

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**В двух томах**

Под редакцией профессора А. А. ИЩЕНКО

**Том 2**

*Рекомендовано*

*Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям*

*Регистрационный номер рецензии 390 от 20 ноября 2008 г. ФГУ «ФИРО»*

2-е издание, исправленное



Москва  
Издательский центр «Академия»  
2012

УДК 543(075.8)  
ББК 24.4.я73  
А64

Авторы:

*Н. В. Алов* (гл. 15), *И. А. Василенко* (гл. 10), *М. А. Гольдштрах* (гл. 8), *Л. А. Грибов* (гл. 19),  
*В. И. Дворкин* (гл. 21), *Ю. М. Дедков* (гл. 20), *Е. В. Ерохин* (гл. 9), *Ю. А. Ефимова* (гл. 12, 13),  
*А. А. Ищенко* (гл. 8, 10, 17), *В. П. Колотов* (гл. 14), *А. Е. Лукьянов* (гл. 16), *А. А. Перов* (гл. 9),  
*М. А. Прокурин* (гл. 18), *Н. М. Сергеев* (гл. 10), *Г. В. Фетисов* (гл. 11)

Рецензенты:

заслуженный деятель науки Российской Федерации, зав. сектором химического анализа  
Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
профессор, д-р хим. наук *Н. Н. Басаргин*;  
зав. кафедрой общей и неорганической химии Российского государственного  
университета нефти и газа им. И. М. Губкина, чл.-корр. РАН *А. Г. Дедов*

**Аналитическая химия и физико-химические методы анализа.** В 2 т. Т. 2 :  
А64 учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Н. В. Алов и др.] ;  
под ред. А. А. Ищенко. — 2-е изд., испр. — М. : Издательский центр  
«Академия», 2010. — 416 с. — (Сер. Бакалавриат).

ISBN 978-5-7695-9146-4 (т. 2)

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным стандартом по на-  
правлению подготовки «Химическая и биотехнология» (квалификация «бакалавр»).

В двух томах учебника представлены важнейшие разделы современной аналитиче-  
ской химии. Во втором томе рассмотрены теоретические основы физико-химических  
методов анализа: атомной и молекулярной спектрометрии, рентгеновских, ядерно-фи-  
зических и кинетических методов. Охарактеризованы особенности технического произ-  
водственного контроля. Особое внимание уделено новым направлениям в аналитиче-  
ской химии: портативным аналитическим системам, спектральному анализу без исполь-  
зования стандартных образцов состава, методам локального анализа и анализа поверх-  
ности. Подробно описано применение статистических методов при обработке аналити-  
ческого сигнала.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся  
по химико-технологическим направлениям. Может быть полезен аспирантам, препода-  
вателям и научным работникам.

УДК 543(075.8)  
ББК 24.4.я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью  
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом  
без согласия правообладателя запрещается*

ISBN 978-5-7695-9146-4 (т. 2)  
ISBN 978-5-7695-9145-7

© Коллектив авторов, 2010  
© Коллектив авторов, 2012, с изменениями  
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2012  
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2012

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

---

### 8.1. Общая характеристика и классификация спектроскопических методов

*Спектральный анализ* — совокупность методов качественного и количественного определения состава веществ, основанных на исследовании спектров испускания, поглощения, люминесценции, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Различают *атомный* и *молекулярный* спектральный анализ; задача этих методов заключается в определении соответственно элементного и молекулярного состава вещества. *Эмиссионный* спектральный анализ проводят по спектрам испускания атомов, ионов или молекул, возбужденных различными способами. *Абсорбционный* спектральный анализ основывается на спектрах поглощения электромагнитного излучения анализируемыми объектами.

В зависимости от цели исследования, свойств анализируемого вещества, специфики спектров, области длин волн и других факторов ход анализа, аппаратура, способы измерения спектров и метрологические характеристики результатов сильно различаются. В соответствии с этим спектральный анализ подразделяют на ряд самостоятельных методов, в частности на атомно-абсорбционный анализ, атомно-флуоресцентный анализ, люминесцентный анализ, инфракрасную (ИК) спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), молекулярную оптическую спектроскопию, спектроскопию отражения, спектрофотометрию, ультрафиолетовую (УФ) спектроскопию, фотометрический анализ, фурье-спектроскопию, рентгеновский спектральный анализ.

В основе спектроскопических методов (или спектрального анализа) лежат следующие основные процессы:

- взаимодействие исследуемого вещества с внешним (диагностирующим) электромагнитным излучением, приводящее к частичному поглощению последнего, — *абсорбция*;
- возбуждение частиц исследуемого вещества внешним излучением и последующее испускание квантов излучения с другой длиной волны — *люминесценция*;
- самопроизвольная *эмиссия* (испускание) излучения анализируемым веществом, находящимся в состоянии плазмы: в пламени горелки, в электрическом разряде — дуговом, искровом или высокочастотном;
- *рассеяние* падающего на образец электромагнитного излучения анализируемым веществом.

Методы анализа, основанные на явлении излучения электромагнитных волн предварительно возбужденными атомами, ионами или молекулами, называют *эмиссионными*.

*Люминесцентные (флуоресцентные) методы (или спектроскопия люминесценции)* также основаны на анализе излучения вещества, которое предварительно возбуждают (в отличие от эмиссионных методов) излучением мощных ламп, лазера или в результате химической реакции (хемилюминесценция).

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом может быть упругим или неупругим. При *упругом* взаимодействии электромагнитной волны с частицей исследуемого вещества энергия волны остается неизменной, меняется только направление ее распространения. К числу спектроскопических методов, основанных на упругом взаимодействии, относят *рефрактометрические* методы анализа.

При *неупругом* взаимодействии происходит обмен энергией между излучающими частицами вещества и внешним (диагностирующим) электромагнитным излучением. При этом изменяется как внутреннее состояние анализируемых частиц, так и энергия (длина волны) излучения.

Различают атомный и молекулярный спектральный анализ. Задачей *атомного* спектрального анализа является установление элементного состава вещества. Одним из наиболее мощных методов элементного анализа является *атомно-эмиссионный* спектральный анализ, изучающий спектры испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. *Молекулярный* спектральный анализ предполагает идентификацию данного вещества и (или) определение его количества (концентрации, массы).

Совокупность спектральных методов качественного и количественного анализа, основанных на изучении спектров поглощения электромагнитного излучения исследуемым веществом, называют *спектроскопией поглощения*, или *абсорбционной спектроскопией*. Абсорбционные методы основаны на измерении интенсивности поглощения излучения анализируемым веществом при неупругом взаимодействии.

*Фотометрический анализ* — одна из разновидностей молекулярного абсорбционного спектрального анализа. Здесь регистрируют поглощение излучения в видимой, ИК и УФ областях спектра молекулами определяемого компонента (или его соединениями с подходящим реагентом). Фотометрический анализ включает визуальную фотометрию, или колориметрический анализ, спектрофотометрию и фотоколориметрию.

