

Тема 3.
Спектроскопические
методы.

1. Основы спектроскопии.

Спектроскопическими методами называют методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

Электромагнитное излучение (ЭМИ) – вид энергии, который распространяется в вакууме со скоростью 300 тыс. км/с и которая может выступать в форме света, теплового и УФ-излучения, микро- и радиоволн, гамма- и рентгеновских лучей.

Свойства ЭМИ описывают исходя из теорий его волновой природы и корпускулярной. Для описания явлений поглощения и испускания ЭМИ, необходимо использовать представление о его корпускулярной природе. При этом излучение представляют в виде потока отдельных частиц – *фотонов*. Энергия каждой такой частицы находится в строгом соответствии с частотой излучения.

2) Методы атомной спектроскопии.

Методы атомной спектроскопии основаны на явлении поглощения и испускания света свободными атомами, а также их люминесценции.

При использовании излучения УФ и видимой области спектра, возбуждаются валентные электроны атомов, а рентгеновской – внутренние электроны атомов. При высокотемпературном воздействии на вещество возможно возникновение спектров трех типов: непрерывных, полосатых и линейчатых.

Излучение с непрерывным спектром испускается раскаленными твердыми телами, либо отдельными молекулами в плазме, т.е. такие спектры не являются характеристиками присутствия отдельных веществ (являются малоинформативными).

Полосатые спектры типичны для молекул, находящихся при высокой температуре (молекулы C_2 , $SrOH$, N_2^+ , CH , CN), отражают процессы, связанные с изменением энергий молекул.

Линейчатые спектры обусловлены процессами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов. Именно эти спектры представляют наибольший интерес для всей аналитики.

Положение спектральной линии – качественная характеристика, интенсивность спектральной линии – количественная характеристика.

Градуировочной функцией служит зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации определяемого элемента.

2.1) Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

(поглощение света свободными атомами).

Схема атомно-абсорбционного спектрометра (ААС):

