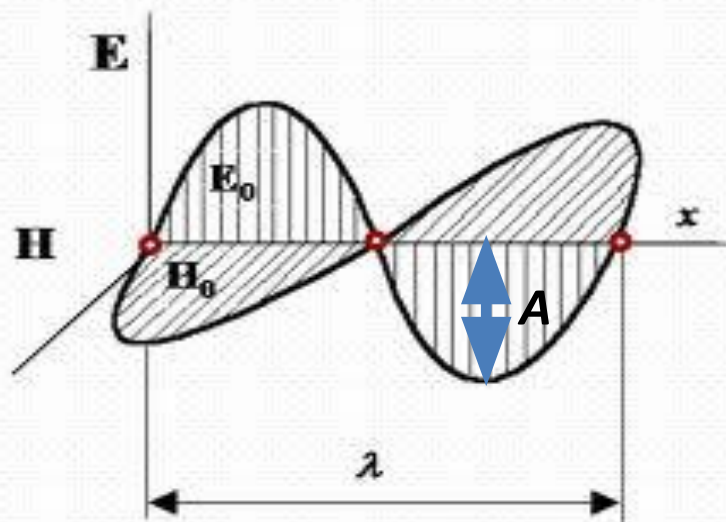


Аналитическая химия II. Физические и физико- химические методы анализа

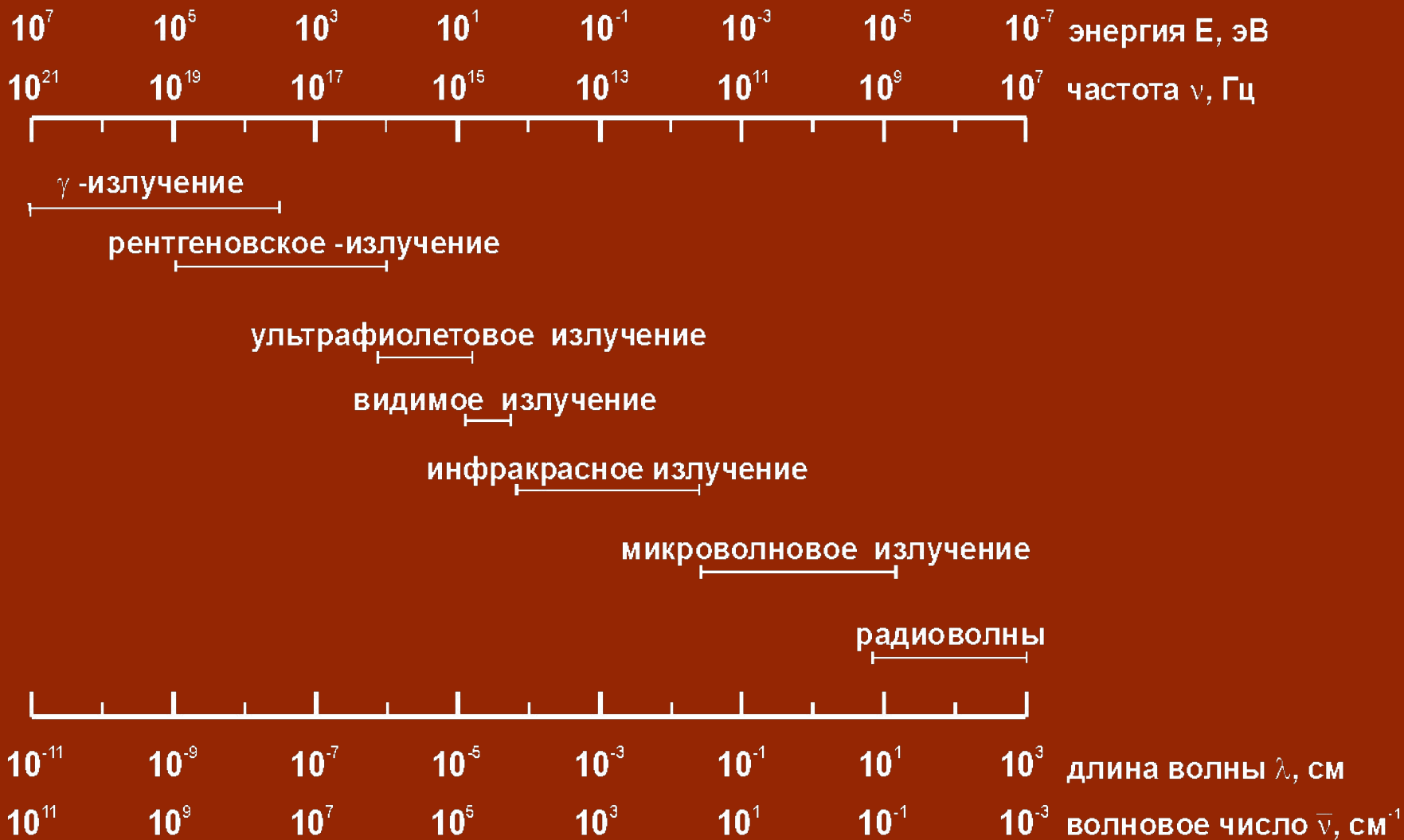
Лекция 4. Спектроскопические методы анализа

