

**Спектральные методы
исследования веществ. Масс-
спектрометрический метод
анализа.**

Тема 2 Лекция 3

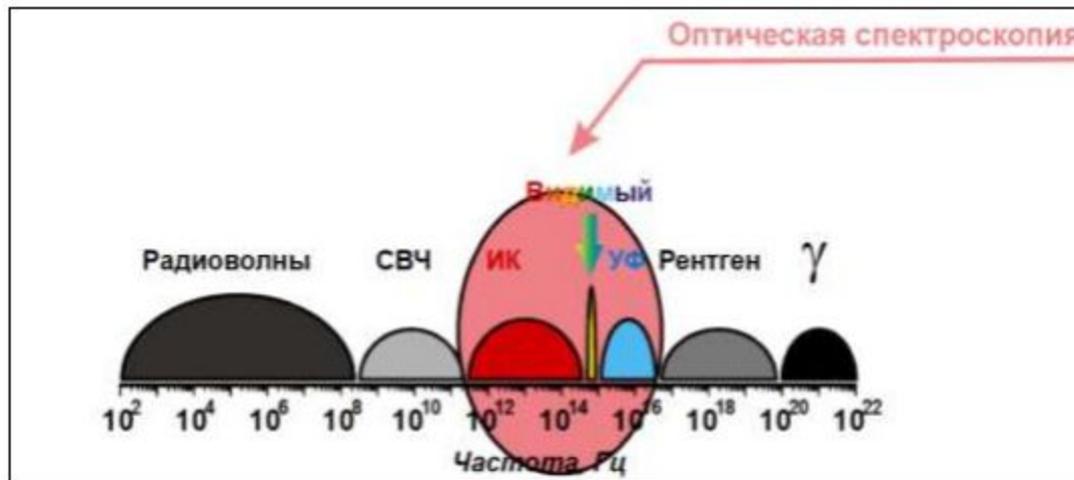
Определение и задачи спектроскопии

- Важную информацию о строении и свойствах вещества получают при исследовании уровней энергии атомов, молекул и образованных из них макроскопических систем, квантовых переходов между уровнями энергии методами спектроскопии.
- **Спектроскопия** – изучение спектров взаимодействия излучения (в том числе электромагнитного излучения, акустических волн и т. д.) с веществом.
- **Прямая задача спектроскопии** – предсказание вида спектра вещества исходя из знаний о его строении, составе и т. д.
- **Обратная задача спектроскопии** – определение характеристик вещества (не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами) по свойствам его спектров (которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят как от определяемых характеристик, так и от внешних факторов).
- Классификация методов спектроскопии может быть произведено по различным признакам.

Классификация методов спектроскопии

Распределение по длинам волн

- По диапазонам длин (или частот) электромагнитных волн (рис.) в спектроскопии выделяют: радиоспектроскопию, охватывающую всю область радиоволн; оптическую спектроскопию, изучающую оптические спектры и содержащую инфракрасную спектроскопию; спектроскопию видимого излучения и ультрафиолетовую спектроскопию; рентгеновскую спектроскопию и гамма-спектроскопию.



• Рис. шкала частот электромагнитных волн

- Специфика каждого из этих разделов спектроскопии основана на особенностях электромагнитных волн соответствующего диапазона и методах их исследования. В радиоспектроскопии применяются радиотехнические методы, в рентгеновской – методы исследования рентгеновских лучей, в гамма-спектроскопии – экспериментальные методы ядерной физики, в оптической спектроскопии – оптические методы в сочетании с методами современной радиоэлектроники.

Классификация по свойствам атомных систем

- По свойствам атомных систем выделяют:
- *ядерную спектроскопию* (уровни энергии атомных ядер и переходы между этими уровнями);
- *атомную спектроскопию* (электронные уровни энергии атомов и переходы между ними);
- *молекулярную спектроскопию* (электронные, колебательные и вращательные уровни молекул и переходы между ними);
- *спектроскопию конденсированных систем* – кристаллов, аморфных тел, жидкостей (уровни энергии этих сложных систем и переходы между ними, например, спектроскопия кристаллов).

Классификация спектрального анализа по решаемым задачам

- Классификация спектрального анализа *по решаемым задачам:*
- *элементный* (состав пробы по элементам);
- *изотопный* (состав пробы по изотопам);
- *молекулярный* (молекулярный состав пробы);
- *структурный* (все или основные структурные составляющие молекулярного соединения).

Классификация по характеру получаемых результатов

- По характеру получаемых результатов выделяют:
- *качественный* (определение состава – количественное соотношение по оценке – много, мало, очень мало, следы);
- *полуколичественный* (оценка содержания компонентов в определенных интервалах концентраций, например для сортировки металла);
- *количественный* (точное количественное содержание элементов в пробе).

Классификация спектроскопии по применяемым методам

- По применяемым методам выделяют следующие виды спектрального анализа:
- *эмиссионный* (спектры излучения атомов; в пламени – определение состава радикалов; анализ молекулярного состава);
- *абсорбционный* (спектры поглощения молекул и их структурных частей);
- *комбинационный* (спектры комбинационного рассеяния при возбуждении монохроматическим излучением);
- *люминесцентный* (люминесценция пробы при возбуждении УФ и X-лучами);
- *рентгеновский*: рентгеновские спектры атомов (переходы внутренних электронов);
- *дифракция X-Ray* (структура вещества);
- *радиоспектроскопический*: спектры поглощения молекул в микроволновом участке спектра с $\lambda > 1$ мм; спектры поглощения молекул в радиоволновом участке спектра (ЯМР);
- *атомно-ионизационный* (возбуждение пробы лазером и регистрация заряда ионов);
- особую область исследований представляет *ядерная спектроскопия*, в которую включают гамма- (относится к спектрометрии электромагнитного излучения), альфа- и бета-спектроскопии.

Классификация по способу регистрации спектров

- По способу регистрации спектров выделяют:
- *визуальные* (наблюдение спектров). В видимой области (спектроскопы (стилоскоп, стилометр). В УФ области флуоресцирующие экраны. В ИК области – электронно-оптические преобразователи (ЭОП) (до 1200 нм);
- *фотографические* (фотоматериалы с последующей обработкой);
- *фотоэлектрические* (методы прямого анализа – фотоэлементы и ФЭУ для УФ, видимой и ближней ИК-областей, фотосопротивления – средняя ИК-область);
- *термоэлектрические* (термоэлементы, болометры для далекой ИК области).

Отдельные разделы спектрометрии

- Кроме того, в соответствии с различием конкретных экспериментальных методов выделяют и отдельные разделы спектрометрии. Например, в **оптической** – *интерференционную спектроскопию*, основанную на использовании интерференции и применении интерферометров; *вакуумную спектроскопию*; *лазерную*, основанную на применении лазеров.
- Одним из разделов ультрафиолетовой и рентгеновской спектрометрии является *фотоэлектронная спектроскопия*, основанная на анализе энергий электронов, вырываемых из вещества при поглощении ультрафиолетовых и рентгеновских фотонов.

Источники возбуждения в спектральном анализе

Пламя

- Достоинства – высокая стабильность температуры; высокая точность измерений – относительная погрешность $\sim 3\%$;
- Недостатки – относительно невысокие температуры (2000–5000 °С);
- Преимущественное использование в атомной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии);

Электрические дуга и искра

- *дуга* (дуговой разряд неустойчивый; перемещение катодных и анодных пятен по поверхности электродов; воспроизводимость результатов невелика);
- *искра* (области использования: анализ трудновозбудимых элементов, изучение излучения ионов, исследование локального анализа образца, неразрушающий анализ образцов).

Плазменные методы возбуждения

- *тлеющий разряд* (малая температура, ионная ~ 800 К, электронная ~ 1000 К); малое доплеровское уширение; возможность послойного анализа, послойное разрешение до $0,1$ мкм, глубина ~ 100 мкм);
- *плазмотрон* (достоинства – температура $\sim 50000^{\circ}\text{C}$ при высокой стабильности);
- *индуктивно связанная плазма* (температура ~ 10000 К, в аналитической зоне ~ 6500 К; малые химические помехи; минимальная реабсорбция – плазма оптически тонкая; низкий спектральный фон).

Абсорбционная спектроскопия

Принципы абсорбционной спектроскопии

- Любое вещество поглощает и отражает электромагнитное излучение.
Абсорбционная спектроскопия изучает спектры поглощения электромагнитного излучения атомами и молекулами вещества в различных агрегатных состояниях.
- Интенсивность светового потока при его прохождении через исследуемую среду уменьшается вследствие превращения энергии излучения в различные формы внутренней энергии вещества и (или) в энергию вторичного излучения.
- Характер и величина поглощения зависят от электронного строения атомов и молекул, от длины волны и поляризации падающего света, толщины слоя, концентрации вещества, температуры, наличия электрического и магнитного полей.
- Вещества, поглощающие излучение с длинами волн 400–760 нм (видимый свет), окрашены. УФ поглощение – при 200–400 нм, а инфракрасное – 0,8–25 мкм. Характер и величина поглощения и отражения света зависят от природы вещества и его концентрации в растворе.

Основные характеристики абсорбционной спектроскопии

- Величина пропускания (поглощения) света;
- Оптическая плотность вещества;
- *Спектр поглощения* (абсорбции),
характерный для данного вещества.

Величина пропускания (поглощения)

$$T = \frac{I_t}{I_0}.$$

I_0 – исходная интенсивность светового потока
 I_t – интенсивность светового потока,
прошедшего через вещество

Пропускание меняется от 0 до 1. Если T отнесена к толщине слоя в 1 см, то она называется *коэффициентом пропускания*

Оптическая плотность

$$D = -\lg T;$$

$$D = \lg \frac{I_0}{I_1}.$$

- Величина D может принимать значения от 0 до ∞ , но современные приборы измеряют D , не превышающую 2 единицы.

Закон Бугера-Ламберта-Бера

- Применение абсорбционной спектроскопии основано на законе Бугера-Ламберта-Бера: между поглощением излучения раствором и концентрацией в нем поглощающего вещества существует зависимость

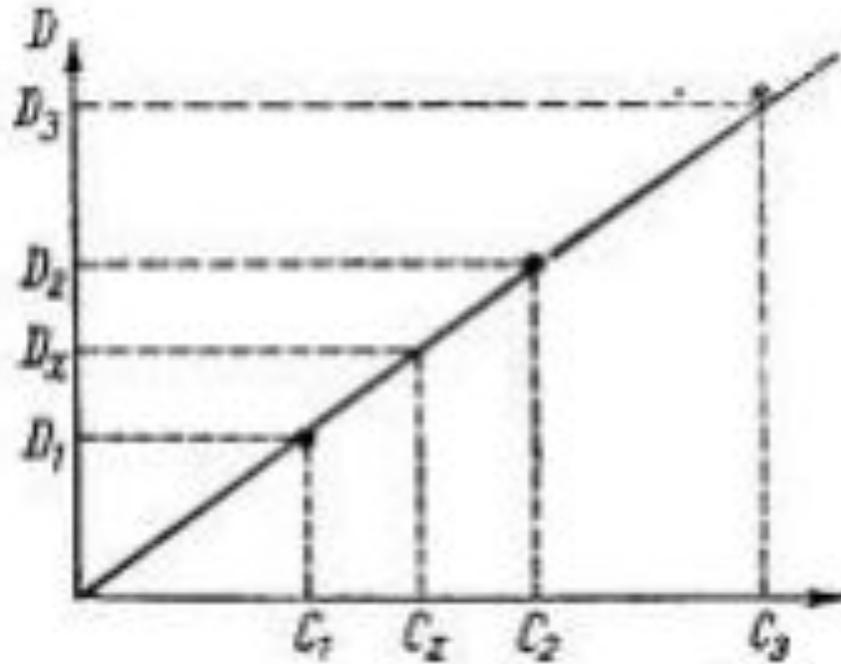
$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l},$$

- где c – концентрация вещества; l – толщина слоя раствора; ϵ – молярный коэффициент поглощения, зависит от природы вещества, выбранной длины волны (величина коэффициента поглощения определяется электронной конфигурацией молекул и атомов и вероятностями переходов между их электронными уровнями) и слабо от температуры.
- Используя предыдущие уравнение, получим:

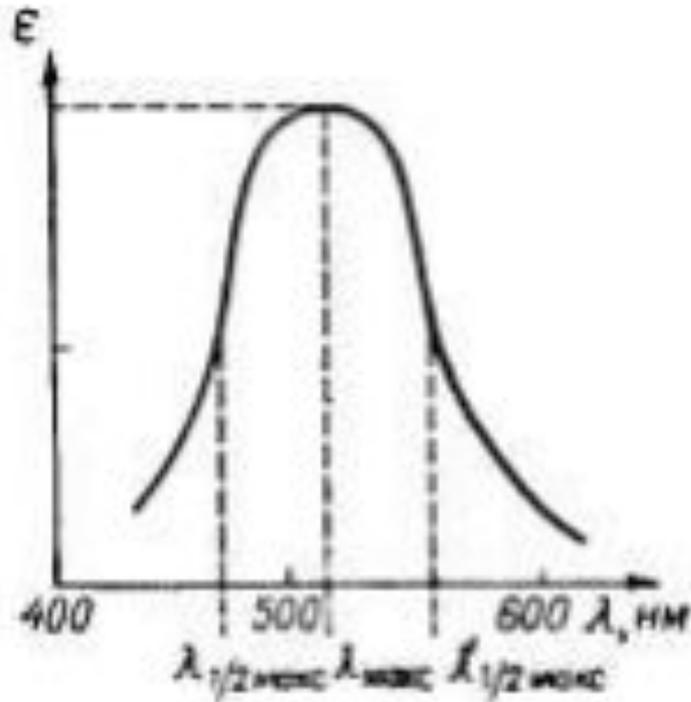
$$D = \epsilon l c,$$

- т. е. если светопоглощение раствора подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, то оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации. Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив только для монохроматического излучения в средах с постоянным показателем преломления. При изменении концентрации вещества в растворе не должно происходить химических превращений.

