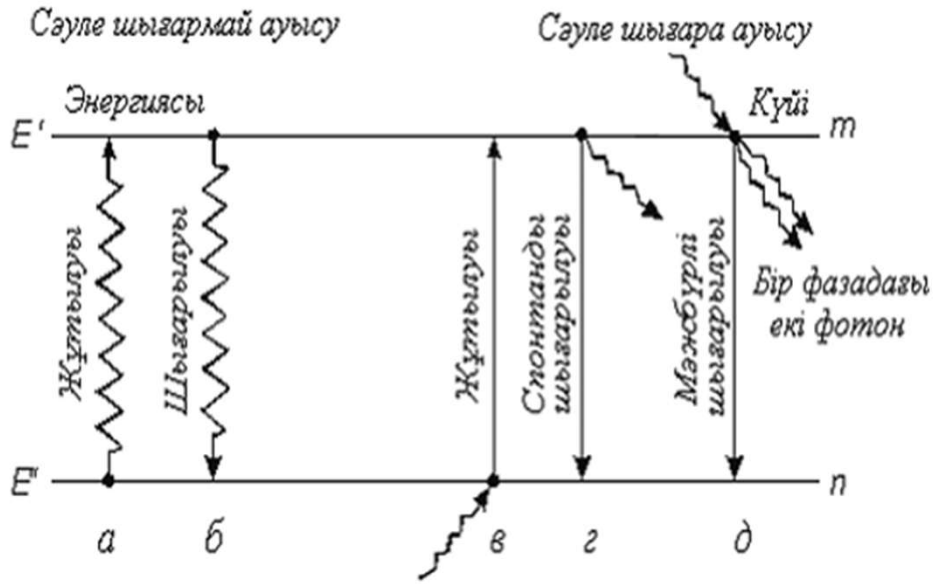
# Д 9. Атомды-эмиссиялық спектроскопия. Эмиссиялық талдау аспаптарының блок-сызбанұсқасы. Аспаптың негізгі элементтерінің сипаттамасы

*Дәріскер: х.ғ.к., доцент*

*Кудьярова Ж.Б.*



**Дәрістің мақсаты:** білім алушылармен атомды-эмиссиялық спектроскопия әдісін талдау, эмиссиялық талдау аспаптарының блок-сызбанұсқасы мен жұмыс істеу принципін талқылау.

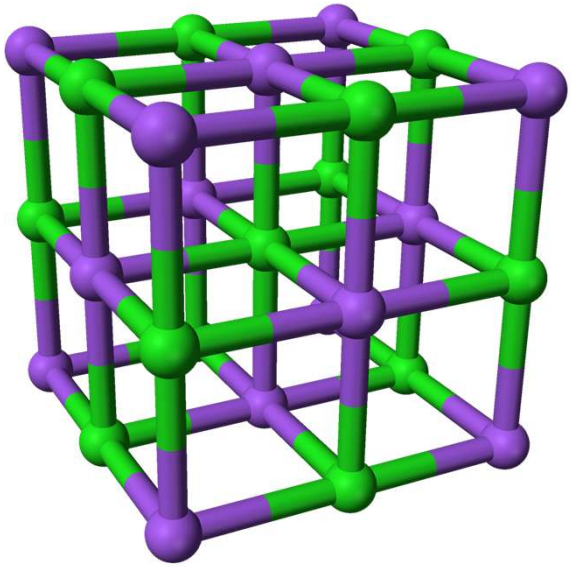


# Оптикалық атомдық спектроскопия әдістері

| Әдіс | Тіркелетін сигнал | Энергияны беру тәсілі |
|---|---|---|
| **Атомдық-эмиссиялық (АЭС)** | Қозған атом не ион шығаратын сәуле | Жалын, плазма немесе электр разряды қоздырады. |
| **Атомдық-абсорбциялық (ААС)** | Элементке тән сыртқы сәуленің жұтылуы | Негізгі күйдегі атом сыртқы көздің фотонын жұтады. |
| **Атомдық-флуоресценттік (АФС)** | Оптикалық қоздырудан кейінгі сәуле | Атомды сыртқы сәуле қоздырады. Флуоресценция жеке тіркеледі. |

# Үлгіден бос атом мен ионның түзілуі

NaCl ерітіндісі жалынға енгізілгендегі үдерістер.



