

Спектроскопические методы анализа

Спектроскопия от латинского *spectrum* – образ, представление и греческого *skopeo* – смотрю. Спектроскопические методы, наряду с хроматографическими и электрохимическими, представляют собой один из важнейших «столпов» современной аналитической химии. Они основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, т.е. на способности атомов и молекул *поглощать, испускать или рассеивать электромагнитное излучение*. Получаемые при этом спектральные данные дают качественную и количественную информацию о самом веществе, атомах и молекулах, составляющих вещество, о его строении и свойствах.

1. Виды взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

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

- взаимодействие исследуемого вещества с внешним электромагнитным излучением, приводящим к его частичному поглощению - **абсорбции излучения**;
- взаимодействие исследуемого вещества с внешним электромагнитным излучением, приводящим к предварительному возбуждению атомов или молекул данного вещества, и последующему электромагнитному излучению - **люминесценции**;
- самопроизвольная **эмиссия** (испускание) электромагнитного излучения анализируемым веществом в состоянии плазмы (в пламени горелки, электрического разряда в газе: электрической дуге, искровом разряде или высокочастотном разряде);
- **рассеяние** внешнего электромагнитного излучения анализируемым веществом.

Разделяют **атомный и молекулярный спектральные анализы**.

Цель *атомного спектрального анализа* - установление элементного состава вещества. Одним из наиболее мощных методов элементного анализа

является *атомно-эмиссионный* спектральный анализ. Этот метод основан на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе.

Молекулярный спектральный анализ предполагает идентификацию данного вещества и(или) определение его количества: концентрации, массы. Совокупность спектральных методов качественного и количественного анализа, основанных на изучении спектров *поглощения* электромагнитного излучения исследуемым веществом, называется спектроскопией поглощения или *абсорбционной спектроскопией*. Абсорбционные методы или спектроскопия поглощения основаны на измерении интенсивности поглощенного анализируемым веществом излучения вследствие взаимодействия электромагнитного излучения с анализируемым веществом.

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

2. Виды и характеристики электромагнитного излучения

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, которая распространяется в вакууме со скоростью около 300 000 км/с и которая может выступать в форме света, теплового и ультрафиолетового излучения, микро- и радиоволн, гамма- и рентгеновских лучей. Одни свойства электромагнитного излучения удобнее описывать, исходя из его волновой природы, другие – из корпускулярной. Согласно волновой теории, излучение - синусоидальная волна, в которой электрическая и магнитная компоненты осцилируют в фазе, векторы которых перпендикулярны друг другу. Для распространения излучения не требуется наличия какой-либо вещественной среды (как, например, для звуковых волн). Как волновой процесс излучение характеризуется длиной волны и частотой (рис. 1).

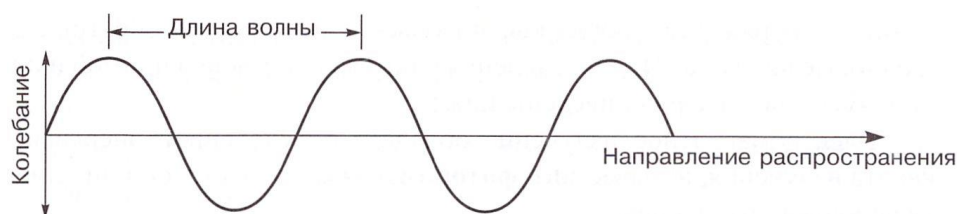


Рис. 1. Распространение волны электромагнитного излучения

Длина волны - λ (см, м, км, мкм (10^{-6} м), нм (10^{-9} м), А (10^{-10} м));
 частота - ν (Гц (с^{-1}), МГц); волновое число - $\bar{\nu}$ (см^{-1}).

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

c - скорость света в вакууме

Для описания явлений поглощения и испускания электромагнитного излучения, которые лежат в основе оптической спектроскопии, необходимо использовать представление о его корпускулярной природе. С точки зрения квантовой оптики свет описывается как поток лишенных массы частиц – фотонов, квантов света. Волновые и энергетические (корпускулярные) характеристики излучения непосредственно связаны между собой. Согласно соотношению, выведенному Эйнштейном, энергия одного фотона пропорциональна частоте и обратно пропорциональна длине волны электромагнитного излучения: $E=h\nu$ или $E=hc/\lambda$

где h - постоянная Планка ($h = 6.6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.).

Электромагнитный спектр простирается от обладающего огромной энергией γ -излучения до рентгеновского, ультрафиолетового, видимого излучения и далее – до ИК-излучения и маломощных радиоволн (табл. 1). Видимое излучение - область электромагнитного излучения, воспринимаемая человеческим глазом, весьма незначительна по сравнению со всем его диапазоном.