Калибровочный график



Спектр поглощения



- Кривая светопоглощения окрашенного раствора ($\lambda_{1/2 \text{ макс}} - \lambda'_{1/2 \text{ макс}}$ характеризует размытость максимума)

Вид спектра поглощения вещества

- Вид спектра поглощения определяется как природой образующих его атомов и молекул, так и агрегатным состоянием вещества.
- Обычно спектр поглощения состоит из ряда широких полос различной интенсивности.
- Каждая полоса характеризуется положением максимума и выражается длиной волны λ_{max} или волновым числом ν_{max} , ее высотой (D_{max} или ϵ_{max}) и полушириной.

Особенности спектров поглощения различных веществ

- У кристаллов при охлаждении в спектре поглощения проявляется структура колебательных уровней.
- Спектр разреженных атомарных газов представляет собой ряд узких дискретных линий, положение которых зависит от энергии основного и возбужденных электронных состояний атомов.
- Спектры молекулярных газов – полосы, образованные тесно расположенными линиями, соответствующими переходам между колебательным и вращательным энергетическими уровнями молекул.
- Прозрачные среды не имеют в спектре полос поглощения, а обладают лишь границей поглощения.
- Спектр вещества в конденсированной фазе определяется не только природой составляющих его молекул, но и межмолекулярными взаимодействиями, влияющими на

Применение абсорбционной спектроскопии

- Широко применяют абсорбционную спектроскопию для изучения строения вещества. Она особенно эффективна при исследовании процессов в жидких средах. По изменениям положения, интенсивности и формы полос поглощения судят об изменениях состава и строения поглощающих свет частиц без их выделения из растворов.
- Абсорбционная спектроскопия незаменима при исследованиях в тех областях спектра, где флуоресценция слаба или отсутствует вовсе.
- Спектр поглощения регистрируется прямым измерением прошедшего через образец света или одним из многочисленных косвенных методов. Для наблюдения слабых и запрещенных переходов применяются длинные или многопроходные кюветы.
- Использование перестраиваемых лазеров в качестве источников излучения позволяет обойтись без щелевых диафрагм и дифракционных решеток.

Фотометрический анализ

Фотометрия

- Фотометрия – совокупность методов абсорбционного спектрального анализа, основанных на избирательном поглощении электромагнитного излучения в видимой, ИК и УФ областях молекулами определяемого компонента или его соединения с подходящим реагентом.
- Фотометрический метод анализа (фотометрия) основан на переведении определяемого компонента в поглощающее свет соединение с последующим определением количества этого компонента путём измерения светопоглощения раствора полученного соединения.
- Фотометрический метод включает визуальную фотометрию, спектрофотометрию и фотоколориметрию. Иногда фотометрический анализ понимают более широко, включая сюда еще турбидиметрию и нефелометрию.

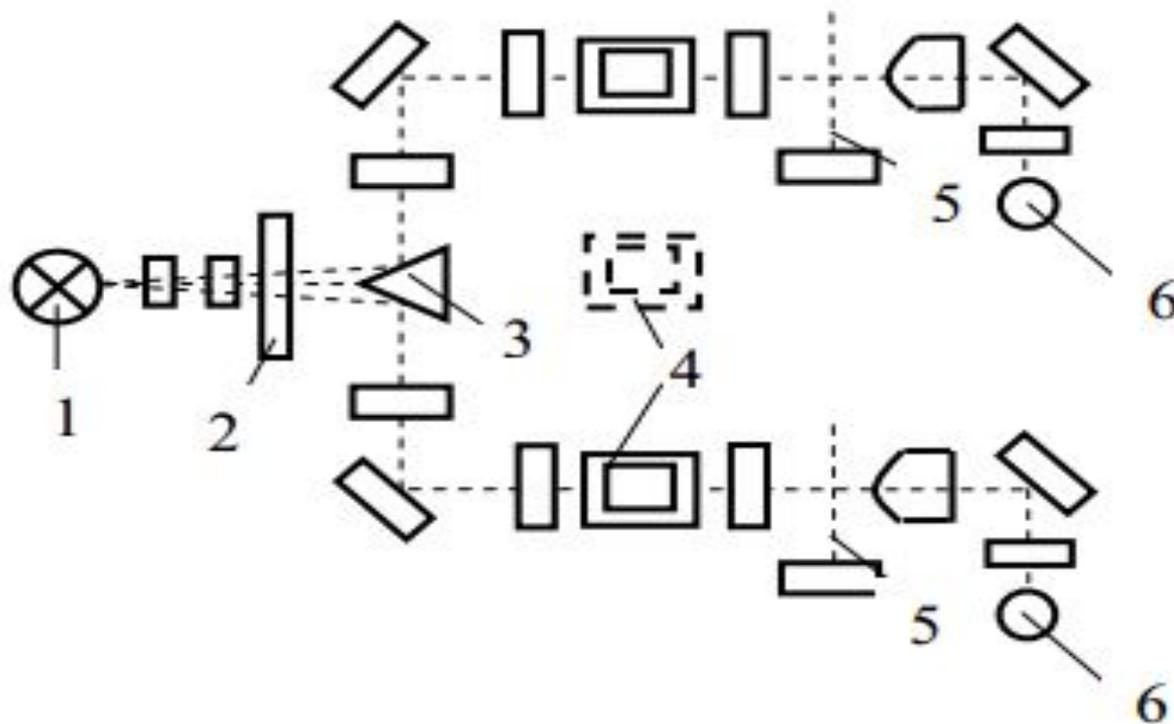
Фотоколориметрия и спектрофотометрия

- Фотоколориметрия – анализ, который основан на измерении поглощения полихроматического излучения видимой части спектра.
- Спектрофотометрия – с применением монохроматического излучения в более широком спектре (от УФ до инфракрасного).
- Второй анализ более точен, с большими возможностями, благодаря широкому спектру длин волн и использованию монохроматического излучения.
- По типам изучаемых систем спектрофотометрию обычно делят на молекулярную и атомную. Различают спектрофотометрию в ИК, видимой и УФ области спектра.

Приборы для фотометрии

- Большинство фотометров имеет набор из 10–15 светофильтров и представляет собой двухлучевые приборы, в которых пучок света от источника излучения проходит через светофильтр и делитель светового потока (обычно призму), который делит пучок на два, направляемые через кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения.
- После кювет параллельные световые пучки проходят через калиброванные ослабители (диафрагмы), предназначенные для уравнивания интенсивностей световых потоков, и попадают на два приемника излучения (фотоэлементы либо термопары, болометры, различные модели оптикоакустических приборов и пироэлектрические детекторы), подключенные по дифференциальной схеме к нуль-индикатору (гальванометр, индикаторная лампа).

Оптическая схема фотоэлектрического колориметра



- 1 – источник света, 2 – светофильтр, 3 – призма, 4 – кюветы, 5 – измерительная диафрагма, 6 – фотоэлементы

Фотометр фотоэлектрический (фотоэлектроколориметр) КФК-3

- Предназначен для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности прозрачных растворов, а также для измерения скорости изменения оптической плотности вещества и определения концентрации вещества в растворах.
- С помощью колориметра измеряются также коэффициенты пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.



быстродействующий спектрофотометр типа СФ-2000

- С его помощью можно производить: анализы индивидуальных веществ и многокомпонентных систем;
- Достоинства фотометров – простота конструкции и высокая чувствительность благодаря большой светосиле.
- Измеряемый диапазон оптической плотности составляет приблизительно 0,05–3,0, что позволяет определять элементы и их соединения в широком интервале – от 10^{-6} до 50 % по массе.

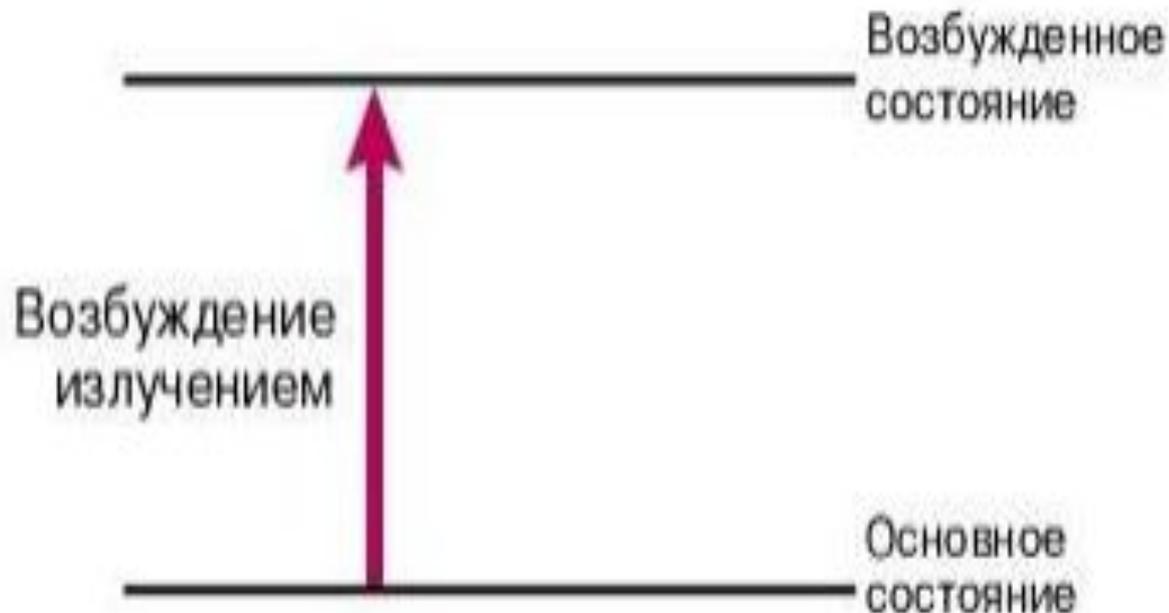


Атомно-абсорбционная спектроскопия

Основы метода

- Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами.
- Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают излучение в диапазоне 190–850 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбужденные энергетические состояния.
- Этим переходам в атомных спектрах соответствуют резонансные линии, характерные для данного элемента.

Поглощение атомом кванта света и переход на другой энергетический уровень



Оптическая плотность – мера концентрации атомов

- Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера мерой концентрации элемента служит оптическая плотность. Величина оптической плотности атомного пара (A) в соответствии с основным законом светопоглощения прямо пропорциональна концентрации поглощающих частиц (C_{AT}) – атомов определяемого элемента

$$A = k_{AT} l C_{AT},$$

- где k_{AT} – коэффициент поглощения света свободными атомами; l – длина оптического пути. При постоянных условиях атомизации и заданном режиме работы прибора C_{AT} прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента в пробе (C):

$$A = k l C,$$

- где k – коэффициент, включающий в себя k_{AT} и коэффициент перехода от C_{AT} к C ; k – коэффициент пропорциональности является сугубо эмпирической величиной, которая зависит от условий анализа и находится опытным путем (градуировка).

