

Методы атомной спектроскопии

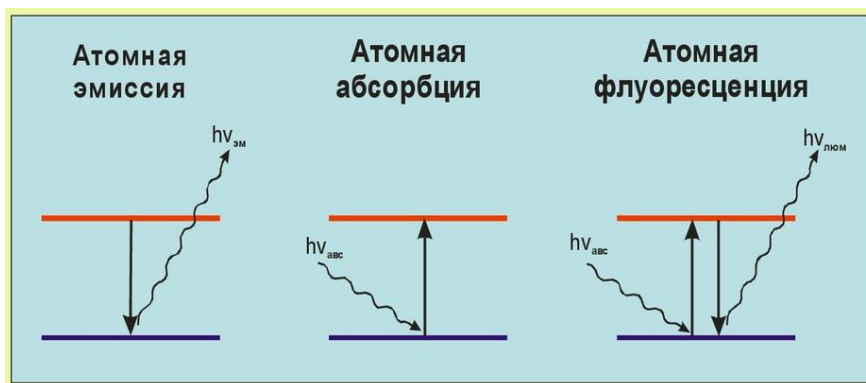
1. Обзор методов атомной спектроскопии. Одним из самых простых вопросов, которые может задать химик по химическому составу образца: «какие элементы присутствуют и в какой концентрации?». Так как в природе имеется только 92 элемента и миллионы различных молекул, то установление элементного состава образца является более простой аналитической задачей по сравнению с установлением структур различных молекул.

Основные методы определения элементного состава веществ – методы атомной спектроскопии. Эти методы используют электромагнитное излучение, которое поглощается и/или испускается из атомов образца. ***Аналитическая атомная спектроскопия*** охватывает совокупность методов элементного анализа, основанных на преобразовании анализируемых проб в состояние отдельных свободных атомов, концентрации которых затем измеряют спектроскопически. Использование методов атомной спектроскопии позволяет быстро, селективно и достаточно точно определять даже очень малое (вплоть до единичных атомов) содержание элементов в образце. Сферы применения методов многообразны. Это анализ объектов окружающей среды, продуктов питания, лекарственных препаратов, продукции металлургической, строительной, стекольной промышленности, анализ геологических образцов, археология, криминалистика, микроэлектроника.

Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения и испускания света свободными атомами, а также их люминесценции. В зависимости от используемого диапазона длин волн электромагнитного излучения они делятся на *оптические* и *рентгеновские*. В методах оптической атомной спектроскопии используют излучение УФ-видимой области. Оно соответствует изменению энергии *валентных* электронов. В рентгеновских методах изменяют свою энергию внутренние электроны. Строение энергетических уровней валентных электронов для свободных

атомов и молекул различно, поэтому для получения спектров необходима предварительная **атомизация пробы** – перевод в газо-образное атомарное состояние. Для этой цели служат атомизаторы – источники высокой температуры различной конструкции.

В соответствии с процессами, лежащими в основе метода, применяются: атомно-эмиссионная (АЭС), атомно-абсорбционная (ААС) и атомно-флуоресцентная (АФС) спектроскопия.



Впервые атомные спектры были использованы для получения химической информации в ходе астрономических исследований. Волластон в 1802 и Фраунгофер в 1815 году обнаружили в непрерывном спектре солнечного излучения темные линии. Объяснить происхождение этих линий удалось существенно позднее – лишь в 1859 – 1861 гг., когда Кирхгоф и Бунзен исследовали поведение паров солей в пламени. Так появился первый метод атомной спектроскопии – *спектральный анализ*. Первоначально он использовался для качественного анализа. Наблюдение атомных эмиссионных спектров позволило открыть еще в XIX веке ряд новых элементов (Rb, Cs, Tl, In, Ga). В XX веке он превращается в метод количественного анализа. В 1960-е годы были созданы методы АЭС и ААС с использованием индуктивно связанной плазмы (ИСП). Плазма звезд, с которой начиналась вся спектроскопия, спустилась на землю.

2. Природа атомных или ионных спектров.

Атомные спектры обладают ярко выраженной индивидуальностью, обусловленной характеристичностью энергетических переходов для каждого элемента. Атом каждого элемента имеет свой спектр. Одна из замечательных

особенностей атомных спектров – их линейчатая структура. Как установили еще Кирхгоф и Бунзен, *положение линий характерично для каждого элемента и может быть использовано для качественного анализа.*

Интенсивность спектральной линии зависит от содержания элементов в образце, на этом основан количественный анализ. Поскольку ширина линий мала, то мала и вероятность наложения линий различных элементов, т.е. можно проводить многоэлементный анализ.