Спектроскопические методы анализа основаны на взаимодействии (испускание, поглощении, рассеянии) электромагнитного излучения с веществом

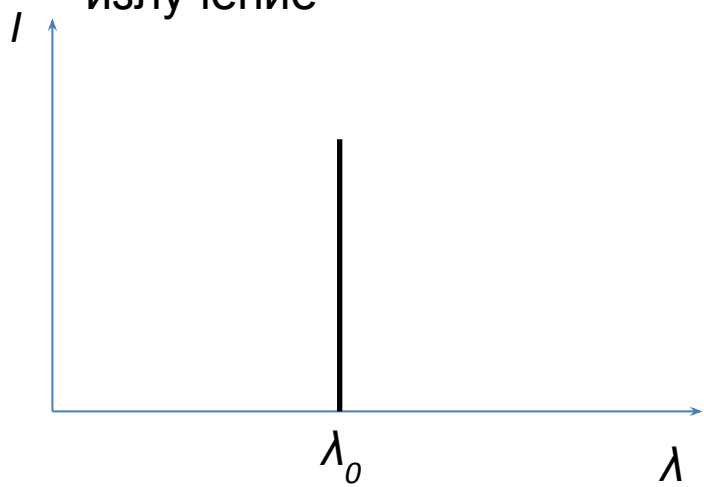


Характеристика	Единица измерения
Энергия (E)	эВ, Дж; $1\text{эВ} = 1,602\ 176\ 6208(98) \cdot 10^{-19}$ Дж
Частота (ν, f) – число колебаний в секунду	Гц
Длина волны (λ)	м (мм, см, мкм, нм, Å)
Волновое число $\bar{\nu} = 1/\lambda, k = 2\pi/\lambda$	см^{-1}
$E = h\nu = hc/\lambda$	
Интенсивность (I), амплитуда (A)	
Поляризация - линейная и круговая	