Таблица 1. Шкала электромагнитных волн

Вид излучения	Диапазон длин волн	Энергия кванта, эВ
Гамма-излучение	10^{-3} нм	$E > 10^6$

Рентгеновское	$10^{-3} - 10$ нм	$10^2 - 10^6$
Ультрафиолетовое	10 - 380 нм	3.2 - 100
Видимое	380 - 780 нм	1.6 – 3.2
Инфракрасное	780 нм - 300 мкм	$10^{-3} - 1.6$
Микроволновое	300 мкм - 300 мм	$10^{-5} - 10^{-3}$
Радиоволны	от 300 мм до нескольких км	$10^{-18} - 10^{-5}$

Как видим, частоты γ -лучей и радиоволн различаются на 15 десятичных порядков, такие же различия имеют и количества энергии, которые при эмиссии или абсорбции этого излучения преобразуются в результате взаимодействия с веществом.

3. Энергетические уровни молекулы

Молекулу можно рассматривать как взаимосвязанную систему ядер и электронов, внутри которой происходят постоянные движения, не изменяющие принципиальной молекулярной картины, то есть положения атомов относительно друг друга. Можно выделить: движение электронов в поле ядер молекулы, колебательные изменения взаимного расположения ядер относительно друг друга, вращательные движения атомных ядер относительно собственной оси и вращательное движение молекулы в целом вокруг оси без заметного изменения длин связей и валентных углов. При этом энергию молекулы можно рассматривать как сумму независимых энергий: электронной, колебательной, вращательной (вращение всей молекулы), спиновой (вращение ядер).

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

Теория и эксперимент показывают, что $E_{\text{эл.}} \gg E_{\text{кол.}} \gg E_{\text{вр.}} \gg E_{\text{спин.}}$. Каждому из этих видов внутренней энергии для молекул данного вещества соответствует определенный набор дискретных энергетических уровней. В зависимости от энергии поглощаемого излучения изменяются различные виды движения. УФ и видимое излучение возбуждает электроны молекулы, ИК-излучение - колебательное движение, радиочастотное излучение вызывает изменение спинового состояния ядер. Расстояние между уровнями, их

количество и относительное расположение полностью определяется строением молекул вещества.

В ходе поглощения излучения, лежащего в определенной области спектра, отдельный атом, ион или молекула, взаимодействуя с фотоном, увеличивают свою энергию на величину энергии фотона и переходят из основного энергетического состояния в возбужденное. Состояние с минимальной энергией называется *основным*, а все остальные – *возбужденными*. Согласно квантовой теории, возможные энергетические состояния частицы дискретны и определяются природой частицы, ее окружением и физическим состоянием вещества. Поэтому *молекула будет поглощать энергию квантами ($h\nu$), соответствующими энергетической разнице основного (E^0) и возбужденного (E^*) состояний*. Так как возбужденных состояний может быть несколько, то и веществом может быть поглощено несколько различных по энергии квантов излучения. Испускание излучения наблюдается тогда, когда частица, находящаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией. При этом избыток энергии высвобождается в виде фотона.

Для возбуждения вращательного спектра нужна небольшая энергия - 0.005-0.025 эВ, для колебания атомов в молекуле - 0.05-0.5 эВ, для возбуждения электронных спектров - 5-10 эВ. Однако в чистом виде не удастся получить электронные и колебательные спектры. При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии. Вместо электронных наблюдаются электронно-колебательно-вращательные переходы.

4. Классификация спектроскопических методов анализа

Методы спектроскопии можно классифицировать по ряду признаков.

По типу оптических явлений различают спектроскопию испускания, поглощения и рассеяния. Спектроскопию испускания, в свою очередь, подразделяют на эмиссионную и люминесцентную.

В соответствии с диапазонами энергии воздействующего электромагнитного излучения: γ -спектроскопия, рентгеновская

спектроскопия, оптическая спектроскопия (в нее включают спектроскопию в УФ и видимой областях, а также ИК-спектроскопию), радиоспектроскопию (в нее включают микроволновую спектроскопию и радиочастотную спектроскопию).

