

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Экология и природопользование»

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**«ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ»**

ЕКАТЕРИНБУРГ 2008

Пособие подготовлено кафедрой аналитической химии
Составитель:
Буянова Е.С.
Уральский государственный университет
2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
Введение	5
Глава 1. Общие положения	7
1.1. Электромагнитное излучение и его взаимодействие с веществом	7
1.2. Основы теории атомных и молекулярных спектров	11
1.3 Интенсивность атомных спектральных линий	25
1.4 Причины уширения спектральных линий	32
Глава 2. Аппаратура в оптической спектроскопии	36
2.1 Источники излучения	37
2.2. Монохроматизация излучения. Характеристики спектральных приборов	45
2.3 Приемники излучения	60
Глава 3. Методы атомной спектроскопии	70
3.1. Атомная эмиссионная спектроскопия	70
3.1.1 Источники возбуждения	73
3.1.2. Пробоподготовка. Способы введения пробы в плазму	86
3.1.3 Типы спектрометров в АЭС	89
3.1.4 Качественный, количественный и полуколичественный анализ	93
3.2 Атомно-абсорбционная спектроскопия	107
3.2.1 Аппаратура в ААС	110
3.2.2 Спектральные помехи	124
3.2.3 Практическое применение ААС	129
Глава 4 Молекулярная спектроскопия	130
4.1 Молекулярная абсорбционная спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области	131
4.1.1 Основы метода	131
4.1.2 Аппаратура в спектрофотометрии	153

4.1.3 Методы анализа	154
4.2 Флуоресцентная и фосфоресцентная спектроскопия	165
4.2.1 Теоретические основы	165
4.2.2 Количественный анализ	169
4.2.3 Аппаратура в люминесцентном анализе	173
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	181

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопические методы представляют собой один из важнейших разделов современной аналитической химии. На протяжении более чем двухсот лет оптическая спектроскопия применяется в различных областях науки, производства и медицины, в том числе в химии и биологии. Высокая специфичность оптической спектроскопии объясняется тем, что каждое вещество обладает своими спектральными свойствами, отличными от спектральных характеристик других веществ. С ее помощью можно устанавливать качественный и количественный состав различных проб. В отличие от других методов спектроскопии, таких как ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, масс-спектрометрия, для анализируемых с помощью оптической спектроскопии образцов практически нет ограничений. Измерения различных оптических параметров в зависимости от длины волны/энергии излучения (спектр) или временных параметров (кинетика) обеспечивают ценную информацию, которую не всегда можно получить другими аналитическими методами.

По сравнению с другими аналитическими методами оптическая спектроскопия обладает рядом преимуществ:

- метод не является разрушающим или агрессивным;
- измерения можно производить с любого расстояния - от нескольких миллиметров до нескольких сот километров (с самолетов и спутников) без физического контакта с образцом. Опасные и недоступные объекты легко поддаются анализу;
- легко исследуются жидкие, твердые или газообразные образцы, независимо от их оптических свойств. Для метода также не важно, является ли объект прозрачным, полупрозрачным или совершенно непрозрачным;
- по ширине охватываемого диапазона концентраций спектроскопические методы перекрывают все другие аналитические методы;
- радиоактивные маркеры, применяемые для исследований в биохимических и молекулярно-биологических процессах, все в возрастающей степени заменяются более дешевыми и безопасными люминесцентными маркерами, а

оборудование - недорогими люминесцентными спектрометрами.

Ввиду большого разнообразия спектроскопических методов освоение этой области аналитической химии задача далеко не простая. При выборе конкретного метода исследователь должен ответить на множество вопросов, касающихся фундаментальных методических основ. Например: в какой области длин волн проводить измерения? Какой метод выбрать для возбуждения излучения? Что за прибор имеется в наличии, какова его конструкция, возможности, годится ли он для решения поставленной задачи? Подобный систематический подход облегчает и изучение новейших достижений в области спектроскопии, которые, как правило, осуществляются путем постепенного совершенствования как методов измерения, так и измерительной аппаратуры.

Глава 1. Общие положения.

1.1. Электромагнитное излучение и его взаимодействие с веществом.

Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, которая распространяется в вакууме со скоростью около 300000 км/с. Она может выступать в форме света, теплового и ультрафиолетового излучения, микро- и радиоволн, гамма- и рентгеновских лучей. Одни свойства электромагнитного излучения удобнее описывать, исходя из его волновой природы, другие - из корпускулярной. Характеристиками электромагнитного излучения с волновой точки зрения (как классической синусоидальной волны) являются длина волны, частота, амплитуда и скорость распространения. Для передачи электромагнитного излучения не требуется наличия какой-либо вещественной среды (как, например, для звуковых волн): оно может распространяться и в вакууме.

Для описания явлений поглощения и испускания электромагнитного излучения необходимо использовать представления о его корпускулярной природе. При этом излучение представляют в виде потока отдельных частиц - фотонов. Энергия каждой такой частицы находится в строгом соответствии с частотой излучения. Идеи о двойственном характере электромагнитного излучения можно использовать и при описании других микрочастиц (электронов, ионов) методами волновой механики.

С отдельными областями электромагнитного спектра связаны различные методы анализа. В табл. 1.1 приведен обзор этих методов во взаимосвязи с соответствующими спектральными диапазонами и характером процессов, протекающих при взаимодействии излучения с веществом. Отдельные области электромагнитного спектра часто перекрываются.

Табл.1.1

Взаимосвязь спектроскопических методов и областей электромагнитного спектра.

λ , м	Спектральная область	Тип квантового перехода	Спектроскопические методы
10^{-11} - 10^{-13}	γ -излучение	Возбуждение ядер, ядерные реакции	Ядерно-физические
10^{-8} - 10^{-11}	Рентгеновское излучение	Возбуждение внутренних электронов	Рентгеновская спектроскопия
10^{-5} - 10^{-8}	УФ излучение, видимое излучение, ближняя ИК область	Возбуждение валентных электронов	Абсорбционная, эмиссионная, флуоресцентная спектроскопия
10^{-3} - 10^{-6}	ИК излучение	Вращение и колебания молекул	Инфракрасная спектроскопия
10^{-1} - 10^{-3}	Микроволновое излучение	Вращение молекул	Микроволновая спектроскопия
Более 10^{-1}	Радиоволны	Неспаренные электроны в магнитном поле	Электронный парамагнитный резонанс
		Ядерные спины в магнитном поле	Ядерный магнитный резонанс

Волновая природа света

Характеристиками света как электромагнитной волны служат длина волны λ и частота ν . Частота – это число колебаний электрического поля за 1 сек. Она зависит только от природы источника излучения. Длина волны – это расстояние, пробегаемое волной за один полный период.

Связь скорости света, длины волны и частоты излучения описывает соотношение $\lambda = c/\nu$, где c -скорость света.

Прохождение света через оптически плотную среду (например, воздух) сопровождается взаимодействием излучения с валентными электронами молекул вещества, в результате чего скорость распространения излучения уменьшается. Поскольку частота излучения при этом остается постоянной, длина волны изменяется. Уменьшение скорости света при прохождении его через вещественную среду объясняется периодической поляризацией атомов или молекул среды. При этом часть энергии излучения поглощается средой и через приблизительно 10^{-14} с высвобождается в том же количестве. Поэтому никакого результирующего поглощения энергии не наблюдается.

Мерой степени взаимодействия излучения с материалом среды служит показатель преломления n . Абсолютный показатель преломления равен отношению скорости света в вакууме c к скорости распространения излучения в данной среде $n=c/v_{\text{среды}}$. Показатель преломления зависит от длины волны излучения. Изменение показателя преломления при изменении длины волны (частоты) называется *дисперсией*. Если зависимость показателя преломления от длины волны линейна, то такая дисперсия называется нормальной. Резкое изменение показателя преломления в узком диапазоне длин волн называется аномальной дисперсией. Материалы, дающие как нормальную, так и аномальную дисперсию, используются для создания спектральных приборов.

При переходе света из оптически менее плотной в оптически более плотную среду показатель преломления изменяется скачкообразно согласно закону преломления: $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = n_2$, где n_1 – показатель преломления менее плотной среды, n_2 – показатель преломления более плотной среды (для воздуха $n_1=1$).

При прохождении излучения через границу раздела двух сред всегда наблюдается и частичное отражение света. Доля отраженного света зависит от угла его падения. При падении света с интенсивностью I_0 перпендикулярно границе раздела доля отраженного света составляет: $\frac{I_{\text{отп}}}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$

Если направление распространения света изменить на противоположное (из более плотной среды в менее плотную), то в результате преломления луч станет в большей мере отклоняться от перпендикуляра к границе раздела. При некотором угле падения это отклонение составит 90° , а при дальнейшем его увеличении будет наблюдаться только отражение, но не преломление. Величина предельного угла полного отражения не зависит от длины волны. Поскольку в случае полного отражения $\sin \alpha = 1$, то предельный угол полного отражения $\sin \beta = \frac{1}{n_2}$.

Часть энергии проходящего через среду света высвобождается за счет поляризации частиц среды. При этом высвобождаемая энергия распространяется во всех направлениях. Если частицы, составляющие среду, достаточно малы по сравнению с длиной волны излучения (как, например, атомы или молекулы), то доля света, распространяющаяся в направлении отличном от первоначального, очень невелика. Однако и в этом случае часть света рассеивается, а интенсивность светового потока вдоль первоначального направления уменьшается тем сильнее, чем больше размер частиц. Для молекул или молекулярных ассоциатов, размеры которых значительно меньше чем длина волны излучения, рассеяние света называется релеевским рассеянием. Рассеяние света на более крупных - коллоидных – частицах называется тиндалевским. Еще один вид рассеяния света – комбинационное (рамановское) рассеяние, которое сопровождается изменением колебательной энергии рассеивающих частиц. Это явление лежит в основе метода комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии).

Корпускулярная природа электромагнитного излучения.

Для описания электромагнитного излучения как потока частиц (фотонов, или квантов света) служит соотношение, выведенное Эйнштейном:

$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, где h – это фундаментальная физическая постоянная, называемая постоянной Планка или квантом действия. Таким образом, энергия одного фотона прямо пропорциональна частоте и обратно пропорциональна длине волны электромагнитного излучения. В ходе поглощения лежащего в опре-

деленной области спектра излучения, отдельный атом, ион или молекула взаимодействует с фотоном и переходит из основного энергетического состояния в возбужденное.

Испускание излучения наблюдается тогда, когда частица, находящаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией. При этом избыток энергии высвобождается в виде фотона. Для перевода частицы в возбужденное состояние можно использовать поглощение излучения от внешнего источника, высокую температуру (в пламени или плазме), бомбардировку электронами или ионами и другие методы.

Кроме классификации по типу электромагнитного излучения спектроскопию можно классифицировать по ряду других признаков.

1. По характеру взаимодействия излучения с веществом спектроскопию делят на спектроскопию поглощения (абсорбционная), испускания (эмиссионная), рассеяния (комбинационного рассеяния) и отражения (спектроскопия отражения).

2. По изучаемым объектам спектроскопию подразделяют чаще всего на атомную и молекулярную.

3. По способу регистрации спектра методы делят на визуальные, фотографические и фотоэлектрические.

1.2. Основы теории атомных и молекулярных спектров

В нормальном (невозбужденном) состоянии частицы вещества (атом, молекула, ион) обладают минимальной энергией. При возбуждении они переходят в состояние с увеличением запаса энергии и пребывают в нем какое-то определенное время, после чего возвращаются в исходное состояние, отдавая избыточную энергию в виде электромагнитного излучения. Каждому возможному переходу между уровнями энергии соответствует определенная спектральная линия, характеризующаяся в спектре определенной частотой или длиной волны.

Атомные спектры

Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения и испускания света свободными атомами, а также их люминесценции. При исполь-

зовании излучения УФ- и видимой области спектра возбуждаются валентные, а рентгеновской - внутренние электроны атомов. Для перевода вещества в атомный пар и его возбуждения чаще всего используется высокотемпературное воздействие на него. При этом возможно возникновение спектров трех типов: непрерывных (или сплошных), полосатых и линейчатых. Излучение с непрерывным спектром испускается раскаленными твердыми телами. Непрерывные спектры испускания и поглощения можно наблюдать как для атомов, так и для отдельных молекул в плазме. Непрерывные спектры не являются характеристичными для отдельных элементов и сильно зависят от условий термического возбуждения. Полосатые спектры типичны для молекул, находящихся при высокой температуре - CN, CH, C₂, SrOH. Эти спектры отражают сложные процессы, связанные с изменением электронной, колебательной и вращательной энергии молекул. Линейчатые спектры обусловлены процессами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов. Именно спектры этого типа представляют наибольший интерес для аналитической химии.

Число спектральных линий в линейчатом спектре определяется числом возможных электронных переходов в атоме. Структура спектра элемента определяется возможными значениями внутренней энергии его атомов. Внутренняя энергия атома в условиях получения оптических спектров зависит только от энергии оптических электронов, которая, как и любой другой вид внутренней энергии, может изменяться только дискретно.

Например, в невозбужденном атоме натрия Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ оптический электрон находится в состоянии $3s$, а при возбуждении атома он из состояния $3s$ может перейти в состояние $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$ и т. д.

Каждому состоянию оптического электрона соответствует определенная внутренняя энергия атома, определенный энергетический уровень. Поэтому переход оптического электрона из одного возможного состояния в другое сопровождается соответствующим изменением энергетического уровня атома. Число энергетических состояний оптических электронов и их энергия, а, следовательно, и структура спектра полностью зависят от строения атома: от заряда ядра,

строения внутренних электронных оболочек, числа и состояния оптических электронов.

Атомы одного элемента имеют одинаковое строение и поэтому одинаковый набор возможных состояний оптических электронов. Атомы разных элементов имеют различное строение, и поэтому их уровни и спектры отличаются друг от друга.

Рассмотрим структуру уровней и спектр самого простого из атомов - атома водорода, имеющего всего один электрон. Энергия электрона в атоме водорода зависит только от силы взаимодействия его с ядром и характеризуется значением главного квантового числа n . Самый нижний уровень E_0 (рис. 1.1) отвечает невозбужденному состоянию атома, когда электрон находится на ближайшем из возможных расстояний от ядра ($n=1$) и наиболее прочно с ним связан.

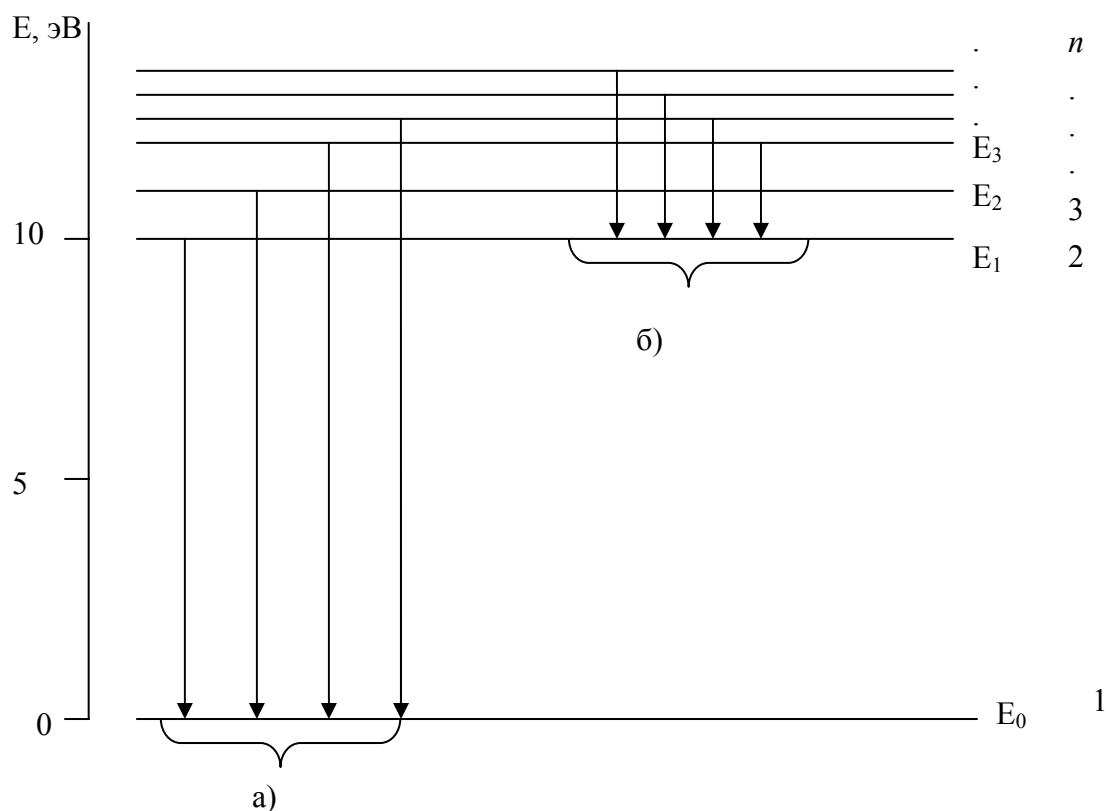


Рис.1.1 Структура уровней и спектр атома водорода: а) – главная, б) – побочная серия

Условно внутренняя энергия невозбужденного атома принята равной нулю. Все остальные уровни соответствуют большей или меньшей степени воз-

буждения атома. При возбуждении электрон, принимая извне дополнительную энергию, удаляется от ядра, переходя из состояния с $n=1$ в состояние с $n=2, 3, 4, 5, 6, \dots$. Так как в атоме водорода электрон находится очень близко к ядру, переход его даже на первый возбужденный уровень требует сравнительно большой энергии (10.2 эВ). По мере удаления электрона от ядра (увеличение n) перевод его на более высокие уровни облегчается, разность энергий соседних уровней уменьшается, расстояния между уровнями сокращаются. Самый верхний уровень отвечает энергии, которую надо сообщить атому для отрыва от него электрона. Этот процесс называют *ионизацией* а необходимой для ионизации энергию - *энергией ионизации* или *потенциалом ионизации*. Энергия ионизации атома водорода 13.53 эВ.

При возбуждении атома электрон может принимать энергию только определенными порциями, равными разности двух уровней. При ионизации он может принять любую энергию, часть которой пойдет на ионизацию, а часть - на энергию поступательного движения свободного электрона (кинетическую энергию электрона). При переходах электрона между дискретными уровнями, сопровождающихся выделением или поглощением фотонов, получается линейчатый спектр. Длина волны каждой линии определяется разностью энергий двух уровней, между которыми совершается переход. Каждая линия в эмиссионном спектре характеризуется *энергией возбуждения* (или потенциалом возбуждения). Так называют энергию верхнего уровня линии. Линии, имеющие одинаковую энергию возбуждения, называют *гомологичными*. Гомологичные линии одного элемента имеют одинаковый верхний уровень и разные нижние.

Все линии в спектре водорода отчетливо группируются в серии. У линий одной серии один и тот же нижний уровень и разные верхние. Линии с нулевым нижним уровнем составляют *главную серию*. Остальные серии линий, для которых нижним является второй, третий, четвертый и т. д. уровни, называют *побочными сериями*. Расстояния между нижними уровнями самые большие, поэтому линии главной серии лежат в самой коротковолновой области. Их длины волн меньше 200 нм. В пределах одной серии линии сгущаются к коротковол-

новой части спектра, переходя в сплошной спектр, который простирается на достаточно широкий диапазон длин волн. Интенсивность непрерывного спектра велика в непосредственной близости к наиболее коротковолновой линии серии и быстро уменьшается по мере удаления от нее.

Для атома водорода можно, в соответствии с моделью Бора, записать следующее соотношение между энергией испущенного фотона и главными квантовыми числами электронных уровней энергии:

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \text{ где } \bar{\nu} - \text{волновое число (см}^{-1}\text{)}, R - \text{постоянная Ридберга, } n_2, n_1 -$$

главные квантовые числа электронных уровней более высокой и более низкой энергии, соответственно.

Для водородоподобных ионов (отличающихся от атома водорода только зарядом ядра - He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}) в уравнение необходимо включить и заряд ядра.

$$\bar{\nu} = Z^2 R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Спектры водородоподобных ионов имеют структуру, аналогичную спектру водорода. Различие состоит лишь в длинах волн линий. При повышении заряда ядра в ряду He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ... увеличивается энергия связи между единственным электроном и ядром, и, соответственно, увеличивается энергия возбуждения. Поэтому чем больше заряд ядра иона, тем больше расстояние между его уровнями и тем меньше длина волны линий в его спектре. В отличие от атома водорода в атомах всех остальных элементов имеется два (в атоме гелия) и больше электронов. Все электроны атома взаимодействуют с ядром и одновременно друг с другом. Энергия оптических электронов определяется характером взаимодействия с ядром, и с другими электронами. Взаимодействие с ядром, как и в случае атома водорода, характеризуется значением главного квантового числа n . Межэлектронные взаимодействия сложны и многообразны. Они зависят от общего числа электронов в атоме и от их состояния. Так, благодаря различному межэлектронному взаимодействию, электроны с одинаковым n имеют разную энергию в зависимости от того, в каком состоянии: они находятся: s , p , d , f (т. е. каковы их орбитальные квантовые числа).

Таким образом, наличие межэлектронного взаимодействия в многоэлектронных атомах приводит к увеличению числа возможных энергетических состояний оптических электронов и, следовательно, к увеличению числа энергетических уровней атома.

Сходные закономерности в спектрах можно наблюдать и для других элементов, следующих друг за другом в Периодической системе. Эта закономерность известна как правило сдвига Коссея-Зоммерфельда. Оно гласит, что спектр каждого элемента подобен спектру однократно ионизированного атома элемента, следующего за ним. Эта же закономерность распространяется и на многократно ионизированные атомы. Так, наблюдается сходство в атомных спектрах в рядах Na , Mg^+ , Al^{2+} , Si^{3+} , или Al , Si^+ , P^{2+} , S^{3+} ...

Энергетическое состояние атома в целом принято характеризовать суммарными квантовыми числами: L - суммарное орбитальное квантовое число, S - суммарное спиновое квантовое число. В зависимости от состояния всех электронов атома и характера взаимодействия между ними суммарное орбитальное квантовое число может принимать значения целых чисел: 0, 1, 2, 3, 4 и т.д., которые обозначают заглавными буквами S, P, D, F, \dots . Например, если $L=0$, атом находится в S -состоянии, или, иначе говоря, на S -уровне, $L=1$ - атом в состоянии P (на P -уровне), и т.д. Численное значение L можно подсчитать как алгебраическую сумму магнитных квантовых чисел m_l всех электронов атома. Суммарное спиновое квантовое число S равно сумме спиновых квантовых чисел всех электронов атома. В результате взаимодействия между электронами может происходить расщепление энергетических уровней атома на подуровни. Расщепленными могут оказаться и основной уровень, и возбужденные. При этом у одного и того же атома, в зависимости от состояния его оптических электронов и характера их взаимодействия с другими электронами, одни уровни расщепляются на большее число подуровней, другие - на меньшее, а третьи - совсем не расщепляются.

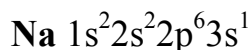
Максимальное число подуровней, на которое может расщепляться уровень при данном значении суммарного спинного квантового числа, называют

мультиплетностью уровня.

Мультиплетность M можно подсчитать по формуле:

$M=2S+1$, где S – суммарное спиновое квантовое число.

Например, найдем суммарное спиновое квантовое число и мультиплетность атомов натрия, кальция и марганца, находящихся в основном состоянии.

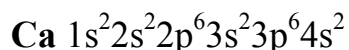


Для электронов, имеющих противоположные спины, сумма спиновых квантовых чисел равна нулю:

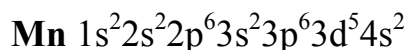
$$m_{s1}=+1/2, m_{s2}=-1/2, S=m_{s1}+m_{s2}=+1/2-1/2=0$$

Такие электроны называют *спаренными*. Два электрона, находящиеся на одной орбитали, спарены. В атоме натрия всего один неспаренный электрон в состоянии $3s$. Сумма всех спиновых квантовых чисел равна квантовому числу этого электрона $S=m_s=1/2$.

Мультиплетность основного состояния $M=1/2 \cdot 2 + 1 = 2$



Все электроны атома кальция спарены, поэтому $S=0$, $M=0 \cdot 2 + 1 = 1$



В атоме марганца пять неспаренных электронов. Поэтому $S=1/2 \cdot 5 = 5/2$, $M=5/2 \cdot 2 + 1 = 6$

Мультиплетность принято указывать цифрой в левом верхнем углу у символа уровня 2P , 2S . В зависимости от мультиплетности принято уровни называть: *синглетный* ($M=1$), *дублетный* ($M=2$), *триплетный* ($M=3$) и т.д. Совокупность линий, отвечающих переходу между двумя расщепленными уровнями, называют мультиплетом (дублет, триплет и т.д.).

Орбитальное и спиновое число образуют число $j=L+S$, или $j=L-S$ (связь Рассела-Саундерса). Электронное состояние атома обозначается специальным символом – термом: $n^M L_j$, где n – главное квантовое число, M – мультиплетность. Например, для атома натрия в основном состоянии терм записывается как $3^2S_{1/2}$, в возбужденном состоянии $3^2P_{1/2}$ и $3^2P_{3/2}$.

Существуют правила отбора, указывающие разрешенные и запрещенные переходы. Вероятность переходов, запрещенных правилами отбора, значительно меньше вероятности разрешенных переходов, и поэтому они совершаются реже. Линии, отвечающие запрещенным переходам, могут либо вовсе не появиться в спектре, либо будут малой интенсивности.

Основные правила отбора

1. Разрешены переходы с S -уровней на P , с P -уровней на D и S ; с D на P и F (т.е. L меняется на ± 1), т.е. $S \leftrightarrow P \leftrightarrow D \leftrightarrow F$

2. Разрешены переходы только между уровнями одной мультиплетности. Это правило может нарушаться, особенно в спектрах атомов с большим зарядом ядра. Тем не менее, линии, соответствующие запрещенным переходам, оказываются слабее линий разрешенных переходов.

Молекулярные спектры

Спектры молекул в отличие от спектров атомов состоят из очень большого числа линий, которые группируются в полосы (полосатые спектры), а иногда и из широких сплошных спектральных участков. Полная энергия молекулы обычно представляется как сумма энергий электронной E_e , колебательной E_v и вращательной E_r .

Все виды энергии квантованы, при этом колебательные кванты меньше электронных, а вращательные -- меньше колебательных, т.е. $E_e > E_v > E_r$.

Электронные спектры молекул

Для молекулярных электронных переходов также справедливы определенные правила отбора. Они связаны с изменением спинового состояния, симметрии молекулярных орбиталей, колебательных квантовых чисел (принцип Франка-Кондона) и другими факторами.

Светопоглощение молекул в УФ-видимой области связано с возбуждением валентных электронов, находящихся в различных состояниях: n , σ -, π -электронов (обычно в органических соединениях), d -, f -электронов (в ионах металлов), а также с электронными переходами с переносом заряда (в комплексных соединениях).

Разделение молекулярных орбиталей на n , σ -, π - орбитали связано с различным характером распределения электронной плотности. Для σ -орбиталей электронная плотность распределена симметрично относительно оси, связывающей ядра атомов. π -Орбитали характеризуются симметрией относительно плоскости, проходящей через два или более ядер. σ - и π -Орбитали могут быть связывающими или разрыхляющими. n -Орбитали локализованы на гетероатоме. Они являются не связывающими. В отличие от связывающих орбиталей, для них не существует парной разрыхляющей орбитали.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ - переходы связаны с самыми большими изменениями энергии. Они наблюдаются главным образом в вакуумной УФ-области (например, для насыщенных углеводородов). Коротковолновая полоса поглощения молекулы CH_4 лежит при 125 нм. Гомологи метана поглощают в более длинноволновой области, поскольку для возбуждения электронов связи C-C требуется меньше энергии, чем для связи C-H. Поскольку измерения при длинах волн меньше 190 нм возможны только с применением специальных вакуумных спектрометров, для аналитической практики $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы представляют незначительный интерес.

$n \rightarrow \sigma^*$ -Переходы наблюдаются в более длинноволновой области спектра по сравнению с $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходами. Значение длины волны в максимуме поглощения зависит от характера связи гетероатома и его электроотрицательности. В табл. 1.2 приведены характеристики некоторых полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов.

Чтобы различить $n \rightarrow \sigma^*$ - и $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы, можно использовать явление протонирования гетероатома (например, азота) в кислых средах. При этом полоса $n \rightarrow \sigma^*$ -перехода исчезает, поскольку присоединенный протон блокирует свободную электронную пару гетероатома.

$n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы имеют для аналитической химии наибольшее значение. Они находятся в наиболее длинноволновой области и имеют наибольшую интенсивность (вероятность перехода) по сравнению с переходами всех других типов.

Табл. 1.2

Характеристики полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов для молекул, содержащих гетероатомы.

Соединение	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
H ₂ O	167	1480
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ OH	184	150
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900

Рассмотрим молекулу с изолированной π -связью (этилен). Электроны π -связей более легко возбудимы, чем электроны σ -связей. Полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода лежит при 162 нм. Замещение водорода в молекуле этилена алкильным радикалом приводит к батохромному (в длинноволновую область) сдвигу полосы поглощения. Типичные группы-хромофоры (носители окраски) и их характеристики приведены в табл. 1.3

Табл. 1.3

Характеристики полос $n \rightarrow \pi^*$ -переходов для некоторых хромофорных групп

Группа	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
>C=N–	240	159
>C=O–	280	20
–N=N–	350	12.6
>C=S–	500	10
–N=O	660	20

Из теории строения молекул известно, что сдвиг полос поглощения в длинноволновую (вплоть до видимой) область особенно значителен, если отдельные хромофорные группы находятся в сопряжении друг с другом. Дополнительный батохромный сдвиг возникает при сопряжении хромофорных групп

с электронодонорными (ауксохромы) или электроноакцепторными (антиауксохромы) группировками. Примеры приведены в табл. 1.4

Табл. 1.4

Характеристики полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов для некоторых сопряженных связей

Группа	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
–C=C–	170	16000
–C=C–C=C–	220	21000
–C=C–C=C–C=C–	260	35000
>C=O–	166	
–C=C–C=O	240	
–C=C=C–C=O	270	

В УФ- и видимой области можно наблюдать и полосы, обусловленные переходами *d*- и *f*-электронов. Для *d-d*-переходов в комплексах ионов металлов максимально возможные величины молярных коэффициентов поглощения составляют лишь 100-1000 л·моль⁻¹·см⁻¹. Для аналитической химии особенно важны соединения, имеющие в своем спектре полосы с переносом заряда. Они возникают при взаимодействии атомов - донора и акцептора электронов. Типичными примерами могут служить многие комплексы ионов металлов с органическими реагентами, например, иона Fe²⁺ (акцептор электронов) с 1,10-фенантролином (донор электронов). Для таких полос молярные коэффициенты поглощения достигают значений 10000 и выше.

Вращательные и колебательные спектры.

Вращательная спектроскопия изучает процессы периодического изменения ориентации дипольных моментов молекулы. Этим методом можно исследовать лишь молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом, например, HCl. неполярные молекулы такие, как H₂, методом вращательной спектроскопии исследовать нельзя.

Для возбуждения вращения молекулы требуется энергия, приблизительно в тысячу раз меньшая, чем для возбуждения колебаний. В свою очередь, для возбуждения колебаний также требуется лишь тысячная доля энергии, необходимой для возбуждения высших энергетических состояний валентных электронов.

Для описания вращательных переходов в молекуле используется модель жесткого волчка (рис.1.2).

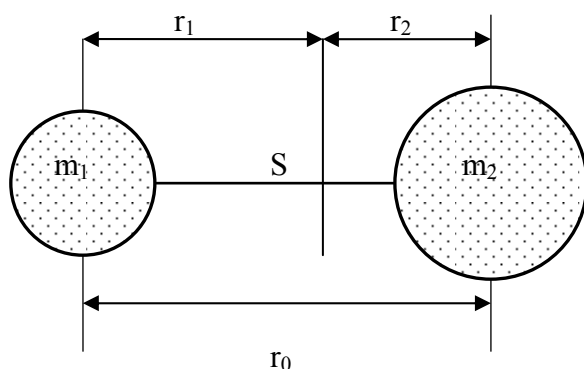


Рис.1.2. Модель гантелеобразной двухатомной молекулы.

Пусть двухатомная молекула состоит из атомов с массами m_1 и m_2 , расстояние между которыми r_0 фиксировано. Расстояния соответствующих атомов от центра масс молекулы S обозначим как r_1 и r_2 .

Момент инерции I такой молекулы равен
$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2$$

где символом μ обозначена так называемая приведенная масса.

Вращательные переходы, как и другие изменения внутренней энергии микрочастиц, квантуются. Возможные значения энергии вращательных состояний связаны с моментом инерции и вращательным квантовым числом J следующим образом:
$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Эту энергию можно охарактеризовать при помощи вращательного термина $F(J)$ - величины, имеющей размерность см^{-1} и равной энергии вращательного состояния, деленной на произведение $h \cdot c$:
$$F(J) = \frac{E}{hc}$$
. Коэффициент, стоящий в

формуле перед квантовым числом, называется вращательной постоянной и обозначается B . Он имеет размерность $\text{кг}\cdot\text{м}^2$: $B = \frac{h^2}{8\pi^2 cI}$

Для вращательных переходов существует правило отбора: $\Delta J = \pm 1$

Следовательно, вращательный спектр состоит из набора линий, отстоящих друг от друга на равные промежутки $2B$. Волновое число каждой такой линии равно $\bar{\nu} = 2B(J + 1)$.

Однако в экспериментальном спектре расстояния между соседними линиями закономерно уменьшаются с увеличением волнового числа. Модель жесткого волчка несовершенна. Экспериментально наблюдаемые интенсивности спектральных линий проходят через максимум. Это связано с различиями в заселенностях соответствующих уровней и их различными статистическими весами. Для малых молекул, таких как HCl , энергии, необходимые для возбуждения вращательных спектров, находятся в ИК-области спектра. Для молекул большего размера, обладающих более высокими значениями момента инерции, эти энергии находятся в микроволновой области.

Колебания молекулы обычно представляют с помощью модели гармонического осциллятора для двухатомной молекулы (рис. 1.2). При возбуждении колебания такой молекулы межатомное расстояние изменяется на величину Δr . При этом возникает сила упругости F , связанная с Δr следующим соотношением классической механики: $F = -k\Delta r$, где k - силовая постоянная.

Для частоты колебаний гармонического осциллятора известно выражение: $\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (с^{-1}), где μ - приведенная масса молекулы.

Значения частот колебаний можно определить экспериментально. Из этих значений и известных масс атомов можно рассчитать силовые постоянные k связей в различных молекулах. Они являются мерой прочности химической связи.

Потенциальная энергия колебаний $E_{\text{пот}} = \frac{1}{2}k(\Delta r)^2$ возрастает с ростом Δr . В точке равновесия она равна нулю. Формула описывает параболу с вершиной, соответствующей равновесному расстоянию между атомами r_0 . Частота колебаний при этом от величины r_0 .

Как и вращательная, колебательная энергия молекул также квантуется. Возможные значения энергии дает решение уравнения Шредингера: $E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_{\text{кол}}$, где колебательное квантовое число v может принимать значения 0, 1, 2, 3, ... Отсюда следует, что колебания молекул происходят всегда: даже при $v=0$ колебательная энергия не равна нулю и составляет $h\nu_{\text{кол}}/2$. Этот вывод находится в полном соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга.

Термы колебательных состояний представляют собой набор равноотстоящих значений: $G(v) = \frac{E_v}{hc} = (v + \frac{1}{2})\bar{\nu}$. Для колебательных переходов правило отбора состоит в том, что $\Delta v = \pm 1$. Поэтому для гармонического осциллятора все линии для данного типа колебаний сливаются в одну. В действительности для определенного типа колебаний наблюдается несколько спектральных линий. Причина состоит в том, что любая молекула на самом деле представляет собой ангармонический осциллятор, где с уменьшением межатомного расстояния резко возрастают силы отталкивания. С другой стороны, межатомные расстояния не могут и бесконечно увеличиваться. Для ангармонического осциллятора разрешены и переходы с $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ и т.д. В результате в колебательном спектре наряду с основной частотой наблюдаются так называемые обертоны.

В соответствии с приближением Борна-Оппенгеймера энергетические термы колебательных и вращательных состояний суммируются, давая общий колебательно-вращательный терм: $S(v, J) = G(v) + F(J)$.

Для многоатомных молекул изменения положения молекул в трехмерном пространстве сводятся к поступательному, вращательному и колебательному движению. Молекула, состоящая из N атомов, имеет всего $3N$ степеней свободы

движения. Эти степени свободы распределяются между видами движения по-разному в зависимости от того, является молекула линейной или нет. Для молекул обоих типов существуют по 3 поступательных степени свободы. Число вращательных степеней свободы для нелинейных молекул равно 3, а для линейных - 2. Таким образом, на долю колебательных степеней свободы приходятся: $3N-5$ степеней свободы для линейных молекул, $3N-6$ степеней свободы для нелинейных молекул. Основные типы колебаний молекулы называются нормальными колебаниями. Они происходят независимо друг от друга. Это означает, что при возбуждении нормального колебания не происходит никакой передачи энергии для возбуждения других колебаний. Нормальные колебания являются симметричными: в этом случае все атомы колеблются в одной фазе и с одинаковой частотой. Несимметричные движения атомов приводят к более сложным колебаниям. Каждое колебание может быть представлено как линейная комбинация некоторых нормальных колебаний. С точки зрения формы колебаний различают:

- валентные колебания, которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния;
- деформационные колебания, при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными.

При поглощении ИК-излучения возбуждаются только те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента молекулы. В КР-спектрах проявляются колебания, связанные с изменением поляризуемости молекулы.

1.3 Интенсивность атомных спектральных линий.

Интенсивность спектральной линии связана с энергией, испускаемой (или поглощаемой) в единицу времени. Наиболее часто понятие интенсивности спектральной линии, наблюдаемой в спектре испускания, отождествляют с понятием яркости, которая определяется как мощность излучения, испускаемого в единицу телесного угла единичной площадкой источника, расположенной перпендикулярно направлению наблюдения. При исследовании спектров поглощения понятие интенсивности связывают с количеством поглощенной энергии

при соответствующей длине волны спектральной линии. Количественной мерой интенсивности поглощения может служить коэффициент поглощения.

Испускание может быть спонтанным (самопроизвольным), т.е. происходящим при отсутствии воздействий внешнего излучения, только в силу внутренних закономерностей, присущих атомам или молекулам. Испускание может быть и вынужденным, происходящим в результате воздействия внешнего излучения.

Поглощение всегда является вынужденным, поскольку при этом увеличивается энергия поглощающих излучение атомов или молекул.

Переходы с излучением между двумя заданными уровнями энергии - верхним E_m и нижним E_n (рис. 1.3) - характеризуются тремя важнейшими квантовыми характеристиками: вероятностью спонтанного испускания, вероятностью вынужденного испускания и вероятностью поглощения.

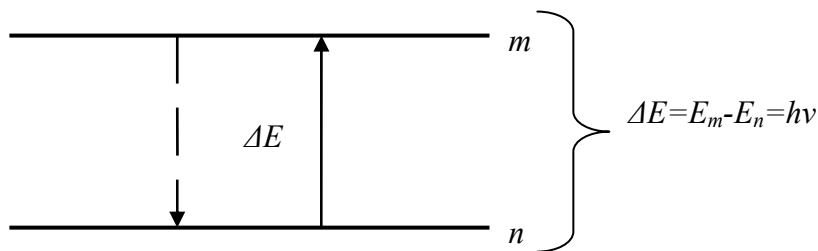


Рис.1.3 Электронные переходы между двумя энергетическими уровнями.

Интенсивность излучаемой спектральной линии I_{mn} , соответствующей спонтанному переходу с уровня m на уровень n , равна: $I_{mn} = N_m A_{mn} h \nu_{mn}$,

где $h\nu_{mn}$ - энергия кванта; A_{mn} - вероятность спонтанного перехода; N_m - концентрация атомов, находящихся в возбужденном состоянии, или заселенность уровня m .

Поскольку поглощение всегда является вынужденным, интенсивность линий в спектрах поглощения зависит не только числа поглощающих излучение частиц (заселенность уровня n) и вероятности поглощения перехода при поглощении B_{nm} , но и от числа фотонов, которые могут быть поглощены:

$$I_{mn} = N_n B_{nm} h \nu_{mn} p(\nu), \text{ где } p(\nu) - \text{плотность излучения}$$

Таким образом, интенсивности спектральных линий пропорциональны вероятностям переходов и заселенностям уровней, начальных для этих переходов.

Вероятность спонтанного излучательного перехода A_{mn} равна относительной убыли числа возбужденных частиц в единицу времени за счет этого перехода: $A_{mn} = \frac{N_{mn}}{N_m}$ (с⁻¹), где N_{mn} – число атомов, переходящих из состояния m в состояние n в единицу времени. Иначе говоря, величина A_{mn} равна доле частиц, спонтанно излучающих фотоны в единицу времени. Она обратно пропорциональна среднему времени жизни возбужденного состояния $\tau_{mn} = \frac{1}{A_{mn}}$ (с).

Вероятность поглощательного перехода B_{nm} – это поглощенных в единицу времени фотонов частоты $h\nu_{nm}$, приходящихся на одну частицу с энергией E_n и на единицу плотности излучения $\rho(\nu)$.

Интенсивность спектральных линий для случая термически равновесной плазмы.

В зоне возбуждения вещество находится в плазменном состоянии. Плазму можно рассматривать как смесь газов: электронного, ионного и атомного. Иначе говоря, *плазма* – это частично ионизованный газ, возникающий в термических источниках возбуждения.

Термически равновесной называют плазму, помещенную в изолированную систему и находящуюся в состоянии термодинамического равновесия. В этом случае заселенность уровней полностью определяется температурой, и распределение атомов по энергиям подчиняется закону Больцмана.

$$N_m = N g_m \frac{1}{Q} e^{-\frac{E_m}{kT}}, \text{ где } N - \text{общее число атомов в единице объема, } g_m - \text{статистический вес уровня } m:$$

$g_m = 2J + 1$, J – внутреннее квантовое число $J = L + S$.

Статистический вес уровня показывает, сколько электронов может находиться на уровне с заданными значениями квантовых чисел n, l, J .

Сумма по состояниям рассчитывается следующим образом:

$Q = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$ и является одинаковой величиной для всех уровней.

Формула для N_m определяет абсолютную заселенность уровня E_m при наличии термодинамического равновесия. От значения абсолютной заселенности можно перейти к выражению для относительной заселенности:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} e^{-\frac{E_m - E_n}{kT}}.$$

Как видно, относительная заселенность не зависит от общего числа частиц и значения статистической суммы. Заселенность уровня E_m по отношению к основному уровню E_0 равна: $\frac{N_m}{N_0} = \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m - E_0}{kT}}$. Так как $E_0=0$, то $N_m = N_0 \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m}{kT}}$ и это выражение представляет абсолютную заселенность уровня E_m , выраженную через заселенность N_0 основного уровня. В общем случае величина N_0 зависит от температуры и $N_0 = N - N_m$. Однако если температура плазмы не слишком высока, то величина N_m незначительна. Например, для первого возбужденного уровня атома натрия $3^2P_{1/2,3/2}$ при 2000 К отношение $\frac{N_m}{N_0} = 10^{-5}$, а при 5000 К -

$$\frac{N_m}{N_0} = 10^{-2}.$$

Поэтому принимают $N_0 \approx N_m$, т.е. общей концентрации атомов данного элемента в плазме. С учетом вышесказанного получаем выражение для абсолютной интенсивности спектральных линий, соответствующих переходу $E_m \rightarrow E_n$:

$$I_{mn} = N A_{mn} \frac{g_m}{g_0} h \nu_{mn} e^{-\frac{E_m}{kT}}$$

Проанализируем выражение и найдем зависимость от температуры для различных случаев:

1) если $E_m \ll kT$, т.е. $E_m/kT \ll 1$, то величина экспоненты близка к единице и интенсивность очень слабо зависит от температуры. Однако в этом случае нельзя считать $N_0 \approx N_m$ и необходимо учитывать убывание N_0 с ростом температуры.

2) Если $E_m \approx kT$, то наблюдается существенная зависимость интенсивности линий от температуры.

3) Если $E_m > kT$, то интенсивность линий от температуры зависит, но очень мала по абсолютной величине.

Очевидно, что с увеличением энергии уровня E_m интенсивность спектральных линий уменьшается, т.к. уменьшается заселенность уровня N_m и вероятность излучения с этих уровней. Поэтому наиболее яркими в спектре являются *резонансные* линии, отвечающие переходам с первого возбужденного на основной уровень.

Сложная зависимость интенсивности линий от температуры определяется также возрастанием степени ионизации атомов с ростом температуры. Количественно степень ионизации x можно выразить соотношением $x = \frac{N^+}{N} = \frac{N^+}{N^+ + N_0}$, где N^+ - число ионов, N – общее число частиц в плазме. Величина N^+ при наличии термодинамического равновесия определяется формулой Саха:

$$N^+ = \frac{N_0}{N_e} \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \text{ где } N^+, N_0, N_e - \text{число ионов, атомов, электронов,}$$

соответственно, в 1 см^3 , m – масса электрона, E_i – потенциал ионизации атома.

При наличии ионизации интенсивность линий нейтральных атомов уменьшается: $I_{mn} = (1-x)N_m A_{mn} h \nu_{mn}$, а интенсивность ионных линий (переход $k \rightarrow r$) возрастает: $I_{kr} = x N_k A_{kr} h \nu_{kr}$. Таким образом, при увеличении температуры наблюдается последовательное усиление и ослабление интенсивностей линий различных атомов и ионов в зависимости от их потенциала ионизации.