Фотоколориметрия отличается от спектрофотометрии тем, что поглощение света измеряют обычно в видимой области спектра, реже — в ближних УФ и ИК областях (длины волн  $\lambda = 315—980$  нм). Инструментальное отличие этих методов состоит также в том, что для выделения нужного участка спектра (обычно шириной 10—100 нм) в фотоколориметрическом методе используют узкополосные светофильтры, тогда как в спектрофотометрии применяют монохроматоры, что повышает точность метода.

Спектроскопические методы можно классифицировать и в соответствии с областью электромагнитного излучения, используемого при анализе. Эти области включают:

- 1) диапазон  $\gamma$ -излучения (длины волн  $\lambda \sim 0,001—0,1$  нм); электромагнитное излучение, испускаемое возбужденными ядрами атомов;
- 2) рентгеновский диапазон (длины волн  $\lambda \sim 10^{-10}$  м  $\equiv 0,1$  нм), соответствующий энергии электронных переходов во внутренних электронных оболочках атомов;

- 3) УФ диапазон (180—400 нм), относящийся к энергетическим переходам внешних электронов;
- 4) видимый диапазон (400—780 нм), связанный с энергетическими переходами внешних электронов;
- 5) ближняя ИК область (0,78—2,5 мкм), связанная с переходами между колебательными уровнями энергии;
- 6) дальняя ИК область (2,5—50 мкм), связанная с переходами между колебательными уровнями;
- 7) микроволновый диапазон (50 мкм—1 см), относящийся к переходам между вращательными состояниями молекул;
- 8) диапазон радиоволн, используемых в электронном парамагнитном резонансе (~ 3 см), который соответствует переходам неспаренных электронов в магнитном поле;
- 9) диапазон радиоволн, используемых в ядерном магнитном резонансе (0,6—10 м), относящихся к ядерным спинам в магнитном поле.

Ранние спектроскопические методы, начиная от первых исследований Р. В. Бунзена и Г. Р. Кирхгофа, выполненных в 1860-е гг., использовали только излучение в видимой области и поэтому назывались *оптическими*.

В процессе спектрального анализа получают аналитический сигнал, положение которого в регистрируемом спектре зависит от энергии, частоты излучения, длины волны или волнового числа.

Спектральные методы анализа в сочетании с методами разделения и концентрирования изучаемого вещества — интенсивно развивающаяся область инструментальных методов анализа. Они позволяют проводить экспрессное детектирование ультрамикрочастиц вещества (вплоть до одиночных атомов и молекул).

## 8.2. Излучение и его взаимодействие с веществом

Многие свойства электромагнитного излучения описываются представлениями об электромагнитной волне. *Электромагнитная волна* — это электромагнитное колебание, распространяющееся в пространстве с конечной скоростью. *Электромагнитные колебания* — это взаимосвязанные колебания электрического и магнитного полей, составляющих единое электромагнитное поле.

Волна характеризуется определенной скоростью распространения  $\nu$ , амплитудой  $A$ , частотой  $\nu$ , фазой  $\varphi$ . Направление распространения электромагнитной волны и направление осцилляций электрического и магнитного полей в ней перпендикулярны друг другу.

Уравнение для электрической составляющей, вносящей доминирующий вклад во взаимодействие с веществом, может быть записано в виде

$$E = A \cos(2\pi\nu t + \varphi), \quad (8.1)$$

где  $E$  — напряженность электрического поля,  $V \cdot m^{-1}$ ;  $A$  — амплитуда колебаний электрического поля,  $V \cdot m^{-1}$ ;  $\nu$  — частота колебаний источника излучения (остается постоянной вне зависимости от среды, через которую проходит

излучение),  $c^{-1}$  (Гц);  $t$  — время, с;  $\varphi$  — фазовая постоянная (или фаза колебания).

Часто значение  $\varphi$  нас не интересует, и мы можем «перевести часы» так, чтобы  $\varphi = 0$ . Величину, обратную частоте, называют *периодом колебаний*  $T$ :

$$T = \nu^{-1}. \quad (8.2)$$

В отличие от других волновых процессов, например звуковой волны, электромагнитная волна не требует материальной среды для своего распространения и может распространяться в вакууме. Однако скорость распространения волны  $\nu$  зависит от природы среды. Скорость  $\nu$ , частота  $\nu$  и длина волны  $\lambda$  связаны соотношением

$$\nu = \lambda \nu. \quad (8.3)$$

В вакууме скорость распространения волны  $\nu = c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Чуть меньше скорость волны в воздухе: при прохождении электромагнитной волны в среде  $\nu < c$ , так как световая волна взаимодействует со средой, в которой она распространяется.

Поскольку частота  $\nu = \text{const}$  (определяется источником света), из соотношения (8.3) видно, что длина волны  $\lambda$  уменьшается при переходе из вакуума в среду. Например, при переходе из вакуума в стекло длина волны изменяется почти на 30%. Таким образом, если в вакууме (или воздухе) длина волны была равна 500 нм и соответствовала зеленой линии спектра, то в стекле она уменьшится приблизительно до 330 нм и будет находиться уже в УФ области. Увидеть такое изменение глазом, конечно, невозможно, ведь среда предполагается однородной, а при обратном переходе волны из среды в вакуум (или воздух) длина волны восстанавливается.

В спектроскопических методах довольно часто для представления спектров вместо длины волны или частоты используют величину, обратную длине волны  $\lambda$ , — *волновое число*  $\bar{\nu}$  ( $\text{м}^{-1}$ ):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad (8.4)$$

Волновое число\* — это число волн в единице длины, например в 1 м. Наиболее часто понятие волнового числа используют в ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

*Энергия волны\*\**  $E$  связана с частотой *формулой Планка*:

$$E = h\nu, \quad (8.5)$$

где  $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \approx 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$  — постоянная Планка.

Из соотношения (8.3) следует: в вакууме частота колебаний  $\nu = c/\lambda$ . Поэтому энергия фотона с частотой  $\nu$  пропорциональна не только частоте, но и волновому числу  $\bar{\nu}$ :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}. \quad (8.6)$$

\* Не путайте волновое число  $\bar{\nu}$  ( $\text{м}^{-1}$ ) с частотой  $\nu$  ( $\text{с}^{-1}$ ; Гц)!

\*\* Не путайте энергию волны  $E$  (Дж) с напряженностью электрического поля  $E$  ( $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$ )!

*Мощность излучения*  $P$  (Вт) определяется энергией излучения, которое попадает на данную площадь в единицу времени:

$$P = \frac{E}{t}, \text{ точнее } P = \frac{dE}{dt}. \quad (8.7)$$

*Интенсивность излучения*  $I$  (Вт · ср<sup>-1</sup>) определяется мощностью, отнесенной к телесному углу\*  $\Omega$ , в котором распространяется излучение:

$$I = \frac{P}{\Omega} = \frac{E}{\Omega t}, \quad (8.8)$$

точнее

$$I = \frac{dP}{d\Omega}.$$

Мощность и интенсивность излучения пропорциональны квадрату амплитуды  $A$  световой волны:

$$P \propto A^2; I \propto A^2. \quad (8.9)$$

Часто понятия мощности и интенсивности используют как синонимы, хотя это не корректно.