### 01 Аэрозоль және кептіру

Ерітінді ұсақ тамшыларға бөлінеді. Жалында еріткіш буланып, құрғақ бөлшек түзіледі.

### 02 Булану және атомдану

Құрғақ қалдық буланады. Газ фазасындағы бөлшектер диссоциацияланып, бос атомдар пайда болады.

### 03 Қоздыру және эмиссия

Бейтарап Na атомдарының бір бөлігі қозады. Төменгі деңгейге ауысқанда олар ≈ 589 нм сәуле шығарады.

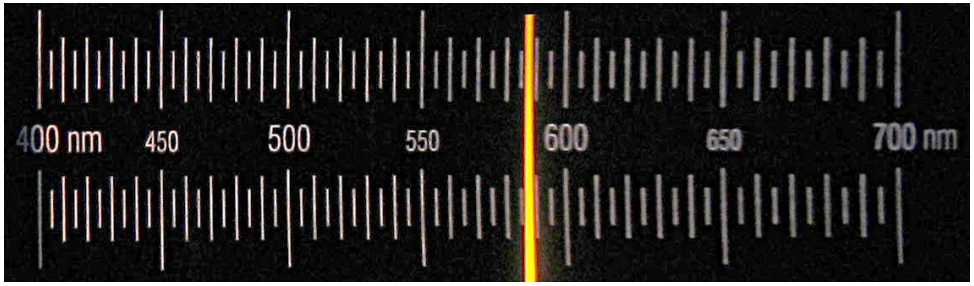
# Сызықтық, жолақтық және үздіксіз спектр

| Спектр бөлігі | Физикалық шығу тегі | Талдаудағы мағынасы |
|---|---|---|
| **Жеке сызықтар** | Бос атомдардың және иондардың дискретті электрондық ауысулары. | Элемент пен иондалу сатысын анықтайды. |
| **Молекулалық жолақтар** | Электрондық ауысуға тербеліс пен айналу күйлері қосылады. | Қоздыру көзіндегі молекулалар атомдық сызықтарға қабаттасуы мүмкін. |
| **Үздіксіз фон** | Қызған бөлшектердің сәулесі. Плазмада еркін электрондар мен рекомбинация да үлес қоса алады. | Сызықтың таза сигналын алу үшін жергілікті фон бағаланады. |

# Атомдық ауысу және натрийдің D-дублеті

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

Қозған электрон төменгі деңгейге ауысқанда, энергия айырмасы фотон түрінде бөлінеді.




≈ 589 нм аймағындағы жалын эмиссиясы

| Сызық | Жоғарғы деңгей | λ, нм (ауада) |
|---|---|---|
| **$D_2$** | 3p $^2P°_{3/2}$ | 588,9950 |
| **$D_1$** | 3p $^2P°_{1/2}$ | 589,5924 |

**Төменгі деңгей екеуіне ортақ 3s $^2S_{1/2}$.**

# Больцман таралуы және эмиссия қарқыны

Жылулық тепе-теңдік жуықтауында қозған күйдің үлесі температураға тәуелді.

$$N_u/N_0 = (g_u/g_0)\,\exp(-\Delta E/kT)$$

$N_u$ және $N_0$ — жоғарғы және төменгі күйдегі атомдар саны. $g$ — күйдің статистикалық салмағы.

