

ЛЕКЦИЯ 3. Атомно-эмиссионная спектроскопия

1. Основы атомного спектрального анализа. Излучение, энергия и структура атомов. Спектры
2. Теоретические основы метода. Последовательность процессов при выполнении атомно-эмиссионного анализа
3. Качественный и количественный анализ. Уравнение Ломакина-Шайбе

1. Основы атомного спектрального анализа. Излучение, энергия и структура атомов. Спектры. К *спектроскопическим методам анализа* относят физические методы, основанные на взаимодействии *электромагнитного излучения* с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Для понимания механизмов, лежащих в основе спектральных свойств молекул, воспользуемся представлением о квантовой природе электромагнитного излучения. Согласно квантовой механике, свет представляет собой поток частиц, называемых *квантами* или *фотонами*. Энергия каждого кванта определяется длиной волны излучения.

В основном энергетическом состоянии электроны в атоме занимают самые нижние энергетические уровни. При поглощении кванта энергии электрон переходит из основного состояния в более высокое, *возбужденное*, при этом энергия кванта должна точно соответствовать разности соответствующих энергетических уровней. Переход электрона из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием кванта, или, иначе говоря, излучением света определенной длины волны (рисунок 1).

Как и в атомах, в молекулах переход электрона с одного уровня на другой сопровождается поглощением или испусканием кванта энергии. В первом случае мы получаем *спектр поглощения* молекулы, а во втором – *испускания*.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu$$

где E — поглощенная или излученная молекулой энергия,

E_1 — первоначальная энергия электрона,

E_2 — конечная энергия электрона,

h — постоянная Планка, равная $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж с,

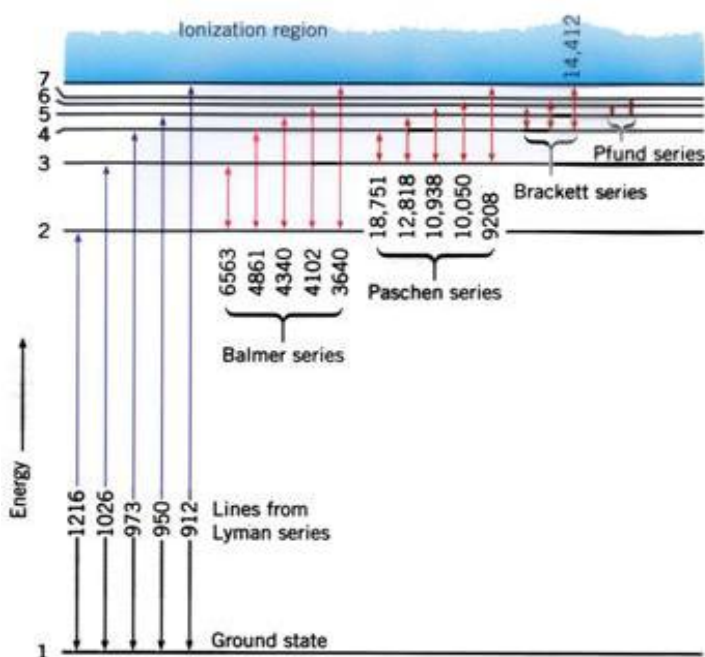
ν — частота колебаний в Гц.

Частота колебаний $\nu = c/\lambda$,

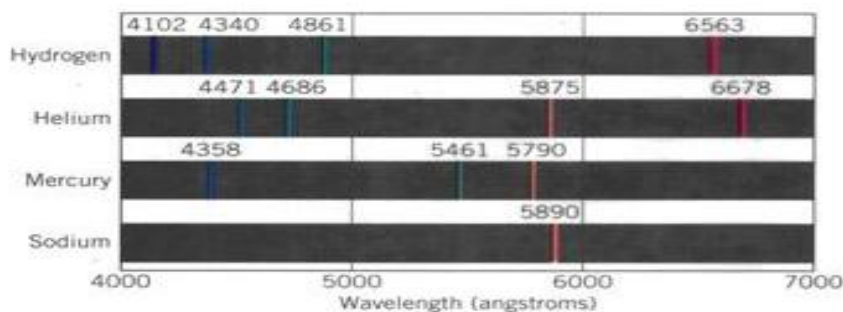
c — скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м · с⁻¹,

λ — длина волны излучения, равная $1/\nu$, где ν — волновое число.