Располагая источниками возбуждения с различной температурой плазмы, можно возбуждать свечение различных атомов или ионов.

Для низкотемпературной плазмы с температурами от 1000 до 4000 К-справедливы следующие утверждения:

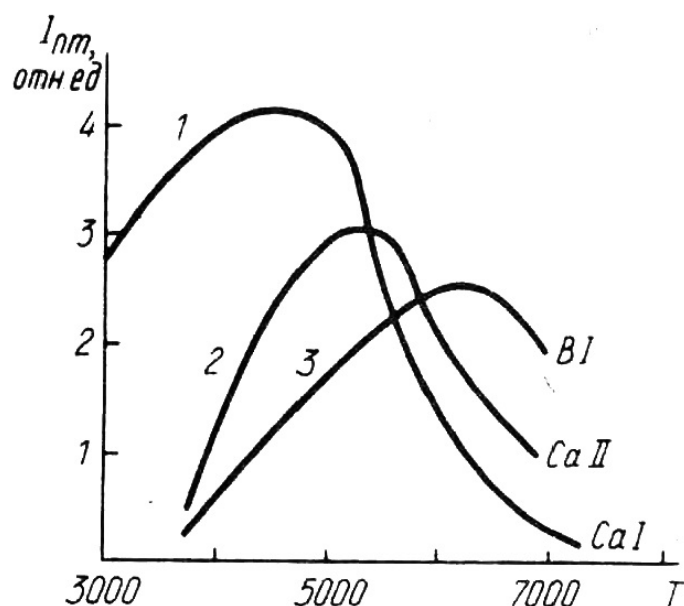


Рис.1.4 Изменение интенсивности спектральных линий в зависимости от температуры источника света

1) Подавляющее большинство атомов находятся в основном электронном состоянии, следовательно, величина N_0 практически равна общему числу атомов в плазме. Вероятность поглощения света атомами выше, чем вероятность испускания, и абсорбционные измерения в пламени в принципе чувствительнее эмиссионных в той же области температур.

2) Вероятность поглощения света в отличие от испускания практически не зависит от температуры. Например, повышение температуры на 1000 К значительно изменяет число возбужденных частиц. Число же невозбужденных частиц остается при этом почти неизменным. На практике в атомно-абсорбционном анализе зависимость сигнала от температуры наблюдается, но она вызвана совершенно другими причинами (изменением степени атомизации вещества). Абсорбционные спектры существенно беднее линиями, чем эмиссионные. Причина состоит в том, что реально могут наблюдаться лишь линии поглощения, связанные с переходами из основного состояния. В то же время линии испускания могут быть обусловлены переходами из множества различных возбужденных состояний.

В высокотемпературной плазме, при температурах до 10000 К, спектры испускания становятся еще сложнее, поскольку с ростом температуры возможно возбуждение частиц до все более высокоэнергетических состояний.

Ширина спектральной линии

Спектральные линии имеют различную форму и разную (конечную) ширину, что обусловлено свойствами самой излучающей или поглощающей системы и внешними условиями (температура, давление). На ширину влияет и размер входной щели регистрирующего спектрометра - щель не может быть бесконечно узкой, поэтому на детектор всегда попадают фотоны не одной частоты, а набор фотонов в некотором диапазоне частот.

Контуром, или профилем спектральной линии называют распределение интенсивности линии в зависимости от длины волны или волнового числа (частоты). Графически контур линии изображается в виде зависимости $I=f(\lambda, \nu)$. Контур реальной спектральной линии представляет собой колоколообразную кривую с максимумом. Форма кривой приблизительно соответствует гауссовскому распределению.

Под шириной линии обычно подразумевают ее полуширину, т.е. разность частот (или длин волн), соответствующую половине максимальной интенсивности (рис. 1.5).

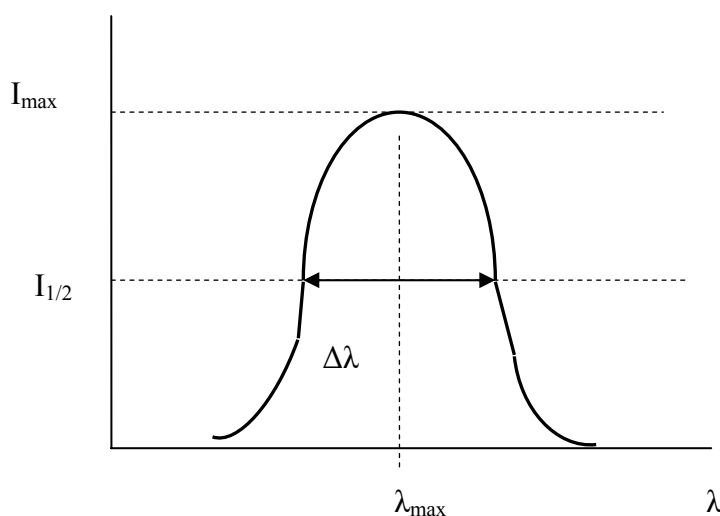


Рис.1.5. Контур спектральной линии

1.4 Причины уширения спектральных линий.

Естественная ширина линии.

Даже если бы удалось абсолютно изолировать атомы или молекулы при очень низких температурах, энергетические уровни все равно не имели бы нулевой ширины. Причиной уширения является принцип неопределенности Гейзенберга. Для каждого возбужденного состояния выполняется соотношение: $\Delta E \cdot \Delta \tau \geq \frac{h}{2\pi}$, где $\Delta \tau$ – время жизни возбужденного состояния, ΔE – неопределенность энергии этого состояния.

Принимая время жизни, равное 10^{-8} сек, и учитывая, что $\Delta E = h\Delta \nu$, получаем, что $\Delta \nu$ будет равно примерно 10^{-7} сек $^{-1}$, и, следовательно, $\Delta \lambda \approx 10^{-4}$ Å. Величина $\Delta \lambda$ ($\Delta \nu$, ΔE) называется естественной шириной линии. Она находится за пределами "обычных" экспериментальных возможностей наблюдения.

Доплеровское уширение.

Доплеровское уширение спектральных линий является следствием теплового движения атомов в плазме.

Эффект Доплера заключается в изменении частоты излучения при движении излучателя и приемника излучения друг относительно друга. В спектроскопии излучающими объектами являются атомы, совершающие беспорядочное тепловое движение в атомизаторе в разных направлениях относительно неподвижного приемника излучения. Их скорости движения подчиняются закону распределения Максвелла-Больцмана. Средняя скорость движения атомов пропорциональна корню квадратному из температуры. Атомы, движущиеся в направлении распространения излучения, поглощают при более низких частотах, а движущиеся навстречу излучению – при более высоких. В результате возникает симметричное уширение спектральной линии. Величина уширения определяется следующим выражением: $\Delta \lambda_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{T/A}$, где λ_0 – длина волны излучения в максимуме, T – температура, A – атомный вес излучающих атомов.

В качестве примера в табл. 1.5 приведены значения доплеровского уширения для спектров атомов с различной атомной массой (A).

Табл.1.5

Доплеровское уширение спектральных линий

A	$\lambda_0, \text{\AA}$	$\Delta\lambda_D$ при T (K), \AA	
		5000	300
50	3000	0.02	
	6000	0.04	
1	3000		0.04
	6000		0.08

Лоренцевское уширение.

Лоренцевское уширение вызвано взаимодействием (соударением) между излучающими или поглощающими частицами и молекулами постороннего газа. При столкновении частиц их энергетические уровни расщепляются, изменяется фаза колебаний и время жизни возбужденного состояния. Это приводит к уширению спектральных линий. Лоренцевское уширение характеризуется следующими экспериментальными фактами.

1) Для **газов** оно возрастает с ростом давления: при атмосферном давлении оно имеет порядок 10^{-2} нм. Происходит сдвиг максимума относительно первоначального положения и появление асимметрии контура. Для конденсированных сред, - в частности, **растворов**, - ввиду сильных межмолекулярных взаимодействий уширение может достигать десятков нанометров.

2) изменение полуширины линии и сдвиг максимума пропорциональны давлению постороннего газа.

3) различные газы обладают различной способностью к уширению и сдвигу линий.

В качестве примера в табл 1.6 приведено влияние инертных газов на положение линии Rb 4216 \AA при общем давлении 1 атм.

Табл.1.6

Лоренцевское уширение спектральных линий.

Газ	Сдвиг максимума, см ⁻¹	Полуширина линии $\Delta\nu$, см ⁻¹
Ar	-1.2	2.21
N ₂	-0.52	1.51
He	+0.93	2.77

Лоренцевское уширение может быть определено следующим образом:

$$\Delta\lambda_L = K \frac{\sigma^2 P}{\sqrt{AT}} \lambda_0^2, \text{ где } P - \text{давление газа, } \sigma - \text{эффективное сечение столкно-}$$

вения.

Доплеровский и лоренцевский контуры отличаются по форме. Для доплеровского контура вблизи центра линии изменения интенсивности происходят медленно, а к краям – быстро. Для лоренцевского – все наоборот, поэтому центр линии становится более острым, края – пологие и широкие (рис 1.6).

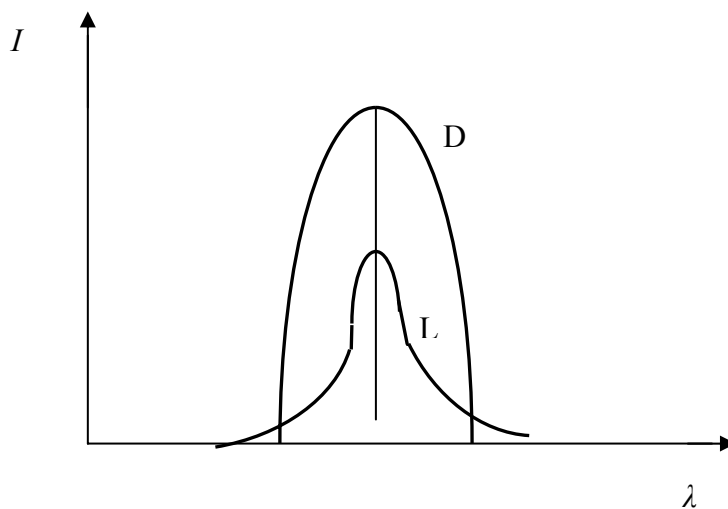


Рис.1.6. Лоренцевский (L) и доплеровский (D) контуры спектральной линии.

Если оба фактора действуют одновременно, то центр линии определяется в основном доплеровским, а края – лоренцевским уширением.

Если излучающий элемент находится в электрическом или магнитном поле, то его энергетические уровни расщепляются на ряд подуровней. Возника-

ет зеемановское уширение, определяемое эффектом Зеемана в магнитном поле, или штарковское уширение (эффект Штарка в электрическом поле). Величины расщепление и в том и в другом случае зависят от напряженности электрического и магнитного полей. В условиях обычных источников излучения вклады этих уширений незначительны.

Самопоглощение и самообращение

При больших концентрациях атомов определяемых элементов в плазме наблюдается явление самопоглощения или реабсорбции. Суть его в том, что в плазме одновременно с излучением линии происходит ее поглощение, т.е. кванты, испускаемые одними атомами элемента, могут быть поглощены другими атомами того же элемента. Эффект самопоглощения усиливается при увеличении концентрации атомов в плазме. В результате реабсорбции атом переходит в возбужденное состояние и может как переизлучить поглощенную энергию, так и потерять ее. При увеличении концентрации атомов число поглощаемых и теряемых таким образом квантов вырастает быстрее, чем число испускаемых квантов. Интенсивность линии растет медленнее, чем концентрация атомов в плазме. Контур линии, испытывающей самопоглощение, изменяется (рис. 1.7). Линия уширяется, и максимум ее снижается.

Если плазма неоднородна, например ее периферийные участки холоднее центральных, то возможно еще одно явление, искажающее форму спектральной линии - самообращение. Заключается оно в следующем: центральные участки плазмы, наиболее горячие, способны интенсивно излучать свет и в какой-то мере его поглощать, периферийные (холодные) участки способны в основном поглощать, а излучать они практически не могут, так как концентрация возбужденных атомов там чрезвычайно мала. В периферийных участках поглощение может оказаться столь сильным, что в центре линии наблюдается даже провал интенсивности (рис.1.7). И самопоглощению, и самообращению наиболее подвержены резонансные линии, так как они поглощаются невозбужденными атомами, концентрация которых на всех участках плазмы наибольшая. Меньше других подвергаются самопоглощению и самообращению линии ионов.

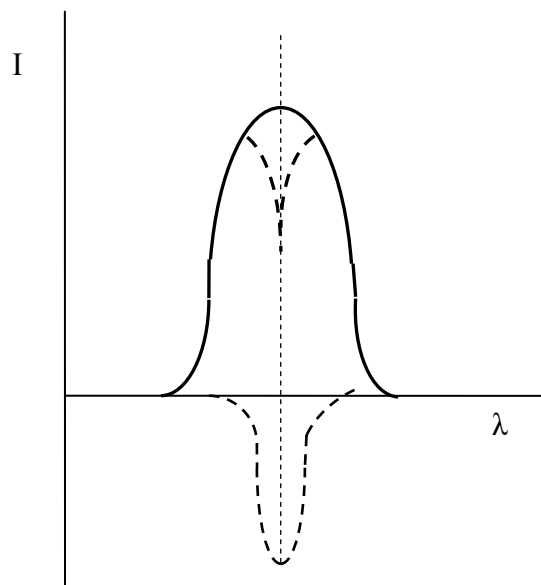


Рис.1.7. Контур линии, испытывающей самопоглощение.

Глава 2. Аппаратура в оптической спектроскопии.

Принципиальная схема спектрометра включает источник излучения, отделение для пробы, диспергирующее устройство или монохроматор для разложения светового потока в спектр и систему детектирования и регистрации (рис. 2.1).

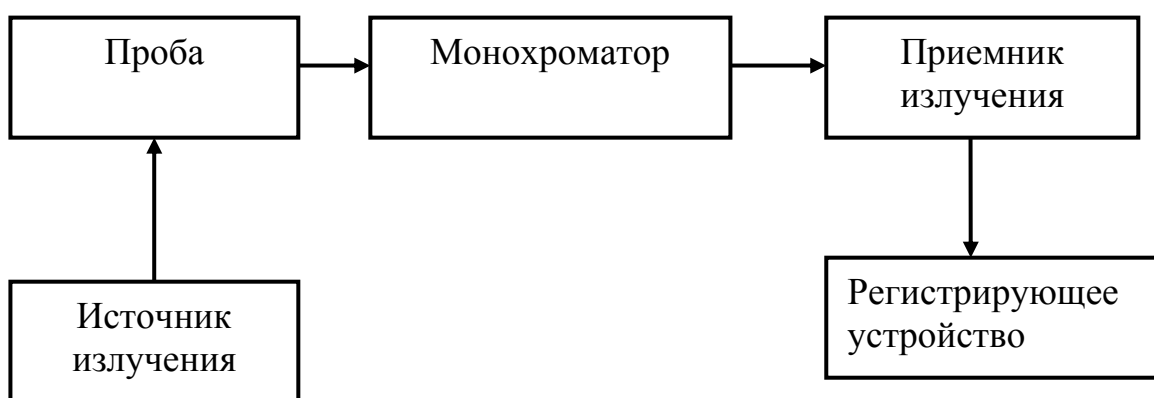


Рис.2.1 Принципиальная схема спектрометра

2.1 Источники излучения.

Первым компонентом спектрометра является источник излучения. Обычно он помещается вне пробы. Однако, например, в методе атомно-эмиссионной спектроскопии анализируемая проба сама по себе является одновременно источником излучения. Общими требованиями ко всем источникам являются высокая интенсивность и стабильность излучения. Для спектроскопических методов анализа желательно иметь источник монохроматического излучения в интересующей области спектра. За исключением дорогостоящих лазерных устройств, таких источников практически не существует. Поэтому приходится использовать источники в сочетании с устройствами, которые позволяют выделить узкий пучок длин волн, приближающийся к монохроматическому (монокроматором или полихроматором).

Различают два типа основных световых источников. Первый тип представляет из себя тепловой излучатель, который разогревают до тех пор, пока он, в соответствии с законом Планка, не начинает излучать свет. Лампы накаливания являются типичными тепловыми излучателями. Второй тип источников света - это люминесцентные излучатели, принцип действия которых основан на возбуждении электронов атомов, которые при релаксации излучают свет. Основными люминесцентными источниками света являются газоразрядные лампы, светоизлучающие диоды (СИД) и лазеры. Различают источники с непрерывным спектром излучения, которые характеризуются распределением энергии в широком спектральном диапазоне, и линейные излучатели, энергия которых сосредоточена только в одной или нескольких разделенных линиях спектра.

Излучение черного тела

В соответствии с законом Планка, каждое идеальное черное тело, (тело, которое поглощает все падающие на него кванты) излучает магнитное излучение с яркостью $P(\lambda, T)$:

$$P(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT)}$$

где h - постоянная Планка, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. С увеличением температуры мощность излучения быстро увеличивается, а максимум излучения смещается к более коротким волнам. Это явление описывает закон смещения Вина: $\lambda_{\max} = \frac{2.8978 \cdot 10^6}{T} \text{ (нм)}$

Рассмотрим источники излучения, в которых излучателем служит накаливаемое тело.

Лампы накаливания.

Лампы накаливания широко применяются благодаря их простоте, Невысокой стоимости и несложной подаче питания. Вольфрамовая спираль, помещенная в стеклянный баллон с откачанным воздухом, нагревается электрическим током (рис. 2.2). Следовые количества вольфрама всегда испаряются, что в конечном итоге приводит к затемнению стекла лампы. Для снижения затемнения лампы наполняют инертным газом: аргоном, криптоном, ксеноном. Температура нити накаливания достигает 2500 К. Значительное повышение качества ламп накаливания было достигнуто при добавлении в качестве газа-наполнителя галогенов (обычно бром или йод). При циклическом процессе испарения атомы вольфрама реагируют с бромидом, соединение оседает на нить накаливания и распадается, пополняя нить накаливания вольфрамом. По этой технологии можно изготавливать миниатюрные, короткие и компактные нити накаливания с увеличенной температурой нагрева нити до 3450 К. Размеры лампы должны быть небольшие, чтобы процесс регенерации нити накаливания проходил эффективно, что дает дополнительные преимущества в оптическом применении галогеновых ламп накаливания. Мощность излучения и высокая эффективность в видимом спектре излучения галогеновых ламп полностью удовлетворяет требованиям оптической спектроскопии к точечному источнику света.

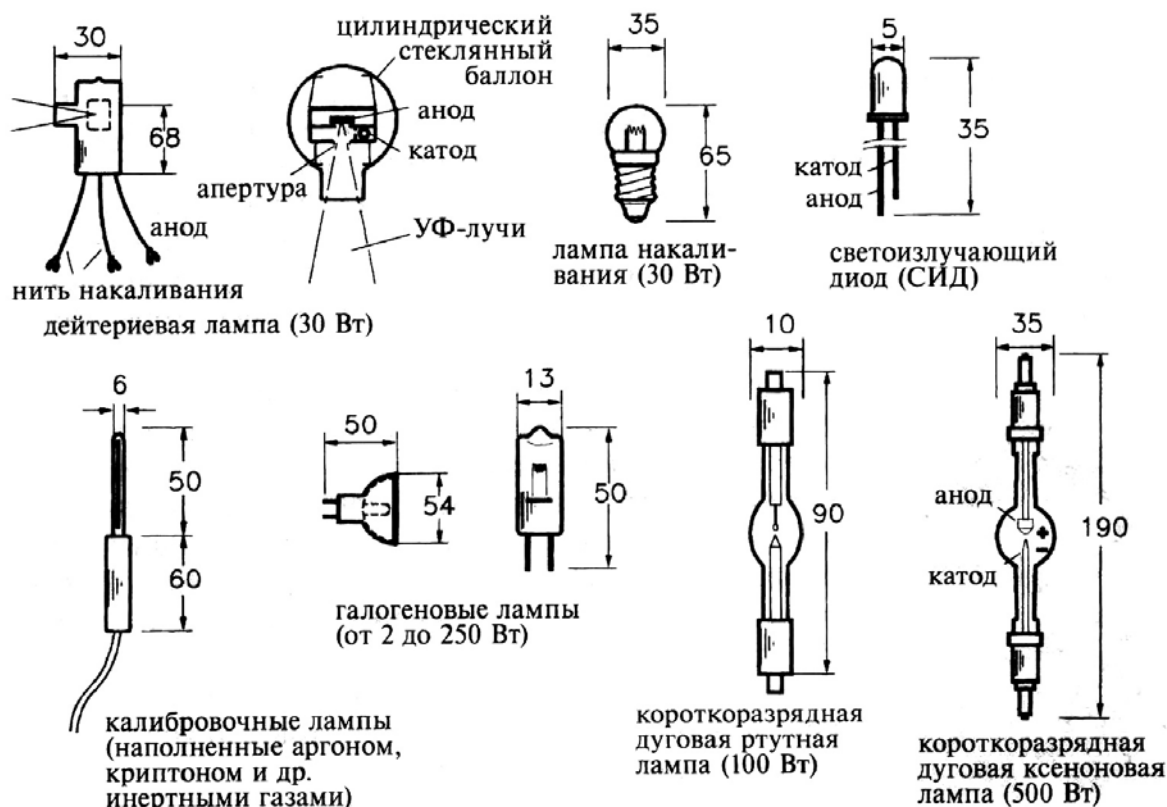


Рис.2.2 Различные виды ламп, используемых в спектроскопии.

Глобар (силикатовый излучатель) представляет собой стержень, спрессованный из тугоплавкого материала - карбида кремния (температура плавления 2500 К). Раскаленный карбид при длительном действии кислорода воздуха окисляется с образованием оксида кремния и углекислого газа, что сопровождается повышением электрического сопротивления. Поэтому рабочая температура глобара обычно не превышает 1400 К.

Штифт Нернста представляет собой хрупкий стержень, изготавливаемый из тугоплавких металлов ZrO_2 , Y_2O_3 , ThO_2 (температура плавления соответственно 2200, 2400 и 3000 К). В холодном состоянии штифт Нернста является хорошим изолятором и практически не проводит тока. Для того чтобы он стал проводником, его нужно нагреть до температуры 1000 К. Максимум излучения штифта при рабочей температуре 1700 К находится в области $\lambda \approx 1,5$ мкм. Вследствие высокой температуры штифт Нернста является хорошим излучате-

лем в ближней ИК-области спектра, однако при $\lambda > 10$ мкм лучшее излучение дает глобар.

Газоразрядные источники

При использовании в качестве источников газового разряда может быть получен как линейчатый, так и сплошной спектр.

Сплошные спектры можно получить с помощью газоразрядных трубок, заполненных разными газами. Такие лампы дают почти равномерно яркий сплошной спектр. Если к инертному газу, например неону, содержащему следовые количества ртути, подвести высокое напряжение, то свободные электроны будут ускоряться до более высокой кинетической энергии, способной ионизировать газ. Последующая рекомбинация приведет к возбуждению атомов инертного газа. Эта энергия будет передаваться атомам ртути, которые начнут излучать свет. Это принцип действия ртутных газоразрядных ламп. Спектральные характеристики таких источников света в значительной степени зависят от давления, т.е. различных процессов рекомбинации. Например, лампы с низким давлением газа, приблизительно 100 Па, излучают преимущественно свет с длиной волны 253.7 нм. Лампы со средним давлением газа, приблизительно 10^5 Па, требующие более высоких электрических токов, излучают гораздо большее число линий, а лампы с высоким давлением газа, приблизительно $3 \cdot 10^6$ Па, и малым расстоянием между электродами излучают свет в диапазоне от ультрафиолета до инфракрасного спектра. Однако поток излучения таких ламп в красном, зеленом и синем спектральном диапазоне относительно небольшой. Для получения излучения в этих спектральных диапазонах лучше использовать ксеноновые лампы высокого давления с цветовой температурой около 6000 К (получается свет, аналогичный дневному).

Лучшим источником в УФ-области являются водородные лампы, излучение которых зависит от рекомбинации $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ на холодной поверхности. Лампа представляет из себя кварцевый баллон, в котором размещены вольфрамовые анод и катод. Предварительно они нагреваются до 100°C, а затем начинают светиться при подаче 220 В. Потери энергии на теплопроводность относительно

высоки, следовательно, энергия спектрального излучения будет небольшая. Теплопроводность значительно сократится, если применить дейтерий вместо водорода. Его удвоенная атомная масса позволит увеличить энергию излучения на 30%. Максимум излучения дейтериевых ламп приходится на длину волны 220 нм, а водородных - на 290 нм. В лабораторных спектрометрах используются в основном два типа ламп: дейтериевые лампы для УФ области и галогеновые лампы для видимой и ближней ИК области (320-2500 нм).

Различные типы электрического газового разряда служат также источниками линейчатого спектра в атомно-абсорбционной спектроскопии. В качестве таковых обычно используют лампы с полым катодом (ЛПК). Излучение этих ламп обусловлено процессами возбуждения атомов при низкой температуре. По этой причине ширина линий спектра лампы меньше, чем ширина атомных линий поглощения. Посторонние линии, присутствующие в спектре ЛПК, отсекаются монохроматором. Катод изготовлен из высокочистого металла, спектр которого необходимо получить (рис. 2.3), с внутренним диаметром 2-5 мм. В некоторых случаях для изготовления многоэлементных ЛПК катод может быть выполнен из нескольких металлов. Строение лампы с полым катодом изображено на рис. 2.3.

Внутреннее пространство лампы заполнено инертным газом - аргоном или неоном - при пониженном давлении (200-800 Па). Неон предпочтительнее для элементов с высоким потенциалом ионизации. Для питания лампы используют постоянное напряжение порядка 600 В. Материал катода под действием возникающего внутри лампы холодного тлеющего разряда испускает свет. Ширина линий испускания ЛПК составляет 10^{-4} - 10^{-3} нм. Из некоторых материалов - As, Sb, Se, Te - трудно изготовить полый катод. Кроме того, излучение, даваемое этими неметаллами, часто находится в весьма коротковолновой области. Для его возбуждения требуется значительная энергия, а его интенсивность низка. В подобных случаях вместо ламп с полым катодом применяют безэлектродные разрядные лампы.

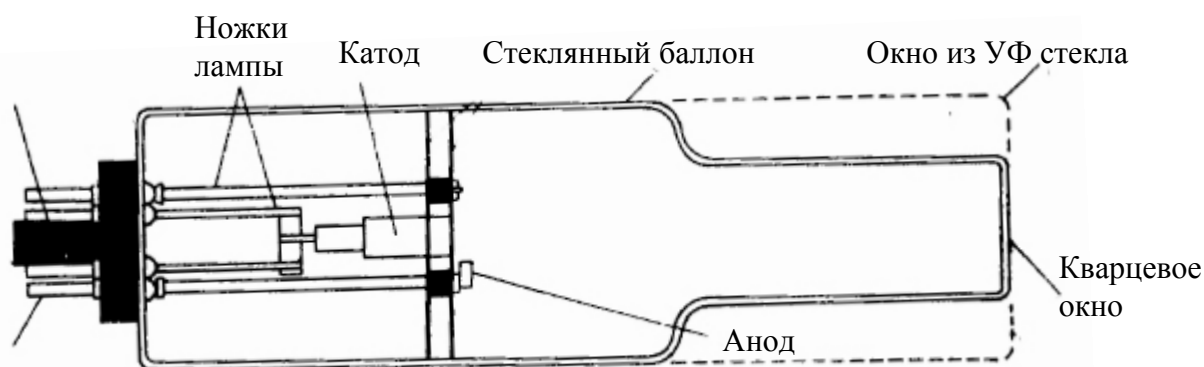


Рис.2.3. Строение лампы с полым катодом

Внутри такой лампы находится небольшое (1-2 мг) количество соответствующего элемента, который во время работы лампы под действием высокочастотного электрического разряда переходит в парообразное состояние. Как и для ЛПК, корпус безэлектродной разрядной лампы сделан из кварца. Испускание, получаемое из БРЛ, обычно более интенсивно, чем испускание от ЛПК. БРЛ используют, как правило, для определения As или Se, но иногда также для Cd, Hg, Pb, Sb.

Светоизлучающие диоды (полупроводниковые люминесцентные диоды, СИД) – это твердотельные приспособления. Рекомбинация электронов и «дырок» генерирует эмиссию излучения, длина волны которой зависит от материала полупроводника и находится в полупроводниковой полосе, простирающейся от УФ (350 нм) до ближней ИК области (1550 нм). Несмотря на то, что излучательная способность и КПД СИДов ниже, чем ламп накаливания аналогичной мощности, они имеют ряд преимуществ при использовании их в спектроскопии. Они гораздо долговечней (100000 ч), дешевле, дают узкую спектральную ширину и их излучение можно модулировать по частоте вплоть до наносекундной области.

С изобретением в 1960 г. **лазеров** спектроскопические методы анализа получили еще один источник излучения, отличающийся особенно высокой ин-

тенсивностью, узостью светового потока (сотые доли микрометра), высокой монохроматичностью (0.01 нм и менее) и когерентностью излучения, т.е. совпадением по направлению и фазе всех испускаемых волн. Первые модели лазеров излучали лишь при одной определенной длине волны. Сейчас разработаны и лазеры с перестраиваемой частотой, например, лазеры на красителях для видимой части спектра.

Для получения лазерного излучения используются твердые, жидкие и газообразные материалы. Длина волны лазерного излучения может быть любого спектрального диапазона - от ультрафиолетового до инфракрасного. Излучение лазера может быть либо непрерывным, что характерно для большинства газовых лазеров: гелиевых, аргоновых, неоновых или на диоксиде углерода, либо импульсным.

Основной частью лазера является активная среда (рабочее тело) (рис. 2.4).

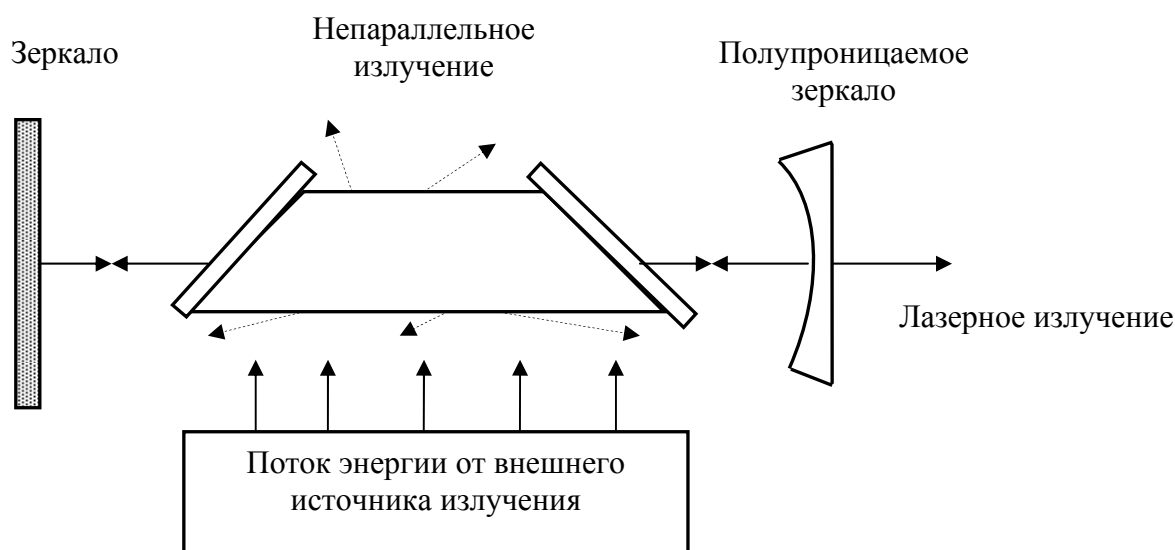


Рис.2.4. Устройство лазера

Иногда рабочее тело лазера необходимо активировать электрическим разрядом, например, в случае газовых лазеров. В других случаях требуется подвод энергии к лазеру от внешнего источника излучения, например, импульсной лампы. Принцип действия лазера основан на резонансе излучения, отражаемого зеркалами и многократно пробегающего через активную среду. При каждом его

проходе испускаются дополнительные фотоны, и лазерное излучение многократно усиливается. При этом световой пучок дополнительно фокусируется. Поскольку одно из зеркал является полупроницаемым, лазерное излучение выходит наружу.

Основным условием получения лазерного эффекта является создание излучающей среды, в которой создана так называемая инверсная заселенность энергетических уровней - концентрация атомов (или молекул) на верхнем уровне должна быть выше, чем на нижнем. Если это так, то излучение с частотой, соответствующей переходу между этими уровнями, при прохождении через такую среду будет вследствие индуцированного излучения не ослабляться, а усиливаться. Этот эффект "отрицательного поглощения" лежит в основе создании лазеров: в состоянии, когда верхний уровень будет заселен более чем нижний, поглощение может уступить место испусканию.

Инверсия в активной среде достигается различными способами, но чаще всего используется оптическое возбуждение. В этом случае необходимо участие, по крайней мере, трех энергетических уровней (рис. 2.5 а). За счет поглощения света накачки происходит переход из основного состояния 1 в возбужденное.

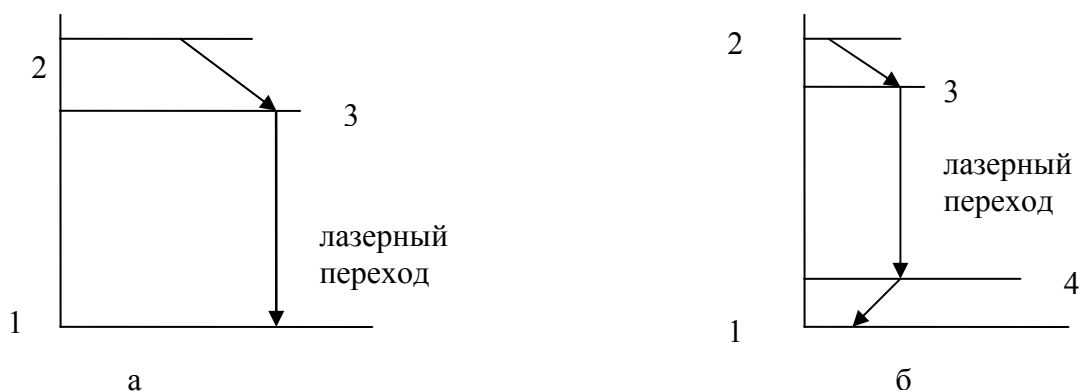


Рис.2.5. Лазерные переходы: а) двухуровневый, б) трехуровневый

Если наряду с переходом с уровня 2 в основное состояние возможен также переход с этого же уровня в некоторое метастабильное состояние 3, имеющее большое время жизни, то в последнем может быть достигнута заселенность большая, чем заселенность основного состояния. В результате может возник-

нута лазерная генерация на переходе 3-1. Примером твердотельного лазера, работающего на трехуровневой схеме, является рубиновый лазер. Лазер представляет собой тщательно отполированный стержень из рубина с плоскопараллельными торцами. На одном торце помещается зеркало, так что все излучение, идущее изнутри кристалла, отражается обратно. Зеркало на другом торце покрыто тонким слоем серебра, поэтому часть излучения ($\approx 90\%$) отражается, а часть - выходит наружу. Когда на стержень падает свет мощной газоразрядной лампы, охватывающей в виде спирали рубиновый стержень, ионы Cr^{3+} возбуждаются и переходят в возбужденное электронное состояние 2 (рис.2.5). Под влиянием безизлучательных процессов они быстро релаксируют в метастабильное состояние 3, отстающее от основного на $\approx 14000 \text{ см}^{-1}$. Лазерная генерация осуществляется на переходе из этого состояния в основное - переходу соответствует длина волны 694.3 нм.

Значительно эффективнее достигаются условия лазерной генерации в активных средах, работающих по четырехуровневой схеме. В этом случае, как видно из рис.2.5 б, генерация возникает на переходе из состояния 3 в более низлежащее, отличное от основного, состояние 4. Такая схема особенно привлекательна тогда, когда уровни 3 и 4 отвечают энергетическим состояниям совершенно другой молекулы (другого атома). Например, в газовом гелий-неоновом лазере первоначально возбуждаются атомы гелия (с уровня 1 на уровень 2), а затем при столкновениях они отдают свою энергию атомам неона, у которых одно из возбужденных состояний имеет энергию, практически совпадающую с энергией возбуждения гелия, что делает возможным резонансный перенос энергии.

2.2. Монохроматизация излучения. Характеристики спектральных приборов.

В спектроскопии для получения спектров необходимо использовать приборы, позволяющие выделять узкие спектральные интервалы. Существуют следующие способы выделения длины волны: разложение света в спектр с помощью монохроматоров и выделение пучка света с помощью светофильтров.

Светофильтры.

Светофильтры делятся на абсорбционные и интерференционные. Они различаются с точки зрения степени пропускания (интенсивности прошедшего света) и спектральной ширины пропускания.

Различают газовые, жидкие и твердые абсорбционные светофильтры. Они выделяют из исследуемого излучения участок шириной $\Delta\lambda$, называемый полосой пропускания светофильтра. Примером жидкого светофильтра может служить раствор сульфата меди, пропускающий излучение в синей области спектра. Примером твердых светофильтров являются цветные стекла. Эффективная спектральная ширина пропускания абсорбционного светофильтра составляет около 50 нм. Абсорбционные светофильтры обладают и значительно меньшей степенью пропускания по сравнению с интерференционными.

Более узкую полосу пропускания (до нескольких нанометров) получают с помощью интерференционного светофильтра, который устроен следующим образом. Между двумя полупрозрачными серебряными пленками, укрепленными на стеклянных пластинках, помещают слой фторида магния со строго определенной толщиной. Одна часть попадаемого на поверхность пластинки потока света отражается, а другая проходит через слой фторида магния и попадает на вторую серебряную пленку. Здесь снова одна часть потока отражается и попадает на первую пленку, а другая выходит наружу. Этот процесс повторяется многократно. Если на расстоянии между пленками умещается точно несколько полудлин волн $\lambda/2$, то лучи, совпадающие по фазе, будут усиливаться, а несовпадающие - гаситься. В результате из светофильтра будут выходить лучи с длинами волн, кратными $\lambda/2$, т.е. $k\lambda/2$, где $k = 1, 2, 3 \dots$ (число k называют порядком). Излучение второго и более высоких порядков поглощается стеклом, и из светофильтра будет выходить излучение только первого порядка.

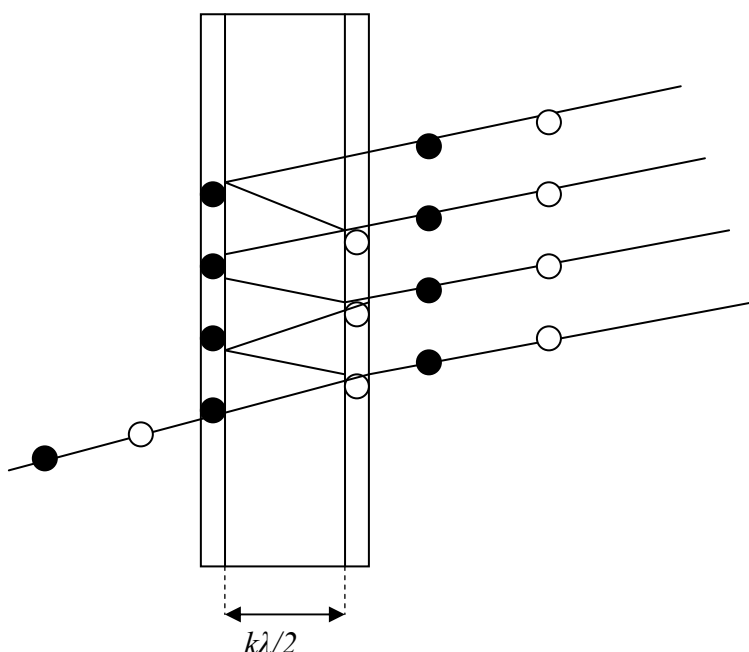


Рис.2.6 Устройство интерференционного светофильтра

Для решения многих практических задач спектроскопии светофильтры применяются до сих пор, несмотря на их существенно меньшие возможности по сравнению с монохроматорами. Они относительно недороги и очень удобны в использовании в специализированной и миниатюризированной аппаратуре.

Монохроматоры

Монохроматоры состоят из следующих частей:

- входная щель, вырезающая узкий прямоугольный пучок из падающего светового потока;
- система линз или вогнутых зеркал для получения параллельного светового потока;
- диспергирующий элемент - призма или дифракционная решетка;
- фокусирующее устройство для фокусирования потока на выходной щели;
- выходная щель, вырезающая из выходного светового потока пучок лучей желаемой спектральной ширины.

Часто в монохроматорах используют и вспомогательные светофильтры для отсечения паразитных световых потоков, приходящих из окружающей среды. Типичные схемы призмных и решеточных монохроматоров приведены на

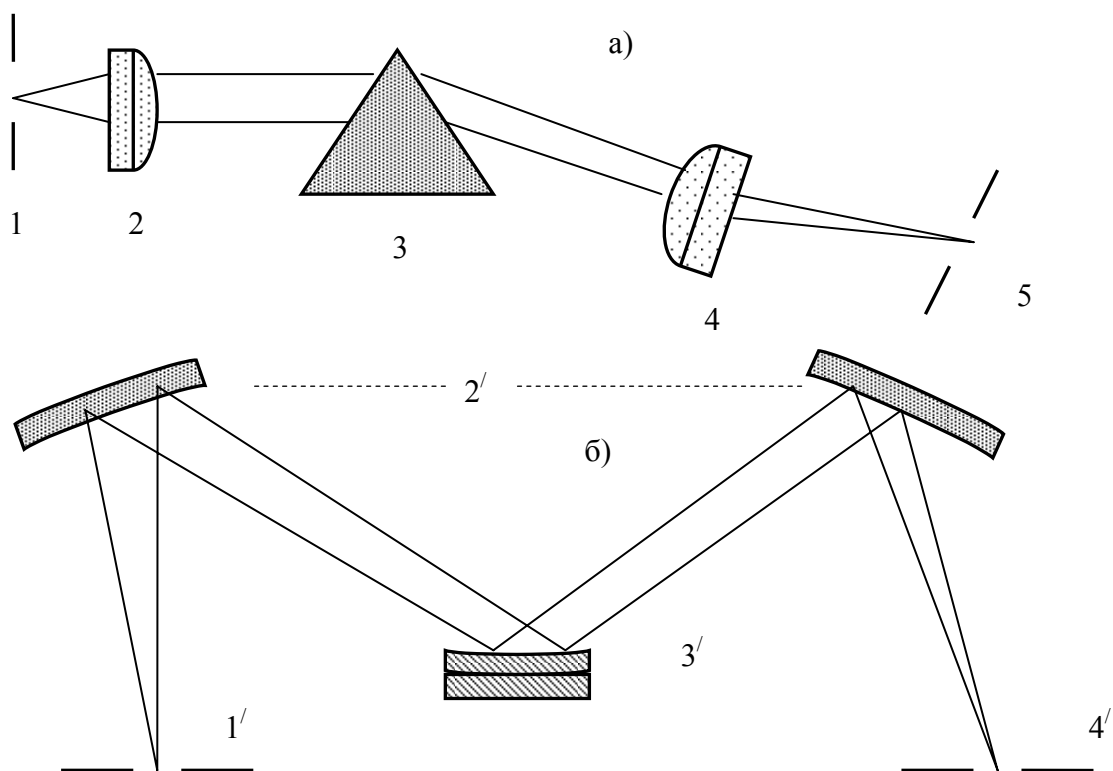


Рис. 2.7 Схемы монохроматоров:

а) на основе призмы (монохроматор Бунзена): 1 – входная щель, 2 - коллиматор, 3 – призма, 4 – фокусирующие линзы, 5 - выходная щель в фокальной плоскости;

б) на основе отражающей дифракционной решетки (Черни-Тернера): 1' - входная щель, 2' - вогнутые зеркала, 3' – отражающая решетка, 4' - выходная щель в фокальной плоскости

В монохроматоре любой конструкции световой поток попадает сначала на входную щель. Затем его превращают в параллельный с помощью системы линз (в призмных монохроматорах, рис. 2.7 а) или вогнутых зеркал (в решеточных, рис.2.7 б). После выхода из диспергирующего устройства лучи различных длин волн фокусируют в фокальной плоскости с помощью линз или зеркал. Выходная щель, находящаяся в фокальной плоскости, вырезает световой поток малой спектральной ширины, длина волны которого определяется положением диспергирующего элемента.

Основные оптические характеристики монохроматоров.

Увеличение

Увеличение – отношение линейных размеров геометрического изображения щели к линейным размерам щели. Под геометрическим изображением щели понимают изображение, построенное по всем законам геометрической оптики. Никакие искажения, вызванные аберрациями или дифракцией света на деталях прибора, в расчет не принимаются.

