

Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики

Часть 1

- **1 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ**

Типы энергетических уровней и переходов

$$E = h \cdot \nu / \lambda$$

$$E(\text{эВ}) = 1241 / \lambda(\text{нм})$$

$$\lambda(\text{нм}) = 10^7 / \nu \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\lambda(\text{мкм}) \cdot \nu \cdot \text{см}^{-1} = 10^4$$

h - постоянная Планка
 ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с)
 c - скорость света
 ($3,0 \cdot 10^8$ м·с⁻¹)

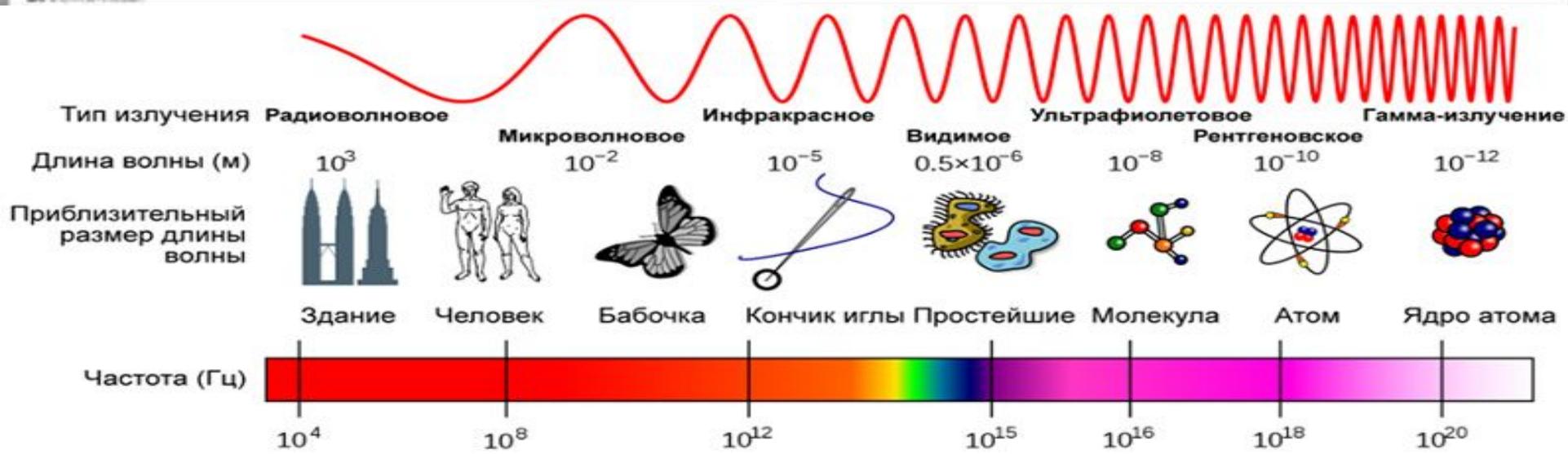


Таблица 1 – Области электромагнитных волн

Диапазон	ν , Гц	λ ,		ν , см ⁻¹	E, эВ
		в используемых единицах			
γ — излучение Рентгеновская	$> 3 \cdot 10^{19}$ $3 \cdot 10^{19} - 10^{16}$	$< 0,1, \text{ \AA}^\circ$ $10^{-1} - 10^2, \text{ \AA}^\circ$	$< 10^{-11}$ $10^{-11} - 10^{-8}$		$> 0,1 \text{ МэВ}$ $0,1 - 100 \text{ кэВ}$
Оптический	Ультрафиолетовая область (УФ):				
	дальняя зона (вакуумная)	$10^{16} - 10^{15}$	$10 - 200, \text{ нм}$	$10^{-8} - 2 \cdot 10^{-7}$	$6 - 120 \text{ эВ}$
	ближняя зона	$10^{15} - 7,5 \cdot 10^{14}$	$200 - 400, \text{ нм}$	$2 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	$3 - 6 \text{ эВ}$
	Видимая	$(7,5 - 4) \cdot 10^{14}$	$400 - 750, \text{ нм}$	$(4 - 7,5) \cdot 10^{-7}$	$3 - 1,7 \text{ эВ}$
	Инфракрасная (ИК):				
	ближняя зона	$(4 - 1,2) \cdot 10^{14}$	$0,75 - 2,5, \text{ мкм}$	$7,5 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6}$	$13 \text{ 000} - 4 \text{ 000}$
средняя зона	$1,2 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{12}$	$2,5 - 50, \text{ мкм}$	$2,5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$	$4 \text{ 000} - 200$	$0,03 - 0,5 \text{ эВ}$
дальняя зона (тегерцовая)	$6 \cdot 10^{12} - 10^{11}$	$50 - 10^3, \text{ мкм}$ $0,05 - 1 \text{ мм}$	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$	$200 - 10$	
Радио частотный	Микро волновая (ЭПР)	$10^{11} - 10^9$	$0,1 - 10, \text{ см}$	$10^{-3} - 0,1$	$10 - 0,1$
	Радио частотная (ЯМР)	$10^9 - 10^5$	$0,1 - 10^3, \text{ м}$	$0,1 - 10^3$	

$$E = hc/\lambda$$

$$E(\text{эВ}) = 1241 / \lambda(\text{нм})$$

$$\lambda(\text{нм}) = 10^7 / \nu \cdot \text{см}^{-1}$$

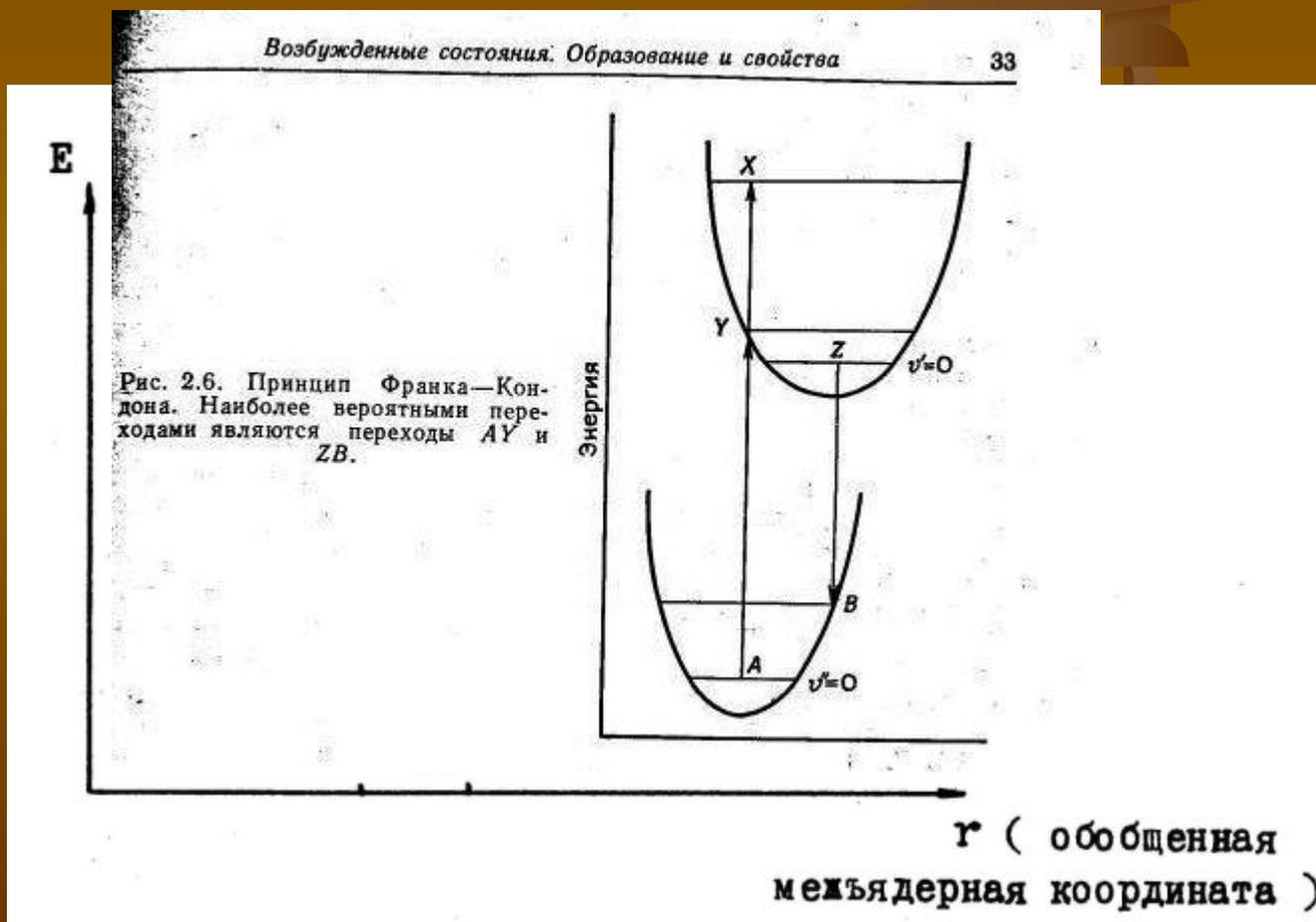
$$\lambda(\text{мкм}) \nu \cdot \text{см}^{-1} = 10^4$$

h - постоянная Планка
($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$).
 c - скорость света
($3,0 \cdot 10^8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$).

Поглощение энергии

$$E = E_{\text{эл.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{вр.}}$$

в соответствии с принципом Франка-Кондона: во время электронного перехода и последующей ионизации межъядерные расстояния (и, следовательно, геометрия) в ионизируемой молекуле не изменяются.



Основной закон светопоглощения

- Связь между интенсивностями световых потоков I_0 , I с концентрацией поглощающего вещества и толщиной слоя раствора устанавливает объединённый закон Бугера-Ламберта-Бера.

A – оптическая плотность (логарифм отношения падающего потока излучения I_0 к прошедшему I).

$$A = \lg(I_0/I).$$

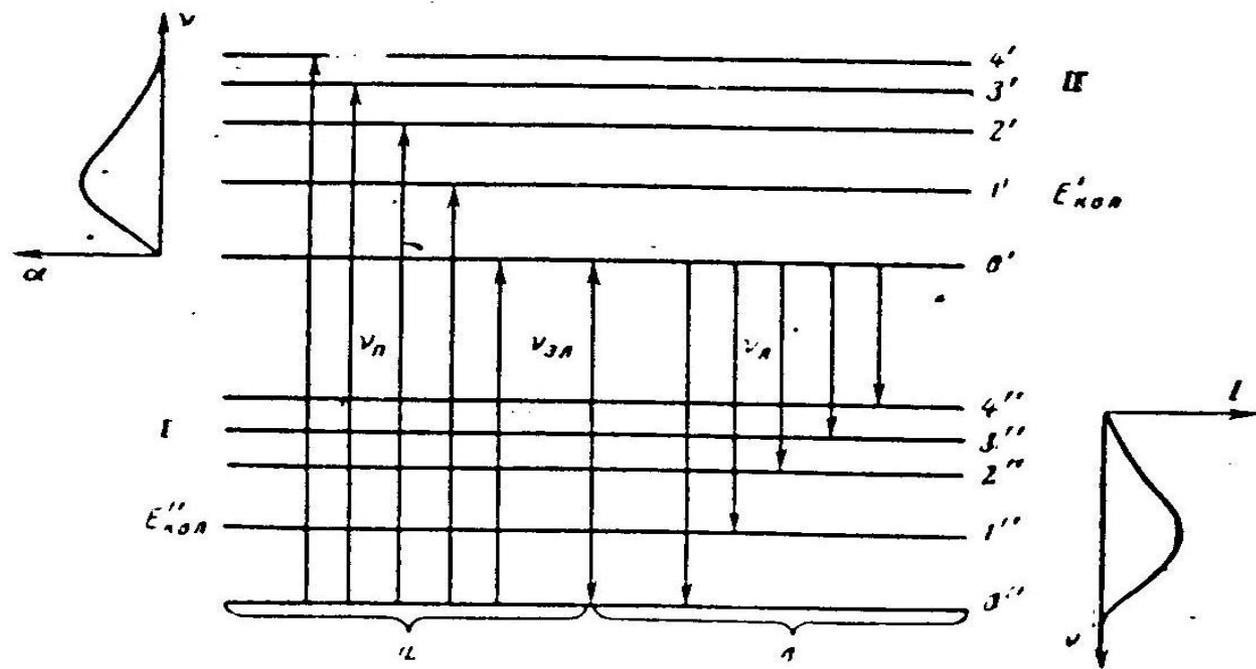
ε_λ - молярный показатель (коэффициент) поглощения.

c – концентрация поглощающих частиц в моль/л.

l – толщина поглощающего слоя в см

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$

Спектр поглощения – зависимость интенсивности поглощения от энергии падающего на образец света или от длины волны.



2. Схема энергетических уровней и электронно-колебательных переходов в молекуле при поглощении (а) и излучении (б) света.

Координатах $\alpha - \nu$ (α — показатель поглощения, ν — частота) и $I - \nu$ (I — интенсивность люминесценции) показаны контуры соответствующих полос поглощения и люминесценции.