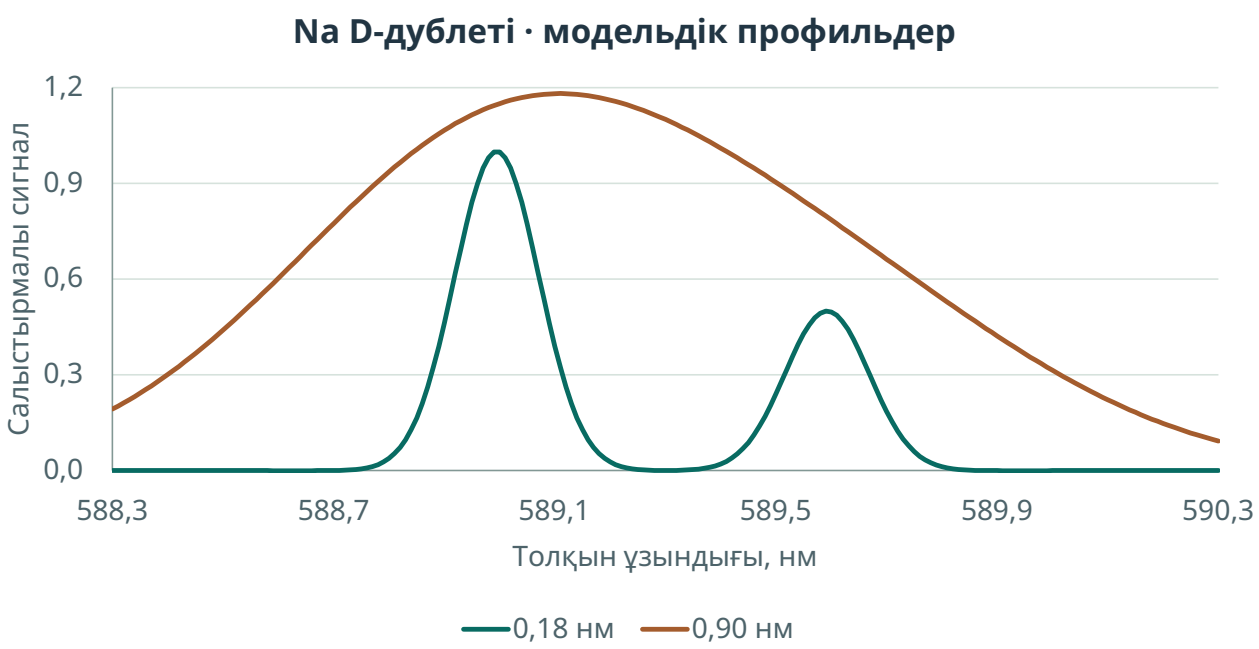
**Оптикалық жұқа ортада**

$$I \propto N_u\, A_{ul}\, h\nu$$

| T, K | Na $D_2$ үшін $N_u/N_0$ |
|---|---|
| **2500** | $\approx 1{,}17 \times 10^{-4}$ |
| **3000** | $\approx 5{,}93 \times 10^{-4}$ |

Есепте $\Delta E \approx 2{,}10$ эВ, $g_u/g_0 = 2$. Қозған күйдің салыстырмалы үлесі шамамен 5 есе өседі.

# Сызық ені және спектрлік ажырату




### 0,18 нм ені

Екі максимум жеке көрінеді. Жақын сызықтарды ажыратуға болады.

### 0,90 нм ені

Сызықтар бір кең максимумға бірігеді. Мұнда фотометр элементті бір арнамен өлшей алады.

**Дублетті ажырату бағасы**
**R ≈ 589,3 / 0,5974 ≈ 990.**

# Атомдандыру және қоздыру көздері

| Қоздыру көзі | Энергия және үлгі енгізу | Тәжірибедегі қолданысы |
|---|---|---|
| **Жалын** | Жану жылуы. Сұйық үлгі аэрозоль ретінде беріледі. | Na, K, Li сияқты элементтерді фотометриялық анықтау. |
| **Индуктивті байланысқан плазма** | Радиожиілікті өріс аргон плазмасын ұстап тұрады. Сұйық үлгі аэрозоль түрінде түседі. | Ерітінділердегі көптеген элементті бір талдауда анықтау. |
| **Электр доғасы немесе ұшқын** | Электр разряды үлгінің бір бөлігін буландырып, атомдар мен иондарды қоздырады. | Ұшқындық ОЭС болат пен басқа өткізгіш қорытпалардың құрамын тексереді. |

# Жалынды фотометрдің жұмыс қағидаты




Жалынды фотометр

## Жалынға үлгі беру

Тозаңдатқыш ерітіндіні аэрозольге айналдырады. Жану аймағында атомдану мен қоздыру жүреді.