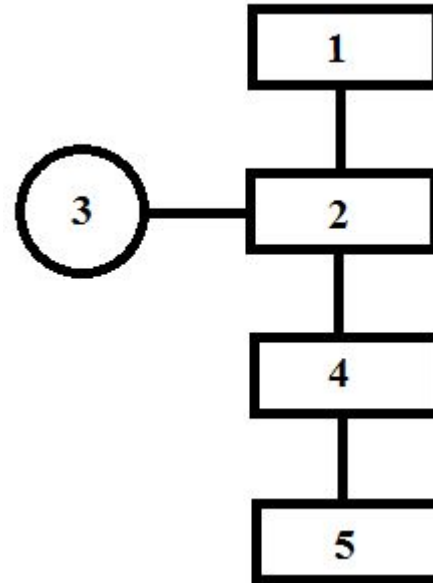
1-Лампа с полым катодом

2-Атомизатор

3-Проба

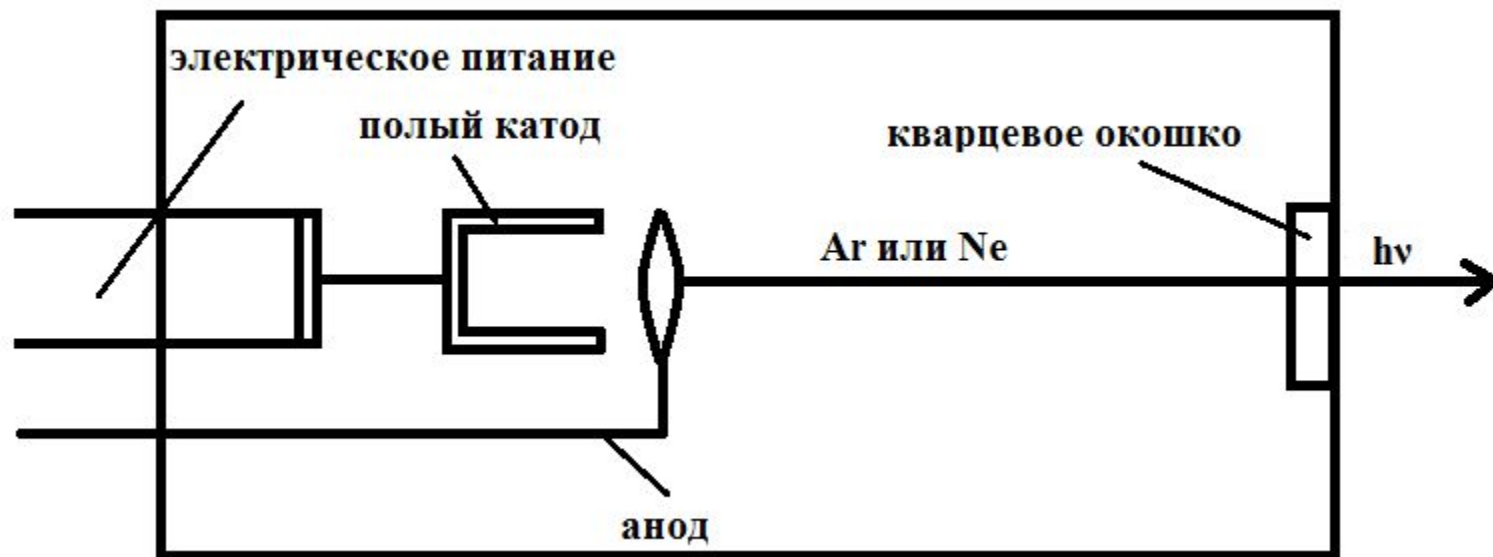
4-Монохроматор

5-Приемник и регистрирующее устройство



Проба вносится в атомизатор, где распадается на свободные атомы. Возбуждение атомов осуществляется потоком света УФ – видимой области, исходящего из лампы с полым катодом. Отсечение постороннего излучения и детектирование производится с помощью монохроматора и фотоэлектронного умножителя. В ААС применение источников непрерывного спектра невозможно, т.к. атомные линии поглощения очень узкие ($10^{-3} - 10^{-2}$ нм). При облучении атомов немонохроматичным (недостаточно монохроматичным) светом большая часть светового потока пройдет через образец без поглощения. Поэтому в ААС используют источники света, дающие линейчатый спектр. При этом ширина линии испускаемого света должна быть сравнима (сопоставима) с шириной линии атомного спектра. В качестве источников излучения применяются лампы с полым катодом.

Лампа с полым катодом



Материал катода изготавливается из определяемого элемента. Внутреннее пространство заполняют инертным газом при пониженном давлении. Для питания лампы используют постоянное напряжение (600 вольт). Материал катода под действием возникающего внутри лампы холодного тлеющего разряда испускает свет. Для определения неметаллов используют безэлектродные разрядные лампы.

Атомизаторы. Простейшим способом перевода пробы в атомарное состояние является пламя. В последствие для улучшения чувствительности определения был предложен электротермический способ атомизации – графитовые печи. При пламенном способе атомизации раствор пробы распыляют в пламя в виде мелких капель.

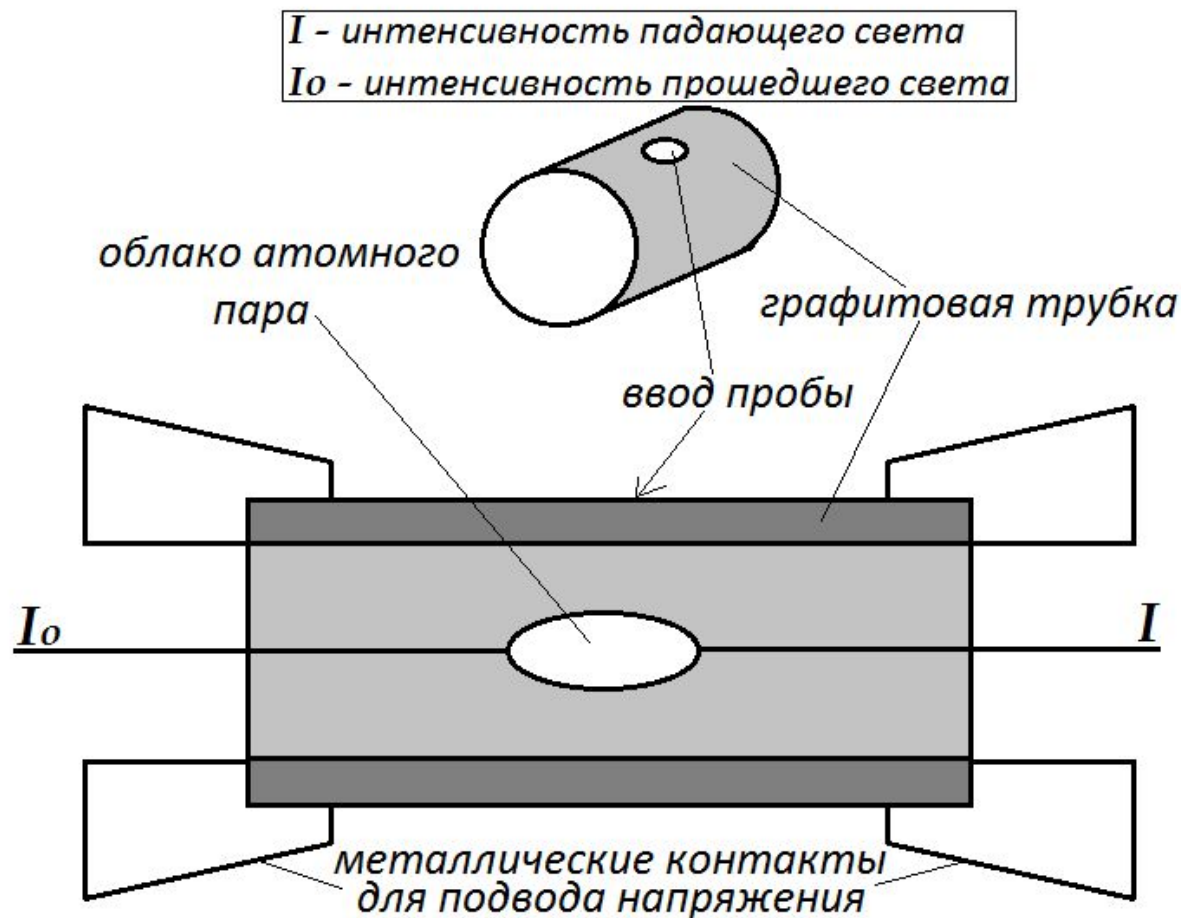
Схема атомизатора для пламенной ААС на основе щелевой горелки.