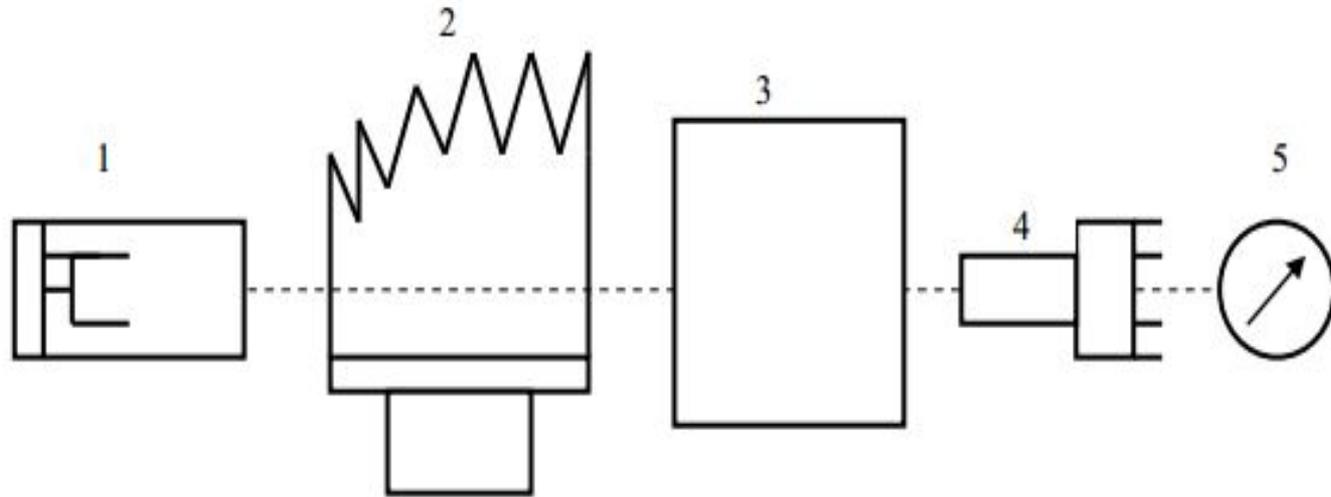
Возможности и применяемость метода

- В количественном анализе применяют методы внешних стандартов (градуировочного графика) и добавок. Чувствительность 10^{-6} – 10^{-4} в пламенном и 10^{-9} – 10^{-7} % масс. в электротермическом вариантах. Диапазон от нескольких сотых до 1,2 единиц оптической плотности.
- Погрешности в основном связаны со способом измерения – по разности между интенсивностями падающего и прошедшего излучение.
В малых плотностях разность мала и погрешность велика. В областях высоких оптических плотностей погрешности связаны с отклонениями от основного закона светопоглощения, из-за недостаточной монохроматичности излучения источника и влияния рассеянного света, а также неоднородностью поглощающей среды. Малый диапазон определения является существенным недостатком.
- Атомно-абсорбционный анализ применяют для определения около 70 элементов. Не определяют неметаллы, резонансные линии которых лежат в вакуумной области спектра (длина волны меньше 190 нм). Методы атомно-абсорбционного анализа применяют также для измерения таких величин, как коэффициент диффузии атомов в газах, температур газовой среды, теплот испарения элементов; для исследования процессов, связанных с испарением и диссоциацией соединений.

Аппаратура, используемая в анализе

- Атомно-абсорбционные спектрометры – это прецизионные высокоавтоматизированные устройства, обеспечивающие воспроизводимость условий измерений, автоматическое введение проб и регистрацию результатов измерения, принципиальная схема которых представлена на последующем рисунке.
- Перевод анализируемого объекта в атомизированное состояние и формирование поглощающего слоя пара определенной и воспроизводимой формы осуществляется в атомизаторе. В атомно-абсорбционной спектроскопии роль атомизатора состоит только в переводе пробы в атомарное состояние, а не в возбуждении атомов. Поэтому рабочий диапазон температур 800–3000 °С.

Основные узлы атомно-абсорбционного спектрофотометра



- 1 – источник излучения (лампа с полым катодом); 2 – атомизатор (пламя); 3 – монохроматор с входной и выходной щелью; 4 – фотоумножитель; 5 – регистрирующее и показывающее устройство

Эмиссионный спектральный анализ

Назначение и сущность метода

- Эмиссионный спектральный анализ представляет собой метод определения качественного и количественного химического состава вещества по спектрам излучения атомов и молекул. Эмиссионная спектроскопия противоположна абсорбционной спектроскопии. Электроны образца переводятся на очень высокие энергетические уровни одним из многочисленных методов (электрическим разрядом, нагревом, излучением лазера и т. д.). При возвращении на более низкие уровни электроны испускают свет (рис.).
- *Эмиссия ϵ*

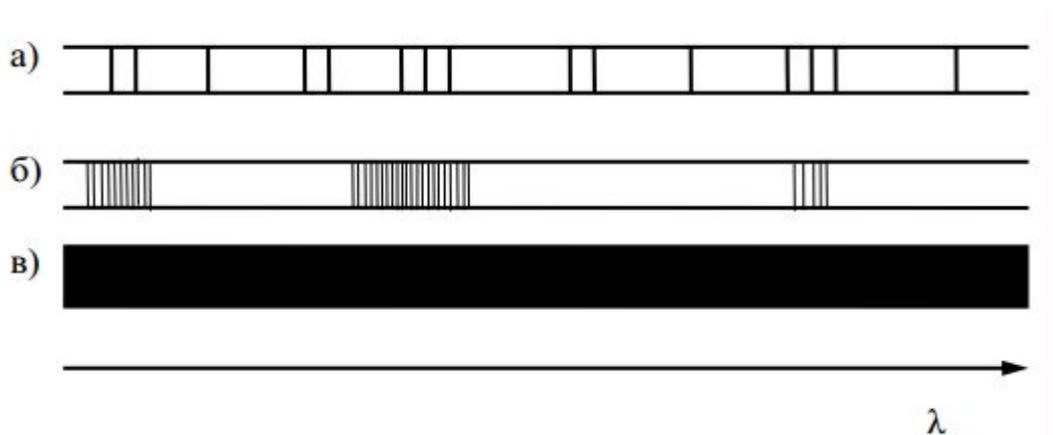


Получение спектра

- Собирая излучаемый свет и пропуская его через призму, можно получить спектр.
- Следует отметить, что спектры поглощения и испускания одного и того же вещества будут иметь линии на одинаковых длинах волн.
- В спектре поглощения эти линии будут черными на цветном фоне, тогда как в спектре испускания они будут цветными на темном фоне.

Типы спектров

- Атомные спектры элементов состоят из отдельных линий, так как в излучении атомов имеются только некоторые определенные волны (рис. а).
- В излучении раскаленных твердых или жидких тел присутствует свет любой длины волны. Отдельные линии в спектральном аппарате сливаются друг с другом. Такое излучение имеет сплошной спектр (рис. в).
- Молекулярные спектры испускания веществ, которые не распались при высокой температуре, являются полосатыми (рис. б). Каждая полоса образована большим числом близко расположенных линий.



- Рис. Типы спектров: а – линейчатый; б – полосатый; в – сплошной
- Наиболее темным местам в спектре соответствует наибольшая интенсивность света (негативное изображение).

Атомно-эмиссионный спектральный анализ

- Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) – метод элементного анализа, основанный на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе в области длин волн 150–800 нм.
- Спектры наблюдают на специальных оптических приборах, сжигая исследуемые пробы при высоких температурах (газовое пламя, электрическая дуга постоянного и переменного тока, высоковольтная искра и т. п.). При сжигании проб происходит испарение и диссоциация исследуемых веществ на атомы и ионы, которые, находясь в возбужденном состоянии, дают спектры излучения.
- Каждый элемент имеет свой спектр с характерными линиями определенной длины волны.
- Сравнивая интенсивность спектральных линий элементов пробы с интенсивностью тех же линий в спектре эталонов (стандартов) с известной концентрацией, производят количественные измерения состава пробы.

Виды эмиссионного спектрального анализа

- 1. Визуальный анализ.
- 2. Фотографический (качественный анализ на спектропроекторе, количественный анализ на микрофотометрах).
- 3. Фотоэлектрический анализ (содержание вещества определяют сравнением фототоков от двух приемников, освещаемых отдельными спектральными линиями (аналитической парой)). Результат сразу указывается на шкале.

Чувствительность и точность АЭСА

- Чувствительность и точность АЭСА зависят главным образом от физических характеристик источников возбуждения спектров – температуры, концентрации электронов, времени пребывания атомов в зоне возбуждения спектров, стабильности режима источника и т. д.
- Для решения конкретной аналитической задачи необходимо выбрать подходящий источник излучения, добиться оптимизации его характеристик с помощью различных приемов – использование инертной атмосферы, наложение магнитного поля, введение специальных веществ, стабилизирующих температуру разряда, степень ионизации атомов, диффузионные процессы на оптимальном уровне и т. д.

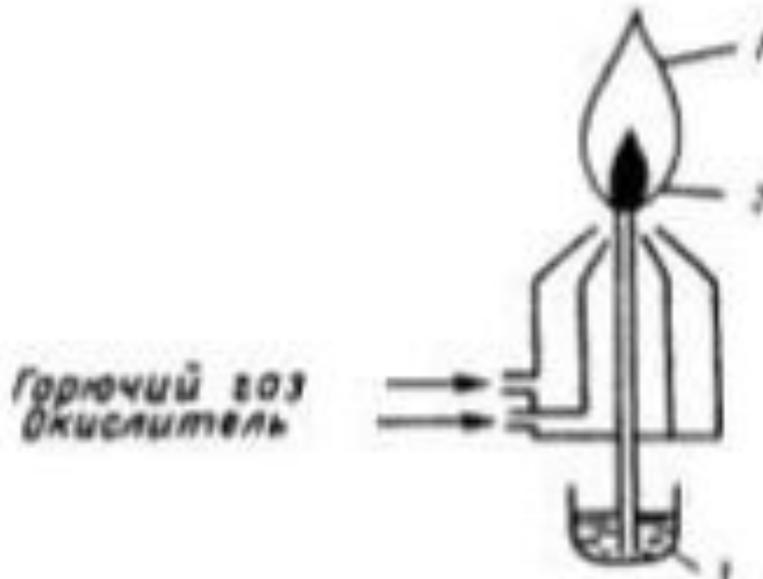
Области применения АЭСА

- Основные области применения – анализ состава металлов и сплавов в металлургии и машиностроении, исследование минерального сырья в горнодобывающей промышленности, анализ вод и почв в экологии, анализ технических жидкостей на примеси металлов с целью диагностики состояния машин и механизмов.

Фотометрия пламени

- Метод основан на излучении (эмиссионный метод) и поглощении (абсорбционный метод) световой энергии атомами элементов в пламени.
- Сущность метода заключается в следующем: раствор пробы в пламени переходит в парообразное состояние; атомы определяемого элемента поглощают свет от источника или сами испускают излучение, которое фиксируется фотоэлементом, фототок измеряется гальванометром. Величина фототока зависит от концентрации определяемого компонента.
- Эмиссионная фотометрия пламени (ЭФП) является незаменимым методом определения щелочных металлов, которые, благодаря низким значениям энергии возбуждения, имеют в спектрах резонансные линии в видимой области спектра.
- Преимущество: высокая стабильность и воспроизводимость.

Схема пламенного атомизатора



- 1 – пламя; 2 – распыленная проба; 3 – проба

**Методы колебательной
спектроскопии. ИК-
спектроскопия
и спектроскопия
комбинационного рассеяния**

Колебательная спектроскопия

- Колебательная спектроскопия – семейство методов исследования строения вещества по колебательным спектрам поглощения или излучения света, связанным с переходами между энергетическими состояниями, характеризующимися различными колебаниями атомов относительно равновесных положений.

ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР)

- ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР), также называемая Рамановским рассеянием.
- ИК-спектры являются спектрами поглощения, и при их интерпретации оперируют понятиями полос поглощения.
- КР-спектры являются спектрами флуоресценции (излучения).
Любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и интенсивности.
- Поэтому колебательный спектр вещества является его индивидуальной характеристикой и может использоваться для идентификации вещества.