*Показатель преломления*  $n$  (или *индекс рефракции* среды) показывает, во сколько раз световая волна движется быстрее в вакууме, чем в данной среде:

$$n = c/v \geq 1. \quad (8.10)$$

Показатель преломления является безразмерной величиной. Например, скорость распространения световой волны в воде  $v \approx 2,26 \cdot 10^8$  м · с<sup>-1</sup> и показатель преломления воды  $n \approx 1,33$ . На измерении показателя преломления основан метод *рефрактометрии*.

Рассмотрим подробнее, какую информацию о свойствах анализируемого вещества можно получить, исследуя электромагнитное излучение и обратный излучению процесс поглощения электромагнитного излучения веществом. Количественными характеристиками этих процессов являются спектры испускания и спектры поглощения исследуемых веществ.

*Спектром испускания* тела называют распределение интенсивности излучения тела по частотам этого излучения, *спектром поглощения* — распределение по частотам интенсивности поглощаемого излучения. Вид спектров испускания и спектров поглощения тел зависит от многих факторов. Так, спектр испускания определяется составом излучающего вещества, его агрегатным состоянием, температурой, концентрацией. Спектр поглощения зависит от состава и концентрации исследуемого вещества, его агрегатного состояния и температуры, толщины поглощающего слоя.

При изучении спектров испускания и спектров поглощения была обнаружена неожиданная закономерность. Оказалось, что атомные спектры — *линейчатые* (или *дискретные*): распределение интенсивности по частоте  $I(\nu)$  как испускаемого, так и поглощаемого излучения представляет собой набор пиков высокой интенсивности, между которыми находятся пики с малой интенсивностью. Эти пики называют *спектральными линиями*. Часто используют термин «расположение спектральных линий в спектре». Расположение линий определяется частотой, которой соответствует данный пик в спектре.

\* Размерность телесного угла в Международной системе единиц (СИ) — стерадиан (ср).

Линейчатые спектры имеют следующие свойства:

1) для одного и того же химического элемента расположение спектральных линий одинаково для спектров испускания и спектров поглощения и не зависит от температуры;

2) относительная интенсивность различных линий зависит от температуры, а для спектров поглощения также от спектрального состава поглощаемого излучения;

3) расположение спектральных линий в спектрах разных элементов различно;

4) положение спектральных линий изменяется при соединении атомов в молекулы;

5) переход вещества в конденсированное состояние сопровождается превращением линейчатых спектров в непрерывные.

Спектры испускания и спектры поглощения каждого химического элемента имеют очень много линий, в расположении которых, на первый взгляд, не видно никакого порядка. Однако в результате многочисленных наблюдений удалось установить, что частоты всех линий спектра испускания или спектра поглощения простейшего из атомов — атома водорода — описываются *формулой Бальмера*:

$$\nu = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (8.11)$$

где  $\nu$  — частота излучения;  $R = me^4 / (8\epsilon_0^2 h^3) \approx 3,2921 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  — постоянная Ридберга ( $m$ ,  $e$  — соответственно масса и заряд электрона;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума);  $n_1$ ,  $n_2$  — целые числа ( $n_1 = 1, 2, 3, \dots$ ;  $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$ ).

Если  $n_1 = 1$  (минимальное значение  $n_1$ , соответствующее минимальной возможной энергии электрона в атоме водорода), то обозначив  $n_2 = n = 2, 3, 4, \dots$ , получим

$$\nu = \nu_n = R \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right). \quad (8.12)$$

Тогда формулу (8.11) можно представить в виде

$$\nu = \nu_{n_2, n_1} \equiv \nu_{n_2} - \nu_{n_1}, \quad (8.13)$$

т. е. каждую спектральную частоту атома водорода можно представить как разность двух частот из набора  $\nu_n$ , соответствующего формуле (8.12).

Дальнейшие исследования показали, что соотношение типа (8.11) справедливо для спектров любых атомов. Для спектра испускания или поглощения любого атома можно подобрать такой набор частот  $\nu_1, \nu_2$ , что частота каждой спектральной линии оказывается равной разности двух частот из этого набора. В этом заключается комбинационный *принцип Ритца*. Частоты  $\nu_1, \nu_2, \dots$  называют *спектральными термами* (иногда спектральными термами называют соответствующие волновые числа  $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \dots$ ).

Из принципа Ритца следуют простые связи между наблюдаемыми спектральными частотами, например:

$$\nu_{31} \equiv \nu_3 - \nu_1 \equiv (\nu_3 - \nu_2) + (\nu_2 - \nu_1) = \nu_{32} + \nu_{21}. \quad (8.14)$$

Эти связи имели место во всех изученных атомных спектрах.

Происхождение принципа Ритца было непонятно и находилось в противоречии с классической физикой. Согласно классическим представлениям вращающиеся вокруг ядра электроны должны излучать на всех частотах, т. е. испускать электромагнитные волны с непрерывным, а не дискретным спектральным составом. Объяснил физическую суть принципа Ритца в 1913 г. Н. Бор, объединив представления о квантах электромагнитного излучения с энергетическим спектром атома.

*Энергетическим спектром* физической системы называют совокупность всех возможных значений энергии, которую может иметь система. Если спектр дискретен, то каждое значение энергии в нем называют *энергетическим уровнем*, или просто уровнем системы. Низший уровень называют *основным*, а все остальные — *возбужденными*.

Н. Бор связал с каждым спектральным термом  $\nu_n$  энергию  $E_n$ , воспользовавшись формулой Планка (8.5):

$$E_n = h\nu_n = \frac{h}{2\pi} \omega_n \equiv \hbar\omega_n, \quad (8.15)$$

где  $\omega_n = 2\pi\nu_n$  — угловая частота.

Он предположил, что энергетический спектр атома состоит только из этих значений энергии: атом возбуждается только скачкообразно, причем любое допустимое значение энергии возбуждения пропорционально разности двух спектральных термов атома с коэффициентом пропорциональности, равным постоянной Планка.

С принятием идеи Бора и факта существования квантов излучения (*фотонов*) принцип Ритца, сформулированный как результат обобщения опытных данных о спектрах испускания и поглощения атомов, становится простым следствием закона сохранения энергии.

Действительно, умножив соотношение (8.13) на постоянную Планка  $h$ , заменив в левой части  $E_n = h\nu_n$  и обозначив  $n = n_2$ ,  $m = n_1$ , получим *формулу Бора* для квантов энергии испускания или поглощения атома:

$$E_n - E_m = h\nu_n - h\nu_m, \quad (8.16)$$

т. е. при переходе с уровня  $E_n$  на уровень  $E_m < E_n$  атом испускает фотон с частотой  $\nu$ . При обратном переходе атом поглощает фотон.

