

Лекція 3

СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Люмінесценція
2. Люмінесцентний аналіз
3. Спектроскопія. Історія виникнення і класифікація.
4. Оптичні спектри
5. Спектральний аналіз
6. Прилади, що використовуються в спектральному аналізі

1. Люмінесценція

Окрім теплового спостерігають ще один вид випромінювання – так звану *люмінесценцію*. *Фотолюмінесценція* виникає при опромінюванні речовини видимим світлом, рентгенівським або гамма-випромінюванням. Деякі хімічні реакції в речовині супроводжуються *хемілюмінесценцією*.

Причиною всіх люмінесцентних явищ є перехід джерел люмінесцентного свічення в збуджений стан. Зазвичай у збудженому стані частинки речовини (центри люмінесценції) знаходяться 10^{-8} с. Така тривалість збудженого стану характерна для *флуоресценції* (від латів. fluo — течія). Для неї характерний час висвічення центрів люмінесценції порядку $10^{-8} — 10^{-9}$ с. Флуоресценцію спостерігають при опромінюванні світлом деяких рідин і газів. Наприклад, керосин під дією денного світла дає слабе голубувате фотолюмінесцентне свічення. Розчини багатьох фарбників під дією ультрафіолетового світла, що створюється ртутною лампою, світяться видимим світлом.

Іноді збуджений стан центрів люмінесценції зберігається порівняно довго — від 10^{-4} з до десятків хвилин. Відповідно збільшується і тривалість люмінесценції. Люмінесцентне свічення, яке зберігається тривалий час після припинення дії збудника свічення, називають *фосфоресценцією*. Фосфоресценцію спостерігають у деяких твердих тіл, наприклад, у кристалічного порошку сірчастого цинку. Якщо покрити таким порошком поверхню картону, вийде екран, що фосфоресціює, що зберігає люмінесцентне свічення протягом декількох хвилин після того, як припинить свою дію джерело, що викликало люмінесценцію.

Слід вказати, що ділення явища люмінесценції на флуоресценцію і фосфоресценцію є певною мірою умовним. Провести точну межу часів тривалості обох видів люмінесценції неможливо.

Вивчаючи явище фотолюмінесценції для ультрафіолетових променів і близьких до них ділянок спектрів електромагнітних хвиль, Дж. Стокс експериментально встановив, що *речовина випускає, як правило, світло з більшою довжиною хвилі, чим світло, яке викликає явище фотолюмінесценції* (правило Стоксу).

У квантовій оптиці правило Стоксу отримує просте пояснення на основі закону збереження енергії. Насправді, якщо на речовину падає світло

частотою ν то його фотони несуть енергію $h\nu$. Відбувається поглинання речовиною фотона з цією енергією і поява нового фотона $h\nu_{\text{люм}}$ з меншою енергією. Різниця енергій фотонів витрачається на різні неоптичні процеси. Якщо ν є частота власного люмінесцентного випромінювання самої речовини, то, за законом збереження енергії

$$h\nu = h\nu_{\text{люм}} + \Delta E \text{ або } \nu = \nu_{\text{люм}} + \Delta E/h \quad (3.1)$$

де ΔE – частина енергії фотона, витрачена на неоптичні процеси.

Зазвичай $\Delta E > 0$ і $\nu < \nu_{\text{люм}}$ тобто $\lambda_{\text{люм}} > \lambda$. Це і є правило Стоксу.

Іноді правило Стоксу порушується, і світло люмінесценції має меншу довжину хвилі, чим довжина хвилі збудливого випромінювання, тобто $\lambda_{\text{люм}} < \lambda$. (*антистоксове свічення*). Тут також відбувається поглинання фотона збудливого випромінювання з енергією $h\nu$ і народження нового фотона з енергією $h\nu_{\text{люм}} = h\nu + \Delta E$ за рахунок внутрішньої енергії речовини.

Дане пояснення закону Стоксу і відхилень від нього було запропоноване А. Ейнштейном в 1905 р. в тій же статті, де була дана теорія зовнішнього фотоефекту.

Люмінесцентне свічення лежить в основі якісного і кількісного *люмінесцентного аналізу* складу речовини. По інтенсивності спектральних ліній люмінесценції визначають надмалі домішки (порядка 10^{-11} г в 1 г досліджуваної речовини). Люмінесцентний аналіз широко застосовують в різних галузях промисловості, для дослідження сировини і матеріалів, медицині, біології і тому подібне.

2. Люмінесцентний аналіз

Люмінесцентний аналіз – метод дослідження різних об'єктів, заснований на спостереженні їх *люмінесценції*. При люмінесцентному аналізі спостерігають або власне свічення досліджуваних об'єктів (наприклад, пари досліджуваного газу), або свічення спец. люмінофорів, якими обробляють досліджуваний об'єкт. Найчастіше збуджують *фотолюмінесценцію* об'єкту, проте в деяких випадках застосовують для люмінесцентного аналізу *катодолюмінесценцію*, *радіолюмінесценцію* і *хемілюмінесценцію*. Фото збудження зазвичай проводять кварцевими ртутними лампами, а також ксеноновими лампами, електричною іскрою, лазерним променем. Реєструють люмінесценцію зазвичай візуально або за допомогою фотоелектронних приладів, які підвищують точність.