Спектр поглощения является качественной характеристикой исследуемого вещества, а количественной – оптическая плотность (A) при определенной длине волны, или молярный десятичный коэффициент поглощения:

$$\epsilon_{\lambda} = A / c \cdot l$$

$$\epsilon \approx 10^3 \div 10^4 \text{ л/моль.см}$$

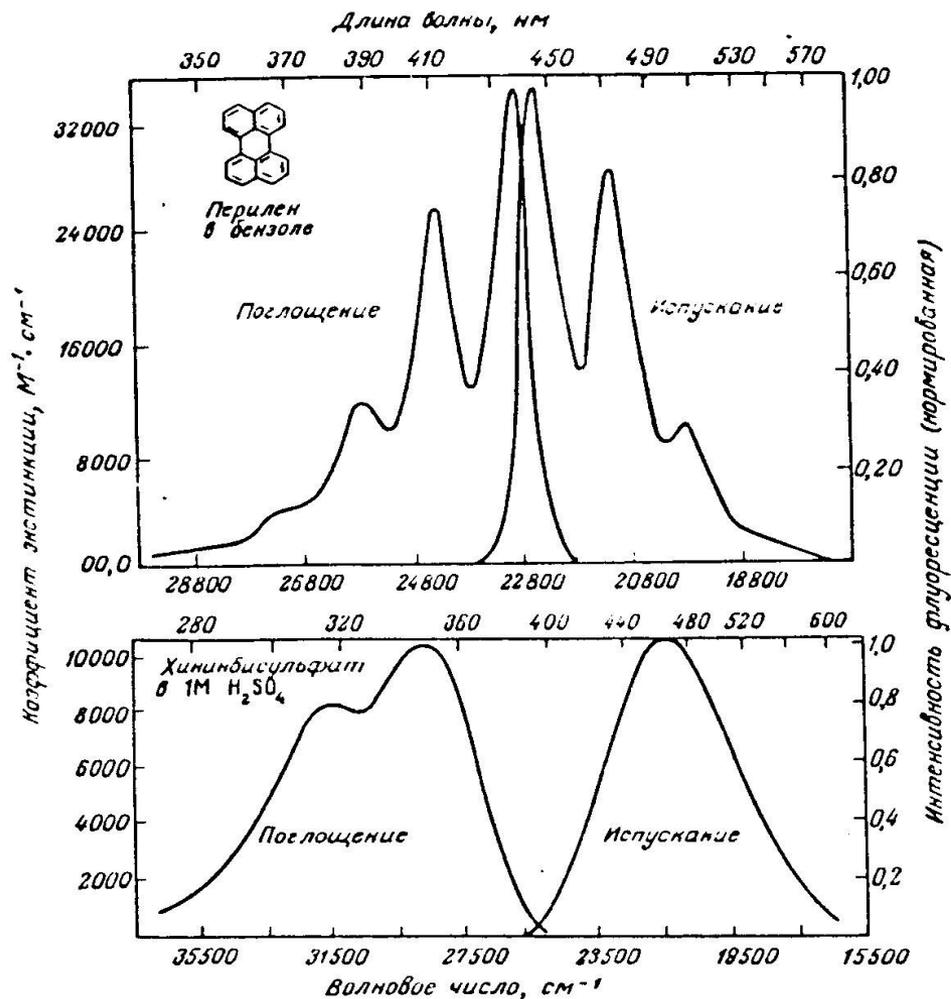
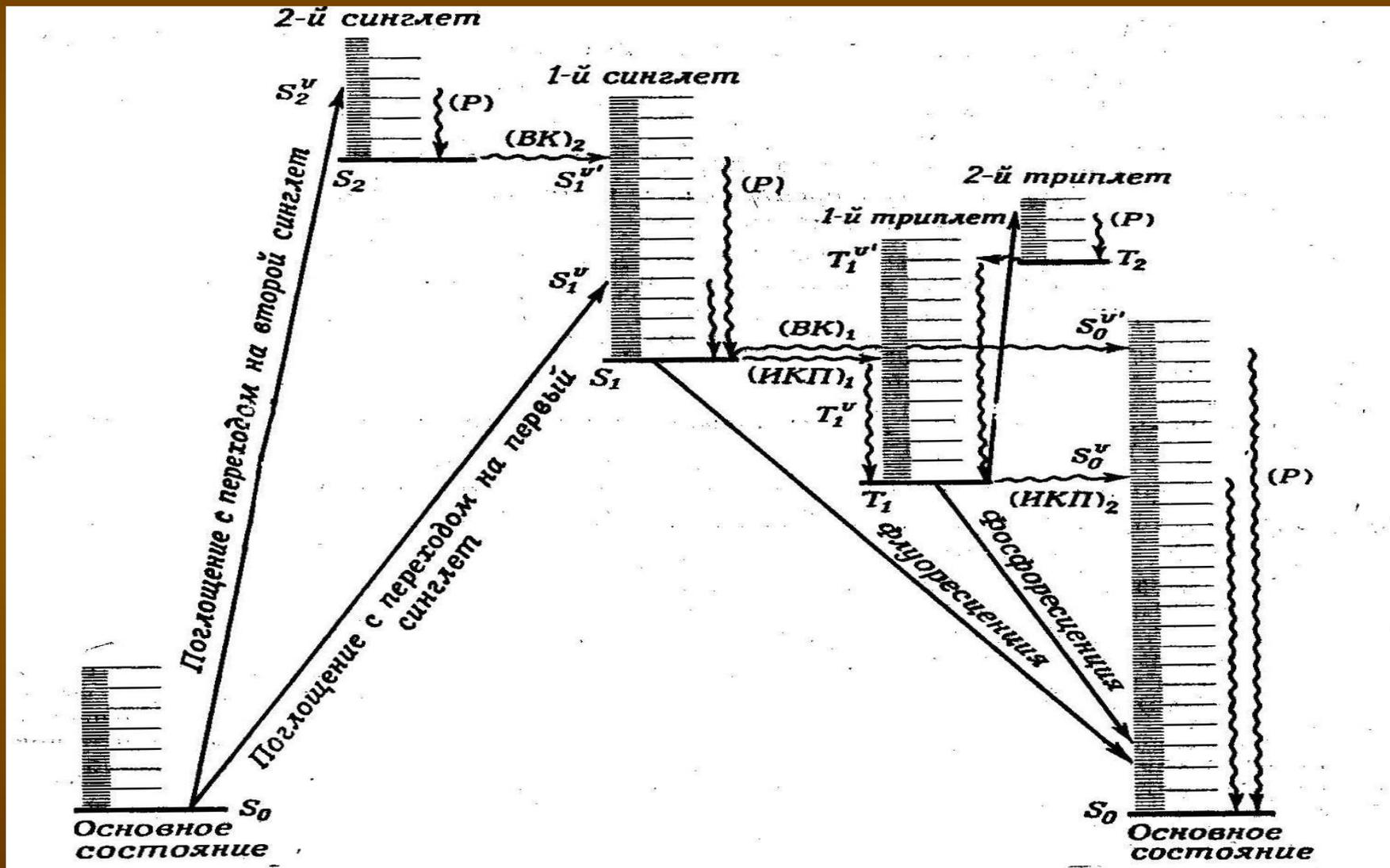


РИС. 1.2. Спектры поглощения и испускания флуоресценции перилена и хинина (по данным [2]).

Спектры испускания не могут быть правильно изображены одновременно в шкале длин волн и в шкале волновых чисел. В данном случае использовано правильное изображение в шкале волновых чисел. Длины волн приведены для удобства (см. гл. 2).

Диаграмма состояний (Яблонского)



- Колебательная релаксация – очень быстрый процесс.
- Внутренняя конверсия до S_1 – 10^{-13} – 10^{-11} с, или до S_0 – за 10^{-9} – 10^{-11} с.
- Флуоресценция ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) за 10^{-7} – 10^{-11}
- Интеркомбинационная конверсия ($S_1 \rightarrow T_1$) – 10^{-13} – 10^{-8} с.
- Внутренняя конверсия до T_1 – 10^{-13} – 10^{-11} с.
- ИКК до ($T_1 \rightarrow S_0$) 10^{-3} – 10^{-1} с.
- Фосфоресценция ($T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$)

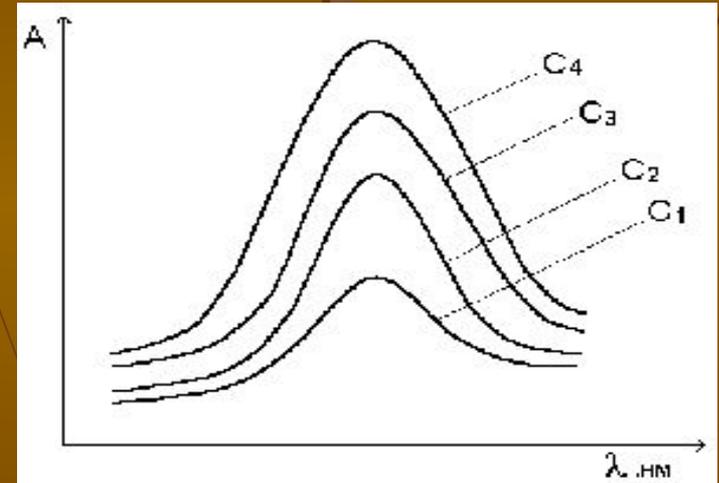
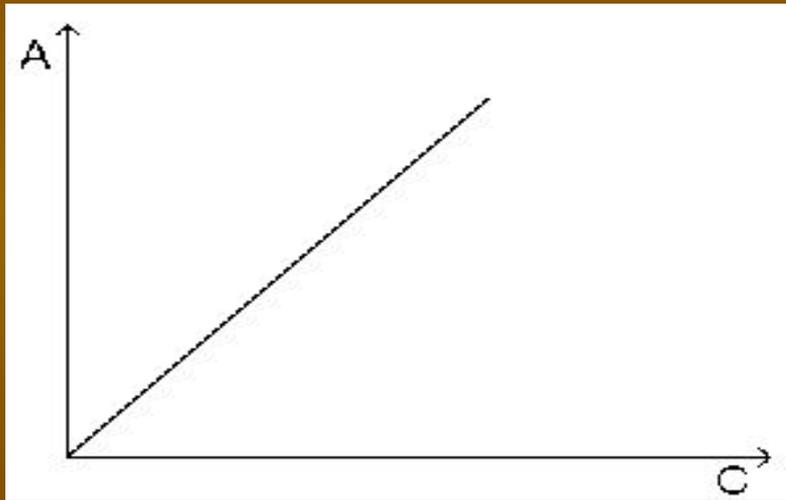
Ограничения

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \rho C$$

- 1. Закон Бера справедлив для разбавленных растворов.
- 2. Закон справедлив для монохроматического излучения.
- 3. Температура
- 4. Пучок света должен быть параллельным.
- 5. Свет поглощает только один тип частиц , т.е. отсутствует химическое взаимодействие.

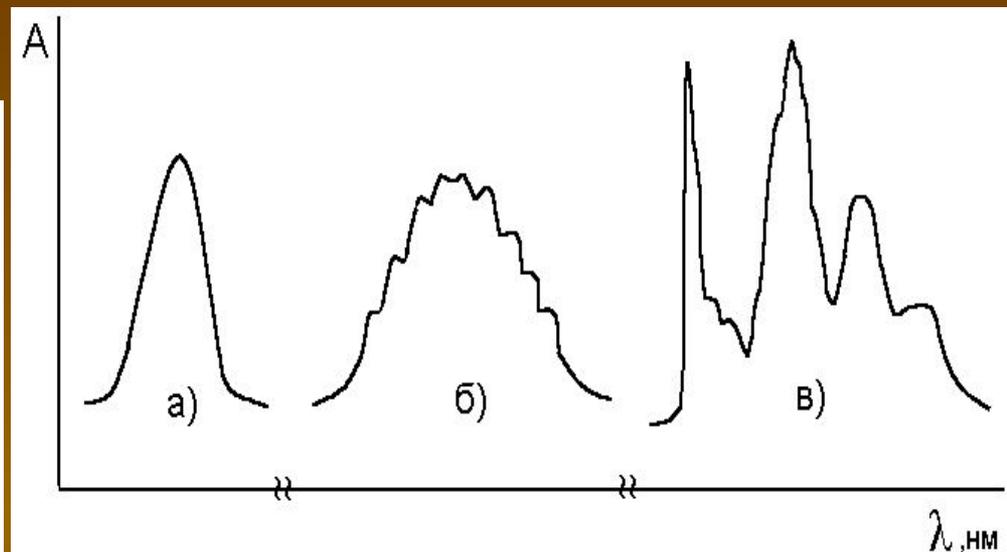
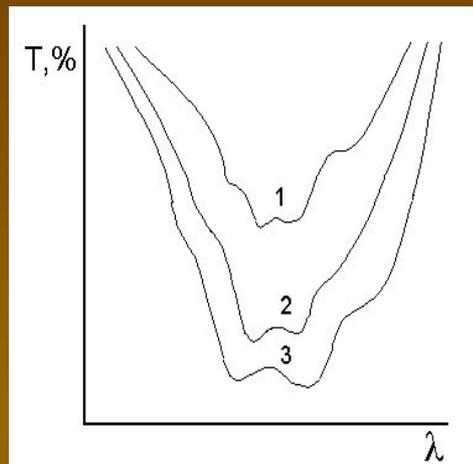
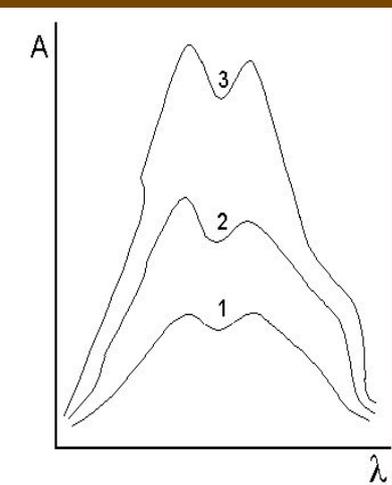
Фотоколориметрия (color – цвет) (фотометрический и спектрофотометрический методы)

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \ell C$$



- **Рис. а)** зависимость оптической плотности вещества от концентрации при соблюдении основного закона светопоглощения). **б)** кривая светопоглощения одного и того же вещества при соблюдении закона Бугера – Ламберта – Бера.
- $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$.