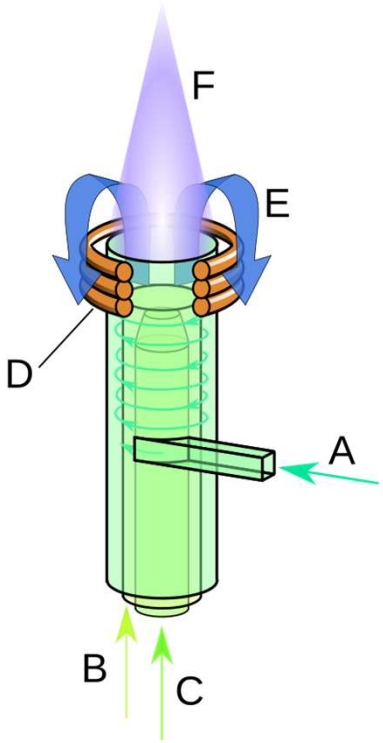
## Толқын ұзындығын таңдау

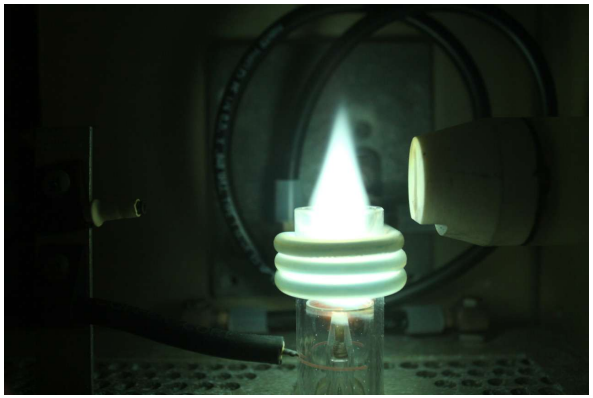
Na арнасындағы оптикалық сүзгі ≈ 589 нм маңындағы сәулені өткізеді. Екі D-сызығының жиынтық сигналы өлшенуі мүмкін.

## Қарқындылықты тіркеу

Детектор жарықты электрлік сигналға айналдырады. Бос сынама, стандарттар және белгісіз үлгі бірдей жағдайда өлшенеді.

# ICP-OES плазмасы және үлгі беру



Жұмыс істеп тұрған аргон плазмасы

## Үлгіні енгізу

Сорғы ерітіндіні тозаңдатқышқа береді. Бүрку камерасы ірі тамшыларды бөліп, ұсақ аэрозольді плазмаға өткізеді.

## Қоздыру аймағы

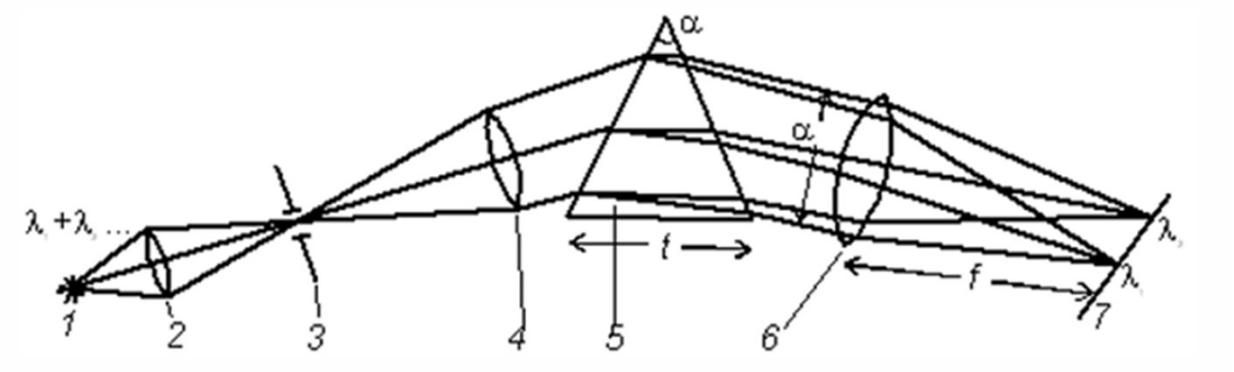
Радиожиілікті өріс аргон плазмасын қолдайды. Ыстық аймақта атомдар мен иондар түзіліп, олардың бір бөлігі қозады.

