

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті  
Химия және химиялық технология факультеті

Атомдық спектроскопия, теориялық  
негіздері, атомдық спектрлер.

Дәріскер - Исмаилова А.Г.

# АТОМДЫҚ СПЕКТРОСКОПИЯ ӘДІСІНІҢ ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗІ

Атомдық спектроскопия әдістері бос атомдар арқылы жарықтың жұтылу және сәуле шығару құбылыстарына негізделген, сонымен қатар олардың люминесценциясы да қолданылады. Ультракүлгін және көрінетін аумақта сәулелену арқылы қозу валентті, ал рентген сәулелену арқылы - атомдардың ішкі электрондары қозады.

Атомдық спектроскопия осы үш аумақты қамтиды және әдістер бос атомдардың валентті электрондарының энергиясының өзгеруіне негізделген. Бұл процестер жоғары температурада өтеді, мысалы жалын немесе плазма қолданылады.

Ең алғаш атомдық спектрлер астрономиялық зерттеулерде химиялық ақпаратты алу үшін қолданылды. XIX ғасырдың басында, екі ғалым бір - біріне тәуелсіз жүргізген зерттеу арқылы бірдей құбылыс байқады, 1802 жылы Волластон, 1815 жылы Фраунгофер зерттеулерінде күн сәулесінің үздіксіз спектрінде қара сызықтар анықталды.

Сызықтардың (фраунгоферлі) шығуын түсіну кейінірек түсіндірілді, яғни 1859-1861 жылдары Кирхгоф пен Бунзен тұз буларына жалын әсері нәтижесінде алынған зерттеулер арқылы сызықтардың мәні ашылды. Олардың эксперименттерінің негізгі нәтижелері мынадай тұжырымдардан тұрады:

- Спектрдегі байқалатын сызықтар қосылыстар емес, бос атомдардың болуына байланысты.

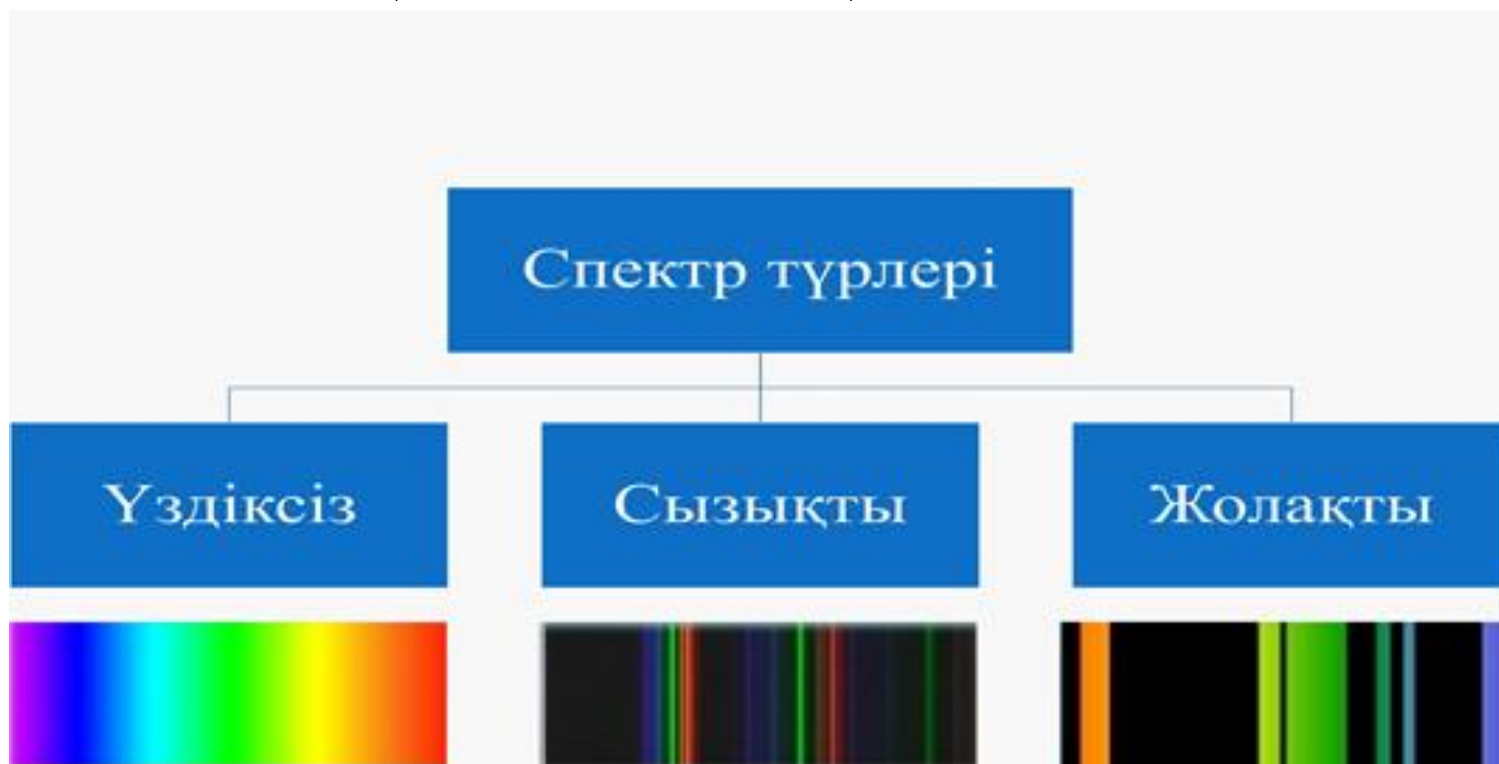
- Белгілі бір толқын ұзындығында жарықты жұтуға қабілетті атомдар дәл сондай толқын ұзындығында жарық шығарады (шығару және жұту процестерінің сәйкестік заңына сай).