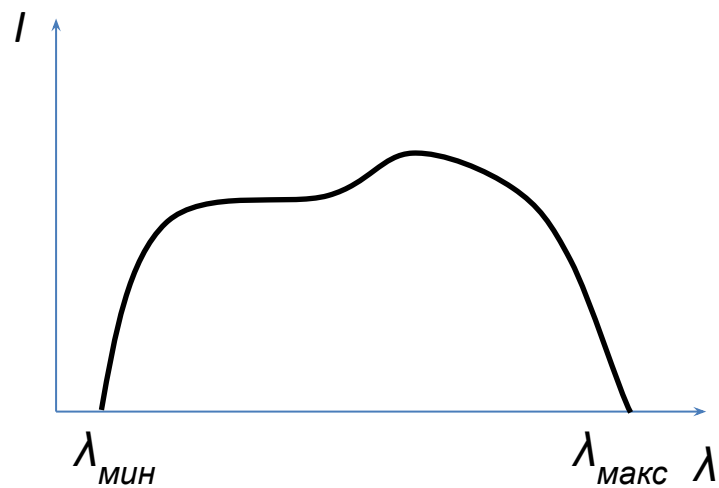
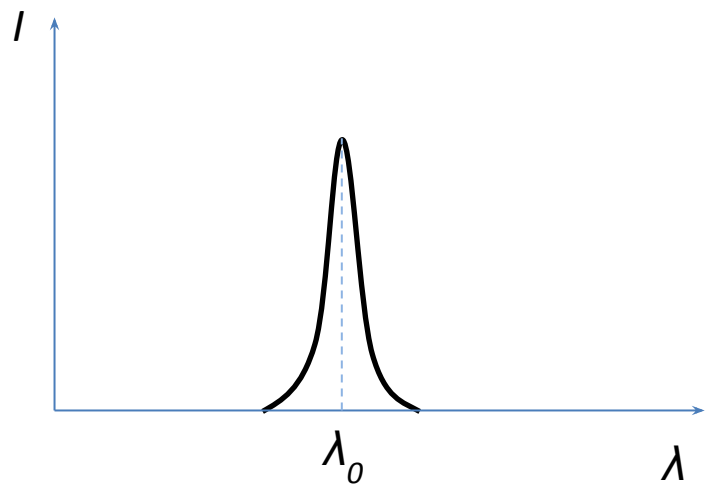
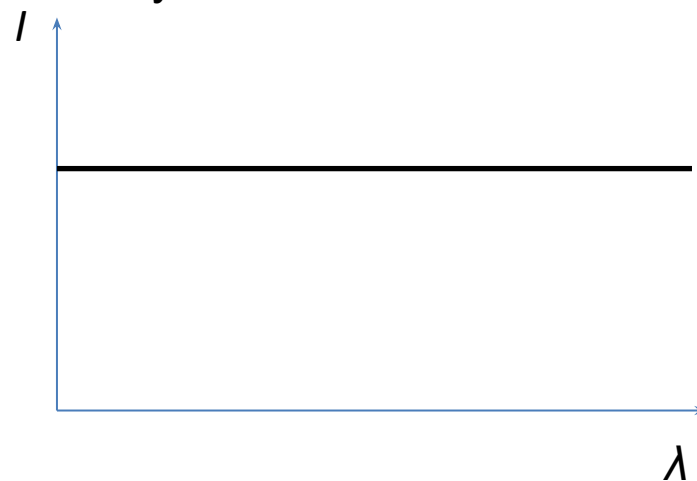
Области электромагнитных излучений, используемых в спектральных аналитических методах