Формула (8.16) содержит два фундаментальных утверждения:

- 1) энергетический спектр атома дискретен;
- 2) частоты атомного излучения связаны с атомными энергетическими уровнями.

На рис. 8.1 приведена энергетическая диаграмма в ИК, видимой и УФ областях.

Энергетические уровни изображают горизонтальными линиями (см. рис. 8.1). Расстояние между любыми двумя линиями пропорционально энергии возбуждения. Стрелками показаны возможные направления энергетических переходов, соответствующие возбуждению. Обратное направление стрелки будет соответствовать испусканию кванта электромагнитного излучения. Значения энергии  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  соответствуют основному и возбужденным электронным

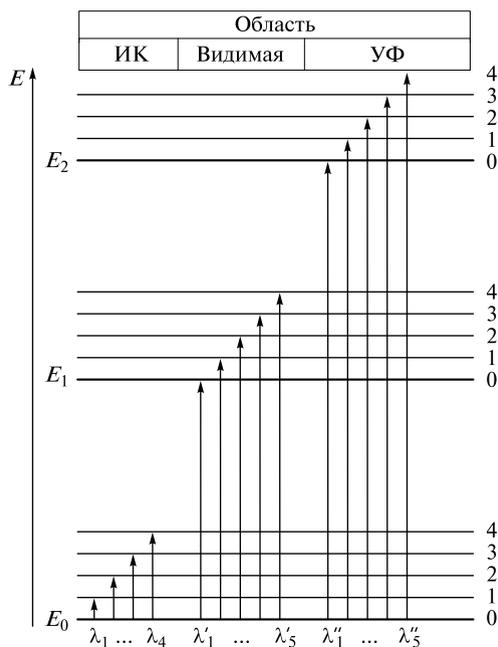


Рис. 8.1. Энергетическая диаграмма

уровням. Уровни, обозначенные цифрами 0, 1, 2, 3, 4, отвечают колебательным уровням энергии;  $\lambda_1 - \lambda_4$  — длины волн переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния;  $\lambda'_1 - \lambda'_5$  — длины волн переходов из основного электронного уровня и нулевого колебательного уровня на первое возбужденное электронное состояние  $E_1$  и его последовательно возбужденные колебательные состояния;  $\lambda''_1 - \lambda''_5$  — длины волн переходов из основного электронного уровня и нулевого колебательного уровня на второе возбужденное электронное состояние  $E_2$  и его последовательно возбужденные колебательные состояния. В ИК, видимой и УФ областях наблюдаются переходы между колебательными и электронными (электронно-колебательными) состояниями.

Дискретный спектр возникает только в пространственно ограниченной системе. Спектр электрона, покинувшего атом, становится непрерывным: для свободного электрона возможны любые значения энергии. После отрыва электрона изменяется также спектр образовавшегося из атома положительно заряженного иона по сравнению со спектром нейтрального атома данного элемента.

Если атомы могут взаимодействовать и образуют, скажем, двухатомную молекулу, то в этой пространственно ограниченной системе появляются два дополнительных вида движений. Это — колебания ядер и вращение молекулы. Электронное состояние молекулы также изменяется по сравнению с электронным состоянием каждого из отдельных атомов, ее образующих.

Полную внутреннюю энергию  $E$  такой молекулярной системы можно представить в виде суммы энергий трех видов движения — электронного  $E_{эл}$ , колебательного  $E_{кол}$  и вращательного  $E_{вр}$ :

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}. \quad (8.17)$$

Это приближенное разделение внутренней энергии возможно вследствие того, что энергии различных типов значительно отличаются, примерно на два порядка:

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} \approx 10^4 : 10^2 : 1. \quad (8.18)$$

Таким образом, после образования молекулы возникают еще два вида дискретных спектров — *колебательный* и *вращательный*. Энергия колебательных переходов, обусловленная движением ядер молекулы в эффективном потенциале, создаваемом электронной подсистемой, значительно меньше энергии переходов между электронными уровнями. Такие переходы соответствуют ИК области спектра. В свою очередь энергии вращательных переходов лежат в микроволновой области.

Приближенное разделение энергии молекулы на электронную, колебательную и вращательную составляющие называют *приближением Борна—Оппенгеймера*, по имени исследователей, которые ввели такое разделение энергии в 1927 г. для описания спектров двухатомных молекул.

### 8.3. Приборы для спектрального анализа

Большинство спектральных аналитических приборов содержат пять основных блоков, изображенных на рис. 8.2. Блоки 3—5 спектральных приборов подобны для различных методов спектрального анализа. Внешний источник излучения с определенной длиной волны используют для измерения спектров поглощения или люминесценции. При измерении спектра поглощения луч от источника проходит через образец в селектор длины волны. Спектр люминесцентного излучения измеряют обычно под углом  $90^\circ$  относительно возбуждающего пучка.

Для получения эмиссионных спектров не нужен внешний возбуждающий источник излучения: образец сам является эмиттером излучения. В эмиссионной спектроскопии образец подвергается действию электрической дуги, искрового разряда, высокочастотного индукционного разряда или пламени, которое переводит образец в состояние низкотемпературной плазмы. Таким образом, источник одновременно содержит образец и возбуждает эмиссию его характеристического излучения.

**Прозрачность оптических материалов.** Кюветы, окна для ввода излучения, линзы, светофильтры и другие оптические элементы спектральных приборов должны быть прозрачны в нужной области длин волн, для чего используют специальные оптические материалы. Так, силикатное стекло прозрачно в видимой области спектра. Однако для измерения в УФ области излучения требуются оптические элементы, изготовленные, например, из плавленого кварца или фторида лития. Для ИК диапазона оптические элементы изготавливают из галогенидов NaCl, AgCl, KBr и некоторых других специальных материалов.

