**3-4 дәріс. Молекулярлы абсорбциялық спектроскопияның әдісі. Спектрофотометрия. Атомды абсорбциялық анализ. Атомды эмиссиялық анализ**

Спектрофотометрия (абсорбционная) — физико-химический метод исследования растворов и твердых веществ, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (2000—4000 Å), видимой (4000—7600 Å) и инфракрасной (>7600 Å) областях спектра. Основная зависимость, изучаемая в Спектрофотометрии — зависимость интенсивности поглощения падающего света от длины волны. Спектрофотометрия широко применяется для изучения строения и состава различных соединений (комплексов, красителей, аналитических реагентов и т. д.), для качественного и количественного определения веществ (определения следов элементов в металлах, сплавах, технических объектах). Приборы Спектрофотометрии — спектрофотометры.

Спектрофотометры могут работать в различных диапазонах длин волн — от [ультрафиолетового](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%BB%D1%8C%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%84%D0%B8%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B5_%D0%B8%D0%B7%D0%BB%D1%83%D1%87%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5) до [инфракрасного](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BD%D1%84%D1%80%D0%B0%D0%BA%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%B8%D0%B7%D0%BB%D1%83%D1%87%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5). В зависимости от этого приборы имеют разное назначение. а рисунках приведены две основные схемы спектрофотометров, измеряющих спектральный апертурный коэффициент отражения данного объекта относительно рабочего стандарта с известной спектральной характеристикой:

Измеряемый образец освещается белым светом. [Монохроматор](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D1%85%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%80) расположен в исходящем потоке. Для улучшения характеристик и точности измерений в современных спектрофотометрах также используются [двойные монохроматоры](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B2%D0%BE%D0%B9%D0%BD%D0%BE%D0%B9_%D0%BC%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D1%85%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%80)

Измеряемый образец освещается монохроматическим светом.

 Есть две схемы построения спектрофотометров: спектрофотометр в виде клиновидной пластинки и с применением гетеродинной схемы приема светового излучения.

*Спектрофотометр в виде клиновидной пластинки*

 Спектрофотометр выполнен в виде клиновидной пластинки, на одну из поверхностей которой нанесен тонкий, частично пропускающий слой, а на другую поверхность нанесено отражающее покрытие, частично пропускающее световое излучение.

 Принцип работы спектрофотометра основан на регистрации интерференционных полос стоячей световой волны путём проецирования изображения системы интерференционных полос на фоточувствительные линейки. При этом метод обработки сигнала отличается от традиционной Фурье-спектроскопии лишь тем, что преобразованию подвергаются сигналы не временной, а пространственной частоты. Спектрофотометр обладает высокой помехоустойчивостью к некогерентному световому излучению.

### Источники излучения

Основными источниками излучения являются:

* *А* (свет лампы накаливания, 2856 К);
* *С* (непрямой солнечный свет, 6774 К);
* *D* (дневной свет, 5000 К);
* *D65* (дневной свет, 6500 К);
* *F11* (флуоресцентное излучение узкого диапазона отвечающее трубке Philips TL84);
* и т. п.
* **Атомды-абсорциялық талдау**
* Атомды-абсорбциялық әдіс көзге көрінетін және ультракүлгін диапазондарда бос атомдармен энергия жұтылуына негізделіп, заттың элементтік құрамын анықтайтын әдістерінің бірі. Ол элементтердің аз мөлшерін жалпы мөлшерде, жылдам, селективті және дәл анықтап береді. Осы әдіспен шамамен 60-70 элементтер, негізінен металдар, 10-12-10-6 г/мл концентрацияларында анықталады, дегенмен атомды-абсорбциялық спектроскопия әдісін тек бір элементтік талдау түрінде қолданған тиімді. Әдісте зерттелетін қосылыс алдын-ала атомизация процесіне түседі, яғни белгілі заттың атомдық бу күйіне ауысуы талдаудың өте маңызды сатысы болып саналады.
* Ол үшін жоғарғы температураның негізгі көзі - атомизатор қолданылады, ол – барлық атомды - абсорбциялық спектрометрдің маңызды құраушы бөлігі болып табылады және де анықталатын элементті атомдық буға айналдыру үшін спектрофотометриядағы «кюветаның» аналогы ретінде қызмет етеді. Атомизациялаудың негізгі екі әдісі бар: жалынды және электротермиялық (жалынды емес).
* Жалынды атомизация. Бұл әдісте жоғары температураның көзі ретінде жалын қолданылады. Атомизатор ретінде жанарғы қолданылады. Оған үздіксіз жанғыш газ бен тотықтырғыштың қоспасы арқылы зерттелетін ерітінді бүріккіш тозаңдату процесі арқылы сіңіріліп кететіндей етіп жіберіліп отырады. Атомды - абсорбциялық әдісте көбінесе төмендегідей жанғыш қоспалардың құрамы қолданылады:
* жарқыратқыш газ-ауа 1500-18000С
* ацетилен-ауа 2200-23000С
* ацетилен-азоттың қос тотығы 2700-29000С
* Электртермиялық атомизация (атомдану)**.** Электртермиялық атомизация әдісін Б.В. Львов ұсынған болатын. Бұл әдісте атомизатор ретінде күшті электр тоғымен қыздырылатын графиттен жасалған кішкентай құбыр (ұзындығы бірнеше сантиметр, ішкі диаметрі 1 см - ге дейін) болады. Үлгі атомизаторға арнайы саңылау арқылы енгізіледі. Жалынды атомизаторға үлгі үздіксіз беріліп отыратын болса, электролиттік атомизацияда барлық талдау үшін үлгінің бір ғана тамшысы жеткілікті. Графиттің тез жанып кетпеуін қамтамасыз ету үшін атомизаторды арнайы инертті газ (көбінесе тазалығы жоғары аргон газына) атмосферасына енгізіп қояды (немесе толтырылады). Графитті атоматизатордың температурасын қыздыратын тоқ щамасы мәнін өзгерту арқылы ауыстырып отыруға болады. Максималды жұмысшы температура 2600-27000С болып саналады.
* Әдісте аналитикалық сигнал ретінде қозбаған бос атомдардың жұтылуы қарастырылады, сондықтан атомдану үшін энергия қосылыстардың қозуына емес ыдырауына ғана жеткілікті болғаны жөн. Қозған бөлшектердің саны жалпы санның 0,02-01% пайызынан аспау керек. Атомды - абсорбциялық әдістің спектрофотометриялық әдістен негізгі айырмашылықтары: біріншіден, атомдық спектрдің өздеріне тән сипатына, ал екіншіден, жоғары температуралық газдағы физико-химиялық процестердің төлсипаттылығына байланысты. Атомдану процесі алдында зерттелетін үлгі ерітінді күйінде дайындалады.
* Атомды - абсорбциялық талдау әдісінде де барлық абсорбциялық талдауларға сәйкес Бугер-Ламберт-Бер заңы орындалады:
* 
* Теңдіктегі It және I0  - өткен және түскен жарықтың қарқындылығы; l – жалын ұзындығы немесе атомдық бу қабатының қалыңдығы; k – төменгі деңгейдегі толқын ұзындығына сәйкес жұтылу коэффициенті; C – ерітінді концентрациясы; lgI0/It = A – атомдық жұтылу. Бірақ атомды - абсорбциялық талдау әдісі үшін бұл қатынастың ерекшеліктері бар. Біріншіден, кюветадағы ерітіндіге қарағанда атомдық бу бұлтының шектелген анық шекарасы болмайды, сондықтан *l* мәнінде қандай да бір «тиімді» жұтылу қабатының қалыңдығын ескеру керек. Екіншіден, С өлшемі газ фазасындағы атомизаторда анықталатын заттың бос атомдар концентрациясын Сат білдіруі керек, дегенмен аналитик үшін бұл мән бағаланбайды және ешкандай қызығушылық тудырмайды. Бұл жерде назар аударылатын негізгі мәселе атомизаторға берілетін зерттелетін үлгі ерітіндісіндегі анықталатын заттың концентрациясы. Соган орай атомизацияның қалыпты жағдайында жұтылатын қабаттың қалыңдығы *l* тұрақты, ал атомизатордағы бос атомдардың концентрациясы Сат үлгі ерітіндідегі анықталатын заттың концентрациясына С тура пропорционалды болады деп, теңдікті мына түрде жазуға болады:
* А = kС
* мұндағы: С – ерітіндідегі заттың концентрациясы, k - жоғарыда айтылған барлық фактордарды сипаттайтын жұтылу коэффициенті.
* *Сәулелендіру көздері*
* Бос атомдардың жұтылу жолақтарының спектральдық ені 10-2нм тең, яғни молекулалардың жұтылу жолақтарынан (1-100нм) айтарлықтай кіші. Сондықтан атомдық - абсорбцияда спектрофотометриямен салыстырғанда алынатын монохроматты сәулелену көзінің дәрежесіне деген талаптар қатал болып кетеді. Атомдық - абсорбцияда арнайы, жоғары монохроматты, қуатты сәулелену көзді – қуыс катоды бар лампа мен электродсыз разрядты лампалар қолданылады.
* Қуыс катоды бар лампа – кварцты саңылауы бар әйнектен жасалған ішкі бөлімі төмен қысымдағы инертті газбен толтырылған, оның ішінде екі электроды - катод пен аноды бар баллон. Анод та, катод та жоғары кернеулікке ие баллонға қосылған, катод белгілі бір (зерттелетін) элементтен тұрады, сыртынан тостағаншаға ұқсас келеді. Электродтарға кернеуді жібергенде инертті газ ионданып катодқа қарай ығысып одан металл атомдарын ығыстырады. Олар қозып өздеріне тән сызықты спектрлері арқылы элементтің бос атомдарына сай сәулеленуді береді. Сондықтан да әрбір анықталатын элементтің өз лампасы болу қажет, жартылай катодты лампаның сәулелену спектрі – катод материалының атомдық спектрі болады. Одан қарапайым монохроматор арқылы бір ғана қарқынды жолақты бөліп алып, оны сәйкесінше элементтің атомды - абсорбциялық анықталуына қолдануға болады. Кей жағдайда катодты лампа әртүрлі металдардың құймасынан жасалады, ол кезде лампаны өзгертпей бірнеше элементті анықтай аламыз.
* Электродсыз разрядты лампалар жартылай катодты лампаларға ұқсас, олардың айырмашылығы құрылысында, яғни олар - төмен қысымда металл буымен тұйықталған кварцты құбырлар. Электродсыз разрядты лампада таза зат аздаған мөлшерде болады, ол атомдық буға микротолқындық өріс арқылы қозып өтеді, сигналды тіркеу үшін жоғары сезгішті монохроматорлар қажет. Электродсыз разрядты лампалар, негізінен, бейметалдарды (As, Se, Те, Р) және ұшқыш металдарды (Hg, Rb, Cs) анықтау үшін қолданылады.
* Аталған сәулелену көздерінің маңызды кемшіліктерінің бірі болып олардың «тар аумақта»: әр лампа тек бір ғана элементтің анықтауына жарамдылығында.
* Атомдық – абсорбциялық әдісте Бер заңынан ауытқу себептері:
* 1) құралдық (сіңірілетін ортаның бірыңғай болмауы)
* 2) физика-химиялық (атомдардың қиын диссоциацияланатын қосылыстарға өтуіне қарай атомизацияның толық орындалмауы, атомдардың иондануы, жоғары температура әсерінен атомдардың қозған күйге өтуі)
* Әдісті орындау үшін қолданылатын атомды - абсорбциялық спектрометрдің қарапайым сызбанұсқасы Х-суретте көрсетілген.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Жарық көзі | → | Модулятор | → | Атомизатор | → | Монохроматор | → | Детектор | → | Тіркеуші құрылғы |