Применение и возможности методов ИК и колебательной спектроскопии

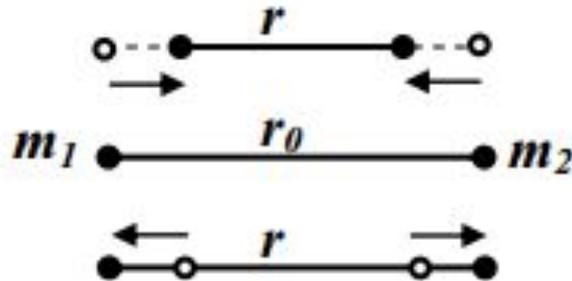
- Колебательная спектроскопия занимает важное место в исследовании молекулярной структуры химических соединений. Этот метод позволяет установить характер атомных группировок, их содержание, получить данные о содержании функциональных групп, особенно тех, которые не могут быть охарактеризованы химическими методами, установить природу химической связи, изучать кинетику химических реакций, выяснить природу водородных связей.
- Достоинством методов колебательной спектроскопии является то, что они допускают исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии – газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе.
- По нижнему пределу количественного определения методы ИК и КР спектроскопии в обычном аппаратурном оформлении уступают некоторым другим физическим методам, но использование новейших Фурье-спектрометров позволяет повысить концентрационную чувствительность во много раз.

ОСНОВЫ МЕТОДОВ- ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ

- В молекуле могут происходить следующие типы движений:
- 1) поступательное движение молекулы как целого, которое может рассматриваться как движение центра масс;
- 2) вращение молекулы вокруг центра масс;
- 3) колебание отдельных атомов, происходящие таким образом, что положение центра масс не изменяется и молекула не вращается;
- 4) движение электронов в молекуле;
- 5) вращение электронов и ядер атомов вокруг своих осей (спины электронов и ядер).
- Таким образом, полная энергия молекулы является суммой поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий.
- Поступательная энергия мало влияет на молекулярные спектры. Молекула, состоящая из n атомов, имеет $3n$ степеней свободы, три из которых относятся к поступательному, три – к вращательному (две – в случае линейных молекул), а остальные $3n-6$ (или $3n-5$ в линейных молекулах) – к колебательному движению.

Колебательные движения в молекуле

- Колебательные движения (рис.) в молекуле совершаются при отсутствии внешнего воздействия за счёт первоначально накопленной энергии (вследствие наличия начального смещения или начальной скорости). Они представляют собой независимые повторяющиеся смещения атомов, при которых положение центра масс не меняется, причем все атомы колеблются в фазе с одной и той же частотой.



- Рис. Колебания молекул
- Если частота, соответствующая определенной связи, мало меняется при переходе от одной молекулы к другой, то ее называют характеристической.

Характеристические частоты

- Существование характеристических частот можно объяснить следующим образом. Колебания определенной группы атомов или связей могут быть слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. В этом случае частота колебаний этой группы или связи зависит только от их строения и мало зависит от окружающих атомов и связей.
- Вследствие этого различные молекулы, содержащие данную группу атомов или связей, будут характеризоваться различными колебательными спектрами, однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых или почти одинаковых частот.
- Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

Способность вещества поглощать энергию ИК-излучения

- Способность вещества поглощать энергию ИК-излучения зависит от суммарного изменения дипольного момента молекулы при вращении и колебании.
- Поглощать ИК-излучение может лишь молекула, обладающая электрическим дипольным моментом (имеющая электрическую асимметрию), величина или направление которого изменяется в процессе колебания и вращения.

Спектры ИК и комбинационного рассеяния (КР)

- Колебательно-вращательный спектр вещества наблюдается при поглощении им ИК-излучения, когда в результате взаимодействия с фотонами происходят изменения колебательно-вращательных состояний (увеличиваются амплитуды колебания связей), при этом молекулы переходят на другие уровни энергии.
- Колебательно-вращательный спектр определяется строением молекулы и состоит из отдельных полос. Число и частоты полос в спектре зависят:
 - а) от числа образующих молекулу атомов;
 - б) масс атомных ядер;
 - в) геометрии и симметрии равновесной ядерной конфигурации;
 - г) потенциального поля внутри молекулярных сил.
- Интенсивность полос в спектре определяется электрическими свойствами молекулы: *электрическим дипольным моментом и поляризуемостью*, а также их изменением в процессе колебаний.
- Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны. Выбор наиболее подходящих выражений для этих двух факторов зависит от условий работы, области исследования, а также от дальнейшего применения полученных величин.

Поглощения в ИК-области

- В инфракрасной области спектра запись производится обычно в процентах пропускания или поглощения. Спектр поглощения может быть охарактеризован следующими величинами:
 - 1) длинами волн максимумов поглощения и интенсивностью в этих максимумах;
 - 2) длинами волн в минимумах кривой поглощения и интенсивностью в этих точках;
 - 3) длинами волн, отвечающих перегибам кривой поглощения, и интенсивностью для этих точек.

Проведение качественного и количественного анализа по ИК-спектрам

- Для проведения как качественного, так и количественного анализа по ИК-спектрам необходимо иметь спектры чистых компонентов.
- При сравнении спектра со спектром вещества, присутствие которого предполагается, находят в спектре смеси все полосы поглощения эталонного вещества.
- Если спектр анализируемого образца содержит все полосы поглощения эталонного вещества, можно полагать, что вещество действительно содержится в образце.
- В настоящее время имеются атласы и автоматизированные картотеки спектров, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр.

Спектр комбинационного рассеяния

- В отличие от ИК-спектра, в котором проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением дипольного момента, в спектре КР проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением поляризуемости молекулы.

Состав ИК-спектрометра

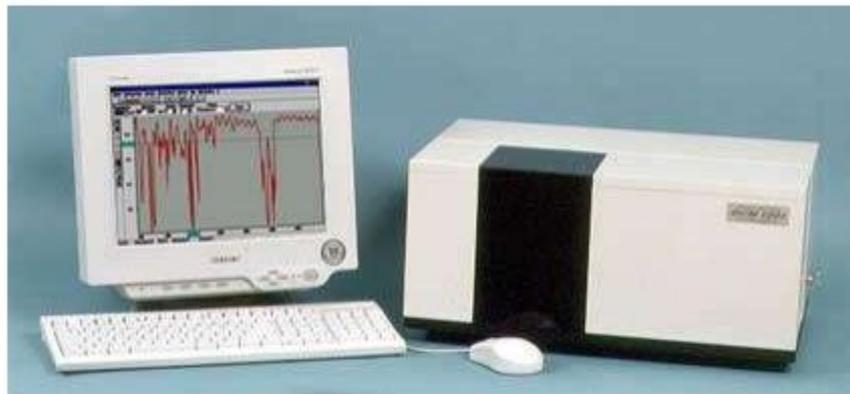
- ИК-спектрометр состоит из источника излучения, монохроматора и фотометрической части с регистрирующим устройством. Источником излучения является глобар (стержень из карбида кремния, Ni–Cr проволоки).
- Прибор сконструирован таким образом, что излучение, испускаемое источником, разделяется на два пучка, один из которых проходит через рабочую кювету с веществом, а другой – через кювету сравнения.
- Оба пучка направляются попеременно на входную щель монохроматора. Если излучение в обоих пучках поглощается неодинаково, то приемник регистрирует попеременно то большую, то меньшую интенсивность.
- Чувствительность метода определяется как характеристиками детектора излучения (чувствительные термпары, термосопротивления), так и коэффициентом экстинкции изучаемого вещества. В традиционно используемых ИК-приборах можно оценить количество поглощающих молекул, необходимых для получения достаточно интенсивного спектра поглощения.

ИК-Фурье-спектроскопия

- Термин «ИК-Фурье-спектроскопия» возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры.
 - ИК-Фурье-спектроскопия представляет собой один из вариантов метода ИК-спектроскопии и по существу не является отдельным спектральным методом. Спектры с помощью Фурье-спектрометров получают в два этапа.
 - Сначала регистрируется интерферограмма. Затем путём обратного преобразования Фурье (по разности хода) вычисляется спектр. Вторая часть требует относительно большого объема вычислений, поэтому метод получил широкое распространение только с появлением современных компьютеров.
 - Однако сложность получения спектров с помощью Фурье-спектрометров значительно перекрывается преимуществами над другими спектральными приборами:
 - 1) с помощью Фурье-спектрометров можно регистрировать одновременно весь спектр;
 - 2) благодаря тому, что в интерферометре входное отверстие больших размеров, чем щель спектральных приборов с диспергирующим элементом такого же разрешения, то Фурье-спектрометры по сравнению с ними имеют выигрыш в светосиле. Это позволяет: а) уменьшить время регистрации спектров; б) уменьшить отношение сигнал – шум; в) повысить разрешение; г) уменьшить габариты прибора; 3) Фурьеспектрометры выигрывают также в точности отсчета длины волны.
- В дифракционных приборах длину волны можно определить только косвенно, а в Фурье-спектрометрах она определяется непосредственно.

ИК Фурье-спектрометры типа ФСМ

- Это семейство лабораторных спектрометров для средней и ближней ИК областей, предназначенных для: качественного и количественного анализа твердых, жидких и газообразных образцов; контроля качества продукции по ИК спектрам.
- Спектрометры полностью автоматизированы и управляются от персонального компьютера. Имеют высокую чувствительность. Спектрометр в 10÷100 раз превосходит по чувствительности дифракционные приборы, что позволяет регистрировать предельно низкие концентрации и малые количества веществ.



- Высокая производительность. Время получения спектра 2÷20с позволяет выполнять экспрессные измерения, перейти от выборочного контроля продукции к сплошному, контролировать параметры технологических процессов в реальном времени. Автоматизация измерений повышает надежность измерений, позволяет автоматизировать учет результатов и повысить эффективность их обработки.

Спектрометры КР.

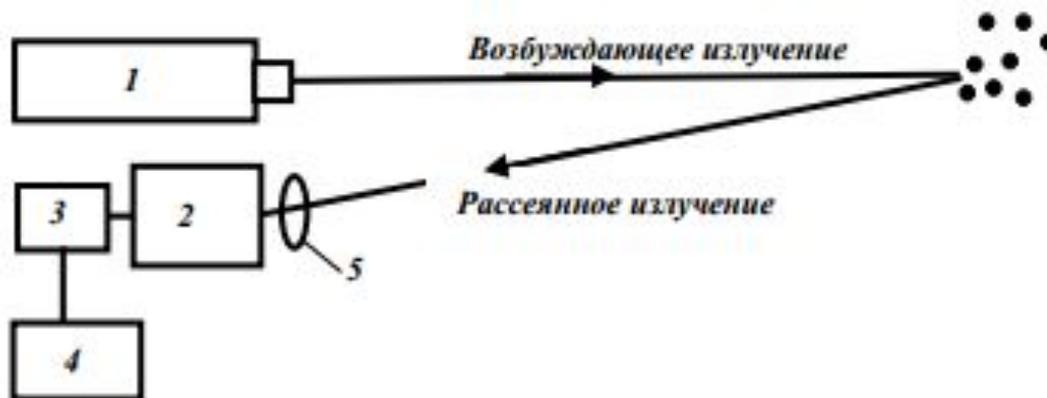
- Для регистрации спектров КР используют спектрометры КР. Например, система Raman Station 400 (рис.) представляет собой универсальный дисперсионный Раман (КР) спектрометр с CCD-детектором. Он предназначен для решения разнообразных задач в области скрининга лекарственных препаратов и в биохимических исследованиях, для контроля качества и технологических процессов в фармацевтической, полимерной и других отраслях промышленности, а также для решения исследовательских задач.



- Рис. Дисперсионный КР спектрометр Raman Station 400
- Интенсивность линий КР зависит от интенсивности возбуждающего света. Поэтому в современных спектрометрах КР применяют высокоинтенсивные источники – лазеры: гелий-неоновый ($\lambda=632,8$ нм), аргоновый ($\lambda=488,0$ нм) и криптоновый ($\lambda=530,8$ нм и $647,1$ нм).

Применение лазерных спектрометров КР

- Лазерные спектрометры позволяют получать спектры веществ в любых агрегатных состояниях (рис.). Одно из направлений использования спектроскопии КР – дистанционное определение загрязнений в атмосфере. В качестве источника излучения используют мощные импульсные лазеры.



- Рис. 3.34. Схема анализатора загрязнений атмосферы: 1 – лазер; 2 – монохроматор; 3 – детектор; 4 – регистрирующее устройство; 5 – фокусирующая оптика; 6 – молекулы загрязняющих веществ в атмосфере

Люминесцентный анализ

Определение

- Люминесцентный анализ – совокупность методов анализа, основанных на явлении *люминесценции*.
- При люминесцентном анализе наблюдают либо собственное свечение исследуемых объектов (например, паров исследуемого газа), либо свечение специальных люминофоров, которыми обрабатывают исследуемый объект.