При кількісному і якісному хімічному (спектральному) люмінесцентному аналізі реєструють найчастіше самостійне свічення речовин.

Кількісний хімічний люмінесцентний аналіз — визначення концентрації речовини в сумішах — здійснюють по інтенсивності його спектральних ліній (при малій оптичній товщині і концентраціях, менших 10^{-4} — 10^{-5} г/см³). Чутливість кількісного люмінесцентного аналізу дуже велика і досягає 10^{-10} г/см³ при виявленні ряду органічних речовин. Це дозволяє використовувати люмінесцентний аналіз для контролю чистоти речовини. Променем газового

лазера вдається порушувати люмінесценцію окремих ізотопів і проводити, т.з. ізотопний люмінесцентний аналіз.

Якісний хімічний люмінесцентний аналіз дозволяє виявляти і ідентифікувати деякі речовини в сумішах. В цьому випадку за допомогою *спектральних приладів* вивчають розподіл енергії в спектрі люмінесценції речовин при низьких температурах і у в'язких розчинах (маслах). Деякі не люмінесцуючі речовини виявляють по люмінесценції продуктів їх взаємодії, з речовинами, що спеціально додаються.

У *сорттовому люмінесцентному аналізі* по характеру люмінесценції розрізняють предмети, що здаються однаковими. Він застосовується для діагностики захворювань (наприклад, тканину, уражену мікроспорумом, виявляють по її яскравій зеленій люмінесценції під дією УФ випромінювання); визначення ураженості насіння і рослин хворобами; визначення змісту органічних речовин в ґрунті і тому подібне. За допомогою сорттового люмінесцентного аналізу проводять аналіз гірських порід для розвідки нафти і газів, вивчають склад нафти, мінералів, гірських порід, сортують алмази, проводять аналіз іншої сировини і матеріалів. У сорттовому люмінесцентному аналізі часто розглядають не власне свічення об'єктів, а свічення досліджуваних об'єктів, оброблених спеціальними речовинами.

Люмінесцентний аналіз знаходить застосування також в криміналістиці (для визначення достовірності документів, виявлення слідів токсичних речовин і т. п.), реставраційних роботах, дефектоскопії, при визначенні якості деяких продуктів, питної води, зміст шкідливих речовин в повітрі, продуктах харчування і тому подібне.

Люмінесцентний аналіз, в якому застосовується мікроскоп, називається люмінесцентною мікроскопією.

3. Спектроскопія. Історія виникнення і класифікація.

Спектроскопія – розділ фізики, присвячений вивченню спектрів електромагнітного випромінювання. Методами спектроскопії досліджують рівні енергії атомів, молекул і утворених з них макроскопічні систем, а також квантові переходи між рівнями енергії, що дає важливу інформацію про будову і властивості речовини. Найважливіші області застосування – спектральний аналіз і астрофізика.

Основні етапи розвитку спектроскопії – відкриття і дослідження на початку 19 століття ліній поглинання в сонячному спектрі (фраунгоферових ліній), встановлення зв'язку спектрів випускання і поглинання (Р. Р. Кірхгоф. 1859) і виникнення на її основі спектрального аналізу. З його допомогою вперше вдалося визначити склад астрономічних об'єктів – Сонця, зірок, туманностей. У 2-й половині 19 – початку 20 століть спектроскопія продовжувала розвиватися як емпірична наука, був накопичений величезний експериментальний матеріал, встановлені закономірності в розташуванні спектральних ліній і смуг. У 1913 р. Н. Бор пояснив ці закономірності на основі квантової теорії, згідно якої спектри електромагнітного випромінювання виникають при квантових переходах між рівнями енергії

атомних систем відповідно до постулатів Бору. Надалі спектроскопія зіграла велику роль в створенні квантової механіки і електродинаміки квінти, які, у свою чергу, стали теоретичною базою сучасної спектроскопії.

Спектроскопія ділиться на області по різних ознаках. По діапазонах довжин (або частот) електромагнітних хвиль в спектроскопії виділяють: *радіоспектроскопію*, що охоплює область радіохвиль; *субміліметрову* спектроскопію; *мікрохвильову* спектроскопію; *оптичну* спектроскопію, що вивчає спектри оптичні і *інфрачервону* спектроскопію, що містить, спектроскопію *видимого* випромінювання і *ультрафіолетову* спектроскопію; *рентгенівську* спектроскопію і *гамма-спектроскопію*. Специфіка кожної з цих областей спектроскопії заснована на особливостях електромагнітних хвиль відповідного діапазону і методах отримання і дослідження спектрів. У радіоспектроскопії застосовуються радіотехнічні методи; у рентгенівській — рентгенівські методи отримання і дослідження спектрів; у гамма-спектроскопії — експериментальні методи ядерної фізики; у оптичній спектроскопії — оптичні методи у поєднанні з методами сучасної радіоелектроніки. Часто під терміном «спектроскопія» розуміють лише оптичну спектроскопію.

Відповідно до відмінності конкретних експериментальних методів виділяють спеціальні розділи спектроскопії — інтерференційну, засновану на застосуванні інтерферометрів, вакуумну спектроскопію, лазерну спектроскопію. Одним з розділів ультрафіолетової і рентгенівської спектроскопії є фотоелектронна спектроскопія.

