотность (A) и пропускание (T) при $\lambda = \text{const}$; электронные спектры поглощения в виде кривых $A = f(\lambda)$, $A = f(\nu)$, $T = f(\lambda)$, $T = f(\nu)$