Спектры поглощения



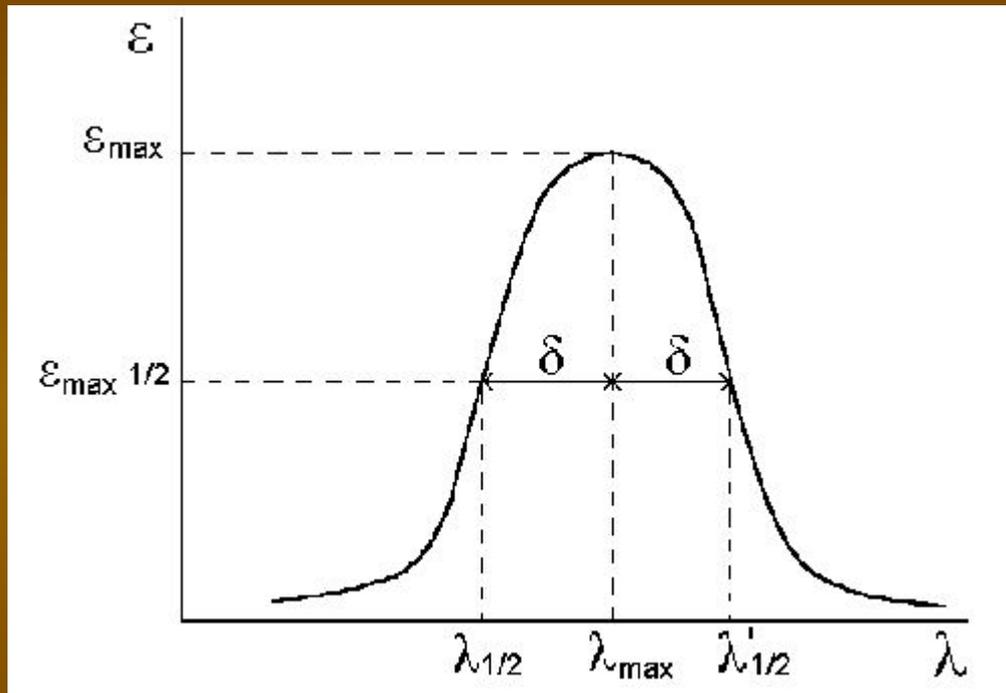
$$E = E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}$$

$$\frac{E_{\text{вр}}}{E_{\text{кол}}} / \frac{E_{\text{кол}}}{E_{\text{эл}}} = 1 / 10^2 / 10^3$$

Рис.1.2. Электронные спектры веществ:

- а) гладкий контур, колебательная структура не проявляется;
- б) на контуре полосы видны следы колебательной структуры;
- в) спектр поглощения паров антрацена с четкой колебательной структурой.

Основные характеристики спектра



■ Рис.1.5.
Полоса поглощения.

■ λ_{\max}

■ ε_{\max}

■ $\Delta\lambda_{1/2}$ -
полуширина
(ширина на
половине
высоты)

Влияние растворителя

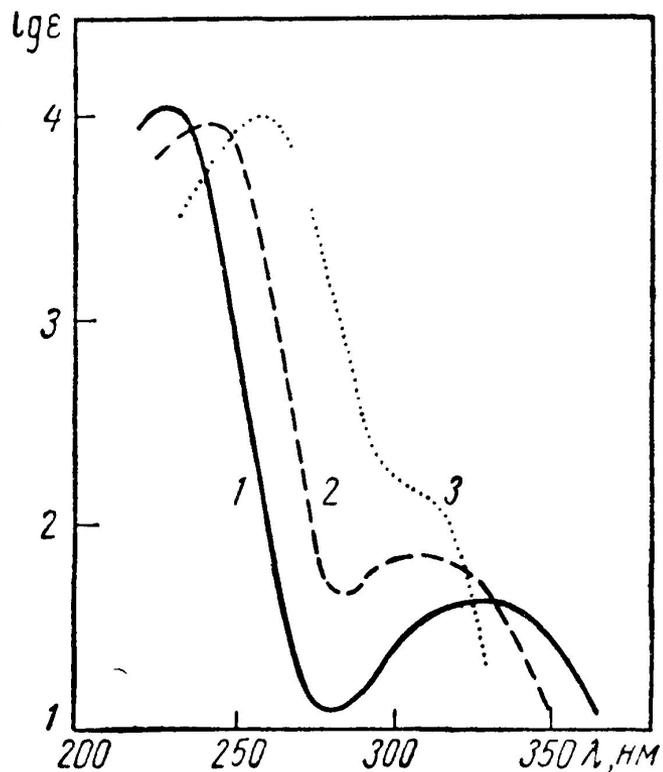
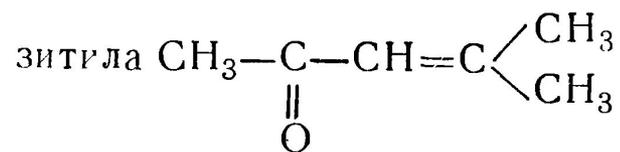


Рис. I.31. УФ-спектр окиси мезитила



1 — в гептане; 2 — в этаноле; 3 — в воде

Влияние растворителя на положение максимума в спектр поглощения

Растворитель	Вода	Метанол	Хлороформ	Диоксан	Эфир	Гексан
Поправка, нм	-8	0	+1	+5	+7	+11

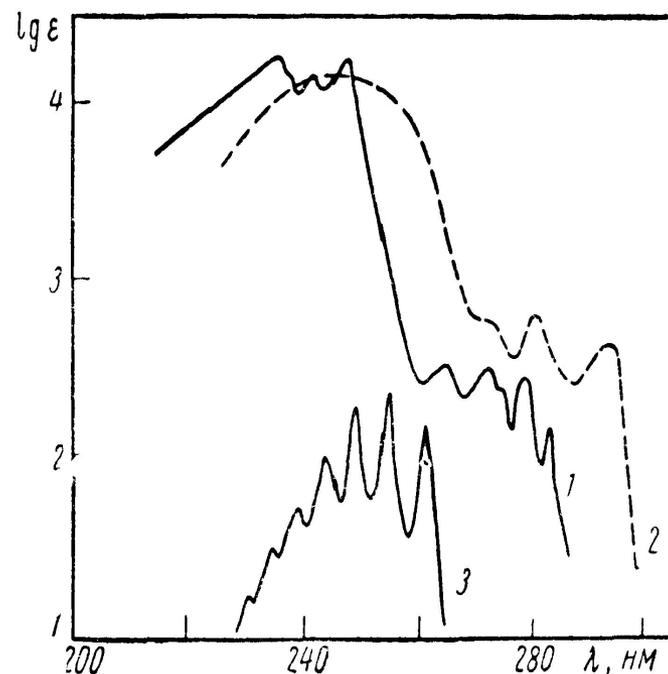
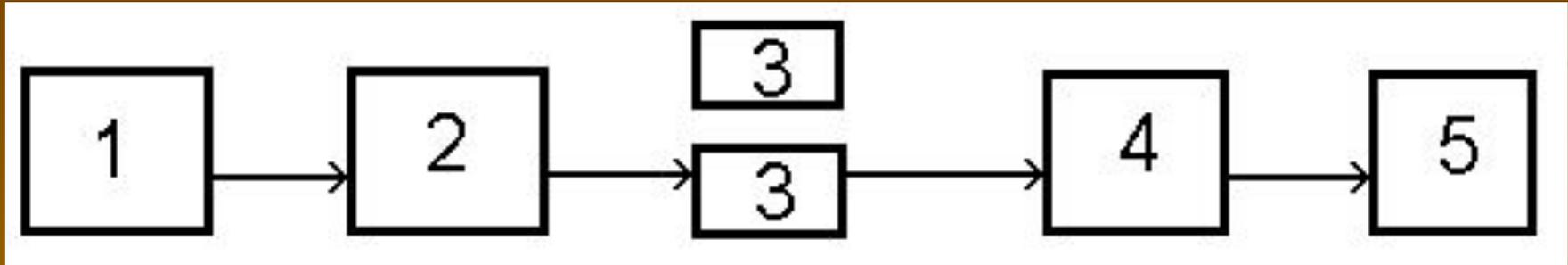


Рис. I.38. Спектры поглощения:

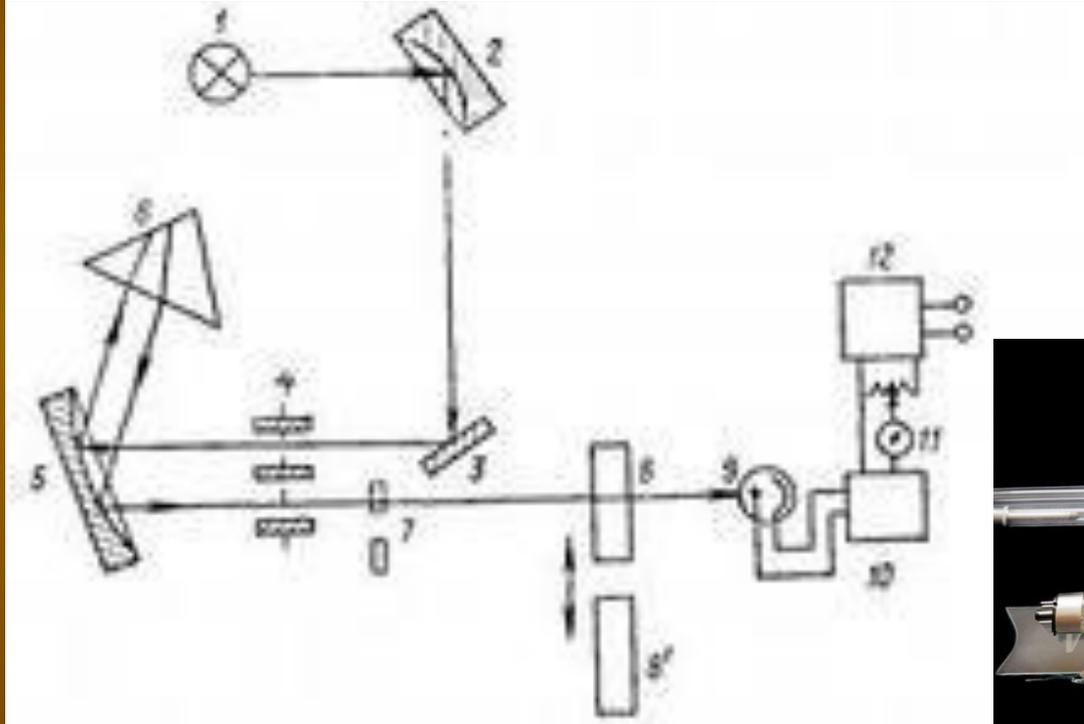
1 — фенилацетилена $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ в гептане; 2 — стирола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ в метаноле; 3 — бензола C_6H_6 в гептане

Регистрация спектров поглощения



- **Рис.1.6.** Блок-схема приборов для измерения поглощения излучения. 1 – источник излучения;
- 2 – монохроматор; 3 – кюветы с исследуемым раствором и растворителем; 4 – приемник излучения; 5 – измерительное или регистрирующее устройство.