Поскольку в молекулах каждое основное и возбужденное электронное состояние разбивается на ряд энергетических подуровней, спектры молекул являются, как правило, *полосатыми*. Из-за отсутствия колебательных подуровней спектры атомов довольно простые, *линейчатые* (рисунок 1)



а



б

Рисунок 1 – Явление атомной эмиссии:

- а) энергия возвращается к более низким уровням.
- б) линейчатый спектр, представляющий длины волн излучаемого света, соответствует скачкам в (а).

!!!Историческая справка. В основе спектрального анализа лежит индивидуальность спектров испускания и поглощения химических элементов, установленная впервые Г. Р. Кирхгофом и Р. Бунзеном (1859-61). В 1861 году Кирхгоф доказал на основе этого открытия присутствие в хромосфере Солнца ряда элементов, положив начало астрофизике. В 1861-1923 гг. с помощью спектрального анализа было открыто 25 элементов. В 1932 году спектральным методом был открыт дейтерий. Высокая чувствительность и возможность определения многих элементов в пробах

малой массы сделали спектрального анализа эффективным методом качественного анализа элементного состава объектов. В 1926 нем. физик В. Герлах положил начало количественному спектральному анализу (рисунок 2).



Рисунок 2 – Густав Кирхгоф (слева) и Роберт Бунзен (справа)

Разработки в области приборостроения привели к широкому применению атомной спектроскопии. Атомная спектроскопия делится на три типа: *спектроскопия поглощения, эмиссии и люминесценции.*

2. Теоретические основы метода. Последовательность процессов при выполнении атомно-эмиссионного анализа. Теоретической основой пламенной фотометрии (рисунок 3) является то, что щелочные металлы (группа I) и щелочноземельные металлов (группа II) диссоциируют из-за тепловой энергии, выделяемой источником пламени.



Рисунок 3 – Пламенный фотометр

Из-за этого теплового возбуждения атомы возбуждаются до более высокого энергетического уровня, где они не являются стабильными. Поглощение света из-за возбуждения электронов может быть измерено с использованием методов прямого поглощения. Последующая потеря энергии приведет к перемещению возбужденных атомов в низкоэнергетическое основное состояние с излучением, которое можно визуализировать в видимой области спектра. Длина волны излучаемого света специфична для конкретных элементов.

Основные узлы прибора – пламенного фотометра

1. Источник пламени:

Горелка, которая обеспечивает пламя и может поддерживаться в постоянной форме и при постоянной температуре.

2. Распылитель и смесительная камера:

Помогает транспортировать гомогенный раствор вещества в пламя с постоянной скоростью.

3. Оптическая система (оптический фильтр):

Оптическая система состоит из трех частей: выпуклое зеркало, линза и фильтр. Выпуклое зеркало помогает передавать свет, излучаемый атомами, и фокусировать излучение на линзу. Выпуклая линза помогает сфокусировать свет в точке, называемой щелью. Отражения от зеркала проходят через щель и доходят до фильтров. Это изолирует измеряемую длину волны от любой другой посторонней эмиссии. Следовательно, он действует как цветные фильтры интерференционного типа.

4. Фотодетектор:

Определите излучаемый свет и измерьте интенсивность излучения, излучаемого пламенем. То есть испускаемое излучение преобразуется в электрический сигнал с помощью фотодетектора. Вырабатываемые электрические сигналы прямо пропорциональны интенсивности света. Схематическое изображение пламенного фотометра приведено на рисунок 4.