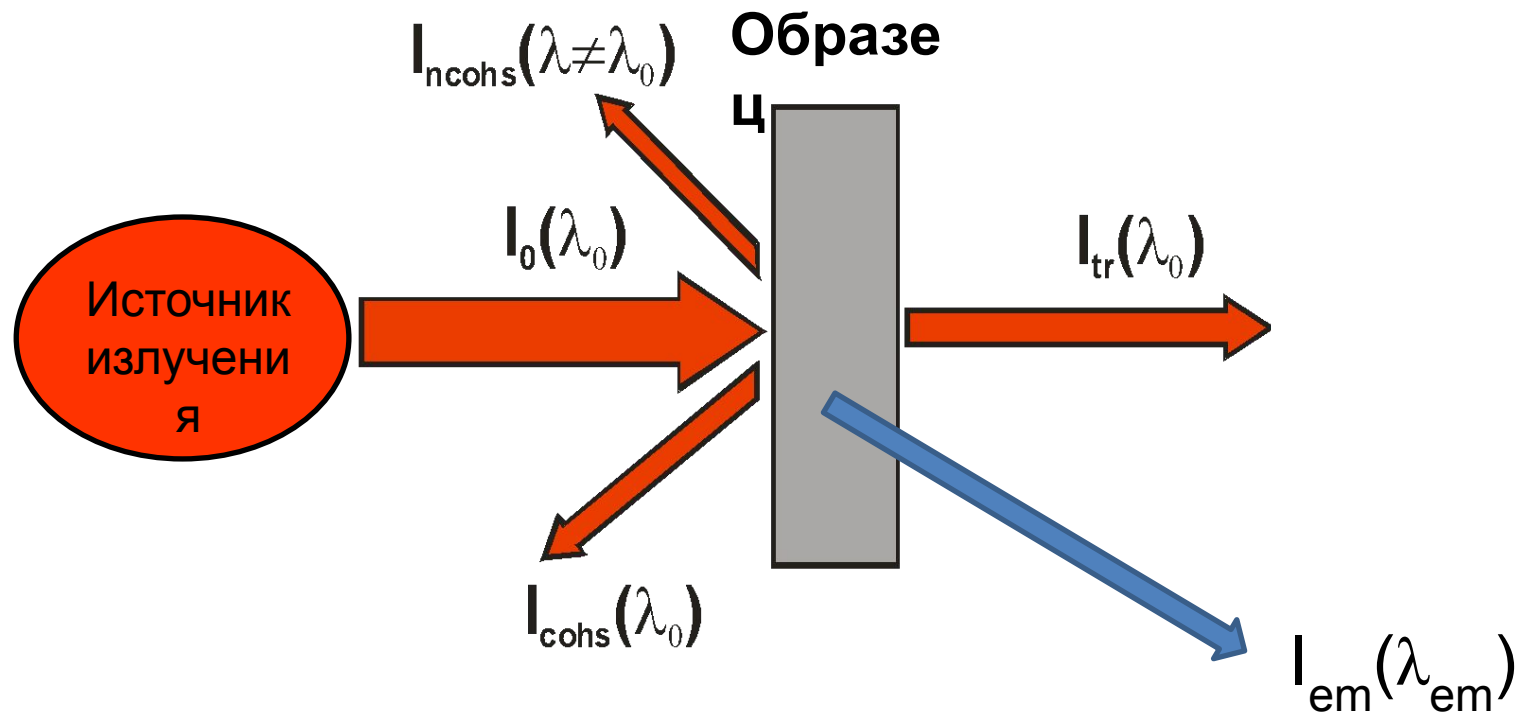
Монохроматическое излучение



Полихроматическое излучение



Основные виды взаимодействия электромагнитного излучения с веществом



I_0 – интенсивность падающего на образец излучения

I_{tr} – интенсивность прошедшего излучения

I_{cohs} – интенсивность упругоотраженного (когерентного, без изменения длины волны) излучения

I_{ncohs} – интенсивность неупругоотраженного (некогерентного, с изменением длины волны) излучения

I_{em} – интенсивность испущенного образцом излучения

Баланс излучения: $I_0 = I_{\text{tr}} + I_{\text{abs}} + I_{\text{cohs}} + I_{\text{ncohs}}$ Аналитическая химия 2. ФХМА

Энергетические уровни

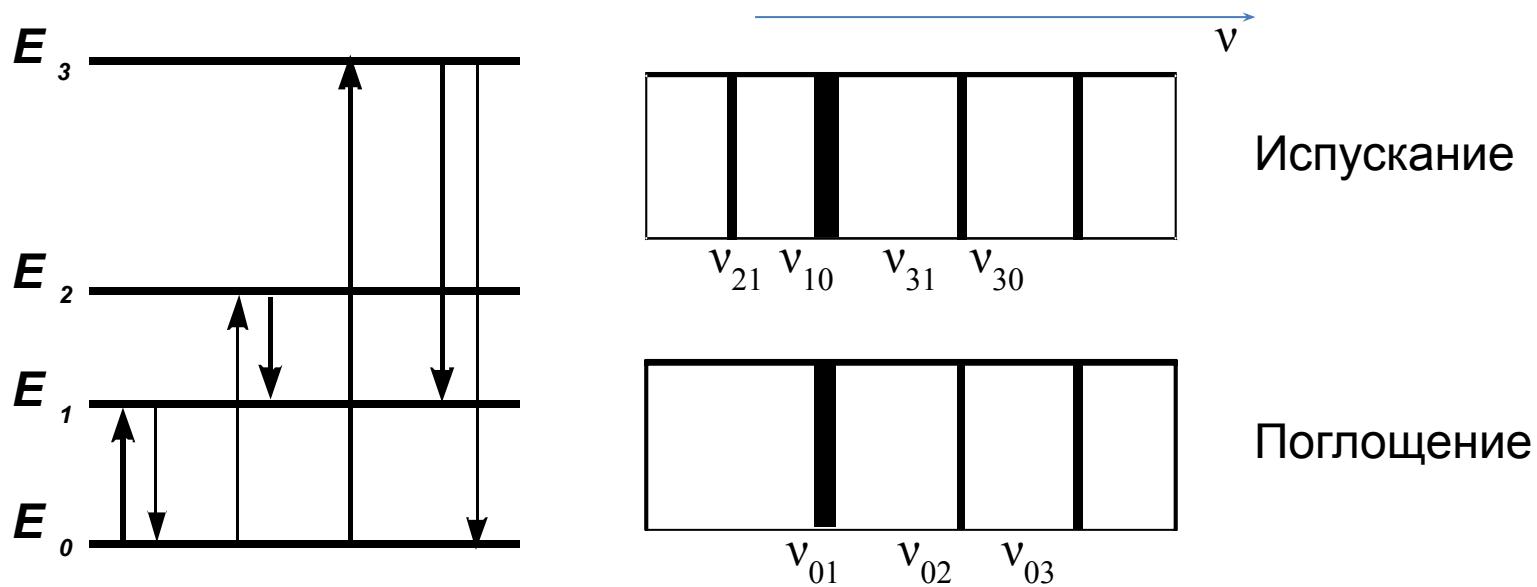
Согласно квантовой теории каждая частица вещества (атом, молекула, ядро) может находиться только в определенных стационарных состояниях, характеризующих совокупностью различных физических признаков – распределением электронной плотности, длинами связей и т.д. Этим состояниям отвечает некоторая последовательность энергии E – энергетических уровней.