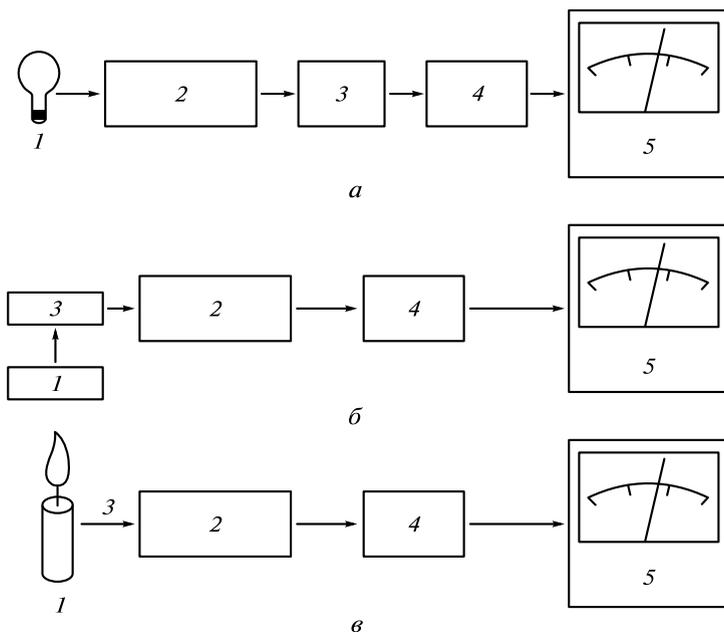


Рис. 8.2. Основные блоки приборов для спектроскопии поглощения (а), люминесцентной спектроскопии и рефрактометрии (б) и эмиссионной спектроскопии (в):

1 — стабильный источник излучения; 2 — система выделения необходимой длины волны (монокроматор, фильтр); 3 — образец вещества в кювете; 4 — детектор излучения, преобразующий энергию излучения в измеряемый сигнал (обычно электрический); 5 — процессор, обрабатывающий сигнал (осциллограф, числовой анализатор или другое записывающее устройство)

**Источники излучения.** Прежде всего для облегчения измерения полезного сигнала применяют источники значительной мощности. С этой целью во многих современных приборах используют лазеры, дающие стабильное и монохроматическое излучение. Дешевле применять различные типы ламп. Некоторые из этих источников приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

**Источники излучения, используемые в спектральном анализе**

Источник излучения	Длина волны, нм	Метод
Ксеноновые лампы	250—600	Люминесцентная спектроскопия
Противыевые, дейтериевые лампы	160—380	Спектроскопия в УФ области
Система W/I <sub>2</sub>	240—2 500	Спектроскопия в УФ, видимой и ИК области
Вольфрам	350—2 200	Спектроскопия в видимой и ИК области
Система Ni/Cr	750—20 000	ИК-спектроскопия
Глобар (globar)	1 200—40 000	ИК-спектроскопия

Для выделения нужных длин волн используют светофильтры, монохроматоры, дифракционные решетки. Монохроматоры и дифракционные решетки улучшают разрешающую способность  $\mathfrak{R}$  спектральных приборов:

$$\mathfrak{R} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (8.19)$$

где  $\lambda$  — длина волны внешнего источника излучения;  $\Delta\lambda$  — полуширина линии.

Это иллюстрирует рис. 8.3, где представлена функция распределения мощности (или интенсивности) излучения на выходе из монохроматора по длинам волн при равномерном освещении входной щели монохроматическим излучением (так называемая «аппаратная функция»).

**Детекторы излучения.** Для детектирования излучения обычно используют фотоумножители, фотодиодные кремниевые линейки, тепловые детекторы, двумерные анализаторы — приборы с зарядовой связью (или CCD-камера — Charge Coupled Device). За исключением фотоумножителей эти устройства являются многоканальными детекторами, снабженными, как правило, системой сбора и анализа информации многоканальными анализаторами. Для вы-

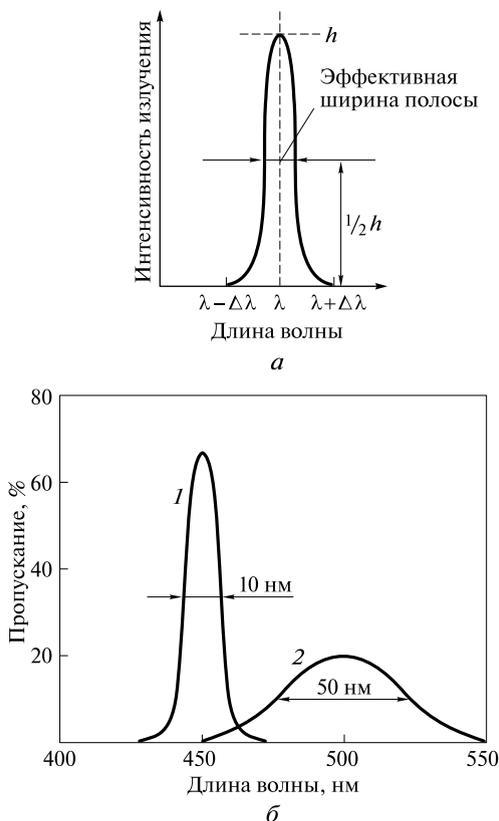


Рис. 8.3. Аппаратная функция монохроматора:

*a* — общий случай; *б* — 1 — интерференционный фильтр (эффективная ширина полосы ~ 10 нм); 2 — светофильтр (~ 50 нм)

деления полезного сигнала и его дополнительной обработки (улучшения отношения сигнал : шум) обычно применяют сопряженный с прибором компьютер.

Характеристикой качества детектируемого сигнала  $P_s$ , определяющей погрешность измерения спектра, является отношение средней амплитуды сигнала ( $S$ ) к среднему значению амплитуды шума ( $N$ ):

$$P_s = \frac{S}{N}. \quad (8.20)$$

Качество сигнала зависит от времени его накопления и определяет точность измерения спектра.

## 8.4. Атомные спектральные методы

### 8.4.1. Основные принципы атомного спектрального анализа

Аналитическая атомная спектроскопия охватывает совокупность методов элементного анализа, основанных на преобразовании анализируемых проб в состояние отдельных свободных атомов, концентрации которых затем измеряют спектроскопически. Можно выделить четыре основные ветви атомной спектromетрии: абсорбционная, эмиссионная, флуоресцентная и ионизационная. Первые две наиболее распространенные и универсальные.

Главные задачи аналитической атомной спектromетрии состоят в достижении наиболее низких пределов обнаружения (вплоть до единичных атомов) и наиболее широкого динамического диапазона (в пределе — от единичных атомов примесей до 100%-го содержания), уменьшении влияния состава основы, максимально полном устранении спектральных наложений, минимизации временных и трудовых затрат на пробоподготовку и переходе от многостадийных методов к прямым. Продолжаются также фундаментальные работы по созданию методов абсолютного и безэталоного анализа, чтобы избавиться от необходимости градуировки по стандартным образцам. Все большую роль играет разработка программного обеспечения, что в ряде случаев существенно облегчает задачу учета сложных составляющих фона, обеспечивает возможности цифровой обработки (усреднения) шумов и повышает точность анализа за счет использования корреляционных моделей и нейросетевых алгоритмов (см. гл. 19).

В настоящее время наибольшую популярность завоевали спектрометры на основе индуктивно связанной плазмы (ИСП) с масс-спектрометрическим или атомно-эмиссионным способом детектирования. Это связано с тем, что при концентрации электронов  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  индуктивная плазма в аргоне, разогретая до 6 000 — 10 000 К, является практически идеально линейным (т. е. мало зависящим от состава образца и обеспечивающим линейную пропорциональность между концентрацией определяемого элемента и аналитическим сигналом) атомизатором и ионизатором. Фактически любая требуемая чувствительность в подавляющем большинстве практических задач может быть обеспечена при помощи серийных коммерческих приборов, в частности ИСП-масс-спектро-

метров (ИСП-МС). В особо сложных случаях используют спектрометры высокого разрешения с двойной фокусировкой ионов.