Наличие множества спектральных серий для атомов щелочных металлов, имеющих единственный валентный электрон, привело Зоммерфельда к мысли о существовании, наряду с главным, побочного квантового числа l , принимающего значения от 0 до $n - 1$. Оно характеризует орбитальный момент импульса электрона. Электронные состояния с $l = 0, 1, 2, 3$ по традиции обозначаются символами s, p, d, f . Они происходят от английских названий серий спектральных линий, соответствующих переходам в такие состояния: « s » - sharp (резкая), « p » - principal (главная), « d » - diffuse (диффузная) и « f » - fundamental (фундаментальная). Линии в атомном спектре можно сгруппировать в серии таким образом, чтобы все линии соответствовали переходам электронов на один определенный уровень энергии. На рис. 1 показана схема электронных переходов, вызывающих появление линий этих серий, для атома лития ${}^3\text{Li} - 1s^2 2s^1$.

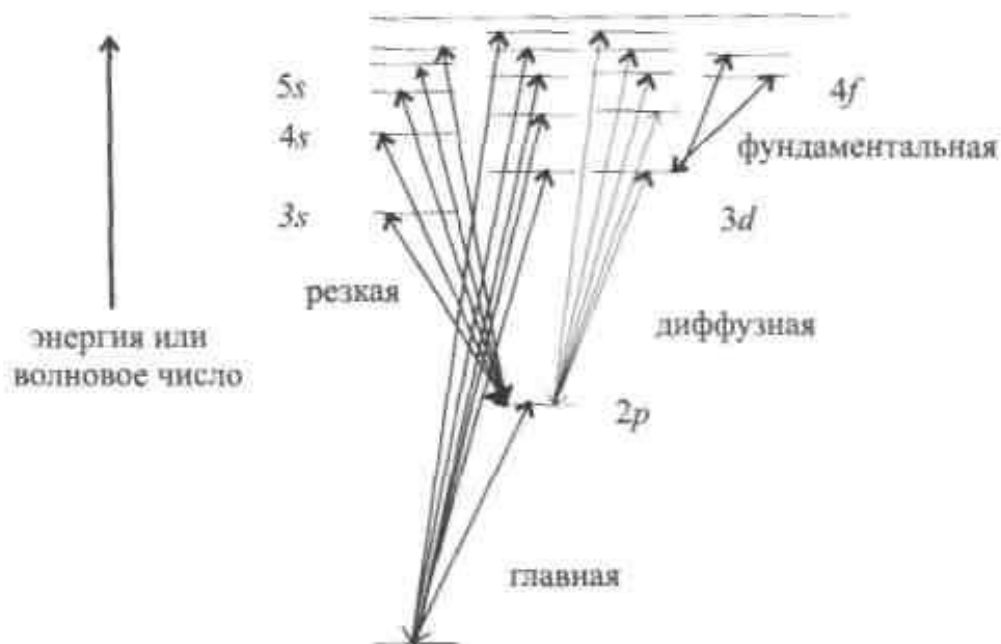


Рис. 1. Схема электронных переходов в атоме лития для серий спектральных линий с историческими названиями «резкая» (sharp), «главная» (principal), «диффузная» (diffuse) и «фундаментальная» (fundamental).