Если данному значению энергии E соответствует одно энергетическое состояние, то такой уровень называется *невырожденным*.

Если одному значению энергии E соответствует два или более состояний, то такой уровень называется *вырожденным*.

Вырождение может *сниматься* в магнитном или электрическом полях, в результате энергетические уровни расщепляются.

Схемы энергетических уровней и их взаимосвязь со спектральными линиями

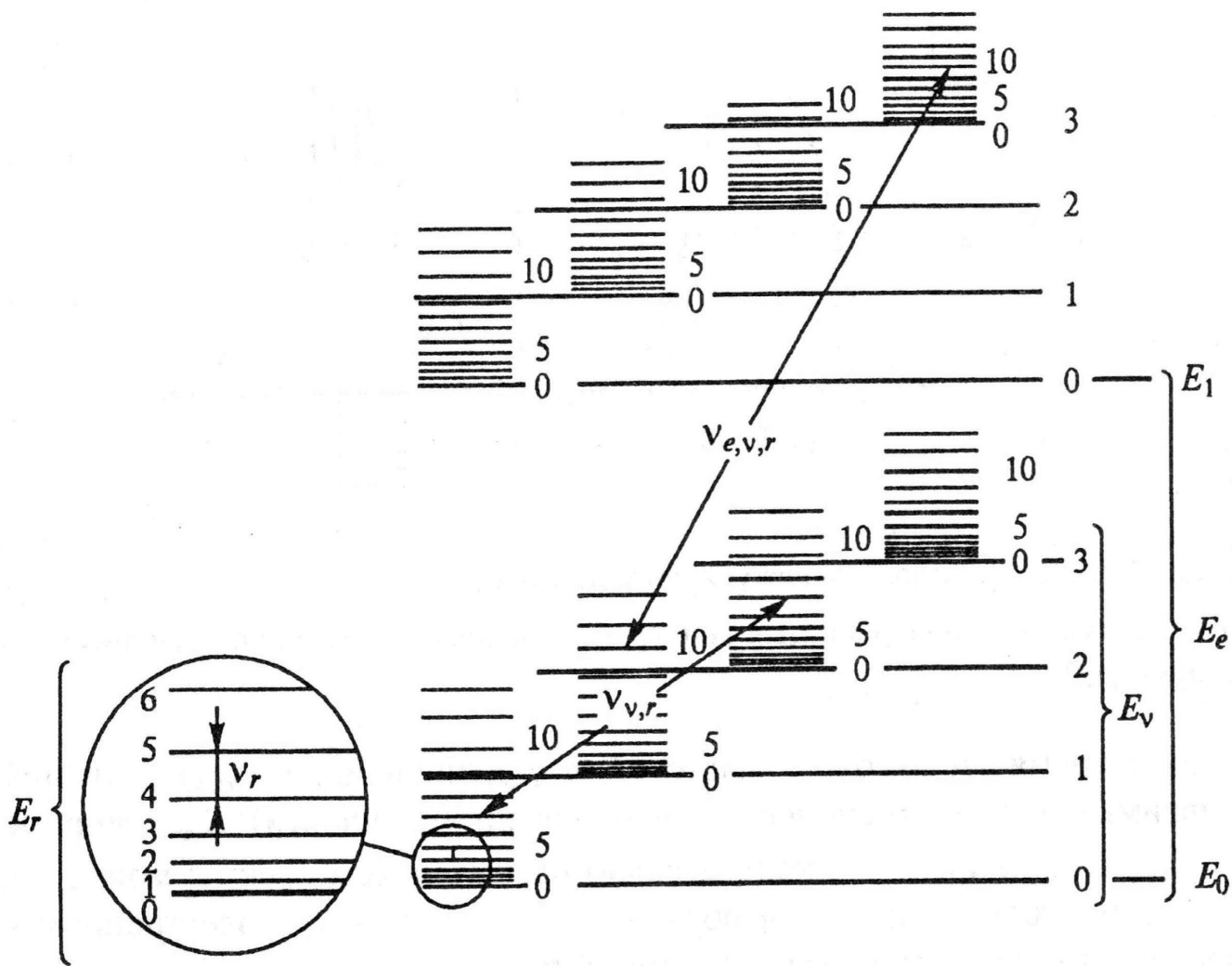


E_0 - основной уровень

$E_{1,2,3...}$ - возбужденные уровни

$$\Delta E_{i,j} = h\nu_{i,j} = hc/\lambda_{i,j}$$

Схема энергетических уровней двухатомной молекулы



$$E = E_e + E_v + E_r$$

E_e – электронные уровни

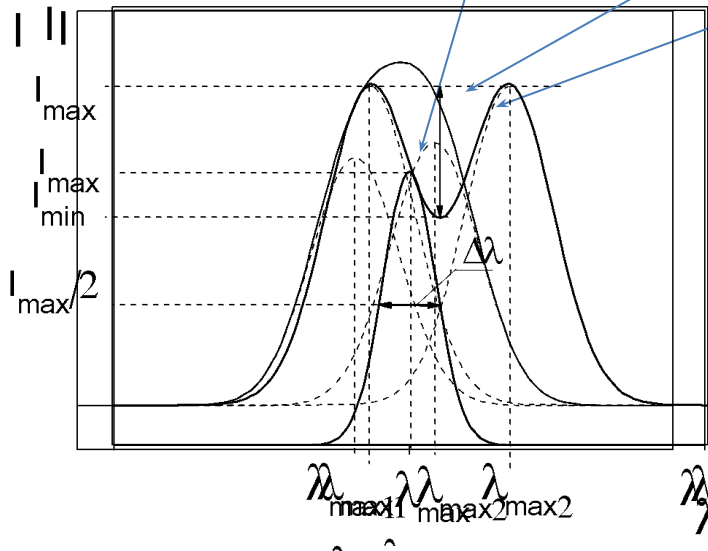
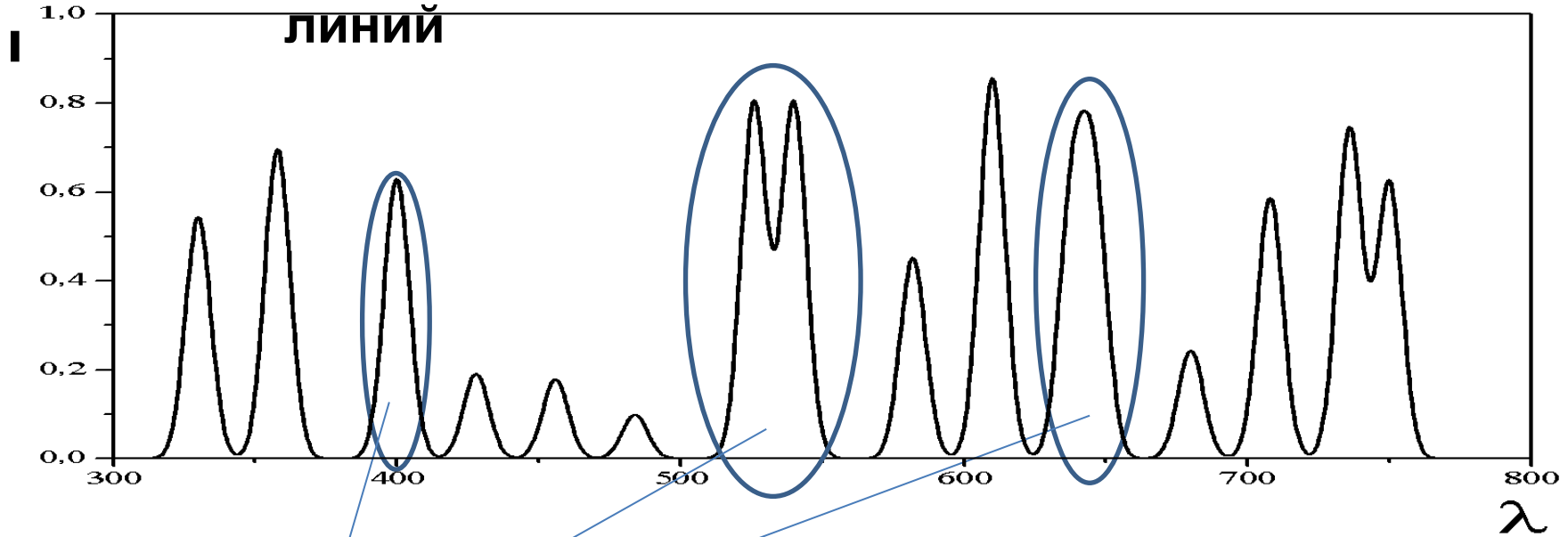
E_v – колебательные уровни