I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность прошедшего света



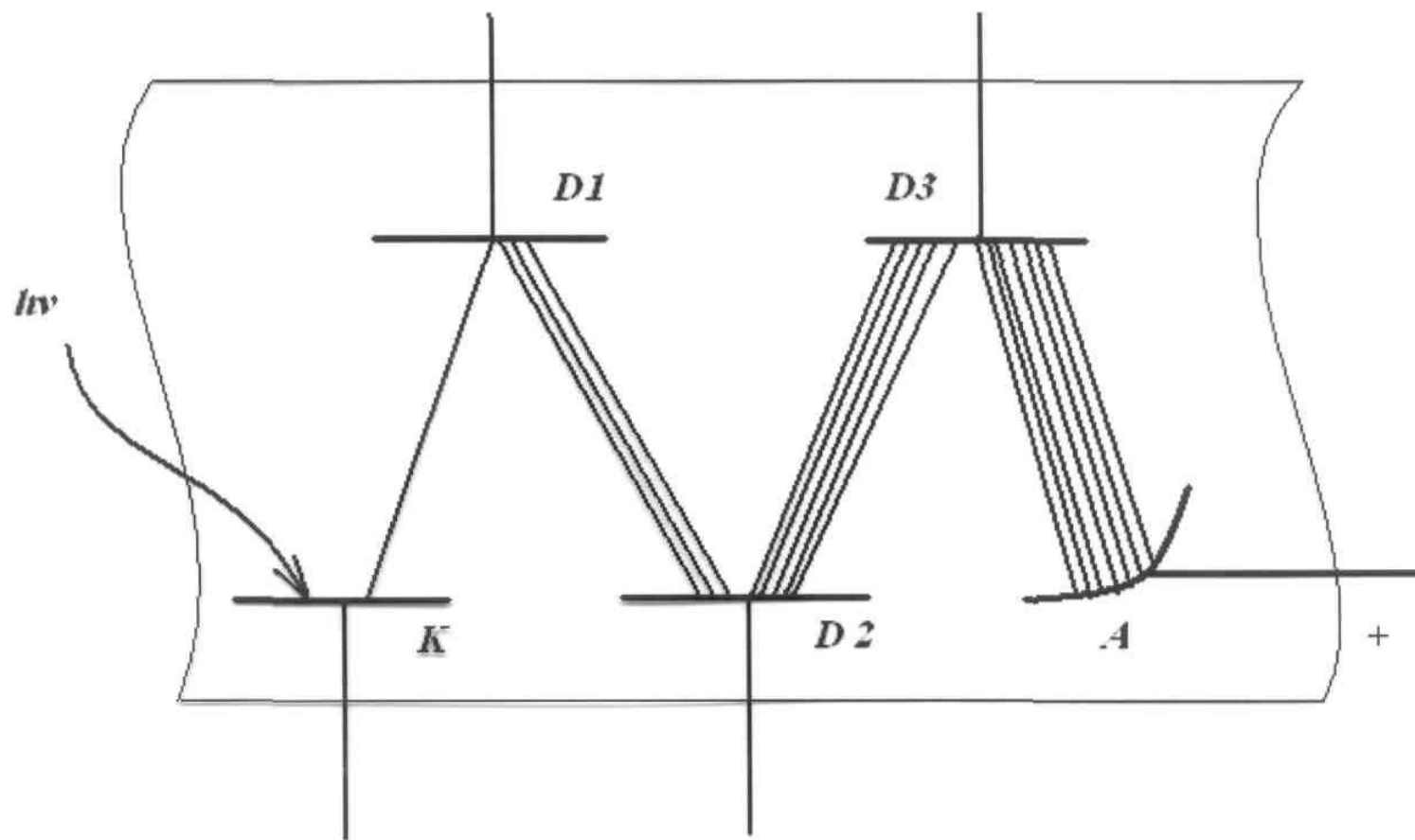
При пламенном способе атомизации раствор пробы распыляют в пламя в виде мелких капель, горючая смесь для поддержки пламя состоит из горючего газа и газа окислителя. Окислитель может одновременно служить распыляющим газом или подаваться в горелку отдельно (вспомогательный газ), для определения большинства элементов используют смесь ацетилен-воздух, в пламени происходит испарение составных частей пробы, их диссоциация на свободные атомы, возбуждение атомов под действием внешнего излучения, ионизация атомов. Эти же процессы протекают в атомизаторах других типов.

Электротермический способ атомизации – с использованием графических трубок нагреваемых электрическим током (графитовые кюветы). Длина трубки 30-50мм внутренний диаметр около 10мм.



Раствор пробы (примерно 10 мкл) вводят в кювету и нагревают по специальной температурной программе, подводя напряжение через металлические контакты (до 3000 градусов Кельвина). Путём программируемого повышения температуры до 100-110°C раствор пробы сначала высушивают в защитной атмосфере инертного газа (аргона). Затем пробу озоляют, повышая температуру до 500-700 градусов С. В процессе озоления удаляются летучие компоненты. Затем температуру повышают до 2-3 тысяч Кельвина. При этом происходят процессы диссоциации, возбуждения и др. описанные выше.

Роль монохроматора в ААС. Заключается в отсечении лишних линий испускания лампы с полым катодом, молекулярных полос и постороннего внешнего излучения. Из-за слишком широких спектральных полос пропускания использование светофильтров в ААС невозможно. Обычно для монохроматизации в ААС используют дифракционные решётки, содержащие до 3-ёх тысяч штрихов на миллиметр. В качестве приёмников излучения применяют фотоэлектронные умножители.