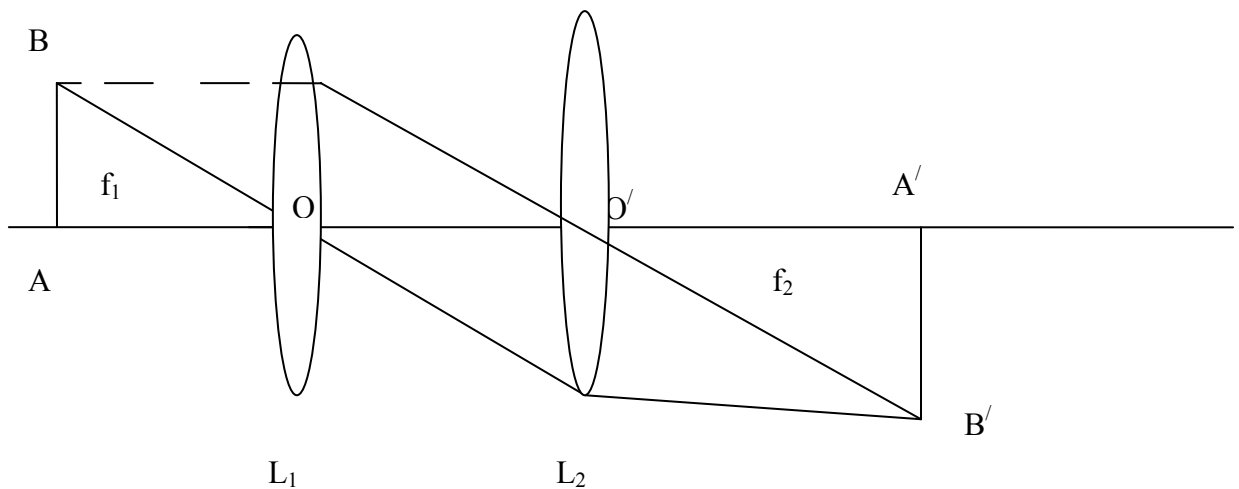


Рис.2.8. Построение изображения щели в спектральном приборе.

Будем считать, что отрезок AB равен половине высоты щели, а отрезок $A'B'$ – половине высоты спектральной линии. Тогда из подобия треугольников AOB и $A'O'B'$ видно, что $N = \frac{A'B'}{AB} = \frac{h'}{h} = \frac{f_2}{f_1}$, где f_1, f_2 – фокусные расстояния коллиматорного и фокусирующего объективов; h, h' – высота щели и высота спектральной линии. Таким образом, увеличение спектрального прибора равно отношению фокусного расстояния фокусирующего объектива к фокусному расстоянию объектива коллиматора.

Обычно в приборах f_1 не очень отличается от f_2 , поэтому увеличение N большинства спектральных приборов мало отличается от единицы.

Зная увеличение спектрального прибора (оно всегда указывается в паспорте прибора), нетрудно рассчитать высоту, геометрическую ширину и пло-

щадь спектральной линии. Например, геометрическая ширина линии равна

$$S_{л.з.} = S_{ш} \frac{f_2}{f_1}$$

Дисперсия.

Линейная дисперсия. *Линейной дисперсией* спектрального прибора

$D_l = \frac{\Delta l}{\Delta \lambda}$ называют отношение линейного расстояния Δl между двумя спектраль-

ными линиями близкой длины волны к разности их длин волн $\Delta \lambda$. *Угловой дис-*

персией $D_\varphi = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda}$ называется угловое расстояние $\Delta \varphi$ между двумя линиями близ-

кой длины волны (рис.2.9). Так как рассматриваются лучи близкой длины вол-
ны, то угол $\Delta \varphi$ очень мал, а для малых углов можно записать $tg \Delta \varphi \approx \sin \Delta \varphi \approx \Delta \varphi$.

Следовательно, $\Delta l = f_2 tg \Delta \varphi = f_2 \Delta \varphi$

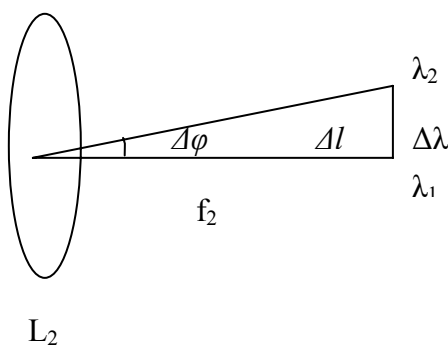


Рис.2.9 К выводу связи линейной и угловой дисперсии.

Разделив обе части равенства на $\Delta \lambda$, получим $\frac{\Delta l}{\Delta \lambda} = f_2 \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda}$, или $D_l = D_\varphi f_2$.

Таким образом, линейная дисперсия спектрального прибора равна произведению угловой дисперсии диспергирующего элемента на фокусное расстояние фокусирующего объектива.

Для характеристики спектральных приборов часто пользуются величиной *обратной линейной дисперсии*: $D = \frac{1}{D_l} = \frac{\Delta \lambda}{\Delta l}$. Она показывает, сколько нанометров (ангстрем) укладывается в единице длины спектра, и выражается в нм/мм (или Å/мм).

Линейная дисперсия призмного прибора увеличивается по мере уменьшения длины волны. При одной и той же разности длин волн коротковолновые линии находятся на большем расстоянии, чем длинноволновые. Линейная дисперсия дифракционных приборов практически не зависит от длины волны в пределах спектра одного порядка. Наибольшая линейная дисперсия достигается - на приборах с эшелле, работающих в спектрах высоких порядков.

Разрешающая способность спектрального прибора.

Способность прибора давать раздельное изображение линий близкой длины волны называют *разрешающей способностью*. Чем выше разрешающая способность прибора, тем более близкие по длине волны линии видны в спектре раздельно и тем более детальное рассмотрение спектра допускает этот прибор

Разрешающая способность R выражается соотношением $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$, где $\Delta\lambda$ - разность длин волн двух соседних линий, которые прибор еще способен разрешить; λ - средняя длина волны разрешаемых прибором линий: $\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$

Разрешающая способность - величина безразмерная. Ее величина тем больше, чем уже линии и чем больше расстояния между их центрами можно получить на этом приборе.

Инструментальное уширение спектральных линий.

Образованные спектральным прибором линии всегда имеют конечную ширину. Причины этого явления следующие. Линия является отображением щели, имеющей конечную ширину. Геометрическое изображение щели уширяют дифракционные явления в приборе и особенности регистрирующих устройств. К уширению могут приводить дефекты оптической системы. Основную роль играют первые два фактора.

Ширина линии зависит от ширины щели спектрального прибора. Казалось бы, уменьшением ширины щели можно добиться сколь угодно малой ширины спектральной линии. Однако практически геометрическое изображение щели можно получить только при достаточно широких щелях. При узких ще-

лях изображение получается шире геометрического, и ширина линии перестает зависеть от ширины щели (рис.2.10). Основной причиной уширения спектральных линий при узких щелях является дифракция света на оптических деталях прибора. Поэтому минимальная ширина спектральной линии, которой можно достичь на данном приборе, называется *дифракционной шириной* линии $S_{л.д.}$.

Известно, что дифракция проявляется тем заметнее, чем меньше размеры препятствия. В спектральном приборе световой поток, идущий от щели, ограничен размерами оптических деталей (объективов, диспергирующего элемента). Причем наименьшие размеры имеет диспергирующий элемент. Например, монохроматический пучок света, идущий от одной точки щели, вследствие дифракции на призме выходит из нее не строго параллельным пучком, а расходящимся на угол дифракции 2φ . Величина этого угла тем меньше, чем больше сечение призмы, называемое *действующим отверстием* D (рис.2.11), и чем меньше длина волны: $\sin \varphi = \frac{\lambda}{D}$, $\sin \varphi \approx \varphi$, $\varphi = \frac{\lambda}{D}$, $2\varphi = \frac{2\lambda}{D}$

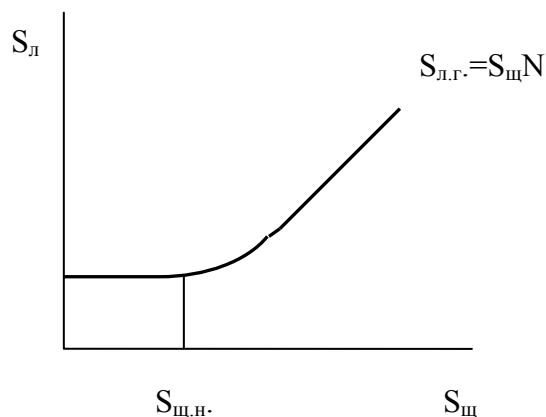


Рис.2.10 Зависимость ширины спектральной линии от ширины щели

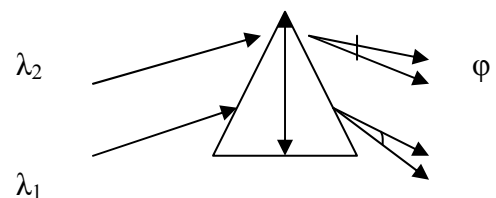


Рис.2.11 Действующее отверстие призмы

Фокусирующим объективом расходящийся пучок света собирается не в точку, а в размытый кружок диаметром $d = 2\varphi \cdot f_2$. В центре этого кружка интенсивность максимальна, а к краям она падает, доходя до нуля. Из кружков строится изображение всей щели шириной, равной диаметру кружка, т.е. $2\varphi \cdot f_2 = \frac{2\lambda}{D} f_2$.

У геометрического изображения интенсивность линии по всей ширине одинакова и границы линии резко очерчены, при дифракционном изображении интенсивность линии максимальна в центре, к краям монотонно убывает и доходит до нуля. Поэтому за дифракционную ширину спектральной линии принимают полуширину дифракционного изображения щели

$$S_{л.д.} = \frac{2\varphi}{2} f_2 = \varphi \cdot f_2 = \frac{\lambda}{D} f_2.$$

Нормальная ширина щели. Ширину щели, при которой ширина спектральной линии достигает своего минимума (см. рис. 2.10), называют *нормальной шириной щели*. Если щель уже нормальной, то дифракционная ширина спектральной линии выходит за пределы ее геометрической ширины (рис. 2.12, а). Чем шире щель, тем меньше дифракционная ширина линии отличается от геометрической, так как меньше выступает за контуры геометрического изображения линии. Наконец, при нормальной ширине щели геометрическая и дифракционная ширина линии становятся равными (рис. 2.12, б)

При щелях шире нормальной геометрическая ширина линии превосходит дифракционную (рис. 2.12 в). В этом случае спектральная линия воспринимается только как геометрическое изображение щели - интенсивность по всей ее ширине одинаковая. Для расчета нормальной ширины щели приравняем геометрическую и дифракционную ширину линии и решим уравнение относительно ширины щели, т.е. если $S_{л.г.} = S_{л.д.}$, то $S_{щ.н.} \cdot \frac{f_2}{f_1} = f_2 \frac{\lambda}{D}$. Отсюда $S_{щ.н.} = f_1 \frac{\lambda}{D}$.

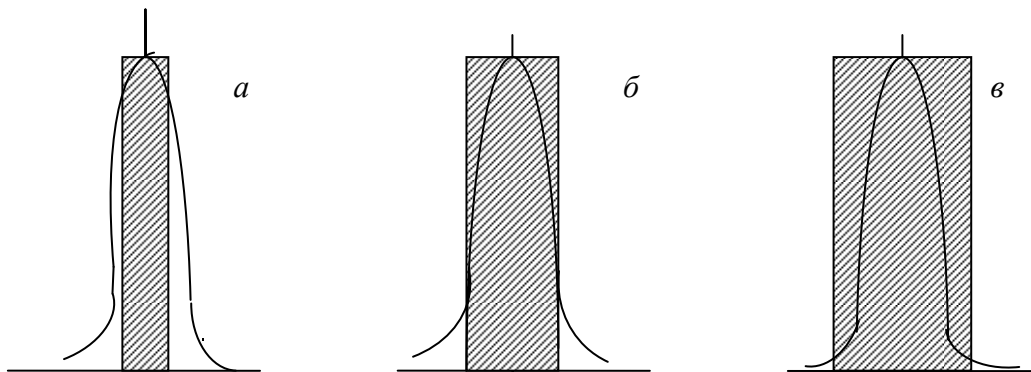


Рис.2.12. Сопоставление дифракционной и геометрической ширины спектральной линии при различной ширине щели: а - $S_{щ} < S_{щ.н.}$, б - $S_{щ} = S_{щ.н.}$, в - $S_{щ} > S_{щ.н.}$

Нормальная ширина щели является одной из характеристик спектрального аппарата. При нормальной ширине щели достигается максимум использования теоретической разрешающей способности спектрального прибора.

Теоретическая разрешающая способность R_T характеризует прибор по разрешению, которое ограничено только дифракцией света на диспергирующем элементе. При расчете R_T все другие причины уширения линий не учитываются.

Согласно критерию Рэлея при нормальной ширине щели две линии одинаковой интенсивности разрешены, когда дифракционный максимум первой приходится на дифракционный минимум второй (рис. 2.13). В этом случае расстояние между центрами линий равно их дифракционной ширине: $\Delta l = S_{л.д.}$. Учитывая, что $S_{л.д.} = \frac{\lambda}{D} f_2$, а $\frac{\Delta l}{\Delta \lambda} = f_2 \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda}$ или $D_l = D_\varphi f_2$ получаем $\Delta \lambda \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda} f_2 = \frac{\lambda}{D} f_2$, следовательно, $\frac{\lambda}{\Delta \lambda} = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda} D = D_\varphi D = R_T$

Разрешающая способность спектрального прибора равна произведению угловой дисперсии на действующее отверстие диспергирующего элемента.

Теоретическая разрешающая способность призмного прибора уменьшается с увеличением длины волны. R_T дифракционного прибора пропорциональна порядку спектра и общему числу штрихов решетки.

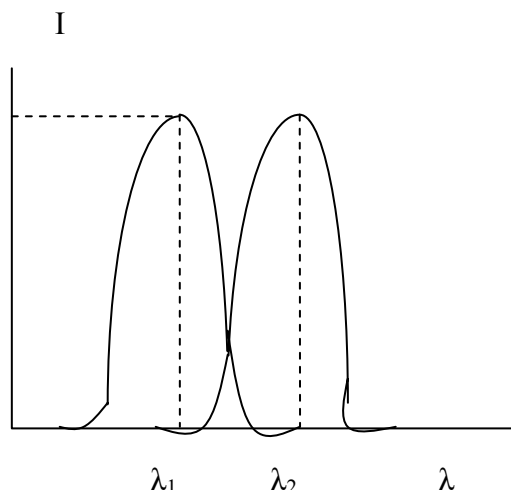


Рис.2.13. К объяснению критерия Рэлея.

Светосила характеризует освещенность, которую создает оптическая система в плоскости изображения спектра. От светосилы прибора зависит экспозиция, с которой регистрируется спектр. Светосила определяется параметра-

ми спектрального прибора: $L = \frac{d^2}{f^2}$, где d – диаметр входного объектива камеры, f – фокусное расстояние. Следовательно, для получения наибольшей светосилы следует выбирать прибор с наиболее короткофокусной камерой. Обычно относительное отверстие спектральных приборов средней дисперсии бывает порядка $1/5 - 1/25$.

Призмы.

В диспергирующих призмах для пространственного разделения луча света по длинам волн используется зависимость коэффициента преломления n всех прозрачных материалов, таких как стекло и кварц, от длины волны.

Если на призму под некоторым углом направить свет сложного состава, то в самой призме и по выходе из нее он распадается на ряд пучков, каждый из которых содержит параллельные лучи одной длины волны. Мерой эффективности разложения света по длинам волн в призме является ее *угловая дисперсия*, которая показывает, как сильно изменяется угол между двумя ближайшими лучами с изменением длины волны: В первую очередь угловая дисперсия призмы зависит от материала, из которого она изготовлена, так как каждый материал обладает определенной дисперсией показателя преломления $\frac{\Delta n}{\Delta \lambda}$. Ход лучей в призме приведен на рис. 2.14.

Пересечение двух активных плоскостей призмы называется ребром преломления при соответствующем преломляющем угле. Отклонение луча в плоское рисунка составит $\delta = a + \varepsilon - \beta$ (будет отрицательным в направлении по часовой стрелке). Угол выхода составит: $\varepsilon = \arcsin \left[\cos a \cos \beta - \sin a \left(n^2 \sin^2 \beta \right) \right]$.

Если луч входит в призму под углом β : $\beta = \arcsin n \times \sin \frac{a}{2}$,

то покидает ее симметрично ($\beta = \varepsilon$), что приводит к минимальному отклонению луча: $\eta_{\min} = a - 2\beta$.

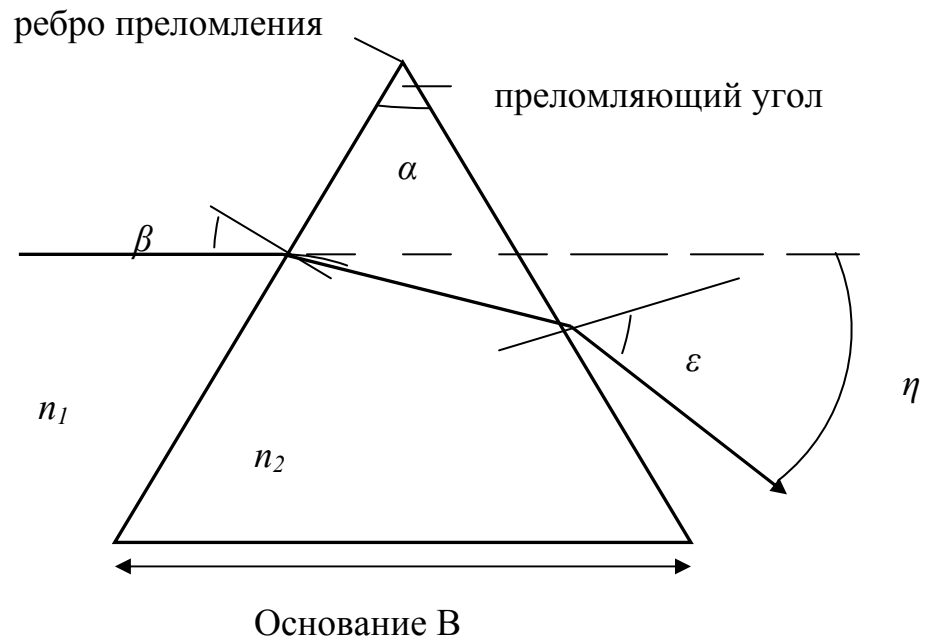


Рис.2.14 Ход лучей в трехгранной призме.

Отсюда получаем: $\sin \frac{a - \eta_{\min}}{2} = n \sin \frac{a}{2}$. Симметричному прохождению

пучка света соответствует установка призмы в минимуме отклонения. Угловая дисперсия призмы в минимуме отклонения может быть рассчитана

$$D_{\varphi} = \frac{2 \sin \frac{a}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{a}{2}}} \frac{dn}{d\lambda}, \quad \text{где } \frac{dn}{d\lambda} \text{ - дисперсия показателя преломления материала}$$

призмы.

Чем больше дисперсия показателя преломления при данном преломляющем угле призмы, тем больше ее угловая дисперсия. Угловая дисперсия призмы зависит от длины волны. В коротковолновой области спектра она больше, чем в длинноволновой. Для данного материала призмы угловая дисперсия тем выше, чем больше ее преломляющий угол. Однако по мере увеличения преломляющего угла возрастает потеря света при его отражении от преломляющих граней. При слишком большом преломляющем угле может даже наступить полное внутреннее отражение света от выходной грани и свет из призмы не выйдет. Наиболее подходящим преломляющим углом призмы, при котором уже дости-

гается достаточная угловая дисперсия, но потеря света еще незначительна, является угол в 60° .

Материал для изготовления призм должен обладать достаточной дисперсией показателя преломления, быть прозрачным в изучаемой области спектра, быть прочным и легко поддаваться обработке, устойчивым к внешним воздействиям и достаточно дешевым. Для видимой части спектра прозрачны кварц и стекло, для УФ – кварц, для ИК – галогениды или фториды щелочных металлов.

Среди диспергирующих призм наиболее распространена призма с преломляющим углом 60° . Для УФ области применяется кварцевая призма Корню, составленная из двух призм с преломляющим углом в 30° , изготовленных из кварца разного вида, вращающих плоскость поляризации в разные стороны.

Диспергирующую призму с преломляющим углом в 30° и посеребренной катетной гранью свет проходит дважды в прямом и обратном направлениях. Поэтому угловая дисперсия такой призмы равна угловой дисперсии призмы с преломляющим углом 60° , изготовленной из того же материала.

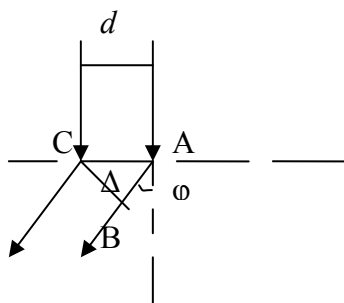
Дифракционные решетки.

Разложение света в спектр дифракционной решеткой связано с явлениями дифракции и интерференции. В однородной прозрачной среде свет распространяется прямолинейно. Но если на пути световой волны имеется непрозрачная преграда, наблюдается дифракция, т. е. огибание волной преграды. В результате дифракции свет отклоняется от прямолинейного направления. Края щели спектрального прибора являются преградой, и свет выходит из щели расходящимся пучком. От каждой точки щели лучи идут по всем направлениям. Параллельные пучки света, идущие от разных точек щели, собираются линзой в точки и интерферируют. Если фазы встретившихся в данной точке волн одинаковые (разность фаз равна нулю) результатом интерференции является усиление интенсивности света в этой точке. Если фазы противоположны – наблюдается полное гашение. Разность фаз возникает вследствие того, что лучи одного направления проходят до места встречи разные расстояния. Для когерентных

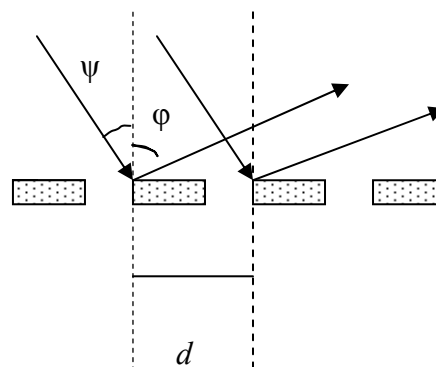
лучей разность расстояния принято выражать числом длин волн или числом полуволен и называть разностью хода Δ . Если разность хода двух встретившихся в данной точке лучей равна четному числу полуволен (целому числу длин волн), фазы одинаковые и результатом интерференции будет усиление интенсивности света. Условие максимума при интерференции $\Delta = 2n \frac{\lambda}{2} = n\lambda$. Если разность хода равна нечетному числу полуволен, фазы противоположны и результат интерференции - гашение света.

Дифракционные решетки бывают пропускающими и отражательными и представляют собой систему строго параллельных штрихов-канавок, нанесенных на соответствующую поверхность.

Пусть $\Delta = AB$ (рис 2.15 а). Из треугольника ABC $\Delta = d \sin \varphi$, тогда $n\lambda = d \sin \varphi$. Это условие максимума при интерференции для прозрачной дифракционной решетки.



а)



б)

Рис.2.15. Схема прозрачной (а) и отражательной (б) дифракционной решетки.

Для отражательной дифракционной решетки условие максимума $d(\sin \varphi - \sin \psi) = n\lambda$, где ψ – угол падения, φ – угол дифракции.

Чтобы увеличить интенсивность спектра, изготавливают решетки с профилированными штрихами.

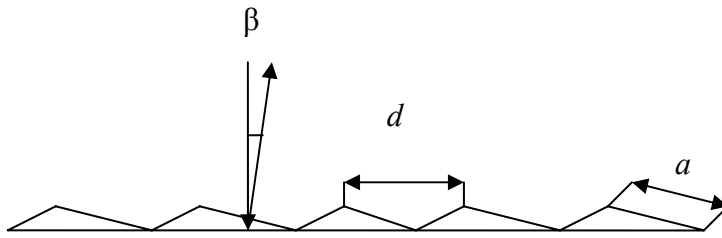


Рис.2. 16 Решетка с профилированным штрихом, где a - ширина штриха, d - постоянная решетки, β – угол блеска.

Такие решетки концентрируют энергию излучения в спектрах более высоких порядков. Решетки, имеющие сравнительно небольшой угол блеска и работающие в спектрах небольших порядков, называют эшеллетами. Они содержат 2400-3600 штрихов на миллиметр. Подбором соответствующей величины угла блеска можно добиться того, чтобы излучение одного порядка концентрировалось вдоль определенного направления. При этом в меньших порядках отражения концентрируются более длинноволновые, а в больших - более коротковолновые лучи. Разрешение такой решетки составляет примерно 0.012 нм в первом и 0.006 нм во втором порядке отражения в области длин волн 170-350 нм. Обратная линейная дисперсия составляет около 0.4 нм/мм в первом и 0.2 нм/мм во втором порядке. Значительно более высоким разрешением обладают решетки типа эшелле. В обычных решетках-эшелеттах углы отражения и интерференции достаточно велики, а в эшелле - значительно меньше. Напротив, угол блеска для решеток-эшелле существенно больше. В силу этого характер зависимости между направлениями падающих, отраженных и интерферирующих лучей изменяется. Для решеток-эшелле угол падения ψ и угол отражения φ близки: $\psi \approx \varphi = \beta$. Поэтому условие возникновения интерференционного максимума для них выглядит как: $n\lambda = 2d \sin \beta$. Для обычных решеток-эшелеттов высокое разрешение достигается за счет большой густоты штрихов и большого расстояния до фокальной плоскости. В решетках-эшелле оно достигается путем выбора угла β и использования высоких порядков n . Использование высоких (часто выше 80) порядков отражения и обусловленная этим чрезвычайно высо-

кая дисперсия приводят к сильному перекрыванию излучения различных длин волн. Из-за этого возникает необходимость дополнительного разложения излучения. Обычно совместно с решеткой-эшелле используют призму. При этом решетка и призма разлагают свет во взаимно перпендикулярных плоскостях. При этом в фокальной плоскости возникает двумерный спектр.

Угловая дисперсия решетки тем больше, чем больше порядок спектра и меньше постоянная решетки: $D_{\varphi} = \frac{n}{d \cos \varphi}$. Разрешающая способность решетки определяется следующим образом: $R = n \cdot N$, где N – общее число штрихов решетки.

Современные технологии производства дифракционных решеток основаны на использовании лазеров, позволяющих оптическим способом наносить бороздки на плоские или вогнутые поверхности. Изготовленные таким способом голографические решетки являются высокоточными. Они содержат до 6000 штрихов на миллиметр и могут использоваться в различных спектрометрах.

2.3 Приемники излучения

Приемник излучения (детектор) - это устройство, которое регистрирует излучение. Если учесть малую мощность излучения большинства источников света, небольшую величину телесного угла, в пределах которого пучок излучения попадает в спектральный прибор, а также различные виды потерь, то мощность, подлежащая регистрации, оказывается небольшой. Исключение составляют лишь лазерные источники, способные обеспечивать чрезвычайно высокую спектральную плотность мощности. Поэтому одним из главных требований к приемникам оптического излучения является их высокая чувствительность. Желательно также, чтобы выходной сигнал (отклик) линейно зависел от количества поступающей на него энергии излучения.

Для УФ-, видимого и ИК-диапазонов чаще всего используют приемники двух типов: фотографическая эмульсия, в которой излучение вызывает химические изменения; фотоэлектрические устройства, преобразующие световой сиг-

нал в электрический. При очень малой интенсивности падающего на детектор излучения можно использовать счет фотонов.

Фотографическая регистрация

Фотографическая эмульсия представляет собой тонкий слой желатина, в котором распределена взвесь монокристаллов бромида серебра. Эмульсия наносится на стеклянную или полимерную подложку. Под действием излучения в эмульсии формируется так называемое скрытое изображение: после проявления и закрепления наблюдается почернение фотоэмульсии за счет выделения металлического серебра в местах, подвергшихся облучению. Мерой интенсивности излучения, попавшего на фотоэмульсию, является количество выделившегося серебра. Чем больше выделилось серебра, тем больше будет поглощено света при просвечивании эмульсии каким-либо дополнительным источником света. Следовательно, интенсивность спектральных линий можно охарактеризовать оптической плотностью почернения. Эту величину называют почернением и обозначают буквой S . Оптическая плотность почернения равна десятичному логарифму отношения интенсивности света, прошедшего через прозрачное место эмульсии фотопластинки, к интенсивности света, прошедшего через почернение фотоэмульсии: $S = \lg \frac{I_0}{I}$. Основные достоинства фотографической регистрации - документальность анализа, одновременность регистрации большого количества элементов, возможность многократной статистической обработки спектрофотограмм, возможность регистрации очень слабых излучений при длительной экспозиции.

К основным недостаткам фотоэмульсий как приемников излучения в первую очередь относятся нелинейность зависимости почернения от освещенности E и от времени экспонирования (время освещения фотопластинки) t , а также влияние на почернение S ряда других, трудно учитываемых факторов (длина волны падающего излучения, время проявления, температура проявления, химический состав проявителя).

Зависимость почернения от E и t описывается уравнением типа $S = f(E \cdot t^P)$, где P – фактор Шварцшильда, принимающий значение $0.7 \leq P \leq 0.95$.

Величину $E \cdot t^P = H$ называют *экспозицией*. Вид зависимости $S = f(H)$ называют характеристической кривой фотоэмульсии. Практически для всех фотоэмульсий она имеет S-образную форму.

Участок АВ называется областью недодержек, участок CD – областью передержек. На участке ВС, называемом областью нормальных почернений, величина почернения линейно зависит от логарифма экспозиции.

Из геометрических соображений можно записать

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{CF}{EF} = \frac{S}{\lg H - \lg H_i} = \gamma, \text{ где } \gamma \text{ – коэффициент контрастности, } H_i \text{ – инерция}$$

фотоэмульсии. Чем выше коэффициент контрастности γ , тем большее почернение будет вызывать одно и то же количество освещения.

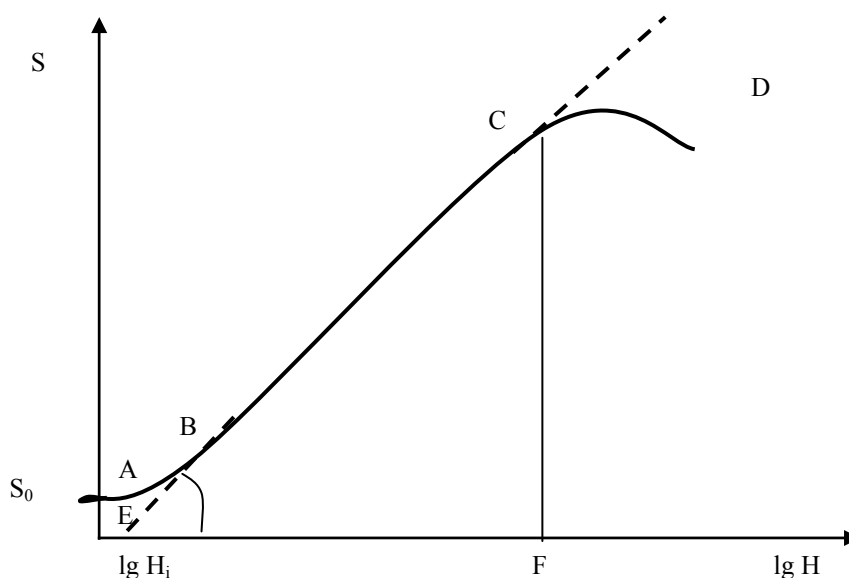


Рис.2.17 Характеристическая кривая фотоэмульсии

Для прямолинейного участка характеристической кривой получаем:

$$S = \gamma \cdot \lg H - \gamma \cdot \lg H_i$$

Так как γ и H_i для данной пластинки постоянны, то:

$$S = \gamma \cdot \lg H - i, \text{ где } i = \gamma \cdot \lg H_i$$

Следовательно, $S = \gamma \cdot \lg E \cdot t^P - i$

Это основное уравнение фотопластинки.

Для количественного измерения величины почернения созданы специальные приборы – микрофотометры.

Фотоэлектрическая регистрация

При преобразовании световой энергии в электрический сигнал мерой интенсивности линии служит величина этого сигнала – сила тока или напряжение. По механизму преобразования светового сигнала в электрический различают два класса приемников излучения – тепловые и фотоэлектронные.

Тепловые приемники реагируют на количество энергии, пошедшее на нагревание приемного элемента. Тепловая энергия преобразуется в электрическую с помощью того или иного физического явления (термоэлектрический эффект, изменение омического сопротивления). Среди тепловых приемников наибольшее распространение получили болометры, термоэлементы, оптико-акустические и пироэлектрические детекторы.

Тепловые приемники чувствительны в очень широкой области спектра и чувствительность в этом диапазоне практически одинакова. Их целесообразно использовать в средней и дальней ИК-областях.

В видимой, УФ- и ближней ИК-областях значительное преимущество по чувствительности имеют фотоэлектронные детекторы. Их характерной особенностью является селективность и пригодность для работы в достаточно широкой области длин волн - от 150 нм до 1.2 мкм

Фотоэлектронные приемники реагируют на число фотонов, падающих на приемный элемент. Квантовой эффективностью (выходом) такого приемника является отношение числа возникших фотоэлектронов к числу поглощенных фотонов. Идеальный приемник имеет квантовую эффективность, равную единице.

Фотоэлектронные приемники делят на приемники с внешним фотоэффектом и приемники с внутренним фотоэффектом.

Фотоэлемент с внешним фотоэффектом состоит из фотокатода и анода, помещенных в баллон, из которого выкачан воздух. Фотокатод покрыт слоем соединения щелочного металла (Cs_2O , Cs_3Sb , K_2CsSb и др.), испускающего электроны при попадании на него фотонов. Если к катоду и аноду приложить напряжение порядка 90 В, то возникает электрический ток, который измеряют гальванометром. В разных областях спектра используют разные фотоэлементы: кислородно-цезиевый (650-1000 нм) и сурьмяно-цезиевый (185-650 нм).

Чувствительность можно значительно увеличить, если поместить между катодом и анодом дополнительные электроды (так называемые диноды). В этом случае электрон, вылетающий из катода, бомбардирует ближайший к нему электрод и выбивает из него несколько вторичных электронов. Те, в свою очередь, бомбардируют следующий электрод, и в результате число выбитых электронов возрастает лавинообразно.

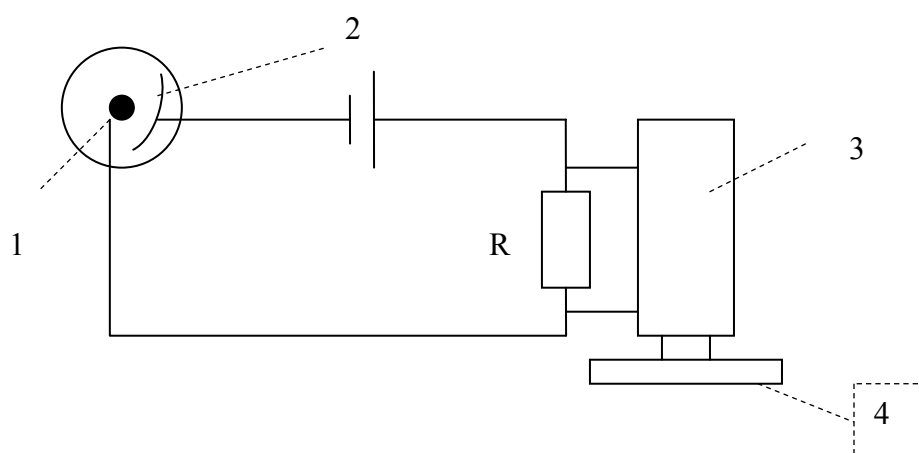


Рис 2.18 Схема фотоэлемента с внешним фотоэффектом: 1 – анод, 2 - фотокатод, 3 – усилитель, 4 - индикатор

Описанное устройство называется фотоэлектронным умножителем (рис.2.19). При коэффициенте умножения числа электронов на каждом катоде от 4 до 6 применение ФЭУ позволяет увеличить результирующий ток в 10^4 - 10^7 раз по сравнению с простым фотоэлементом. Однако ФЭУ можно применять не в любых спектральных приборах ввиду их больших размеров и необходимости подачи высокого напряжения до нескольких сотен вольт.

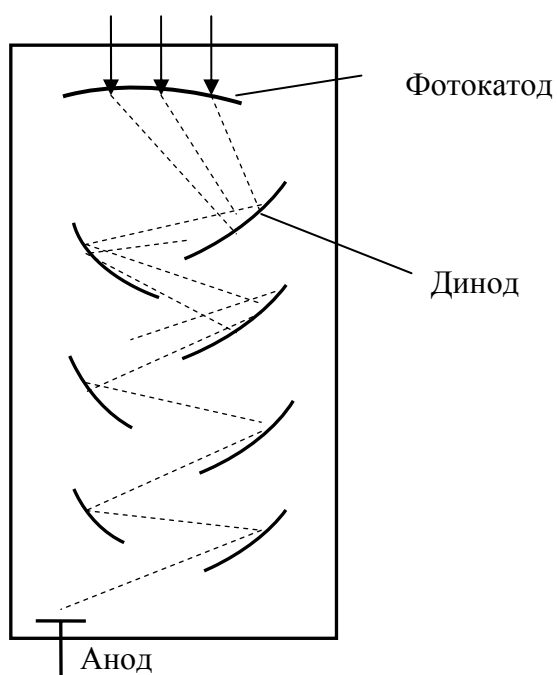


Рис.2.19. Устройство фотоэлектронного умножителя.

Фотоприемниками на основе внутреннего фотоэффекта являются полупроводниковые фотоэлементы и фотодиоды. В качестве примера рассмотрим устройство полупроводникового диода, изображенного на рис. 2.20.

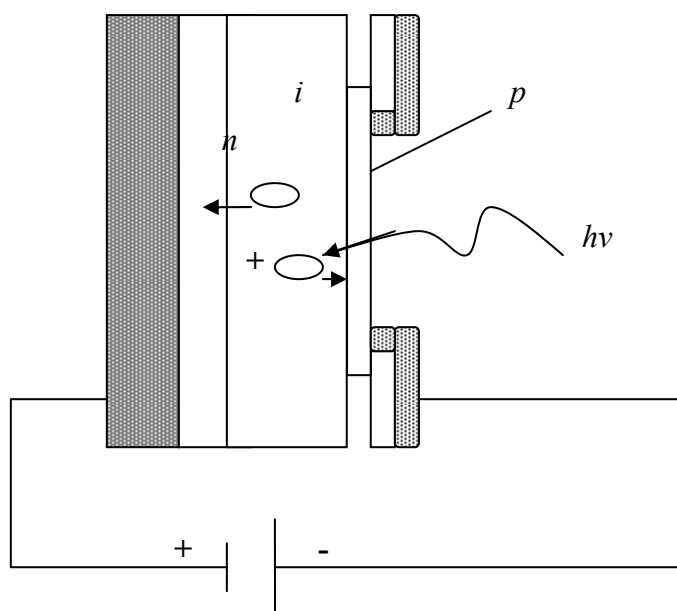


Рис.2.20 Устройство полупроводникового диода

На слой полупроводникового материала с электронной проводимостью (n) нанесен слой с собственной проводимостью (i), а затем - тонкий слой с дырочной проводимостью (p). Последний из них образует кольцо, так что падаю-

щий свет падает непосредственно на i -слой. Напряжение к диоду подведено таким образом, что он находится в запертом состоянии. При этом по цепи не протекает никакого тока, кроме незначительного темнового. Когда же на фотодиод падает поток света, то каждый (в идеале) фотон генерирует в полупроводнике пару носителей заряда – электрон и дырку. Электрон при этом перемещается к положительно заряженному n – слою, а дырка - к отрицательно заряженному p - слою. При этом в цепи возникает импульс электрического тока в ответ на каждый падающий фотон. В настоящее время производятся кремниевые фотодиоды, чувствительные к излучению в отдельных спектральных областях от 190 до 1100 нм.

Для одновременного измерения интенсивностей во всей области спектра применяются многоканальные детекторы (массивы фотодиодов, диодные линейки). В них отдельные фотоприемники (светочувствительные элементы) расположены таким образом, чтобы световой поток, разложенный в спектр, освещал все светочувствительные элементы одновременно. Расстояние между отдельными элементами составляет порядка 0.025 мм, а высота каждого элемента - около 2.5 мм. Ширина щели монохроматора выбирается так, чтобы световой поток отдельного спектрального диапазона падал только на один элемент. Число фотоприемников в диодной линейке может составлять от 64 до 4096. Используя диодные линейки, можно одновременно регистрировать весь спектр излучения.

Одновременная регистрация возможна и с использованием нового типа детекторов оптических сигналов. Это многоэлементные твердотельные полупроводниковые детекторы (ТТД), позволяющие одновременно регистрировать широкую область спектра при полном отсутствии движущихся частей прибора. Светочувствительные элементы («пиксели») на этих детекторах достаточно малы (12.5—23 мкм), поэтому пик может располагаться на 3—5 ячейках даже при высоком разрешении спектрометров. Основные аналитические параметры ТТД, такие, как темновой ток, квантовая эффективность, шум считывания и минимальное время считывания вполне сопоставимы с ФЭУ. Поскольку сигналы не-

посредственно получают в электронной форме, ТТД позволяют использовать для обработки информации всю мощь современной вычислительной техники в режиме реального времени

В зависимости от способа обработки сигнала существует два типа детекторов: прибор с инжекцией заряда (ПЗИ, CID) и прибор с зарядовой связью (ПЗС, CCD). Оба детектора в своей основе имеют кремниевую подложку, на которой размещены ряды светочувствительных элементов - «пикселей». Свет (в виде фотонов), излучаемый плазмой, проходит через оптическую систему спектрометра и фокусируется на детекторе. Фотоны выбивают электроны из кремниевой подложки, которые затем улавливаются «пикселями». Каждый пиксель может хранить некоторое число электронов. Затем нужно считать значение полученного заряда и усилить его. Два типа детекторов отличается только способом работы с пикселями.

Считывание фототоков ПЗС-элементов осуществляется так называемыми последовательными регистрами сдвига, которые преобразовывают строку зарядов на входе в серию импульсов на выходе. Работа такого устройства базируется на способности приборов с зарядовой связью обмениваться зарядами своих потенциальных ям. Обмен осуществляется благодаря наличию специальных электродов переноса, расположенных между соседними ПЗС-элементами. При подаче на ближайший электрод повышенного потенциала заряд «перетекает» под него из потенциальной ямы. Между ПЗС-элементами могут располагаться от двух до четырёх электродов переноса, от их количества зависит «фазность» регистра сдвига, который может называться двухфазным, трёхфазным либо четырёхфазным. Подача потенциалов на электроды переноса синхронизирована таким образом, что перемещение зарядов потенциальных ям всех ПЗС-элементов регистра происходит одновременно.

В процессе считывания с ПЗС заряды ячеек сдвигаются через весь детектор и последовательно подаются на усилитель считывания, в результате ПЗС-детекторы имеют самый низкий шум считывания, однако такой процесс приводит к уничтожению всей накопленной на детекторе информации. Кроме того,

если накопленный заряд на отдельном «пикселе» превышает некоторый предел, этот заряд перетекает на соседние светочувствительные элементы.

Для обеспечения возможности анализа чип ПЗС сегментируют и получают при этом возможность задавать экспозицию на каждый сегмент отдельно и считывать информацию с него независимо. Чипы ПЗС, как правило, имеют небольшое число (от 6000 до 70000) светочувствительных элементов. Преобразование зарядов происходит последовательно с каждого пикселя в буфер, суммарный сигнал потом передается на считывающее устройство.

Детекторы на основе ПЗИ (CID) могут нести большое число светочувствительных элементов (порядка 300000). CID-детектор считывает информацию с каждого конкретного пикселя посредством электродов, имеющих прямой доступ к отдельному пикселю. Информация затем интегрируется. Эффект «растекания» заряда у ПЗИ-детектора отсутствует и имеется возможность считывать сигнал без его нарушения с любого произвольного элемента непосредственно в процессе измерения (прямая адресация). Это позволяет осуществлять тонкий подбор времен экспозиции для каждой спектральной линии в зависимости от освещенности и увеличить количество измерений с накоплением результатов. Таким образом, сигналы с низкой интенсивностью могут аккумулироваться в течение определенного времени, что позволяет получать хорошее соотношение сигнал-фон. Чипы ПЗИ фактически являются полными электронными аналогами фотопластинки. В то же время уровень шума считывания ПЗИ-детектора в 10—100 раз выше, чем при считывании ПЗС-детектора. Этот шум в современных приборах легко компенсируется считывающей логикой и не оказывает заметного влияния на аналитические параметры прибора. В качестве примера на рис. 2.21-2.22 приведен CID-детектор и принцип его работы, используемые в атомно-эмиссионном спектрометре **iCAP 6500** фирмы Thermo Fisher Scientific, США.

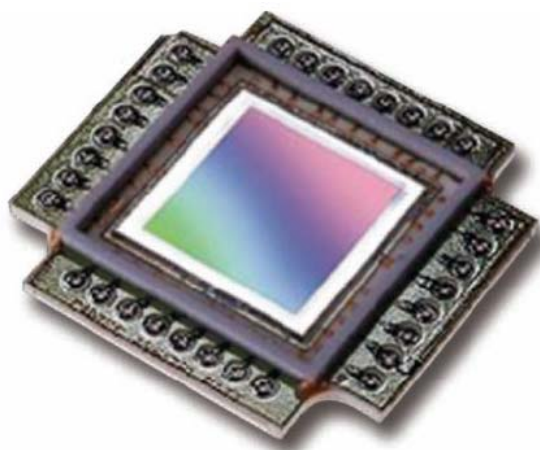


Рис.2.21 . CID-детектор и его матрица, используемые в атомно-эмиссионном спектрометре **iCAP 6500** фирмы Thermo Fisher Scientific, США.

