

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**ОБЩИЙ  
ФИЗИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ:  
«АТОМНЫЙ ЭМИССИОННЫЙ  
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ»**

Учебное пособие

Воронеж  
Издательский дом ВГУ  
2015

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ПРИРОДЫ АТОМНЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ.....	6
1.1. Строение атома. Постулаты Бора .....	6
1.2. Излучение и поглощение квантов света атомами .....	7
1.3. Абсолютная интенсивность спектральной линии .....	9
1.4. Основы качественного эмиссионного спектрального анализа.....	10
2. ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМНЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ.....	13
2.1. Физика возбуждения атомного эмиссионного спектра.....	14
2.2. Техника возбуждения атомных эмиссионных спектров в дуге.....	18
2.3. Общее описание принципа работы генератора ИВС-29 и порядок работы с ним .....	21
3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ АТОМНОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРА.....	23
3.1. Основной принцип построения спектрального прибора для атомного эмиссионного спектра .....	23
3.2. Общее рассмотрение теории дифракционной решетки .....	26
3.3. Характеристики спектрального прибора для атомного эмиссионного анализа .....	33
3.4. Спектрометр с плоской дифракционной решеткой PGS-2 .....	38
4. ПРИНЦИПЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ АТОМНЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ.....	40
4.1. МОП-конденсатор как простейший элемент прибора с зарядовой связью .....	42
4.2. Принципы работы приборов с зарядовой связью .....	45
4.3. Линейные ПЗС .....	53
4.4. Шумы в приборах с зарядовой связью .....	55
5. ПОРЯДОК ПОЛУЧЕНИЯ АТОМНЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА PGS-2 И ПЗС-ЛИНЕЙКИ .....	60
5.1. Подготовка пробы к анализу .....	60
5.2. Порядок подготовки к съемке и регистрация атомных эмиссионных спектров.....	61
5.3. Порядок расшифровки полученных спектрограмм для качественного спектрального анализа .....	66
6. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ .....	67
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	68
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	68

# 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ПРИРОДЫ АТОМНЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

## 1.1. Строение атома. Постулаты Бора

Согласно планетарной (ядерной) модели атом состоит из тяжелого положительно заряженного ядра и окружающих его электронов. По классической механике такая система может находиться в равновесии лишь при условии, что электроны обращаются вокруг ядра по эллиптическим орбитам. Но с точки зрения классической электродинамики такой атом неустойчив, так как при движении с ускорением электроны излучают электромагнитные волны и, следовательно, постепенно должны падать к ядру. При этом частота обращения будет непрерывно меняться, и спектр излучения такого атома должен получаться сплошным, а не в виде набора дискретных спектральных линий. Линейчатый спектр атомов противоречит классической электродинамике.

Идея о квантах, высказанная Максом Планком в применении к обмену энергии между полем излучения и линейными осцилляторами, приобрела универсальное значение как выражение характерной особенности процессов внутриатомного мира. В основе квантовой теории строения атома, предложенной датским физиком Нильсом Бором, лежат следующие постулаты:

1. **Постулат стационарных состояний:** электрон в атоме может находиться только в определенных устойчивых состояниях называемых стационарными. Каждому стационарному состоянию соответствует строго определенная энергия, образуя дискретный ряд значений  $E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_n$ . В этих состояниях атом не излучает. Любое изменение энергии атома происходит скачкообразно из одного состояния в другое.

2. **Правило частот:** излучение или поглощение электромагнитной энергии атомом происходит в виде фотона только в результате перехода из одного стационарного состояния в другое с энергией:

$$h\nu_{ik} = E_i - E_k, \quad (1.1)$$

где  $E_i$  и  $E_k$  – энергия атома в исходном и конечном стационарных состояниях;  $\nu_{ik}$  – частота излучения при переходе из  $i$ -го состояния в  $k$ -е состояние,  $h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ Эрг} \cdot \text{с}$  – постоянная Планка (здесь и далее будем пользоваться системой Гаусса). В теоретических рассмотрениях атомных свойств применяют постоянную Планка в виде:  $\hbar = h/2\pi = 1,054 \text{ Эрг} \cdot \text{с}$ . Если  $E_i > E_k$  – атом излучает квант электромагнитной энергии, а если  $E_i < E_k$  – происходит поглощение кванта.

Заметим, что энергия электронов измеряется обычно в единицах, называемых электрон-вольтами (эВ). Эта единица равна энергии, приобретаемой электроном при прохождении в электрическом поле пути, разность потенциалов на концах которого равна одному вольту  $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ Эрг}$ . Длина волны излучения  $\lambda \text{ (нм)} = 1240/E_{\text{кв}} \text{ (эВ)}$ .