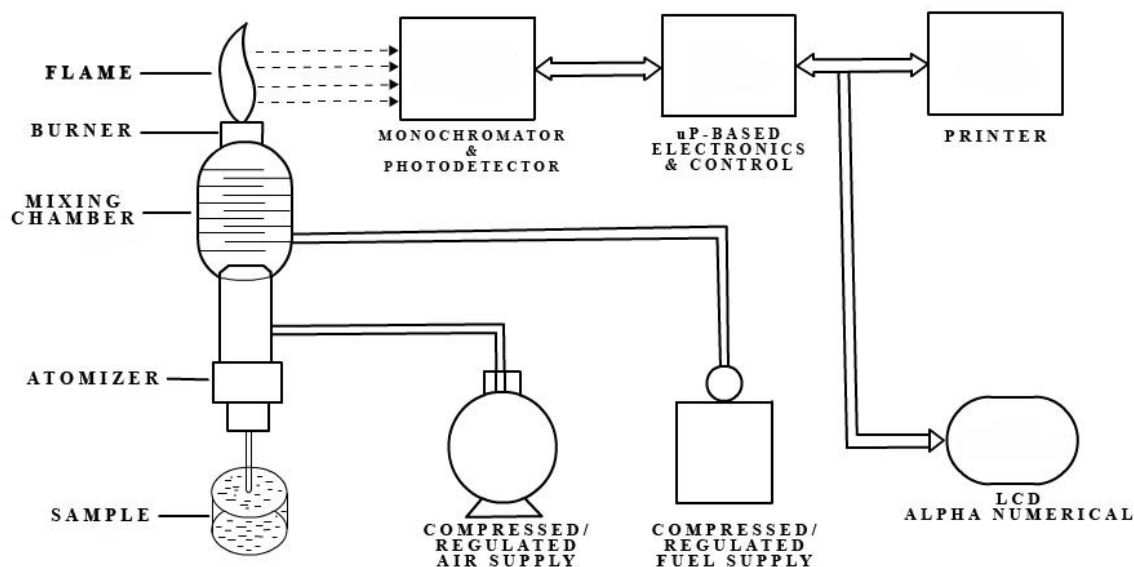


Рисунок 4 – Схематичное изображение пламенного фотометра

Механизм работы:

Распыление: раствор вещества, подлежащего анализу, сначала всасывается в горелку, которая затем рассеивается в пламени в виде мелких распыляемых частиц.

Краткий обзор процесса:

1. Растворитель сначала выпаривают, оставляя тонко измельченные твердые частицы.
2. Эти твердые частицы движутся к пламени, где образуются газообразные атомы и ионы.
3. Ионы поглощают энергию пламени и возбуждаются до высоких энергетических уровней.
4. При возвращении атомов в основное состояние излучение характерного элемента испускается.
5. Интенсивность испускаемого света связана с концентрацией элемента.

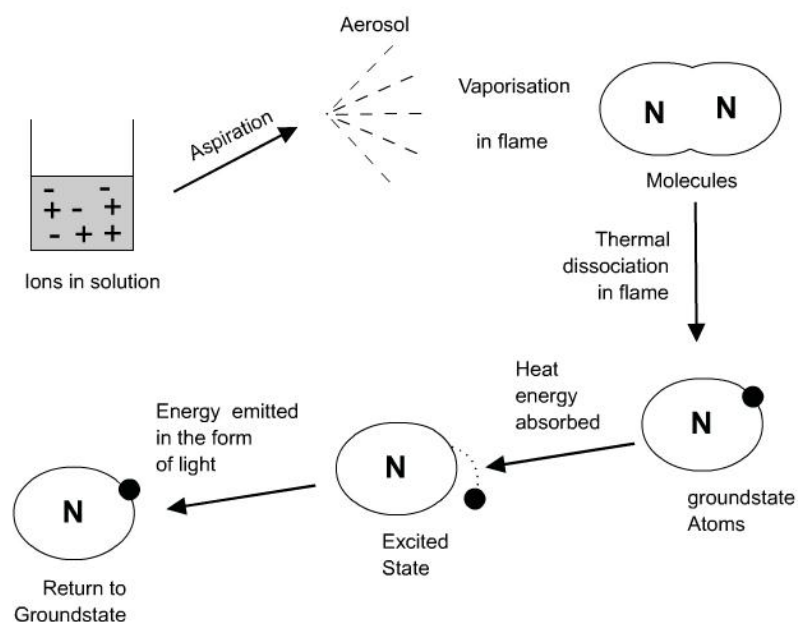


Рисунок 5 – Краткий обзор процесса

Процессы, происходящие в пламени:

Пламенная фотометрия использует различные виды топлива, в основном воздух, кислород или закись азота (N_2O) в качестве окислителя. Температура пламени зависит от соотношения топлива и окислителя.

Различные процессы в пламени обсуждаются ниже:

1. Десольватация: металлические частицы в пламени обезвоживаются пламенем и, следовательно, растворитель испаряется.
2. Испарение: испарение растворителя.
3. Распыление: восстановление ионов металла в растворителе до атомов металла под воздействием тепла пламени.
4. Возбуждение: электростатическая сила притяжения между электронами и ядром атома помогает им поглощать определенное количество энергии. Затем атомы переходят в возбужденное энергетическое состояние.
5. Процесс излучения. Поскольку состояние с более высокой энергией нестабильно, атомы возвращаются в стабильное состояние с низкой энергией с излучением энергии в форме излучения с характерной длиной волны, которое измеряется фотодетектором.