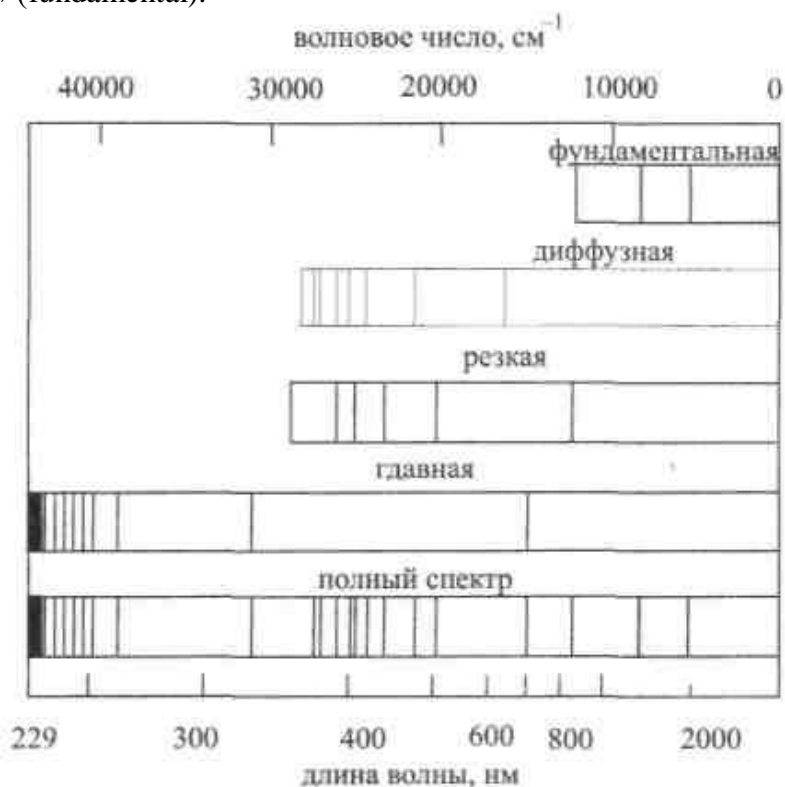


Рис. 2. Серийная структура атомного спектра на примере спектра атома лития

3. Методы атомной спектроскопии. Их сходства и различия. В наиболее часто используемых для следовых анализов методах атомной спектроскопии образец интенсивным нагреванием переводится в облако горячих газов, содержащих свободные атомы и ионы исследуемого элемента.

На рис. 3 показаны условия анализа для четырех различных методик, используемых для обнаружения этих атомов и ионов.

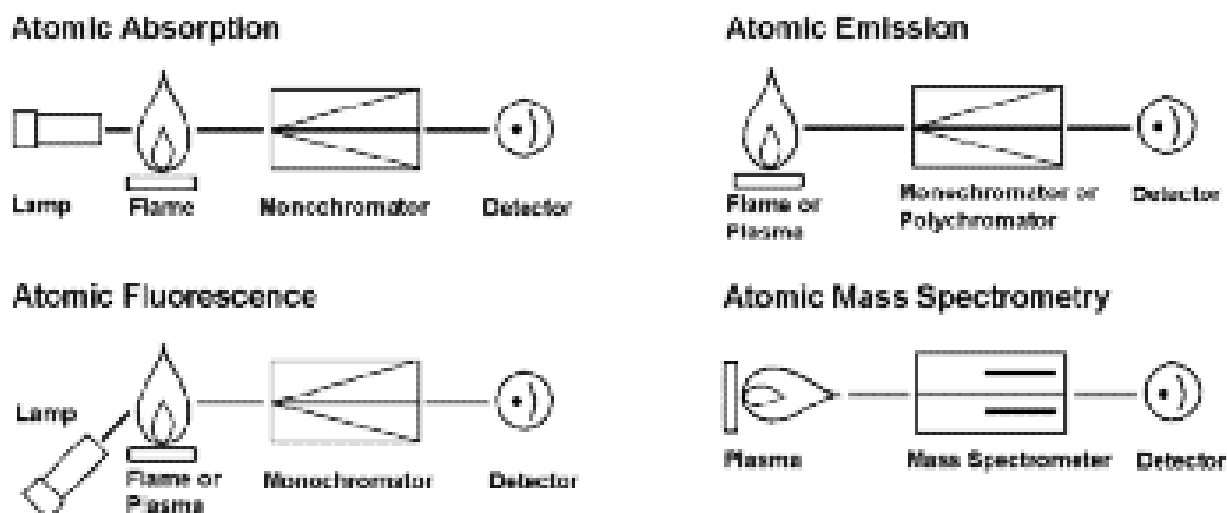


Рис. 3. Принципиальные схемы атомного спектрального анализа

В **атомной абсорбционной спектроскопии** (ААС) свет с характеристической для исследуемого элемента длиной волны проходит сквозь атомный пар. Часть этого света поглощается атомами данного элемента. Количество света, поглощенного этими атомами, затем измеряется и используется для определения концентрации элемента в пробе.

В **атомной эмиссионной спектроскопии** (АЭС) образец подвергается действию высоких температур, достаточных не только для *диссоциации* на атомы, но и для реализации значительного числа столкновений, вызывающих *возбуждение* (и ионизацию) атомов пробы. В АЭС измеряется интенсивность света, испускаемого на определенных длинах волн, и используется для определения концентраций исследуемых элементов.

Одно из наиболее важных преимуществ АЭС заключается в свойствах возбуждения высокотемпературных источников, используемых в АЭС. Эти источники могут порождать одновременно большое число энергетических уровней для нескольких различных элементов. Все возбужденные атомы и ионы почти в одно и то же время могут испускать свое характеристическое излучение. В результате достигается возможность совместно измерять

эмиссию нескольких различных элементов, т.е. осуществлять *многоэлементный анализ*.

В *атомной флуоресцентной спектроскопии* (АФС) источник света, такой же, как используемый в ААС, применяется для возбуждения атомов только исследуемого элемента. Когда эти отдельно возбужденные атомы, излучая, переходят на более низкие уровни, их эмиссия измеряется для определения концентрации, во многом так же, как и в АЭС. Однако, детектировать в одном опыте с использованием АФС большое число элементов трудно, так как число источников спектрального возбуждения и детекторов, которые можно использовать одновременно, ограничены прибором.