## 1.2. Излучение и поглощение квантов света атомами

Атом можно представить в виде осциллятора, который находится только в некоторых избранных стационарных состояниях. Переход из одного стационарного состояния в другое может происходить скачком в результате излучения (поглощения) осциллятором такого же кратного количества энергии:  $E_0, 2E_0, 3E_0, \dots, nE_0$ , где  $E_0, 2E_0 = \hbar\omega = h\nu$ , а  $n$  – количество таких порций, испускаемых осциллятором на частоте  $\omega$ . Динамическое равновесие осуществляется посредством постоянного обмена квантами между полем излучения и телом – осциллятором. То есть энергия микроскопических систем может принимать только дискретные, строго определенные значения.

При данной температуре  $T$  возбуждены все энергетические уровни, но с разными вероятностями. Поэтому требуется вычислить среднюю энергию осциллятора  $\langle E \rangle$  в этом состоянии статистического равновесия.

Вывод закона излучения по методу Планка во многом основан на законах классической физики и лишь частично использует квантовые представления. Поглощение и испускание света осциллятором рассчитывали с помощью классической электродинамики, в то время как для нахождения средней энергии осциллятора использовали квантовую гипотезу о его дискретных энергетических уровнях.

А. Эйнштейн дал сравнительно простой вывод формулы Планка, используя для моделирования механизма излучения переходы в 2х-уровневой системе (рис. 1.1) и применив к описанию процессов вероятностный подход.

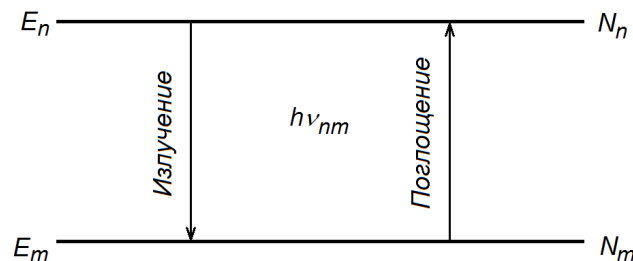


Рис. 1.1. Переходы атома из одного энергетического состояния в другое с излучением и поглощением кванта излучения

Частота электромагнитного излучения из формулы (1.1), соответствующая этому процессу, равна

$$\nu_{mn} = (E_n - E_m)/h. \quad (1.2)$$

Переход  $n \rightarrow m$  ведет к испусканию (эмиссии), а переход  $m \rightarrow n$  – к поглощению (абсорбции) излучения. Другими словами, процесс излучения можно рассматривать как переход системы из состояния, характеризованного верхним энергетическим уровнем, в состояние, которому соответствует нижний энергетический уровень или, как принято выражаться, переход с верхнего уровня на нижний уровень. То есть для такого элементарного процесса выполняется закон сохранения энергии: энергия испускаемого или поглощаемого фотона равна разности энергий соответствующих стационарных состояний.

Полагаем, что концентрация атомов (число атомов в единице объема) в состоянии  $m = N_m$ , а в состоянии  $n = N_n$ . Согласно А. Эйнштейну, существуют два типа излучающих переходов из состояния  $n$  в состояние  $m$ , а именно – спонтанный (самопроизвольный) переход, происходящий без какого-либо внешнего воздействия на атом, и индуцированный, происходящий под влиянием внешнего излучения с частотой  $\nu_{nm}$ . Абсорбционный переход  $m \rightarrow n$  может происходить лишь под влиянием внешнего излучения с частотой  $\nu_{nm}$ .

Спонтанное излучение носит статистический характер. Момент испускания фотона – величина случайная. То есть невозможно с высокой достоверностью предсказать, произойдет или нет в данном атоме переход в течение промежутка времени  $dt$ , следующего за моментом  $t$ , но можно только указать его вероятность. Пусть в момент времени  $t = \tau$  в состоянии  $n$  находилось  $N_n$  атомов, а через промежуток времени  $dt$  часть атомов перешла в состояние  $m$ , а другая часть осталась в состоянии  $n$ . Тогда за время  $dt$  среднее число переходов  $n \rightarrow m$  пропорционально числу атомов на верхнем уровне  $N_n$ :

$$dN_{nm}^{cn} = A_{nm} N_n dt. \quad (1.3)$$

Коэффициент  $A_{mn}$  – вероятность спонтанного перехода, хотя он отличен от математической вероятности, так как определяется в единицу времени и имеет размерность  $\text{с}^{-1}$ .

Если количество атомов  $N_n$  убывает с течением времени лишь за счет спонтанных переходов на нижележащие уровни, то зависимость  $N_n$  от времени описывается выражением