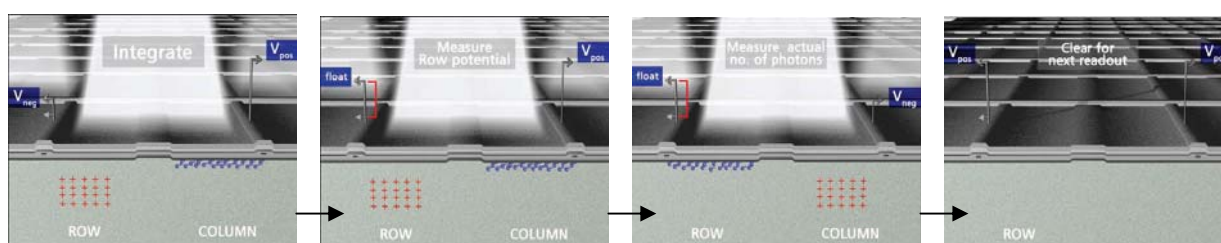


Рис. 2.22 Последовательность считывания данных в CID-детекторе

Глава 3. МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методы атомной спектроскопии основаны на переходах валентных или внутренних электронов атома из одного энергетического состояния в другое. Одним из наиболее замечательных свойств атомных спектров является их дискретность (линейчатая структура) и сугубо индивидуальный характер, что делает такие спектры однозначным опознавательным признаком атомов данного элемента. Спектры атомов некоторых элементов, например натрия или лития, просты и состоят всего лишь из нескольких спектральных линий, тогда как в спектрах других элементов, например железа или урана, насчитываются тысячи воспроизводимых спектральных линий. На этом основан качественный анализ. А на эмпирической зависимости между интенсивностью отдельных спектральных линий и количеством атомов элемента в пробе основан количественный анализ.

3.1. Атомная эмиссионная спектроскопия

Атомно-эмиссионная спектроскопия - это метод исследования элементного состава вещества по спектру испускания его атомов.

При высокой температуре в источнике возбуждения (пламя, электрическая дуга, плазма) происходит плавление и испарение вещества, а попавшие в газовую фазу молекулы диссоциируют на атомы, которые при столкновениях с электронами переходят в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии атомы могут находиться недолго и по истечении времени (порядка 10^{-7} - 10^{-9} с) они самопроизвольно возвращаются в основное или возбужденное состояние с меньшей энергией. Оптимальная температура плазмы, при которой достигается максимальная интенсивность аналитической линии, зависит от энергии возбуждения данной спектральной линии и от потенциала ионизации данного сорта атомов. Кроме того, степень ионизации атомов, а значит, и интенсивность спектральной линии I зависят от химического состава плазмы и концентрации в ней других элементов.

Свободные атомы, ионы, электроны и молекулы находятся в зоне возбуждения в постоянном движении. Сталкиваясь друг с другом, они обмениваются

энергией. *Столкновения* называют *упругими*, если они приводят только к изменению кинетической энергии столкнувшихся частиц и изменению направления их движения. Если в результате столкновения происходит изменение внутренней энергии частиц, то столкновение называют *неупругим*. Рассмотрим несколько примеров.

1. Невозбужденный атом сталкивается с частицей, кинетическая энергия которой меньше самой низкой энергии возбуждения атома. В результате удара изменения внутренней энергии атома не произойдет, так как атом не может принять энергию, меньшую энергии возбуждения. Удар упругий.

2. Кинетическая энергия частицы, столкнувшейся с атомом, немного больше или равна некоторой энергии возбуждения атома. В процессе удара кинетическая энергия частицы преобразуется во внутреннюю энергию атома - атом возбуждается. Неупругий удар.

3. При столкновении атома с частицей, имеющей кинетическую энергию выше энергии ионизации атома, возможен отрыв электрона от атома.

Различают неупругие *столкновения I и II рода*. Если, например, атом, столкнувшись с электроном, переходит на более высокий энергетический уровень, а электрон теряет часть своей кинетической энергии, процесс называют ударом I рода. Если же в результате столкновения возбужденного атома с электроном атом перейдет на более низкий уровень, а кинетическая энергия электрона возрастет - удар II рода.

В достаточно больших объемах плазмы при высокой температуре и большом давлении (высокой концентрации частиц) происходит очень большое число самых различных столкновений - упругих и неупругих I и II рода. В результате кинетическая энергия частиц разного вида уравнивается, устанавливается термодинамическое равновесие.

Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента в пробе

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элементов (I) зависит от концентрации (C) в пробе этих элементов. В общем случае эта связь является достаточно сложной.

Согласно формуле, $I_{mn} = NA_{mn} \frac{g_m}{g_0} h \nu_{mn} e^{-\frac{E_m}{kT}}$, интенсивность спектральной линии возрастает пропорционально концентрации атомов в плазме. Считая, что вещество поступает в зону разряда равномерно, можно принять концентрацию атомов в плазме прямо пропорциональной концентрации атомов в пробе: $N = \alpha C$. Тогда $I = aC$, где константа a объединяет все параметры $a \approx \alpha A_{mn} \frac{g_m}{g_0} h \nu_{mn} e^{-\frac{E_m}{kT}}$.

При больших концентрациях элемента в зоне возбуждения, что может быть связано с большой концентрацией его в пробе, зависимость интенсивности линии от концентрации может усложняться благодаря самопоглощению. Кроме того, при значительном изменении концентрации от образца к образцу может заметно измениться температура плавления и кипения. Это может нарушить пропорциональную зависимость скорости испарения от концентрации элемента в пробе. Поэтому реально наблюдаемая зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации описывается эмпирическим уравнением *Ломакина-Шайбе* $I = aC^b$, где a – коэффициент, зависящий от свойств источника возбуждения, b – коэффициент, характеризующий реабсорбцию. Графически зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента в пробе выражается в виде кривой, получившей название «кривая роста». Ее удобно представлять в логарифмических координатах: $\lg I = \lg a + b \lg C$ (рис.3.1).

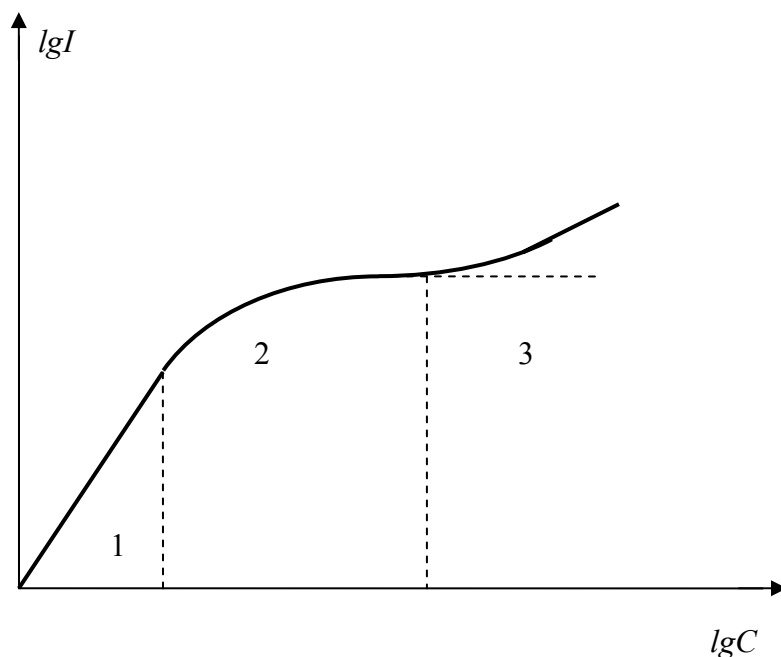


Рис.3.1. Кривая роста.

Для данной спектральной линии при определенных условиях ее возбуждения a и b остаются постоянными в некотором интервале концентраций. При малых концентрациях самопоглощения практически нет и коэффициент b близок к единице (область 1 на графике). В области 2 интенсивность растет с увеличением концентрации медленнее, чем в области 1 и коэффициент b является переменной величиной меньше единицы. При дальнейшем увеличении концентрации интенсивность линии может достигнуть насыщения (область 3), либо расти с коэффициентом $b=0.5$ из-за увеличения ширины спектральной линии. Для количественного анализа пригодна область 1, т.к. для нее можно подобрать условия проведения анализа, при которых для измеряемого интервала концентраций коэффициенты a и b будут постоянными величинами; а логарифмическая зависимость между интенсивностью и концентрацией определяемого элемента будет иметь линейный вид.

3.1.1 Источники возбуждения

В простейшем случае атомизатором в спектральном анализе может служить пламя. Однако в пламени можно достичь температуры только до 3000 К. В этом случае в достаточных количествах возбуждаются лишь атомы наиболее легко возбудимых элементов – щелочных и щелочноземельных металлов. Для

достижения более высоких температур необходимы другие источники атомизации и возбуждения. К ним относятся атомизаторы на основе дугового и искрового разряда и плазменные атомизаторы.

Дуга постоянного тока.

В методах спектрального анализа электрический разряд постоянного тока был одним из первых источников света.

Дуга постоянного тока — стационарный газовый разряд между электродами при малой разности их потенциалов (30-70 В) и большой силе тока (5-20 А). Электрическая схема генератора дуги постоянного тока представлена на рис. 3.2.

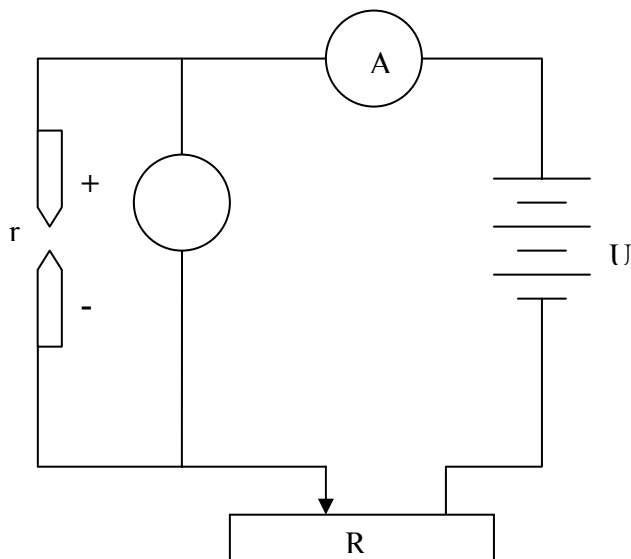


Рис.3.2. Электрическая схема дуги постоянного тока.

Прохождение постоянного тока от катода к аноду, нагревающихся до высоких температур после возбуждения разряда, обусловлено эмиссией электронов с поверхности катода. Электроны движутся в плазме к аноду и бомбардируют его под действием электрического поля. Положительные ионы, образующиеся в плазме в результате столкновения быстро летящих электронов с атомами испарившегося вещества электродов и газов воздуха, движутся к катоду, бомбардируют его и тем самым поддерживают эмиссию электронов. Температура плазмы дуги зависит от материала электродов и ионизационного потенциала газа в межэлектродном пространстве. Наиболее высокая температура

плазмы ≈ 7000 К достигается в случае применения угольных электродов, для дуги с медными электродами она составляет примерно 5000 К.

Путем введения в пробу вещества с различной летучестью и потенциалами ионизации (например, солей щелочных металлов, графитового порошка), можно в широких пределах менять температуру плазмы дуги, а, следовательно, и интенсивность спектральных линий, влияя тем самым на скорость испарения вещества, предел обнаружения элементов и стабильность их эмиссии. Для увеличения скорости испарения вещества, а следовательно, и усиления интенсивности спектральных линий в качестве добавок к пробе используют вещества, способные образовывать в кратере электрода легко летучие соединения определяемого элемента (NaCl , AgCl , PbCl_2 , AgI , I_2 , S , фторопласт и др.). Кроме того, вводят вещества, влияющие на пространственное распределение элементов в плазме (Ga_2O_3 , AgCl), такие добавки называются носителями. Для стабилизации температуры плазмы применяют так называемые спектроскопические буферы (NaCl , KCl и другие соли щелочных металлов). Компоненты буферной смеси нивелируют состав проб, стабилизируют условия испарения вещества и условия возбуждения атомов в плазме. Простейшей буферной смесью является смесь графитового порошка и хлорида натрия, взятых в соотношении 3:1, которая добавляется в пробу в количестве 1—3 % от ее массы.

В угольной дуге постоянного тока возбуждаются спектры почти всех элементов, за исключением неметаллов, характеризующихся высокими потенциалами возбуждения. По сравнению с измерениями эмиссии или абсорбции пламени дуговой разряд обеспечивает снижение предела обнаружения элементов примерно на порядок, а также существенное снижение уровня матричных эффектов.

Дуга переменного тока.

Дуга переменного тока - газовый разряд между электродами, полярность которых меняется 120 раз в секунду при напряжении источника 2000-5000 В, и силой тока 1-5 А. При уменьшении тока до нуля электроды успевают остыть и дуга гаснет. Поэтому для поддержания разряда в начале каждого полупериода

питающего напряжения межэлектродный промежуток необходимо активизировать искровым разрядом высокой частоты. Наиболее известная схема питания дуги переменного тока предложена Н.С. Свентицким (рис 3.3).

Последовательно с разрядным промежутком P основного контура (I) включается катушка самоиндукции L , индуктивно связанная со вспомогательным контуром (II), который питается через повышающий трансформатор T . Когда происходит пробой разрядного промежутка P' во вспомогательном контуре, в катушке L основного контура возникает импульс напряжения и происходит пробой основного разрядного промежутка.

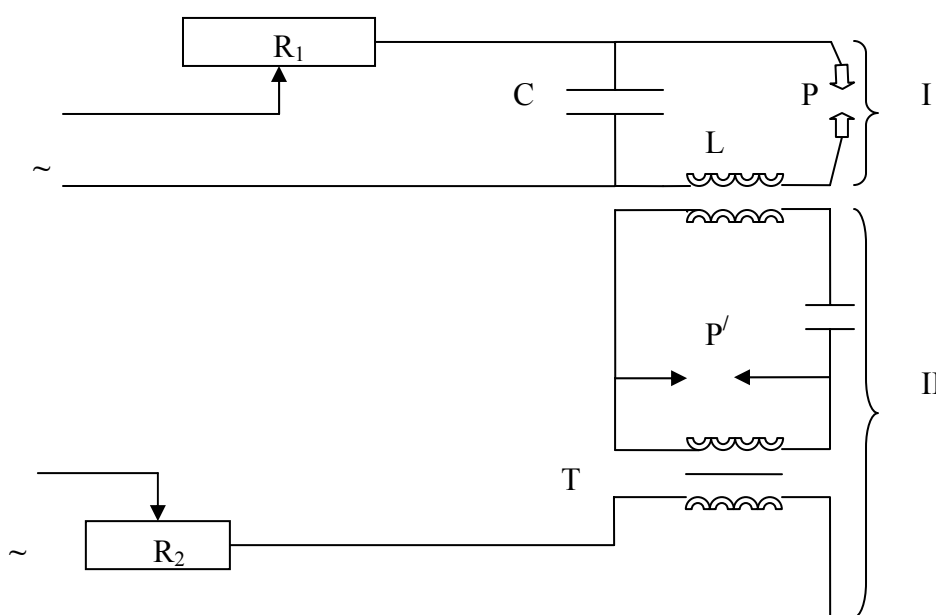


Рис.3.3 Схема активизированной дуги переменного тока.

Вследствие смены полярности электродов их температура одинакова, вещество поступает в плазму разряда с постоянной скоростью и распределяется приблизительно равномерно в межэлектродном промежутке, если оба электрода изготовлены из одного и того же вещества. Температура разряда, а, следовательно, и скорость испарения вещества определяется силой тока дуги, длительностью полупериода разряда и величиной паузы переменного тока. Таким образом, регулируя с помощью реостатов R_1 и R_2 (см. рис. 3.3) ток питания дуги и контур активизатора, можно менять температуру дуги и электродов. Температура разряда в такой дуге несколько больше, чем в дуге постоянного тока, и спектр такой дуги может содержать линии большего числа элементов. Дли-

тельное воздействие разряда на электроды и пробу способствует сильному их разогреву и благоприятствует поступлению материала пробы в зону возбуждения. Температура плазмы дуги достаточно высока: 6500-8000 К. Сочетание высокой температуры пробы и сравнительно высокой температуры плазмы обеспечивает возможность анализа самых различных материалов: монолитных металлических образцов, металлической стружки и опилок, твердых образцов, не проводящих электрический ток (руд, минералов, строительных материалов, шлаков, огнеупоров, стекол). Дуга переменного тока удобна при анализе осадков, которые можно нанести на поверхность электрода выпариванием растворов.

Искровой разряд — еще один источник излучения, используемый в спектральном анализе. По сравнению с дуговым, искровой разряд в значительно меньшей степени приводит к нагреву электродов, в результате чего практически не происходит фракционного испарения пробы. Поэтому этот источник излучения широко применяется в количественном анализе металлов, сплавов, в том числе и легкоплавких, а также растворов.

Для возбуждения искрового разряда аналитический промежуток (промежуток между электродами) включается в колебательный контур (рис. 3.4 а), состоящий из емкости C , индуктивности L и сопротивления R . Энергия, необходимая для искрового разряда, накапливается на конденсаторе C в процессе его зарядки от источника тока. Поэтому искру называют конденсированной. При зарядке конденсатора через аналитический промежуток P электрический ток не идет, а на конденсаторе растет напряжение и накапливается электрический заряд. Одновременно растет напряжение на электродах. Зарядка конденсатора продолжается до пробоя аналитического промежутка, вслед за которым через аналитический промежуток идет электрический ток, и конденсатор разряжается

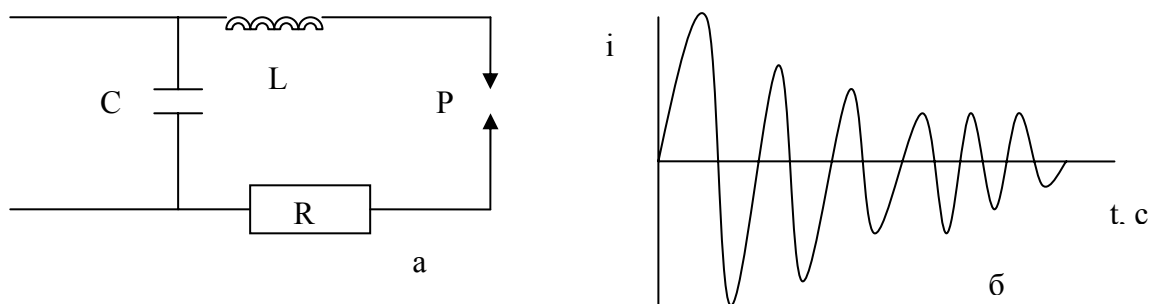


Рис. 3.4. Схема колебательного контура (а) и цуг колебаний в искровом разряде (б)

Если омическое сопротивление R в контуре достаточно мало, то в промежутке P возникает переменный ток высокой частоты, затухающий во времени (рис.3.4 б).

Механизм парообразования в искре.

Совокупность всех колебаний тока, которые протекают за один пробой, называют цугом колебаний.

Частоту f и период тока T в цуге можно определить по формулам:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} (c^{-1}), T = 2\pi\sqrt{LC} (c)$$

При каждом импульсе тока практически мгновенно выделяется очень большая энергия. В первый момент после пробоя образуется очень узкий проводящий электрический ток канал, заполненный в основном компонентами газовой среды, окружающей электроды. Температура канала очень высока - десятки тысяч градусов. В местах электродов, на которые опирается канал, происходит быстрое плавление материала и взрывоподобный выброс его паров в виде светящихся струй, которые принято называть факелом. В первый момент времени факел имеет очень высокую температуру и дополнительно еще разогревается, соприкасаясь с каналом. Взрывоподобному выбросу веществ сопутствует ударная волна, образующаяся при каждом пробое аналитического промежутка. Факел в основном содержит пары вещества электродов - лишь в незначительном количестве в него попадают атомы газовой атмосферы. В цен-

тральной части факела, где температура наиболее высока, происходит практически полная атомизация вещества.

Электрические, а, следовательно, спектральные и аналитические характеристики искрового разряда определяются параметрами колебательного контура. Изменяя параметры схемы и комбинируя их, можно получить разные энергетические и токовые режимы искры, влияя тем самым на условия испарения, атомизации и возбуждения, а следовательно, на интенсивность линий и фона. Один и тот же параметр одновременно влияет на ряд электрических характеристик и потому влияние его на интенсивность может быть неоднозначно. Например, при уменьшении индуктивности L уменьшается общая продолжительность импульса тока, что, с одной стороны, приводит к уменьшению температуры электродов, а потому к уменьшению концентрации атомов в плазме, а с другой стороны - к увеличению температуры плазмы, что способствует увеличению концентрации возбужденных атомов.

Емкость конденсатора C почти не влияет на плотность тока и температуру плазмы, так как при увеличении емкости пропорционально ей возрастают и величина накопленной энергии и продолжительность импульса тока. Кроме того, при увеличении емкости проводящий канал расширяется под действием ударной волны, образующейся в момент пробоя, что несколько снижает плотность тока. Но увеличение продолжительности разряда способствует более сильному разогреву электродов и увеличению концентрации вещества электродов в плазме.

Энергию, необходимую для разряда, можно накопить на конденсаторе двумя способами: при сравнительно небольшой емкости конденсатора и высоком напряжении на его обкладках, или при напряжении 220 В, но включив в схему конденсатор большой емкости. В соответствии с этим различают высоковольтную и низковольтную искру. Применяются также другие разновидности искрового разряда: импульсная искра, маломощная искра.

Электрическая схема питания и принцип работы высоковольтной конденсированной искры.

В схеме колебательного контура энергия разряда (энергия, накопленная на конденсаторе к моменту пробоя) задается напряжением пробоя аналитического промежутка. Но за время, нужное для регистрации спектра, напряжение пробоя аналитического промежутка изменяется, так как в процессе разряда электроды обгорают, меняется расстояние между ними и их форма, поверхность электродов покрывается оксидной пленкой и т. д. Эти неконтролируемые изменения напряжения вызывают соответствующие неконтролируемые изменения энергии разряда, что в свою очередь приводит к изменению условий атомизации и возбуждения, следовательно, к изменению интенсивности линий и фона. Поэтому в схему стабилизированной высоковольтной искры (рис.3.5) включен вспомогательный разрядный промежуток P_2 со стабильными параметрами (схема С.М. Райского). Электроды этого промежутка изготовлены из тугоплавкого, трудноокисляющегося материала (например, вольфрама). Расстояние между электродами постоянно и точно фиксировано. Рабочие поверхности электродов хорошо обработаны. Электроды выполнены в виде достаточно массивных параллельных дисков. Тепло, выделяющееся при разряде между электродами задающего промежутка, непрерывно от них отводится. Благодаря всему этому напряжение пробоя задающего промежутка постоянно. Напряжение пробоя аналитического промежутка, зашунтированного относительно небольшим сопротивлением R , должно быть немного меньше напряжения пробоя задающего промежутка.

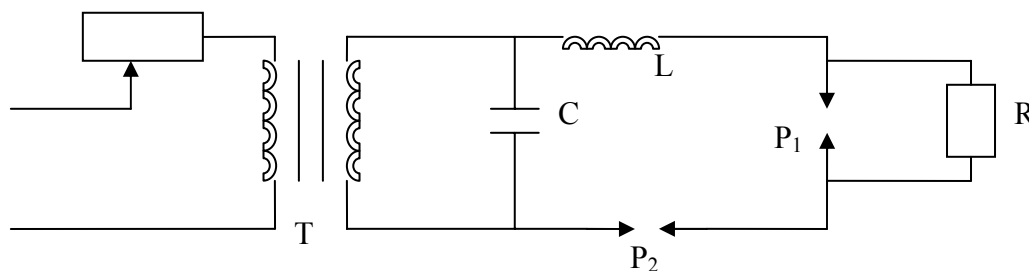


Рис.3.5. Схема питания стабилизированной высоковольтной искры.

В момент, когда напряжение на конденсаторе достигнет значения, достаточного для пробоя P_2 , произойдет его пробой. Сопротивление задающего промежутка резко упадет и станет меньше сопротивления R . Соответственно, перераспределится и напряжение в колебательном контуре - практически все оно теперь сосредоточится на P_1 . Поэтому сразу после пробоя задающего промежутка происходит пробой аналитического промежутка. После пробоя сопротивление аналитического промежутка становится много меньше сопротивления R и практически весь ток проходит именно через аналитический промежуток. С момента пробоя аналитического промежутка энергия, накопленная на конденсаторе, расходуется одновременно на двух промежутках. Искровой разряд оказывается достаточно стабильным, так как энергия разряда зависит только от напряжения пробоя задающего промежутка, а оно постоянно.

Средняя температура искры в наиболее горячих ее участках достигает 10000-12000 К благодаря кратковременности импульса тока, и его большой мощности. При введении в искровой разряд пробы в виде монолитного электрода следует иметь в виду, что интенсивность спектральных линий заметно изменяется во времени, особенно в первые секунды после включения генератора. Этот эффект называют эффектом обыскривания. Характер обыскривания зависит от определяемого элемента, от физических свойств пробы, состава окружающей атмосферы и параметра разряда. Эффект обыскривания объясняется относительно медленным по сравнению с импульсом тока изменением физических свойств и химического состава поверхности электрода под действием искры. На процесс обыскривания влияют неоднородности поверхности электродов по физическим свойствам и химическому составу, по кристаллической структуре. Установить время обыскривания в каждом конкретном случае можно с использованием кривых обыскривания (рис. 3.6).

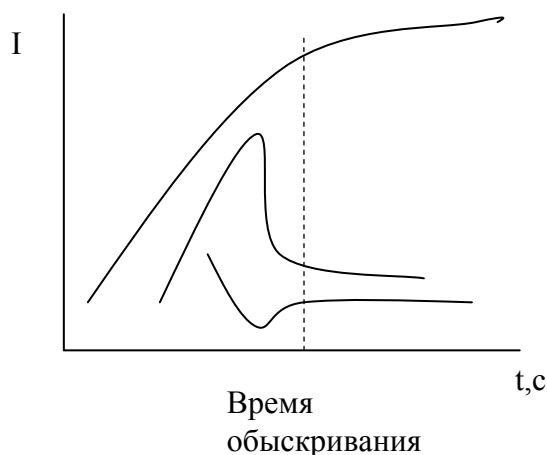


Рис.3.6. Кривые обискривания

Электрическая схема питания, принцип работы и основные характеристики низковольтной конденсированной искры

Схема питания низковольтной искры состоит из рабочей части и активизатора. Рабочая (основная) часть схемы представляет собой колебательный контур, питающийся непосредственно от сети переменного тока напряжением 220 В. Необходимая для разряда энергия и мощность достигаются включением в колебательный контур конденсатора большой емкости - 10-100 мкФ. Но напряжение на обкладках этого конденсатора, следуя за напряжением сети, не поднимается выше 220 В и поэтому не достигает напряжения пробоя аналитического промежутка. Вспомогательная часть схемы - активизатор - периодически создает на электродах высокое напряжение, необходимое для пробоя аналитического промежутка. Применяют активизаторы двух типов: с искровым поджигом (схема Н.С. Свентицкого), и электронную схему. Благодаря существенному увеличению емкости в основном контуре низковольтной искры по сравнению с высоковольтной при одном и том же значении накопленной к моменту пробоя энергии продолжительность импульса тока в ней значительно больше.

Наиболее серьезные достижения в эмиссионном спектральном анализе связаны с появлением **индуктивно-связанной плазмы**.

Плазма представляет собой газ, в котором атомы находятся в ионизированном состоянии. Для получения индуктивно-связанной плазмы используют высокочастотный (ВЧ) генератор с рабочей частотой 27-56 МГц.

Общая схема плазмотрона для получения высокочастотной индуктивно-связанной плазмы представлена на рис. 3.7.

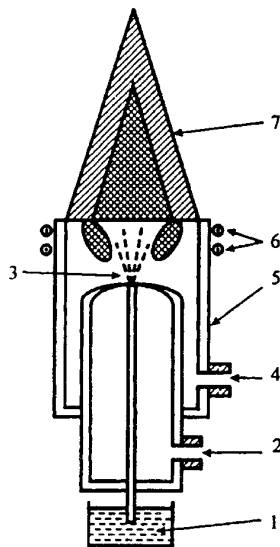


Рис. 3.7. Схема получения высокочастотной индуктивно-связанной плазмы: 1 – анализируемый раствор; 2 – аргон для распыления раствора; 3 – аэрозоль; 4 – аргон для образования плазмы; 5 – кварцевая трубка; 6 – индукционная катушка; 7 – факел плазмы.

Для получения плазмы аргон (поток 4) с небольшой скоростью поступает в кварцевую трубку, помещенную внутри высокочастотной индукционной катушки, где он нагревается до высокой температуры в высокочастотном переменном индукционном поле. Витки индукционной катушки выполнены из медных трубок, охлаждаемых внутри водой, поскольку используется переменный ток высокой мощности (4-10 кВт). Переменный ток, пропускаемый через спираль, создает магнитное поле вокруг катушки и в потоке газа, проходящем по кварцевым трубкам. Для возбуждения разряда в горелке, находящейся в ВЧ магнитном поле, необходима предварительная ионизация газа. При начальных условиях инертный газ не является проводником, т.к. мощности индуктивного поля недостаточно для его ионизации. Для возбуждения индуктивно-связанной плазмы используют кратковременный разряд высокочастотной искры, который вызывает ионизацию инертного газа. Можно сказать, что с помощью искры в область магнитного поля инжектируются «затравочные» электроны, которые и осуществляют «поджиг» плазмы. После этого автоматически включается ВЧ-

генератор, и в результате внутри индукционной катушки образуется яркосветящаяся плазма, а на конце кварцевой трубки вследствие рекомбинации электронов с ионами инертного газа за счет взаимодействия (индуктивной связи) пульсирующего магнитного поля с текущим газом, электропроводность которого обеспечивается за счет высокой степени ионизации, появляется факел. Индукционная катушка выполняет роль первичной обмотки трансформатора, роль вторичной обмотки выполняют свободные электроны плазмы.

Плазма имеет температуру от 10000 до 6000 К, что выше, чем у пламени или электрической дуги на постоянном токе (3000--6000 К), но ниже, чем у искры (10000 К).

Практически во всех ИСП-спектрометрах уже более 30 лет используются плазменные горелки традиционной конструкции Фассела.

Горелка конструктивно состоит из трех concentрических кварцевых трубок. Для создания плазмы используется внешний поток аргона, скорость потока составляет около 12 л/мин. Он же является охлаждающим газом. Его назначение – образование и стабилизация плазмы, а главное – предотвращение контакта между плазмой и стенкой горелки. Вспомогательный газ, поток которого обычно составляет 0.5 л/мин, пропускается через среднюю трубку и служит для локализации плазмы. Во внутреннюю трубку со скоростью около 0.6 л/мин. подается газ, в среде которого осуществляется распыление пробы и введение ее в плазму (рис. 3.8).

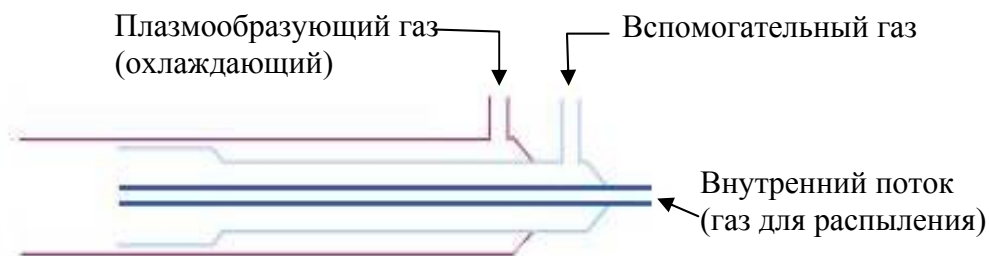


Рис. 3.8 . Принципиальная конструкция горелки ИСП спектрометра.

В поперечном сечении разряд имеет форму тора. Учитывая изменение температуры по высоте пламенного факела, выбирают оптимальную зону наблюдения, которая определяется по максимальной величине отношения сигнала аналитической линии к фону под ней. Аксиальная температура уменьшается с ростом высоты над рабочей катушкой.

При высоких температурах элементы присутствуют в плазме в виде ионов, поэтому в спектре получаются ионные линии. Элементы с высокими потенциалами ионизации обычно определяют на высоте 10-15 мм над катушкой. Для легко ионизируемых элементов (щелочные металлы) следует использовать более высокие области плазмы (20-25 мм над рабочей катушкой), где температура умеренная, при этом получают атомные линии. Для многоэлементного анализа типичная высота зоны наблюдения составляет 12-15 мм над рабочей катушкой.

Аксиальный канал от 5000 до 8000 К особенно подходит для многоэлементного анализа как в одновременном, так и в последовательном режимах. Для большинства элементов в этих условиях достигается высокая степень ионизации. Матричные эффекты при этом минимальны. За счет высокой температуры и длительного времени пребывания в плазменной зоне возбуждаются даже тугоплавкие образцы, такие, как бор, цирконий, уран, ниобий, вольфрам.

Ионизация происходит в центральном аксиальном канале, а число возбужденных частиц в периферийной оболочке относительно мало, поэтому возбужденный объект анализа ведет себя как оптически тонкий излучающий источник. Вследствие этого самопоглощение, как правило, мало и градуировочные зависимости линейны в диапазоне нескольких порядков величин. Такой диапазон высокой линейности позволяет производить одновременное и последовательно определение элементов матрицы и микрокомпонентов без разбавления или многократного распыления.

Из уникальных свойств источника вытекают основные достоинства метода спектроскопии с ИСП: возможность определения в аргоновой плазме практически всех элементов периодической системы, кроме аргона (70-80 элемен-

тов); линейность графиков до 6 порядков концентраций, что делает этот метод уникальным, поскольку позволяет определять как основные компоненты, так и следовые количества элементов по единым градуировочным графикам; возможность проведения многоэлементного анализа одновременно до 20-40 элементов; использование малых объемов раствора; автоматизация, компьютерное управление процессом анализа.

Отмеченные особенности метода обеспечивают низкие пределы обнаружения (до 10^{-2} мкг/л) и хорошую воспроизводимость результатов (относительная погрешность 0.1-1 %)

Правильность результатов обеспечивается малой систематической погрешностью (малые помехи в плазме) и высокой стабильностью работы приборов.

К недостаткам метода можно отнести спектральные помехи: для высокотемпературной плазмы характерны развитые спектры с большим числом линий, принадлежащих атомам, а также одно- и двухзарядным ионам. К тому же возникают помехи за счет уширения линий и ион-электронной рекомбинации. Поэтому требования к дисперсии и разрешающей силе спектральных приборов высоки. Другим недостатком служит достаточно большой расход аргона, что делает анализ достаточно дорогим. Методом ИСП анализируют преимущественно растворы, это еще одно ограничение метода.

3.1.2. Пробоподготовка. Способы введения пробы в плазму.

Атомно-эмиссионная спектроскопия является универсальным методом анализа, который позволяет определять элементный состав веществ, находящихся в любых агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. От агрегатного состояния пробы и способов ее введения в плазму в значительной степени зависят пределы обнаружения элементов и точность их количественного определения.

При многих способах введения вещества в плазму измерения линий проводят только после достижения в той или иной степени постоянства аналитического сигнала. Для этого предварительно экспериментально получают кривые

зависимости интенсивности спектральной линии от времени и по ним находят интервал времени установления равновесия - "время обжига".

Для получения точных и представительных результатов анализа большое значение имеют правильно проведенный пробоотбор и подготовка пробы в анализе. Характер пробоподготовки и способ введения пробы в плазму определяются природой исследуемого вещества и конкретной задачей анализа.

Твердые электропроводящие материалы (металлы, сплавы) могут непосредственно использоваться в качестве одного из электродов, если возбуждение вещества производится в дуговом или искровом разряде. Наиболее распространенные в спектральной практике типы электродов представлены на рис. 3.9. Пробоподготовка в этом случае заключается в получении проб определенного размера и в специальной подготовке поверхности пробы. Плоский или слегка искривленный участок поверхности получают путем обработки металла напильником или на специальном станке. Затем металлическую поверхность очищают с помощью органических растворителей (эфир, этанол, бензол, хлороформ). От крупных образцов металлов отбирают пробу в виде стружки. Образцы можно помещать непосредственно в кратер графитового электрода.

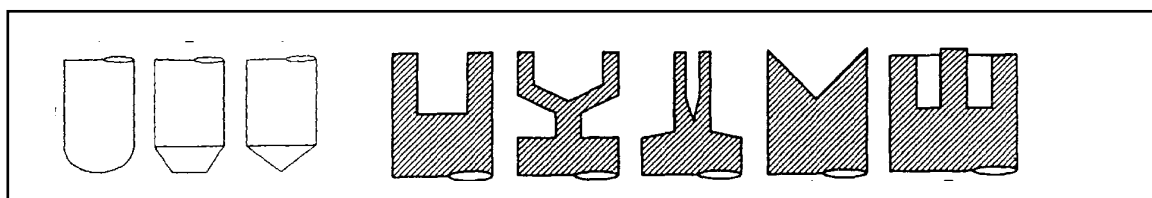


Рис.3.9 Типы электродов.

При анализе твердых диэлектриков пробоподготовка заключается в получении однородного порошка постоянного и одинакового с эталонами гранулометрического состава. Часто перед анализом порошки проб смешивают с добавками, при этом аналогично подготавливают и синтетические эталонные образцы. Для измельчения и гомогенизации проб применяют ступки из различных твердых материалов (агат, монокристаллический корунд, карбиды вольфрама, стеклографит).

Для атомизации твердых диэлектриков и возбуждения обычно используют дуговой разряд постоянного или переменного тока, позволяющий получить высокие температуры электродов с пробой, поскольку, как правило, эти вещества имеют высокие температуры плавления и кипения.

Выбор типа электрода, в котором испаряется проба в дуговом источнике излучения, зависит от многих факторов, в частности от цели анализа (качественный, полуколичественный, количественный, анализ на основные компоненты, определение примесей), от параметров тока, питающего источник излучения, от требуемых метрологических характеристик анализа. Если выполняется качественный анализ, проба вещества помещается обычно в кратер угольного электрода, который затем используется как анод дугового разряда. Более высокая температура достигается при использовании в качестве анода электродов типа "чашка" или с микрократером, а также при уменьшении глубины кратера электрода. Электроды с глубоким кратером используются для анализа легколетучих веществ. В качестве противоэлектрода при дуговом разряде обычно используют графитовый стержень, заточенный на усеченный конус.

При полуколичественном и особенно количественном атомно-эмиссионном спектральном анализе анализируемое вещество можно разбавить равным или большим количеством графитового порошка. Добавка угольного порошка стабилизирует горение дуги, уменьшает селективность испарения летучих компонентов пробы, предотвращает выброс вещества из электродов и образование крупных капель расплава легкоплавких компонентов. Частицы вещества, изолированные графитом, образуют микрокапли, что приводит к более высокой скорости испарения вещества и тем самым к увеличению интенсивности спектральных линий.

В электроде с пробой при дуговом разряде происходит ярко выраженное фракционное испарение компонентов пробы, что хорошо отражают кривые испарения элементов, характеризующие скорость поступления вещества в разряд. Вид кривых испарения зависит от многих факторов: мощности дугового разряда, материала и формы электродов, теплофизических свойств анализируемого

вещества, его количества и т. д. Вследствие этого при качественном и полуколичественном спектральном анализе обычно проводят полное испарение пробы.

Большое значение для анализа твердых диэлектрических веществ имеет химическая форма элемента в пробе, и химические реакции, протекающие в твердой и жидкой фазах. Характерный пример протекания химических реакций в пробе - образование труднолетучих карбидов бора, титана, железа, вольфрама и других элементов. Знание этих процессов позволяет улучшить метрологические характеристики анализа.

Помимо порошкообразных проб, в количественном анализе диэлектрических веществ, в частности шлаков, руд, иногда используют таблетки и брикеты, получаемые путем прессования порошка анализируемого вещества с добавками (угольный порошок, металлы, оксиды металлов и др.). Такая однородная проба обеспечивает высокую стабильность процессов испарения и возбуждения элементов. Иногда диэлектрические материалы перед таблетированием предварительно сплавляют с различными реагентами, взятыми в четырехкратном избытке, например со смесью B_2O_3 и Li_2CO_3 . Затем охлажденный сплав превращают в порошок и прессуют в таблетки с мелкодисперсной медью или графитом.

К преимуществам спектрального анализа растворов относятся: небольшое влияние на результаты анализа химической формы элемента; отсутствие влияния структуры пробы и неравномерности распределения в ней определяемого элемента; простота приготовления эталонных образцов (кратное разбавление растворов); устранение или резкое снижение влияния матрицы и "третьих" элементов, а также вещества электродов.

3.1.3 Типы спектрометров в АЭС

Спектральный прибор разделяет поступающее в него полихроматическое излучение плазмы на монохроматические составляющие при помощи диспергирующего устройства - призмы или дифракционной решетки.

Приборы с фотографической регистрацией спектра – спектрографы - отличаются по используемому диапазону спектра и типу диспергирующего узла.

Например, это призмённые приборы со стеклянной оптикой для видимой области спектра 400 - 1000 нм (ИСП-51, ИСП-53), с кварцевой оптикой для ультрафиолетовой области 200—700 нм (ИСП-30), или дифракционные спектрографы (СТЭ-1, ДФС-3, ДФС-13, ДФС-8) отечественного производства. Спектрографы с призмой в качестве диспергирующего элемента часто строятся на основе схемы монохроматора Бунзена (рис 2.7 а).

Для дифракционных приборов используются следующие схемы.

Для дугового и искрового возбуждения чаще применяют монохроматоры схемы Эберта. Иногда их используют и в ИСП-спектрометрах. Устройство монохроматора Эберта изображено на рис. 3.10.

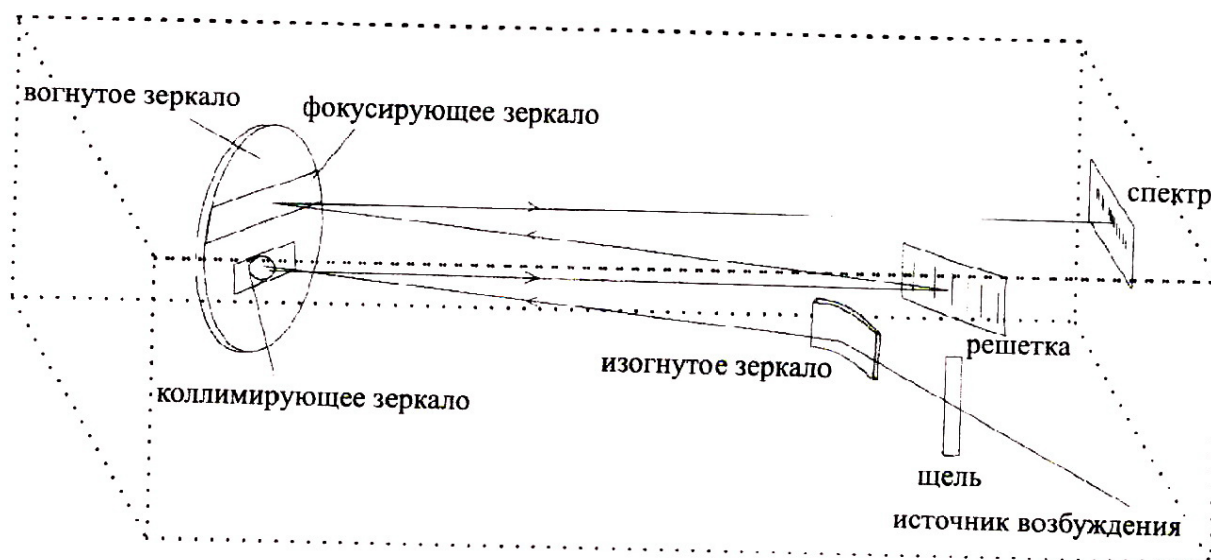


Рис.3.10 Устройство монохроматора Эберта

Он отличается от монохроматора Черни-Тернера (рис 2.7 б) тем, что здесь используется единственное зеркало как для коллимации, так и для фокусирования световых потоков.

Для одновременной регистрации нескольких спектральных линий в спектрометрах используют устройство на основе круга Роуланда. На рис. 3.11 приведен пример одного из таких устройств (Пашена-Рунге).

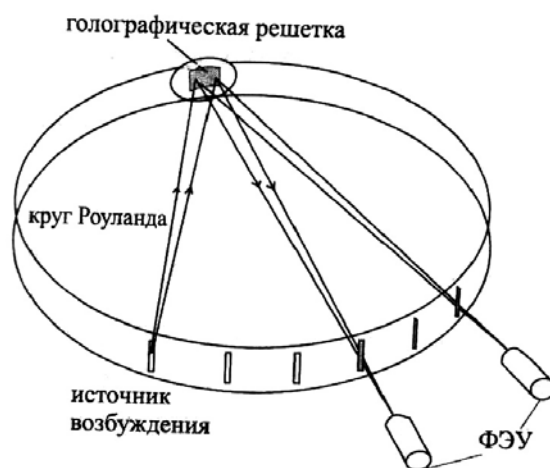


Рис.3.11 Схема Пашена-Рунге на основе круга Роуланда

Поток света от атомизатора падает на голографическую решетку, расположенную на круге Роуланда. Она служит одновременно и для разложения света, и для его фокусировки. Штрихи решетки перпендикулярны плоскости окружности. Одним из преимуществ такой схемы является то, что если входная щель установлена на круге, то оптическая система дает дифрагированные лучи, которые также сфокусированы на круге. Ряд выходных щелей и детекторов может быть установлен в соответствии с элементом и выбором линии. Можно установить до 40-50 выходных щелей. Для детекции можно использовать набор ФЭУ, расположенный за выходными щелями монохроматора в фиксированных положениях. Число таких ФЭУ может составлять от 4 до 48.

Примерами отечественных спектральных приборов с дифракционной решеткой высокой разрешающей способности (1200 штрихов на 1 мм) и фотоэлектрической регистрацией являются ДФС-10, ДФС-31. В фокальной области вогнутой дифракционной решетки таких приборов помещены юстируемые выходные щели (32 щели у ДФС-10), за которыми расположены измерительные каналы с фотоумножителями и накопительными конденсаторами (12 каналов ДФС-10).