На катод попадает фотон и выбивает из него электрон в вакуумном пространстве между катодом и анодом возникает электрический ток, электрон вылетевший из катода бомбардирует ближайшие к нему диоды и выбивает из него несколько вторичных электронов, те в свою очередь бомбардируют следующий диод, в результате, число выбитых электронов увеличивается лавинообразно. Количественный анализ по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Практическое применение: методом ААС можно определить до 70 металлов. Неметаллы, как правило, непосредственно определить нельзя. Существуют способы косвенного определения неметаллов. Методом ААС можно определять как следовые так и достаточно высокие содержания. Недостатки ААС: одноэлементный метод анализа (требуется новая лампа с полым катодом), для более быстрого определения устанавливается барабан с лампами.

2.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия.

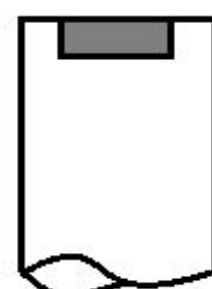
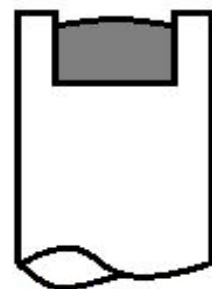
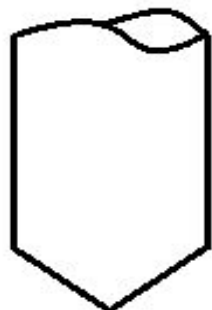
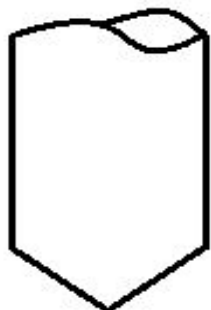
Отдельный внешний источник излучения отсутствует: сама проба, т.е. ее возбужденные атомы, служит источником излучения. Атомизация и возбуждение атомов происходит в атомизаторе одновременно. Атомизатор представляет собой источник низкотемпературной (пламя) или высокотемпературной плазмы.

Источники атомизации и возбуждения:

1. Пламя. Раствор пробы распыляется в пламя, и возникающее излучение термически возбуждённых атомов можно измерить непосредственно (температура до 3 тысяч градусов Кельвина). в таких условиях возбуждаются только атомы щелочных и щелочно-земельных металлов. Для определения более широкого спектра элементов используют другие способы атомизации.

2. Дуговой и искровой разряды. Разряд возникает между двумя электродами. На нижний электрод помещается проба либо сама проба служит электродом; верхний электрод представляет собой заточенный стержень из железа или спектрально чистого углерода. Дуговой разряд представляет собой стационарный электрический газовый разряд между электродами. Напряжение между электродами 30-80В, сила тока 1-35А, температура дугового разряда до 6 тыс. град. по Кельвину. Воспроизводимость результатов при использовании дугового разряда хуже, чем искрового. Искровой разряд является нестационарным, возникает при кратковременном замыкании конденсатора колебательного контура. Температура достигается 10-20 тыс. град по Кельвину и выше.