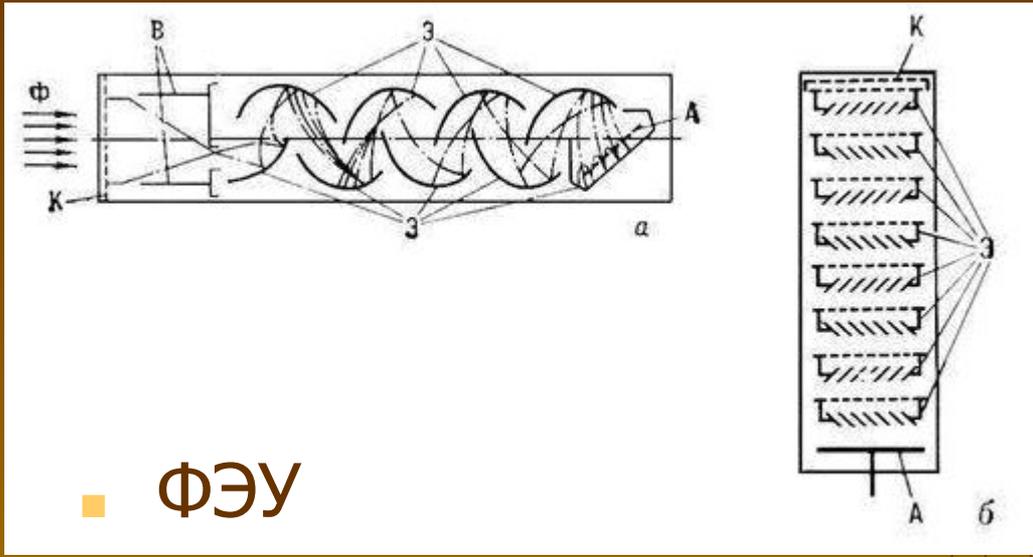
Регистрация спектров поглощения



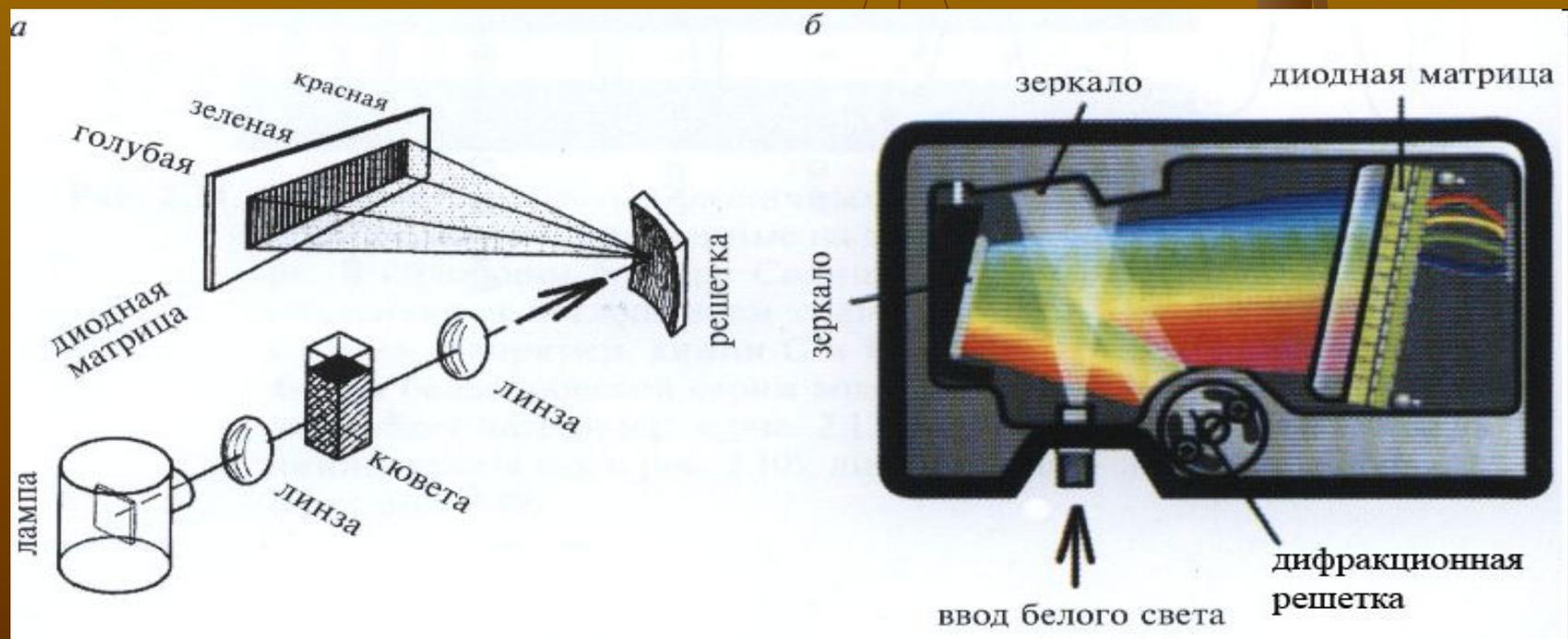
- Оптическая схема спектрофотометра СФ-26



Схема матричного спектрофотометра

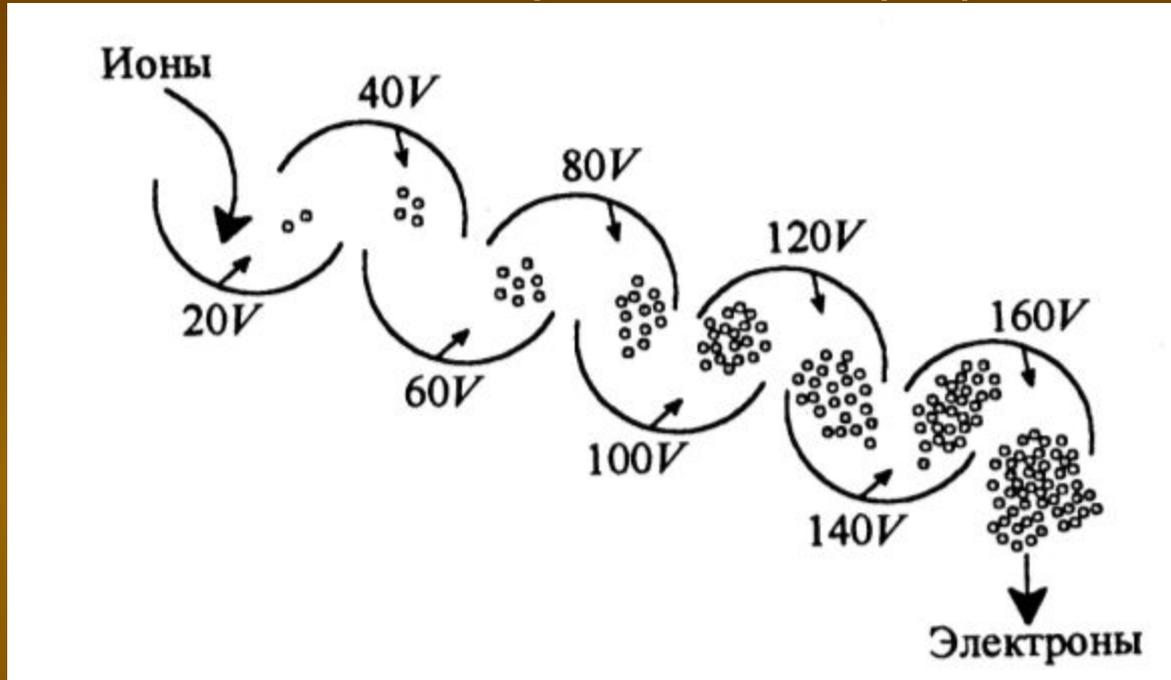


■ ФЭУ



Детектирование ионов – электронный умножитель

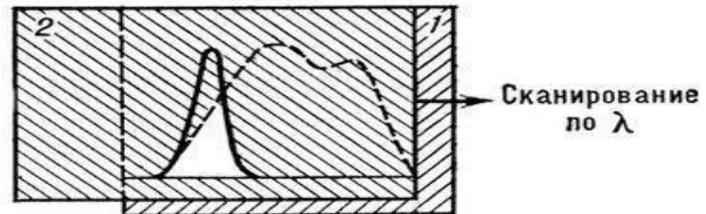
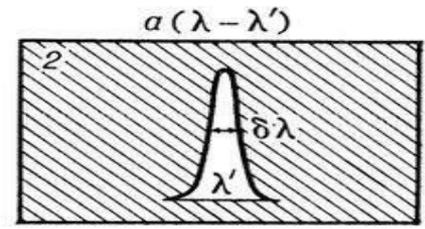
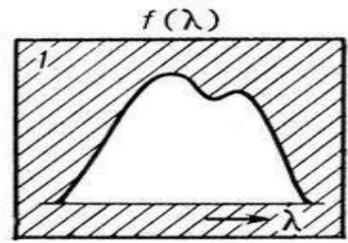
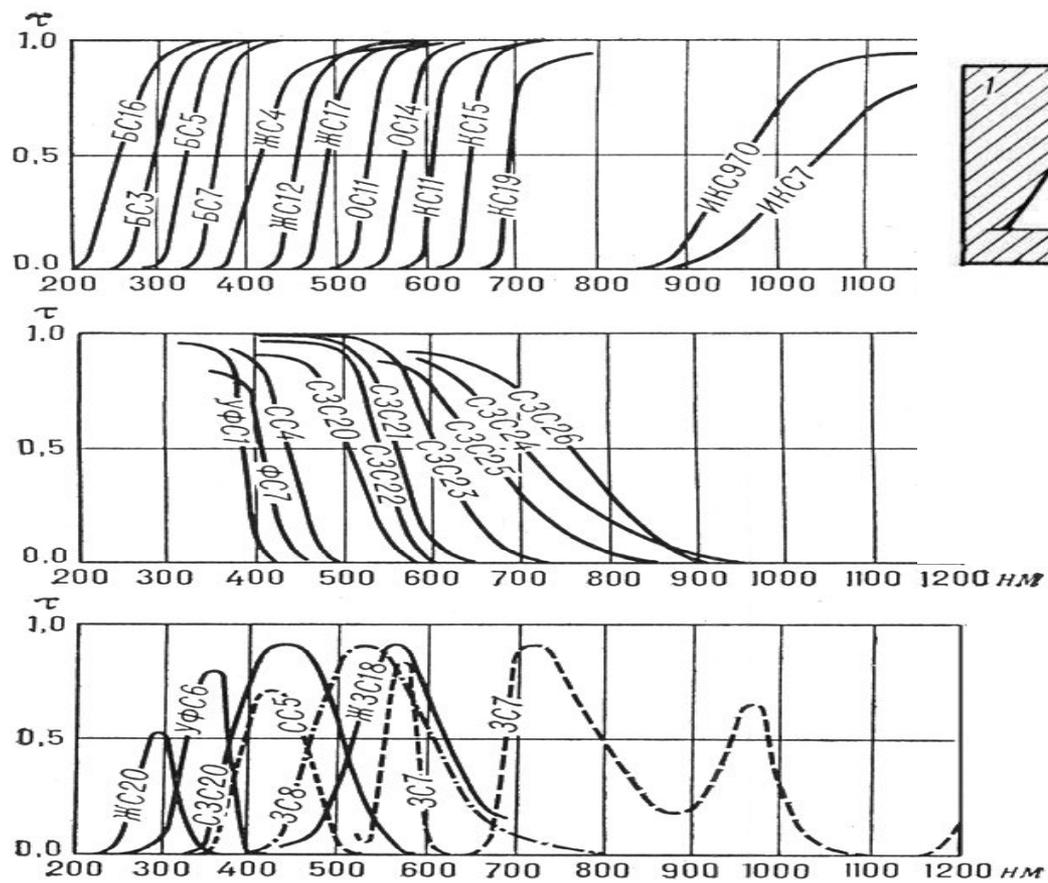
Схема действия электронного умножителя (ЭУ):



Электронный умножитель масс-спектрометра Thermo Electron DFS:



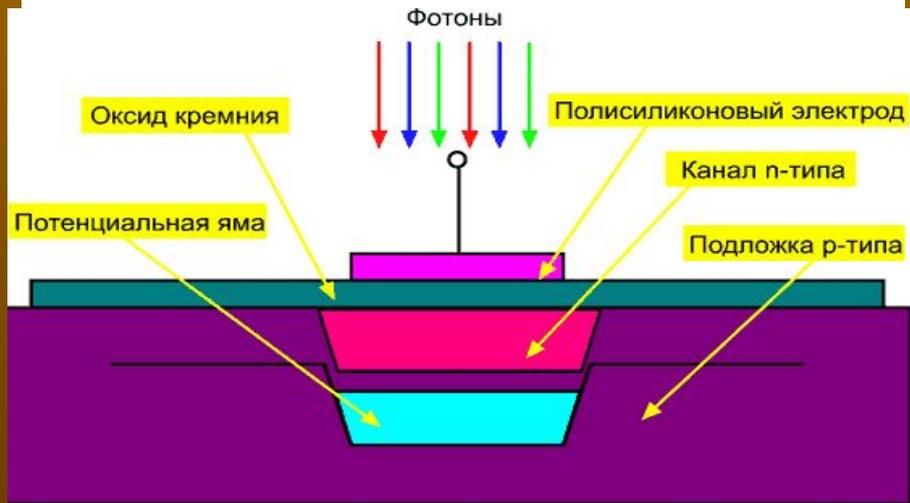
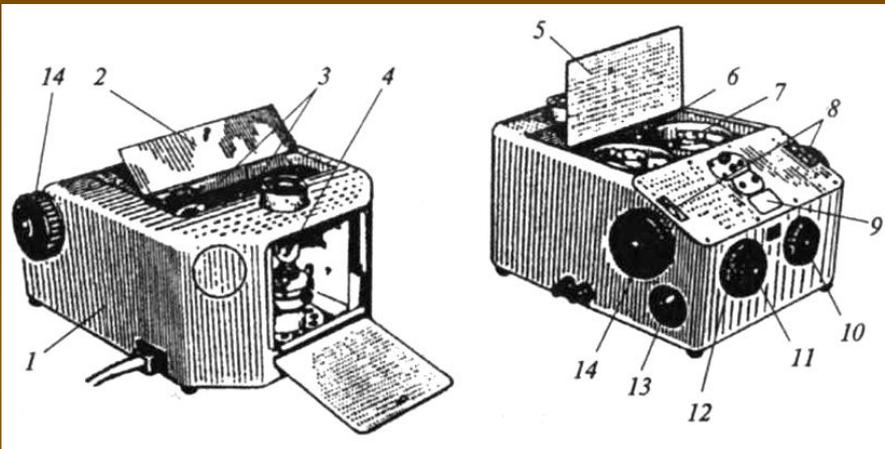
Спектральные характеристики отсекающих светофильтров



Спектральные характеристики интерференционных светофильтров

фотоколориметры

- Принципиальная схема фотоколориметра:



- Многофункциональный спектрофотометр с УФ-диапазоном LEKI SS2107UV



Основные этапы анализа в фотометрии

- – перевод анализируемого образца в раствор и отделение, в случае необходимости, мешающих компонентов;
- – выбор фотометрической формы вещества и проведение химических реакций для получения окрашенного соединения (если определяемое вещество не обладает интенсивным собственным поглощением)
- – установление области концентраций, в которой выполняется основной закон светопоглощения:
- – измерение оптической плотности исследуемого раствора;
- – расчет содержания вещества в анализируемой пробе и его метрологическая оценка.

Метрологические характеристики метода

- **Чувствительность** характеризуется углом наклона градуировочного графика. Тангенс угла наклона равен молярному коэффициенту поглощения. Если принять минимальное значение оптической плотности, измеренное с необходимой точностью, $A_{\min} = 0,01$, можно рассчитать минимально определяемую концентрацию:

$$C_{\min} = \frac{0,01}{\varepsilon l}$$

- При величинах $\varepsilon \approx 10^5$ чувствительность определения может составлять $10^{-7} - 10^{-6}$ М.