В плазменных спектрометрах, собираемых на основе решеток эшелле, чаще всего используют монохроматоры конструкции Черни-Тернера. Из-за большого числа порядков, наблюдаемых при использовании решеток эшелле, в

большинстве производимых дисперсионных систем применяют дополнительный диспергирующий элемент. Он представляет собой дисперсионный компонент (например, призма или решетка), установленный под прямым углом к плоскости дифрагированного луча, чтобы получить дисперсию на скрещенных лучах. Такая схема приводит к образованию двухмерной дисперсионной картинки, где одна ось отображает порядок рассеяния, а вторая - длину волны.

Примером спектрометра с ИСП и оптической системой эшелле является iCAP 6500 производства фирмы Thermo Fisher Scientific, США.

Он оснащен оптической системой Эшелле с перекрестной дисперсией с возможностью комплектации одновременно призмой и дифракционной решеткой. Оптическая схема состоит из двух отделов: предоптики и самой оптической схемы.

Предоптика служит для передачи излучения от плазмы и предварительной его фокусировки (рис. 3.12). При использовании ИСП-горелки с возможностью двойного наблюдения (Duo) для получения изображения в радиальном наблюдении используется дополнительный оптический путь, который собирает излучение из отверстия в торце горелки и фокусирует изображение на входную оптику.

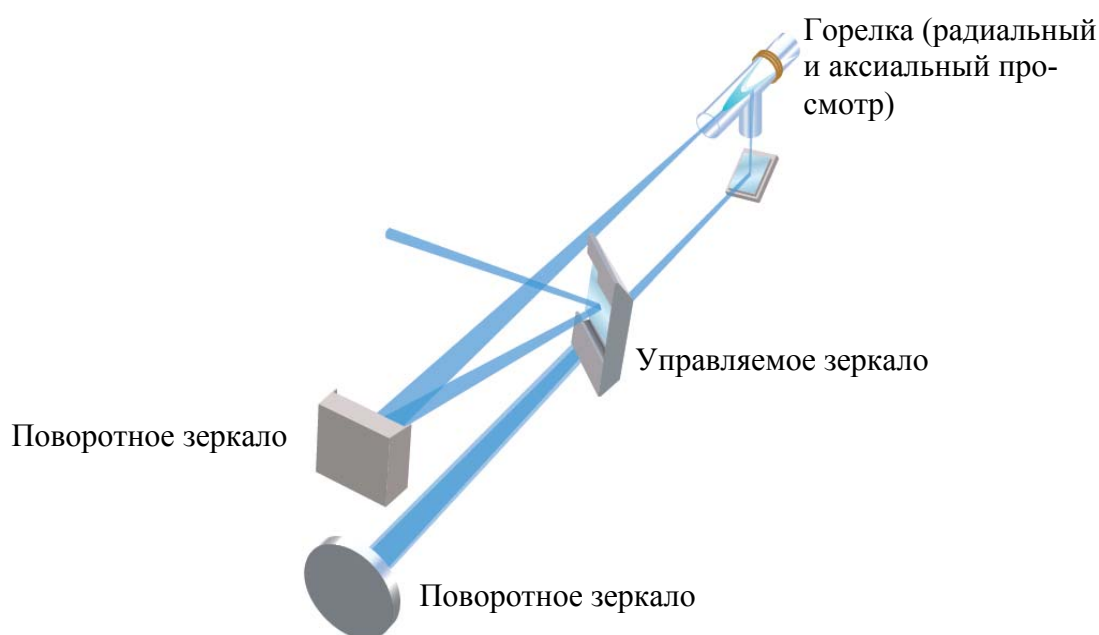


Рис.3.12 Система предоптики спектрометра iCAP 6500

Аксиальный или радиальный луч с помощью управляемого зеркала (коллиматора) направляются системой предоптики через одну из щелей на двуххребтовую призму и далее на решетку Эшелле (рис. 3.13). После монохроматора излучение через ту же призму попадает с помощью зеркала на детектор.

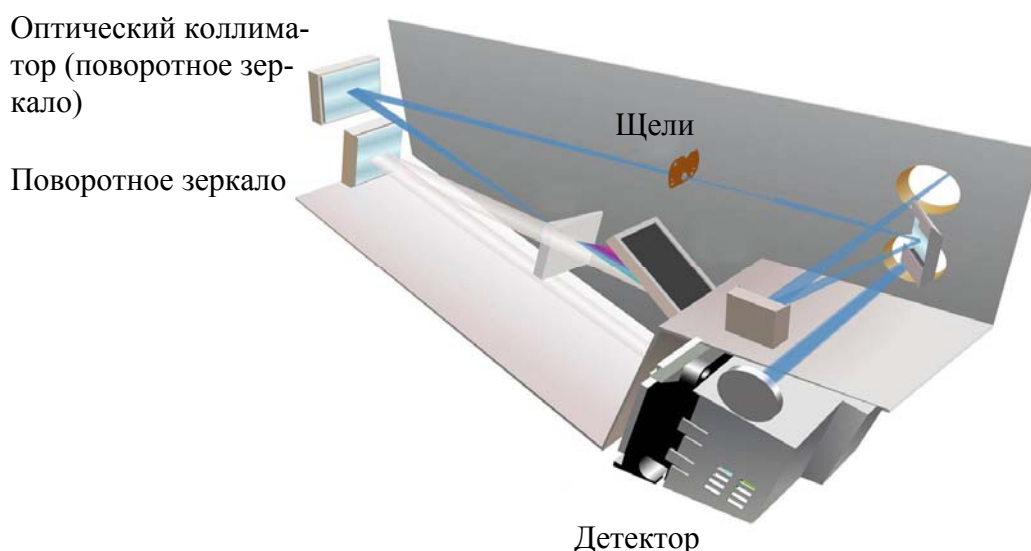


Рис.3.13 Оптическая система спектрометра iCAP 6500.

Для визуального атомно-эмиссионного спектрального анализа (диапазон длин волн 400 - 700 нм) используются стилоскопы и стилометры. С их помощью проводят качественный, полуколичественный и количественный (стилометры) экспресс-анализ металлов и сплавов. Дисперсия оптики стилоскопов и стилометров достаточна, чтобы можно было работать со сложным спектром сталей. К недостаткам визуальной спектроскопии следует отнести невысокую точность определений, узкий диапазон используемого спектра, ограниченный круг определяемых элементов и часто высокие пределы обнаружения.

3.1.4 Качественный, количественный и полуколичественный анализ.

Качественный анализ

Качественный атомно-эмиссионный спектральный анализ заключается в идентификации спектральных линий в спектре пробы с помощью таблиц спектральных линий элементов или специальных атласов. Так как атомный линей-

чатый спектр каждого элемента является характеристичным по своей природе, то принадлежность той или иной линии спектра пробы тому или иному элементу однозначна, если исключено наложение спектральной линии другого элемента с близкой длиной волны. Вероятность такого наложения уменьшается при достаточной точности измерения длины волны.

При использовании фотопластинки качественный анализ проводят путем сопоставления спектра образца со стандартными спектрами отдельных элементов или со спектром железа. При этом пользуются таблицами спектральных линий, в которых приведены линии спектров различных элементов, или планшетами из атласа со спектром железа (железо выбрано потому, что его линии содержатся во всей области спектра, которая используется в спектральном анализе).

На планшетах атласа спектральных линий приведена фотография полного спектра железа, выше которого вертикальными штрихами отмечены положения относительно него ярких линий элементов с указанием точных длин волн, типа линии (дуговая, искровая) и их относительной интенсивности. В нижней части нанесена линейная шкала, которая облегчает выбор необходимого участка планшета атласа.

Качественный анализ по спектру сравнения проводится следующим образом. На фотопластинке фотографируют спектр пробы, спектр электродов (для проверки их чистоты) и по обе стороны от них спектры железа, используя для этого диафрагму Гартмана.

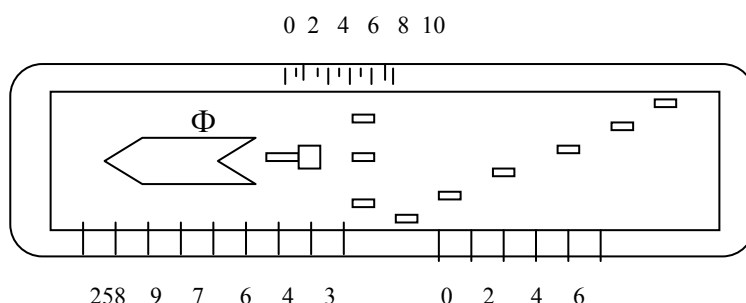


Рис.3.14 Диафрагма Гартмана

Диафрагма Гартмана - диафрагма с фигурными вырезами – (рис. 3.14) служит для ограничения щели прибора по высоте и помещается в насадке перед щелью спектрографа.

При фотографировании спектров для качественного анализа (без перемещения кассеты) используют фигурный (Ф) или ступенчатый (Ст) вырезы диафрагмы. Фигурный вырез обеспечивает получение соприкасающихся спектров сравнения и пробы. При этом диафрагма вставляется в насадку краем А. При съемке спектра сравнения положение диафрагмы фиксируется по шкале I относительно края насадки; при съемке спектра пробы – по шкале III, причем номера делений обеих шкал должны совпадать. Ступенчатые вырезы позволяют получить девять соприкасающихся спектров, три из которых фотографируются одновременно.

Два выреза, расположенные в средней части диафрагмы (С), используются, в основном, при проведении количественного анализа. Высота спектров, получаемых с узким и широким вырезами, составляет 0.8 и 1.8 мм соответственно. При работе со ступенчатыми или центральными вырезами диафрагму вставляют в насадку краем Б. Установка ступенчатых вырезов производится по шкале II, центральных – по двум длинным штрихам в левой части диафрагмы.

На фотопластинке фотографируют также линейную шкалу прибора. С помощью спектропроектора точно совмещают участок спектра железа фотопластинки с соответствующим участком спектра железа планшета атласа, при этом исследуемая спектральная линия в спектре пробы совмещается с той или иной спектральной линией того или иного элемента на планшете. В качестве примера на рис.3.15 приведен фрагмент атласа дуговых спектральных линий со спектром железа.

Среди большого разнообразия задач качественного анализа можно выделить два крайних случая: 1) о составе пробы ничего не известно, то есть необходим полный качественный состав пробы; 2) при известном составе матрицы необходимо проверить присутствие в ней одного или нескольких элементов.

При качественном атомно-эмиссионном спектральном анализе идентификация элементов проводится по последним спектральным линиям. "Последней" называется спектральная линия, которая при уменьшении количества (концентрации) элемента исчезает в спектре последней при данном способе возбуждения спектра.

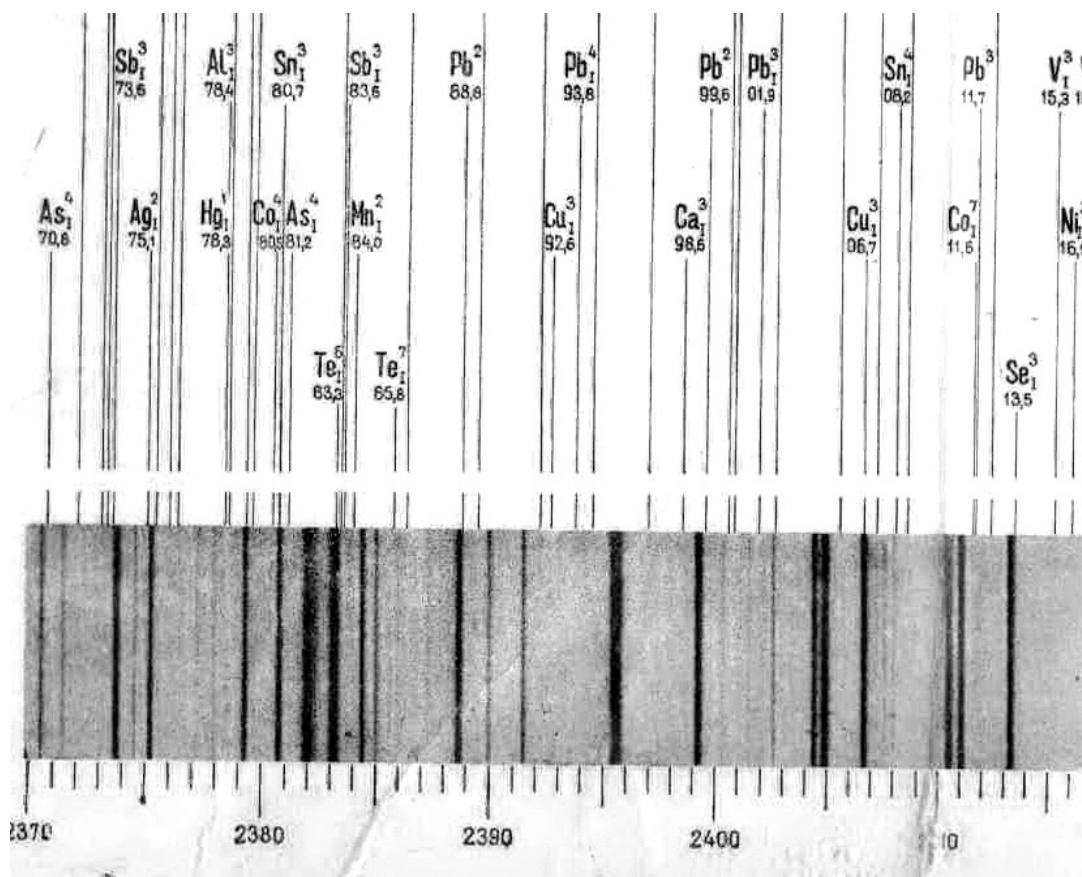


Рис.3.15 Фрагмент атласа дуговых спектральных линий.

Для пламен и дуговых источников возбуждения последними, то есть наиболее яркими, обычно являются спектральные линии резонансной серии, соответствующие переходу электрона с ближайшего возбужденного уровня на невозбужденный. Понятие "последняя спектральная линия" тесно связано с пределом обнаружения элемента в пробе.

Если отсутствие последней линии определяемого элемента в спектре гарантирует отсутствие других линий этого элемента, то наличие линии с длиной волны, характерной для последней линии какого-либо элемента, еще не означает, что линия действительно принадлежит именно этому элементу. Основной

причиной ошибок является так называемое наложение спектральных линий, связанное с недостаточной дисперсией спектральных приборов. Таблицы спектральных линий показывают, что длина волны последней линии почти любого элемента в пределах $\pm 0.5 \text{ \AA}$ совпадает с длинами волн линий многих других элементов. При расшифровке часть спектров почти всегда можно исключить, основываясь на данных о происхождении пробы или имея в виду интенсивность линии и условия возбуждения. Однако и после этого нередко остается несколько элементов, которым эту линию можно приписать. Окончательную идентификацию производят, проверяя последние линии всех «подозреваемых» элементов. Если, например, линия может принадлежать Cu или Cr, а последней линии Cr в пробе нет, то ясно, что анализируемая линия принадлежит не Cr. Для получения надежного результата необходим контроль по нескольким линиям.

Например, рассмотрим последнюю линию Ga I $\lambda = 4172.06 \text{ \AA}$. На протяжении одного ангстрема в ту и другую сторону эту линию окружают более пятидесяти линий разнообразных элементов. При обычно используемых приборах со средней дисперсией практически невозможно отличить эту линию галлия, например от линий Ti II 4171.90 \AA , Mo 4171.90 \AA , Fe I 4172.13 \AA и т. д. Следовательно, необходимо провести проверку последних линий мешающих элементов. Допустим, мы пользуемся спектрографом с обратной линейной дисперсией в области 4200 \AA около 7 \AA/мм . При этом легко отождествить линию с точностью до 0.5 \AA . Тогда для определения галлия нам необходима проверка на Ti, Tb, Os, Ir, Kr, La, Pr, Ho, Yb, U, Ce, Fe, Dy, Mo, Cu, Cr, N, Sm, Zr и ряд других элементов. Однако мы сразу можем отбросить линии Kr, N, т.к. они не появятся при возбуждении в дуге. Если для анализа взят образец горной породы и в пробе отсутствуют последние линии La, то можно быть уверенным, что отсутствуют слабые линии всех остальных редкоземельных элементов. Проверку Sb, Ti, Mo, Fe, Cu, Cr, Zr производим по последним линиям этих элементов. Если они отсутствуют, анализ можно считать законченным. Но если последние линии некоторых элементов все же будут обнаружены (скорее это будут Ti, Fe, Cu), то

надо посмотреть, присутствуют ли линии мешающих элементов более яркие, чем те, которые накладываются на линию 4172.06 Å, например, Fe 4175.0; 4175.6; 4176.6; 4177.6; Cu II 4506.0 или 4556.0 и Ti 4163.7 Å. Если окажется, что хотя бы одна из проверяемых линий в спектре есть, то для проверки галлия нужно привлечь другую его последнюю линию $\lambda = 4033.0$ Å, подвергнув ее такому же исследованию.

Спектральным анализом качественно можно определить более 80 элементов. Предел обнаружения качественного спектрального анализа колеблется для разных элементов в очень широких пределах – от 10^{-2} (Hg, Os, U и др.) до $10^{-5}\%$ (Na, B, Bi и др.). Следует отметить, что отсутствие линии какого-либо элемента в спектре означает лишь, что его концентрация в пробе меньше чувствительности данной спектральной линии, или, как говорят, меньше его предела обнаружения. В связи с большой чувствительностью спектрального анализа нередко переоткрывают те или иные элементы, попавшие в пробу в результате случайных загрязнений.

С использованием плазменных атомизаторов также возможен качественный анализ на металлы и те неметаллы, энергии возбуждения которых лежат в УФ-видимой области. При этом для идентификации также используют наиболее интенсивные линии. Современные спектрометры снабжены базами данных, содержащими до 50000 важнейших линий различных элементов.

Количественный анализ

Интенсивность спектральной линии зависит от концентрации элемента в пробе согласно эмпирическому уравнению Ломакина-Шайбе $I = aC^b$. Зависимость удобно представлять в логарифмических координатах: $\lg I = \lg a + b \lg C$, и на этом основаны существующие количественные методы. Все методы атомно-эмиссионной спектроскопии являются относительными, т.е. требуют градуировки с использованием подходящих стандартов. Следует отметить, что на интенсивность линии влияют не только факторы, ответственные за процессы поступления атомов из пробы в плазму, но и матричные эффекты. Матричный эффект заключается в том, что во многих случаях аналитический сигнал, и, со-

ответственно результат анализа оказываются зависимыми не только от относительной концентрации определяемого элемента, но и от содержания сопутствующих компонентов, а также от микроструктуры и фазового состава анализируемых материалов.

На практике во избежание искажения получаемых результатов анализа из-за влияния матричных эффектов стремятся к максимально возможному сближению состава и свойств анализируемых проб и используемых образцов сравнения (эталонов), включая и такие факторы, как структура материала, форма и размеры образцов и т.д. К образцам сравнения предъявляют следующие требования:

1. Общий химический и фазовый состав образцов сравнения должен соответствовать составу проб. Это относится и к содержанию примесей.

2. Интервал концентраций определяемых элементов в эталонах должен быть шире, чем в пробах, поскольку экстраполяция в область больших или меньших концентраций может оказаться некорректной.

3. Технология изготовления, геометрия и размер образцов, физико-химические и физико-механические свойства эталонов и анализируемых проб должны быть по мере возможности одинаковы.

4. При приготовлении порошкообразных эталонов, растворов или газов должны соблюдаться условия одинаковой формы вхождения элементов в эталоны и анализируемые образцы.

При анализе металлов и сплавов, геологических образцов приготовление эталонов в лабораторных условиях практически невозможно. Тогда используют образцы, состав которых ранее установлен с помощью разнообразных методов анализа - так называемые стандартные образцы (СО). Каждый СО снабжается паспортом, где указаны концентрации всех компонентов.

Линию определяемого элемента называют аналитической линией и ее интенсивность обозначают $I_{ан}$. Вторую линию, обычно называемую линией сравнения $I_{ср}$, выбирают так, чтобы отношение интенсивностей зависело только от концентрации определяемого элемента, но не от условий возбуждения и реги-

страции спектра. Иногда в анализируемую пробу специально вводят так называемый внутренний стандарт, т. е. элемент, линию которого используют в качестве линии сравнения. При анализе проб, содержащих большое количество какого-то элемента, в качестве линии сравнения обычно выбирают линию этого элемента. Например, при анализе сталей это бывает линия спектра железа. При выборе пары линий руководствуются определенными требованиями:

1) линии должны иметь достаточно близкие потенциалы ионизации, т.к. согласно выражению $\frac{I_{an}}{I_{cp}} = const \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, относительная интенсивность линий зависит от температуры. Чем меньше значение ΔE , тем меньше эта зависимость. В практике спектрального анализа обычно подбирают линии, которым соответствуют сравнительно небольшие $\Delta E \leq 1$ эВ.

2) длины волн выбранных линий должны быть близки, чтобы не сказывалась зависимость показаний приемника излучения от длины волны. Обычно $\Delta \lambda$ не должно превышать 10 нм.

3) интенсивности выбранных линий не должны резко отличаться между собой. Обычно выбирают линии, отношение интенсивностей которых не превышает следующих значений: $\frac{1}{10} \leq \frac{I_{an}}{I_{cp}} \leq \frac{10}{1}$.

Пара линий, удовлетворяющая этим требованиям, называется гомологической парой. Относительная интенсивность линий гомологической пары обладает малой чувствительностью к условиям возбуждения и регистрации спектра.

Для количественного анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии наиболее предпочтительным источником возбуждения является плазма. Она характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фонового сигнала. Мешающие влияния со стороны материалов атомизатора - от электродов в дуговом, искровом разрядах - отсутствуют. Химические влияния и матричные эффекты для ИСП также выражены слабее, чем для атомизаторов других типов. Однако до сих пор применяются дуговые и искровые источники возбуждения. В зависимости от способа оценки интенсивностей

можно выделить фотографические и фотоэлектрические методы количественного анализа.

При использовании фотопластины измеряют величину почернения спектральной линии. Почернение связано с освещенностью уравнением $S = \gamma(\lg Et^p - \lg H_i)$. Учитывая, что освещенность пропорциональна интенсивности $E = Ik$ спектральной линии, можно записать:

$$S = \gamma(\lg Ikt^p - \lg H_i) = \gamma(\lg I + \lg kt^p - \lg H_i) = \gamma \lg I + \gamma \cdot \text{const}$$

Запишем уравнение для анализируемой линии (I_1) и линии сравнения (I_2):

$$S_1 = \gamma \lg I_1 + \gamma \cdot \text{const}$$

$$S_2 = \gamma \lg I_2 + \gamma \cdot \text{const} \quad \text{и найдем разницу:}$$

$$\Delta S = \gamma(\lg I_1 - \lg I_2) = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2}$$

Для аналитической линии можно записать $I_1 = aC^b$, для линии сравнения интенсивность не зависит от концентрации. Отсюда,

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{aC^b}{I_2}, \lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg C + \lg \frac{a}{I_2} = b \lg C + \lg a'.$$

Следовательно, $\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a'$. Это основное уравнение фотографических методов количественного спектрального анализа.

Наиболее распространенным из фотографических методов количественного спектрального анализа является *метод трех эталонов*. Сущность его заключается в следующем. На одной пластинке фотографируются спектры анализируемого образца и трех эталонов. Для анализа массовых проб (стали, сплавы и т. д.) применяют специальные наборы эталонов, которые выпускает лаборатория стандартных образцов. По спектрам эталонов строят градуировочный график (рис.3.16).

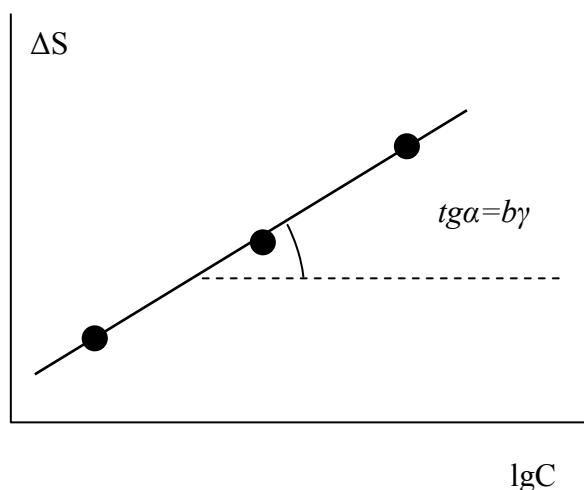


Рис.3.16 Градуировочный график в методе трех эталонов

Для повышения точности спектры эталонов и образца фотографируют 3 раза и берут средние значения. Преимуществом метода трех эталонов является его простота и достаточная точность результатов, недостатком - большой расход эталонных образцов, длительность и трудоемкость определений, особенно при анализе единичных проб.

Метод постоянного графика применяется для анализа близких по составу серий проб. График строится заранее с использованием большого числа съемок каждого эталона. График служит длительное время, его проверка проводится по контрольному эталонному образцу, спектр которого регистрируют вместе с каждой новой серией проб. Чаще всего наблюдается сдвиг градуировочного графика. Этот метод наиболее часто используется при фотоэлектрической регистрации и работе на квантометре или спектрометре, вычислительные системы которых автоматически корректируют положение градуировочного графика. При фотографической регистрации график строится в координатах $\frac{\Delta S}{\gamma} = f(\lg C)$. В этом случае график не зависит от свойств фотоматериала. Коэффициент контрастности γ можно определить по характеристической кривой фотопластинки.

Если состав пробы неизвестен, сложен или изготовление эталонных образцов затруднено, то применяется *метод добавок*. Метод добавок также часто используют для определения содержания примеси определяемого элемента в

веществе, которое является основой для приготовления эталонных образцов. При анализе по этому методу пробу обычно переводят в раствор и делят его на несколько частей. Затем в каждую часть добавляют разное, но точно известное количество определяемого элемента, снимают спектр и определяют интенсивность спектральных линий. Важно, чтобы добавка находилась в одинаковой определяемым элементом химической форме и была равномерно распределена в пробе. Для нахождения концентрации элемента строят график, основываясь на том, что в области малых концентраций достаточно хорошо выполняется линейная зависимость $I = aC$, или $\frac{I_{ан}}{I_{ср}} = a(C_x + C_{доб})$. Откладывая на графике $\frac{I_{ан}}{I_{ср}}$ как функцию $C_{доб}$, получают прямую, пересекающую ось ординат при $C_{доб} = 0$ (рис. 3.17). Экстраполяция этой прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок на оси, равный $-C_x$.

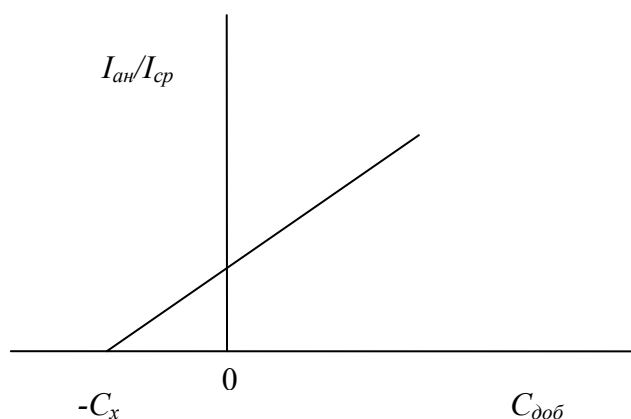


Рис.3.17 Градуировочный график в методе добавок

Наименьшие погрешности спектрального анализа при всех видах регистрации достигаются при анализе металлов и растворов. Однако следует иметь в виду, что в случае твердых проводящих проб погрешность анализа в значительной степени зависит от наличия адекватных стандартных образцов. При анализе же растворов приготовление эталонов не представляет трудностей. Спектральный анализ порошкообразных диэлектрических материалов, особенно сложного состава (стекло, шлаки, горные породы и т. д.), дает наименьшую

точность, которая даже при фотоэлектрической регистрации спектра составляет 4—5 %.

Полуколичественные методы спектрального анализа позволяют определять элементы с точностью до 10 - 20%. Они применяются на практике в тех случаях, когда экспрессность важнее точности результатов: при сортировке металлов и сплавов на металлургических и машиностроительных заводах, при поиске и разведке полезных ископаемых и т. д. Отдельные признаки полуколичественного анализа имеются и в самом качественном анализе, так как в атласах спектральных линий. Для каждой спектральной линии элемента указана ее интенсивность в условных единицах, что позволяет определять порядок величины концентрации. Точность этого метода полуколичественного анализа низкая, так как здесь не учитываются матричный эффект, влияние "третьих" элементов, способ возбуждения разряда и другие условия анализа. Оценку интенсивности спектральных линий в полуколичественном анализе производят визуально, наблюдая спектр или непосредственно в окуляре спектрального прибора, или на фотопластинке.

Возможности глаза как измерительного прибора весьма ограничены, так как глаз чувствителен к свету в области спектра примерно от 370 до 700 нм. Разность или отношение световых потоков глаз оценивает очень приближенно. С достаточной точностью он устанавливает лишь равенство интенсивностей световых потоков одного цвета. На этом свойстве глаза основаны все приемы визуального анализа.

Отношение максимальной яркости, наблюдаемой глазом, к минимальной, находящейся на пороге чувствительности, достигает 10^{-6} . В пределах видимого участка спектра чувствительность глаза к различным длинам волн неодинакова. Максимум ее приходится на область около 570 нм. Наиболее яркие спектральные линии ряда элементов расположены в областях спектра, где глаз имеет низкую чувствительность, и их наблюдение следует заканчивать после полной адаптации зрения (приспособление глаза улавливать небольшие различия в яр-

кости), т. е. только после того, как удастся различить другие близлежащие спектральные линии.

Визуальный полуколичественный анализ можно проводить с помощью стилоскопов или стилометров. В качестве примера на рис. 3.18 приведена оптическая схема стилоскопа СЛ-13.

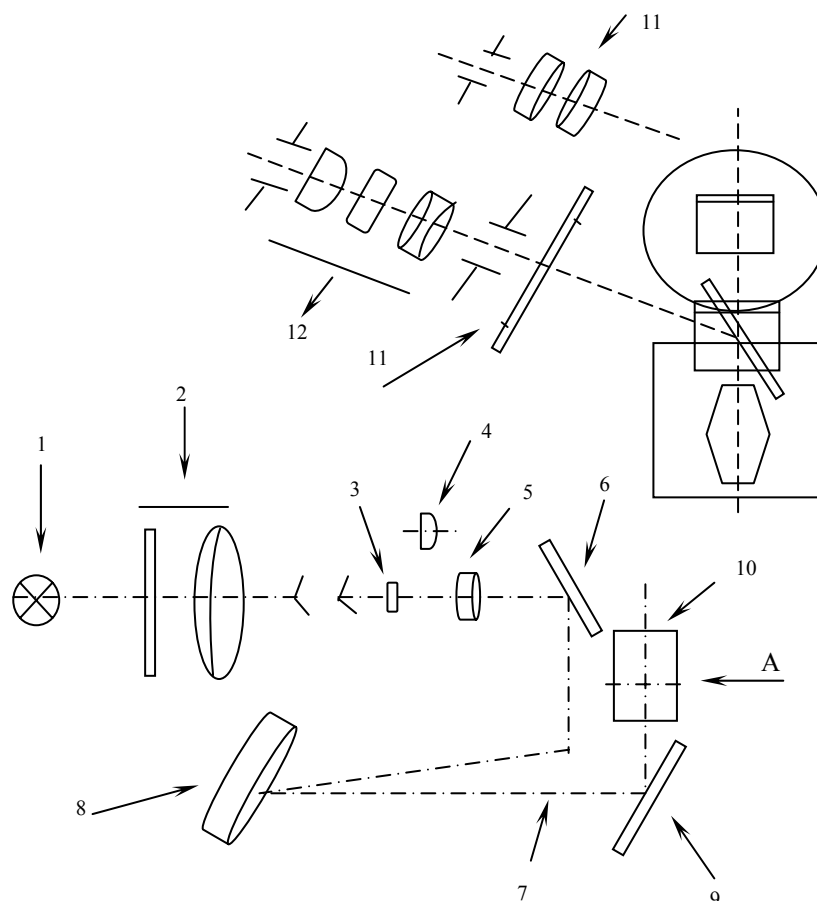


Рис.3.18 Оптическая схема стилоскопа СЛ-13

Генератор стилоскопа обеспечивает работу в режиме дуги переменного тока и в режиме низковольтной искры. Один из электродов, между которыми осуществляется разряд, является исследуемым образцом. Излучение от дугового или искрового разряда 1 с помощью трехлинзовой системы 3 и зеркал 6, 7 проектируется на дифракционную решетку 8. Линза 3 осветительной системы – сменная. При замене на линзу 4 источник проектируется вблизи щели, давая ее интенсивное освещение, обеспечивающее оптимальные условия анализа трудновозбуждаемых элементов.

Дифракционная решетка выполняет роль фокусирующего и диспергирующего элемента. Сканирование спектра осуществляется вращением дифракционной решетки вокруг оси. Разложенное решеткой в спектр излучение зеркалами 9, 10 направляется в плоскость фотометрического клина 11, расположенного в фокальной плоскости окуляра 12.

Наиболее распространенным методом полуколичественного анализа является *метод гомологических пар*, или, как его иногда называют, *метод однородных дублетов*. Для проведения анализа этим методом предварительно подбирают пару линий (гомологическую пару или однородный дублет) и устанавливают, при какой концентрации определяемого элемента их интенсивности одинаковы. Например, определение железа в сплавах на алюминиевой основе ведут с медным постоянным электродом. При этом сравнивают интенсивности (I) следующих линий (табл. 3.1):

Таблица 3.1

Определение железа стилоскопическим методом.

λ , нм	оценка I	Fe, %
1 Fe, 438.36	$I(1) < I(4)$	0.1
2 Fe, 440.48	$I(1) = I(4)$	0.3
3 Cu, 437.82	$I(1) = I(3)$	0.8
4 Cu, 441.56	$I(2) = I(4)$	1.5

Если, например, интенсивность линии железа 1 и линии меди 4 равны, содержание железа составляет примерно 0.3%. Так же поступают при определении других компонентов сплавов.

Этот прием используют как при фотографической регистрации, так и при непосредственном наблюдении спектра в окуляре прибора, и определении других компонентов стали (Ni, Cr, W и т.д.). Аналитические таблицы, связывающие относительные интенсивности спектральных линий и концентрацию элемента, составляются заранее и обычно прилагаются к стилоскопу.

Более высокая точность результатов достигается с помощью стилометра. Стилومتر снабжается устройством, позволяющим плавно изменять интенсивности сравниваемых линий, добиваясь их уравнивания.

Из фотографических методов полуколичественного анализа применяют *метод спектров сравнения* и *метод появления или исчезновения чувствительных линий*. В методе спектров сравнения на одной пластинке фотографируют спектры нескольких эталонов и спектр пробы, а затем сравнивают на глаз по чернению линий определяемого элемента в полученных спектрах. Такое сравнение позволяет установить пределы концентраций анализируемого элемента. В методе появления или исчезновения линий сначала с помощью эталонов устанавливают, при каких концентрациях появляются или исчезают те или иные чувствительные линии элементов, а затем, используя полученные данные, находят ориентировочное содержание элемента в пробе.

Подводя итог рассмотрению атомно-эмиссионной спектроскопии, можно отметить, что она находит применение везде, где требуется *многоэлементный* анализ: в металлургии, медицине, при исследовании состава руд, минералов, силикатов, вод. Метод имеет высокую чувствительность и его можно использовать как для определения следов, так и с равным успехом для определения главных и сопутствующих компонентов различных проб.

3.2 Атомно-абсорбционная спектроскопия

В химических и биологических системах, особенно в ферментативных реакциях, ионы металлов играют ключевую роль. Следовательно, их количественное и качественное определение является основным условием эффективного анализа, например мониторинга окружающей среды. ААС представляет быстрый, доступный, дешевый и эффективный метод достаточной специфичности и чувствительности. Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами, находящимися в газовой фазе.

В процессе абсорбции атом переходит с основного энергетического уровня на более высокий в результате фотонного возбуждения, т.е. в результате облучения атома светом с определенной частотой, удовлетворяющей условию: $E^* - E_0 = h\nu$. При этом интенсивность возбуждающего света данной частоты уменьшается. Так же как во всех спектроскопических и фотометрических методах анализа, в атомно-абсорбционной спектроскопии действует закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg(I_0 / I) = k l C, \text{ где}$$

A – величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, абсорбция);

I_0 – интенсивность падающего света;

I – интенсивность проходящего света;

k – коэффициент поглощения;

l – толщина поглощающего слоя;

C – концентрация определяемого элемента.

Согласно приведенному закону мерой концентрации элемента служит оптическая плотность. Из формулы видно, что зависимость между светопоглощением и концентрацией линейна. Коэффициент поглощения k пропорционален вероятности конкретного перехода. Обычно наиболее высокие значения k соответствуют переходу электрона с основного на наиболее близкий к нему уровень (так называемая «резонансная линия»). Например, для натрия – это переход $3s \rightarrow 3p$ (589 нм); следующий переход – $3s \rightarrow 3p$ (330 нм) – имеет уже в 100 раз меньшую вероятность, поэтому предел обнаружения натрия атомно-абсорбционным методом по линии 330 нм в 100 раз выше (хуже), чем по линии 589 нм. Если концентрацию выразить в г-атомах/л, то почти для всех элементов в атомно-абсорбционной спектроскопии $k = 10^7$ - 10^9 . Сравнение с фотометрическим методом, где максимальное значение молярного коэффициента поглощения $\varepsilon \sim 10^5$, показывает, что чувствительность атомно-абсорбционного метода значительно выше.

Для измерения величины атомного поглощения A необходимо соблюдение двух условий, сформулированных Уолшем:

1) $\lambda_{\text{max. исп.}} = \lambda_{\text{max. погл.}}$, т.е. длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров, должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника,

2) полуширина линии поглощения атомных паров должна быть больше полуширины линии испускания источника, т.е. для этих величин должно вы-

полняться соотношение $\alpha = \frac{\Delta\nu_{1/2\text{исп}}}{\Delta\nu_{1/2\text{погл}}} \leq 1$

Эти условия можно проиллюстрировать рис. 3.19.

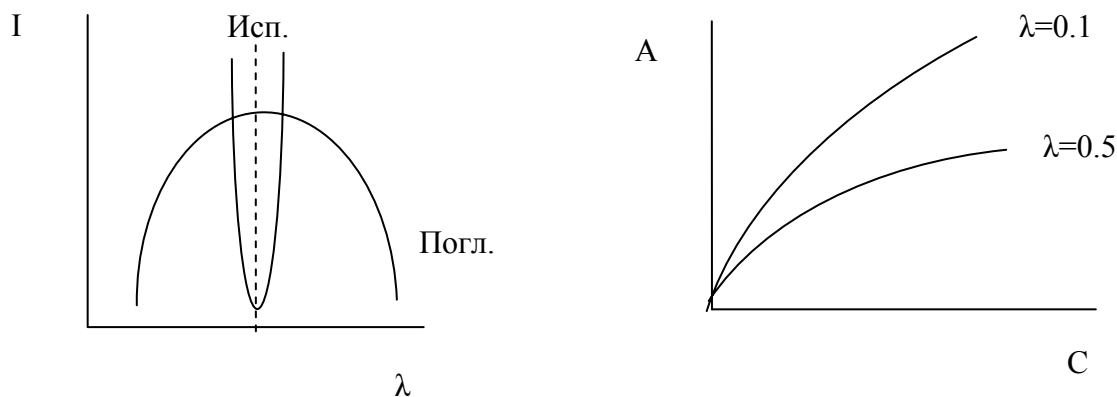


Рис.3.19 Иллюстрация условий Уолша.

Если первое условие не выполняется, атомная абсорбция вообще не происходит. Если не выполняется второе условие Уолша, то атомами поглощается лишь малая часть излучения источника (из-за того, что контур эмиссионной линии шире контура линии поглощения). Это приводит к резкому ухудшению чувствительности атомно-абсорбционного определения. Полуширина атомной линии поглощения составляет менее 0.01 нм. Следовательно, полуширина соответствующей полосы испускания должна быть меньше 0.005 нм

Известные методы монохроматизации света (призма, дифракционная решетка, интерференционные фильтры) не обеспечивают такой узкополосности. Поэтому в атомно-абсорбционном анализе приходится использовать источники, излучающие узкие полосы спектра. К таким источникам относятся газораз-

рядные лампы - лампы с полым катодом, высокочастотные безэлектродные лампы

Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра представлена на рис. 3.20

Спектрометр состоит из источника первичного излучения, который дает поглощаемое излучение, источника свободных атомов с соответствующей системой ввода пробы, оптической диспергирующей системы, детектора и электроники для сбора, обработки и редактирования данных.

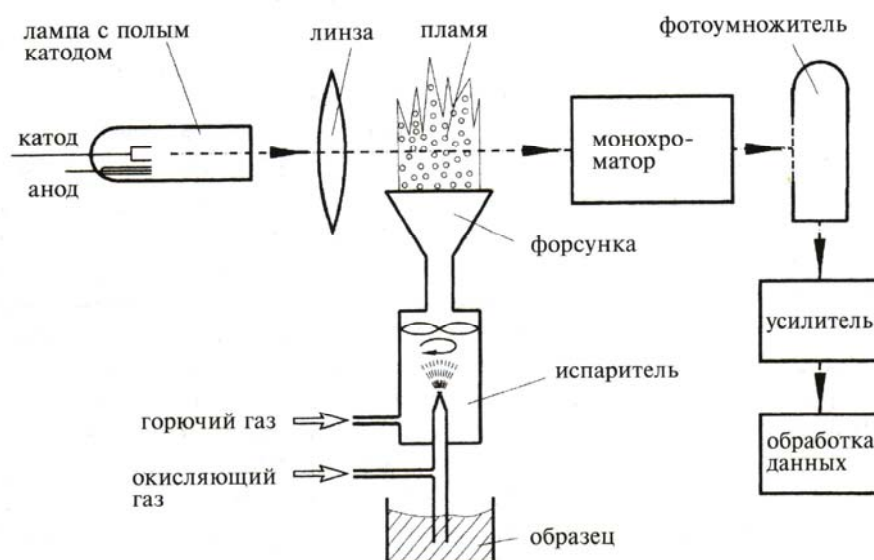


Рис.3.20 Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра

3.2.1 Аппаратура в ААС.

Источники первичного излучения

Лампа с полым катодом испускает интенсивные узкие линии элемента, входящего в состав катода (см. раздел 2.1).

ЛПК обычно устанавливают на ручную или автоматическую турель и перед работой прогревают. Для многоэлементных систем ААС используют смеситель лучей, чтобы объединить выходное излучение нескольких ЛПК. Успех метода ААС с очевидностью зависит от наличия ЛПК.

Чтобы отличить свет, испускаемый источником первичного излучения, от света, испускаемого определяемым элементом в атомизаторе, необходимо провести модуляцию источника. Это может быть осуществлено механически с помощью вращающегося прерывателя или электронной модуляцией тока ЛПК с использованием импульсного источника питания. Импульсная модуляция тока является наиболее общепринятым способом модуляции в производимых приборах. Для отделения немодулированного постоянного сигнала, испускаемого атомизатором, от модулированного переменного сигнала лампы применяют синхронное детектирование.

Источник свободных атомов

Роль *атомизатора* заключается в том, чтобы перевести пробу в свободные атомы, главным образом в основном состоянии. Свободные атомы должны находиться на оптическом пути между источником первичного излучения и диспергирующей системой так, чтобы длина поглощающего слоя была большой. Идеальный атомизатор должен осуществлять полную атомизацию пробы. Обычно используют атомизаторы двух типов — *пламя* и *электротермический атомизатор* (печь).

Пламя

Простейшим способом перевода растворенной пробы в атомарное состояние является использование пламени.

При пламенном способе атомизации раствор пробы распыляют в пламя в виде мелких капель. Устройство атомизатора этого типа на основе щелевой горелки, дающей ламинарное пламя, изображено на рис. 3.21. Продольная длина пламени составляет 5-10 см.

Подача пробы в пламя и предварительное ее смешение с горючим газом и газом-окислителем происходит в распылительной камере. В задачу системы распылитель-горелка входит собственно распыление, т.е. превращение раствора пробы в аэрозоль, отбор фракции аэрозоля с нужным размером капелек, смешение отобранной фракции с компонентами горючей газовой смеси и введение полученной смеси в горелку.

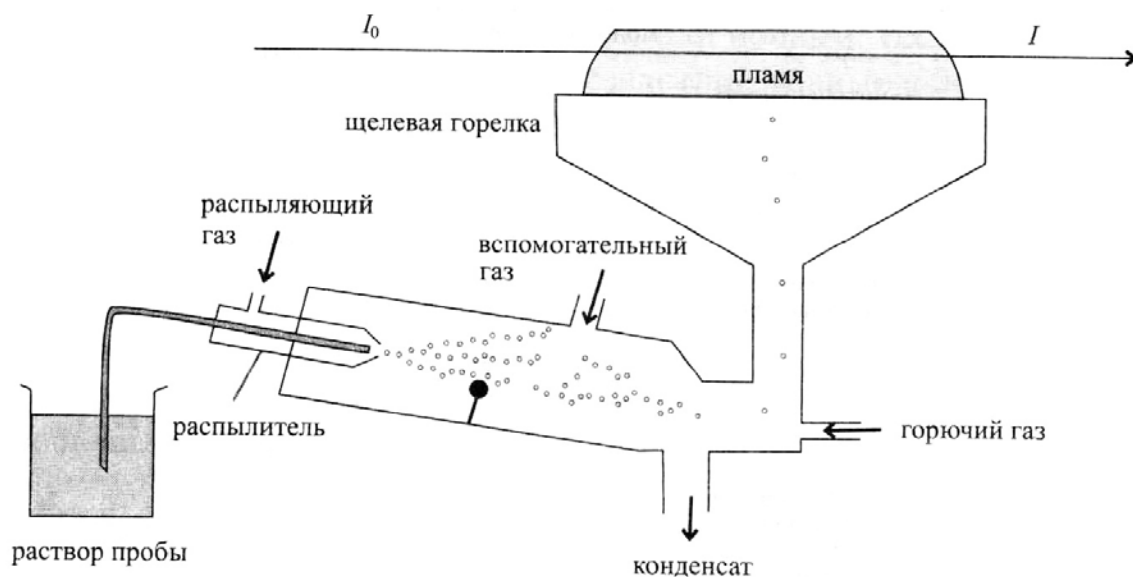


Рис.3.21 Устройство атомизатора на основе щелевой горелки.