По типах досліджуваних об'єктів спектроскопію розділяють на атомну, таку, що вивчає *атомні спектри*, молекулярну, таку, що досліджує *молекулярні спектри*, і спектроскопію речовини в конденсованому стані (зокрема, *спектроскопію кристалів*). Відповідно до видів руху в молекулі (електронне, коливальне, обертальне) молекулярну спектроскопію ділять на електронну, коливальну і обертальну. Аналогічно розрізняють електронну і коливальну спектроскопію кристалів. У спектроскопії атомів, молекул і кристалів застосовують методи оптичною, рентгенівською і радіоспектроскопії.

Особливу область досліджень представляє ядерна спектроскопія, в яку включають гамма-, альфа- і бета-спектроскопію; з них тільки гамма-спектроскопія відноситься до спектроскопії електромагнітного випромінювання.

4. Оптичні спектри

Оптичні спектри — спектри електромагнітного випромінювання в ІЧ, видимому і УФ діапазонах шкали електромагнітних хвиль.

Оптичні спектри розділяють на спектри випромінювання (що називаються також емісійними спектрами), спектри *поглинання* (абсорбційні спектри), *розсіювання* та *відбиття*. Оптичні спектри випромінювання отримуються від джерел світла при розкладанні їх випромінювання за довжиною хвиль λ , спектральними приборами і характеризуються функцією

$E = f(\lambda)$, що дає розподілення енергії світла, що випромінюється (E) в залежності від λ (при цьому енергію розраховують на деякий інтервал λ). Від функції $f(\lambda)$ можна перейти до функції $f(\nu)$, що дає розподілення енергії по частотам $\nu = c/\lambda$, c — швидкість світла). Оптичні спектри поглинання і розсіювання найчастіше отримуються при проходженні світла через речовину з наступним його розкладанням по λ . Оптичні спектри поглинання, розсіювання і відбиття характеризуються долею енергії світла кожної довжини хвилі відповідно, що поглинулося [$k(\lambda)$], розсіяною [$\alpha(\lambda)$] і відбитою [$R(\lambda)$]. При розсіюванні монохроматичного світла довжина хвилі λ , спектра комбінаційного розсіювання світла характеризується розподіленням енергії розсіяного світла по зміненим довжинам хвиль.

Оптичні спектри реєструють за допомогою фотографічних методів, застосовують також лічильники фотонів для УФ області, термоелементи і болометри в ІЧ області і так далі. У видимій області оптичні спектри можна спостерігати візуально. По вигляду оптичні спектри розділяють на лінійчатих, таких, що складаються з окремих спектральних ліній, відповідних дискретним значенням, смугасті, такі, що складаються з окремих смуг, кожна з яких охоплює деякий інтервал λ і суцільні (безперервні), такі, що охоплюють широкий діапазон λ .

Таблиця.3.1 – Діапазон довжин хвиль, що дають оптичні спектри

Діапазон	λ , мкм
Інфрачервоне випромінювання	103—0,74
Видиме випромінювання	0,74—0,40
Ультрафіолетове випромінювання	0,40—0,01

Строго кажучи, окрема спектр. лінія також не відповідає цілком певному значенню λ а завжди має кінцеву ширину, що характеризується деяким інтервалом $\Delta\lambda$.

Оптичні спектри виникають при квантових переходах між рівнями енергії атомів, молекул, а також твердих і рідких тіл. Оптичні спектри випускання відповідають можливим квантовим переходам з верхніх рівнів на нижні, спектри поглинання — з нижніх рівнів на верхні.

Вид оптичних спектрів залежить від стану речовини. Якщо при заданій температурі речовина знаходиться в стані термодинамічної рівноваги з випромінюванням, воно випускає суцільний спектр, розподіл енергії в якому по λ (або по ν) дається законом випромінювання Планка. Звичайно термодинамічна рівновага випромінювання з речовиною відсутня, і оптичні спектри можуть мати самий різний вигляд. Зокрема, для атомів характерні лінійчаті оптичні спектри, що виникають при квантових переходах між електронними рівнями енергії; для простих молекул типові смугасті спектри,

що виникають при переходах між електронними, коливальними і обертальними рівнями енергії.

Різним оптичним діапазнам λ (ν) відповідають різні енергії фотонів $h\nu = E_1 - E_2$ (E_1 и E_2 — енергії рівнів між якими відбувається перехід). В таблиці 1 приведені для трьох діапазонів електромагнітних хвиль приблизні інтервали λ , ν , хвильових чисел ν/c , енергій фотонів $h\nu$, а також температур випромінення T , що характеризує енергію фотонів відповідно співвідношенню $kT = h\nu$ (k - постійна Больцмана). ($h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с)

Оптичні спектри широко застосовуються для дослідження будови і складу речовини (спектроскопія, спектральний аналіз).

5. Спектральний аналіз

Спектральний аналіз — фізичні методи якісного і кількісного визначення складу речовини, засновані на отриманні і дослідженні його спектрів.

Залежно від структури речовини і його хімічного складу, а також від умов збудження, атоми або молекули речовини випромінюють (поглинають) характерні молекулярні, атомні або рентгенівські спектри, по яких можна судити про елементарний склад досліджуваної проби.

Спектральний аналіз використовують для визначення кількісного і якісного складу речовини.