верхний электрод

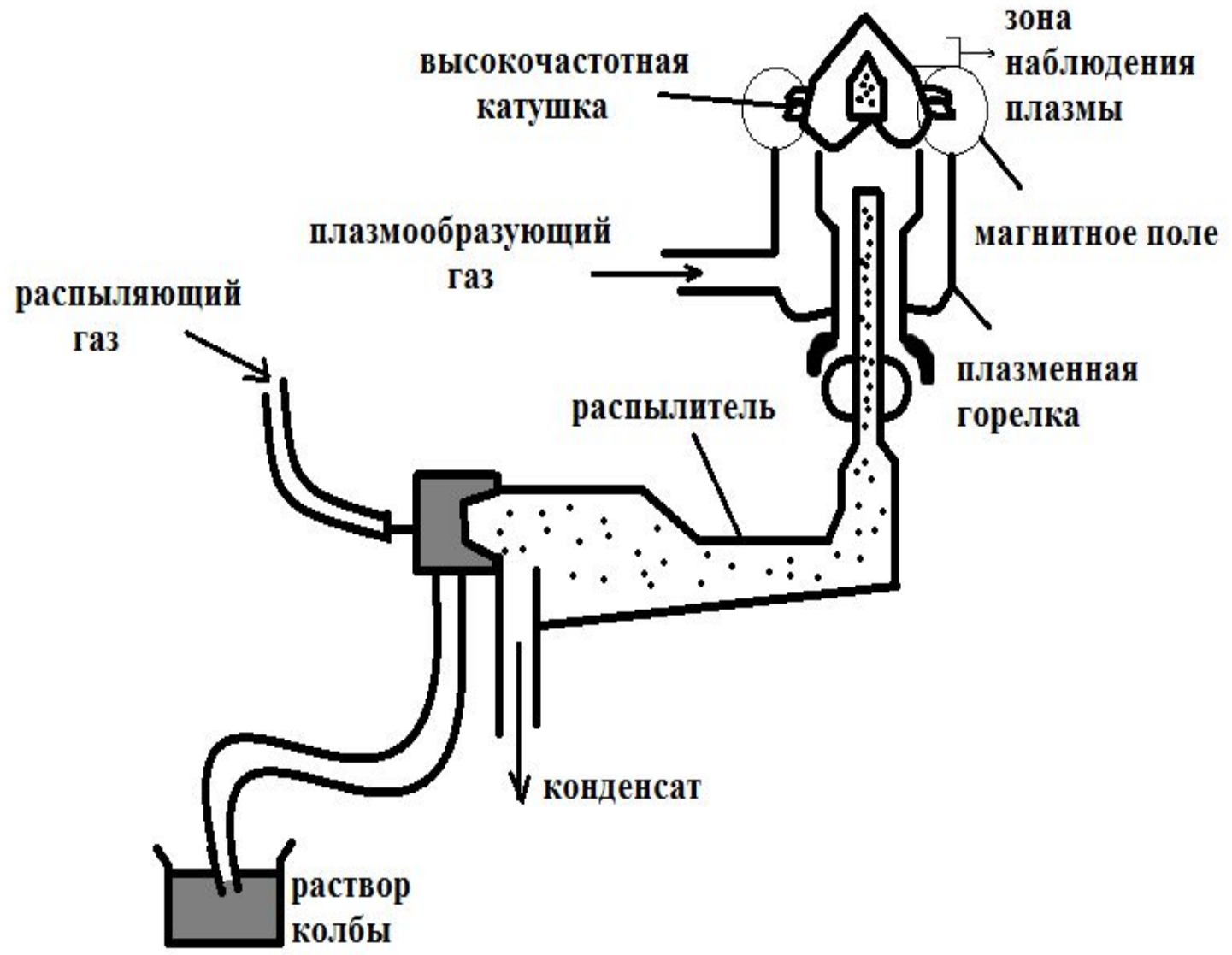


анализ металлов

анализ порошков

анализ растворов

3. Плазменные атомизаторы.



Лазерная горелка состоит из концентрических кварцевых трубок, непрерывно продуваемых аргоном.

Верхняя часть горелки помещена внутрь катушки индуктивности высокочастотного генератора до 40 Гц.

Высокочастотная аргоновая плазма инициируется с помощью искрового разряда. При этом аргон частично ионизируется, и в нём возникают свободные носители заряда. Затем в электропроводящем газе индуцируется высокочастотный ток, вызывающий дальнейшую лавинообразную ионизацию газа. Ввиду малого сопротивления плазмы она быстро нагревается до температуры 10 тыс. град Кельвин без прямого контакта с электродами. В центральный канал горелки поступает проба в виде аэрозоля, при этом стабильность плазмы не нарушается. В плазме происходит высушивание пробы, диссоциация, ионизация и термическое возбуждение образующихся атомов и ионов.

Достоинство метода - возможность проводить многоэлементный анализ.

Недостаток метода – большой расход аргона. Для количественного анализа метода ААЭС плазма как источник возбуждения предпочтительнее, чем дуговой, искровой разряды, поскольку характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фонового сигнала. ААЭС метод относительный требует построения градуировочного графика. Применяется везде, где требуется многоэлементный анализ, металлургия, медицина, при исследовании состава воды, почвы и т.д. применяют как для основных, так и для сопутствующих элементов.

2.3) Рентгеновская и электронная спектроскопия

ААС и АЭС основаны на возбуждении валентных электронов.

Для возбуждения электронов внутренних оболочек необходимо излучение более высокой энергии, которая находится в рентгеновской области.

Использование рентгеновского излучения лежит в основе множества методов анализа: рентгенофлуорисценции спектроскопии, метод рентгеновской дифракции, ОЖЕ и фотоэлектронной спектроскопии.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом имеет ряд особенностей. При прохождении через твёрдый образец интенсивность рентгеновского излучения уменьшается.

Интенсивность на выходе из образца зависит от толщины образца, плотности материала образца и коэффициента поглощения.

Наряду с поглощением часть излучения рассеивается. Явление рассеивания рентгеновского излучения используют для установления кристаллической структуры вещества.

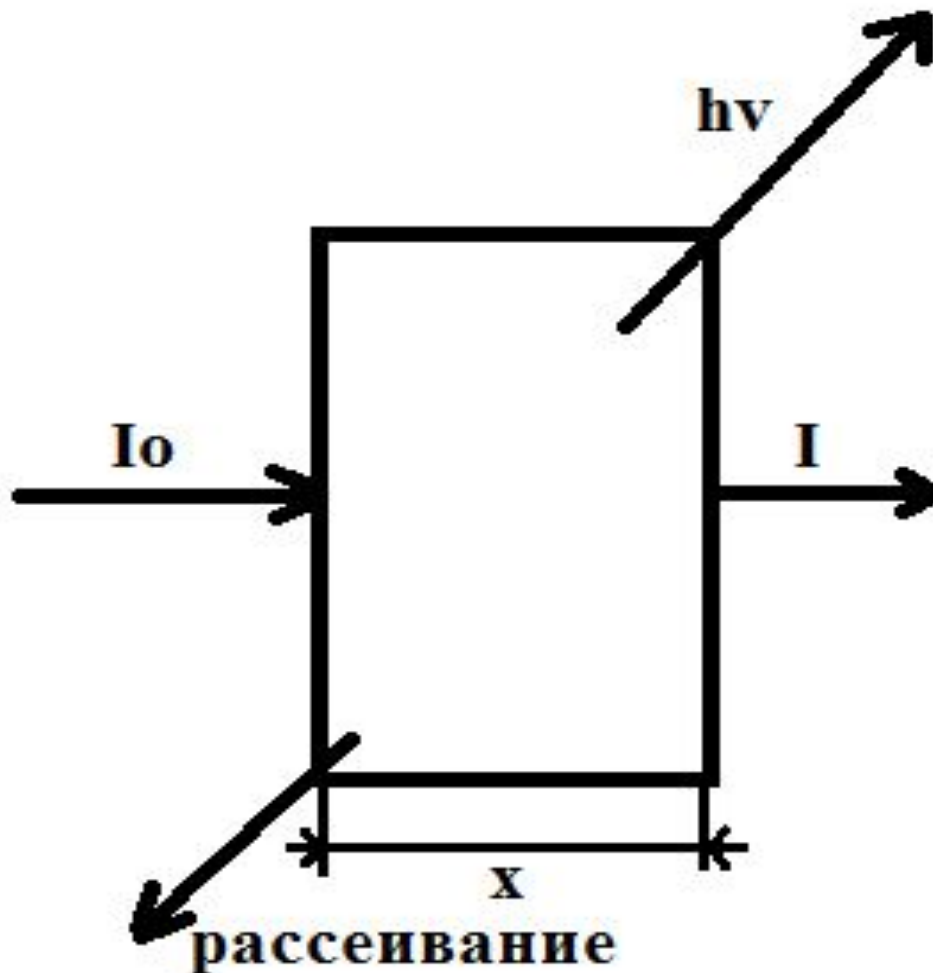
В случае, когда и источник возбуждения, и возникающее излучение имеют одну и ту же природу (рентгеновское излучение), процесс называется рентгеновской флуорисценцией). Если для возбуждения атомов использовать электроны высоких энергий – рентгеновская эмиссия.