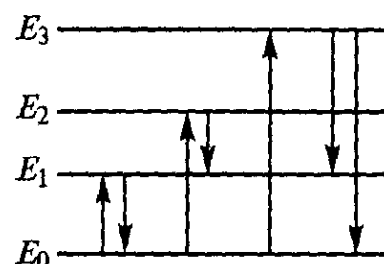
По изучаемым объектам спектроскопию подразделяют на ядерную, атомную и молекулярную. К ядерной спектроскопии (α -, β - и γ -спектроскопия) относится аналитическая мессбауэровская спектроскопия. К атомной – атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, атомно-абсорбционная, рентгенофлуоресцентная, ЭПР и ЯМР-спектроскопия. К молекулярной спектроскопии относятся: электронная молекулярная абсорбционная спектроскопия (в УФ и видимой областях спектра), ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), микроволновая и люминесцентная спектроскопия.

Переходы частицы из одних состояний в другие могут быть двух видов: *излучательные*, когда частица испускает или поглощает квант излучения, и *безызлучательные*, при которых происходит непосредственный обмен энергией с другими частицами за счет столкновений, химических реакций и т.д. В спектроскопии изучают излучательные переходы. На рисунке - схема переходов между различными состояниями частицы, сопровождающихся *испусканием* и *поглощением* квантов

электромагнитного излучения. Каждому такому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия. Ее частота и длина волны определяются выражением:

$$\nu_{ij} = c / \lambda = (E_i - E_j) / h = \Delta E_{ij} / h$$

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее спектр. Если спектр обусловлен переходами с верхних уровней на нижние, то его называют *спектром испускания*. Если же переходы осуществляются с нижних уровней на верхние – *спектр поглощения* (абсорбционный). Спектры, испускаемые термически возбужденными



частицами, называют *эмиссионными*. Спектры испускания не термически возбужденных частиц (кванты света, поток электронов) принято называть спектрами *люминесценции*. Их разделяют на спектры *флуоресценции* и *фосфоресценции*.

С отдельными областями электромагнитного спектра связаны различные методы спектрального анализа. В таблице 2 приведен обзор этих методов во взаимосвязи с соответствующим спектральным диапазоном и характером процессов, протекающих при взаимодействии излучения с веществом.

Частота и интенсивность, а также ширина и форма спектральных полос связаны с большой совокупностью молекулярных параметров и свойств веществ, которые можно исследовать, интерпретируя спектральные данные.

Таблица 2. Взаимосвязь спектроскопических методов и областей ЭМИ

Спектроскопические методы	Спектральная область	Изменяют свою энергию
ядерно-физические	0.005 – 1.4 А	ядра
рентгеновские	0.1 - 100 А	внутренние электроны
вакуумная УФ-спектроскопия	10 – 180 нм	валентные электроны
УФ-спектроскопия	180 – 400 нм	валентные электроны
спектроскопия в видимой области	400 – 780 нм	валентные электроны
ближняя инфракрасная спектроскопия	780 - 2500 нм	молекулы (колебательная энергия)
инфракрасная спектроскопия	4000 – 400 см ⁻¹	молекулы (колебательная, вращательная энергия)
микроволновая спектроскопия	0.75 – 3.75 мм	молекулы (вращательная энергия)
электронный парамагнитный резонанс	3 см	неспаренные электроны (в магнитном поле)
ядерный магнитный резонанс	0.6 – 10 м	ядерные спины (в магнитном поле)

5. Аппаратура для оптической спектроскопии

Спектр представляет собой график зависимости поглощения или пропускания излучения от его частоты, представляется кривой с максимумами и минимумами. Вид спектра и положение максимумов зависят от состава и структуры вещества.

Спектральный прибор – устройство, обеспечивающее регистрацию спектра, а также измерение частот (длин волн) и интенсивностей его отдельных монохроматических излучений. Конструкции спектральных приборов отличаются в зависимости от вида регистрируемого спектра (эмиссионные, абсорбционные, люминесцентные и т.д.), используемой области электромагнитного излучения и физического состояния пробы.

Принципиальная схема спектрометра включает: источник излучения, отделение для пробы, диспергирующее устройство или монохроматор для разложения светового потока и систему детектирования и регистрации. В спектроскопических методах излучение может исходить либо от самой пробы, либо от специального внешнего источника излучения. Первый из них имеет место в эмиссионных методах анализа. Отметим, что все эти узлы входят в состав любого спектрального прибора для оптической спектроскопии. На рис. 2 схематично представлены различия в измерении абсорбционных спектров, спектров отражения и рассеяния и эмиссионных спектров.