Виявляється, що розжарені тверді і рідкі тіла або дуже сильно стислі гази випромінюють суцільний спектр з плавним переходом від однієї спектральної ділянки до іншого. Розріджені гази випромінюють лінійчаті (атомні) або смугасті (молекулярні) спектри, в яких розташування ліній або смуг індивідуально для даного елемента або хімічної сполуки.

Спектр поглинання виникає у тому випадку, коли світло від розжареного твердого або рідкого тіла проходить через холодніший газ. При цьому лінії поглинання точно відповідають тим лініям, які випускає сам газ при тій же температурі (закон Кірхгофа).

На Рис. 3.1 показана схема виникнення спектрів поглинання.

У першому випадку (Рис. 3.1, а) газ з температурою T_1 випускає світло, яке, пройшовши через щілину і призму, розкладається в спектр у вигляді трьох яскравих ліній на чорному фоні (лінійчатий спектр випускання). У другому випадку (Рис. 3.1, б) світло, що випускається твердим тілом з температурою $T_2 > T_1$ утворює на екрані яскравий суцільний спектр, на якому видно чорні лінії поглинання, обумовлені тим, що частина світла поглинулася холоднішим газом.

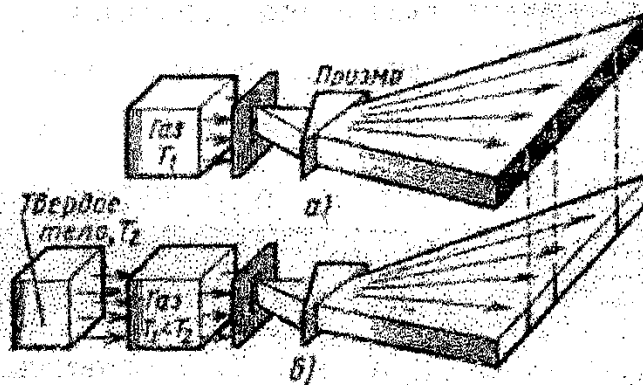


Рис. 3.1. Схема виникнення спектрів поглинання.

На основі теорії Бору легко пояснити походження і місцезнаходження ліній поглинання.

Лінії випускання виникають під час переходу електрона в атомах газу із стаціонарного стану з енергією E_n у стан з енергією $E_m < E_n$ при цьому випромінюється фотон з енергією $h\nu = E_n - E_m$. Якщо світло проходить через холодний газ, його атоми можуть поглинути тільки ті фотони, які перекладають електрон з незбудженого рівня з енергією E_m на збуджений рівень з енергією E_n так що енергія поглиненого фотона $E_{\text{погл}} = E_n - E_m = E_{\text{изл}}$ або $\nu_{\text{погл}} = \nu_{\text{изл}}$.

Для спектрального аналізу необхідні нікчемно малі кількості речовини і проводиться він дуже швидко. В цьому відношенні він у ряді випадків простіше і зручніше за хімічний аналіз. Спектральний аналіз широко застосовують для дослідження сировини і матеріалів, а також в наукових дослідженнях при визначенні складу і структури речовини. Абсолютно незамінний спектральний аналіз в астрономії, де він є єдиним джерелом всіх наших відомостей про хімічний склад небесних тіл.

Основа спектрального аналізу – спектроскопія атомів і молекул, його класифікують по меті аналізу і типах спектрів. *Атомний спектральний аналіз (АСА)* визначає елементний склад зразка по атомних (іонних) спектрах випускання і поглинання; *молекулярний спектральний аналіз (МСА)* – молекулярний склад речовини по молекулярних спектрах поглинання, люмінесценції і комбінаційного розсіяння світла. *Емісійний спектральний аналіз* проводять по спектрах випускання атомів, іонів і молекул, збудженим різними джерелами електромагнітного випромінювання в діапазоні від ν -випромінювання до мікрохвильового. *Спектральний аналіз абсорбції* здійснюють по спектрах поглинання аналізованих об'єктів (атомів, молекул, іонів речовини).

Атомний спектральний аналіз (АСА) ділиться на якісний і кількісний.

Якісний АСА здійснюють зіставленням отриманого спектру досліджуваної речовини із спектральними лініями елементів, приведеними в спеціальних таблицях і атласах. У основі *кількісного АСА* лежить співвідношення, що зв'язує концентрацію (C) визначуваного елементу з

відношенням інтенсивностей ліній визначуваної домішки (I_1) і лінії порівняння (I_2): $I_1/I_2 = aC^b$ (постійні a і b визначаються досвідченим шляхом) або $\lg(I_1/I_2) = b \lg C + \lg a$.

За допомогою стандартних зразків (не менше три) можна побудувати графік залежності $\lg(I_1/I_2)$ від $\lg C$ (градуювальний графік, Рис. 3.2) і визначити по ньому a і b . Значення I_1 і I_2 можна отримувати безпосередньо шляхом фотоелектричних вимірювань або шляхом фотометрирування (вимірювання щільності почорніння) на мікрофотометрі ліній визначуваної домішки і лінії порівняння при фотореєстрації.