Метрологические характеристики метода

- **Воспроизводимость.** $\Delta C/C$ имеет минимальное значение при $T = 0,37$ или оптической плотности $A = 0,435$.
 A в интервале $0,1-1,0$
- **Правильность.**
 - отклонения от закона Бера
 - немонохроматичность
 - наличия примесей
- **Точность** Обычная относительная погрешность фотометрических методов составляет **1–2%.**

Анализ однокомпонентных систем фотометрическим методом

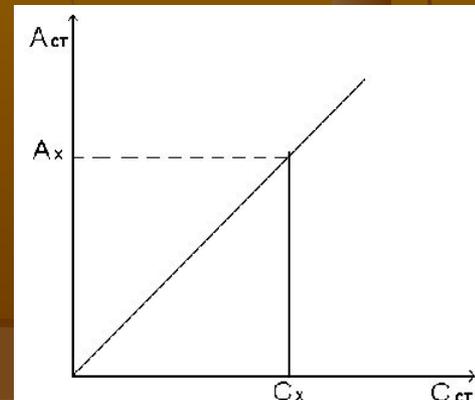
- Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого соединений

$$A_x = \varepsilon_\lambda \ell C_x \quad A_{\text{ст}} = \varepsilon_\lambda \ell_{\text{ст}} \quad \frac{A_x}{A_{\text{ст}}} = \frac{\ell_{\text{ст}}}{\ell} C_x \quad C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{\text{ст}}}$$

- Метод молярного коэффициента поглощения

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{ст}}}{\ell C_{\text{ст}}} \quad C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \ell}$$

- Метод градуировочного графика



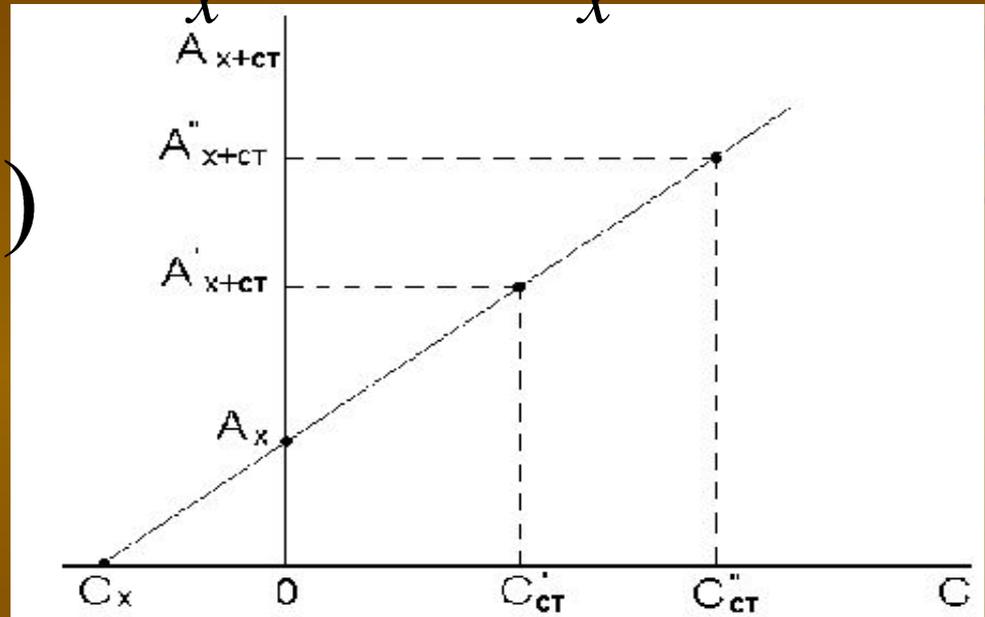
Анализ однокомпонентных систем фотометрическим методом

$$A_x = \varepsilon l C_x$$

- Метод добавок

$$A_{x+ст} = \varepsilon l (C_x + C_{ст})$$

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$



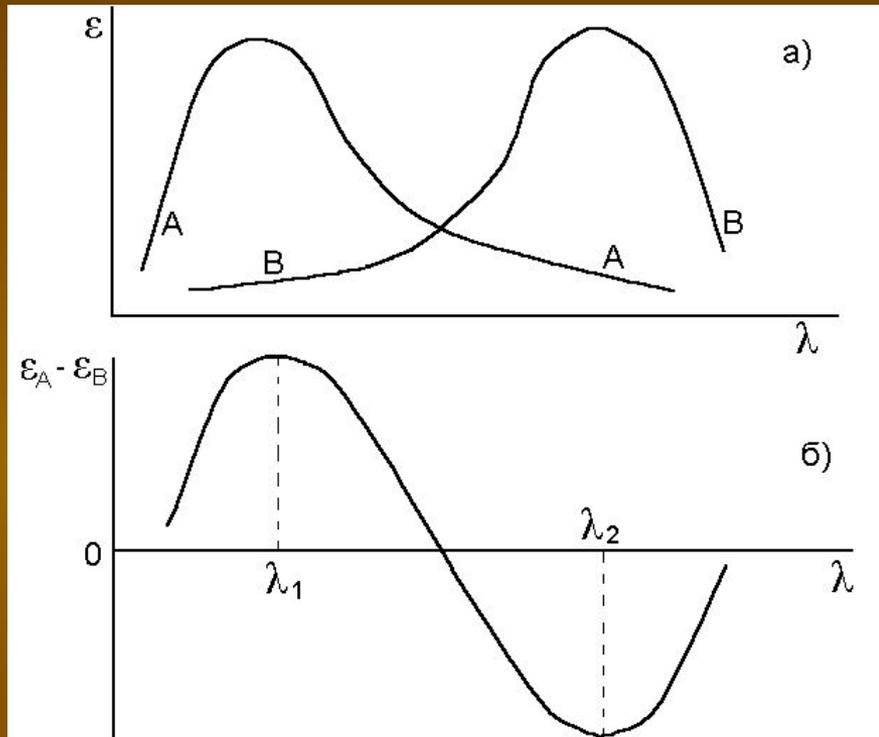
- если строить график $A_{x+ст}$ как функции $C_{ст}$, то получится прямая, экстраполяция которой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, равный $-C_x$. Действительно, при $A_{x+ст} = 0$ из уравнения (1.16) следует, что $-C_{ст} = C_x$.

Метод дифференциальной фотометрии

- **Метод высокого поглощения**
($C_o < C_x$).
- **Метод низкого поглощения**
($C_o > C_x$).
- **Метод двухстороннего дифференцирования**
(метод предельной точности)



Определение смеси светопоглощающих веществ



- Спектры поглощения веществ А и В (а)
- и зависимость $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ от длины волны (б).

$$A_{\lambda_1} = l(\varepsilon_{A,\lambda_1} C_A + \varepsilon_{B,\lambda_1} C_B)$$

$$A_{\lambda_2} = l(\varepsilon_{A,\lambda_2} C_A + \varepsilon_{B,\lambda_2} C_B)$$

- Молярные коэффициенты светопоглощения определяют заранее, поэтому анализ сводится к измерению оптической плотности при двух длинах волн.

Принципы разложения спектров

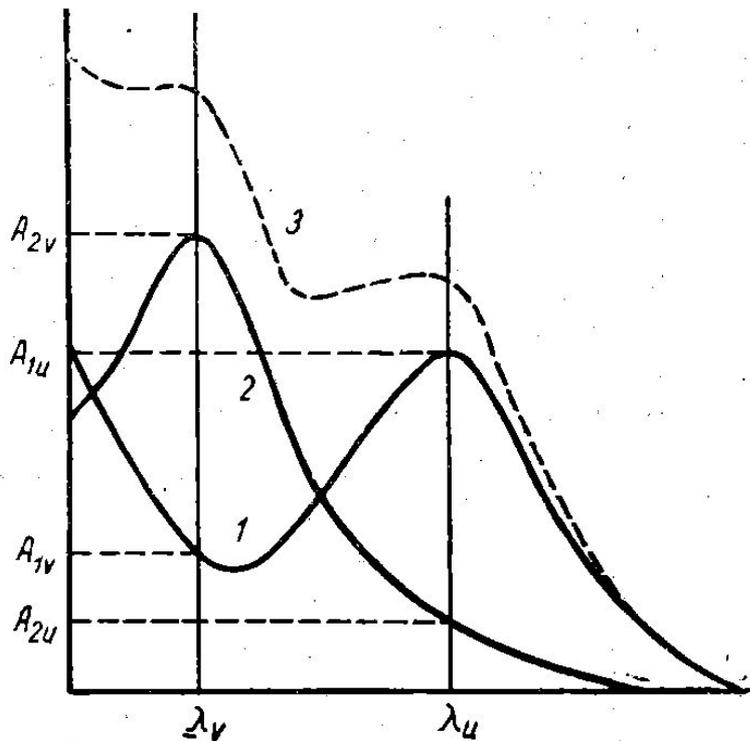


Рис. 3.29. Двухкомпонентный анализ при помощи спектрофотометра (гипотетический пример).

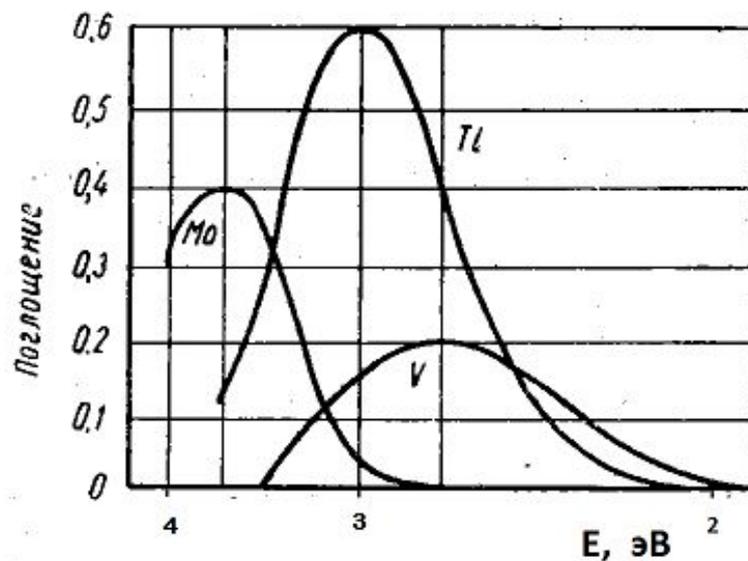


Рис. 3.30. Сравнительные спектры поглощения продуктов реакции перекиси водорода с молибденом, титаном и вана-

$$E(\text{эВ}) = 1241 / \lambda(\text{нм})$$

Другие области применения молекулярной абсорбционной спектроскопии

- **Фотометрическое титрование.**
- **Исследование равновесий в растворах.**



СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ

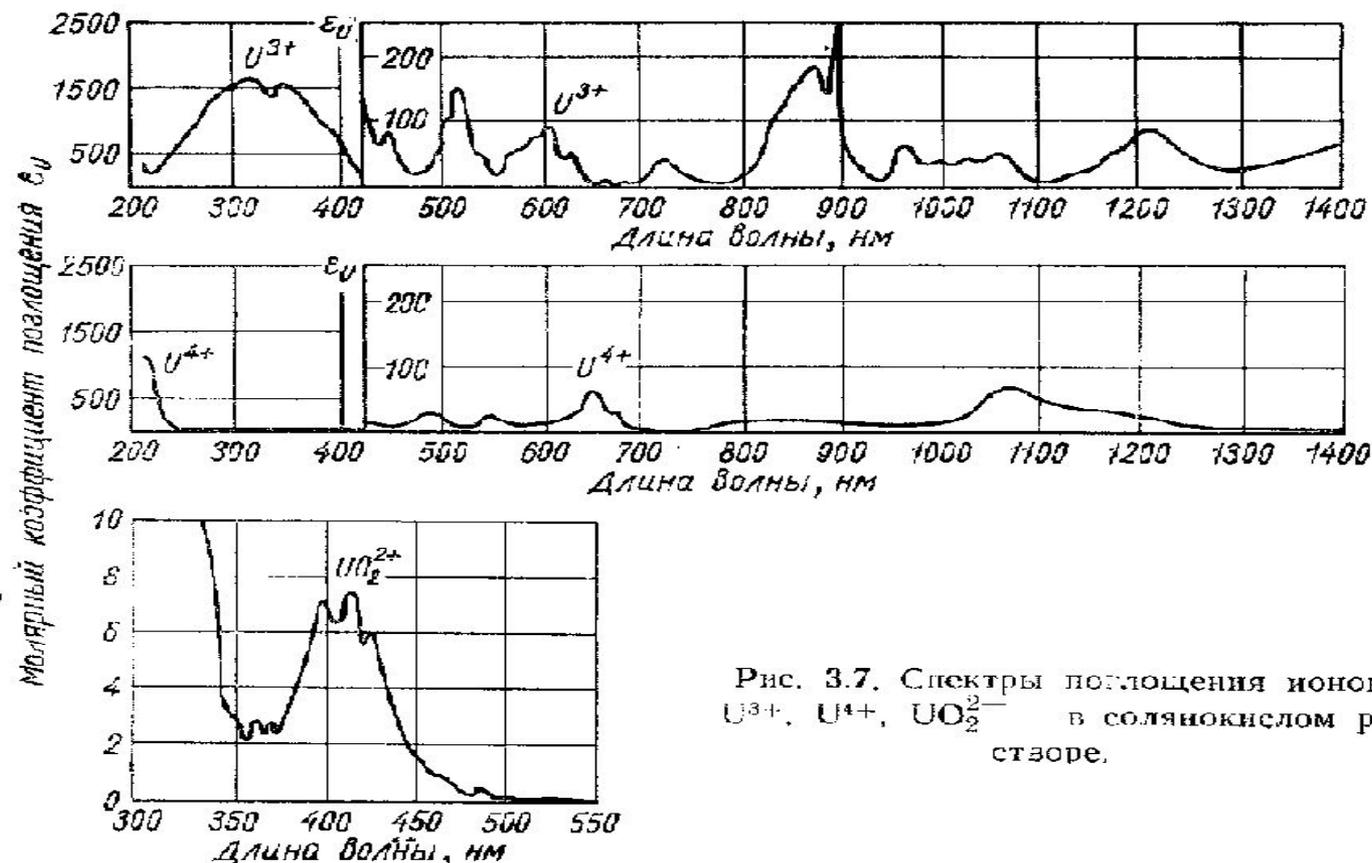


Рис. 3.7. Спектры поглощения ионов U³⁺, U⁴⁺, UO₂²⁺ в солянокислом растворе.