Атомно-абсорбционные, дуговые и искровые эмиссионные спектрометры остаются более дешевой альтернативой ИСП-МС-спектрометрам и ИСП-атомно-эмиссионным (ИСП-АЭС) спектрометрам. Более того, по практическому применению лидирующее положение в течение многих десятилетий занимают атомно-абсорбционные спектрометры. В самое последнее время по распространенности к ним начинают приближаться ИСП-АЭС-спектрометры.

Производительность анализаторов достигла достаточно высокого уровня, в результате аналитик нередко способен проводить тысячи рутинных анализов в день. Основная тенденция сейчас заключается в том, чтобы меньшими ресурсами делать больше и быстрее, используя современные аналитические приборы.

Дальнейшее развитие метода ИСП-АЭС идет по пути упрощения пробоподготовки и улучшения способа введения пробы, общего удешевления, насыщения программным обеспечением для автоматизации процедуры анализа и обработки результатов, увеличения скорости (продуктивности) анализа и уменьшения габаритов аппаратуры.

Атомные спектры возникают при испускании или поглощении электромагнитного излучения свободными атомами. Эти спектры являются линейчатыми, т. е. состоят из отдельных линий, соответствующих квантовому переходу между дискретными энергетическими уровнями атома  $E_m$  и  $E_n$ :

$$\bar{\nu}_{mn} \equiv \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc}(E_m - E_n) \equiv \frac{\Delta E_{mn}}{hc}, \quad (8.21)$$

где, как и ранее, знак тождества ( $\equiv$ ) введен для обозначения равенства одинаковых величин, отличающихся лишь обозначениями.

В атомной спектроскопии величину  $\Delta E_{mn}/(hc) = \bar{\nu}_{mn}$  называют *разностью термов* и часто обозначают  $\Delta F_{mn}$ :

$$\bar{\nu}_{mn} = \frac{\Delta E_{mn}}{hc} = \Delta F_{mn}. \quad (8.22)$$

Атомные спектры наблюдаются в видимой, УФ и ближней ИК областях спектра. Эмиссионные спектры атомов получают при их возбуждении различными способами, например нагреванием в пламени, возбуждением в электрическом разряде, электронным ударом, действием мощного лазерного излучения, приводящим к образованию плазмы.

Атомные спектры обладают ярко выраженной индивидуальностью, обусловленной характеристичностью энергетических переходов для каждого элемента. Атом каждого элемента имеет свой спектр. Образующиеся из данного элемента при его последовательной ионизации положительно заряженные ионы также имеют свой характеристический, индивидуальный спектр. Линии в этих спектрах обозначают римскими цифрами. Так, линиям Fe, Fe<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> в спектрах железа соответствуют обозначения FeI, FeII, FeIII.

*Спектральная линия* характеризуется тремя основными параметрами: положением, интенсивностью и шириной.

*Положение* спектральной линии определяется возможными квантовыми переходами в атоме или ионе. Из квантовой механики известно, что для

описания возможных квантовых переходов используют четыре квантовых числа:

- 1) *главное* —  $n = 1, 2, 3, \dots$  (квантование энергии электрона в атоме);
- 2) *орбитальное* —  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$  (квантование импульса);
- 3) *магнитное* —  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  (квантование вектора момента импульса электрона во внешнем магнитном поле);
- 4) *спиновое* —  $s = \pm 1/2$ .

В атоме не могут находиться два электрона с четырьмя одинаковыми квантовыми числами (*принцип Паули*), т.е. на одном энергетическом уровне с одинаковыми значениями  $n, l, m$  могут быть всего лишь два электрона, но с разными значениями  $s$ . Следовательно, максимальное число электронов на энергетическом уровне с фиксированным главным квантовым числом  $n$  равно  $2n^2$ .

Для удобства вычислений в спектроскопии вводят также квантовое число полного углового момента электрона  $j = l + s$  и суммарные числа с учетом всех электронов в атоме (суммирование проводят для всех возможных значений индекса  $k$ ):

$$L = \sum l_k, \quad J = \sum j_k, \quad S = \sum s_k.$$

Оказывается, что в атомных спектрах проявляются не все возможные квантовые переходы, а лишь разрешенные так называемыми «правилами отбора»: при излучении или поглощении фотона возможны не любые изменения квантовых чисел. Правила отбора определяют наиболее вероятные энергетические переходы среди всех возможных комбинаций атомных термов. Например, в атоме с одним внешним электроном разрешенными являются переходы между такими уровнями, для которых орбитальное квантовое число  $l$  изменяется на единицу, т.е.  $\Delta l = \pm 1$ . Поэтому возможны переходы между  $s$ -уровнями, для которых  $l = 0$ , и  $p$ -уровнями ( $l = 1$ ). Возможны также переходы между  $p$ -уровнями ( $l = 1$ ) и  $d$ -уровнями ( $l = 2$ ). Переходы между  $s$ - и  $d$ -уровнями или  $p$ - и  $f$ -уровнями запрещены правилами отбора, т.е. они маловероятны и интенсивность соответствующих этим переходам спектральных линий низкая.

Энергетические состояния атома обычно обозначают таким образом:

$$L = 0 (S), 1 (P), 2 (D), 3 (F), 4 (G), 5 (H), \dots$$

Использование буквы  $S$  для обозначения состояния  $L = 0$  и квантового числа неудачно, однако на практике редко вызывает какие-либо затруднения. Приводя полное обозначение состояния, указывают также полный спин, но не в виде значения  $S$ . Чаще используют ряд значений  $M_S$ , который называют *спиновой мультиплетностью*. Таким образом, для состояния  $S = 1$  спиновая мультиплетность  $M_S = 3$ , так как существует три значения  $M_S$ : 1, 0, -1. Спиновую мультиплетность, равную  $(2S + 1)$ , указывают в виде верхнего индекса слева от буквы, обозначающей состояние.

В качестве примера приведем обозначения для некоторых состояний:

$L$ .....	4	2	0
$S$ .....	$1/2$	$3/2$	1
Обозначение .....	${}^2G$	${}^4D$	${}^3S$

Полный угловой момент  $J$  равен сумме:  $J = L + S$ .

Как правило, полный угловой момент указывают в виде нижнего индекса справа от буквы, обозначающей состояние.

Состояния со спиновой мультиплетностью  $S$  имеют определенные названия:

- $S = 1$  — синглет (синглетное состояние);
- $S = 2$  — дублет (дублетное);
- $S = 3$  — триплет (триплетное);
- $S = 4$  — квартет (квартетное);
- $S = 5$  — квинтет (квинтетное) и т. д.