Для получения аэрозоля с помощью потока газа-окислителя используют распылительную камеру, оснащенную лопастями или ударным шариком (т.е. шариком, о который ударяются более крупные капли), где аэрозоль смешивается с горючим газом и, наконец, достигает насадки горелки. Таким образом, реализуется стационарный абсорбционный процесс.

Распылительное устройство должно работать с максимальной эффективностью, т.е. обеспечивать получение максимального количества капелек при данной скорости потока окислителя. При изменении скорости потока эффективность распыления может нарушаться, в результате чего применение более высоких скоростей потока не всегда ведет к пропорциональному увеличению чувствительности измерений.

Действительные размеры капелек, производимые распылителем, варьируются в довольно широких пределах, от диаметра частиц менее 5 мкм до 25 мкм и более. Одно из назначений распылительной камеры состоит в том, чтобы ограничить размер капелек, достигающих горелки, величиной, обеспечивающей полное испарение и атомизацию содержимого капельки в пламени (т.е. величиной порядка 10 мкм или менее), и тем самым способствовать улучшению аналитической чувствительности определений. Если распылительная камера

препятствует полному поступлению мелких капелек в пламя, чувствительность определений соответственно уменьшается. Если же распылительная камера пропускает в пламя и крупные, не испаряющиеся полностью капельки, это приводит к увеличению количества шумов пламени и снижению его температуры. Максимально используемая доля распыляемого раствора вследствие ограничений поступления капелек крупных размеров не превышает 10% от общего количества распыляемого раствора.

Альтернативой распылению водного аэрозоля в пламенной ААС служит введение летучих веществ. Генерацию гидридов наиболее широко используют для таких элементов, как As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se и Sn. Гидриды обычно получают, добавляя к подкисленным растворам тетрагидроборат натрия.

Распылительная камера выполняет также функцию смешивания полученного аэрозоля с окислителем и горючим перед их поступлением в горелку. Горючая смесь для поддержания пламени состоит из *горючего газа* и *газа-окислителя*. Окислитель может одновременно служить распыляющим газом или подаваться в горелку отдельно (вспомогательный газ). Характеристики некоторых пламен приведены в табл. 3.2

Таблица 3.2

Характеристики наиболее распространенных типов пламени.

Состав смеси	Скорость потока, л/мин.		Приближи- тельная тем- пература пла- мени, К	Фактор расшире- ния	Ско- рость горения, см/с
	горю- чее	окисли- тель			
Ацетилен-воздух					
обедненная	1.2	8	-	-	-
стехиометриче- ская	1.2-1.5	8	2450	1.03	160
светящаяся	1.5-1.7	8	-	-	-
обогащенная	1.7-2.2	8	2300	-	-
Закись азота-ацетилен					
обедненная	3.5	10	-	-	-
стехиометриче- ская	3.5-4.5	10	3200	1.64	285
обогащенная	4.5	10	-	-	-

Из распылительной камеры смесь газов поступает в горелку, в пламени которой происходит испарение растворителя, переводение солей в газообразное состояние и атомизация. Для различных горючих газовых смесей должны использоваться специально сконструированные горелки. Основное требование, которое необходимо выполнять, состоит в том, чтобы скорость распространения пламени была не больше скорости потока газов через выходное отверстие горелки. В противном случае возможен проскок пламени внутрь корпуса горелки и оттуда – в распылительную камеру с возможным взрывом и разрушением всего устройства. Это явление часто называют «отдачей».

Наиболее широко используемый тип пламени – воздушно – ацетиленовое. Пламя ацетилен-воздух обычно используют для определения элементов, оксиды которых в пламени нестабильны, таких, как Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Mo, Sr и другие. Недостаток воздушно-ацетиленового пламени - значительное собственное поглощение при длинах волн менее 230 нм. Горелка имеет форму щели длиной 5-10 см с целью увеличения длины поглощающего слоя. При этом образуется ламинарное пламя. Щель конструируют таким образом, чтобы избежать засорения при высокой солевой концентрации раствора. На рис. 3.22 приведен пример горелки спектрометра SOLAAR M6.



Рис. 3.22. Внешний вид универсальной титановой горелки спектрометра SOLAAR M6

Для трудно атомизируемых или трудно летучих элементов - Be, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, редкоземельные элементы - необходимо применение более высоких температур. Для этого можно использовать смесь ацетилен-закись азота, дающую температуру до 3100 К. Однако столь горячее пламя обладает большим собственным испусканием. Для пламени $C_2H_2-N_2O$ необходим тщательный контроль различных потоков во избежание проскока пламени из-за высокой скорости горения. Первоначально зажигают пламя смеси ацетилен-воздух, затем включают поток N_2O и заменяют им поток воздуха. Подобная процедура проводится перед гашением пламени. Эти процедуры обычно полностью автоматизированы. Можно также регулировать соотношение горючий газ/окислитель, чтобы получить обогащенное (с избытком горючего) пламя для повышения эффективности атомизации. Обычно высота точки наблюдения также регулируется, чтобы она соответствовала элементу и типу пламени.

Процессы, происходящие в пламени

В пламени происходит *испарение* составных частей пробы, их *диссоциация* на свободные атомы, *возбуждение* атомов под действием внешнего излучения и, как побочный процесс, *ионизация* атомов. Эти же процессы протекают и в атомизаторах других типов.

Испарение. Первым компонентом пробы, переходящим в газообразное состояние, является растворитель. Затем испаряются твердые компоненты, находящиеся в растворе. При использовании органических растворителей наблюдается их горение. Испарение твердых компонентов может происходить непосредственно или через стадию плавления. Последний случай сопровождается гомогенизацией пробы и может привести к образованию весьма трудно летучих смешанных оксидов или фосфатов. В этих случаях необходимо правильно подобрать состав и температуру пламени: температура должна быть достаточно высокой, а среда в пламени - восстановительной. Подобными свойствами обладает, например, пламя ацетилен-закись азота, применяемое для определения Al, B, Si.

Мешающее влияние матрицы можно устранить также с помощью добавок специальных реагентов. Так, при определении кальция в фосфатных растворах добавляют хлорид лантана в качестве «освобождающей» добавки. В пламени лантан образует фосфат LaPO_4 , предотвращая тем самым образование трудно летучего пиррофосфата кальция. Можно использовать и добавку ЭДТА. Кальций при этом образует комплекс с ЭДТА, который более устойчив, чем фосфатный, и легко атомизируется вследствие сгорания органического лиганда.

Диссоциация и восстановление. На следующей стадии испарившиеся соединения металлов диссоциируют на свободные атомы. Процесс диссоциации сопровождается одновременным восстановлением ионов до свободных атомов металлов:

Степень диссоциации зависит от температуры пламени, энергии диссоциации соединения, его концентрации и степени влияния на положение равновесия со стороны посторонних компонентов

Ввиду различий в энергиях диссоциации молекул степень диссоциации может зависеть от валового состава пробы. Наличие посторонних веществ может сказываться на величине аналитического сигнала и вследствие их влияния на положение равновесия диссоциации. Например, в присутствии высоких содержаний KCl равновесие диссоциации хлорида натрия смещается влево (из-за возрастания парциального давления паров хлора), и степень диссоциации снижается. Поэтому градуировочные зависимости, построенные с использованием чистых водных растворов NaCl , могут оказаться непригодными для определения натрия в присутствии KCl . Чтобы избежать погрешностей, следует строить градуировочные зависимости, используя растворы, близкие по составу к анализируемой пробе.

Степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрации определяемого вещества. Вследствие этого может нарушиться пропорциональная зависимость между концентрацией натрия в анализируемом растворе и парциальным давлением атомов натрия в пламени и, как результат, наблюдаться искривление градуировочной зависимости.

Возбуждение. Число невозбужденных свободных атомов, способных к возбуждению под действием излучения лампы с полым катодом, определяется в соответствии с рассмотренным ранее законом распределения Больцмана

Ионизация. Наряду с диссоциацией происходит (особенно интенсивно - при высоких температурах) и нежелательный процесс ионизации свободных атомов

Чем ниже энергия ионизации, тем выше доля ионизированных атомов. Явление ионизации особенно заметно в случае щелочных металлов

Положение равновесия ионизации непосредственно зависит от парциального давления свободных электронов в пламени. Оно, в свою очередь, может зависеть от состава матрицы. Для поддержания парциального давления электронов на постоянном и высоком уровне к пробе часто (особенно при использовании высокотемпературных пламен таких, как ацетилен-закись азота) добавляют избыток соли легко ионизирующегося элемента, например, натрия или калия. Такие добавки называют спектроскопическими буферами.

Альтернативой пламени служит *электротермический атомизатор (ЭТА)*.

Он представляет собой графитовую трубку, нагреваемую электрическим током. Часто такие устройства называют графитовыми кюветами (Львов, 1958, Массман, 1970). На рис. 3.23 показано устройство такой графитовой кюветы.

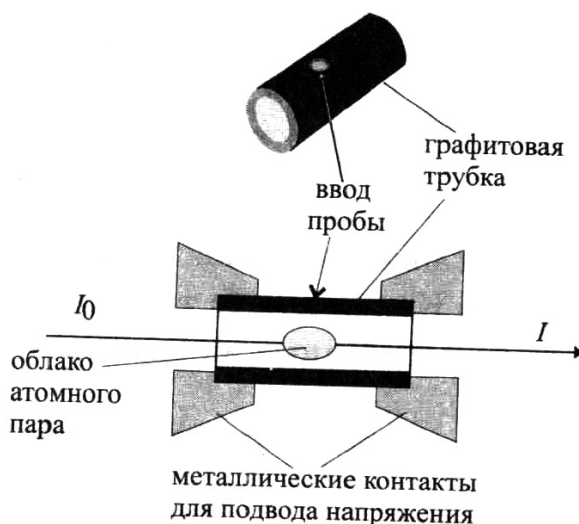


Рис.3.23 Устройство графитовой кюветы

Длина трубки составляет обычно от 30 до 50 мм, внутренний диаметр - около 10 мм. Раствор пробы (порядка 10 мкл) вводят в кювету и нагревают ее специальной температурной программе (рис.3.24), подводя напряжение через металлические контакты. Таким способом можно достичь температур порядка 3000 К. Путем программируемого повышения температуры до 105-110°C раствор пробы сначала *высушивают* в защитной атмосфере инертного газа (например, аргона). Затем пробу *озоляют*, поднимая температуру до 500 - 700°C. В процессе *озоления* удаляются летучие компоненты матрицы - соединения ртути, органические вещества, некоторые галогениды.

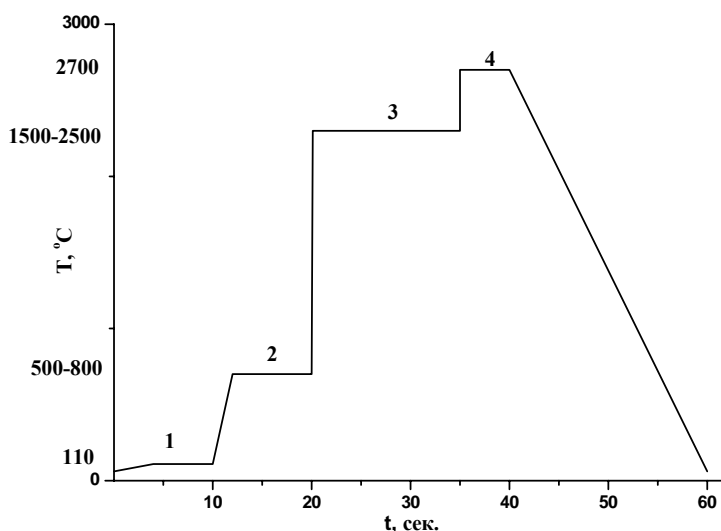


Рис. 3.24. Общий вид температурной программы электротермической атомизации: 1 – высушивание; 2 – озоление; 3 – атомизация; 4 – отжиг кюветы

При этом также протекает ряд реакций разложения - дегидратация кристаллогидратов и гидроксидов, разложение нитратов. Кроме того, многие компоненты пробы под действием графита восстанавливаются: сульфаты до сульфидов, некоторые ионы металлов - до свободных металлов. При этом также могут образоваться и нежелательные побочные продукты: термически устойчивые карбиды или труднолетучие оксиды, например, бора или фосфора. Затем температуру повышают до 2000-3000 К. При этом происходят процессы диссоциации, восстановления и ионизации, аналогичные описанным ранее для пламенных атомизаторов.

Материал, используемый для изготовления кюветы, должен удовлетворять нескольким основным требованиям:

- должен обладать оптимальной тепло- и электропроводностью для минимизации мощности электрического тока, необходимой для достижения необходимой температуры;
- должен иметь низкий коэффициент термического расширения;
- химическая стойкость материала должна обеспечивать долговременное использование кюветы;
- стабильность при температурах выше 3000°C;
- невысокая пористость в используемом температурном интервале;
- высокая устойчивость к действию химических реагентов;
- очень небольшой уровень примесей металлического характера;
- легкость формирования изделия нужной формы с необходимой точностью;
- низкая стоимость.

В настоящее время графит признается наиболее универсальным и приемлемым материалом для изготовления кювет



Рис. 3.25 Кюветы, используемые в спектрометре SOLAAR M6

Графит для кювет изготавливают из смеси углеродной сажи и кокса при добавлении связующих веществ, таких как смолы, угольный деготь, фенольные смолы. Заготовки кювет из такого материала после формования медленно на-

греваются до 1300°C в инертной атмосфере. При такой обработке материал становится очень твердым, но хрупким. При конечной обработке для придания кювете приведенных выше свойств она нагревается до температуры приблизительно 3000°C.

В настоящее время наиболее широко используемые печи изготавливают из электрографита, покрытого слоем пиролитического графита, который уменьшает потери за счет диффузии атомов в пористый материал и улучшает процесс атомизации многих элементов. Главным усовершенствованием стало изобретение графитовой платформы, которая состоит из тонкой графитовой или танталовой пластинки, на которую наносят пробу. Платформа нагревается главным образом за счет излучения от стенок трубки, так что увеличение температуры пробы запаздывает по отношению к температуре стенок и газовой фазы. Следовательно, атомизация пробы протекает после того, как стенка и газовая фаза достигнут температурного плато. При этом достигается увеличение степени диссоциации пробы, особенно для летучих элементов. Более того, происходит уменьшение мешающих влияний.

Сравнение пламенного и электротермического способов атомизации

Чувствительность. При электротермическом способе атомизации в атомизатор попадает все количество пробы, а при распылении в пламя - не более 10%. Время пребывания пробы в электротермическом атомизаторе значительно выше, чем в пламенном. Вследствие этого пределы обнаружения при использовании электротермических атомизаторов обычно на несколько порядков ниже. Для повышения эффективности атомизации в пламени в последнее время применяют способ прямого ввода раствора пробы в атомизатор (пламенно-инжекционная техника).

Селективность. Электротермический способ атомизации позволяет непосредственно в ходе анализа удалить из пробы часть компонентов матрицы. Вследствие этого мешающие влияния посторонних компонентов при электротермической атомизации ниже, чем при пламенной.

Анализ твердых образцов. При использовании электротермической атомизации существует принципиальная возможность (при проведении соответствующей градуировки) непосредственного анализа твердых образцов (например, биологических тканей или частиц минералов).

Электротермический способ атомизации требует наличия специальных устройств для очень быстрого нагрева печи, применения защитного инертного газа, а графитовые кюветы должны быть изготовлены из сверхчистого графита. Поэтому электротермический способ атомизации более дорогостоящий, чем пламенный.

К числу недостатков электротермического способа следует отнести возможность образования в ходе анализа труднолетучих карбидов металлов. Однако этого явления можно избежать, применяя графитовые *печи с платформами*.

Монохроматоры и детекторы.

В атомно-абсорбционной спектроскопии роль *монохроматора* заключается в отсеке лишних линий испускания лампы с полым катодом, молекулярных полос и постороннего внешнего излучения. Диапазон длин волн, представляющий интерес для ААС, простирается от 193.7 нм (резонансная линия аргона) до 851 нм (линия, используемая для определения цезия).

Обычно для монохроматизации используют дифракционные решетки, содержащие 500-3000 штрихов на миллиметр (общее число штрихов достигает при этом порядка 10^5). Обратная линейная дисперсия таких решеток составляет от 0.5 до 5 нм/мм.

Применяют как одно-, так и дуолучевые системы спектрометров (рис 3.26).

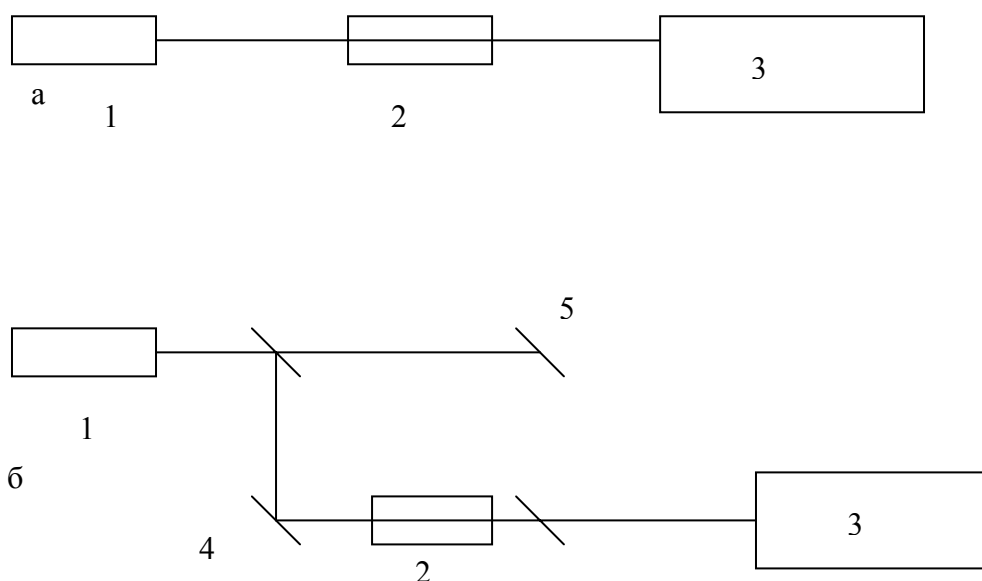


Рис.3.26 Устройство однолучевой (а) и двухлучевой (б) оптической системы. 1 — источник первичного излучения; 2 — атомизатор; 3 — диспергирующая система; 4 — полупрозрачное зеркало; 5 — вращающийся диск.

В двухлучевых системах луч от источника первичного излучения разделяют, так что одна часть луча проходит через атомизатор, а вторая часть поступает непосредственно на вход диспергирующей системы. Лучи вновь объединяются перед входом в дисперсионную систему. Флуктуации излучения, дрейф чувствительности одинаково сказываются на двух потоках, не меняя значения оптической плотности. Поэтому двухлучевая система обеспечивает лучшую воспроизводимость атомно-абсорбционного сигнала. Однако двухлучевая система не компенсирует дрейф в атомизаторе или изменения формы линии, испускаемой источником первичного излучения. Поскольку в двухлучевой системе производят разделение лучей, то отношение сигнал/шум по сравнению с однолучевой схемой ухудшается.

В однолучевой схеме необходимо, чтобы интенсивность излучения поддерживалась постоянной. Это требует высокой стабильности источника, детектора и усилителя.

В качестве примера проведем оптическую схему прибора SOLAAR M6 (рис.3.27)

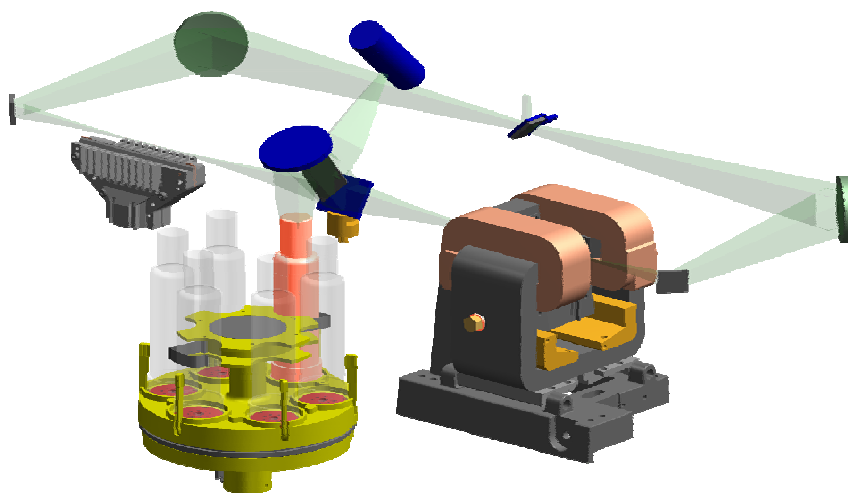


Рис.3.27 Ход оптического луча в спектрометре Solaar M6 (детектор не показан)

В спектрометре реализована двулучевая оптическая схема Стокдейла с оптическим коммутатором, которая позволяет достичь оптимального сочетания истинной коррекции фона, присущей двулучевой схеме, и оптической эффективности однолучевой. Связано это с тем, что такое расположение оптических узлов позволяет уменьшить количество зеркал на пути оптического луча (в данном приборе их всего 5) и соответственно уменьшить потери интенсивности, уменьшить нежелательный фон и соответственно повысить оптическую эффективность.

Реализована оптическая схема следующим образом (рис. 3.27). Одновременно можно работать только на одном атомизаторе. Луч от источника (лампа с полым катодом) с помощью оптического коммутатора (зеркала) направляется на один из атомизаторов. В одном случае луч проходит через образец и с помощью поворотных зеркал попадает на детектор. Во втором луч проходит через неработающий атомизатор (через пустую графитовую кювету либо горелку) и служит лучом сравнения. При помощи таких же поворотных зеркал луч сравнения попадает на тот же детектор.

В качестве монохроматора в спектрометре SOLAAR M6 используется решетка Эшелле (с перекрестной дисперсией).

В качестве *приемников излучения* применяют ФЭУ либо твердотельные детекторы.

3.2.2 Спектральные помехи.

В оптической атомной спектроскопии вероятность наложения линий отдельных элементов несравнимо меньше, чем в молекулярной, поскольку атомные спектры состоят из очень узких линий. Особенно мала такая вероятность в атомно-абсорбционной спектроскопии, т.к. атомные спектры поглощения гораздо беднее линиями, чем спектры испускания. Главными причинами спектральных помех в атомной абсорбции являются испускание и поглощение фона.

Испускание фона.

Атомизатор, являясь источником высокой температуры, обладает собственным излучением – в том числе и при длине волны измерения. Оно обусловлено термическим возбуждением атомов определяемого вещества, а также свечением нагретых макрочастиц, неизбежно присутствующих в атомизаторе. Испускание фона приводит к завышению величины светового потока I на выходе из атомизатора и, следовательно, к занижению измеренного значения оптической плотности $A = \lg I_0/I$.

Поглощение фона - молекулярная абсорбция.

Наряду со свободными атомами, в газовой фазе атомизатора часто присутствуют молекулы – CO, CN, OH, C₂ и т.д., а также макроскопические частицы (пыль, сажа и т.д.). Многие матрицы содержат галогенсодержащие соли в сравнительно высоких концентрациях. Являясь летучими, в атомизаторе эти соли образуют молекулярные пары и возможно появление молекулярной абсорбции. В отличие от атомов, молекулы имеют широкополосные спектры поглощения, накладывающиеся на линии поглощения атомов. Молекулярные спектры содержат широкие полосы шириной порядка десятков нм, а абсорбция галогенсодержащих солей щелочных металлов резко возрастает в глубокой ультрафиолетовой области спектра (ниже 220 нм). Таким образом, молекулярная абсорбция представляет серьезную проблему при анализе элементов,

имеющих резонансные линии в области менее 220 нм, особенно в матрицах, содержащих галогенсодержащие соли щелочных металлов. В число таких элементов входят многие токсичные тяжелые металлы, такие как свинец, кадмий и мышьяк в биологических и экологических пробах, например, в природных водах, промышленных выбросах и биологических жидкостях. Такое поглощение фона называется неселективным; оно особенно велико при использовании электротермических атомизаторов и приводит к завышению измеряемого сигнала.

Рассеивание.

Некоторые матрицы в атомизаторе полностью не испаряются, а образуют мелкие частицы. Они рассеивают свет от источника, в результате на детектор поступает меньший сигнал, и результаты анализа становятся завышенными. Количество рассеянного излучения сильно зависит как от длины волны, так и от размера присутствующих частиц, и заметно увеличивается в области низких длин волн. Таким образом, фоновое рассеяние представляет проблему для тех же элементов, имеющих резонансные линии в области менее 220 нм, и зависит как от общего содержания растворенных веществ, так и от их природы – при анализе тугоплавких металлов и элементов, образующих стабильные оксиды, таких как щелочноземельные металлы, возникает больше сложностей.

Структурная абсорбция.

Во время анализа компоненты матрицы атомизируются, и их спектры абсорбции могут содержать линии, близкие к резонансной линии анализируемого элемента. Случаи наложения спектральных линий являются достаточно редкими, но ситуация, когда линии абсорбции компонентов матрицы попадают в диапазон длин волн, вырезаемый монохроматором, возможна.

Из-за завышенных значений оптической плотности необходимо проводить вычитание фона, чтобы получить истинное значение сигнала определяемого элемента.

Инструментально методы коррекции фоновой абсорбции сводятся к осуществлению как минимум двух отдельных измерений абсорбции пробы. Одно измерение – обычное измерение атомной абсорбции на резонансной линии

элемента, с помощью которого получают общую (сумму атомной и фоновой) абсорбцию. Второе измерение производится при погашении абсорбции атомов элемента, так, чтобы устранить влияние последней на фоновую абсорбцию. При этом получают вклад фоновой абсорбции в чистом виде.

Все принципы коррекции фона основаны на этом принципе и различаются лишь способами погашения атомного сигнала и частотой, при которой проводятся измерения.

В настоящее время для вычитания фона в серийных приборах используют три метода: метод дейтериевой лампы (или метод сплошной среды), метод, основанный на эффекте Зеемана, и метод Смита—Хифтье.

Дейтериевая коррекция фонового поглощения (метод сплошной среды).

При использовании метода сплошной среды второе (фоновое) измерение осуществляют с помощью источника, имеющего непрерывный спектр, обычно, дейтериевой лампы. Интенсивность излучения таких ламп практически не зависит от длины волны внутри полосы пропускания монохроматора, то есть в диапазоне шириной около 1 нм, и таким образом, полностью «заполняет» эту полосу. Ширина линии атомной абсорбции исследуемого элемента составляет около 0.002 нм, таким образом, доля поглощенного непрерывного спектра источника атомами элемента пренебрежимо мала. Фоновая абсорбция есть явление также широкополосное и также практически не зависит от длины волны внутри полосы пропускания монохроматора. Таким образом, с помощью источника непрерывного излучения будет измерена только абсорбция фона. Указанным способом удастся скомпенсировать поглощение фона до 0.2 единиц оптической плотности.

Правильно спроектированная система коррекции фонового поглощения методом сплошной среды дает возможность решить большинство неспецифических проблем метода при атомизации как в пламени, так и в печи. Ошибки сохраняются только в том случае, если фоновая абсорбция не является независимой от длины волны излучения внутри полосы пропускания монохроматора,

либо в случаях прямого спектрального наложения линии абсорбции анализируемого элемента и узкой полосы абсорбции компонентов матрицы.

Излучение большинства наиболее распространенных источников сплошного излучения, таких как дейтериевые дуговые лампы, находится в ультрафиолетовой области спектра, ниже 350 нм. Таким образом, коррекция фонового поглощения в видимой области оказывается невозможной, если не использовать дополнительные источники. Однако в основном фоновая абсорбция наблюдается в ультрафиолетовой области спектра – молекулярная абсорбция и абсорбция рассеяния при длинах волн более 350 нм пренебрежимо мала. Поэтому это не является серьезным практическим ограничением.

Метод коррекции фонового поглощения по самообращению.

В данном методе (известном также как метод Смита-Хифтье) для измерения фоновой абсорбции в качестве источника широкополосного излучения используется не отдельный источник, а сама лампа с полым катодом.

Для получения узкополосного излучения, необходимого для анализа, на лампу с полым катодом подается ток до 25 мА. Если ток увеличивается до нескольких сотен мА, линии эмиссии уширяются, и происходит их самопоглощение (рис. 3.28). В таких условиях атом поглощает лишь узкую часть излучения, в то время как фоновое поглощение происходит как обычно. Таким образом, измерения, сделанные при высоких плотностях тока, будут основаны на неспецифической абсорбции.

В итоге, лампа с полым катодом работает в импульсном режиме: при низких значениях тока измеряется атомная абсорбция, при высокой силе тока – сигнал фоновой абсорбции. Далее второй сигнал автоматически вычитается из первого, и получается скорректированное значение атомной абсорбции.

Метод по самообращению позволяет провести коррекцию фона во всем диапазоне длин волн спектрометра. Хотя происходит уширение эмиссионной линии во время высокотокowego импульса, она не «заполняет» полосу пропускания монохроматора так, как это делает источник сплошной среды. Поэтому

метод позволяет в некоторых случаях решить проблему структурного фона, хотя в случае прямого наложения линий он бессилен.

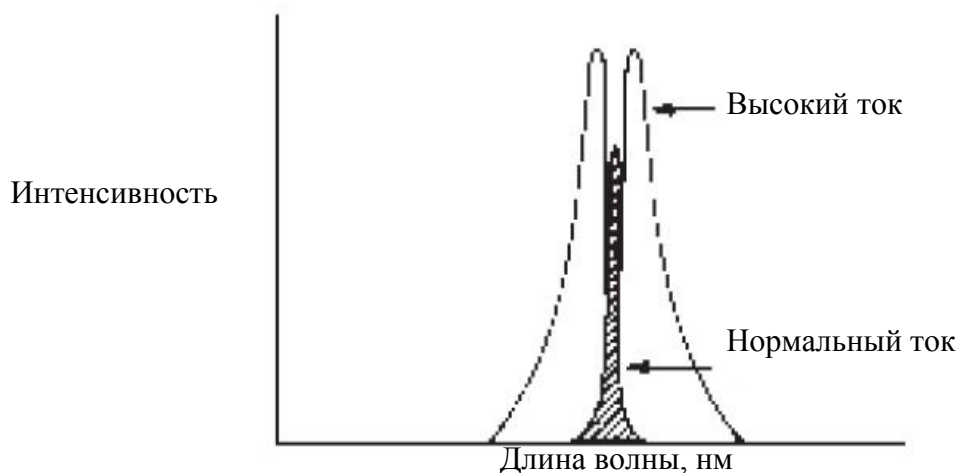


Рис. 3.28 Уширение линии эмиссии лампы с полым катодом при высоком токе.

Недостатком метода является то, что работа в импульсном режиме при разной силе тока существенно сокращает ее «время жизни», если только не используются специально сконструированные лампы.

Метод Зеемана.

Еще один способ коррекции фонового поглощения основан на эффекте Зеемана. Источник излучения или атомизатор помещают между полюсами сильного электромагнита. Воздействие магнитного поля на спектр абсорбции свободных атомов имеет сложный характер, но основной эффект – расщепление одной узкой линии на несколько линий, расположенных вблизи длины волны исходной (рис. 3.29). Таким образом, при наложении магнитного поля линии испускания и поглощения свободных атомов смещаются, а положение полос компонентов фона остаются практически без изменения. Если используется достаточно сильное поле, то смещение велико; в этом случае можно считать, что при длине волны излучения лампы с полым катодом свободные атомы практически не поглощают.

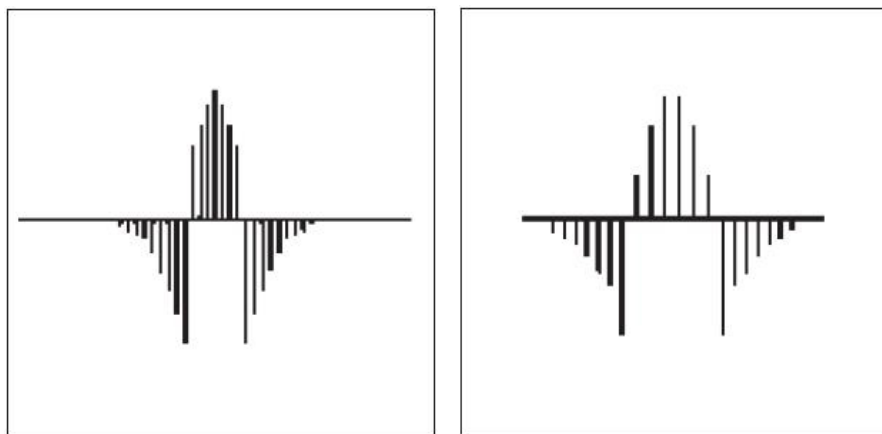


Рис. 3.29 Примеры Зеемановского расщепления атомных линий

Более того, расщепленные линии поляризуются в направлении параллельном или перпендикулярном магнитному полю. Измеренное в этих условиях значение сигнала представляет собой чистую абсорбцию фона. В отсутствие поля абсорбция представляет собой сумму оптических плотностей фона и атомного пара. Измеряя величины сигналов абсорбции при импульсном режиме магнитного поля можно по разности найти скорректированное значение атомной абсорбции. Зеемановская коррекция позволяет компенсировать поглощение фона до 1-2 единиц оптической плотности.

3.2.3 Практическое применение ААС

При стабильной работе источника излучения и распылителя, постоянной температуре пламени (или графитовой кюветы) и постоянном давлении сигнал абсорбции прямо пропорционален концентрации определяемого элемента. Поэтому для количественного анализа использую метод градуировочного графика и метод добавок. На результаты определения влияют те же помехи, что и в эмиссионных методах.

Атомно-абсорбционная спектроскопия - высокочувствительный метод количественного определения более 60 металлов и некоторых неметаллов. Резонансные линии неметаллов обычно лежат в области спектра ниже 200 нм, что ограничивает применение обычных спектрофотометров с пламенными атомизаторами для их определения. В то же время существуют способы косвенного определения неметаллов по величине поглощения молекулярных полос. Для

многих элементов пределы обнаружения методом ААС в пламенном варианте лежат в интервале 1—30 мкг/мл. Соответствующие значения при использовании электротермических атомизаторов составляют от 0.00005 до 0.01 мкг/мл, т.к. объем пробы в электротермической ААС составляет всего 10-200 мкл. Абсолютные значения пределов обнаружения при этом составляют 10^{-11} — 10^{-14} г.

В целом пламенные атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный методы по чувствительности дополняют друг друга. По сравнению с АЭС результаты атомно-абсорбционного определения в меньшей степени зависят от температуры. Например, при 2500 К при изменении в 20 К число невозбужденных атомов натрия меняется всего на 0.02% (в то время как число возбужденных атомов примерно на 8%). Важным достоинством метода ААС является высокая избирательность, поскольку число линий в спектре невелико и практически отсутствует наложение аналитических линий. Метод ААС экспрессен, хорошо воспроизводим - погрешность результатов не превышает 1-4%. К недостаткам метода ААС можно отнести трудность осуществления многоэлементного анализа, поскольку для каждого элемента нужен свой источник излучения. Диапазон определяемых концентраций существенно уже, чем в других методах атомной спектроскопии. Метод в основном пригоден для анализа растворов. Трудности могут возникнуть и при определении методом ААС с электротермической атомизацией сверхмалых количеств элементов в матрицах сложного состава. В подобных случаях для получения правильных результатов необходимо сочетание ААС с химическими методами пробоподготовки, например, отделения определяемого компонента от матрицы с помощью ионообменной хроматографии.

Глава 4 МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Молекулярные системы можно идентифицировать характеристическими энергетическими состояниями, состоящими из дискретных электронных, колебательных и вращательных уровней. При комнатной температуре большинство молекул определяемого вещества находится в основном электронном и колеба-

тельном состоянии. Взаимодействие с электромагнитным излучением определенного вида приводит к возникновению характеристических электронных, колебательных и вращательных переходов. Молекулярные спектры испускания или поглощения можно получить для веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии. Они отражают все указанные выше взаимодействия и являются источниками аналитической информации об объекте исследования.

4.1 Молекулярная абсорбционная спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области.

Методы анализа, основанные на измерении поглощения излучения молекулярной средой в видимой и УФ-областях, традиционно называют спектрофотометрическими. Единой теоретической базой всех разновидностей спектрофотометрии является закон Бугера-Ламберта-Бера.

4.1.1 Основы метода.

Монохроматический поток электромагнитного излучения, падая на объект, частично поглощается, отражается и проходит через однородный слой вещества (рис. 4.1). Интенсивность первоначального монохроматического потока излучения после прохождения через кювету с поглощающим раствором можно представить как сумму интенсивностей излучений: $I_0 = I + I_n + I_{om}$, где I_0 - интенсивность первоначального монохроматического излучения, падающего на объект; I - интенсивность монохроматического излучения, 'прошедшего через объект; I_n - интенсивность поглощенного объектом монохроматического излучения; I_{om} - интенсивность монохроматического излучения, отраженного стенками кюветы и растворителем.

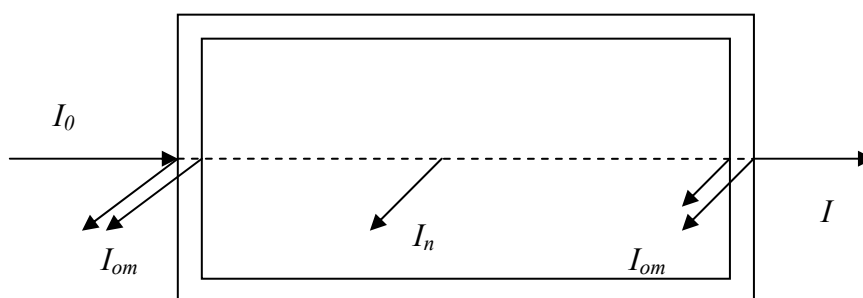


Рис.4.1 Ход лучей через раствор

При сравнительных измерениях поглощения света различными растворами пользуются одинаковыми кюветами, для которых интенсивность отраженной части светового потока постоянна и мала; потеря света за счет рассеяния при работе с истинными растворами становится также ничтожно малой. Ослабление света происходит главным образом за счет поглощения (абсорбции) световой энергии окрашенным раствором.

Зависимость между ослаблением интенсивности направленного параллельно монохроматического потока электромагнитного излучения и толщиной поглощающего слоя, установленная Бугером в 1729 г. и подтвержденная Ламбертом в 1760 г., составляет сущность первого закона поглощения:

однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества), Математически этот закон выражается уравнением экспоненциальной зависимости:

$$I = I_0 e^{-al}, \text{ где } a - \text{коэффициент поглощения, } l - \text{толщина слоя.}$$

Второй закон поглощения электромагнитного излучения установлен Бером в 1852 г. и выражает связь между интенсивностью монохроматического потока и концентрацией вещества в поглощающем растворе: *поглощение потока электромагнитного излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит поток этого излучения.*

Объединенный закон Бугера - Ламберта - Бера выражается уравнением: $I = I_0 10^{-\varepsilon lc}$, где величина ε называется молярным коэффициентом поглощения в случае, когда концентрация выражена в молях/л, а l — в см.

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называется *пропусканием раствора*, и обозначается буквой

$T = \frac{I}{I_0} = 10^{\varepsilon lc}$. Величину $\lg \frac{I_0}{I}$ называют *оптической плотностью* поглощающего

вещества и обозначают буквой $A = \lg \frac{I_0}{I}$. Связь между оптической плотностью и

пропусканием следующая: $A = -\lg T, T = 10^{-A}$. Следовательно, основной закон светопоглощения можно записать еще и следующим образом: $A = \varepsilon l C$.

Таким образом, величины A и T зависят от длины волны и концентрации вещества в растворе. При подчинении растворов закону поглощения наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе при постоянном значении l . Эта пропорциональность строго соблюдается только для монохроматических излучений (рис. 4.2).

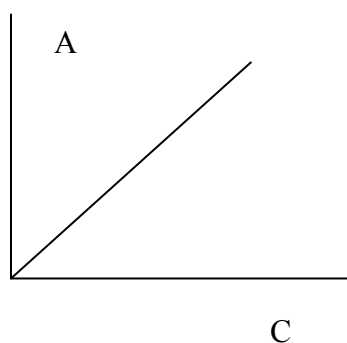


Рис.4.2 Соблюдение основного закона светопоглощения

Из основного закона следует, что $A = \varepsilon_\lambda$ при $C = 1$ моль/л и $l = 1$ см, т. е. молярный коэффициент светопоглощения представляет собой оптическую плотность 1М раствора, помещенного в кювету с толщиной слоя 1 см. Молярный коэффициент светопоглощения ε_λ зависит от длины волны проходящего света, температуры раствора и природы растворенного вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества. Молярный коэффициент светопоглощения отражает индивидуальные свойства окрашенных соединений и является их определяющей характеристикой. Для разных веществ он имеет различное значение. Так, для слабоокрашенных веществ (таких, как хромат калия) $\varepsilon_\lambda = 400-500$, для сильноокрашенных, например соединений кадмия или цинка с дитизоном, ε_λ достигает значений 85000 и 94000, соответственно. Значения ε_λ наиболее интенсивно окрашенных соединений, как правило, не превышает 100000-120000.

Если концентрацию раствора выразить в моль/л, то молярный коэффициент поглощения, определяющий предел обнаружения вещества, характерный

для данного метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс. Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод

Закон аддитивности - важное дополнение к закону Бугера - Ламберта - Бера. Сущностью закона аддитивности является независимость поглощения индивидуального вещества от наличия других веществ, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению. Таким образом, при данной длине волны оптическая плотность смеси компонентов, не взаимодействующих между собой, равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов при той же длине волны: $A = \sum \varepsilon_i l C_i$

Для оценки степени поглощения *исследуемого* раствора, содержащего какое-либо соединение, проводят сравнение интенсивности потока излучения, проходящего сквозь этот раствор с интенсивностью потока излучения, проходящего сквозь раствор, поглощение которого принимают равным нулю - *раствор сравнения*.

Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера

Закон Бугера – Ламберта - Бера строго справедлив лишь по отношению к разбавленным растворам и при соблюдении определенных условий. Применительно к аналитическим целям условия таковы: постоянство состава поглощающих частиц в растворе, что определяется выбранной аналитической реакцией и условиями ее проведения; монохроматичность проходящего через пробу лучистого потока, его ограниченная интенсивность и параллельность, что обеспечивается в основном конструктивными параметрами фотометрического прибора, в частности способом монохроматизации излучения; постоянство температуры.

Если поглощение раствора не подчиняется закону Бугера – Ламберта - Бера, то это приводит к появлению систематических погрешностей при определении концентрации вещества в растворе с использованием прямолинейного градуировочного графика. Следует отметить, что при устойчиво воспроизводимой нелинейности градуировочного графика возможно получение достаточно

точных результатов анализа. И все же подчинение поглощения раствора аналитической формы закону Бугера – Ламберта - Бера в общем случае остается основным принципиальным условием осуществимости фотометрического анализа.

Причинами несоблюдения закона Бугера - Ламберта - Бера могут быть химические и инструментальные факторы. Химические причины - это участие поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с аналитической.

Приведем примеры. Растворы дихроматов не подчиняются закону Бугера – Ламберта - Бера, так как вследствие гидролитической деполимеризации с увеличением концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ становится более заметным сдвиг равновесия в сторону образования CrO_4^{2-} . Спектры поглощения ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} различны, поэтому возникает отклонение от основного закона поглощения. При подкислении раствора дихромата равновесие гидролитической деполимеризации смещается в сторону образования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и отклонение от закона Бугера - Ламберта - Бера практически не проявляется. Такого же эффекта можно добиться, добавив в систему щелочь. В этом случае равновесие сместится в сторону образования ионов CrO_4^{2-} . При образовании малоустойчивых комплексов, например, интенсивно окрашенных роданидных комплексов железа (III) отклонения от закона Бугера – Ламберта - Бера вызываются малым и переменным выходом наиболее интенсивно окрашенного комплекса FeSCN^{2+} , а также образованием смеси окрашенных комплексов. В данном случае избыток реагента позволяет в определенной степени устранить рассматриваемое явление. Чтобы предотвратить протекание недопустимой здесь реакции гидролиза ионов Fe^{3+} , раствор должен быть сильноокислым. Для обеспечения образования в фотометрической системе одного поглощающего соединения необходимо также контролировать pH раствора, особенно при работе с аналитическими органическими реагентами. Например, салициловая кислота в зависимости от pH раствора способна образовывать с ионами Fe^{3+} комплексы различного состава и окраски. Так, при pH=2-4 образуется фиолетовый моносалицилат FeSal^+ , при pH=4-8 - красный дисалицилат FeSal_2^- и при pH >10 — желтый трисалицилат FeSal_3^{3-} . Поэтому,

чтобы обеспечить максимальный выход желаемого комплекса, необходимо и соответствующим образом стабилизировать pH раствора.