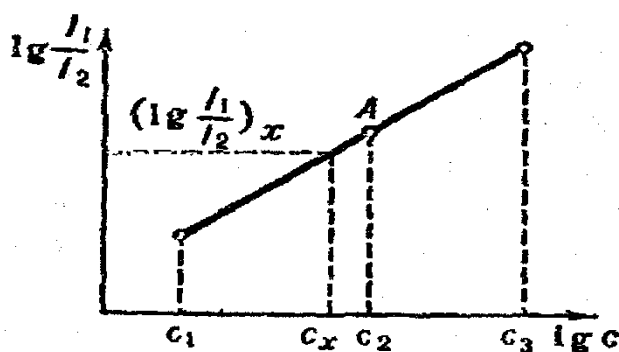


Рис. 3.2 Градуировальный графік (метод трьох еталонів).

У емісійному АСА для отримання спектрів випускання досліджуваної речовини відбирають представницьку пробу, що відображає його склад, і вводять її в джерело випромінювання (атомізатор). Тут тверді і рідкі проби випаровуються, з'єднання диссоціює і вільні атоми (іони) переходять в збуджений стан. Випромінювання, що випускається ними, розкладається в спектр і реєструється (або спостерігається візуально) за допомогою спектрального приладу.

Для збудження спектру в АСА використовують різні джерела світла і відповідно різні способи введення в них зразків. Вибір джерела залежить від конкретних умов аналізу об'єкту. Тип джерела і спосіб введення в нього проби складають головний зміст часних методик АСА. Першим штучним джерелом світла в АСА було полум'я газового пальника — джерело, вельми зручне для швидкого і точного визначення багатьох елементів. Температура полум'я горючих газів невисока (від 2100К для суміші водень – повітря до 4500К для суміші кисень – ціан). За допомогою полум'яної фотометрії визначають близько 70 елементів по їх аналітичних лініях, а також по молекулярних смугах з'єднань, що утворюються в полум'ї.

У емісійному АСА широко використовуються електричні джерела світла. У електричній дузі постійного струму між спеціально очищеними вугільними електродами різної форми, в канали яких поміщають досліджувану речовину в подрібненому стані, можна проводити одночасно визначення десятків елементів. Вона забезпечує відносно високу температуру нагріву електродів і сприятливі умови збудження атомів проби в дуговій

плазмі, проте точність цього методу невисока із-за нестабільності розряду. Підвищуючи напругу до 300—400В або переходячи до високовольтної дуги (3—4 кВ), можна збільшити точність аналізу.

Стабільніші умови створює *дуга змінного струму*. У сучасних генераторах дуги змінного струму можна отримувати різні режими збудження (низьковольтну дугу, іскру, ВЧ іскру, дугу змінного струму, імпульсний розряд і т. д.). Такі джерела світла з різними режимами використовують при визначенні металів і важкозбудливих елементів (вуглець, галогени, гази, що містяться в металах, і т. д.). Високовольтна: зконцентрована іскра служить головним чином джерелом світла при аналізі металів. Стабільність іскрового розряду дозволяє отримувати високу відтворюваність аналізу, проте складні процеси, що відбуваються на поверхнях електродів, приводять до зміни складу плазми розряду. Щоб усунути це явище, проводять попереднє випалення проб, нормують форму і розміри проб і стандартних зразків.

У емісійному АСА перспективне застосування *стабілізованих форм* електричного розряду, що отримуються в плазмотронах різних конструкцій, ВЧ індукційного розряду, СВЧ розряду, що створюється магнетронними генераторами, ВЧ факельного розряду.

За допомогою різних прийомів введення аналізованих речовин в плазму цих розрядів (продування порошків, розпилювання розчинів і т. д.) значно підвищена відносна точність аналізу (до 0,5—3%), в т.ч. і компонентів складних проб, зміст яких складає десятки %.

У деяких важливих випадках аналізу чистих речовин застосування цих типів розряду знижує межі визначення домішок на 1—2 порядки (до 10^{-5} — $10^{-6}\%$).

Для аналізу чистих речовин, радіоактивних матеріалів, сумішей газів, ізотопного аналізу, спектрально-ізотопного визначення газів в металах і твердих тілах і так далі вельми перспективно опинилося використання *розряду в порожнистому катоді* і безелектродних ВЧ і СВЧ розрядів. Як джерела збудження застосовуються також *лазери* (лазерна спектроскопія).

Спектральний аналіз (ААА) Атомної абсорбції і атомно-флуоресцентний спектральний аналіз (АФА).

У цих методах пробу також випаровують в атомізаторі (у полум'ї, графітовій трубці, плазмі стабілізованого ВЧ і СВЧ розряду), В ААА світло від джерела дискретного випромінювання, проходячи через пари речовини, ослабляється, і по ступеню ослаблення інтенсивностей ліній визначуваного елементу судять про концентрацію його в пробі. ААА проводять на спеціальних спектрофотометрах.

Методика його проведення в порівнянні з іншими методами значно простіша, для нього характерна висока точність визначення не тільки малих, але і великих концентрацій елементів в пробах.

У АФА атомарні пари проби опромінюють резонансним для досліджуваного елементу випромінюванням і реєструють його

флуоресценцію. Для деяких елементів (Zn, Cd, Hg і ін.) відносні межі виявлення вельми малі (10^{-5} - $10^{-6}\%$).

АСА дозволяє проводити вимірювання ізотопного складу завдяки ізотопному зрушенню спектральних ліній (для більшості елементів потрібні прилади високої роздільної здатності, наприклад, еталон Фабрі – Перо). Ізотопний спектральний аналіз можна також проводити по електронно-коливальних спектрах молекул, визначаючи ізотопні зрушення смуг, що досягають в деяких випадках значної величини.