**Пример.** Требуется найти возможные состояния  ${}^4D$ .

*Решение.* Поскольку состояние обозначено  ${}^4D$ , значит  $L = 2$ . Определим полный угловой момент  $J = L + S = 2 + S$ . Известно, что  $2S + 1 = 4$ , тогда  $S = 3/2$ . Следовательно,  $J = 2 + 3/2 = 7/2$  и полный угловой момент может принимать следующие значения:  $7/2, 5/2, 3/2, 1/2$ .

Таким образом, состояния  ${}^4D$  описываются следующим образом:

$L$ .....	2	2	2	2
$M_S$ .....	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$J$ .....	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$
${}^{2S+1}D_J$ .....	${}^4D_{7/2}$	${}^4D_{5/2}$	${}^4D_{3/2}$	${}^4D_{1/2}$

*Интенсивность* спектральной линии  $I(\bar{\nu})$  определяется не только вероятностью энергетического перехода, но и заселенностью уровня  $E_i$ , т. е. числом атомов или ионов с энергией  $E_i$ . Заселенность энергетического уровня  $N_i$  можно рассчитать по *формуле Больцмана*:

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (8.23)$$

где  $N_0$  — общее число частиц;  $k = 1,3806222 \cdot 10^{-23}$  Дж · К<sup>-1</sup> — константа Больцмана;  $T$  — абсолютная температура, К.

Сумма заселенностей всех энергетических уровней равна общему числу частиц  $N_0$  в системе. В соответствии с распределением Больцмана в основном состоянии с минимальной энергией  $E_0$  находится наибольшее число частиц. Заселенности верхних возбужденных энергетических уровней уменьшаются с ростом энергии  $E_i$  по экспоненциальному закону.

Уровни с одинаковой энергией  $E_i$  называют *вырожденными*. Символом  $g_i$  принято обозначать *кратность вырождения* уровня (число уровней с одинаковой энергией).

Поскольку сумма заселенностей всех энергетических уровней равна общему числу частиц  $N_0$  в системе, отношение заселенностей двух энергетических уровней, скажем  $E_0$  и  $E_1$ , будет определяться соотношением

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right), \quad (8.24)$$

где  $g_1, g_0$  — кратность вырождения уровня  $E_1$  и  $E_0$  соответственно.

Как видно из формулы (8.24), отношение заселенностей при данной температуре  $T$  определяется энергетическим интервалом  $\Delta E = E_1 - E_0$ , и с ростом температуры доля возбужденных частиц с энергией  $E_1$  возрастает. При  $T \rightarrow \infty$  имеем  $N_1 \rightarrow N_0$ , если  $g_1 = g_0$ .

Форма спектральной линии отличается от бесконечно узкой линии, которую можно было бы ожидать в соответствии с формулой Бора (8.16). Если бы энергии  $E_m$  и  $E_n$  имели строго определенные значения, то спектры соответствовали бы монохроматическому излучению (ширина линии  $\Delta\lambda \rightarrow 0$ ). В действительности энергии  $E_m$  и  $E_n$  не строго фиксированы: из-за различных воздействий (возмущений) они в той или иной степени «размыты». Поэтому спектральная линия имеет некоторую ширину  $\Delta\lambda$  (или  $\delta\nu$  на шкале частот), определяемую степенью «размытости» — неопределенностью положения соответствующей пары энергетических уровней. Такое явление называют *уширением* спектральной линии. Основными причинами уширения спектральных линий являются:

- 1) естественное или радиационное уширение;
- 2) уширение за счет теплового движения (или так называемое *доплеровское уширение*);
- 3) уширение спектральных линий вследствие взаимодействия излучающего атома с частицами окружающей среды.

*Естественная ширина* спектральных линий связана с неопределенностью энергии стационарных состояний атома. Энергия системы  $E$  может быть известна лишь с точностью  $\delta E$ , связанной с временем жизни состояния  $\tau$  (временем излучения фотона). Это фундаментальный закон — *принцип неопределенности Гейзенберга*. Для излучения его можно записать в виде

$$\delta E \tau \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar. \quad (8.25)$$

Поскольку в соответствии с формулой Планка (8.5):

$$\delta E = h\Delta\nu, \quad (8.26)$$

для естественного уширения линии  $\delta\nu_{nat}$  получаем

$$\delta\nu_{nat} = \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (8.27)$$

Для видимой области спектра время излучательного перехода  $\tau \sim 10^{-8}$  с. Следовательно, в шкале длин волн естественное уширение линии  $\delta\lambda_{nat} \sim 10^{-5}$  нм весьма мало по сравнению с наблюдаемой шириной линий (она больше по крайней мере в 100 раз). Таким образом, уширение спектральных линий обусловлено другими причинами.

Прежде всего уширение линии обусловлено тепловым движением излучающих частиц из-за *эффекта Доплера*. Тепловое движение излучающих атомов или ионов относительно детектирующего устройства приводит к изменению частоты излучения в соответствии с эффектом Доплера на величину

$$\delta\nu_D = \frac{u}{c} \nu, \quad (8.28)$$

где  $u \ll c$  — проекция скорости движения излучающего атома или иона на ось, вдоль которой ориентирован детектор.

В газе частицы движутся по всем направлениям, поэтому доплеровский сдвиг  $\delta\nu_D$  для каждой из них различен. При тепловом равновесии все направления движения равновероятны и распределение скоростей частиц изотропно. Наиболее вероятная скорость частиц массой  $M$  при температуре газа  $T$  соответствует максимуму функции распределения скоростей:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{2kT}{M}}. \quad (8.29)$$

Поэтому доплеровское уширение спектральной линии с учетом уравнений (8.28), (8.29) равно

$$\delta\nu_D = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M}} v \approx 7,16 \cdot 10^{-7} v \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (8.30)$$

Доплеровское уширение является серьезным препятствием для измерения спектральных характеристик близко расположенных оптических переходов.

**Пример.** Рассмотрим спектр атома натрия, имеющего электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  с легко возбуждаемым внешним электроном  $3s$ . Переходу этого электрона из состояния  $3s$  в состояние  $3p$  соответствует желтая линия — дублет с  $\lambda = 589$  нм (переход  $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$ ) и дублет с  $\lambda = 589,6$  нм (переход  $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$ ). Линии имеют дублетную структуру за счет сверхтонкого расщепления основного состояния на  $\sim 0,002$  нм. Это наиболее яркие линии, с которых начинается главная серия в спектре атома натрия (рис. 8.4). Доплеровское уширение резонансных линий превышает расщепление, равное 0,002 нм, для каждой из линий дублета уже при температуре  $T > 500$  К:

$$\delta\nu_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot 589 \sqrt{\frac{500}{22,99}} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ нм.}$$

При повышении плотности газа, состоящего из излучающих атомов, ионов и молекул, уже невозможно пренебречь их взаимодействиями. На атомы воздействуют поля окружающих атомов, молекул, электронов и ионов. Вследствие столкновений излучающего атома с другими нейтральными и заряженными частицами в разряде время жизни атома  $\tau$  в возбужденном состоянии сокращается. Это ведет к дополнительному уширению линии, так как ширина линии обратно пропорциональна времени жизни атома в возбужденном состоянии в соответствии с уравнением (8.27).