Отклонения могут быть вызваны электростатическим взаимодействием поглощающих частиц при их большой концентрации. В разбавленных растворах электростатические взаимодействия пренебрежимо малы. Поэтому измерения стараются проводить в растворах с концентрацией определяемого вещества не выше 0.01 М.

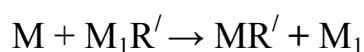
Инструментальные факторы, вызывающие отклонение от закона Бугера – Ламберта - Бера, связаны с недостаточной монохроматичностью лучистого потока и проявляются чаще всего при работе на фотоэлектроколориметрах. Это объясняется тем, что "монохроматизация" в данных приборах достигается с помощью светофильтров, пропускающих излучение в определенных интервалах длин волн. При работе с обычными светофильтрами, пропускающими излучение в достаточно широком интервале длин волн, результатом измерения является интегральное поглощение. По мере увеличения поглощающего вещества может изменяться контур полосы поглощения или какого-то участка спектра. Поэтому поглощение, измеренное в интервале длин волн, соответствующем этому участку, будет возрастать не вполне симбатно увеличению концентрации, и прямо пропорциональная зависимость между интегральным поглощением и концентрацией поглощающего вещества нарушается. Однако работа с монохроматическим излучением устраняет это нежелательное явление. Подобное отклонение от основного закона поглощения наблюдается чаще всего для растворов желтого цвета, особенно при работе на приборах старых моделей. При использовании светофильтров с меньшей полосой пропускания, например интерференционных, а также при работе на спектрофотометрах этот эффект сильно уменьшается или устраняется вовсе.

Фотометрические реакции

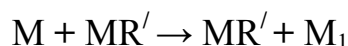
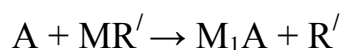
В фотометрическом анализе содержание вещества определяется по светопоглощению его окрашенного раствора. В зависимости от типа химической реакции, применяемой для образования светопоглощающего соединения опреде-

ляемого элемента, фотометрические методы подразделяют на прямые и косвенные. В прямых методах определяемый ион M с помощью реагента R переводят в окрашенное соединение MR , а затем измеряют светопоглощение раствора этого соединения. При косвенных определениях используют вспомогательные окрашенные соединения M_1R' , которые при взаимодействии с определяемым ионом либо разрушаются сами, либо образуют новые светопоглощающие соединения. Для этих целей применяют следующие приемы.

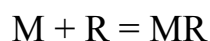
1) Образование окрашенного соединения MR' по реакции катионного обмена:



2) Разрушение окрашенного соединения MR' по реакции катионного или анионного обмена для определения аниона A или катиона M :



3) Выделение определяемого иона в виде малорастворимого соединения (MA) и последующее определение эквивалентного количества осадителя (M) в виде окрашенного соединения:



4) образование окрашенных соединений определяемых ионов по реакциям окисления-восстановления;

5) образование окрашенных соединений в результате синтеза или разрушения сложных органических соединений в присутствии или с участием определяемых ионов.

6) проведение каталитической индикаторной реакции с участием определяемого иона в качестве катализатора между двумя веществами, одно из которых окрашено или может быть превращено в окрашенное соединение.

Косвенные методы, основанные на разрушении окрашенных соединений, применяют в основном для определения галогенид- и сульфат-ионов и некоторых других анионов. Каталитические реакции используют в кинетических ме-

тодах анализа в сочетании с фотометрическими для определения как катионов, так и анионов. Основными затруднениями при косвенных определениях являются ограниченная специфичность и различные побочные процессы.

В фотометрическом анализе применяют различные типы окрашенных соединений. Из однороднолигандных комплексов используют преимущественно комплексные и внутри комплексные (хелатные) соединения ионов металлов с органическими реагентами. Для ряда металлов находят применение ацидокомплексы с неорганическими лигандами (SCN^- , Cl^- , Br^- , I^-), пероксидные комплексы и гетерополисоединения (для As, Ge, Mo, P, Si, V, W). Светопоглощение окрашенных растворов зависит от природы светопоглощающих соединений, условий их образования и состава среды.

Равновесие обратимых фотометрических реакций.

Процесс образования комплексных соединений характеризуется константой устойчивости:



В практических целях пользуются не термодинамической, а концентрационной константой устойчивости: $\beta_{MR_n} = \frac{[MR_n]}{[M][R]^n}$.

В реальных условиях проведения анализа, определяемые ионы и фотометрические реагенты участвуют в побочных, сопряженных равновесиях. В этом случае для оценки относительной устойчивости комплексных соединений пользуются условной константой устойчивости: $\beta'_{MR_n} = \frac{[MR_n]}{C_M C_R^n}$, где C_M , C_R - суммарные равновесные концентрации всех ионных форм определяемого катиона и реагента.

Заменяя в выражении условной константы суммарные равновесные концентрации через молярные доли соответствующих частиц, получаем формулу

для вычисления условной константы устойчивости комплекса при любых за-

$$\text{данных условиях: } \beta'_{MR_n} = \frac{[MR_n]}{\left(\frac{[M]}{\alpha_M}\right)\left(\frac{[R]}{\alpha_R}\right)^n} = \beta_{MR_n} \alpha_M \alpha_R^n \quad (4.1)$$

С помощью условной константы устойчивости можно найти количественную зависимость между концентрацией определяемого иона M и реагента R , когда определяемый ион практически полностью связывается в фотометрируемый комплекс MR_n .

Если образуется комплекс состава MR_n , то практически полное связывание определяемого иона в окрашенное соединение будет происходить в тех случаях, когда равновесная концентрация комплекса составит не менее 99% от общей концентрации определяемого иона M - $[MR_n] \geq 0.99C_M$. В условиях равновесия при стехиометрическом соотношении компонентов M и R концентрация реагента, не связанного в комплекс, будет в n раз больше концентрации иона M - $C_R = nC_M$. Вводя эти условия в выражение условной константы устойчивости,

$$\text{получим: } \beta'_{MR_n} = \frac{[MR_n]}{C_M C_R^n} = \frac{0.99C_M}{0.01C_M (n \cdot 0.01C_M)^n} = \frac{0.99C_M}{n^n (0.01C_M)^{n+1}}, \quad (4.2)$$

$$\text{откуда } \beta'_{MR_n} C_M^n \geq 10^{2(n+1)} / n^n \quad (4.3)$$

Следовательно, если неравенство соблюдается, то фотометрируемое соединение настолько устойчиво в водном растворе, что даже в отсутствие избытка реагента определяемый ион практически полностью переходит в окрашенный комплекс.

Когда реакция комплексообразования протекает в присутствии p -кратного избытка реагента ($C_R = pnC_M$), то для тех же условий, обеспечивающих образование комплекса не менее, чем на 99%, получим:

$$\beta'_{MR_n} = \frac{[MR_n]}{C_M C_R^n} = \frac{0.99C_M}{0.01C_M (pnC_M - 0.99nC_M)^n} = \frac{0.99C_M}{(nC_M)^n (0.01C_M)^n (p - 0.99)^n} \quad (4.4),$$

$$\text{откуда } \beta'_{MR_n} C_M^n \geq 0.99 \cdot 10^2 / (np - 0.99n)^n, \quad (4.5)$$

$$\text{или } \beta'_{MR_n} C_M^n \geq 10^2 / n^n (p - 1)^n \quad (4.6)$$

Соблюдение этого неравенства свидетельствует о практически полном переходе определяемого иона M в окрашенное соединение, который достигается при p -кратном избытке реагента.

При невысокой относительной устойчивости комплекса, когда неравенства (4.3) и (4.6) не соблюдаются, необходимая степень связанности определяемого иона в окрашенное соединение обеспечивается избытком фотометрического реагента. Полагая, как и ранее, $[MR_n] \geq 0.99C_M$, из выражения условной константы устойчивости найдем, что: $[MR_n]/C_M = 0.99C_M/0.01C_M \approx 10^2$ (4.7)

$$\text{Следовательно, } \beta'_{MR_n} C_R^n \geq 10^2 \quad (4.8).$$

При этих условиях определяемый ион M практически полностью будет связан в окрашенный комплекс MR_n . Из неравенства (4.8) легко вычислить равновесную концентрацию фотометрического реагента, необходимую для практически полного перехода определяемого иона в окрашенное соединение:

$$[C_R] \geq \left(100 / \beta'_{MR_n} \right)^{1/n} \quad (4.9)$$

Общая концентрация реагента будет складываться из равновесной и координационно-связанной концентраций:

$$C_R = [C_R] + \bar{n} C_M \quad (\text{где } \bar{n} - \text{среднее координационное число}) \quad (4.10)$$

Окрашенное соединение можно считать удобным для применения в фотометрии, если оно имеет постоянный состав, отвечающий определенной химической формуле. Постоянный состав окрашенного соединения обуславливает постоянство интенсивности окраски раствора и является одним из основных факторов, влияющих на точность фотометрического определения. Однако в практике нередко наблюдается непостоянство состава. Рассмотрим основные *причины непостоянства состава*.

Изменение состава окрашенного комплекса в связи со ступенчатым характером его образования и диссоциации. Определяемый ион M , образуя окрашенное соединение MR_n может быть связан с различным числом ионов (или молекул) реагента R ; поэтому в растворе часто находятся в равновесии различ-

ные по составу комплексные ионы (MR , MR_2 , MR_3 , ...), имеющие, как правило, одинаковую окраску разной интенсивности. Например, Fe^{3+} образует с SCN^- ряд комплексных ионов кроваво-красного цвета различной интенсивности в зависимости от концентрации роданид-иона (моль/л):



и так далее.

Чтобы избежать больших ошибок из-за непостоянства интенсивности окраски анализируемых растворов, необходимо выбирать такие реагенты, с которыми определяемый ион давал бы прочное комплексное соединение, состоящее лишь из какого-то одного комплексного иона. Если такой реагент выбрать невозможно, то определение следует проводить при одинаковых избыточных концентрациях реагента в стандартном и исследуемом растворах.

Разложение окрашенного соединения во времени. Многие соединения изменяют интенсивность своей окраски во времени. В некоторых случаях из-за малой скорости реакции образования окрашенных соединений интенсивность окраски развивается постепенно и лишь по истечении определенного времени (10 - 20 мин) достигает своего максимального и постоянного значения. В других случаях, наоборот, интенсивность окраски развивается очень быстро, но ее постоянное значение сохраняется сравнительно недолго. Спустя некоторое время интенсивность окраски начинает уменьшаться либо потому, что происходит окислительно-восстановительное взаимодействие между реагирующими ионами, либо в результате постепенного разрушения окрашенного соединения под влиянием присутствующих в растворе посторонних веществ, изменения pH среды, явлений протолиза, ассоциации и т. п.

В фотометрическом анализе можно использовать только такие окрашенные соединения, которые сохраняют устойчивую окраску не менее 10 - 15 мин. Если же устойчивых окрашенных соединений получить не удастся, то используют стойкие имитирующие растворы, одинаковые с ними по окраске; либо к

исследуемому окрашенному раствору добавляют специальные стабилизирующие вещества: желатин, крахмал, гуммиарабик, некоторые органические растворители.

Для изучения изменения окраски во времени приготавливают 2 - 3 пробы окрашенного раствора и следят за изменением интенсивности его окраски во времени, сравнивая со свежеприготовленными окрашенными растворами той же концентрации или периодически измеряя оптическую плотность. Постоянство значений оптической плотности окрашенного раствора в течение определенного времени свидетельствует о постоянстве интенсивности его окраски.

Присутствие посторонних веществ, взаимодействующих с определяемым ионом M или с выбранным для фотометрирования реагентом R . Посторонние ионы, присутствующие в анализируемом растворе одновременно с определяемым ионом, часто оказывают значительное влияние на результаты фотометрического анализа. Особенно необходимо учитывать комплексообразующую способность посторонних ионов.

Если определяемый ион M образует с реагентом R относительно менее прочное соединение, чем с посторонним ионом, то определение иона M с помощью этого реагента становится практически невозможным. В этом случае необходимо либо удалить посторонний ион, либо подобрать другой реагент, либо изменить условия проведения анализа таким образом, чтобы относительная устойчивость фотометрируемого соединения была бы значительно выше, чем относительная устойчивость бесцветного комплекса определяемого иона с посторонним конкурирующим лигандом. Например, при определении $Fe(III)$ при $pH \sim 3$ присутствие небольших количеств фторид-ионов вызывает заметное обесцвечивание раствора роданида железа, так как ионы $Fe(III)$ связываются в более прочный фторидный комплекс, и ни при каких значениях pH раствора влияние фторид-ионов устранить не удастся.

В присутствии фторид-ионов $Fe(III)$ можно определять с помощью другого реагента, например салициловой кислоты, с которой ионы $Fe(III)$ образуют более прочный салицилатный комплекс.

Даже в тех случаях, когда окрашенное соединение определяемого иона M с реагентом R прочнее, чем бесцветное соединение с посторонним ионом, мешающее влияние последнего все же может сказываться и уменьшать выход окрашенного соединения. Мешающее влияние в этом случае может быть сведено к минимуму или полностью устранено введением в раствор соответствующего избытка фотометрического реагента. Избыточная концентрация реагента легко может быть найдена по уравнению (4.9).

Влияние pH раствора на окрашенные комплексы выражается в различных формах, однако в большинстве случаев оно сводится к разрушению или изменению состава окрашенного соединения. Иногда оно способствует образованию окрашенных комплексов с посторонними ионами, присутствующими в растворе, обуславливает изменение растворимости окрашенных соединений, влияет на состояние окислительно-восстановительного взаимодействия.

Рассмотрим основные случаи влияния кислотности среды на воспроизводимость и правильность фотометрических определений.

Окрашенные комплексы с анионами сильных кислот. Повышение кислотности не оказывает влияния на равновесие, т.к. кислоты диссоциированы практически нацело, и анионы сильных кислот (Cl^- , I^- , SCN^- и др.) не связываются в молекулы кислоты. Следовательно, повышение кислотности раствора не приводит к разрушению окрашенного соединения, образованного анионом сильной кислоты.

При уменьшении кислотности среды, т. е. при повышении pH раствора, катионы металла, как правило, взаимодействуют с OH^- -ионами, образуя в конечном счете малорастворимые гидроксиды или основные соли. Окрашенное соединение при этом разрушается. Малорастворимое соединение может и не образоваться, тем не менее, участие определяемых катионов в сопряженном комплексообразовании с OH^- -ионами значительно уменьшает условную константу устойчивости окрашенного комплекса и, следовательно, приводит к уменьшению степени связанности определяемого иона в окрашенное соедине-

ние. Особенно сильное влияние наблюдается для малопрочных комплексов, которые при увеличении рН раствора могут быть разрушены полностью.

Поэтому реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами сильных кислот целесообразно проводить в достаточно кислых средах, где условная константа устойчивости окрашенного комплекса сохраняет свое наибольшее значение.

Окрашенные комплексы с анионами слабых кислот. Когда в качестве реагентов используют слабые органические кислоты HR (салициловая кислота, ализарин, диметилглиоксим и др.), изменение рН раствора оказывает очень сильное, хотя внешне и не всегда заметное, влияние. Полнота связывания иона M в окрашенное соединение MR_n зависит от концентрации в растворе анионов реагента R , которая в свою очередь зависит от концентрации H^+ в растворе. В кислых растворах концентрация R бывает невелика, так как равновесие ионизации слабой кислоты HR сильно смещено в сторону недиссоциированной (кислотной) формы реагента. Увеличить концентрацию R путем повышения общей концентрации реагента не всегда удастся, поскольку слабые органические кислоты часто имеют ограниченную растворимость. В этом случае концентрацию увеличивают повышением рН раствора, которое смещает равновесие ионизации кислоты в сторону его солевой формы R .

Таким образом, реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами слабых кислот следует проводить по возможности в менее кислых средах. Однако уменьшение концентрации H^+ необходимо осуществлять очень осторожно, так как при повышении рН раствора может происходить образование основных солей или гидроксидов определяемых металлов; может изменяться состав окрашенного соединения вследствие ступенчатости комплексообразования. В некоторых случаях, когда влияние конкурирующего комплексообразования OH^- -ионов преобладает над влиянием депротонирования реагента, повышение рН раствора может привести к противоположным результатам, т. е. к уменьшению степени связанности иона M в окрашенное соедине-

ние. Поэтому максимальный выход светопоглощающего комплекса будет наблюдаться только в определенном интервале значений рН раствора.

Оптимальную кислотность раствора, при которой необходимо проводить анализ, можно определить по максимальному значению условной константы устойчивости окрашенного комплекса.

Окрашенные комплексы с реагентами, проявляющими индикаторные свойства. Многие окрашенные реагенты, являющиеся слабыми органическими кислотами, проявляют индикаторные свойства (ализарин, дитизон, арсеназо и другие). Такие реагенты способны изменять свою окраску с изменением концентрации H^+ . Это связано с состоянием равновесия, в котором кислотная (молекулярная) форма реагента-индикатора HR отличается по структуре и окраске от солевой формы R этого же реагента. При повышении рН раствора происходит более полное превращение кислотной формы реагента в солевую. Понижение рН раствора приводит к увеличению концентрации слабой кислоты.

Таким образом, несоблюдение постоянства рН среды вызовет изменение не только интенсивности окраски раствора, но даже и самой окраски. Например, алюминий в слабокислой среде при $pH \geq 4.5$ образует с ализарином комплексное соединение красного цвета; сам ализарин при этом значении рН имеет желтый цвет. Однако при $pH > 5.5$, вследствие преобладания солевой формы ализарина, раствор приобретает красно-фиолетовый цвет, который легко можно принять за окраску комплекса алюминия с ализарином. Поэтому определение алюминия с ализарином рекомендуется проводить в интервале $pH = 4.5 - 5.0$. Следовательно, при использовании реагентов, проявляющих индикаторные свойства, реакции образования окрашенных соединений следует проводить при строго определенной кислотности раствора. Нужный интервал рН среды обеспечивается, как правило, применением буферных растворов.

Выбор оптимальных условий фотометрического определения.

Фотометрический анализ выполняют при оптимальных условиях, обеспечивающих полноту образования аналитической формы в растворе и отсутствие или минимизацию отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера. Важнейшие из

них: оптимальное значение pH раствора, достаточный избыток реагента, селективная аналитическая реакция, наилучшие условия измерения поглощения.

1. Выбор реагента.

Реагент выбирают, специфический для данного определяемого иона. Учитываются устойчивость комплекса и постоянство его состава.

Критерии выбора реагента, предложенные А.К.Бабко:

- наибольшее смещение максимума поглощения комплекса и реагента $\Delta\lambda = \lambda_{MR} - \lambda_R$. Контрастность реагента считается высокой, если $\Delta\lambda \geq 100$ нм.
- разница в значениях молярного коэффициента поглощения реагента и комплекса: $\Delta\epsilon = \epsilon_{MR} - \epsilon_R$, $\epsilon_{MR} / \epsilon_R$ должна быть максимально возможной
- должна наблюдаться наибольшая разница в значениях pH, отвечающих устойчивому состоянию комплекса и реагента
- наибольший интервал pH, где сохраняется постоянство состава раствора.

2. Выбор оптимальных условий проводят в следующей последовательности:

- определение длины волны определения λ_{max} . Для этого снимают спектры поглощения растворов при соотношениях $C_R/C_M = 1; 10; 0.1$ при различных значениях pH, превышающих pK реагента. Выбирают длину волны, соответствующую максимальному значению оптической плотности A_{max} .
- определение оптимального значения pH. Для этого измеряют оптическую плотность растворов при различных значениях pH, и на графике $A=f(pH)$ находят область наибольшего и постоянного значения A .

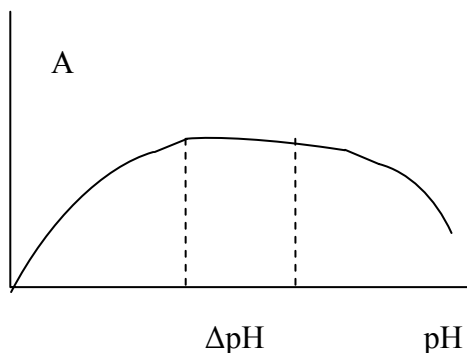


Рис. 4.3 К определению оптимального значения pH.

- определение количества фотометрического реагента. Можно провести теоретический расчет, зная условную константу устойчивости, или определить экспериментально, построив график зависимости оптической плотности от C_R при $C_M = \text{const}$. Кривая 1 – устойчивое соединение, кривая 2 – малопрочный комплекс. Оптимальное количество реагента должно превышать стехиометрическое на 30-50%.

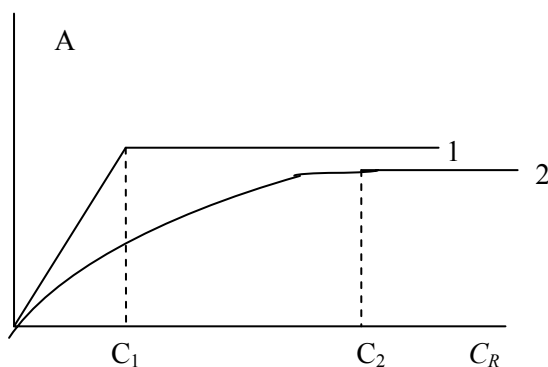


Рис.4.4 Определение оптимального количества реагента

- выяснение устойчивости комплекса во времени.

Метрология фотометрического анализа

Основными метрологическими характеристиками любого метода анализа служат правильность, воспроизводимость, чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых концентраций, селективность.

Систематические погрешности, обуславливающие правильность результатов анализа, можно разделить на инструментальные и методические. Инструментальные погрешности могут быть вызваны следующими причинами: недостаточной монохроматизацией излучения; рассеянным излучением (особенно при измерениях в УФ-области или сильно поглощающих растворов); погрешностями показаний шкалы длин волн и регистрирующего устройства прибора. Методические погрешности связаны с операциями пробоотбора и пробоподготовки и проведением химической реакции (образование поглощающего свет соединения); влиянием посторонних компонентов. Для оценки систематических погрешностей необходимо провести некоторое число измерений стандартных величин. В частности, проверка правильности показаний шкалы длин волн прибора осуществляется по спектру поглощения ртутной лампы, полосам

поглощения паров бензола, стеклянным фильтрам, содержащим оксиды редкоземельных элементов. Существуют приемы, позволяющие снизить систематическую погрешность. Один из них - введение поправки на поглощение контрольного раствора, содержащего все компоненты, кроме определяемого. Оценка правильности фотометрического определения обычно проводится по стандартным образцам.

Случайные погрешности, обуславливающие воспроизводимость результатов фотометрических измерений, вызваны следующими причинами: погрешностями при приготовлении анализируемых растворов; полнотой перевода определяемого элемента в фотометрируемое соединение, его устойчивостью; влиянием посторонних компонентов в пробе; погрешностями контрольного опыта; кюветной погрешностью, которая связана с недостаточной чистотой кювет, различиями в их толщине, состоянием их рабочих граней, а также невоспроизводимостью их положения в кюветодержателе; погрешностями установки нужной длины волны и настройки регистрирующей системы на 0 и 100 % пропускания; нестабильностью работы источника освещения и приемно-усилительной системы.

Помимо перечисленных источников случайных погрешностей большое значение имеют погрешности, вытекающие из сущности закона светопоглощения. Не все значения A и T можно измерить с одинаковой точностью. Существует оптимальный диапазон измерения светопоглощения. Его выбирают с таким расчетом, чтобы во всем рабочем интервале A или T относительная погрешность измерения A не превышала его удвоенной минимальной относительной погрешности.

Значение A , при котором относительная погрешность минимальна, можно найти математически. Для этого перепишем выражение основного закона поглощения через пропускание T и продифференцируем его:

$$dC = -\lg T, \quad dC = -\lg e \frac{1}{T} dT$$

где e — основание натуральных логарифмов.

Так как $\varepsilon_l = -\lg T / C$ то, разделив выражение для производной dC на C , и,

учитывая, что $\ln T = 2.303 \lg T$ получим:
$$\frac{dC}{C} = \frac{dT}{T \ln T} = \frac{0.4343 dT}{T \lg T}.$$

Заменяя дифференциалы стандартными отклонениями, имеем:

$$\frac{S_C}{C} = \frac{S_A}{A} = \frac{S_T}{T \ln T} = \frac{0.4343 S_T}{T \lg T} = \frac{0.4343 S_T}{10^{-A} A}$$

График зависимости погрешности измерения от A (или T) представляет собой кривую с минимумом при $A = 0.4343$ ($T = 36,8\%$).

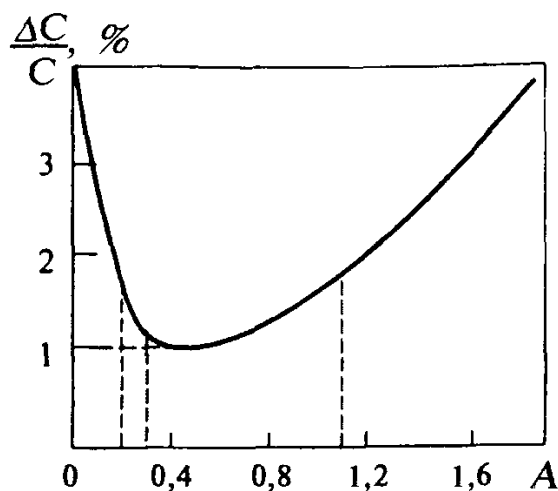


Рис.4.5 Зависимость погрешности определения концентрации от оптической плотности

Из рис. 4.5 видно, что для определения концентрации с погрешностью, не превышающей удвоенной минимальной, следует измерять оптическую плотность в диапазоне 0.1-1.0. Но эта кривая получена при двух допущениях:

- 1) основной закон светопоглощения соблюдается во всем интервале A ;
- 2) погрешность отсчета пропускания или оптической плотности одинакова во всем диапазоне.

Экспериментальная проверка зависимости показала, что диапазон измеряемых значений A простирается от 0.15 до 2.5.

Погрешность в измерении оптической плотности в методе дифференциальной спектрофотометрии определяется тем, что измерения проводятся не от-

носителю чистого растворителя, а относительно раствора сравнения, содержащего определенное количество определяемого вещества.

Обозначим $A_{отн} = A_x - A_0$, где A_0 – оптическая плотность раствора сравнения.

Тогда $\lg T_{отн} = -A_{отн} = -A_x + A_0 = -\epsilon l(C_x - C_0)$. Продифференцируем и разделим на

C : $\frac{0.4343dT}{T_{отн}} = -\epsilon lC$, $\frac{dC}{C} = -\frac{1}{\epsilon lC_x} \frac{0.4343dT}{T_{отн}} = -\frac{0.4343dT}{A_x 10^{-A_{отн}}}$. Перейдем к стандартным от-

клонениям: $\frac{S_{C_x}}{C_x} = \frac{0.4343S_{T_x}}{A_x 10^{-A_{отн}}}$

Зависимости приведены на рис. 4.6

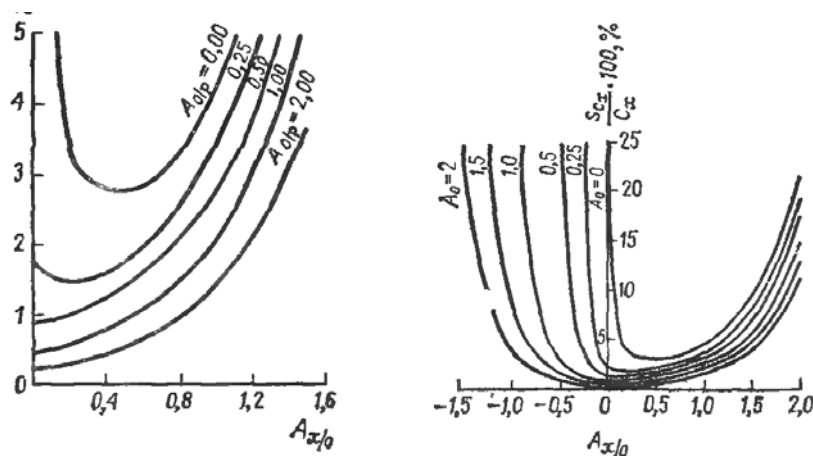


Рис.4.6 Кривые погрешностей в методе дифференциальной спектрофотометрии

Из рисунков следует, что по мере увеличения оптической плотности A_0 на кривых наблюдается исчезновение минимума и функция становится монотонной.

При прочих равных условиях погрешность измерения относительной оптической плотности $A_{отн}$ тем меньше, чем больше оптическая плотность раствора сравнения A_0 . Для повышения воспроизводимости измерений следует стремиться к максимально высокой оптической плотности раствора сравнения и к максимальному сближению значений A_0 и $A_{отн}$, т. е. содержания C_0 и C_x компонента в растворах должны быть предельно близки и максимально высоки (но измеримы).

Коэффициент чувствительности в спектрофотометрии - это угол наклона линейного градуировочного графика $\frac{dA}{dC} = \varepsilon l$.

Чем больше значение молярного коэффициента поглощения, тем чувствительнее определение.

Предел обнаружения, т.е. наименьшая концентрация, которую можно обнаружить с достаточной степенью достоверности, можно записать следующим

образом:
$$C_{\min, P} = \frac{A_{\min, P} - \bar{A}_0}{\varepsilon l},$$

где $A_{\min, P}$ - минимальное значение оптической плотности, регистрируемое прибором; \bar{A}_0 - среднее значение оптической плотности контрольного раствора. Значение $A_{\min, P}$ отличается от \bar{A}_0 с достаточно высокой достоверностью ($P = 0.99$), если $A_{\min, P} = \bar{A}_0 + 3\bar{S}_0$. Следовательно, $C_{\min, P} = \frac{3\bar{S}_0}{\varepsilon l}$

Таким образом, предел обнаружения - это концентрация, которой соответствует оптическая плотность, равная утроенному стандартному отклонению оптической плотности контрольного опыта.

4.1.2 Аппаратура в спектрофотометрии.

Регистрация аналитических сигналов в фотометрическом анализе осуществляется измерением светопоглощения раствора аналитической формы. Общий принцип измерения состоит в поочередном сравнении интенсивностей световых потоков, проходящих через раствор сравнения и фотометрируемый раствор. Поглощение анализируемого раствора измеряют относительно поглощения раствора сравнения (последнее принимают за оптический нуль).

Приборы, применяемые для измерения поглощения растворов, можно классифицировать следующим образом.

По способу монохроматизации лучистого потока: приборы с призмным или решеточным монохроматором, обеспечивающими высокую степень монохроматизации рабочего излучения, называют *спектрофотометрами*; приборы,

в которых монохроматизация достигается с помощью светофильтров, называют *фотоэлектроколориметрами*.

Принципиальная схема спектрофотометров включает полихроматический широкополосный источник спектра, монохроматор (в основном дифракционные решетки), кювету с исследуемым образцом, детектор, электронные устройства, а также компьютер для обработки и хранения данных. Кювета с образцом может располагаться либо перед монохроматором, либо после него при условии, что изменения в образце под действием излучения незначительны

По способу измерения: однолучевые с прямой схемой измерения и двухлучевые с компенсационной схемой.

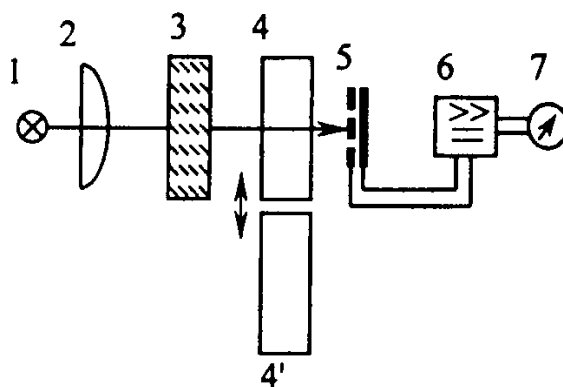


Рис. 4.7 Принципиальная схема однолучевого прибора.

В качестве детектора используют ФЭУ, а в некоторых случаях — фотоэлементы. В современных спектрофотометрах применяют массивы фотоэлементов или фотодиодов (диодные линейки). Отличие таких приборов от обычных состоит в способе облучения образца и детектора (рис.4.8). Раствор образца облучают полихроматическим светом и лишь затем разлагают его с помощью дифракционной решетки (обычно голографической). Полученный световой пучок направляют на детектор — диодную линейку.

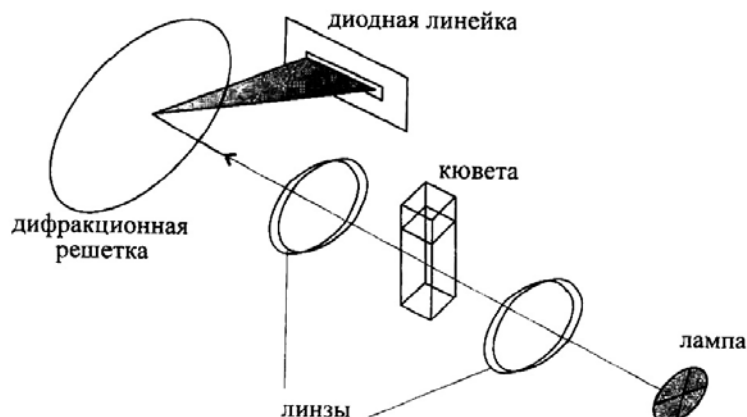


Рис.4.8 Спектрофотометр с диодной линейкой.

По способу регистрации выделяют одноканальные и многоканальные приборы. В одноканальной системе имеется только один детектор, который последовательно измеряет интенсивность участков спектра, медленно выделяемых монохроматором (дифракционной решеткой или призмой). Спектральное разрешение и, следовательно, ширина выделенного элемента определяется размером монохроматора, длиной волны и (подстраиваемой) шириной щели

В многоканальных системах имеется последовательность детекторов, позволяющая достичь разрешения до 2 нм во всем спектральном диапазоне от 200 до 820 нм. Поскольку интенсивность излучения во всем диапазоне измеряется одновременно, время измерения уменьшается.

В качестве источника сплошного спектра в диапазоне от 200 до 400 нм (УФ - видимая область) используют дейтериевые лампы, а в области 400 - 2500 нм - галогенные лампы накаливания.

4.1.3 Методы анализа.

В спектрофотометрии можно выделить методы анализа одного компонента и методы анализа многокомпонентных смесей.

Абсолютные фотометрические методы определения одного вещества в растворе.

Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов

Для определения концентрации вещества берут аликвотную часть исследуемого раствора, приготавливают из нее окрашенный раствор для фотометрирования и измеряют его оптическую плотность. Затем аналогично исследуемому раствору приготавливают два-три стандартных окрашенных раствора определяемого вещества известной концентрации и измеряют их оптические плотности при той же толщине слоя (в тех же кюветах). Сравнивая значения оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов, находят неизвестную концентрацию определяемого вещества.

Во избежание больших погрешностей, концентрации исследуемого и стандартных растворов должны приготавливаться почти одинаковыми. Для каждой пробы исследуемого раствора целесообразно приготовить два-три стандартных раствора с тем, чтобы определить среднее значение неизвестной концентрации определяемого вещества.

Значения оптических плотностей сравниваемых растворов будут равны:

- для исследуемого раствора $A_x = \varepsilon C_x l$

для стандартного раствора $A_{cm} = \varepsilon C_{cm} l$

Отсюда $C_x = \frac{C_{cm} A_x}{A_{cm}}$. Метод сравнения применяется при однократных ана-

лизах и требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Метод определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения.

Метод определения концентрации вещества по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения является разновидностью метода сравнения, только в данном случае нужно непосредственно рассчитывать значение молярного коэффициента светопоглощения и по его значению находить неизвестную концентрацию исследуемого окрашенного раствора. Приготавливают

исследуемый и стандартные окрашенные растворы и измеряют значения их оптических плотностей аналогично тому, как это производят при определении по методу сравнения. По данным, полученным для стандартных растворов, рассчитывают среднее значение молярного коэффициента светопоглощения:

$\bar{\varepsilon} = A_{cm} / C_{cm} l_{cm}$. Зная значения оптической плотности исследуемого окрашенного раствора и молярного коэффициента светопоглощения, находят неизвестную концентрацию исследуемого окрашенного раствора: $C_x = A_x / \bar{\varepsilon} l_x$.

Метод градуировочного графика

Для определения содержания вещества методом градуировочного графика при выбранных оптимальных условиях готовят серию из 5-8 стандартных растворов разных концентраций (не менее 3 параллельных растворов для каждой точки).

При выборе интервала концентраций стандартных растворов руководствуются следующими положениями:

а) он должен охватывать область возможных изменений концентраций исследуемого раствора; желательно, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора соответствовала примерно середине градуировочной кривой.

б) желательно, чтобы в этом интервале концентраций при выбранных толщине кюветы (l), и длине волны соблюдался основной закон светопоглощения.

в) интервал рабочих значений A , соответствующий интервалу стандартных растворов, должен обеспечивать максимальную воспроизводимость результатов измерений.

Определив оптическую плотность раствора A_x , находят ее значение на оси ординат, а затем на оси абсцисс — соответствующее ей значение концентрации C_x . Этот метод применяют при многократном фотометрировании однотипных по химическому составу растворов, при выполнении серийных фотометрических анализов. Он дает хорошие результаты при соблюдении основного закона светопоглощения.

Метод добавок

Определение концентрации раствора методом добавок основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Метод добавок применяют для устранения мешающего влияния посторонних примесей, для оценки правильности методики. Этот метод позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого и стандартного (с добавкой) окрашенных растворов, поэтому его целесообразно применять для определения малых количеств различных элементов в присутствии больших количеств посторонних веществ. Метод добавок требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Отношение оптических плотностей исследуемого раствора и исследуемого раствора с добавкой будет равно отношению их концентраций: $\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{C_x}{C_x + C_a}$. Следовательно, $C_x = C_a \frac{A_x}{(A_{x+a} - A_x)}$. Определение концентрации можно произвести графическим способом.

Абсолютные фотометрические методы определения нескольких веществ в растворе.

Анализ многокомпонентных систем основан на законе аддитивности. Возможно несколько вариантов проведения анализа.

Кривые светопоглощения веществ перекрываются по всему спектру.

Рассмотрим двухкомпонентную систему. В этом случае концентрации C_1 и C_2 раствора находят при двух длинах волн по уравнениям:

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_1} C_2 l$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_2} C_2 l$$

Значения молярных коэффициентов светопоглощения либо берут из таблиц, либо определяют экспериментально следующим образом. Приготавливают стандартный раствор исследуемого вещества 1 и измеряют его оптические плотности при тех длинах волн, при которых будут вести спектрофотометрирование смеси обоих компонентов. Затем рассчитывают значение молярного коэффици-

ента светопоглощения ε при λ_1 и λ_2 . Аналогичным образом определяют значение ε для компонента 2. Полученные значения коэффициентов светопоглощения подставляют в систему уравнений и решают ее относительно двух неизвестных C_1 и C_2 .

Кривые светопоглощения обоих веществ *перекрываются, но имеется участок спектра, где светопоглощением одного из них можно пренебречь*. Если имеется участок, в котором поглощает лишь один компонент ($\varepsilon_{1\lambda_2} = 0$), система уравнений упрощается, и концентрация каждого из компонентов определяется по соотношениям:

$$C_1 = \frac{\varepsilon_{2\lambda_2} A_{\lambda_1} - \varepsilon_{2\lambda_1} A_{\lambda_2}}{\varepsilon_{1\lambda_1} \varepsilon_{2\lambda_2} l}, \quad C_2 = \frac{A_{\lambda_2}}{\varepsilon_{2\lambda_2} l}$$

Кривые светопоглощения не перекрываются. Расчет ведут по уравнениям:

$$C_1 = \frac{A_{\lambda_1}}{\varepsilon_{1\lambda_1} l}, \quad C_2 = \frac{A_{\lambda_2}}{\varepsilon_{2\lambda_2} l}$$

Дифференциальная фотометрия

При измерении поглощения интенсивно окрашенных растворов погрешность определения концентрации может быть очень велика. Ее можно уменьшить, используя метод *дифференциальной фотометрии*. В отличие от обычной фотометрии поглощение исследуемого и стандартного растворов здесь измеряют относительно раствора сравнения, содержащего точно известное количество определяемого вещества, переведенного в аналитическую форму. При этом концентрация поглощающего вещества в растворе сравнительно близка к его концентрации в фотометрируемом растворе

В дифференциальной фотометрии соотношение поглощений растворов сравнения и фотометрируемого может быть и больше и меньше единицы, поэтому удобно работать по методу двусторонней дифференциальной фотометрии: если $A > A_{cp}$, соблюдают прямой порядок измерения, если $A < A_{cp}$, то осуществляют обратный порядок измерения, т. е. измеряют поглощение раствора сравнения относительно фотометрируемого и величину поглощения записыва-

ют со знаком минус. Получаемый при этом градуировочный график не проходит через начало координат, а пересекает ось концентраций в точке, соответствующей концентрации определяемого вещества в растворе сравнения.

Для построения градуировочной кривой приготавливают несколько стандартных растворов с концентрациями определяемого вещества меньшими, чем в растворе сравнения, и столько же стандартных растворов с концентрациями большими, чем в растворе сравнения. По полученным данным строят градуировочную кривую (рис. 4.9), при помощи которой и определяют неизвестную концентрацию исследуемого раствора.

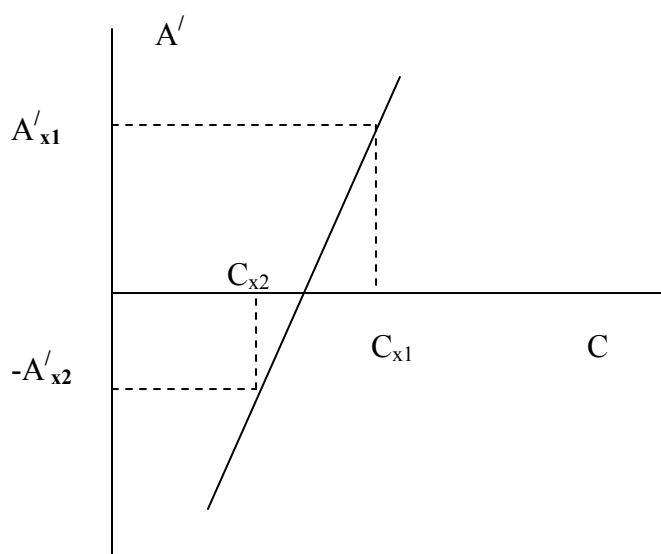


Рис. 4.9 Градуировочный график для определения концентрации растворов методом полной дифференциальной фотометрии. A'_{x1} - относительная оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная по отношению к раствору сравнения ($A_{x1} > A_0$); A'_{x2} - относительная оптическая плотность раствора сравнения, измеренная по отношению к исследуемому раствору ($A_{x2} > A_0$).

Неизвестную концентрацию исследуемого раствора можно определить также и расчетным путем по формуле: $C_x = C_0 + FA'_x$, где $F = \frac{C_{cm} - C_0}{A'_{cm}}$

При двухстороннем дифференцировании большое значение имеет качество кювет. Если наблюдаются даже незначительные различия в кюветах (длина оптического пути, состояние рабочих поверхностей), то на градуировочном графике в точке $C = C_0$ будет происходить изменение угла наклона графика. В этом

случае целесообразнее пользоваться расчетным способом, вычисляя значения F для обеих половин графика: F_1 — для положительных значений относительной оптической плотности и F_2 — для отрицательных значений.

Производная спектрофотометрия

Существенно улучшенными фотометрическими возможностями при анализе смесей поглощающих компонентов обладает так называемый метод *производной спектрофотометрии*. Основная идея метода заимствована из теории сигналов и сводится к тому, что последовательное дифференцирование функции с экстремумом, описывающей какой-либо сигнал, в данном случае - спектр поглощения, значительно снижает полуширину пика. В результате удается осуществлять разрешение сильно перекрывающихся полос поглощения. Поясним этот прием с помощью рис. 4.10

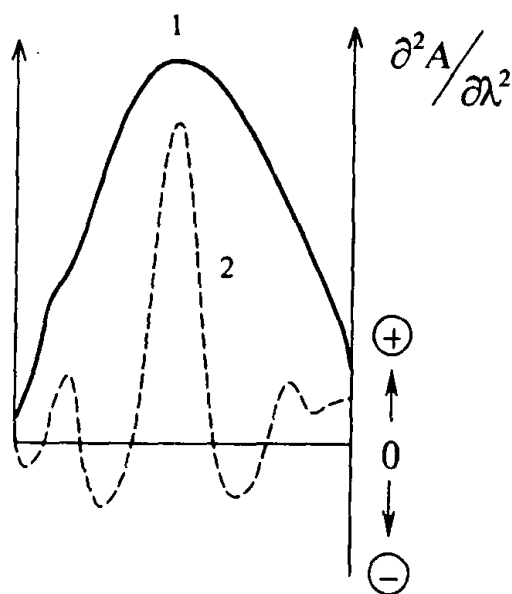


Рис.4.10 Разрешение двух перекрывающихся полос методом производной спектрофотометрии: 1 — $A=f(\lambda)$, 2 — $\partial^2 A/\partial \lambda^2=f(\lambda)$

Если в какой-либо смеси находятся, например, два компонента, обладающие ничтожно различающимися оптическими характеристиками, то по суммарному спектру практически невозможно сделать адекватный вывод. Преобразование суммарного спектра в «производный» - построение в координатах « $\partial^2 A/\partial \lambda^2$ — λ » позволяет разрешить две искомые полосы, отвечающие компо-

нентам смеси. В определенных условиях получения производных спектров амплитуды сигналов оказываются пропорциональными содержанию компонентов в смеси.

Если справедливо условие аддитивности оптических плотностей компонентов многокомпонентной смеси, то оно справедливо и для производных.