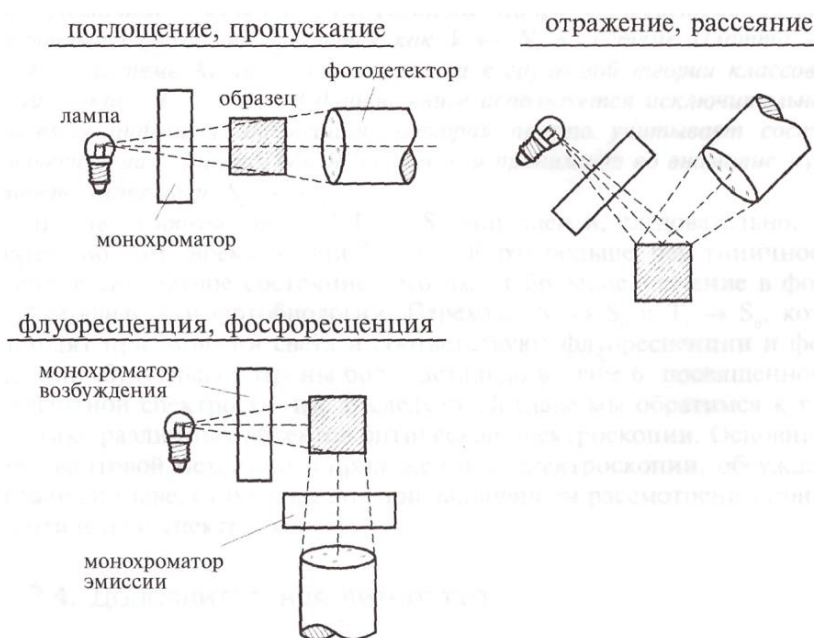


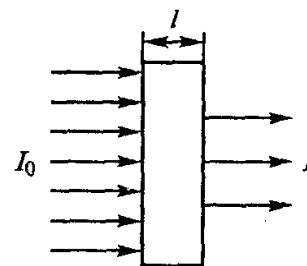
Рис. 2. Три принципиальные оптические схемы, используемые при измерении спектров пропускания, рассеяния и люминесценции

Интенсивность луча, прошедшего через вещество, измеряется приемником и одновременно сравнивается с интенсивностью луча, не прошедшего через вещество. Таким образом, если луч с веществом не прореагировал, прибор не фиксирует изменения (пишется прямая линия), а при той длине волны, где произойдет поглощение, прибор фиксирует изменение интенсивности (всплеск или провал в зависимости от вида записи).

6. Закон Бугера–Ламберта–Бера

Спектры поглощения получают путем пропускания пучка лучей имеющих сплошной спектр через слой исследуемого вещества. При этом измеряется интенсивность падающих лучей на слой вещества и выходящих из него монохроматических лучей. Наряду с длиной волны и, соответственно, частотой поглощения измеренная *интенсивность поглощения* является второй по важности характеристикой, получаемой на основе спектроскопического анализа.

Если луч монохромного света интенсивностью I_0 падает на пробу, которая поглощает этот свет, то данный световой луч покидает пробу с ослабленной интенсивностью I . Таким образом, характеристикой вещества является соотношение $T = I / I_0 \cdot 100\%$,



называемое *пропусканием*. Но более удобной является величина D , называемая *оптической плотностью*: $D = \lg I_0 / I$. Если вещество не поглощает излучение, то пропускание $T = 100\%$, а оптическая плотность $D = 0$. Напротив, когда вещество поглощает 99% падающего излучения, то пропускание $T = 1\%$, а оптическая плотность $D = 2$.

Установлено, что уменьшение мощности лучистого потока в результате поглощения – dI пропорционально мощности этого потока I_0 , концентрации вещества c и толщине слоя dl . Отсюда $-dI = \varepsilon I_0 c dl$, где ε – коэффициент пропорциональности, зависящий от частоты излучения и природы вещества. После разделения переменных и интегрирования уравнения, получим: $I = I_0 e^{-\varepsilon c l}$. При регистрации спектров поглощения измеряют оптическую плотность

образца $D = -\lg I/I_0 = \varepsilon c l$. Уравнение является математическим выражением основного закона поглощения электромагнитного излучения - *закон Бугера-Ламберта-Бера*. Согласно этому закону, поглощенное количество излучения не зависит от интенсивности источника излучения, оно пропорционально числу поглощающих молекул и длине оптического пути (толщине слоя). При этом коэффициент пропорциональности ε называется *молярным коэффициентом экстинкции* или *коэффициентом поглощения*. При заданной длине волны он характеризует оптическую плотность поглощения 1 М раствора данного вещества при толщине слоя 1 см. *Молярный коэффициент поглощения* зависит только от длины волны и природы поглощающего вещества, т.е. является собственной характеристикой молекул данного образца. Закон Бугера-Ламберта-Бера широко используется в аналитических расчетах, позволяя по спектральным данным рассчитать концентрацию исследуемого вещества при условии линейности градуировочных зависимостей.