Переход внутреннего электрона на нижний уровень может сопровождаться безизлучательным процессом. Энергия, высвобождающаяся в результате такого перехода, может пойти на выбивание одного из электронов более высоких энергетических уровней – ОЖЕ эффект.

Этот процесс протекает параллельно с испусканием рентгеновского излучения.

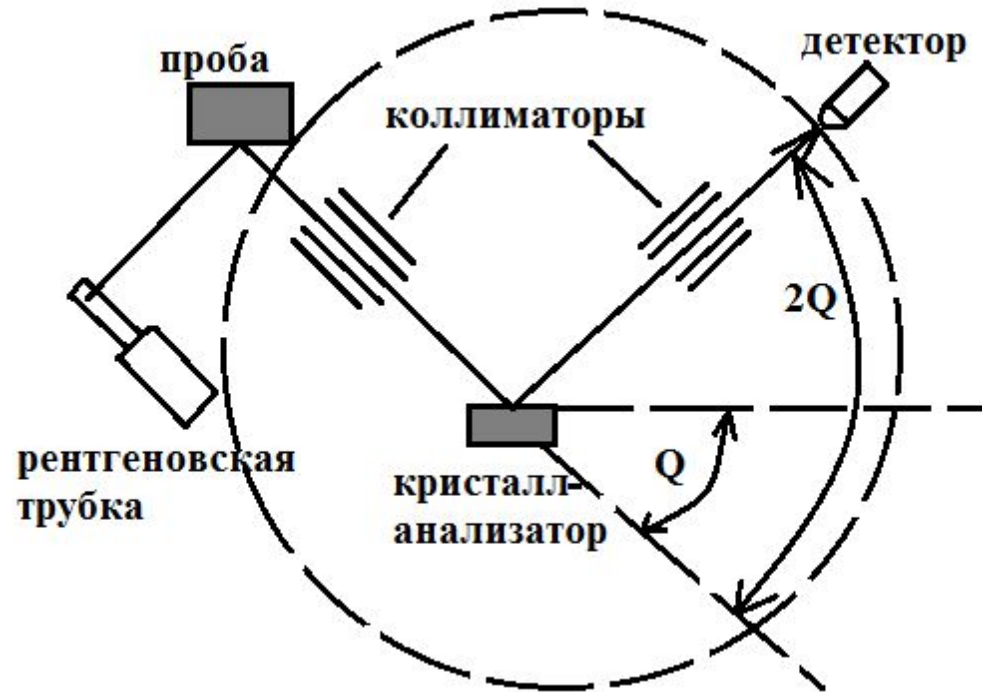
Доля ОЖЕ электронов зависит от порядкового номера элемента.

Рентгенофлуоресцентный анализ основан на измерении интенсивности вторичного рентгеновского излучения.



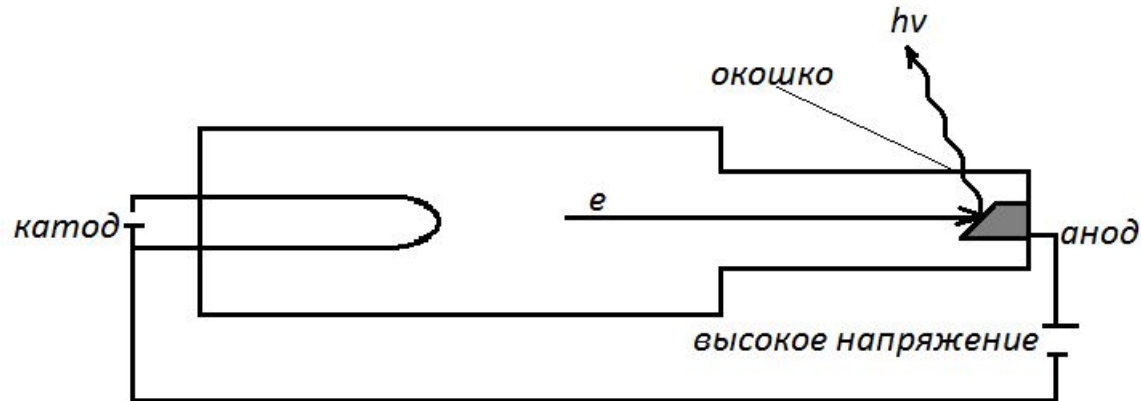
Устройство рентгеновского спектрометра:

Основные узлы
спектрометра:
рентгеновская трубка
как источник
излучения;
коллиматор,
изготовленный из
молибденовой
фольги;
диспергирующее
устройство, кристалл
анализатор,
приёмник излучения
или детектор.