Диаграмма уровня энергии атома натрия показана на рисунке 6.

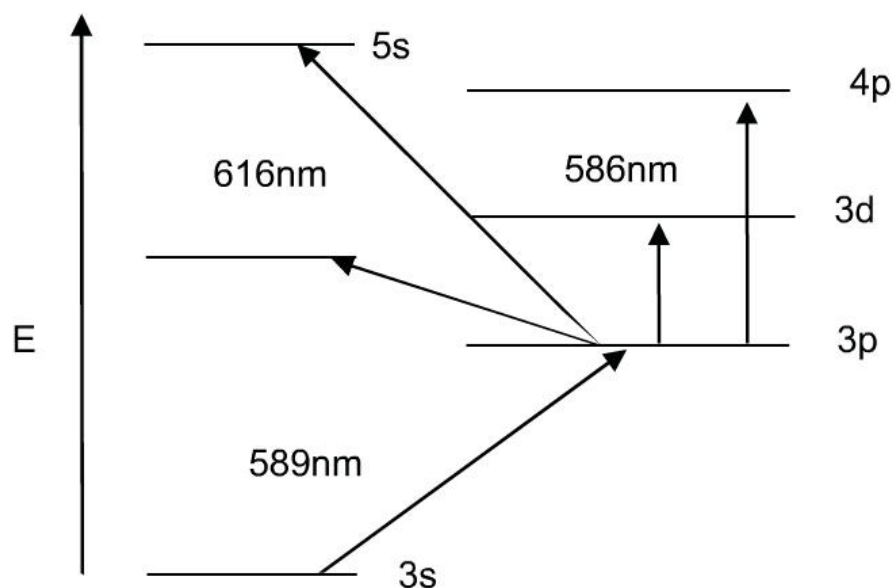


Рисунок 6 – Диаграмма уровня энергии для атомарного натрия

3. Качественный и количественный анализ. Уравнение Ломакина-Шайбе

Качественный анализ. Наиболее результативно использование чувствительных (т. н. "последних") линий, сохраняющихся в спектре при минимальной концентрации определяемого элемента. Спектрограммы просматривают на измерительных микроскопах, компараторах, спектропроекторах. Для качественного анализа достаточно установить наличие или отсутствие аналитических линий определяемых элементов. По яркости линий при визуальном просмотре можно дать грубую оценку содержания тех или иных элементов в пробе.

Количественный анализ осуществляют сравнением интенсивностей двух спектральных линий в спектре пробы, одна из которых принадлежит определяемому элементу, а другая (линия сравнения) - основному элементу пробы, концентрация которого известна, или специально вводимому в известной концентрации элементу ("внутреннему стандарту").

В основе количественного АСА лежит соотношение, связывающее концентрацию c определяемого элемента с отношением интенсивностей линии определяемой примеси (I_1) и линии сравнения (I_2):

$$I_1/I_2 = ac^b$$

(постоянные a и b определяются опытным путём), или

$$\lg(I_1/I_2) = b \lg c + \lg a.$$

где I - интенсивность спектральной линии элемента;

c - концентрация элемента в пробе;

a - постоянная, объединяющая свойства линий, скорость испарения пробы и скорость диффузии паров ($I = A * N_0 * e^{-E_m/kT}$),

b - коэффициент самопоглощения.

При малых концентрациях элемента в пробе $b = 1$ (самопоглощение отсутствует), с ростом концентрации b уменьшается ($b < 1$), с помощью стандартных образцов (не менее 3) можно построить график зависимости $\lg(I_1/I_2)$ от $\lg c$ (градуировочный график, рисунок 7) и определить по нему a и b . Значения I_1 и I_2 можно получать непосредственно путём фоторегистрации или путём фотометрирования (измерения плотности почернения) линии определяемой примеси и линии сравнения при фоторегистрации.