- Спектрлерде байқалатын сызықтар белгілі бір элементті сипаттайды.

Осылай ашылған жаңалық атомдық спектроскопия негізін құрады және спектральды талдау деп аталды. Басында бұл әдіс қосылыс туралы сапалық және жартылай сандық мәлімет берді. Кейін атомдардың эмиссиондық табиғатына қарай жаңа элементтер ашылды. 1920 жылдары сандық талдау қатарына жатқызылды. 1960 жылдары атомды - абсорбциялық талдау, атомды - эмиссионды, кейін ол плазмамен индуктивті немесе сыйымдылықты байланысқан әдістері шықты. Спектроскопия бастамасы болған жұлдыздар плазмасы жерге түсті және шеңбер тұйықталды.

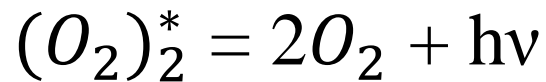
# СПЕКТРЛЕР ТҮРЛЕРІ

Химиялық қосылысқа жоғары температурамен әсер еткенде спектрдің үш түрі пайда болады: *үздіксіз, жолақты және сызықты.*



Үздіксіз спектрлі сәулелену қыздырылған қатты заттардан шығады. Үздіксіз спектрлердің жұтылу және шығарылуын плазмадағы жеке молекулалар немесе түрлі процестер (диссоциация) өнімі арқылы байқай аламыз.

Үздіксіз спектрдің сәулеленуі (шығарылуы)



Үздіксіз спектрдің жұтылуы



Үздіксіз спектрлер жеке элементтерге тән емес және олар термиялық қоздыру жағдайларына қатты тәуелді.

Жолақты спектрлер молекулаға тән, оларға да жоғары температура қажет. Бұл спектрлер күрделі процестерді көрсетеді, олар молекуланың электронды, тербелмелі және айналмалы энергиясының өзгеруіне байланысты

Сызықты спектрлер бос атомдардың және бір атомды иондар электрондардың қозу процестерінен туындайды. Осы сызықты спектрлердің табиғаты аналитикалық химия үшін өте маңызды.

# АТОМДЫҚ СПЕКТРЛЕР

Кирхгоф пен Бунзен тұжырымдамасы бойынша атомдық спектрлер тек белгілі бір атомға немесе ионға тәуелді. Спектральды сызықтар арқылы сапалық мәлімет аламыз. Атомдық спектрдің сызықтық табиғатын түсіну үшін атомның Бор моделі қолданылғады. Зерттелетін қосылыстың табиғатына қарай толқындық сан мен энергия теңдеулері түрлі боп келеді. Жиі қолданалытын негізгі ережелері:

- Атом спектрлері сызықтарының сериялық құрылымы
- Бір валентті электроны бар көп электронды жүйелер
- Көп валентті электрондары бар көп электронды жүйелер
- Ауыр элементтер

Аталған ұғымдарда Бор моделі фотонға, энергияға квант санына байланысты түрлі теңдеулер арқылы өрнектеледі.



Тек ауыр элементтердің ерекшеліне тоқтала кетейік. Атомдық номері үлкен, соның ішінде ауыр металдар үшін спектр алу күрделі. Мысалы, вольфрам үшін 8000-ға жуық атомдық спектрлік сызықтар белгілі. Спектрлердің осындай күрделілігі талдау үшін кедергі келтірмейді және практикада қолданыла береді.