* Сызбанұсқа спектрофотометрдың нұсқасына ұқсас, модулятор міндетті түрде болу керек. «Кюветалық бөлімнің» орнына атомизатор болады. Монохроматор (дифракциялықы тор) әдеттегі спектрофотометрдегідей кюветалық бөлімге дейін емес, одан кейін (атомизатордан кейін) орналасқан. Спектрофотометрге қарағанда, бұл жерде монохроматордың рөлі үздіксіз кең спектр көзінен жіңішке спектральды жолақтарды бөліп шығару емес, артық спектральды жолақтарды жою болып табылады. Детектор ретінде фотоэлектронды көбейткіштер қызмет етеді. Сигналды тіркеу үшін көбінесе өзгерісті уақыт бойынша үздіксіз тіркеп отыратын жазу құрылғысы немесе басқа қондырғылар қолданылады.
* Әдістің метрологиялық сипаттамасы зерттелетін заттың төменгі шегімен ерекшеленеді. Жарықтың негізгі заңдылығындағы теңдеуде жұтылу коэффициенті k жалынды атомизация үшін 104-105, ал элетртермиялық атомдану үшін 106-108 құрайды, ол сәйкесінше зерттелетін компоненттің 10-7-10-6М (10-2-10-1мкг/мл) және 10-10-10-8М (10-5-10-3мкг/мл) мәндеріне сәйкес келеді. Спектрофотометрия әдісімен салыстырғанда атомды – абсорьциялық әдіс анағұрлым сезімтал. Атомды абсорбциялық әдістің жалынды түрінен электртермиялық түрінің артықшылығы атомдану эффективтілігінде болып саналады. Керісінше қайталанымдылық параметрі бойынша жалынды атомды абсорбция электртермиялық түрінен жақсырақ, жалынды түрде Sr ~2-5% құрайды.