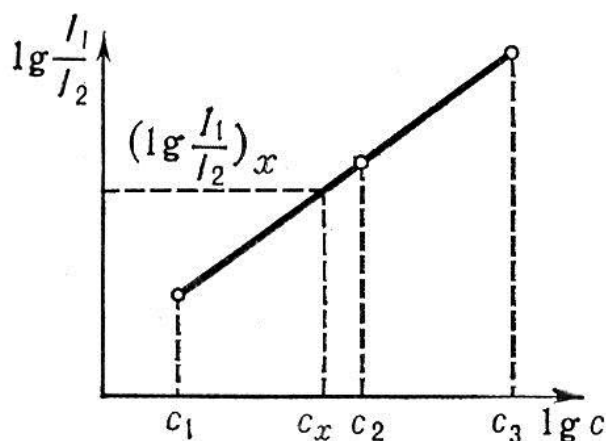


Рисунок 7 – Градуировочный график

Для возбуждения спектра в АСА используют различные источники света и соответственно различные способы введения в них образцов. Выбор источника зависит от конкретных условий анализа определённых объектов. Тип источника и способ введения пробы составляют главное содержание частных методик АСА.






Первым искусственным источником света в АСА было пламя газовой горелки - источник весьма удобный для быстрого и точного определения многих элементов. температура пламён горючих газов не высока (от 2100 К для смеси водород - воздух до 4500 К для редко используемой смеси кислород - циан). С помощью фотометрии пламени определяют около 70 элементов по их аналитическим линиям, а также по молекулярным полосам соединений, образующихся в пламенах.

В эмиссионном АСА широко используют электрические источники света. Более стабильные условия возбуждения создаёт дуга переменного тока.

С помощью различных приёмов введения анализируемых веществ в плазму этих типов разряда (продувка порошков, распыление растворов и т. д.) значительно повышена относительная точность анализа (до 0,5-3%), в том числе и компонентов сложных проб, содержание которых составляет десятки %. В некоторых важных случаях анализа чистых веществ применение этих типов разряда снижает пределы определения примесей на 1-2 порядка (до 10^{-5} - 10^{-6} %).

Эмиссия пламени щелочных и щелочноземельных металлов с точки зрения длины волны излучения и характерного цвета, создаваемого каждым элементом, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Эмиссия пламени щелочных и щелочноземельных металлов

Наименование элемента	Диапазон излучаемых длин волн (нм)	Наблюдаемый цвет пламени
К	766	фиолетовый 
Li	670	красный 
Ca	622	оранжевый 
Na	589	желтый 
Ba	554	зеленый 

Преимущества метода:

1. Простой количественный аналитический тест на основе анализа пламени.

2. Недорогой.
3. Определение элементов, таких как щелочные и щелочноземельные металлы, выполняется легко.
4. Довольно быстрый, удобный, избирательный и чувствительный метод.

Недостатки:

1. Для определения концентрации ионов, которая будет соответствовать спектрам излучения, требуется стандартный раствор с известной молярностью.
2. Трудно получить точные результаты для ионов с более высокой концентрацией.
3. Информация о молекулярной структуре соединения, присутствующего в растворе образца, не может быть определена.
4. Такие элементы, как углерод, водород и галогениды, не могут быть обнаружены.

Примеры решения задач

Пример 1

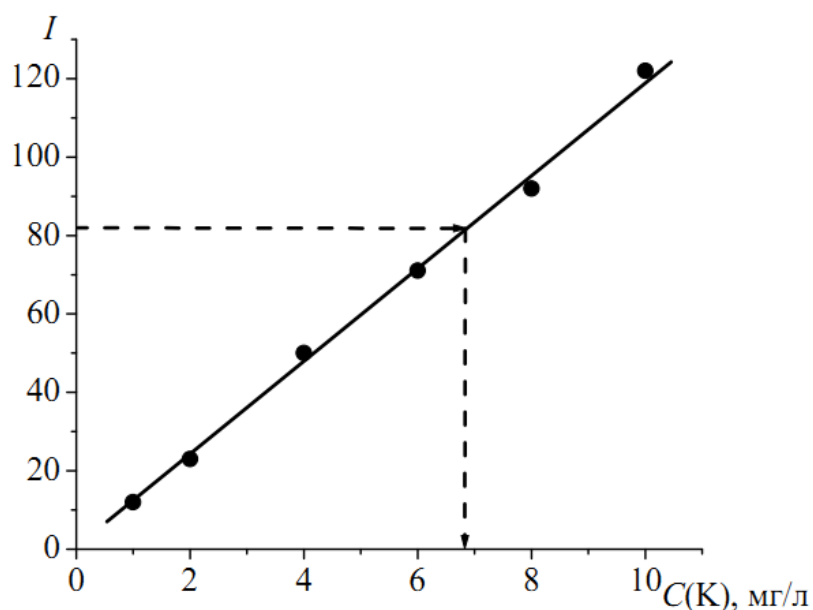
Для определения калия методом градуировочного графика приготовили серию стандартных растворов KCl и провели их фотометрирование в пламени. Результаты фотометрирования:

S(K), мг/л	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
показания прибора	12	23	50	71	92	122

Навеску образца соли 0,2548 г растворили в 100 мл дистиллированной воды. Аликвоту раствора 10 мл поместили в колбу вместимостью 250 мл и довели до метки дистиллированной водой. Полученный раствор фотометрировали при тех же условиях, что и стандартные растворы, отсчет составил 82 ед. Построить градуировочный график и определить содержание калия в образце (%).