E_r – вращательный уровни

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$

Основные параметры спектральных

линий



Полная ширина на половине максимума (FWHM) — основной параметр

1. Разрешающая способность $\Delta\lambda \geq \hbar$ ($\Gamma \cdot \tau \sim \hbar$)

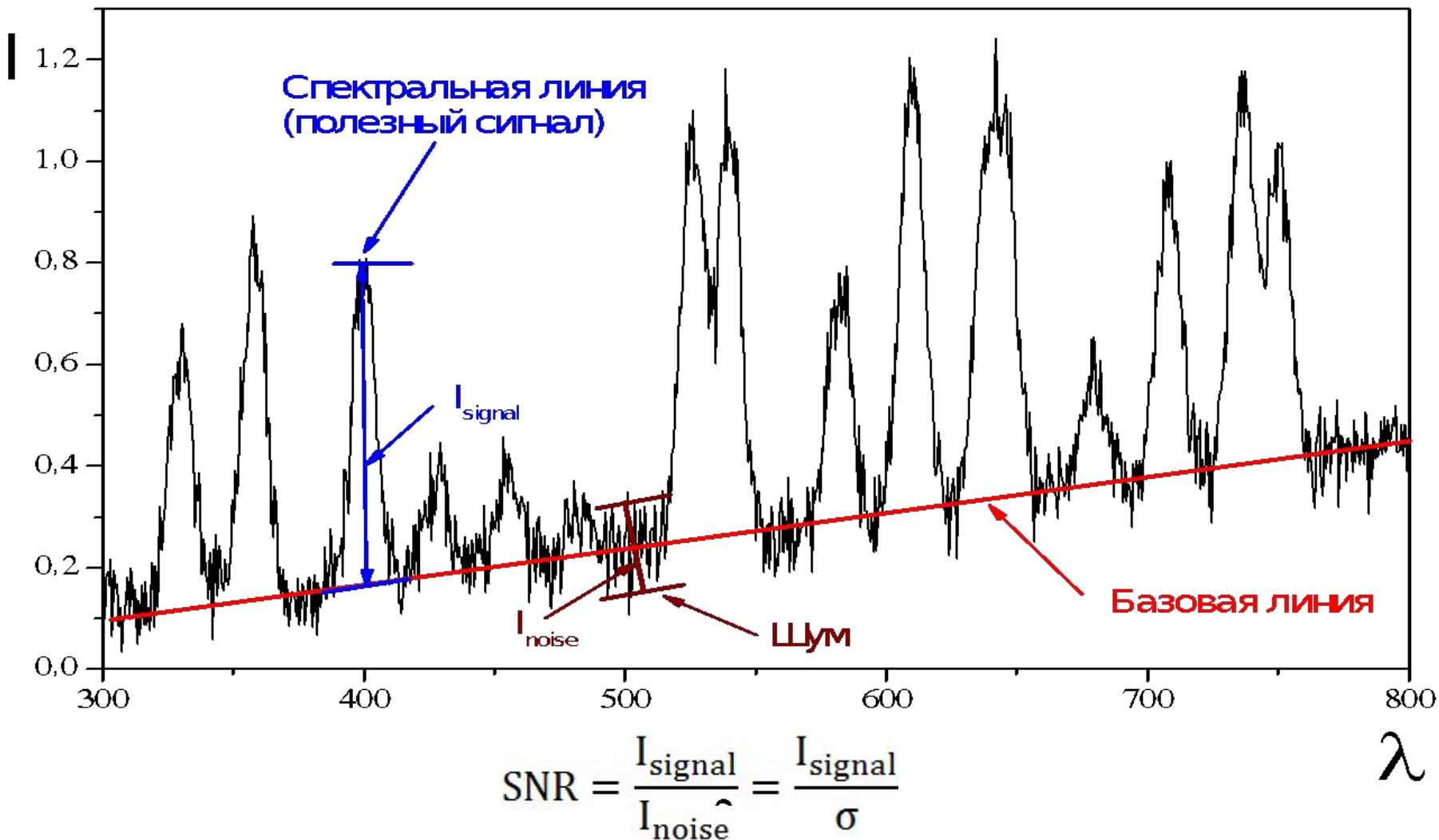
2. Соответствие линии (количественный анализ)