Рентгеновская трубка.

Напряжение между анодом и катодом составляет 60-80кВ, сила тока 70 мА. Электроны, вылетающие из катода, ускоряются под действием напряжения и бомбардируют анод. В результате соударения кинетическая энергия электронов переходит главным образом в тепло, поэтому анод необходимо охлаждать. Однако около 1% энергии переходит в излучение, которое исходит из трубки через окошко, изготовленного из материала, не вступающего в реакцию с рентгеновским излучением.



Разложение полихроматического рентгеновского излучения осуществляется по принципу интерференции при помощи кристалла, определённым образом ориентированного относительно кристаллографических осей (литий-фтор). Положение кристалла, соответствующее необходимому углу, устанавливается при помощи вращающегося столика. В отличие от оптической спектроскопии, рентгеновское всегда одновременно регистрирует излучение только одной длины волны. Чтобы с помощью кристалла зарегистрировать весь спектр необходимо одновременно с кристаллом поворачивать и детектор, вращая его со скоростью вдвое больше чем кристалл.

Для регистрации рентгеновского излучения используются газоразрядные трубки, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы. **Газоразрядная трубка** заполнена инертным газом (аргон, ксенон). Рентгеновские фотоны, проникающие в трубку, ионизируют находящийся в ней газ. Образующиеся ионы притягиваются анодом, находящимся под напряжением 1.5кВ. Величина возникающего импульса тока пропорциональна интенсивности излучения.

Сцинтилляционный детектор изготавливают из кристаллов иодида калия с добавкой таллия, при попадании рентгеновского кванта на такой кристалл вследствие люминесценции возникает вспышка света, которая регистрируется при помощи фотоэлектронного умножителя.

Полупроводниковый детектор представляет собой кристалл кремния, активированный литием и охлаждаемый жидким азотом. Работает он как дискриминатор фотонов по энергии и не нуждается в использовании кристалла анализатора и коллиматора. Излучение поступает непосредственно на многоканальный анализатор, каждый из каналов которого чувствителен к рентгеновским лучам в определённой области энергии.

Качественный анализ. Для идентификации элемента руководствуются положением его линии в спектре.

При этом необходимо учитывать:

- * в спектре всегда могут присутствовать линии элементов, входящих в состав материала анода рентгеновской трубки и других деталей приборов;
- * в первую очередь необходимо искать наиболее интенсивную линию элемента;
- * следует учитывать возможность перекрывания линии.

Количественный анализ. Особенность метода РПА – наличие сильных матричных эффектов.

Помимо непосредственного возбуждения атомов определяемого элемента первичным рентгеновским излучением, может наблюдаться ряд других явлений взаимодействия излучений с веществом: возбуждение атомов определяемого элемента под действием вторичного излучения от атомов элементов матрицы; поглощение первичного излучения элементами матрицы – уменьшается интенсивность возбуждающего излучения и уменьшается аналитический сигнал; поглощение вторичного излучения атомами матрицы (занижение аналитического сигнала).

Способы коррекции матричных эффектов.

1. Использование внешнего стандарта образца, максимально близко соответствующего анализируемой пробе. В этом случае матричные эффекты в равной мере сказываются на скорости счёта и для образца, и для стандарта.
2. Специальная пробоподготовка – пробу можно сильно разбавить слабо-поглощающим материалом сахарозой или целлюлозой, влияние матричных эффектов сильно уменьшается.
3. Расчётный метод – использование теоретических представлений о взаимодействии вещества с рентгеновским излучением.

Практическое применение. Методом РПА определяют главные компоненты при анализе материалов металлургической, строительной, стекольной, керамической, топливной промышленности, геологии, а в последнее время для анализа объектов окружающей среды в медицине и научно-исследовательских целях. Методом РПА можно определить 83 элемента от фтора до урана. Анализируют твёрдые образцы - порошкообразные, стеклообразные, металлические. Порошкообразные должны иметь размер зёрен менее 30 микрон для обеспечения воспроизводимости, их предварительно прессуют в таблетки без наполнителя или в смеси с целлюлозой или графитом. Для гомогенизации пробы используют плавление, сплавляют с натрием или литием до стеклообразной массы. Металлические образцы анализируют как есть. Основное достоинство метода РПА – возможность неразрушающего контроля, удобен для анализа приповерхностного слоя материалов и изделий искусств. Выпускаются портативные спектрометры которые легко доставить к анализируемому объекту.

3. Оптическая спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия.

В результате взаимодействия потока излучения с веществом исходная интенсивность потока (I_o) уменьшается вследствие процессов поглощения (I_A), отражения (I_k) и рассеяния (I_s).

$$I_o = I + I_A + I_k + I_s$$

I – интенсивность потока, прошедшего через вещество.

ИКС – метод основанный на взаимодействии вещества с излучением ИК области спектра. Это абсорбционный метод, основанный на явлении поглощения излучения вещества.

В ИК области для характеристики энергии фотонов часто используют величину, называемую волновым числом. Она обратно пропорциональна длине волны.

Волновое число – число длин волн, укладываемых на отрезке 1 см.

Принципиальная схема ИК спектрометра не отличается от общей схемы оптического спектрометра.

излучения в ИК области используется раскалённые твёрдые тела. Для таких источников распределение интенсивности излучения по длине волн зависит от температуры и описывается законом Планка. Это распределение неравномерно и имеет чётко выраженный максимум. Для ИКС необходимо отсечь интенсивное кратковременное излучение в видимой области и оставить более длинноволновое и менее интенсивное излучение в ИК области.