Применяемость

- Люминесцентный метод анализа охватывает широкий круг методов определения разнообразных объектов от простых ионов и молекул до высокомолекулярных соединений и биологических объектов.
- При количественном и качественном химическом люминесцентном анализе регистрируется чаще всего самостоятельное свечение веществ. С помощью количественного химического люминесцентного анализа по интенсивности света люминесценции определяют концентрацию люминесцирующего вещества (при концентрациях, меньших 10^{-4} – 10^{-5} г/см³), что позволяет его использовать для контроля чистоты веществ.
- Лучом газового лазера удаётся возбуждать люминесценцию отдельных изотопов и проводить, таким образом, изотопный люминесцентный анализ.
- Качественный химический люминесцентный анализ позволяет обнаруживать и идентифицировать некоторые вещества в смесях. Люминесцентный анализ применяется: для диагностики заболеваний; для обнаружения следов токсических веществ, дефектоскопии. Способность некоторых веществ (сцинтилляторов) люминесцировать под действием элементарных частиц высоких энергий обеспечило широкое применение методов люминесцентного анализа в ядерной физике.

Особенности люминесценции

- *Люминесценция* – свечение вещества после поглощения им энергии возбуждения; излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний.
- Переходя в более низкое энергетическое состояние, возбужденные частицы испускают квант света – люминесцируют. От излучения нагретых тел люминесценция отличается неравновесностью, так как практически не включает тепловую энергию.

Классификация люминесценции по способу возбуждения вещества

- - *фотолюминесценция*, когда возбуждение производится электромагнитным излучением оптического диапазона при его поглощении веществом;
- - *рентгенолюминесценция*, когда возбуждение производится рентгеновскими лучами;
- - *катодолюминесценция*, когда возбуждение производится электронным пучком;
- - *радиолюминесценция*, когда возбуждение производится ионизирующим излучением;
- - *электролюминесценция*, когда возбуждение производится постоянным и переменным электрическими полями;
- - *хемилюминесценция*, когда возбуждение производится за счет энергии химических реакций;
- - *биолюминесценция*, когда возбуждение производится за счет энергии биохимических реакций;
- - *триболлюминесценция*, когда возбуждение производится при раздроблении кристаллов и механическом воздействии на них.

Классификация по длительности послесвечения

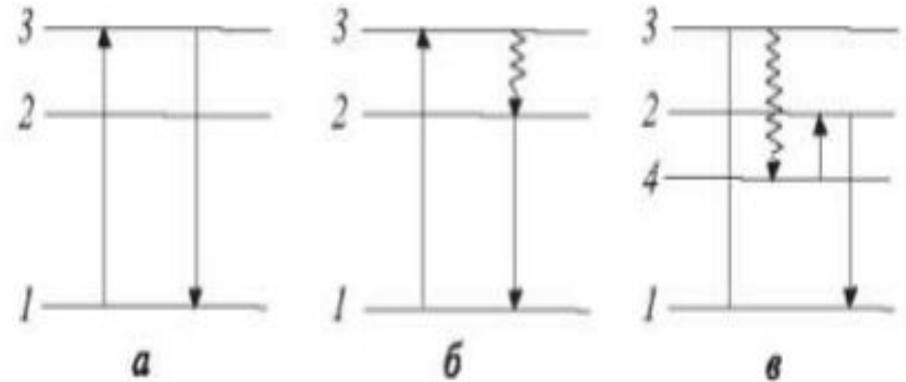
- По длительности послесвечения различают флуоресценцию, для которой характерно быстрое затухание свечения (длительность ее определяется вероятностью перехода вещества из возбужденного состояния в основное и равна 1–10 нс.) и фосфоренцию с длительностью обычно 1 мс и более.

Классификация по квантовым механизмам элементарных процессов

- По квантовым механизмам элементарных процессов различают люминесценцию:
 - *резонансную,*
 - *спонтанную,*
 - *вынужденную,*
 - *рекомбинационную.*

Элементарные акты люминесценции

- Схема энергетических уровней и электронных переходов при резонансной (а), спонтанной (б) и вынужденной (в) люминесценции:
- 1 – основной уровень;
- 2, 3 – возбужденные уровни; 4 – метастабильный уровень; \uparrow – поглощение;
- \downarrow – люминесценция;
- – безизлучательный переход



**Спектральные и
количественные характеристики
люминесценции.**

.

Спектральные характеристики

- К спектральным характеристикам относятся спектр возбуждения и спектр люминесценции.
- *Спектром возбуждения* называется зависимость интенсивности люминесценции от длины волны (энергии квантов) света, возбуждающего свечение.
- *Спектром люминесценции* называют график интенсивности люминесценции в зависимости от ее длины волны.
- Спектральные характеристики наиболее часто используются в качественном люминесцентном анализе.
- Качественный люминесцентный анализ основан на возникновении или исчезновении люминесцентного излучения, т. е. использует сам факт люминесценции исследуемого вещества.

Количественные характеристики

- К количественным характеристикам относятся: интенсивность, степень поляризации, длительность и кинетика затухания люминесценции после прекращения возбуждения.
- На сегодняшний момент существуют методы количественного люминесцентного определения почти всех элементов периодической системы при их содержании в среднем 0,5–5,0 мкг.
- Чтобы вещество было способно люминесцировать, его спектры должны носить дискретный характер, то есть его уровни должны быть разделены зонами запрещенных энергий. Поэтому металлы в твердой и жидкой фазе, обладающие непрерывным энергетическим спектром, не дают люминесценции: энергия возбуждения в металлах непрерывным образом переходит в тепло. Способность к люминесценции зависит как от природы люминесцирующего вещества и его фазового состояния, так и от внешних условий. При низком давлении люминесцируют пары металлов и благородные газы.

Люминесценция жидких сред

- Люминесценция жидких сред характерна для растворов органических веществ. Зависимость параметров люминесценции молекул и ионов от свойств матрицы в последнее время активно используется при создании высокочувствительных люминесцентных зондов.
- Это же свойство в некоторых случаях позволяет повысить селективность анализа за счет подбора условий (температура, растворитель, структура ближайшего окружения), оптимальных для индивидуального объекта.

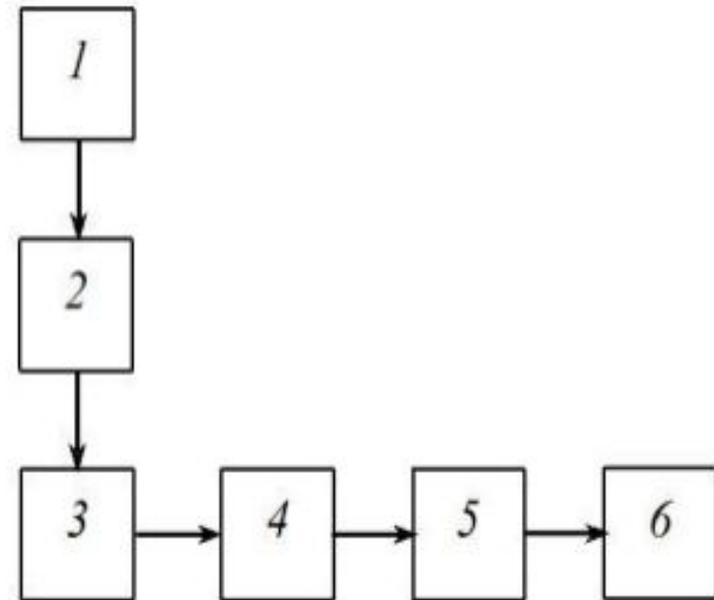
Аппаратура, применяемая для люминесцентного анализа

- Аппаратура, применяемая для люминесцентного анализа, содержит *источник возбуждения* люминесценции и *регистрирующее устройство*.
- Чаще всего возбуждают фотолюминесценцию объекта, однако в некоторых случаях наблюдают катодолюминесценцию, радиолюминесценцию и хемилюминесценцию.
- Обычно люминесценцию возбуждают облучением объекта коротковолновыми лучами видимого или УФ-диапазона спектра. Фотовозбуждение производится кварцевыми ртутными лампами (с помощью светофильтров из их спектра вырезается ультрафиолетовая часть); ксеноновыми лампами, искрой в воздухе, лазером.
- Регистрация люминесценции осуществляется визуально или с помощью фотоэлектронных приборов, которые повышают точность анализа. Для измерения люминесценции служат приборы двух типов: *флуориметры* и *спектрофлуориметры*, имеющие следующие основные узлы: источник возбуждения, светофильтры, ячейку с анализируемым веществом, приемник излучения и измерительное устройство.

Блок-схема люминесцентного спектрального прибора

- 1 – источник возбуждающего излучения;
- 2 – первичный анализатор излучения, осуществляющий выделение из спектра источника монохроматических потоков различной частоты (длины волны);
- 3 – кюветное отделение, предназначенное для размещения кюветы с исследуемым образцом;
- 4 – вторичный анализатор излучения, осуществляющий выделение из спектра люминесценции монохроматических потоков различной частоты (длины волны);
- 5 – детектор (приемника) излучения, преобразующий энергию электромагнитного излучения в электрическую энергию и осуществляющий измерение интенсивности выделенных из спектра люминесценции монохроматических потоков;
- 6 – система представления и обработки результатов измерений.

- Блок-схема люминесцентного спектрального прибора



Анализаторы *Флюорат-02*

- Анализаторы *Флюорат-02* являются примером доступной лабораторной аппаратуры, реализующей возможность фотолюминесцентных и хемилюминесцентных измерений. Применяемые в них импульсные плазменные источники света обеспечивают высокую чувствительность, широкий спектральный диапазон и возможность кинетических измерений с разрешением по времени до 10^{-5} – 10^{-6} с.
- Эти приборы позволяют легко регистрировать люминесценцию при низких температурах (77 К), могут использоваться в качестве флуоресцентного детектора в жидкостной хроматографии

Рентгеновская спектроскопия

Определение

- Рентгеновская спектроскопия – раздел спектроскопии, изучающий спектры испускания (эмиссионные) и поглощения (абсорбционные) рентгеновского излучения (в области длин волн 10^{-2} – 10^2 нм).
- Рентгеновскую спектроскопию используют для изучения природы химических связей и количественного анализа веществ (рентгеновский спектральный анализ).
- С помощью рентгеновской спектроскопии можно исследовать все элементы (начиная с лития) в соединениях, находящихся в любом агрегатном состоянии.

Рентгеновский спектр

- Рентгеновский спектр – это распределение интенсивности рентгеновского излучения, испущенного образцом или прошедшего через образец, по энергиям (или длинам волн).
- Как правило, рентгеновский спектр содержит небольшое число спектральных линий (эмиссионный спектр) или скачков поглощения (абсорбционный спектр).
- Рентгеновские спектры обусловлены переходами электронов внутренних оболочек атомов.

Рентгеновские спектры испускания

- *Рентгеновские спектры испускания* получают либо бомбардировкой исследуемого вещества, служащего мишенью в рентгеновской трубке, ускоренными электронами (*первичные спектры*), либо облучением вещества первичными лучами (*флуоресцентные спектры*).
- Рентгеновские спектры испускания исследуют по зависимости интенсивности излучения от энергии рентгеновского фотона; регистрируются рентгеновскими спектрометрами.
- Форма и положение спектров испускания дают сведения об энергетическом распределении плотности состояний и локализованными электронами атома и коллективизированными электронами твёрдого тела.

Рентгеновские спектры поглощения

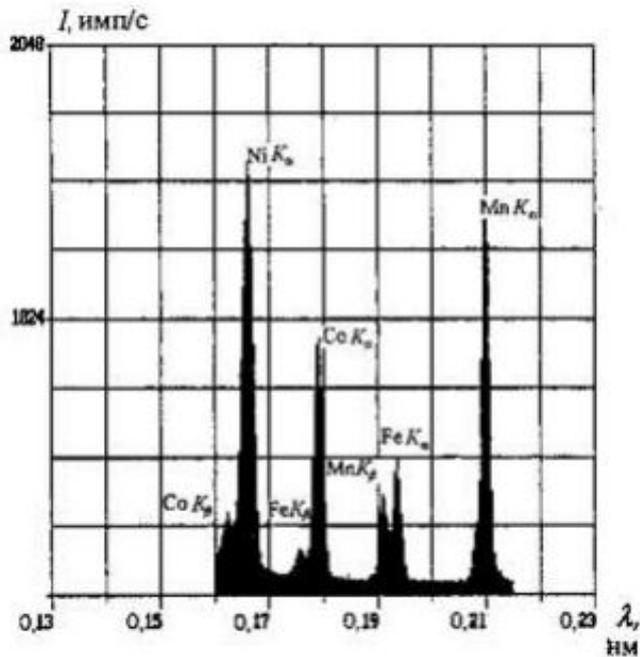
- *Рентгеновские спектры поглощения* образуются при пропускании узкого участка спектра тормозного излучения через тонкий слой исследуемого вещества. Рентгеновские спектры поглощения связаны с переходом электрона внутренней оболочки на возбужденные оболочки (или зоны).
- Спектр поглощения имеет резкую низкочастотную границу, при которой происходит скачок поглощения. Часть спектра до этого скачка, когда переход происходит в область до порога поглощения, называется *ближней структурой спектра поглощения* и носит квазилинейчатый характер с хорошо выраженными максимумами и минимумами.
- Часть спектра за порогом поглощения, когда переход происходит в состоянии непрерывных значений энергии, называется *дальней тонкой структурой спектра поглощения* (метод EXAFS – extended absorption fine structure, который применяют, например, для изучения строения аморфных тел). В этой области взаимодействие электронов, удаленных из исследуемого атома, с соседними атомами приводит к небольшим колебаниям коэффициента поглощения (в рентгеновском спектре появляются минимумы и максимумы, расстояния между которыми связаны с геометрическим строением поглощающего вещества, в первую очередь с межатомными расстояниями).