Неорганические ионы



■ уранилацетат

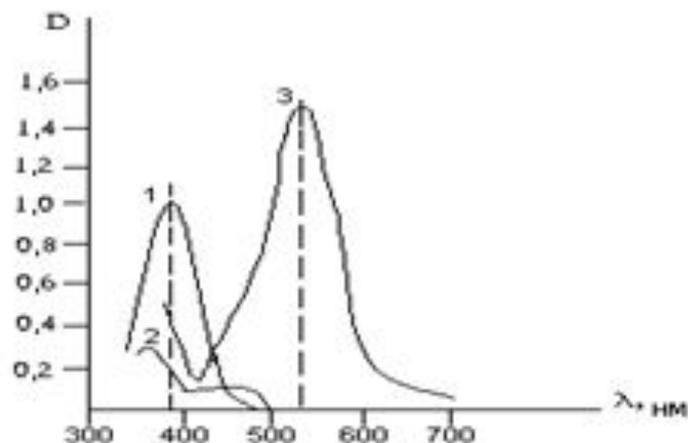
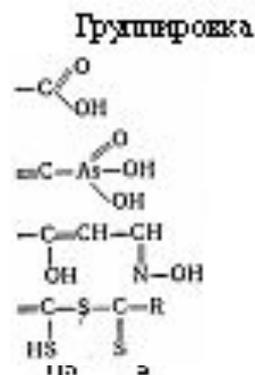


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов хромата (1), бихромата (2) и перманганата (3) калия.



Определяемые ионы
 Fe^{III} , Tl^{IV} , Zr^{IV}

Sn^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Ta^{IV} , Tl^{IV}

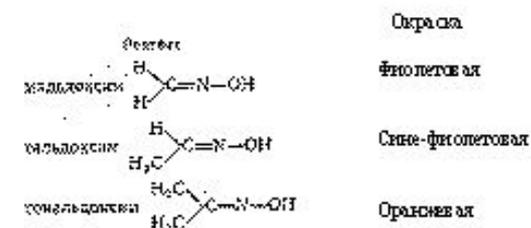
Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , Fe^{II} , Ni^{II}

Bi^{III} , Sb^{III}

На характер возникающей окраски оказывают большое влияние заместители в органических молекулах.

Таблица 2.1 - Цветные реакции на V^{IV}

Реактив	Окраска	
	до реакции	после реакции
Родизонат	Желтая	Желто-зеленая
Галлоцианин	Розовая	Фиолетовая
Карминовая кислота	Розовая	



влияние заместителей на длину волны поглощения соединений
 Можно проследить на трех следующих ниже примерах:
 заместитель (X) ... —H —O—CH₃ —N(CH₃)₂
 ν_{max} в см⁻¹, нм ... 280 320 420

Органические соединения

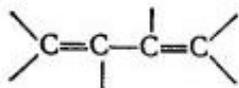
Поглощение ароматических соединений

Соединение	Растворитель ^а	$\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ)			
Бензол	Ц		183 (4,66)	204 (3,90)	256 (2,30)
Нафталин	Э	167 (4,48)	190 (4,00)	220 (5,12)	286 (3,97)
Антрацен	Ц	186 (4,51)	221 (4,16)	256 (5,26)	375 (3,95)
Нафтацен	Б	187 (4,20); 211 (4,64)	230 (3,23)	272 (5,26)	474 (4,10)
Азулен	Ц	[700 (2,48)]	193 (4,26)	236 (4,34)	269 (4,67)
Фенантрен	Ц		222 (4,38)	252 (4,82)	292 (4,20)
Хинолин	Ц		228 (4,60)	270 (3,50)	315 (3,40)
Изохинолин	Ц		218 (4,80)	265 (3,62)	313 (3,26)
Акридин	Э		250 (5,30)	358 (4,00)	

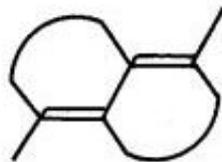
- Ароматические соединения

а. Диены (правила Физера — Вудварда) (табл. 119)

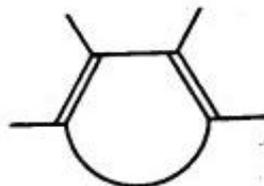
Исходные системы



АЦИКЛИЧЕСКИЙ ДИЕН
214 нм



ГЕТЕРОАННУЛЯРНЫЙ ДИЕН
217 нм



ГОМОАННУЛЯРНЫЙ ДИЕН
253 нм

- Диены

Сопряженные двойные связи

Хромофор	Соединение	λ макс, нм	ϵ макс	Растворитель
$>C=C-C=C<$ 	Бутадиен	217	20 900	Гексан
$>C=C-C=C<$ 	Винилпентадиен	219 228	7 600 7 800	
$>C=C-C=O$ 	Кротоновый альдегид	218 320	18 000 30	Этанол
$>C=C-C=O$ 	Пентен-3-он-2	224 314	9 750 8	
$>C=C-C=O$ 	Гексин-1-он-3	214 308	4 500 20	
$HO-C=C-O$ 	Малоновый альдегид	245 267	13 000 30 000	Вода, H^+ Вода, OH^-
$>C=C-COOH$ 	ω -Кротоновая кислота	206 242	13 500 250	Этанол
$>C=C-COOH$ 	n -Бутилпропионовая кислота	210	6 000	»
$>C=C-C=N-$ 	N - n -Бутилпипин кротонового альдегида	219	25 000	Гексан
$>C=C-C-N$	Нитрил метакриловой кислоты	215	680	Этанол
$>C=C-NO_2$ 	1-Нитропропен-1	229 235	9 400 9 800	» »
$O=CH-CH=O$	Глиоксаль	195 280 463	35 3 4	Гексан
$HOOC-COOH$	Щавелевая кислота	~185 250	4 000 63	Вода
$HOCH_2-CO-CH_2CONH_2$	Диоксиацетон	270	16	»

Спектры поглощения органических соединений

■ $\epsilon \geq 10^3$
(дм³ / моль·см).

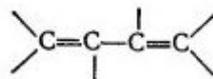
- ароматические соединения, а также непредельные производные альдегидов, кетонов, кислот и аналогичных веществ, в молекулах которых имеется сопряжение как минимум двух кратных связей.

V.V.3. Эмпирические правила вычисления максимумов $\pi \rightarrow \pi^*$ -полос поглощения в сопряженных системах

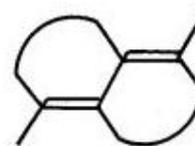
Подробное обсуждение этого вопроса и ссылки на литературу см. в [1, гл. 10; 2, гл. 3; 3, гл. 3; 4, гл. 5].

а. Диены (правила Физера — Вудварда) (табл. 119)

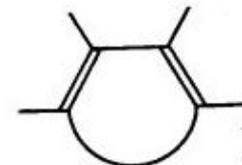
Исходные системы



АЦИКЛИЧЕСКИЙ ДИЕН
214 нм



ГЕТЕРОАННУЛЯРНЫЙ ДИЕН
217 нм



ГОМОАННУЛЯРНЫЙ ДИЕН
253 нм

(Данные не зависят от растворителя.)

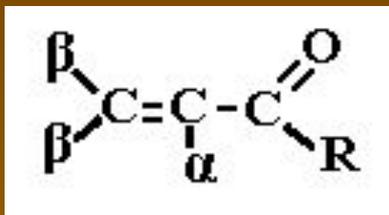
Таблица 119

Структурные особенности замещенных соединений	Аддитивные сдвиги, нм ^б
Расширенная система сопряжения (на каждую двойную связь)	30
Алкильный заместитель или циклический остаток	5
Экзоциклическая двойная связь	5
Полярные группы ^а	
RCO ₂	0
RO	6
RS	30
Cl, Br	17
NR ₂	60

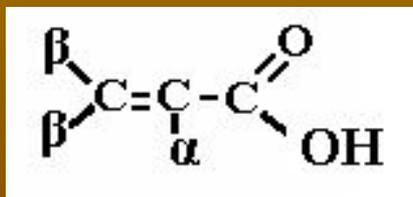
^а R — алкыл.

^б Все сдвиги положительны.

Влияние структуры молекулы на $\lambda_{\text{макс}}$



- $\lambda_{\text{макс}} = 215 + \Delta \lambda_{\text{нм}}$



- $\lambda_{\text{макс}} = 197 + \Delta \lambda_{\text{нм}}$

- Фурилполиеновые альдегиды

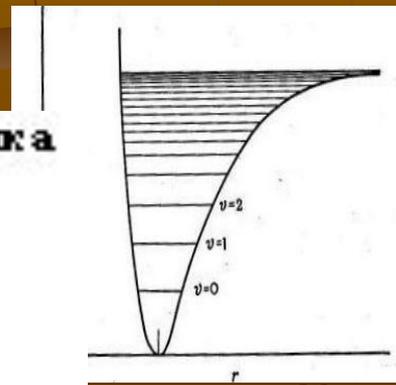
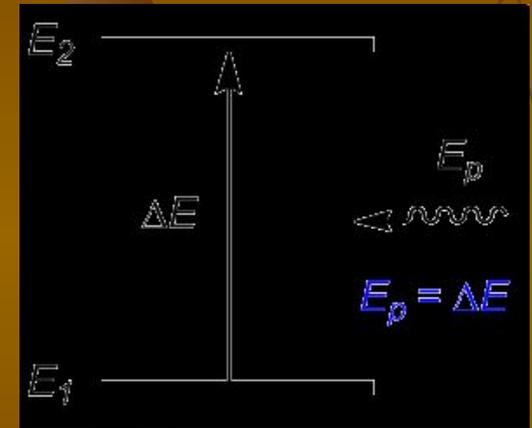
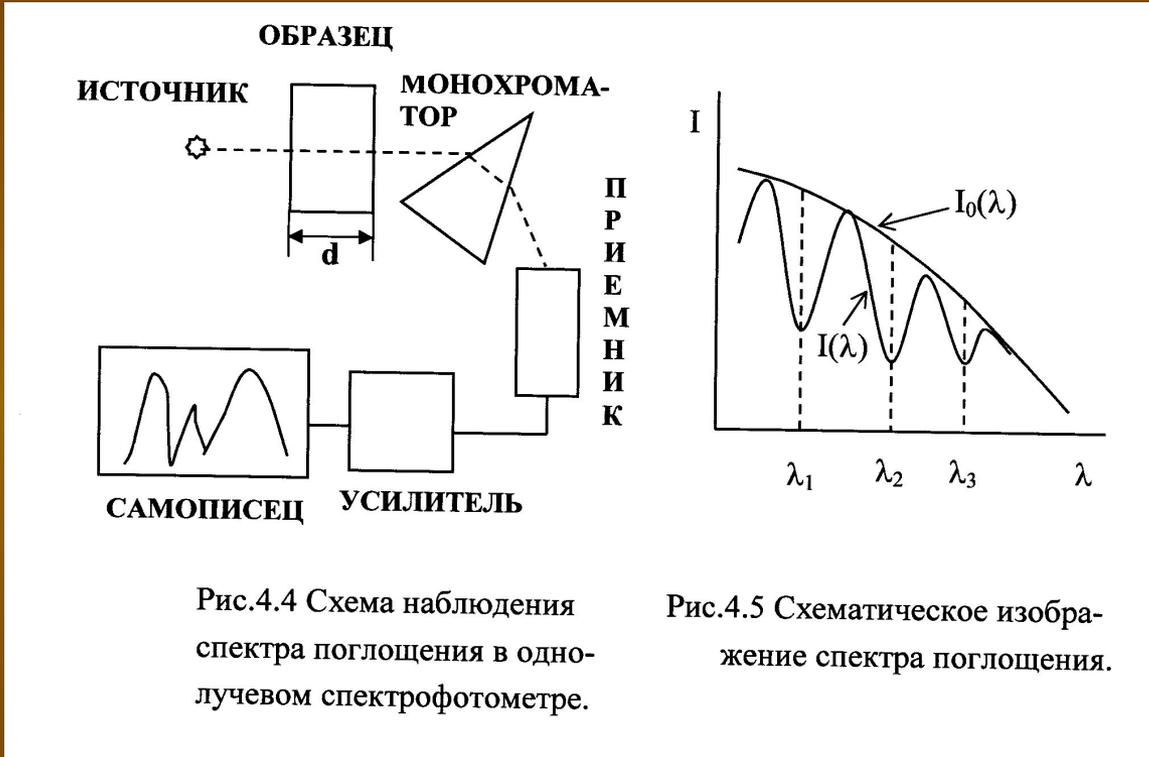
V. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ 243

Таблица 120

Структурные особенности замещенных соединений	Аддитивные сдвиги, нм ^a		
	α	β	γ и высшие
Расширенная система сопряжения (на каждую двойную связь)	30	—	—
Гомодиеновый компонент	39	—	—
Экзоциклическая двойная связь	5	—	—
Алкильные группы	10	12	18
ОН	35	30	50
OR	35	30	17 (δ , +31)
SR		85	
CH ₃ CO ₂	6	6	6 (δ)
Cl	15	12	
Br	25	30	
NR ₂		95	

n	0	1	2	3	4	5	6
нм.....	270	312	346	366	389	412	429

Инфракрасная спектроскопия



$$E = hc / \lambda$$

$$E(\text{эВ}) = 1241 / \lambda(\text{нм})$$

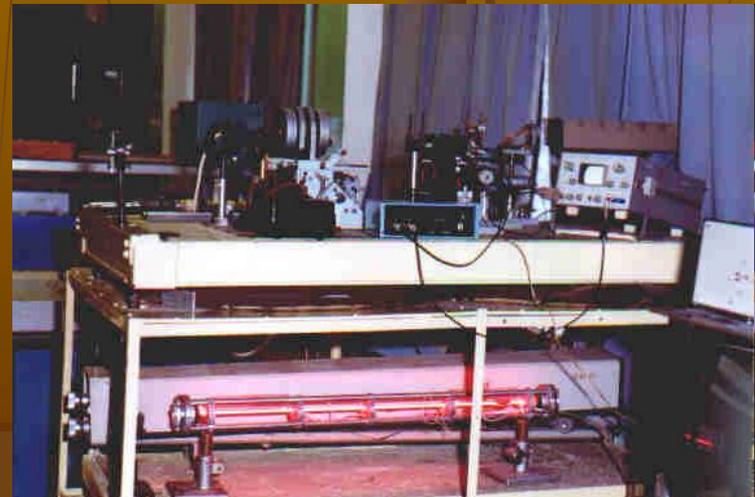
$$\lambda(\text{нм}) = 10^7 / \nu \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\lambda(\text{мкм}) \nu \cdot \text{см}^{-1} = 10^4$$

h - постоянная Планка
($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с),
 c - скорость света
($3,0 \cdot 10^8$ м·с⁻¹).