Експресні методи АСА широко застосовуються для дослідження сировини і матеріалів в промисловості, сільському господарстві, геології і багатьох інших областях науки, техніки, народного господарства. Значну роль АСА грає в атомній техніці, виробництві чистих матеріалів ПП, надпровідників і так далі

До спектрального аналізу відноситься також аналіз елементного складу речовини по рентгенівських спектрах (рентгенівський спектральний аналіз), по спектрах оже- і фотоелектронів (оже-спектроскопія, фотоелектронна спектроскопія), по спектрах фотопровідності і ін.

Молекулярний спектральний аналіз (МСА)

У основі МСА лежить якісне і кількісне порівняння зміряного спектру досліджуваного зразка із спектрами індивідуальних речовин. Відповідно розрізняють якісний і кількісний МСА.

У МСА використовують різні види молекулярних спектрів: обертальні (мікрохвильова і довгохвильова ІЧ області спектру); коливальні і коливально-обертальні [спектри поглинання і випромінювання в ср. ІЧ області, спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС), спектри ІЧ флуоресценції]; електронні; електро-коливальні і коливально-обертальні (спектри поглинання і пропускання у видимій і УФ областях, спектри флуоресценції). МСА дозволяє проводити аналіз малих кількостей речовини (до доль мкг і менш) в різних агрегатних станах.

Основні чинники, що визначають можливості методів МСА:

1) інформативність методу.

Умовно виражається числом спектрально вирішуваних ліній або смуг в певному інтервалі довжин волі або частот досліджуваного діапазону (для мікрохвильового діапазону воно $\sim 10^5$, для ср. ГИК області $\sim 10^3$);

2) кількість зміряних спектрів індивідуальних з'єднань;

3) існування загальних закономірностей між спектром речовини і його молекулярною будовою;

4) чутливість і вибірковість методу;

5) універсальність методу;

6) простота і доступність вимірювань спектрів.

Якісний МСА встановлює молекулярний склад досліджуваного зразка. Спектр молекули є його однозначною характеристикою.

Найбільш специфічні спектри речовин в газоподібному стані з дозволеною обертальною структурою, які досліджують за допомогою спектральних приладів високої роздільної здатності. Найчастіше

використовують *спектри ІЧ поглинання* і КРС речовин в рідкому і твердому станах, а також спектри поглинання у видимій і УФ областях. Широкому впровадженню методу КРС сприяло застосування для їх збудження лазерного випромінювання.

Для підвищення ефективності МСА в деяких випадках вимірювання спектрів комбінують з іншими методами ідентифікації речовин. Так, всього більшого поширення набуває поєднання хроматографічного розділення речовин сумішей з вимірюванням ІЧ спектрів поглинання виділених компонентів.

До якісного МСА відноситься також т.з. *структурний молекулярний аналіз*. Встановлено, що молекули, що мають однакові структурні елементи, виявляють в спектрах поглинання і випускання (що особливо коливають) загальні риси. Так, наявність сульфгідрильної групи ($-\text{SH}$) в структурі молекули спричиняє за собою появу в спектрі смуги в інтервалі частот $2565\text{—}2575\text{ см}^{-1}$, нитрильної групи ($-\text{CN}$) — смуги $2200\text{—}2300\text{ см}^{-1}$ і так далі. Присутність цих характеристичних смуг в коливальних спектрах речовин із загальними структурними елементами пояснюється характеристичною частотою і формою багато молекулярних коливань. Ця особливість коливальних (і у меншій мірі електронних) спектрів дозволяє визначати структурний тип речовини.

Застосування ЕОМ істотно спрощує і прискорює якісний аналіз. В принципі його можна повністю автоматизувати, вводячи свідчення спектральних приладів безпосередньо в ЕОМ, в пам'ять якої закладені спектральні характеристичні ознаки речовин.

Кількісний МСА по спектрах поглинання заснований на законі Бугера—Ламберта—Бєєра, що встановлює зв'язок між інтенсивностями падаючого I_0 і пройденого I через речовину світла залежно від товщини поглинаючого шару l і концентрації речовини C :

$$I = I_0 e^{-\mu Cl} \quad (3.2)$$

Коефіцієнт μ є характеристикою поглинаючої здатності визначуваного компоненту для даної частоти випромінювання. Важлива умова успішного проведення кількісного МСА — незалежність μ від l і постійність μ у вимірюваному інтервалі частот, визначуваному шириною щілини спектрофотометра. МСА по спектрах поглинання проводять переважно для рідин і розчинів, для газів він значно ускладнюється.

У практичному МСА зазвичай вимірюють т.з. оптичну щільність D :

$$D = \ln I_0 / I = \mu Cl \quad (3.3)$$

Якщо суміш складається з n речовин, що не реагують один з одним, то оптична щільність суміші на частоті ν аддитивна: $D = \sum_i^n D_{i\nu}$

Це дозволяє проводити повний або частковий аналіз багатокомпонентних сумішей. Завдання в цьому випадку зводиться до вимірювання значень оптичної щільності в m точках спектру суміші ($m > n$) і вирішення отримуваної системи рівнянь:

$$D_k = \sum_i^n ID_{ki} \quad (3.4)$$

Для кількісного МСА зазвичай користуються спектрофотометрами, що дозволяють проводити вимірювання частот в порівняно широкому інтервалі. Якщо смуга поглинання досліджуваної речовини достатньо ізольована і вільна від накладення смуг інших компонентів суміші, досліджувану спектральну ділянку можна виділити, напр., за допомогою інтерференційного світлофільтру.