**Атомно-эмиссионный анализ**

В методе атомно-эмиссионной спектроскопии измеряется испускание излучения оптического диапазона возбужденными свободными атомами. В атомной эмиссии, как и в атомной абсорбции, для перевода определяемого элемента в состояние атомного пара используется источник высокой температуры - атомизатор. Одновременно здесь он является и источником возбуждения атомов. Таким образом, в атомно-эмиссионном методе возбуждение атомов имеет термический характер.

|  |  |
| --- | --- |
| Атомы, находящиеся в возбужденных состояниях, могут испускать фотоны множества различных частот, давая многолинейчатый спектр. Переходы, завершающиеся в основном состоянии составляют главную (резонансную) серию линий (соответственно, в абсорбционном спектре резонансные линии соответствуют переходам из основного состояния). Наблюдаемое число линий в атомных эмиссионных |  |

спектрах обычно гораздо больше, чем в абсорбционных. В атомных абсорбционных спектрах наблюдаются только линии, соответствующие переходам из основного состояния (резонансные). Для процессов эмиссии переходы из основного состояния невозможны. Эмиссионные линии соответствуют переходам из различных возбужденных состояний в состояния с меньшими энергиями. Однако и в эмиссионных спектрах главная серия обычно имеет большую интенсивность, чем побочные.

*Атомизаторы в атомной эмиссии*

В атомно-эмиссионном анализе атомизатор служит для образования атомного пара и для возбуждения свободных атомов. Процесс возбуждения является эндотермическим. Поэтому в атомной эмиссии используются более высокотемпературные источники атомизации. Если в атомной абсорбции рабочие температуры не превышают 30000С, то в атомной эмиссии они могут достигать 100000С и выше.

Основные типы атомизаторов, используемых в атомно-эмиссионном анализе.

**Пламя.** Диапазон рабочих температур пламен от 1500 до 30000С. При столь низких температурах возбуждаются лишь атомы щелочных и щелочноземельных элементов (начиная с Са). Для определения этих элементов метод пламенной атомно-эмиссионной фотометрии является одним из лучших. Анализируемый раствор непрерывно распыляется в пламя с помощью форсунки - так же, как в атомно-абсорбционном анализе с пламенной атомизацией.

**Электрическая дуга.** Используется дуговой разряд как постоянного, так и переменного тока. Рабочие температуры составляют от 3000 до 70000С. Таких температур достаточно для атомизации и возбуждения большинства элементов, за исключением некоторых очень трудно возбудимых неметаллов (например, галогенов). Анализируемый твердый образец используется в качестве одного из электродов или наносится в твердом виде на один из электродов, образующих дугу (обычно используются графитовые электроды). При анализе растворов их предварительно выпаривают с твердым порошкообразным коллектором (графитовым). Серьезный недостаток дугового атомизатора - его низкая стабильность.

**Высоковольтная искра.** Отличительная особенность этого источника атомизации - отсутствие термодинамического равновесия между находящимися в нем частицами (атомами, ионами, свободными электронами). Его «эффективная» температура атомизации достигает 10000-120000С. Высоковольтная искра является одним из самых высокотемпературных источников атомизации. Техническая реализация анализа в дуговом и искровом разрядах весьма схожа.