«Спектрлік сызық» атауының тарихи маңызы зор, тіркеуші құрал ретінде қолданылатын спектроскоп немесе фотопластинка сияқты жазу құрылғысынан алынған ені  $10^{-3}$  нм атомдық спектрлер шынымен сызық түрінде қабылданады. Қазіргі заманғы аналитикалық құралдармен жабдықталған компьютерлерге немесе плоттерге негізделген жазу құрылғылары жеке бөлшектердің спектрін ажыратып, белгілі бір пішіні және жеткілікті түрде өлшенетін ені бар спектрлік жолақ ретінде анықтауға мүмкіндік береді.

# АТОМДЫҚ СПЕКТР СЫЗЫҒЫНЫҢ ҚАРҚЫНДЫЛЫҒЫ

Атомдағы энергетикалық ауысуларды талқылау кезінде жеке ауысулардың ықтималдығы жоғары немесе төмен болуы мүмкін. Электрондық ауысу ықтималдығындағы бұл айырмашылықтар әртүрлі спектрлік сызықтарға әкеледі және олар әртүрлі қарқындылыққа ие. Мысалы, жұтылу және эмиссия спектрлеріндегі бірдей спектрлі сызықтың қарқындылығы қаншалықты ерекшеленеді? Ол үшін қолданылатын жалын температурасы атомды қоздыру үшін жеткілікті болу керек. Бұл жағдайда атомдардың басым көпшілігі негізгі энергетикалық күйде болып табылады.

Больцманның таралу заңына сәйкес жылу тепе-теңдігінде қозған  $N^*$  күйдегі және негізгі  $N_0$  күйдегі бөлшек сандар қатынасы былай өрнектеледі:

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Бұл жердегі  $g^*$ ,  $g_0$  - қозған және негізгі күйлердің статистикалық салмақтары;  $\Delta E$  – энергия айырымы;  $k$  – Больцман константасы ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж · К<sup>-1</sup>).

Иллюстрация үшін біз кейбір элементтер үшін жалын температурасында (температурасы 1000-нан 4000 К-ге дейінгі төмен температуралы плазма.) қозған күйдегі атомдардың үлесін есептейік, мысалы, Na, Cu және Zn (кесте 1)

- Атомдардың басым көпшілігі - тіпті жоғары температурада - негізгі электронды күйде болады. Сол себепті,  $N_0$  мәні плазмадағы жалпы атом санына тең. Атомдардың жарықты жұту ықтималдығы эмиссия ықтималдығынан жоғары, ал жалынның жұтылу өлшемдері эмиссияға қарағанда сезімтал.
- Жарықтың жұтылу ықтималдылығы шығару ықтималдығымен салыстырғанда температураға байланысты емес. Температураны 1000К көтергенде қозған бөлшектердің саны әлдеқайда өзгерген. Ал қозбаған бөлшектер саны өзгермейді. Практикада атомды - абсорбциялық талдауда сигналдың температураға байланысты өзгеруі байқалады, бірақ ол мүлдем басқа себептерден туындайды (қосылыстың атомдану дәрежесінің өзгеруі).

Кесте 1. кейбір элементтердің жалын температурасына қатысты атомдарының қозған және негізгі энергетикалық күйлерінің қатынасы

Элемент	Толқын ұзындығы, нм	Қозу энергиясы, эВ	$\frac{g^*}{g_0}$	$N^*/N_0$	
				2273К	3273К
Na	589	2.1	2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
Cu	324	3.8	2	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$
Zn	213	5.8	3	$7,5 \cdot 10^{-15}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$

Тағы бір маңызды қорытынды - абсорбциялық спектрлердің эмиссиялық спектрлерге қарағанда сызықтары едәуір аз. Себебі, шын мәнінде, негізгі күйден ауысуға байланысты жұтылу сызықтары ғана байқалуы мүмкін. Ал эмиссия сызықтары әртүрлі қозған күйлердің ауысуына байланысты болады.

Жоғары температуралы плазмада 10000К дейінгі температурада эмиссия спектрлері одан да күрделене түседі, өйткені температураның жоғарылауымен бөлшектердің барған сайын жоғары энергетикалық күйге дейін қозуы мүмкін. Сол себепті атомды - эмиссиондық спектроскопияның қозу көздері түрлі болады және ААС қарағанда селективті.

Атомдық-эмиссиялық спектроскопиядағы спектрлік сызық қарқындылығының сандық өлшемі ретінде сәулелену қарқындылығы (физикалық мағынада) қолданылады. Градуирлеу функциясы - спектрлік сызықтың қарқындылығының анықталған элементтің концентрациясына тәуелділігі.

Атомды - абсорбциялық спектроскопияда жарықты жұтылу процесінің қарқындылығы Ламберт-Бер заңының көмегімен сипатталады.