*Лоренцевское уширение линии*  $\delta\lambda_L$  обусловлено столкновениями излучающего атома с другими нейтральными или заряженными частицами среды. Его можно определить из уравнения (8.27), приравняв время жизни атома  $\tau$  среднему времени  $\tau_{ст}$  между столкновениями частиц (среднему времени свободного пробега частиц).

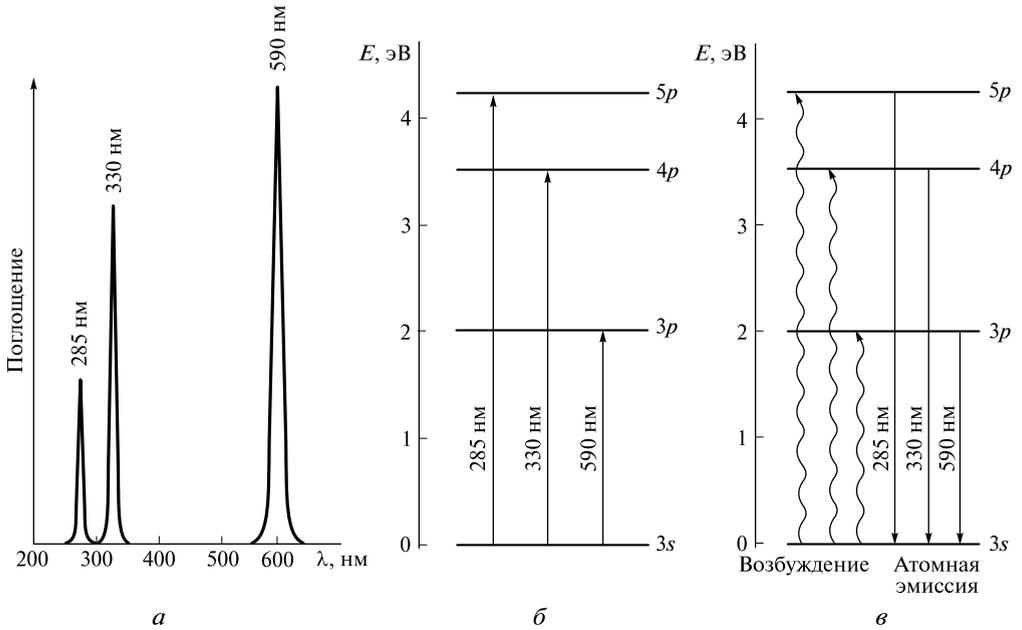


Рис. 8.4. Происхождение трех эмиссионных линий в спектре натрия (а); часть спектра поглощения паров натрия (б); электронные переходы (в), соответствующие линиям в части (б) спектра (возбуждение происходит в пламени или под действием электрического разряда)

В соответствии с газокинетической теорией средняя относительная скорость  $\bar{v}$  сталкивающихся частиц определяется их температурой и массой:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \quad (8.31)$$

где  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся частиц массой  $M_1$  и  $M_2$ :

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (8.32)$$

Средняя длина свободного (без столкновений) пробега  $\bar{L}$  определяется суммой радиусов сталкивающихся частиц  $\rho_0$  и концентрацией частиц  $n_a$  в единице объема:

$$\bar{L} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\rho_0^2 n_a}. \quad (8.33)$$

Таким образом, среднее время свободного пробега частиц составляет

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{\bar{L}}{\bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}S n_a \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\rho_0^2 n_a \bar{v}} = \frac{1}{4\rho_0^2 n_a} \sqrt{\frac{\mu}{\pi RT}}, \quad (8.34)$$

где  $S = \pi\rho_0^2$  — эффективная площадь (сечение) столкновений.

Используя уравнение (8.27), найдем лоренцевское уширение линии:

$$\delta\nu_L = \frac{1}{2\pi\tau_{ст}} = 2\rho_0^2 n_a \sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}. \quad (8.35)$$

Из соотношения (8.35) видно, что увеличение температуры приводит к дополнительному (кроме доплеровского) уширению линий. Однако в отличие от доплеровского уширения, которое не зависит от концентрации частиц (давления), лоренцевское уширение прямо пропорционально концентрации частиц  $n_a$  в единице объема.

Можно показать, что лоренцевское уширение (его также называют ударным уширением) прямо пропорционально давлению газа  $p$ :

$$p = n_a RT. \quad (8.36)$$

Подставляя выражение  $n_a$  из (8.36) в уравнение (8.35), получим лоренцевское уширение линии:

$$\delta\nu_L = 2\rho_0^2 \frac{p}{RT} \sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}} \approx 1,33 \cdot 10^{21} \rho_0^2 \frac{p}{\sqrt{\mu T}}, \quad (8.37)$$

где  $p$  — давление излучающего газа, Па.

**Пример.** При давлении  $p = 1 \cdot 10^2$  Па, температуре  $T = 1\,000$  К,  $\mu = 30$ ,  $\rho_0 = 5 \cdot 10^{-10}$  м лоренцевское уширение линии составляет  $\delta\lambda_L \sim 10^{-6}$  нм, т.е. на порядок меньше естественного уширения линии. При давлении  $p = 1$  атм имеем  $\delta\lambda_L \sim 10^{-3}$  нм, т.е. лоренцевское уширение сравнимо с доплеровским уширением уже при средних температурах.

Экспериментально наблюдаемая ширина линии  $\delta\nu_\Sigma$  приблизительно равна сумме рассмотренных выше вкладов, а также разных инструментальных факторов, совокупность которых обозначим  $\delta\nu_{inst}$ :

$$\delta\nu_\Sigma \approx \delta\nu_{nat} + \delta\nu_D + \delta\nu_L + \delta\nu_{inst}. \quad (8.38)$$

Влияние этих факторов неодинаково в различных методах анализа. Понимание причин уширения спектральных линий необходимо для выбора оптимальных условий измерения аналитического сигнала и идентификации спектров.

Большую ценность для спектрометрических целей представляет чрезвычайно узкая спектральная ширина линии излучения диодных лазеров (обычно  $\sim 10^{-5}$  нм). Лазерное излучение можно сканировать по всем длинам волн линии поглощения. Тем самым определяют фоновое неселективное поглощение на обоих краях линии поглощения, т.е. отпадает необходимость градуировки по опорному лучу. Регистрировать сигнал можно непосредственно фотодиодом без использования дисперсионных оптических приборов (монохроматоров, спектрометров), при этом высокая разрешающая способность определяется узостью спектральной линии лазера. Кроме того, спектральное разрешение диодных лазеров достаточно для прямой селекции изотопов легких (Li) и тяжелых (U) элементов.