На його основі конструюють спеціальні аналізатори, що використовуються в промисловості.

При кількісному МСА по спектрах КРС найчастіше інтенсивність ліній визначуваного компонента суміші порівнюють з інтенсивністю деякої лінії стандартної речовини, зміряної в тих же умовах (метод зовнішнього стандарту). У інших випадках стандартну речовину додають до досліджуваного в певній кількості (метод внутрішнього стандарту).

Серед інших методів якісного і кількісного МСА найбільшою чутливістю володіє флуоресцентний аналіз, проте він поступається методам коливальної спектроскопії в універсальності і вибірковості.

Кількісний МСА по спектрах флуоресценції заснований на порівнянні свічення розчину досліджуваного зразка зі свіченням ряду еталонних розчинів близької концентрації.

Особливе значення має флуоресцентний аналіз із застосуванням техніки заморожених розчинів в спеціальних розчинниках, напр. в парафінах. Завдяки виключно малій ширині спектральних ліній в цьому випадку вдається досягти високої порогової чутливості виявлення деяких багатоатомних ароматичних з'єднанні ($\sim 10^{-11}$ г/см).

Лазерна спектроскопія

Лазерна спектроскопія – розділ оптичної спектроскопії, методи якого засновані на використанні лазерного випромінювання. Застосування монохроматичного випромінювання лазерів дозволяє стимулювати квантові переходи між цілком певними рівнями енергії атомів і молекул (у спектроскопії, що використовує не лазерні джерела світла, вивчають спектри, що виникають в результаті переходів між величезним числом квантових станів атомів і молекул).

Перші серйозні лазерні експерименти в спектроскопії були здійснені після створення достатньо потужних лазерів видимого діапазону, випромінювання яких має фіксовану частоту. Вони були використані для збудження спектрів комбінаційного розсіяння світла. Принципово нові можливості лазерна спектроскопія придбала з появою лазерів з перебудовуваною частотою. Лазерна спектроскопія дозволила вирішити ряд важливих завдань, перед якими спектроскопія звичайних джерел світла була практично безсила. Висока монохроматичність випромінювання лазерів з перебудовуваною частотою дає можливість вимірювати дійсну форму спектральних ліній речовини, не спотворену апаратною функцією спектрального приладу. Це особливо істотно для спектроскопії газів в ІЧ

області, де роздільна здатність кращих промислових приладів звичайного типу складає $0,1 \text{ см}^{-1}$, що в 100 разів перевищує ширину вузьких спектральних ліній.

Тимчасова і просторова когерентність лазерного випромінювання, що лежить в основі методів нелінійної лазерної спектроскопії, дозволяє вивчати структуру спектральних ліній, приховану зазвичай доплеровським розширенням, тепловим рухом частинок, що викликається, в газі. Завдяки високій монохроматичності і когерентності випромінювання лазера переводить значне число частинок з основного стану в збуджений. Це підвищує чутливість реєстрації атомів і молекул – в 1 см^3 речовини вдається реєструвати включення, що складаються з 10^2 атомів або 10^{-10} молекул. Розробляються методи реєстрації окремих атомів і молекул.

Короткі і ультракороткі лазерні імпульси дають можливість досліджувати швидкоплинні (10^{-6} — 10^{-12} с.) процеси збудження, девозбудження і передачі збудження в речовині. За допомогою імпульсів направлено лазерного випромінювання можна досліджувати спектри розсіяння і флуоресценції атомів і молекул в атмосфері на значній відстані і отримувати інформацію про її склад, а також здійснювати контроль забруднення навколишнього середовища, лазерне зондування атмосфери. Фокусуючи лазерне випромінювання, можна досліджувати склад малих кількостей речовини (що мають розміри порядку довжини хвилі). Це успішно застосовується в локальному емісійному спектральному аналізі.

Прилади, вживані в лазерній спектроскопії, принципово відрізняються від звичайних спектральних приладів. У приладах, що використовують лазери з перебудовуваною частотою, відпадає необхідність в розкладанні випромінювання в спектр за допомогою диспергуючих елементів (призм, дифракційних ґрат), що є основною частиною звичайних спектральних приладів. Іноді в лазерній спектроскопії застосовують прилади, в яких випромінювання розкладається в спектр за допомогою нелінійних кристалів.

Рентгенівський спектральний аналіз

Рентгенівський спектральний аналіз – елементний аналіз речовини по його рентгенівських спектрах. Якісний рентгенівський спектральний аналіз виконують по спектральному положенню характеристичних ліній в спектрі випускання досліджуваного зразка (його основа — закон Мозлі).

Кількісний рентгенівський спектральний аналіз здійснюють по інтенсивностях цих ліній. Методами рентгенівського спектрального аналізу можуть бути визначені всі елементи з атомним номером $Z \geq 11$ (в деяких випадках — і більш легкі). Поріг чутливості рентгенівського спектрального аналізу в більшості випадків ($\sim 10^{-2}$ – $10^{-4}\%$, тривалість – декілька хвилин (разом з підготовкою проби). Рентгенівський спектральний аналіз не руйнує пробу.