3. Ударное (лоренцовское) уширение: $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$; $v = v_0 \cdot (1 \pm v/c)$

3. Ударное (лоренцовское) уширение — площадь под линией

4. Инструментальное (количественный анализ) уширение: $I(\lambda) = I_{line}(\lambda') \cdot g(\lambda' - \lambda)$
 при $(I_{max} - I_{min}) \sim 0.2 I_{max}$

5. Наложение спектральных линий



Предел обнаружения – содержание определяемого компонента, при котором

$$\text{SNR}=3 \quad (I_{\text{signal}} = 3\sigma)$$

Классификация спектроскопических методов

1. По типу особенностей взаимодействия электромагнитного излучения различают спектроскопию испускания, поглощения и рассеяния. Спектроскопию испускания, в свою очередь, подразделяют на эмиссионную и люминесцентную (флуоресценция и фосфоресценция)
1. В соответствии с диапазонами энергии электромагнитного излучения спектроскопию подразделяют на следующие виды: γ -спектроскопию, рентгеновскую спектроскопию, оптическую спектроскопию (в неё включают спектроскопию в УФ и видимой областях, а также ИК-спектроскопию), радиоспектроскопию (в неё включают микроволновую спектроскопию и собственно радиочастотную спектроскопию)
1. По изучаемым объектам спектроскопию подразделяют на ядерную, атомную и молекулярную. К ядерной спектроскопии относятся α -, β -, γ -спектроскопия и спектроскопия ядерного гамма-резонанса. 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.

Взаимосвязь спектроскопических методов и областей электромагнитного спектра

Спектроскопические методы	Спектральная область	С какими элементами взаимодействует
ядерно-физические	0.005-1.4 Å	ядра
рентгеновские	0.1-100 Å	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 ИК-спектроскопия	780-2500 нм	молекулы (колебательная энергия)
ИК-спектроскопия	4000-400 см ⁻¹	молекулы (колебательные и вращательные уров)
микроволновая спектроскопия	0.75-3.75 мм	молекулы(вращательные уровни)
электронный парамагнитный резонанс	~ 3 см	неспаренные электроны (в магнитном поле)
ядерный магнитный резонанс	0.6-10 м	ядерные спины (в магнитном поле)