Методика исследования веществ

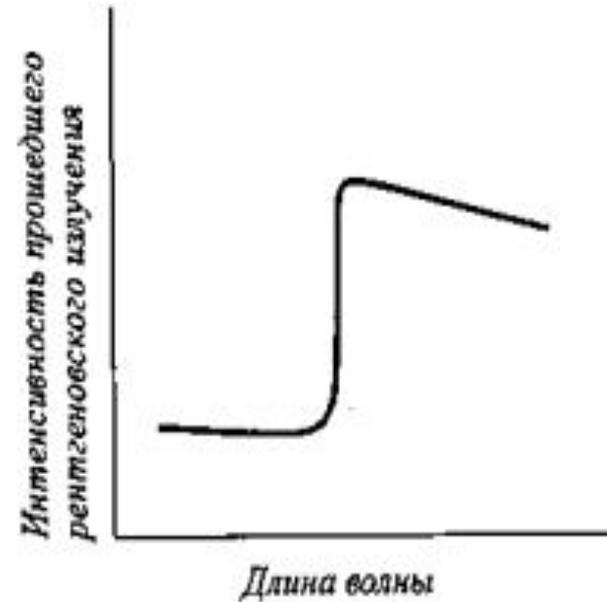
- Исследуя зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом от энергии рентгеновских фотонов, получают сведения об энергетическом распределении плотности свободных электронных состояний.
- Спектральные положения границы спектра и максимумов его тонкой структуры позволяют найти кратность зарядов ионов в соединениях, дают возможность установить симметрию ближнего окружения атома, исследовать природу химической связи.

Виды различных рентгеновских спектров.

- Рентгенофлуоресцентный спектр металлического сплава



- Рентгеноабсорбционный спектр вблизи края поглощения (фрагмент)

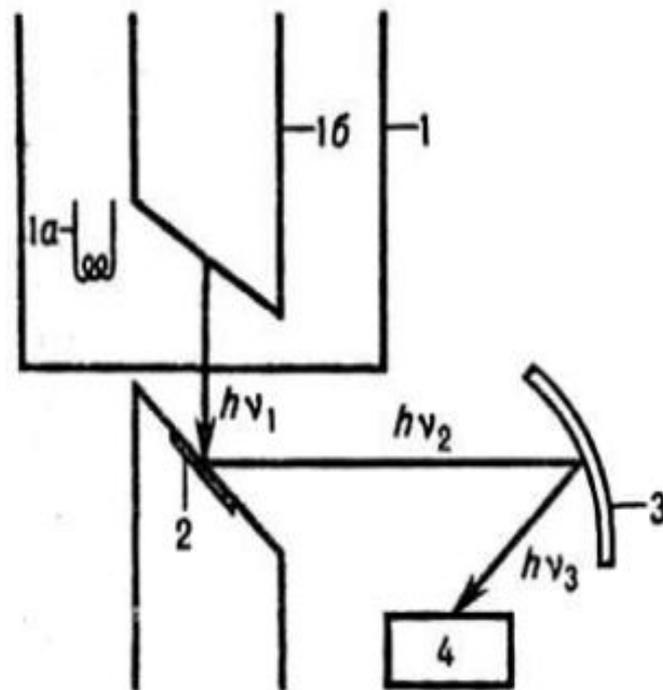


Информативность рентгеновских спектров

- Фоновый сигнал эмиссионного рентгеновского спектра формируют кванты рентгеновского излучения, не упруго рассеянные на электронах атомов твердого тела. Рентгеновская эмиссия возникает между внутренними (основными) уровнями атомов.
- Рентгеновские спектры, возникающие при бомбардировке атомов мишени тяжёлыми ионами высокой энергии, дают информацию о распределении излучающих атомов по кратности внутренних ионизаций.

Схема рентгеновского спектрометра

- 1 – рентгеновская трубка;
1а – источник электронов (термоэмиссионный катод); 1б – мишень (анод);
2 – исследуемое вещество;
3 – кристалл-анализатор;
4 – регистрирующее устройство; $h\nu_1$ – первичное рентгеновское излучение; $h\nu_2$ – вторичное рентгеновское излучение; $h\nu_3$ – регистрируемое излучение



Принцип работы

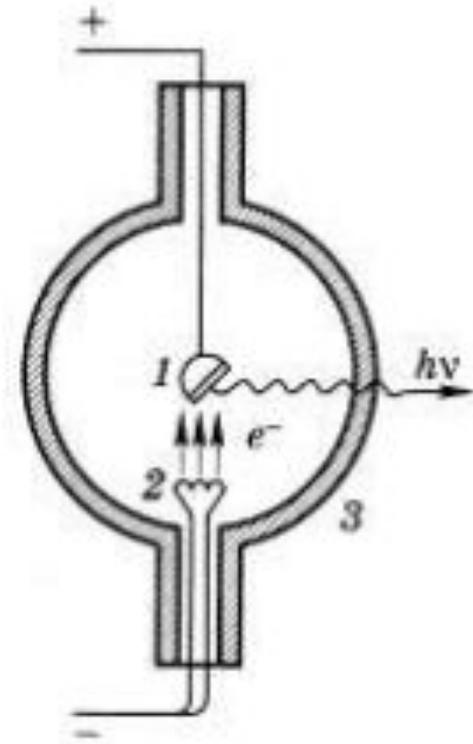
- Источником первичного рентгеновского излучения служит рентгеновская трубка. Для разложения рентгеновского излучения в спектр по длинам волн используют кристалл-анализатор или дифракционную решетку. Полученный спектр рентгеновского излучения регистрируют на рентгеновской фотопленке, с помощью ионизационной камеры, счетчиками, полупроводниковым детектором и т. д.
- При подведении к аноду высокого напряжения происходит бомбардировка поверхности анода потоком быстрых электронов. Возникают два вида рентгеновских лучей:
- 1) *тормозной* вид лучей обусловлен торможением электронов в веществе анода. Частота ν_{max} не зависит от материала анода, а только от разности потенциалов между электродами U

$$\nu_{max} = \frac{eU}{h},$$

- где e – абсолютное значение заряда электрона; h – постоянная Планка;
- 2) *характеристический* вид лучей (с линейчатым спектром) обусловлен переходами внутри оболочек атомов. Следовательно, каждому элементу соответствует свой набор спектральных линий. Обычно рентгеновские трубки комплектуют металлическим фильтром, позволяющим вырезать из спектра эмиссии трубки ту или иную составляющую.

Рентгеновская трубка

- 1 – анод (W, Mo, Cu и др.);
- 2 – катод;
- e^- – электронный пучок;
- $h\nu$ – рентгеновское излучение;
- Анодное напряжение $U_a = 20\text{--}30\text{ кВ}$



Виды анализа веществ

- В *рентгено-эмиссионном* анализе (РЭА) анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки. В результате бомбардировки электронами происходит эмиссия рентгеновского излучения с поверхности образца. Для возбуждения спектра рентгено-абсорбционного анализа (РАА) и рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) используют первичное рентгеновское излучение.
- В *рентгено-абсорбционном* анализе степень монохроматичности рентгеновского излучения должна быть выше.
- Разновидностью рентгено-эмиссионного анализа является (РСМА) электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ. Источником рентгеновского излучения является электронная пушка. Энергия пучка – 10–30 кэВ и $d = 1–2$ мкм.

Рентгено-эмиссионный анализ

- Для получения рентгеновских эмиссионных спектров вещество облучают первичными рентгеновскими квантами $h\nu_1$ для создания вакансии на внутренней оболочке, эта вакансия заполняется в результате перехода электрона с другой внутренней или внешней оболочки, что сопровождается излучением вторичного рентгеновского кванта $h\nu_2$, который регистрируется после отражения от кристалла-анализатора или дифракционной решетки.
- Переходам электронов с валентных оболочек (или зон) на вакансию на внутренней оболочке соответствуют последние линии эмиссионного спектра. Эти линии отражают структуру валентных оболочек или зон. Согласно правилам отбора, переход на оболочки K и L1 возможен с валентных оболочек, в формировании которых участвуют p-состояния, переход на оболочки L2 и L3 – с валентных оболочек (или зон), в формировании которых участвуют s- и d-состояния изучаемого атома. Таким образом, можно получить представление о распределении электронов различных орбиталей изучаемого элемента по энергиям, в координационных соединениях также информацию об электронной структуре лигандов, координированных с изучаемым атомом.

Качественный анализ

- Разность энергии электронных уровней (ΔE) атома индивидуальна для любого элемента.
- Положение края поглощения также характерно для каждого элемента.
- Поэтому двух измерений интенсивности прошедшего излучения при длинах волн, ограничивающих край поглощения, достаточно для определения элемента в РАА.
- Предел обнаружения – 0,001 % масс (РСМА) и 0,1–1 мкг/г (РФА).

Количественный анализ

- Количественный анализ РЭА проводят методом градуировочного графика. Количественный анализ РСМА проводят методом внешнего стандарта. При этом достаточно одного образца сравнения.
- Диапазон определяемых содержаний 0,01–100 % масс. Стандартное относительное отклонение $Sr = 0,15–0,2$.

Устройство эмиссионного рентгеновского спектрометра

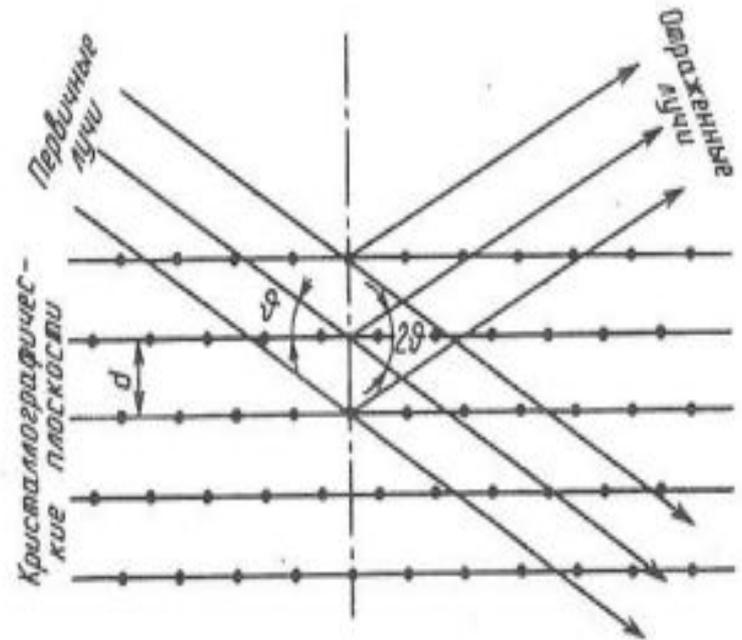
- Основными узлами любого эмиссионного рентгеновского спектрометра (РЭА, РФА) являются источник возбуждения спектра, входная щель (или коллиматор), устройство крепления и ввода образца, выходная щель, обобщенная система анализа и детектирования рентгеновской эмиссии.
- В зависимости от принципа работы последнего узла различают спектрометры с волновой дисперсией (СВД) и с энергетической дисперсией (СЭД).
- В СВД для диспергирования рентгеновских лучей используют кристалл-анализатор, а для детектирования – пропорциональный (ПД) или сцинтилляционный (СД) детектор.
- В основе работы кристалла-анализатора лежит явление дифракции рентгеновских лучей (рис.), описываемое законом Вульфа- Брэгга:

$$2d \sin \theta = m\lambda,$$

- где d – расстояние между кристаллографическими плоскостями (постоянная решетки); ζ – угол между лучом и отражающей плоскостью (угол скольжения); m – порядок отражения.