Решение

Построим градуировочный график:



По графику определим концентрацию калия, соответствующую отсчету 82 ед – она составляет 6,8 мг/л.

Так как исходный раствор соли перед измерением был разбавлен, то с учетом разбавления:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_{\text{исх}}(K) \cdot 10 = 6,8 \cdot 250$$

$$C_{\text{исх}}(K) = 170,0 \text{ (мг/л)}.$$

Рассчитаем массу калия в исходном растворе (и, соответственно, в растворенной навеске):

$$m(K) = C_{\text{исх}}(K) \cdot V_{\text{р-ра}} = 170,0 \cdot 0,1 = 17,0 \text{ (мг)}.$$

Содержание калия в образце:

$$\omega(K) = (m(K) / m_{\text{навески}}) \cdot 100\% = (17,0 \cdot 10^{-3} / 0,2548) \cdot 100\% = 6,67\%.$$

Ответ: $\omega(K) = 6,67\%$.

Пример 2

Для определения калия в удобрении методом двух добавок навеску удобрения 0,2146 г растворили в 200,0 мл дистиллированной воды. В три мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 15,0 мл этого раствора. Во вторую и третью колбы добавили соответственно 5,0 и 10,0 мл стандартного раствора, полученного растворением 0,1525 г KCl в 100 мл дистиллированной воды. Все растворы довели до метки и измерили интенсивность излучения калия в пламени. Результаты фотометрирования:

I_x	$I_{x+ст1}$	$I_{x+ст2}$
38,0	62,5	87,0

Определить массовую долю калия в удобрении.

Решение. Рассчитаем концентрацию стандартного раствора, моль/л:

$$C^o(\text{KCl}) = m(\text{KCl}) / (M(\text{KCl}) \cdot V_{\text{р-ра}})$$

$$C^o(\text{KCl}) = 0,1525 / (74,5513 \cdot 0,1) = 0,0205 \text{ (моль/л).}$$

Рассчитаем концентрации добавки в фотометрируемых растворах с учетом разбавления:

$$C_{\text{ст1}} = (C^o(\text{KCl}) \cdot V_{\text{ст1}}) / 50 = (0,0205 \cdot 5) / 50 = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

$$C_{\text{ст2}} = (C^o(\text{KCl}) \cdot V_{\text{ст2}}) / 50 = (0,0205 \cdot 10) / 50 = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

Построим график в координатах $I - C_{\text{добавки}}$ (Рис.13):