Найбільш поширений вид рентгенівського спектрального аналізу – аналіз валового складу матеріалів по їх флуоресцентному рентгенівському випромінюванню — виконується по відносній інтенсивності ліній, яка вимірюється з високою точністю рентгенівською спектральною апаратурою.

Відносна точність кількісного рентгенівського спектрального аналізу коливається від 0,3 до 10% залежно від складу проби. На інтенсивність аналітичних ліній кожного елементу впливає решта всіх елементів проби, тому одній і тій же зміряній інтенсивності I_i аналітичній лінії i можуть відповідати різні концентрації C_1 C_2

(Внаслідок цього т.з. виродженість інтенсивності по концентрації можливо пояснити лише на основі загальної теорії залежності I_i від концентрації всіх n компонентів проби — вирішення системи n рівнянь зв'язку.)

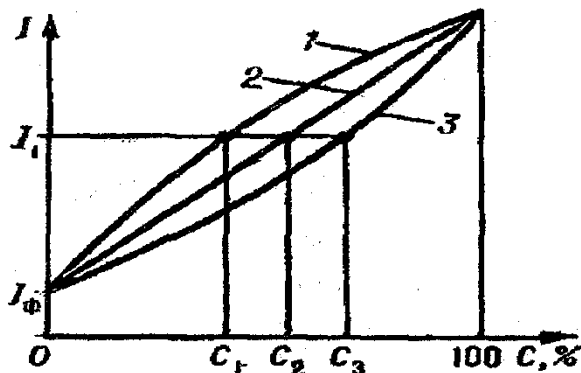


Рис. 3.3. Графіки залежності I_i аналітичній лінії i від концентрації C елементу в пробі (аналітичний графік) для випадків, коли поглинання наповнювача менше (1), рівно (2) або більше (3) поглинання визначуваного елементу. I_ϕ - інтенсивність фону.

На основі загальної теорії аналізу розроблено декілька часних методів. За відсутності в пробі елементів, що заважають, застосовують *метод зовнішнього стандарту*: вимірюють інтенсивність аналітичної лінії i по аналітичному графіку зразка відомого складу (стандарту) знаходять концентрацію досліджуваного елементу в пробі. Для багатоконпонентних проб застосовують *метод внутрішнього стандарту*, в якому ординатою аналітичного графіка служить відношення інтенсивностей визначуваного елементу i внутрішнього стандарту, — доданого в пробу в певній концентрації елементу, сусіднього в періодичній системі елементів з визначуваним. Іноді застосовують *метод добавок в пробу визначуваного елементу або наповнювача у відомій кількості*. По зміні інтенсивності аналітичної лінії можна визначити первинну концентрацію елементу. У *методі стандарту-фону* ординатою аналітичного графіка є відношення інтенсивностей аналітичної лінії i близької до неї лінії первинного рентгенівського випромінювання, розсіяного пробою. Це відношення у багатьох випадках мало залежить від складу наповнювача. Для аналізу складних багатоконпонентних проб повну систему рівнянь зв'язку розшифровують на ЕОМ методом послідовних наближень.

Рентгенівський спектральний аналіз знайшов широке застосування при дослідженні сировини і матеріалів: харчових продуктів, силікатного аналізу, маркіровки сплавів, для визначення втрат металу в шлаках і ін.

Рентгенівський мікроаналіз (локальний аналіз) ділянок проби $\sim 1-3$ мм^2 виконують за допомогою електронно-зондського мікроаналізатора по рентгенівському спектру досліджуваної ділянки. Він вимагає точного введення поправок на порядковий номер Z визначуваного елементу, поглинання його випромінювання в пробі і його флуоресценцію, що порушується гальмівний компонентой випромінювання і характеристичним випромінюванням інших елементів проби.

Мікроаналіз застосовують при дослідженні взаємної дифузії 2- і 3-компонентних систем, процесів кристалізації, локальних флуктуації складу речовини і ін.

6. Прилади, що використовуються в спектральному аналізі

Спектрометр (від спектр і грецького *metreo* – вимірюю), в широкому сенсі – пристрій для вимірювання функції розподілу деякої фізичної величини f по параметру x . Функцію розподілу електронів за швидкостями вимірює бета-спектрометр, атомів по масах — мас-спектрометр, гамма квантів по енергіях — гамма-спектрометр, енергію світлових потоків по довжинах хвиль випромінювання — оптичний спектрометр і так далі. У вузькому сенсі спектрометрами називають спектральні прилади для вимірювань оптичних спектрів $f(x)$ за допомогою фотоелектричних приймачів випромінювання.

Спектрограф (від спектр і грецького *grapho* – пишу), спектральний прилад, в якому приймач випромінювання реєструє практично одночасно весь оптичний спектр, розгорнений у фокальній площині оптичної системи. Як приймач випромінювання в спектрографі служать фотоматеріали, багатоелементні фотоприймачі або електронно-оптичні перетворювачі. Якщо реєструючий пристрій пристосований для дослідження швидко змінних за часом спектрів, то, залежно від конструкції, спектрограф називається кіносектрографом, спектрохронографом, хроносектрографом.