Источники ИК-излучения

- Глобар
- Газоразрядный лазер, генерирующий излучение на колебательно-вращательных переходах молекулы CO .
- Непрерывный газовый лазер на молекулах CO_2 .



- Инфракрасные спектрометры с преобразованием Фурье

Детекторы ИК-излучения

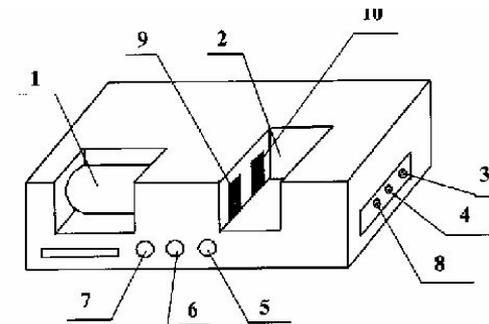
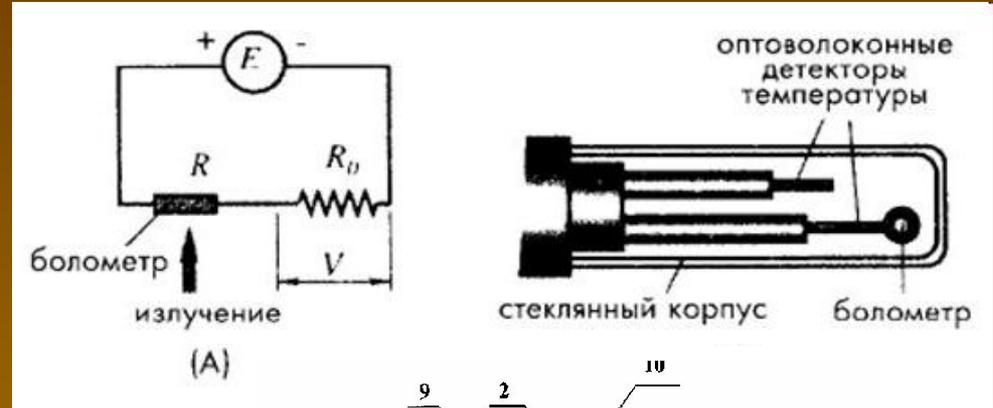
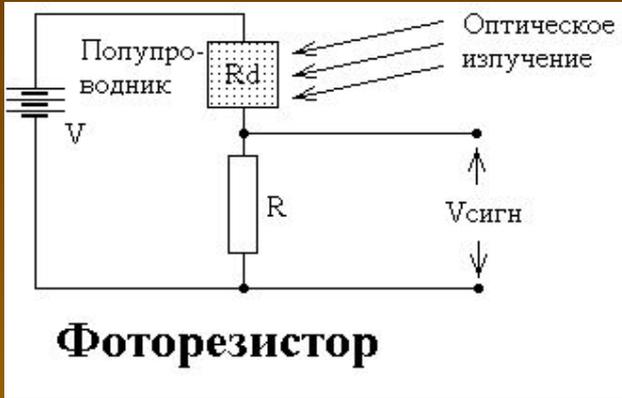


Рис.4.7 Внешний вид прибора Spectromom-2000.

1 - цилиндр самописца, 2 - кюветное отделение, 3 - тумблер включения электроники "Mains", 4 - тумблер включения источника ИК-излучения "Operation", 5 - ручка регулировки щелевой программы "Energy", 6 - ручка установки базовой линии "100%", 7 - ручка включения развертки спектра на 5 или 15 мин "Scan", 8 - регулировка усиления "Gain", 9 - пучок образца, 10 - пучок сравнения.

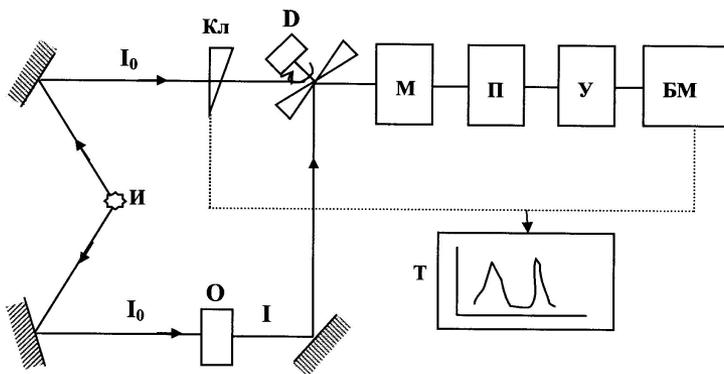
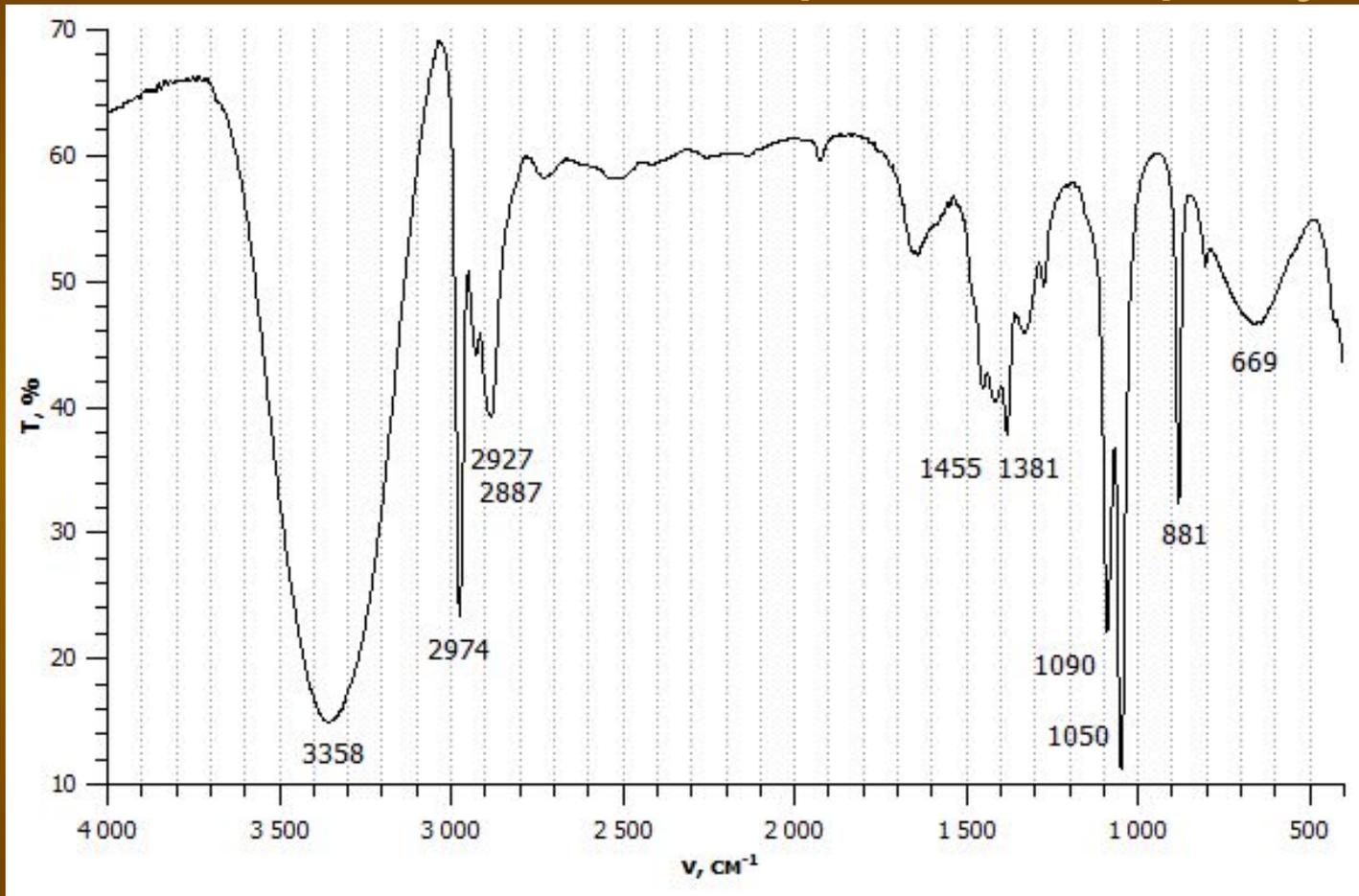


Рис. 4.6 Принципиальная схема Spectromom-2000.

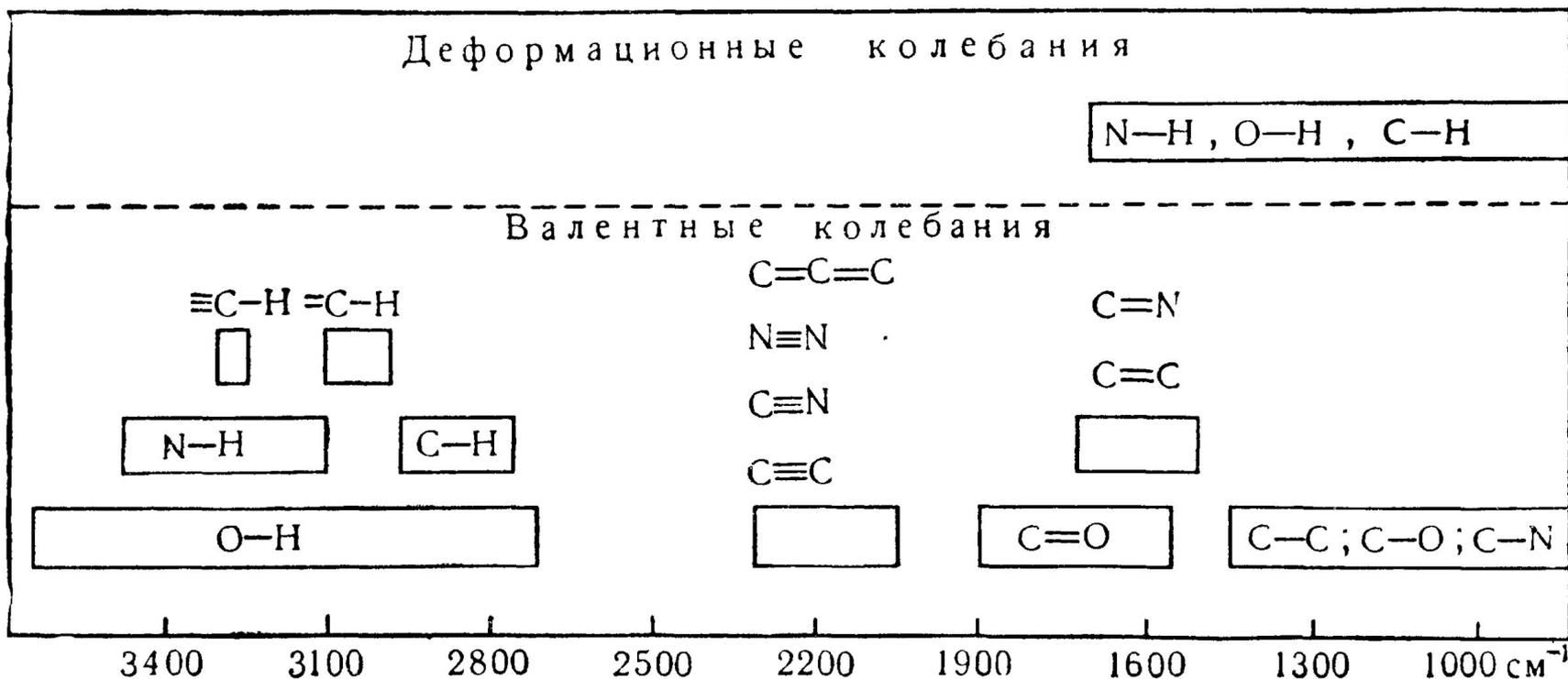
Диапазоны ИК- спектров и их использование

диапазон	$\nu, \text{см}^{-1}$	λ , мкм	примечание
Ближняя ИК- область	12500 – 4000	0,8 – 2,5	Качественный и количественный анализ на Н-содержащие функциональные группы; множество обертонов основных частот из средней ИК-области
Средняя ИК- область	4000 – 600	2,5 – 16,7	Называется также колебательной или основной ИК областью. В ней наблюдаются типичные линии поглощения функциональных групп, главным образом в диапазоне 1400 - 4000 см^{-1} . Диапазон 600 – 1400 см^{-1} называют также «областью отпечатков пальцев»
Дальняя ИК- область Ниже – терагерцовая область	600 – 30	16,7 – 330 >0,1 мм	Область колебаний с малой энергией. Удобна для исследования крутильных и скелетных колебаний (деформации циклов), а также колебаний кристаллической решетки твердых тел.