## Сәулені бақылау

Аксиалды бақылауда сәуле плазма осі бойымен, радиалды бақылауда бүйірінен жиналады.

# Эмиссиялық аспаптың блок-сызбанұсқасы

Үлгіні енгізу → **Атомдану және қоздыру** → Сәулені спектрге жіктеу → Сигналды тіркеу → Сигналды өңдеу және есептеу




## Сызбадағы оптикалық элементтер

1–3 Сәуле көзі, линза, кіріс саңылауы
4 Коллиматор
5 Призма
6 Камералық объектив
7 Фокаль жазықтық

# Спектрді жіктеу және сигналды тіркеу

| Оптикалық элемент | Қызметі |
| --- | --- |
| **Сүзгі** | Таңдалған тар диапазонды өткізеді. Қарапайым жалынды фотометрлерде қолданылады. |
| **Призма** | Сыну көрсеткішінің толқын ұзындығына тәуелділігі сәулені спектрге бөледі. |
| **Дифракциялық тор** | Дифракция арқылы толқын ұзындықтарын ажыратады. Эшелле торы көп арналы аспаптарда қолданылуы мүмкін. |

### Фотоэлектрондық көбейткіш (ФЭК)

Таңдалған арнадағы әлсіз жарық сигналын электрлік күшейтумен тіркейді.

### CCD немесе CID матрицасы

Фокаль жазықтықта бірнеше спектрлік аймақты қатар тіркейді. Қанығу мен фон ескеріледі.

# Үлгі күйіне қарай әдіс таңдау

| Үлгінің күйі | Әдіс және үлгі дайындау | Мысал |
|---|---|---|
| **Сұйық** | Ерітіндіні жалынға немесе ICP плазмасына аэрозоль түрінде береді. | Судағы Na, K немесе ерітіндідегі бірнеше металл. |
| **Қатты** | Өткізгіш металды ұшқындық ОЭС-пен тікелей талдауға болады. Басқа үлгілер ICP-OES үшін жиі ерітіндіге ауыстырылады. | Болат қорытпасы немесе күлдің ерітіндіге өткен элементтері. |
| **Газ** | Арнайы газ разряды не газды енгізуге бейімделген қоздыру жүйесі қолданылады. | Газ разрядындағы Ne немесе Ar атомдарының сызықтары. |

# Спектрлік және матрицалық кедергілер

| Кедергі | Сигнал қалай өзгереді? | Тексеру немесе азайту |
|---|---|---|
| **Спектрлік** | Басқа элемент сызығы немесе молекулалық жолақ қабаттасады. | Басқа аналитикалық сызық немесе фон түзетуін қолдану. |
| **Физикалық** | Тұтқырлық пен тұз мөлшері аэрозоль тасымалын өзгертеді. | Стандарт матрицасын сәйкестендіру, сұйылту немесе ішкі стандарт. |
| **Химиялық** | Аз ұшқыш қосылыстардың түзілуі бос атомдардың санын азайтады. | Қоздыру шартын немесе үлгі дайындауды әдіске сай өзгерту. |
| **Иондалу** | Бейтарап атом мен ион арасындағы тепе-теңдік өзгереді. | Таңдалған сызық пен қоздыру жағдайын бақылау. |

## Бақылау сұрақтары:

1. Атомды-эмиссиялық спектроскопия әдісін сипаттаңыз.
2. Эмиссиялық талдау аспаптарының блок-сызбанұсқасын талдаңыз.
3. Аспаптың негізгі элементтерінің сипаттамасын келтіріп, жұмыс істеу принципін талқылаңыз.
4. Сызықтық, жолақтық және үздіксіз спектрлердің пайда болу себептерін түсіндіріңіз.

**Әдебиеттер:**

1. Полуэктова В. А., Мухачева В. Д. Физико-химические методы анализа. Теория и практика: учебное пособие. — М.; Вологда: Инфра-Инженерия, 2025. — 200 с.
2. Плисс Е. М. Физико-химические методы анализа: учебник для вузов. — М.: Юрайт, 2025. — 198 с.
3. Инструментальные методы в химии / под ред. В. В. Лунина, А. К. Буряка. — М.: КУРС, 2024. — 360 с.