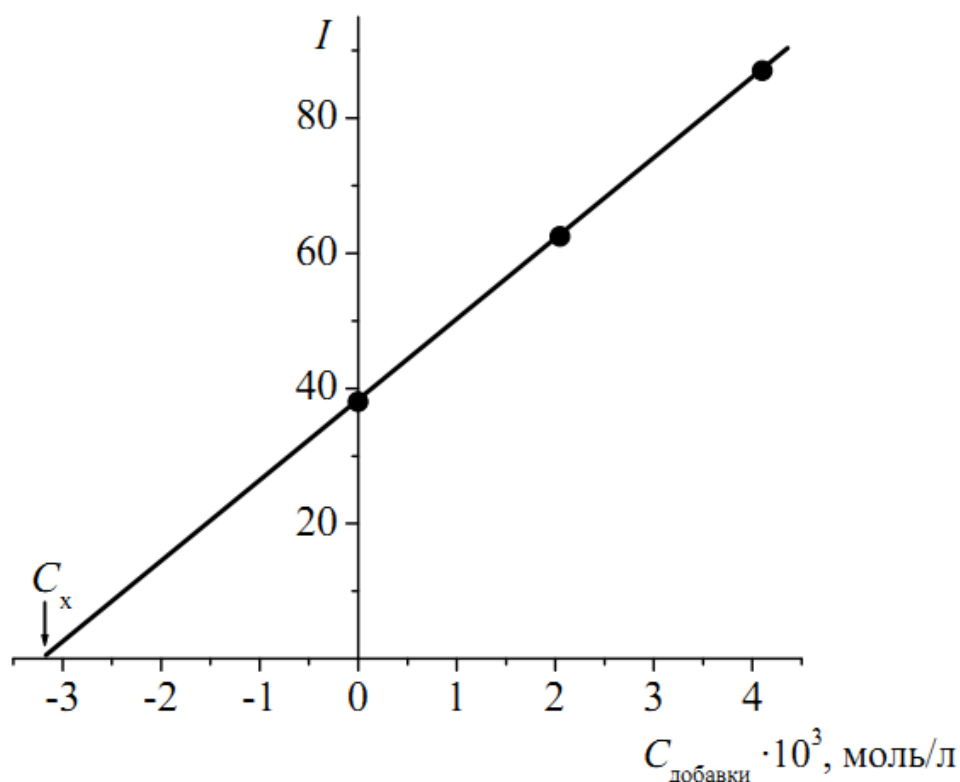


Рис.13. Графический вариант метода двух добавок

Отрезок, отсекаемый прямой по оси абсцисс, соответствует концентрации KCl в анализируемом растворе. Таким образом, $C_x(\text{KCl}) = 3,20 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Так как исходный раствор, приготовленный из навески удобрения, был разбавлен для измерений, то рассчитаем его концентрацию с учетом проведенного разбавления:

$$C_{\text{исх}}(\text{KCl}) = (C_x(\text{KCl}) \cdot 50) / 15 = (3,20 \cdot 10^{-3} \cdot 50) / 15 = 0,0107 \text{ (моль/л)}.$$

Так как $C(\text{K}) = C(\text{KCl})$, рассчитаем массу калия в исходном растворе (т.е. в навеске удобрения):

$$m(\text{K}) = C(\text{K}) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot A(\text{K}) = 0,0107 \cdot 0,2 \cdot 39,0983 = 0,0837 \text{ (г)}.$$

Содержание калия в удобрении:

$$\omega(\text{K}) = (m(\text{K}) / m_{\text{навески}}) \cdot 100\% = (0,0837 / 0,2146) \cdot 100\% = 39,0\%.$$

Ответ: $\omega(\text{K}) = 39,0\%$.

Пример 3

При определении содержания марганца в легированной стали применили метод сравнения. Навеску стали 4,9912 г растворили в кислоте и довели объем раствора до 250 мл. Для измерений отобрали аликвоту раствора 10 мл, поместили в колбу вместимостью 50 мл и довели объем до метки. При фотометрировании в высокотемпературном пламени интенсивность излучения составила 78 ед. Интенсивность излучения стандартного $3,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора MnCl_2 составила 54 ед. Определить содержание марганца в стали (%).

Решение. Так как зависимость интенсивности излучения от концентрации раствора линейна: $I = k \cdot C$, то для анализируемого и стандартного растворов можно соответственно записать:

$$I_x = k \cdot C_x,$$

$$I_{cm} = k \cdot C_{cm}.$$

Разделив одно уравнение на другое, получим:

$$I_x / I_{cm} = C_x / C_{cm},$$

выразим C_x :

$$C_x = I_x \cdot C_{cm} / I_{cm}.$$

Подставив данные из условия, получим:

$$C(\text{Mn}) = 78 \cdot 3,0 \cdot 10^{-4} / 54 = 4,33 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Так как исходный раствор, приготовленный из навески стали, перед измерением был разбавлен, найдем его концентрацию с учетом разбавления:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_{\text{исх}}(\text{Mn}) \cdot 10 = 4,33 \cdot 10^{-4} \cdot 50$$

$$C_{\text{исх}}(\text{Mn}) = 2,165 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Рассчитаем массу марганца в исходном растворе (и, соответственно, в растворенной навеске):

$$m(\text{Mn}) = C_{\text{исх}}(\text{Mn}) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot A(\text{Mn}) = 2,165 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 \cdot 54,938 = 0,0297 \text{ (г)}.$$

Содержание марганца в стали:

$$\omega(\text{Mn}) = (m(\text{Mn}) / m_{\text{навески}}) \cdot 100\% = (0,0297 / 4,9912) \cdot 100\% = 0,60\%.$$

Ответ: $\omega(\text{Mn}) = 0,60\%$.