ИК- спектр этанола, записанный из плёнки вещества в режиме пропускания



Области поглощения некоторых структурных элементов



21. Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения $C_8H_6O_2N_2$ (рис. II.21, в пластинке KBr)?

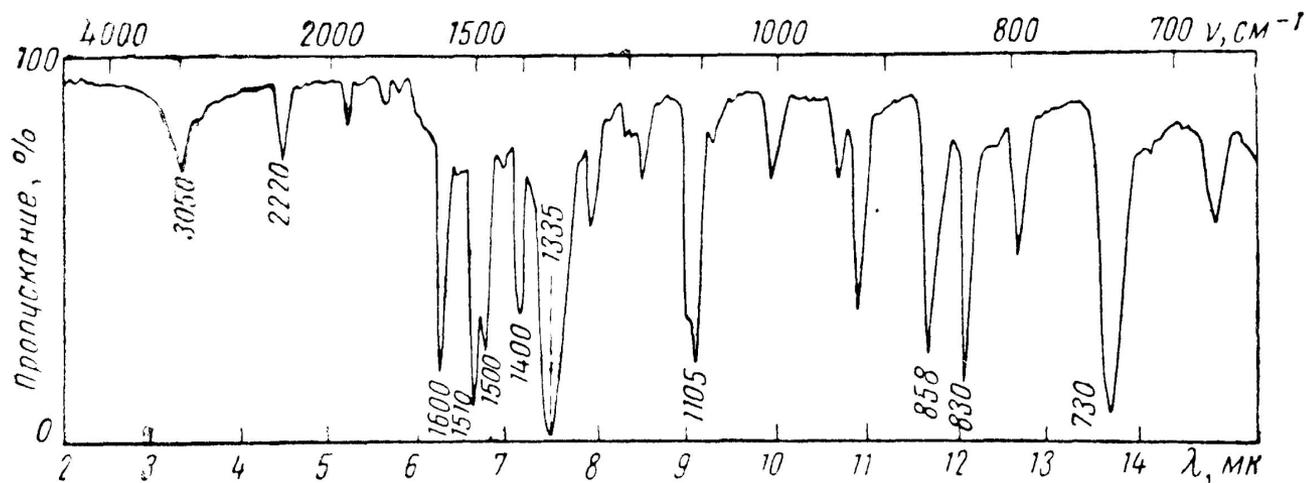


Рис. II.21



- 3050 cm^{-1} — ν_{CH} аром
- 2220 cm^{-1} — $\nu_{C\equiv N}$
- 1600, 1500 cm^{-1} — колебания бензольного кольца
- 1510 cm^{-1} — $\nu_{as} NO_2$
- 1335 cm^{-1} — $\nu_s NO_2$
- 858 или 830 cm^{-1} — колебания с участием связи C—N
- 730 cm^{-1} — полоса нитросоединений
- 858 или 830 cm^{-1} — неплоские деформационные колебания CH кольца.

как ароматические нитросоединения cm^{-1} .

ИК

Терагерцовое излучение

ТЕРАГЕРЦЕВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

300 ТГц (3×10^{11} Гц) ÷ 3 ТГц (3×10^{12} Гц)



До 90-х годов технически недоступная область спектра!

- Максимальный допустимый диапазон ТГц частот 10^{11} — 10^{13} Гц, диапазон длин волн
- 3—0,03 мм соответственно. Такие волны ещё называются субмиллиметровыми, если длина волны попадает в диапазон 1—0,1 мм.

Фотолюминесценция

- Блок-схема фотолуцинометра

- Квантовый выход ФЛ

$$\Phi_f = \nu_{\text{испуск}} / \nu_{\text{погл.}}$$

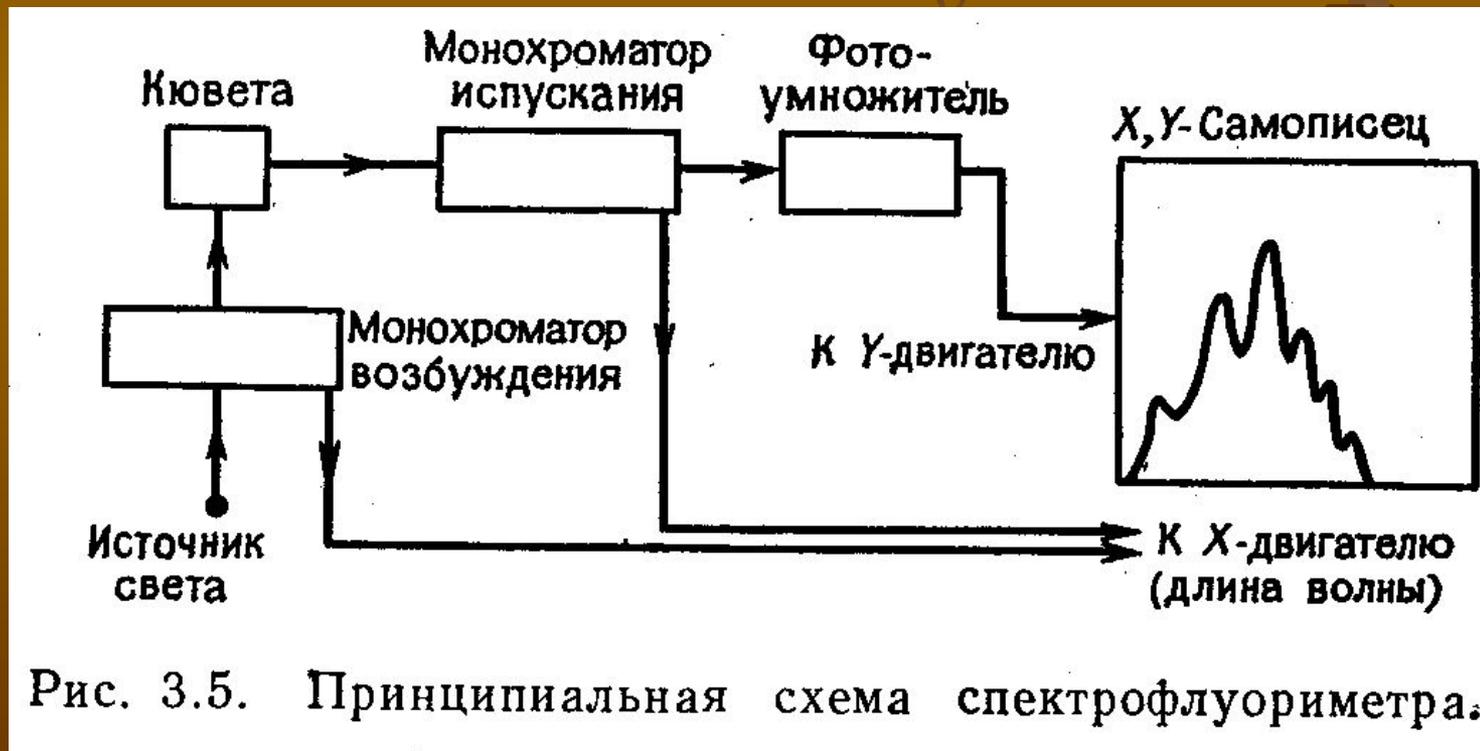
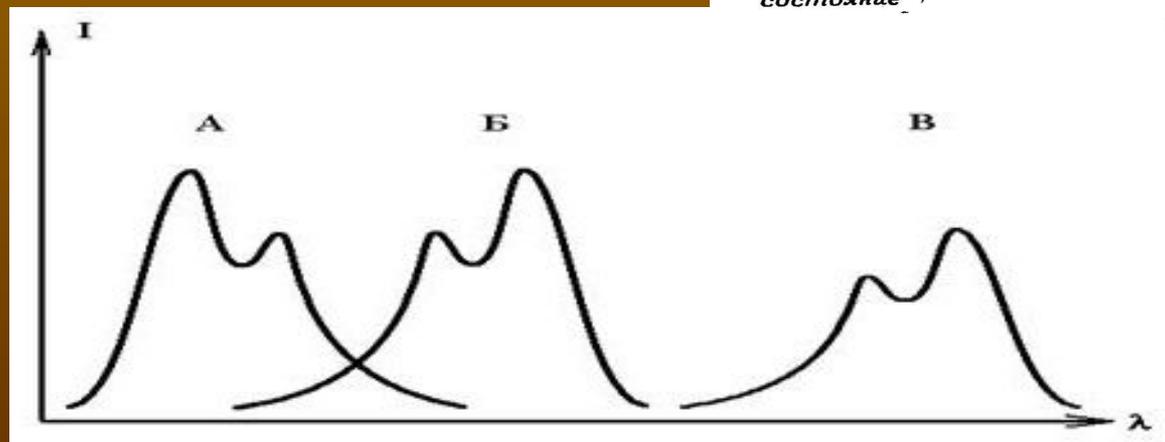
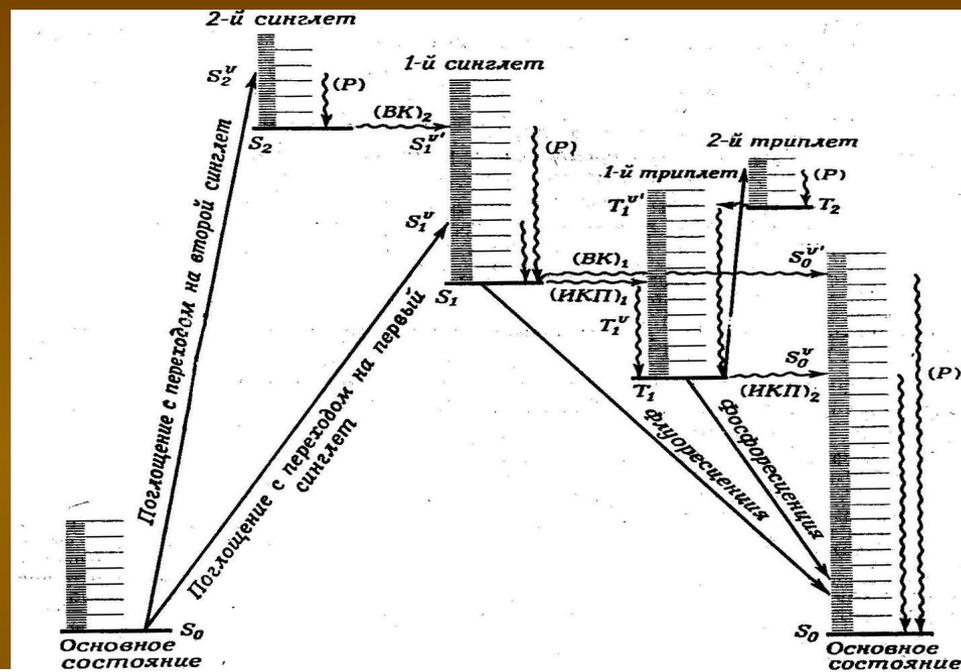


Рис. 3.5. Принципиальная схема спектрофлуориметра.

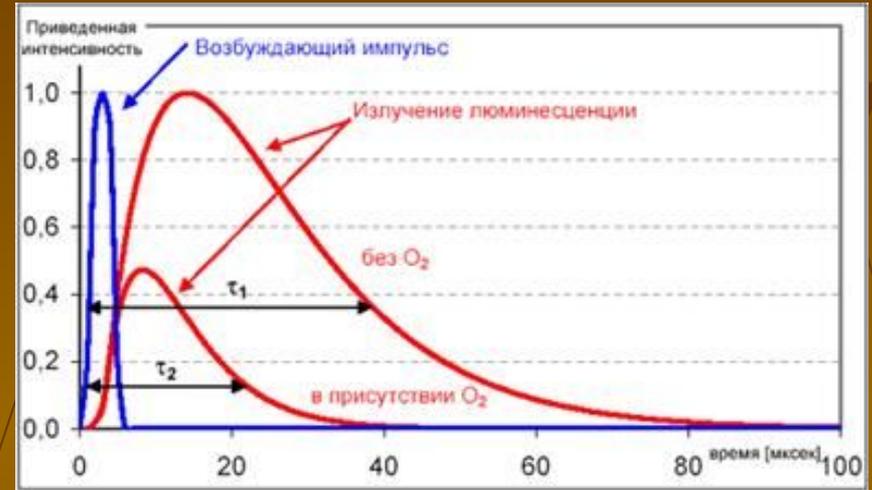
Фотолюминесценция

- Спектры поглощения (А), флуоресценции (Б) и фосфоресценции (В) одного соединения



Кинетика и тушение ФЛ

- Константа тушения Штерна-Фольмера, определяемая из уравнения:
- $F/F_0 = 1/(1 + K_{\text{ШФ}}[Q])$
- $K_{\text{ШФ}} \tau [Q]_{1/2} = 1$



- **Квантовый выход ФЛ**

$$\Phi_f = \nu_{\text{испуск}} / \nu_{\text{погл.}}$$

про РЛИ

Светосоставы постоянного действия (РЛИ)

A photograph of a laser resonator setup. In the center, a black circular plate holds several yellow laser tubes arranged in a circle. The background is a green surface with other components of the resonator, including a large yellow circular component on the left and a smaller yellow circular component on the right. The text is overlaid on the image.

- РЛИ

- Спектральный диапазон: 120 нм – 2000 нм
- Интенсивность светового потока – до 10^{12} квант/см² .с

Литература

- Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Кн.2. –М.: Мир, 2004.-728 с.
- Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа –М.: Высш. шк., 2005. - 559 с.
- Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2004. - 383 с.
- Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. - М.: Наука, 1985. - 375 с.
- Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений /Под ред. С. Сиггиа – М.: Мир, 1974. - 465с.
- Мельников М.Я. Электронно - возбужденные радикалы. В сб. Физическая химия. Современные проблемы. - М., Химия, 1987. - С. 48 - 88.
- Дайер Д.Р. Приложения адсорбционной спектроскопии органических соединений. - М., Химия, 1970. - 163 с.