Дифракционная решетка

- Кристалл в анализаторе работает как дифракционная решетка.
- В зависимости от того, какой элемент необходимо определить и соответственно, какова длина волны аналитической линии, выбирают кристалл-анализатор с подходящим расстоянием кристаллографических плоскостей.



Применение

- Работа СД (сцинтилляционного детектора) основана на возбуждении рентгеновскими квантами в люминофорах кратковременных световых вспышек (сцинтилляций), которые регистрируются фотоэлементами.
- В спектрометрах с энергетической дисперсией (СЭД) функции анализатора и детектора совмещает охлаждаемый полупроводниковый детектор (ППД) – p-n переход на основе кристаллов *Si* и *Ge*.
- Метод РЭА позволяет проводить качественный одновременный многоэлементный и количественный анализ твердых образцов. С помощью СЭД можно определять любые элементы от *Na* до *U*, с помощью СВД – от *B* до *U*. Самые низкие величины определяемых содержаний достигают в случае тяжелых элементов.
- Метод РСМА используют для локального анализа поверхности слоев образцов, содержащих микроскопические гетерофазы, в том числе для анализа материалов высоких технологий.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии

- Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (XRF, РФА, РФСА) основана на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце. Излучение разлагается в спектр при помощи кристалл-анализаторов, далее с помощью детекторов и счетной электроники измеряется его интенсивность.
- Математическая обработка спектра позволяет проводить количественный и качественный анализ. Наличие в спектре характеристических линий указывает на качественный состав пробы, измерение интенсивности этих линий позволяет количественно оценить концентрации элемента в образце.
- Идентификация вещества в смеси осуществляется по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме. Для этого, согласно закону Брегга-Вульфа, необходимо определение углов отражения. В большинстве случаев по известному набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей можно определить фазовый состав вещества, если известны аналогичные данные для компонентов смеси.

Применение

- Рентгенофлуоресцентный анализ широко используется в промышленности, научных лабораториях. Благодаря простоте, возможности экспресс-анализа, точности, отсутствию сложной пробоподготовки, этим методом могут анализироваться различные элементы от бериллия до урана.
- Основные сферы применения: определение тяжёлых металлов, качественный и количественный анализ минералов, горных пород; в металлургии и промышленности: контроль качества сырья, производственного процесса и готовой продукции, элементный анализ
- При анализе одного вещества методом рентгеновской спектрометрии могут быть получены результаты разного типа. Характер данных, которые будут получены при анализе, зависит от целей и задач исследований.

Аппаратура метода

- Принцип действия спектрометра основан на возбуждении рентгеновской флуоресценции контролируемых элементов излучением рентгеновской трубки малой мощности с последующим анализом вторичного характеристического излучения.
- Спектрометр функционирует в комплексе с персональным компьютером. Программное обеспечение позволяет производить качественный, количественный и безэталонный полуколичественный анализ разнообразных материалов. Схема РФ спектрометра аналогична РЭ спектрометру и позволяет работать с длинноволновым рентгеновским излучением и определять легкие элементы.

Рентгено-абсорбционный анализ

Рентгено-абсорбционный анализ

- Метод РАА не нашел широкого применения из-за невысокой избирательности. Используют метод при серийных определениях тяжелых элементов в образцах постоянного состава, пример: свинца в бензине, урана в растворах его солей или серы в топливных маслах.
- *Количественный анализ* проводят методом внешнего стандарта. При этом используют пропорциональность разности интенсивностей прошедшего излучения при длинах волн содержанию элемента в анализируемой пробе
- $Sr = 0,01-0,05$. Основными узлами РА спектрометра являются источник излучения, монохроматор, устройство крепления и ввода образца, детектор.

Оже-спектроскопия

Определение метода

- Оже-спектроскопия – раздел спектроскопии, изучающий энергетические спектры оже-электронов, которые возникают при облучении исследуемого вещества.
- В Оже-спектроскопии атомы возбуждают электронным, фотонным (рентгеновским) и ионным пучками, соответственно различают электронную (ЭОС), рентгеновскую (РОС) и ионную (ИОС) оже-спектроскопию.
- Оже-электронная спектроскопия (ОЭС, AES-Auger electron spectroscopy) – признанный метод химического анализа поверхности.

Основы метода

- Оже-эффект заключается в следующем. Под действием ионизирующего излучения на одном из внутренних электронных уровней (например, K -уровне) атома образуется вакансия, на которую переходит электрон с более высокого уровня (например, $L3$ -подуровня). Возникший при переходе электрона избыток энергии может привести к испусканию рентгеновского фотона (излучательный переход) или к выбрасыванию еще одного электрона, например с подуровня $L1$ (безизлучательный переход). Этот электрон и называют *оже-электроном*, а его кинетическая энергия E определяется уравнением

$$E = E_K - E_{L_1} - E_{L_2},$$

- где E_K , E_{L_1} и E_{L_2} – энергии связи электронов на уровнях K , $L1$, $L3$ соответственно (с учетом влияния ионизации атома). Рассмотренный оже-переход обозначается $KL1L3$. Существуют и другие переходы, например типа LMM , MNN , KLM .

Стадии и свойства Оже-процесса

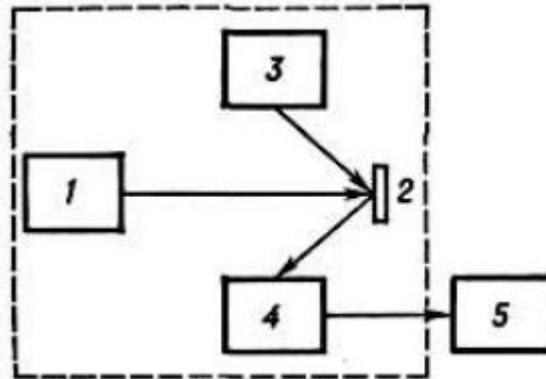
- Оже-процесс можно разделить на две стадии:
 1. Ионизация атомов внешним излучением (рентгеновским, быстрыми электронами, ионами) с образованием вакансии на одной из внутренних оболочек.
 2. Заполнение вакансии электроном одной из вышележащих уровней энергии атома.
- Энергия оже-электронов не зависит от энергии бомбардирующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая хорошо известна.
- Оже-эффект наблюдается у всех элементов периодической системы, начиная с лития, причем его вероятность для легких элементов достигает 0,99 и убывает с увеличением порядкового номера. Измерив энергию электрона, можно определить, какому элементу периодической таблицы соответствуют атомы.

Возможности метода

- По оже-спектрам можно определить элементный состав приповерхностных слоев твёрдых тел, получать информацию о межатомных взаимодействиях, осуществлять химический анализ газов. Анализ элементного состава производится путём сопоставления оже-спектров с табличными данными. Расположение пика в энергетическом спектре оже-электронов несёт информацию о химической природе атомов, его амплитуда – об их концентрации.
- Взаимодействия атома с его окружением проявляются в форме оже-пикув и их энергетических сдвигах. Концентрацию элемента в пробе можно оценить по интенсивности его пика в оже-спектре. Для этого обычно применяют метод внешнего стандарта (эталона) или безэталонный метод. Погрешность анализа этими методами составляет 10–15 %, а чувствительность при определении различных элементов варьирует от 0,01 до 1 атомных %.

Аппаратура

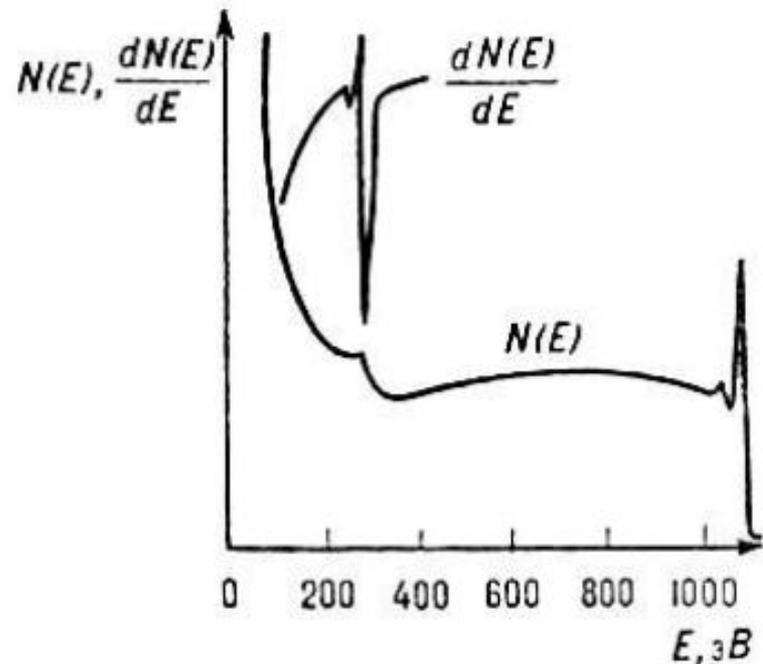
- Спектры оже-электронов регистрируют с помощью *оже-спектрометров*, которые состоят из источника ионизирующего излучения, камеры для размещения исследуемых образцов, энергоанализатора и детектора электронов (рис.).



- Рис. Блок-схема оже-спектрометра. 1 – источник первичных частиц (электронов, фотонов, ионов); 2 – исследуемый образец; 3 – ионная пушка для послойного распыления образца; 4 – энергетический анализатор электронов; 5 – система регистрации и обработки данных. Пунктиром обведена вакуумируемая часть прибора
- Исследуемый образец помещают в вакуумную (до 10^{-11} мм.рт.ст.) камеру и облучают пучками первичных частиц, источниками которых служат электронная пушка, рентгеновская трубка и ионная пушка; они должны обеспечивать потоки частиц, интенсивность которых достаточна для эмиссии оже-электронов в количестве, надёжно регистрируемом измерительной аппаратурой.

Пример оже-спектра углерода

- Оже-спектрометры дают возможность получать энергетические спектры в виде зависимостей $N(E)-E$ и $[dN(E)/dE]-E$ (рис.), где $N(E)$ – выход (или интенсивность тока) оже-электронов, равный числу оже-электронов, испускаемых исследуемым объектом в единицу времени.



Радиоспектроскопические методы

Определение

- Радиоспектроскопия – совокупность методов исследования строения вещества, а также физических и химических процессов в нём, основанных на резонансном поглощении радиоволн. К основным особенностям радиоспектроскопии можно отнести следующие.

Исследование квантовых переходов

- 1) исследование квантовых переходов между близко расположенными уровнями энергии благодаря малым частотам (следовательно, малым энергиям квантов), что делает возможным изучение взаимодействий, которые вызывают очень малые расщепления энергетического уровня.
- В радиоспектроскопии исследуются вращательные и инверсионные уровни;
- зеемановское расщепление уровней электронов и ядер во внешнем и внутреннем магнитных полях (*электронный парамагнитный резонанс – ЭПР, ядерный магнитный резонанс – ЯМР*);
- уровни, образованные взаимодействием квадрупольных моментов ядер с внутренними электрическими полями (*ядерный квадрупольный резонанс – ЯКР*);
- взаимодействием электронов проводимости с внешним магнитным полем.

Научные применения

- 2) измерение длины волны заменяется измерением частоты, что осуществляется радиотехническими методами с большой точностью. Это позволяет измерять тонкие детали спектров, связанные с малыми сдвигами уровней систем, участвующих в поглощении радиоволн.
- Радиоспектроскопию применяют в физике, химии, биологии, технике для получения информации о внутренней структуре и атомномолекулярной динамике твёрдых тел, жидкостей и газов, определения структуры и конформации молекул, измерения магнитных и электрических моментов микрочастиц, изучения их взаимодействий друг с другом и с различными внешними и внутренними полями.

Использование в различных приложениях

- Методы радиоспектроскопии используют для качественного и количественного химического анализа, контроля химических и биохимических реакций, определения структуры примесей и дефектов, измерения магнитных полей, температуры, давления, для неразрушающего контроля материалов и изделий, в медицине – для получения диагностических изображений внутренних органов (томография).
- Явление ЭПР открыто 1944 г. Завойским, годом позже американские ученые Перселл и Блох открыли аналогичное явление для ядер (ЯМР). Магнитный резонанс можно истолковать с квантово-механических и классических позиций.

**МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ
МЕТОД АНАЛИЗА**

Определение сущность метода

- Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества с последующим разделением образующихся ионов в пространстве и времени.
- Образовавшиеся в результате ионизации ионы формируются в электростатическом поле в пучок.
- Этот пучок разделяется каким-либо способом на отдельные лучи, ионы в которых различаются по величине их массовых чисел (отношения массы (m) к заряду иона (z) – m/z).
- Относительные количества ионов в этих лучах регистрируются.

Свойства метода

- Одно из преимуществ метода заключается в том, что для анализа достаточно очень малых количеств вещества, а основной недостаток – метод является разрушающим (исследуется не само вещество, а продукты его превращения).
- Метод масс-спектрометрии удобен для оценки чистоты образца, определения молекулярной массы, элементного состава и получения сведений об основных особенностях структуры молекулы данного вещества (для анализа достаточно 10^{-6} – 10^{-12} г вещества, для детектирования известного соединения – 10^{-12} – 10^{-14} г).
- Предел абсолютной чувствительности масс-спектрометрии достигает 10^5 атомов.
- Ограничения метода заключаются в необходимости обязательного испарения хотя бы части пробы (если проба не газообразная) в вакууме с последующей или одновременной ее ионизацией.

Области применения метода

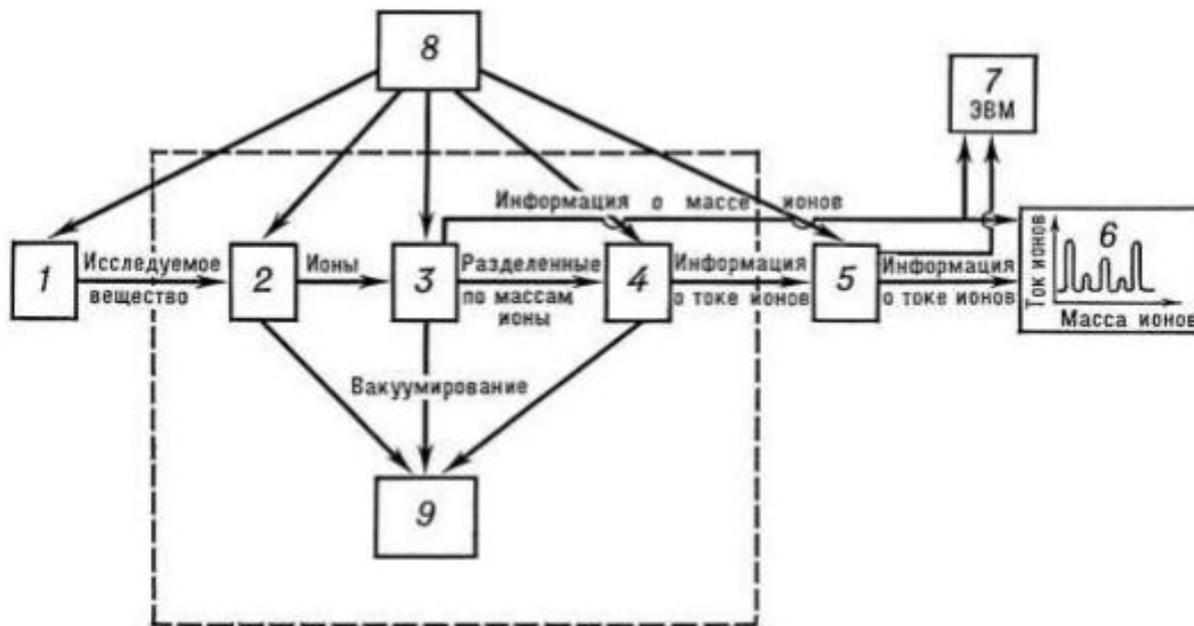
- Без масспектрометрии неммыслимо существование ядерной энергетике, с её помощью определяется степень обогащения расщепляющихся материалов и их чистота.
- Изотопная масс-спектрометрия углеродных атомов применяется для медицинской диагностики инфицированности человека.
- Масс-спектрометрия используется: для определения наличия допинга в крови спортсменов; для оптимизации процессов переработки нефти и поиска новых нефтяных полей; для контроля окружающей среды над незаконным распространением наркотических и психотропных средств; для криминалистического и клинического анализа токсичных препаратов, анализа взрывчатых веществ.
- Масспектрометрия применяется в фармацевтике, парфюмерии, пищевой промышленности, производстве полимеров и пластиков, геохимии, геологии, гидрологии, металлургии и т. д.
- Первые масс-спектры были получены в Великобритании Дж.Дж. Томсоном (1910), а затем Ф.У. Астоном (1919). Они привели к открытию стабильных изотопов.

Способы ионизации атомов и молекул в масс-спектрометрии

Способы ионизации	Аналитическое использование
1. Электронный удар	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических газов.
2. Химическая ионизация	Анализ органических соединений.
3. Искровой разряд. Лазерное излучение. Бомбардировка пучком ионов	Электронный анализ твердых неорганических веществ.

Схема масс-спектрометра

- Ионизованные молекулы и атомы разделяют по их массам в масс-спектрометре.



- 1 – система подготовки и введения исследуемого вещества; 2 – ионный источник; 3 – масс-анализатор; 4 – приемник ионов; 5 – усилитель; 6 – регистрирующее устройство; 7 – ЭВМ; 8 – система электрического питания; 9 – откачные устройства. Пунктиром обведена вакуумируемая часть прибора

Основные характеристики

- К основным характеристикам масс-спектрометров относят:
 - *массовая область;*
 - *разрешающая способность;*
 - *чувствительность;*
 - *скорость сканирования.*

Массовая область

- *массовая область* – диапазон массовых чисел однозарядных ионов, которые могут быть зарегистрированы на данном приборе (нижняя граница составляет обычно 1–2 атомных единиц массы (а.е. м.), верхняя граница для приборов среднего класса – 500 а.е.м, для специальных исследований – более 2000 а.е.м);

Разрешающая способность

- *Разрешающая способность* – возможность отдельной регистрации близких по массам ионов. Масс-спектр должен иметь разрешенные линии (узкие пики прямоугольной формы).
- Реально же, в результате различного рода искажений ионного пучка, а также инерционности регистрирующей аппаратуры, в масс-спектре наблюдаются заостренные пики, которые отличаются друг от друга шириной по основанию и глубиной провала между пиками. Чем больше глубина провала, тем больше разрешающая способность прибора.
- В зависимости от глубины ложбины между двумя соседними пиками принято говорить о разрешении на уровне 10 % от высоты пиков для магнитных приборов и 50 % – для квадрупольных.
- Разрешение масс-спектрометра – это возможность получать на данном приборе отдельный сигнал от двух ионов с массами m и $(m + \Delta m)$;

Чувствительность

- *Чувствительность* – минимальное количество анализируемого вещества, при котором показания прибора превышают уровень шумов не менее, чем в два раза.
- Чувствительность может определяться минимальной относительной концентрацией вещества в пробе (до 10^{-7} %), минимальным парциальным давлением (до 10^{-14} Па), или минимальным абсолютным количеством введенной пробы (до 10^{-12} г и менее);

Скорость сканирования

- Масс-анализатор пропускает ионы с определенным соотношением массы и заряда в определенное время.
- Для проведения анализа необходимо сканировать все ионы, и чем больше скорость сканирования, тем лучше.
- От скорости зависит точность и время анализа.

Статические и динамические масс-спектрометры

- По способу разделения ионных пучков на составляющие различают *статические и динамические масс-спектрометры*.
- В статических масс-спектрометрах осуществляется пространственное разделение ионов по отношению m/z в постоянных электрических полях (в комбинациях с магнитными полями).
- В динамических масс-спектрометрах используются переменные электрические поля, и приборы могут иметь или не иметь магниты.

Виды анализаторов масс

- Основной частью масс-спектрометра является *анализатор масс*. Именно в нем ионные пучки разделяются на составляющие с равными значениями массовых чисел. Всего известно более ста способов и приемов разделения ионов.
- Существуют следующие типы масс-анализаторов:
 - 1) *непрерывные масс-анализаторы*: магнитный и электростатический секторный масс-анализатор; квадрупольный масс-анализатор;
 - 2) *импульсные масс-анализаторы*: времяпролётный массанализатор; ионная ловушка; квадрупольная линейная ловушка; массанализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием;

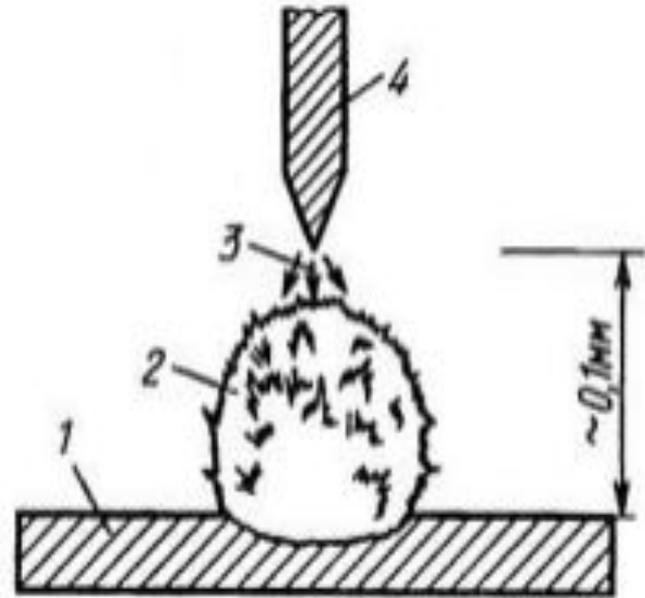
Элементный анализ твердых веществ

- Значительный раздел масс-спектрометрии составляет *элементный анализ твердых веществ*.
- Перед ионизацией переводят эти вещества в атомарное состояние. Для этого требуются достаточно высокие затраты энергии и источники, которые обеспечивают одновременно атомизацию и ионизацию твердых веществ.
- Наиболее распространенные источники ионизации: искровой электронный заряд, излучение лазера, поток ускоренных первичных ионов. В соответствии с ними и названия анализа: искровая, лазерная и ионная, или масс-спектрометрия вторичных ионов.
- Наибольшее число определений проводится методом искровой масс-спектрометрии, который мы рассмотрим несколько подробнее.

Сущность метода искровой масс-спектрометрии

- Искровой разряд возбуждают между двумя близко расположенными (доли миллиметра) электродами, один из которых (катод, иначе его называют зондом) изготовлен в виде тонкой иглы из тугоплавкого металла, как правило, из тантала (рис.).
- Анодом служит анализируемый образец. Подводят ток высокого напряжения (десятки кВ). В межэлектродном пространстве возникает короткий искровой разряд. При этом часть образца разрушается, атомизируется и частично ионизируется.
- После окончания разряда из образовавшихся ионов формируют пучок и ускоряют его по направлению к масс-анализатору.

- Рис. Схема возникновения искрового разряда в вакууме:
- 1 – образец (проводящий), 2 – плазма, 3 – поток электронов, 4 – зонд (тантал)



Количественный анализ

- В связи с тем, что ионы могут иметь разные энергетические состояния, для ослабления влияния разброса по энергиям применяют масс-спектрометры с двойной фокусировкой, в которых пучок ионов проходит через систему электрических и магнитных полей специальной конфигурации.
- Количественный анализ основан на расшифровке положения линии в масс-спектре путем привязки к линиям основного элемента или введенного внутреннего стандарта.
- К достоинствам искровой масс-спектрометрии можно отнести высокую селективность и чувствительность (предел обнаружения 10^{-42} г).
- Кроме того, это многоэлементный метод, позволяющий одновременно определять до 60–70 элементов.

Другие методы масс-спектрометрии

- *В методе лазерной масс-спектрометрии* луч лазера, как искра, обеспечивает одновременно и атомизацию и ионизацию вещества. Аналитические характеристики близки к характеристикам искровой масс-спектрометрии.
- *В масс-спектрометрии вторичных ионов* для ионизации вещества используют первичные ионы кислорода или других веществ, которые получают и разгоняют в ионной пушке. Пучок этих ионов фокусируют и бомбардируют ими анализируемый образец. Этот метод удобен для изучения и локального анализа поверхности, поскольку возникающий при бомбардировке кратер невелик, и ионы проникают в исследуемое вещество неглубоко. Предел обнаружения 10^{-18} г.

Интерпретация масс-спектров

- Основным инструментом для расшифровки результатов масс-спектрометрического анализа являются библиотеки масс-спектральных данных, например:
- NIST 07, NIST 08 – библиотеки масс-спектральных данных, созданные и поддерживаемые Национальным институтом стандартизации и технологии США, около 300000 масс-спектров;
- WILEY 07 – библиотека масс-спектральных данных Мак-Лафферти, около 450000 масс-спектров.