Когда область дифференцирования совпадает с максимумом поглощения мешающего компонента, то появляется точка нулевого вклада (X_0) мешающего компонента; подавляется также фон. Это продемонстрировано на рис. 4.11

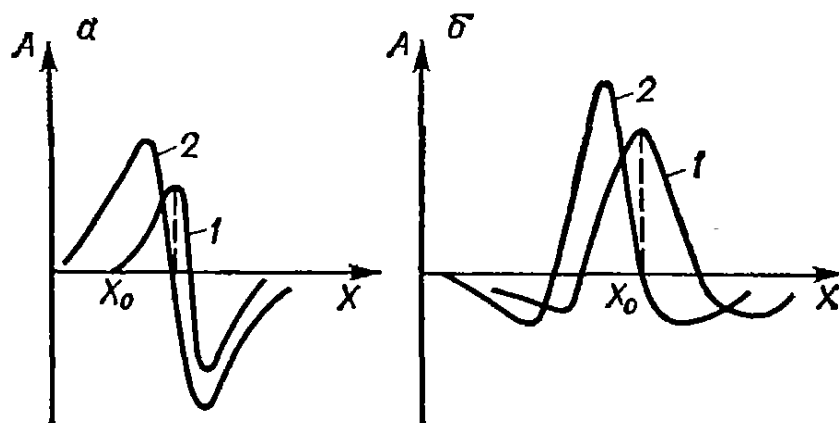


Рис. 4.11 Дифференциальные спектры определяемого (1) и мешающего (2) компонентов: α – первые производные, β – вторые производные.

Двуволновая спектрофотометрия.

В начале 50-х годов прошлого века Брайтон Чанс предложил новый метод измерения очень маленьких изменений поглощения сильно рассеивающих и мутных образцов, который является частой аналитической процедурой в биохимии и физиологии. Метод получил название двуволновой спектроскопии. Основная идея очень проста. В то время как в дуолучевой спектроскопии, где две кюветы, с образцом и сравнением, облучаются светом одной, но переменной длины волны, в двуволновой абсорбционной спектрофотометрии используется только одна кювета - с образцом, которая облучается двумя различными длинами волн, и измеряется разница поглощений между λ_1 и λ_2 , т.е. $\Delta A = A(\lambda_1) - A(\lambda_2)$. Метод обычно ограничивается двумя заранее определяемыми длинами волн, одна из которых соответствует изобестической точке пигментной систе-

мы, а другая - максимуму поглощения компонента системы. Образно говоря, измеряемый сигнал оказывается привязанным к сравнительному сигналу того же образца, что дает величину изменения поглощения. При этом в большой степени компенсируются все другие неопределенности типа долго- или краткосрочных сдвигов или шумовых компонентов, обычных для положений обеих длин волн. Процесс компенсации тем лучше, чем ближе расположены друг к другу измеряемая и сравнительная длины волн λ_1 и λ_2 . В отличие от двулучевой, в двухволновой спектрометрии не так интересно абсолютное значение поглощения, как его относительное изменение со временем, т.е. кинетика. В зависимости от образца, метод двухволновой спектрофотометрии в 100—1000 раз более чувствителен, чем обычная двулучевая спектрометрия.

Схема стандартного двухволнового спектрофотометра приведена на рис. 4.12. Разрешение по длине волны здесь, в отличие от светосилы, имеет второстепенное значение. Поэтому в качестве «монокроматора» двухволнового спектрофотометра вполне подойдут узкополосные интерференционные фильтры. Они обладают большей светосилой, чем решеточные монокроматоры. Два луча света с длинами волн λ_1 и λ_2 посредством колеблющегося с частотой от 30 до 100 Гц зеркала попеременно облучают образец. Соответствующие сигналы $I(\lambda_1)$, $I(\lambda_2)$ поступают на вход усилителя, выходной сигнал которого после определенного преобразования подается для обработки на компьютер.

Двуволновая спектрофотометрия является одним из методов повышения селективности и чувствительного фотометрического анализа.

Фотометрическое титрование

Фотометрическое титрование основано на регистрации изменения поглощения (или пропускания) анализируемого раствора по мере прибавления титранта. По результатам измерений строят кривую титрования в координатах $A=f(V)$, где V - объем добавленного титранта, и по излому на ней или по скачку находят конечную точку титрования.

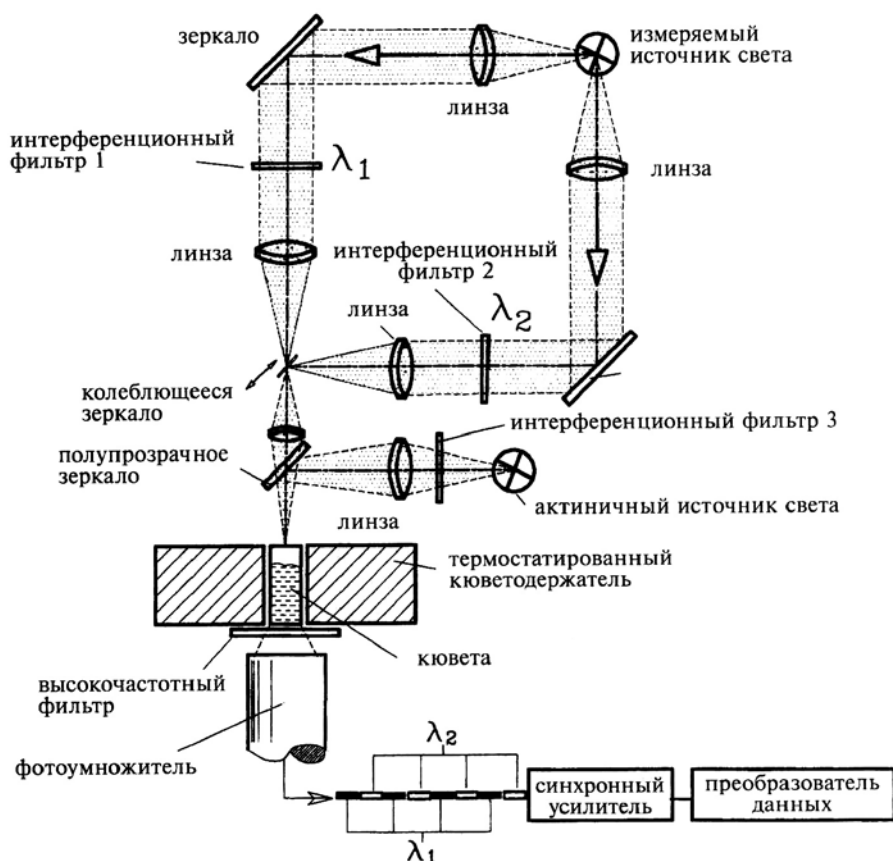


Рис.4.12 Схема типичного двухволнового спектрофотометра.

Зная расход титранта, соответствующий этому моменту, вычисляют содержание определяемого вещества в титруемом растворе по обычным формулам титриметрического анализа. При этом исходят из того, что в точке эквивалентности число молей эквивалента определяемого вещества в объеме титруемой пробы (т. е. в аликвотной части анализируемого раствора) равно числу молей эквивалента титранта.

Величину поглощения A можно измерять, используя излучение высокой степени монохроматичности, то есть при определенной длине волны λ .

Реакции, используемые в фотометрическом титровании, должны быть стехиометричными, быстрыми, иметь достаточно большую константу равновесия. Преимуществом метода является возможность применения реакций, не заканчивающихся в точке эквивалентности, последнюю в этом случае можно найти интерполяцией прямолинейных участков кривой титрования до их пере-

сечения. С помощью этого приема можно определять очень слабые протолиты, регистрировать образование малоустойчивых комплексов, то есть проводить титриметрическое определение в тех случаях, когда невозможно добиться успеха при использовании других методов индикации конечной точки титрования.

В фотометрическом титровании могут быть использованы все химические реакции, применяемые в титриметрии: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, реакции осаждения, комплексообразования. Для определения ионов металлов наиболее широко используют реакции комплексообразования. Если анализируемый раствор подчиняется основному закону светопоглощения и устойчивость образующего при титровании комплекса достаточно высока ($\beta'_{MR_n} C_M^n \geq 10^{2(n+1)} / n^n$), то кривые титрования имеют вид двух пересекающихся прямых линий.

Чувствительность фотометрических приборов способна обеспечить регистрацию даже малых изменений поглощения, поэтому фотометрическое титрование относят к достаточно чувствительным методам анализа.

Существует два варианта фотометрического титрования - безиндикаторный и индикаторный. Безиндикаторное титрование (по собственному поглощению) может быть осуществлено в том случае, если хотя бы один из партнеров титриметрической системы - определяемое вещество А, титрант В или продукт реакции АВ - поглощает излучение в выбранной рабочей оптической области. При этом возможна регистрация различного типа кривых титрования, что систематизировано на рис. 4.13. Например, кривая типа (б) получается при условии поглощения только продукта реакции АВ. По мере протекания реакции $A + B \rightarrow AB$, концентрация продукта реакции АВ нарастает и после достижения конечной точки практически не изменяется, этот момент титрования может быть зарегистрирован на кривой титрования. Кривая (в) отвечает титрованию окрашенного определяемого вещества А бесцветным титрантом В с образованием бесцветного продукта реакции АВ.

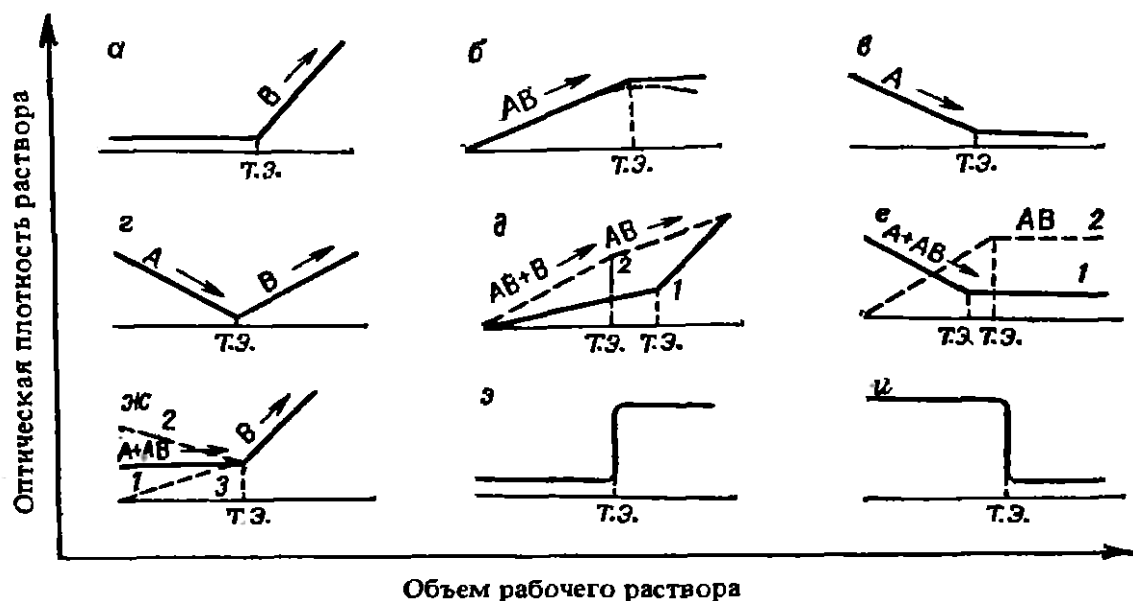


Рис.4.13 Типы кривых титрования в фотометрическом титровании

Если партнеры аналитической реакции не обладают собственным поглощением или оно очень мало, выполняют индикаторное титрование. При этом в титруемый раствор перед титрованием вводят индикатор, образующий окрашенное соединение с определяемым веществом $\text{Ind} + \text{A} \rightarrow \text{IndA}$ или с избытком титранта $\text{Ind} + \text{B} \rightarrow \text{IndB}$. В результате протекания аналитической реакции в момент эквивалентности происходит резкое уменьшение концентрации А или резкое увеличение концентрации В и в растворе протекают реакции, вызывающие изменение состояния индикатора и, следовательно, поглощение титруемого раствора. В этом случае фотометрический прибор регистрирует классические кривые титрования. За конечную точку титрования принимают точку перегиба таких кривых.

Высокая чувствительность фотометрических измерений дает возможность регистрировать даже малые различия в равновесиях аналитических реакций компонентов анализируемой смеси с титрантом. Тем самым достигается ценная для практики избирательность метода. Например, можно определять содержание двух, трех компонентов смеси с помощью одной процедуры титрования, при этом на кривой титрования получается соответствующее число конечных точек, отвечающих последовательному оттитровыванию компонентов сме-

си. Таким образом, если константы равновесия нескольких аналитических реакций, чаще всего для двух определяемых веществ, неодинаковы и различаются в достаточной степени, можно выполнить анализ смеси одним титрованием.

Аналитические реакции в методе фотометрического титрования проводят при оптимальных условиях, способствующих максимальному выходу аналитической формы, при длине волны, соответствующей наибольшему поглощению того партнера, по окраске которого (или его соединения с индикатором при индикаторном титровании) следят за ходом реакции. При выборе индикатора нужно учитывать, что момент изменения окраски индикатора должен соответствовать резкому изменению концентрации веществ А или В.

4.2 Флуоресцентная и фосфоресцентная спектроскопия

4.2.1 Теоретические основы

Люминесценция – излучение, представляющее собой избыток над тепловым и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период тепловых колебаний.

Метод молекулярной люминесценции подразделяется на методы флуоресцентной, фосфоресцентной и хемилюминесцентной спектроскопии. Первые два основаны на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов (фотолюминесценция). Хемилюминесценция - это процесс испускания света молекулами, возбужденными в ходе химической реакции. Такими молекулами являются не частицы определяемого компонента сами по себе, а продукты их химических превращений (например, окисления).

Механизмы возбуждения при флуоресценции и фосфоресценции

Явление флуоресценции можно наблюдать как для атомов, так и для молекул. Рассмотрим процесс возбуждения валентных электронов молекулы. Каждое энергетическое состояние валентных электронов характеризуется набором уровней колебательной энергии. Взаимное расположение электронных и колебательных уровней можно представить графически в виде диаграммы Яблонского (рис.4.14). На ней электронные уровни изображены более жирными, а

колебательные (с колебательным квантовым числом ν) - более тонкими линиями. Расстояние между колебательными уровнями уменьшается с ростом колебательного квантового числа.

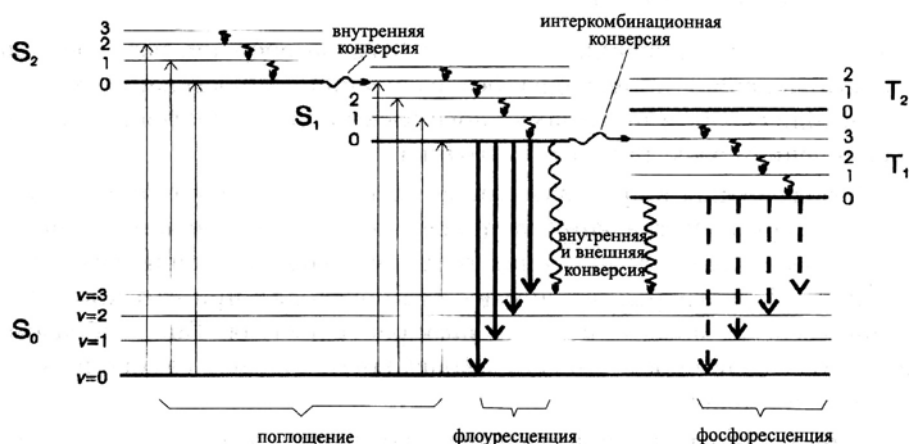


Рис.4.14 Диаграмма Яблонского

Рассматривая электронные переходы в молекуле, следует различать синглетные (S_0 , S_1 , S_2) и триплетные (T_1 , T_2) электронные состояния. В синглетных состояниях - основном (S_0) и возбужденных (S_1 , S_2) - все спины электронов ориентированы антипараллельно, неспаренные электроны отсутствуют. В триплетных состояниях спины электронов ориентированы параллельно. Поэтому в синглетном состоянии молекула диамагнитна, а в триплетном - парамагнитна.

Основное состояние не может быть триплетным. В этом случае два электрона на одной орбитали имели бы одинаковые спиновые квантовые числа, что противоречит принципу Паули. Поэтому, если два электрона обладают параллельно ориентированными спинами, они должны находиться на разных орбиталях.

Время жизни электрона в возбужденном синглетном состоянии составляет 10^{-8} - 10^{-5} с, а в триплетном - не менее 10^{-4} с. Таким образом, вероятность перехода между двумя синглетными состояниями намного выше, чем между синглетным и триплетным. Прямой переход из основного состояния S_0 в триплетное в результате поглощения фотона (длительность этого процесса порядка 10^{-15} с) практически невозможен и на диаграмме Яблонского не изображен. Мо-

лекула может оказаться в триплетном состоянии только в результате переходов электронов с возбужденных синглетных состояний.

Рассмотрим в принципиальном плане различные механизмы возвращения молекулы из возбужденного состояния в основное.

Безызлучательные переходы

Чаще всего дезактивация молекулы (отдача энергии, затраченной на возбуждение) происходит без излучения. Дезактивация может происходить как в пределах одного электронного состояния, так и с изменением электронного состояния.

Дезактивация в пределах одного электронного состояния состоит в потере избытка колебательной энергии. Она может происходить в результате установления теплового равновесия или рассеяния энергии. В растворах эти процессы происходят при столкновении возбужденных молекул с молекулами растворителя. Таким образом, излучательный переход может происходить только с самого нижнего колебательного уровня.

Безызлучательная дезактивация с изменением электронного состояния может происходить в форме внутренней конверсии. Этот процесс происходит особенно интенсивно, если соответствующие электронные состояния близки по энергиям. Если конверсия происходит под воздействием внешних причин, например, взаимодействия с молекулой растворителя, она называется внешней конверсией.

При изменении электронного состояния может измениться спин. Такое явление называется интеркомбинационной конверсией. Вероятность этого процесса также резко возрастает в случае энергетической близости электронных состояний, например, перекрывания каких-либо колебательных уровней.

Излучательная дезактивация

Среди процессов дезактивации с излучением света различают флуоресценцию и фосфоресценцию.

Флуоресценция - это процесс излучательного перехода с низшего возбужденного синглетного состояния в основное ($S_1 \rightarrow S_0$). Длительность этого про-

цесса составляет порядка 10^{-9} - 10^{-7} с. В отличие от фосфоресценции, флуоресценция происходит в одну стадию. Как видно из диаграммы Яблонского, энергия фотона, испущенного в результате флуоресценции, ниже, чем энергия поглощенного фотона. Поэтому спектр флуоресценции молекулы находится в области более длинных волн по сравнению с ее же спектром поглощения (возбуждения). Эта закономерность отражает *закон Стокса-Ломмеля*.

Перекрытие спектров поглощения и излучения (антистоксовская область) связано с тем, что даже при комнатной температуре верхние колебательные уровни основного состояния в некоторой степени заселены (например, первый или второй). Поэтому, возможны переходы с любого из них на нижний колебательный уровень S_1 и, следовательно, часть испускаемого излучения будет наблюдаться в более коротковолновой области, чем самое длинноволновое поглощение.

Форма полос поглощения и флуоресценции определяется распределением колебательных уровней основного и возбужденного состояний. Это распределение часто одинаково для обоих состояний, и поэтому спектр флуоресценции симметричен спектру поглощения (*правило зеркальной симметрии Левшина*). Согласно правилу, нормированные (т.е. приведенные к одной амплитуде) спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно оси частот (оси длин волн) через точку пересечения обоих спектров.

На рис. 4.15 приведено сравнение спектров поглощения и флуоресценции молекул антрацена. Видно, что эти спектры зеркально симметричны друг другу.

Фосфоресценция обусловлена переходом из триплетного состояния. Как следует из диаграммы Яблонского, для осуществления фосфоресценции необходима предварительная интеркомбинационная конверсия.

Длительность процесса фосфоресценции составляет от 10^{-3} до 10 с. Особенно длительное свечение наблюдается в случае биолюминесценции.

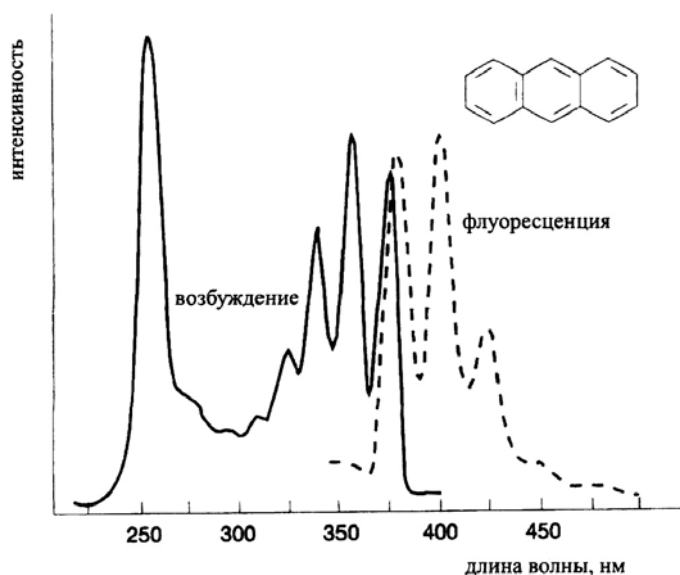


Рис. 4.15 Сравнение спектров поглощения и флуоресценции молекул антрацена.

4.2.2 Количественный анализ

В люминесцентном методе анализа зависимость аналитического сигнала (интенсивности люминесценции) от концентрации вещества сложнее, чем в абсорбционном (закон Ламберта-Бера). Она зависит от квантового выхода люминесценции Q , представляющего отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных фотонов.

Для очень разбавленных растворов зависимость между интенсивностью люминесценции I и концентрацией C приближенно выражается как:

$I = QI_0\varepsilon lC$, где I_0 – интенсивность внешнего источника света, ε , l , C – молярный коэффициент поглощения, длина оптического пути и концентрация раствора. В отличие от оптической плотности интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности источника света. Чем выше интенсивность источника, тем больше и аналитический сигнал.

По сравнению с методом абсорбционной спектроскопии люминесцентный метод характеризуется более широким динамическим диапазоном концентраций, достигающим трех порядков (от 10^{-7} до 10^{-4} М).

В то же время область линейности градуировочной зависимости в люминесцентном методе невелика. Линейный характер зависимости сохраняется в

пределах трех-четырех порядков величины концентрации. С ростом концентрации градуировочный график заметно отклоняется вниз. Причинами являются эффект тушения люминесценции и самопоглощение.

Выход люминесценции зависит от концентрации люминофора в растворе, температуры, присутствия посторонних веществ. Уменьшение выхода люминесценции под влиянием этих факторов называют *тушением люминесценции*.

Концентрационное тушение проявляется при довольно высоких концентрациях люминофора, начиная с некоторой «пороговой» концентрации c_o . При этом имеет место экспоненциальная зависимость выхода люминесценции от концентрации:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\theta(c-c_0)}$$

где φ_0 – выход люминесценции при бесконечном разбавлении; θ – константа.

Величина «пороговой» концентрации c_o и константа θ специфичны для различных веществ. При $c \ll c_o$ $\varphi = \varphi_o = \text{const}$. Эффект концентрационного тушения обратим: при разбавлении концентрированных растворов выход люминесценции вновь достигает максимального значения, указывая на отсутствие сложных физико-химических превращений молекул люминофоров.

Уменьшение квантового выхода с увеличением концентрации люминофора вызвано, с одной стороны, ассоциацией молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов различного состава, а с другой - миграцией энергии от возбужденных молекул к невозбужденным. Концентрационное тушение может развиваться вследствие миграции энергии от возбужденных молекул на нелюминесцирующие агрегаты молекул люминофора.

Температурное тушение. Повышение температуры вызывает уменьшение выходов флуоресценции и фосфоресценции. Это связано с тем, что безызлучательная дезактивация возбужденных электронных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре. Охлаждение, наоборот, увеличивает выходы флуоресценции и фосфоресценции. В области

комнатных температур выход флуоресценции обычно возрастает на несколько процентов при уменьшении температуры на 1°C. Увеличение выхода флуоресценции по мере охлаждения раствора наблюдается до того момента, когда температура и вязкость раствора становятся благоприятными для испускания квантов фосфоресценции. При дальнейшем охлаждении раствора выход флуоресценции остается постоянным, а выход фосфоресценции возрастает до тех пор, пока их сумма не приблизится к единице.

Тушение посторонними веществами. Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемы тушителями. Взаимодействие тушителя с люминофором по своей природе может иметь либо химический (статическое тушение), либо физический (динамическое тушение) характер.

В первом случае тушение обусловлено образованием нелюминесцирующих продуктов взаимодействия Z между люминофором L и тушителем Q :



Если поглощение люминофора L и комплекса Z одинаково, то можно записать:

$$\varphi / \varphi_Q = 1 + \beta[Q]$$

где φ и φ_Q - выход люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя, соответственно; β - константа устойчивости нелюминесцирующего комплекса. Если поглощение комплекса отлично от поглощения люминофора, то уравнение не соблюдается. Однако для слабо поглощающих растворов справедливо отношение

$$I / I_Q = 1 + \beta[Q]$$

Отличительными признаками химического тушения являются:

- уменьшение доли молекул люминофора, обладающих люминесценцией;
- изменение спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;

- неизменность выхода люминесценции раствора люминофора, содержащего тушитель, при разбавлении;
- наличие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя.

Когда взаимодействие люминофора и тушителя имеет физический характер, тушение люминесценции осуществляется за счет передачи энергии от возбужденных молекул люминофора к частицам тушителя. В этом случае степень тушения люминесценции частицами тушителя выражается уравнением *Штерна-Фольмера*:

$$\varphi/\varphi_0 = 1 + K[Q]$$

где K - константа тушения.

Если в присутствии тушителя поглощение люминофора не изменяется, уравнение можно представить в виде: $I/I_0 = 1 + K[Q]$

Отличительными признаками физического тушения являются:

- неизменность спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;
- отсутствие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя;
- сокращение длительности люминесценции (или среднего времени жизни возбужденного состояния) молекул люминофора.

Самопоглощение состоит в поглощении части испускаемого света слоем люминесцирующего вещества. Возможен также эффект экранирования.

Эффект экранирования связан с поглощением части возбуждающего излучения посторонними веществами, вследствие чего уменьшается количество фотонов, поглощенных самим люминофором. Это вызывает снижение интенсивности люминесценции последнего. С учетом эффекта экранирования выражение для интенсивности люминесценции при монохроматическом возбуждении примет вид: $I = \varphi_x I_0 (1 - T'T) A / (A' + A)$

где A и T – оптическая плотность и пропускание люминофора; A' и T' – оптическая плотность и пропускание посторонних веществ. Отношение $A/(A' + A)$ показывает долю излучения, поглощенного люминофором.

Самопоглощение минимально в случае: слабо поглощающих растворов; если возбуждение люминесценции проводят при длине волны, соответствующей максимуму поглощения люминофора.

4.2.3 Аппаратура в люминесцентном анализе

Прибор для измерения интенсивности флуоресценции отличается от абсорбционного спектрофотометра тем, что измерение происходит под углом к падающему лучу света. Поэтому кюветы должны быть прозрачными во всех направлениях.

Используют три метода освещения и регистрации (рис. 4.16): под прямым углом (a), фронтальное (b) и в линию (c). В коммерческих флуориметрах обычно используют первый метод. Его преимущество состоит в том, что примесь постороннего света, попадающего на фотоумножитель, за счет отражения от стенок кюветы или ее люминесценции минимальна. Однако освещение под прямым углом годится только для слабопоглощающих растворов. Для сильнопоглощающих растворов спектры возбуждения и люминесценции сильно искажаются за счет эффектов внутреннего фильтра и перепоглощения света. При фронтальном освещении эти эффекты сказываются в меньшей степени. Такой метод всегда используется при анализе твердых образцов и замороженных растворов. Освещение в линию используют достаточно редко, в основном для исследования сильнопоглощающих растворов.

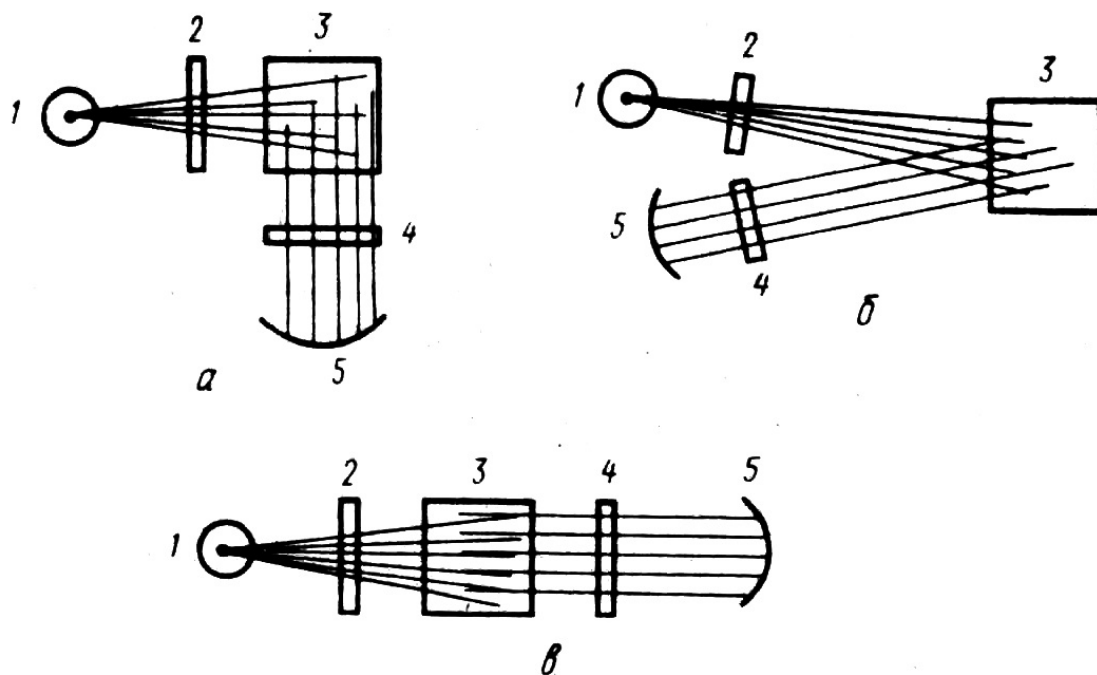


Рис.4.16 Способы наблюдения люминесценции: *а* – под прямым углом, *б* – фронтальный, *в* – освещение в линию. 1 – источник, 2 - первичный светофильтр, 3 – кювета с пробой, 4 – вторичный светофильтр, 5 – детектор.

Высококачественный флуоресцентный спектрометр включает в себя два монохроматора. Это позволяет независимо регистрировать и спектр возбуждения, и спектр флуоресценции.

Для регистрации фосфоресценции необходимы еще два дополнительных устройства. Одно из них - механический или электронный прерыватель, позволяющий облучать пробу очень короткими импульсами и тем самым отделить длительное фосфоресцентное свечение от кратковременного флуоресцентного. Кроме того, фосфоресценция обычно наблюдается лишь при очень низких температурах (при повышении температуры происходят интенсивные процессы дезактивации триплетного состояния вследствие столкновений между молекулами). Поэтому фосфоресцентный спектрометр, как правило, включает в себя и устройство для охлаждения пробы до температуры жидкого азота.

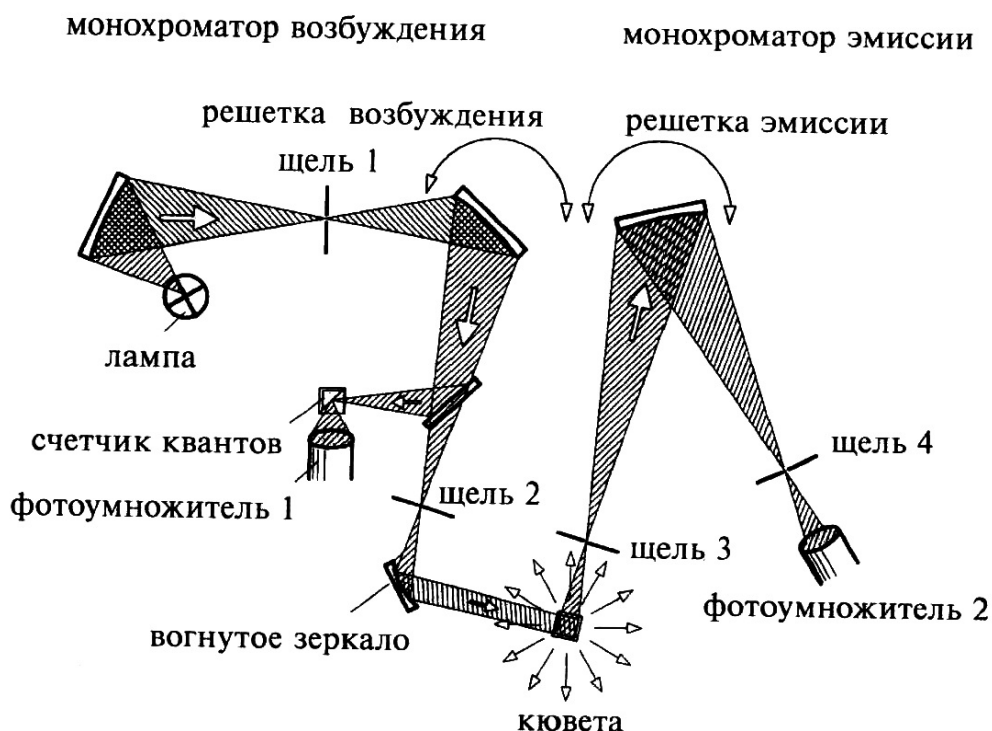


Рис.4.17 Принцип действия флуориметра

На рис. 4.17 изображена схема типичного флуориметра, используемого для измерений спектров флуоресценции. В нем предусмотрено разделение траекторий возбуждающего и эмиссионного луча света. Луч от широкополосного источника возбуждающего света проходит через решетку, разлагаясь на монохроматический возбуждающий свет. Малая часть этого света через полупрозрачное зеркало подается на счетчик квантов. Этот сигнал используется для электронной коррекции флуктуации интенсивности источника возбуждения во время измерения. Спектр эмиссии флуоресценции соединения получается через возбуждение молекул в полосе ее поглощения и сканированием длины волны эмиссионного света с помощью детектирующей системы. Наоборот, установив детектирующую длину волны в эмиссионной полосе и разворачивая монохроматор возбуждения, можно получить спектр возбуждения эмиссии флуоресценции.

Детектирующая система состоит из щелей различной ширины, от чего зависит качество получаемых данных. Более широкая щель собирает больше света, но ухудшается спектральное разрешение. Обычно достаточно ширины

щелей, позволяющих получить спектральное разрешение от 5 до 20 нм, так как спектры молекулярной эмиссии сравнительно широкие, с незначительной тонкой структурой.

В некоторых случаях оказывается предпочтительной низкотемпературная флуориметрия, например, при температуре жидкого азота 77 К. Так как интенсивность флуоресценции проявляет сильную зависимость температуры (вероятность безызлучательных переходов уменьшается со снижением температуры), флуоресценция некоторых веществ может быть обнаружена только при очень низких температурах. В этом случае может подойти устройство с разветвленным оптоволоком, работающее в режиме отражения, так как большинство образцов в состоянии глубокой заморозки становятся мутными и высоко рассеивающими (рис. 4.18).

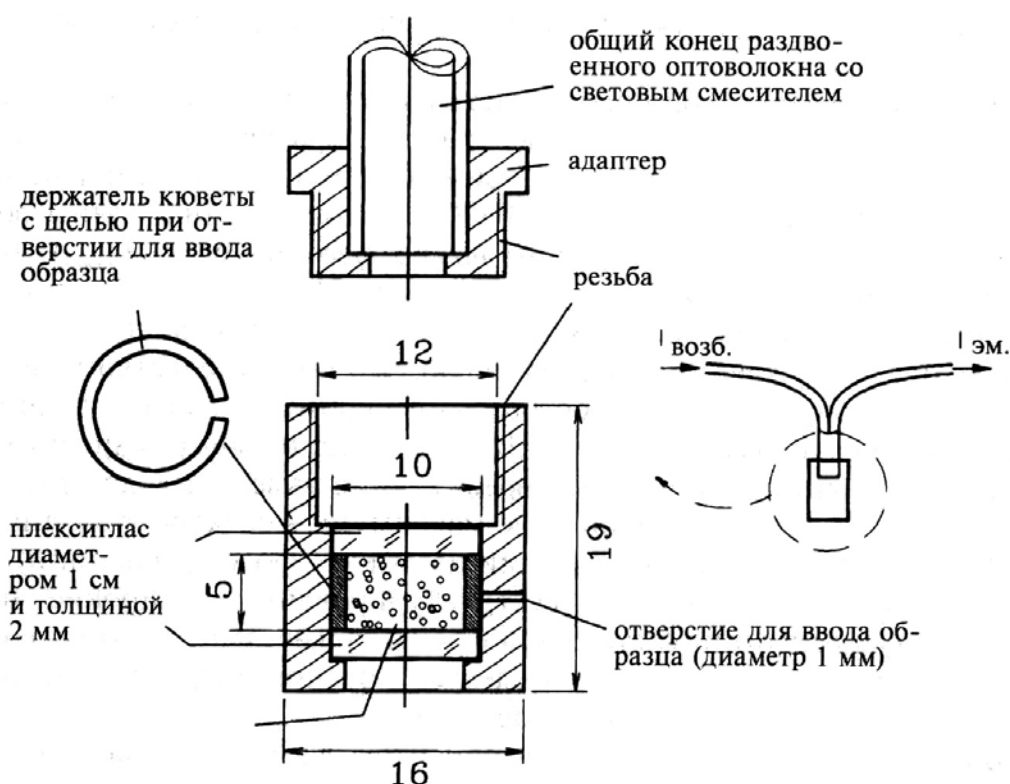


Рис.4.18 Схема кюветы для измерения флуоресценции в отражательном режиме при температуре 77 К.

Монохроматический свет по одной ветви оптоволокну подается на образец, помещенный в специальную кювету. Объем образца составляет обычно 0.25 мл. Кювета помещается в сосуд с жидким азотом. После ввода образца в кювету с помощью шприца выжидается примерно 1 мин, чтобы температура образца достигла 77 К, а потом начинаются измерения. Флуоресцентное излучение собирается второй ветвью оптоволокну и передается на монохроматор эмиссии. Для этих целей легко приспособить обычный флуориметр. В зависимости от растворимости образца применяются различные растворители. Например, смесь эфира, изопентана и этанола в соотношении 5:5:2 при замерзании остается в застеклованном виде. Следует избегать трещин, так как они будут рассеивать свет и искажать измерения. На практике это возможно с образцами тоньше 1 мм.

Люминесценцию используют для обнаружения и определения многих неорганических и органических соединений.

Комплексы некоторых элементов с неорганическими и органическими лигандами обладают собственной люминесценцией. *Собственная люминесценция* - это излучение, в формировании спектра возбуждения и излучения которого принимают участие электроны иона металла-комплексобразователя. Таким свечением обладают, например, соединения уранил-иона. Высокие значения квантовых выходов люминесценции дают возможность определять до 10^{-4} мкг/мл урана. Характерный вид спектров излучения комплексов позволяет, подобрав длину волны регистрации излучения, добиться высокой селективности. В аналитической практике применяют люминесценцию растворов уранил-иона в $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, HF, H_3PO_4 и H_2SO_4 , а также *кристаллофосфоров*, представляющих собой твердые материалы, на основе фосфатов, карбонатов, фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов (чаще всего NaF).

Наиболее ярким примером изучения собственной люминесценции является изучение свечения соединений Sm, Eu, Tb, Dy с органическими лигандами, а также лантанидов с числом *4f*-электронов от 1 до 13 (Ce—Yb) в кристаллофосфорах. Поскольку люминесценция обусловлена переходами внутри *4f*-

оболочки, спектры излучения таких соединений характеристичны для каждого металла, и представляют собой набор очень узких (с полушириной до нескольких нанометров) линий. При люминесцентном определении лантанидов в качестве органических реагентов применяют главным образом β -дикетоны, а в качестве основ кристаллофосфоров - оксиды, сульфиды, фториды, силикаты, фосфаты металлов II, III и IV групп периодической системы. Люминесцентные методы определения лантанидов — одни из наиболее чувствительных (пределы обнаружения $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ мкг/мл) и селективных в аналитической химии этих элементов.

Люминесценция соединений уранил-иона и лантанидов обусловлена внутренними электронами, которые не принимают участия в комплексообразовании. Напротив, *s*, *p*, *d* - орбитали ионов взаимодействуют с орбиталями лигандов, что приводит к значительному *температурному тушению люминесценции* соединений этих элементов, и их излучение наблюдается лишь при глубоком охлаждении. В аналитической практике для этой цели чаще всего используют жидкий азот (77 К). Классическим примером низкотемпературной собственной люминесценции является люминесценция галогенидных комплексов так называемых ртуть-подобных ионов (Tl (I), Sn (II), Pb (II), As (III), Sb (III), Bi (III), Se (IV), Te (IV)), электронная структура которых подобна электронной структуре атома ртути. С использованием различий в условиях возбуждения и регистрации люминесценции, а также зависимости излучения от природы галогенид-иона и температуры разработаны высокоэффективные методы определения этих элементов в полупроводниковых материалах и веществах особой чистоты.

В аналитической практике наиболее распространены методы, основанные на образовании флуоресцирующих (реже фосфоресцирующих) комплексов непереходных элементов с органическими реагентами. Эти комплексы должны интенсивно поглощать свет и, естественно, обладать высокими значениями квантовых выходов люминесценции. Люминесцентных реагентов много. Наиболее распространенными являются 8-оксихинолин и его производные, оксиа-

зо- и оксиазометиновые соединения, полиоксифлавоны, родаминовые красители.

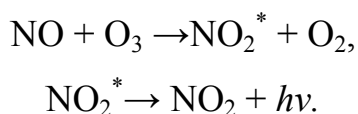
Флуоресцентный метод применим для непосредственного определения некоторых органических веществ. С его помощью можно контролировать чистоту природных вод, поскольку среди органических загрязнителей, как правило, всегда имеются флуоресцирующие. Использование флуоресцирующих органических реагентов таких, как 8-оксихинолин, позволяет определять и ионы металлов. Пределы обнаружения в этих случаях находятся на уровне пикограммов в литре.

8-Оксихинолин является неспецифическим реагентом, образующим флуоресцирующие хелаты более чем с 25 элементами, в том числе с Li, Ca, Mg, Ba, Sc, Al, In, Ga. Определению обычно предшествует экстракция. На этой стадии достигается требуемая селективность, поскольку спектры возбуждения флуоресценции реагента и флуоресценции 8-оксихинолинов практически не отличаются.

Селективность флуоресцентных методов часто выше, чем абсорбционных фотометрических. Фосфоресценцию используют для количественного анализа крайне редко, несмотря на то, что фосфоресцентный метод, как правило, селективнее флуоресцентного. Причины состоят в низких точностных характеристиках фосфоресцентного метода и необходимости использования низких температур. Известны методики фосфоресцентного определения ряда органических и биологических соединений - пестицидов, аминокислот, нуклеиновых кислот. Для некоторых соединений, содержащих ароматические системы с заместителями - тяжелыми атомами (бром, иод), способность к фосфоресценции выражена даже сильнее, чем к флуоресценции.

Хемилюминесцентное излучение наблюдается тогда, когда в ходе химической реакции образуется возбужденная молекула, способная люминесцировать при переходе в основное состояние. Это явление наблюдается и в биологических системах и называется в этих случаях биолюминесценцией. Рассмотрим

хемилюминесцентную реакцию, применяемую для определения оксида азота NO:



Для выполнения анализа требуется лишь измерить интенсивность возникающего люминесцентного излучения с помощью ФЭУ. Поскольку единственным источником излучения в этом случае является химическая реакция, разложения света в спектр не требуется. В рассмотренном примере интервал длин волн испускаемого света составляет 600-2800 нм. Реагент - озон - генерируют электрохимически и смешивают с анализируемой пробой.

Практически важное значение имеет и определение самого озона с помощью хемилюминесцентной реакции. Реагент - краситель родамин В - иммобилизуют на поверхности силикагеля. Методика позволяет определить до 1 части озона на миллиард.

По чувствительности люминесцентные методы сравнимы, а иногда и превосходят оптические атомно-спектроскопические, выгодно отличаясь от них меньшей стоимостью аппаратуры. Однако не всегда удастся достичь требуемой селективности. Высокой селективностью обладают методы, основанные на собственной люминесценции, но число элементов, для которых характерен такой вид свечения, ограничено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. М., 1951.
2. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976.
3. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико – химические методы анализа. М. 1972.
4. Алесковский В.Р., Бардин В.В. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Л., Химия. 1988.
5. Петрухин О. М. Практикум по физико – химическим методам анализа. М., Химия. 1987.
6. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова / М., Высшая школа. 2001.
7. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир. 1976.
8. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-обсорбционный анализ. Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1983.
9. Гармаш А.В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа. М.: Российская Академия Наук. Высший химический колледж. 1995.
10. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М., 1979.
11. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. М., 1982.
12. Тарасевич Н.И. Руководство к практикуму по спектральному анализу. М., 1977.
13. Тарасевич Н.И., Семененко К.А., Хлыстова А.Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М., 1973.
14. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. Т.1, 2. М., 1982.
15. Свентицкий Н.С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., 1961.

16. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов М.И. и др. Л., 1988.
17. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова / М. Высшая школа. 2001.
18. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). М., Техносфера. 2003
19. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М., Техносфера. 2007.
20. Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия. М., МФТИ, 1998
21. Аналитическая химия. Проблемы и подходы (в 2-х томах). Под ред. Р.Кельнера. М., «Мир» «АСТ», 2004.