**Плазменные атомизаторы.** Это - самые современные типы атомизаторов. Наилучшими аналитическими характеристиками обладает **высокочастотная индуктивно связанная аргоновая плазма (ИСП).** Источник ИСП представляет собой плазменную горелку достаточно сложной конструкции, состоящей из трех концентрических кварцевых трубок. В них с большой скоростью подаются потоки аргона. Самый внутренний служит для впрыскивания раствора пробы, промежуточный является плазмообразуюшим, а внешний служит для охлаждения плазмы; расход аргона в этом потоке особенно велик (10-20 л/мин). Аргоновая плазма инициируется («поджигается») искровым разрядом, а затем стабилизируется с помощью высокочастотной индуктивной катушки, окружающей верхнюю часть горелки; при этом возникает сильный кольцевой ток ионов Аr+. Рабочая температура ИСП составляет порядка 100000С.

*Помехи в атомной эмиссии*

1. Физико-химические (неполная атомизация)

2. Спектральные (излучение и поглощение фона, наложение атомных спектральных линий, самопоглощение)

*Метрологические характеристики атомно-эмиссионного метода*

Нижняя граница определяемых содержаний зависит от способа атомизации. При использовании универсальных атомизаторов (дуговой, искровой разряд) величины сн для большинства элементов имеют порядок 10-1 -100 мкг/мл, т.е. несколько хуже, чем в ААС. Применение ИСП снижает значения сн на 1-2 порядка ввиду более высокой стабильности этого источника атомизации. Для щелочных и щелочноземельных металлов очень низкие величины сн (до 10-4-10-3 мкг/мл) могут быть достигнуты при использовании пламени. Использование атомной эмиссии предпочтительнее для определения элементов, относящихся к двум «крайним» классам:

-с аномально низкими энергиями атомизации и возбуждения - щелочные, щелочноземельные металлы; источник атомизации - низкотемпературный (пламя);

-с аномально высокими энергиями этих процессов - W, Та, Zr, галогены: источник атомизации - высокотемпературный (ИСП, искра).

На долю атомной абсорбции, таким образом, остается «золотая середина».

Воспроизводимость в атомной эмиссии потенциально ниже, чем в атомной абсорбции. Для наиболее стабильных источников атомизации (пламя, ИСП) воспроизводимость почти такая же, как и в атомной абсорбции: Sr ~ 0,01-0,05.

Для улучшения воспроизводимости в атомной эмиссии широко применяют способ внутреннего стандарта. Внутренним стандартом называется компонент, содержание которого во всех образцах, используемых для построения градуировочного графика, а также в анализируемом образце, одинаковы.

Селективность в атомной эмиссии может лимитироваться как физико-химическими, так и спектральными помехами. Поэтому селективность атомно-эмиссионных методов в целом ниже, чем атомно-абсорбционных, для которых спектральные помехи играют меньшую роль.

Использование в качественном анализе. Важнейшей особенностью метода атомной эмиссии, отличающей его от рассмотренных ранее спектроскопических методов, является его широкое использование для качественного элементного анализа. Атомно-эмиссионный метод является многоэлементным методом анализа, позволяющим одновременно регистрировать и идентифицировать спектральные линии нескольких десятков элементов.

Принципиальная схема атомно-эмиссионного спектрометра приведена ниже.



Отсутствует внешний источник излучения. Другая особенность - возможное использование вместо монохроматора полихроматора - устройства, обеспечивающего возможность одновременной регистрации множества спектральных линий и - как следствие - возможность проведения экспрессного многоэлементного анализа. В качестве монохроматоров и полихроматоров обычно применяются призмы или дифракционные решетки.

В качестве детекторов в случае, если используются монохроматоры, применяют фотоэлектрические преобразователи (фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фотодиоды). При использовании полихроматоров применяют набор таких детекторов, обычно фотодиодов. Используют и другие способы регистрации. Наиболее распространенный из них - фотографический, при котором эмиссионный спектр фотографируют на фотопластинку. Интенсивность спектральной линии находят, измеряя почернение изображения линии на фотопластинке. Для массовых полуколичественных анализов применяют и приборы с визуальной индикацией (стилоскопы).

Әдебиет

1. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия, Оқулық Алматы, Экономика. 2011.- 474 б.
2. Аргимбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Алматы,2013,-204 б.(оқу құралы).
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х ч. Кн.2: Физико-химические методы анализа.- М.: Дрофа, 2003.- 384с.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова В.Г. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1991. – 256с.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высш. шк., 2003.- 559с.