Наиболее распространённые источники ИК излучения это *штифты Нернста*, изготовленные из оксидов иттрия и циркония, а так же из карбида кремния. Их нагревают до высоких температур с помощью электрического тока (800-1900 °С). Для дальней ИК-области используют специальные источники излучения – ртутные разрядные лампы высокого давления. В ближней ИК-области можно использовать лампы накаливания с вольфрамовой

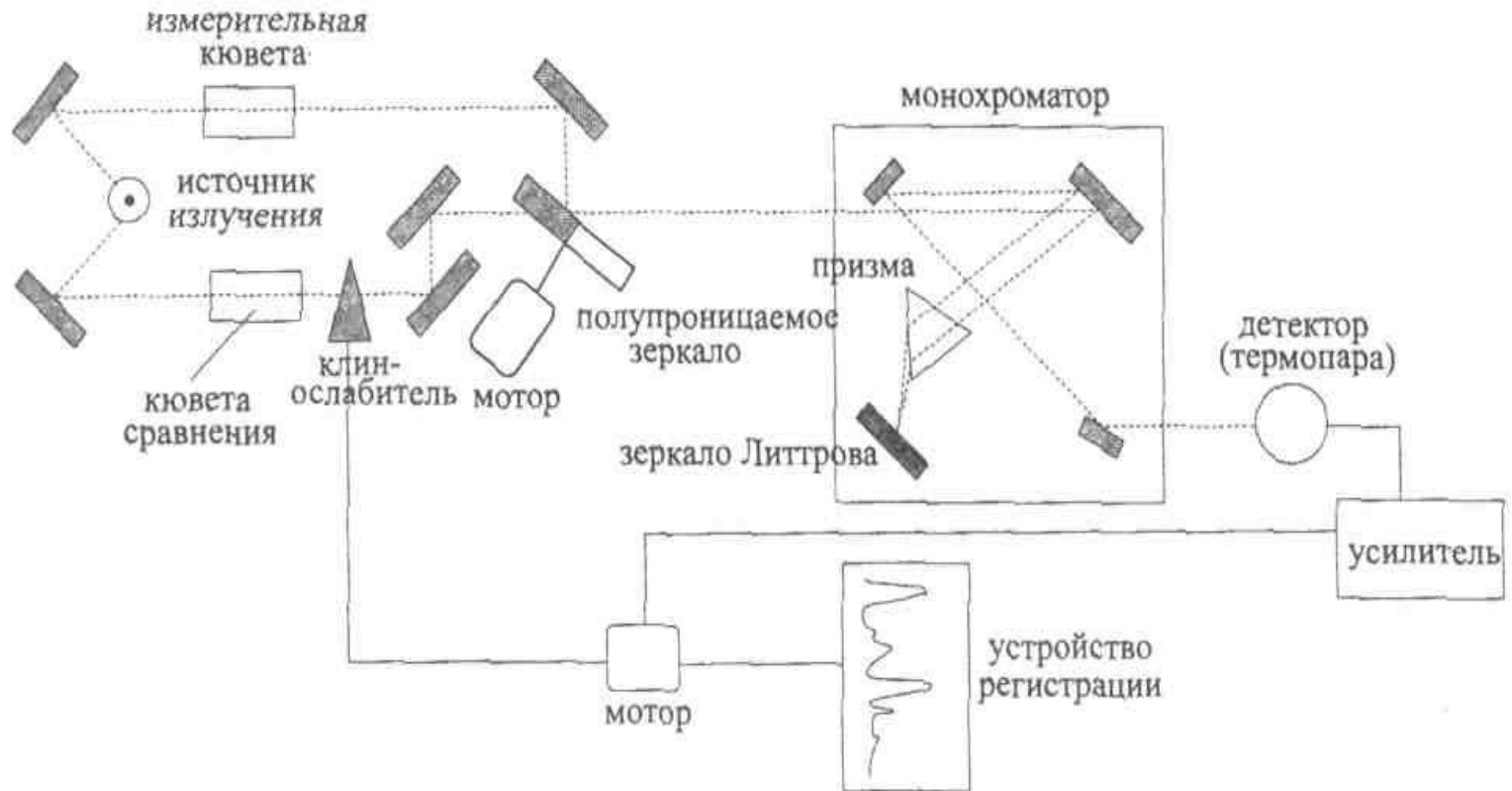
Подготовка проб. Пробоподготовка трудоёмка относительно других спектральных методов. Для газообразных проб используют специальное вакуумирование (толщина от мм до м). Чаще всего анализируются жидкие пробы, при этом в качестве растворителя ни вода, ни спирт не подходят. Применяют органические растворители, очищенные от воды. В качестве растворителей применяют: нуйол, ацетон, бензол. Чтобы собственное поглощение растворителя было как можно меньше, используют тонкие кюветы (до 1 мм). Твёрдые образцы анализируют непосредственно, если из материала можно приготовить тонкий слой. Измельчённую в порошок пробу смешивают с нуйолом до однородной смеси, которая помещается между двумя окошками кюветы. Окошки прижимают друг к другу, избавляясь от пузырьков воздуха.

Монохроматоры. В ИКС в качестве монохроматоров можно применять как призмы, так и дифракционные решётки. В зависимости от исследуемого спектрального диапазона, применяют призмы из кварца, LiF, NaCl, KBr, CsI. В настоящее время преобладают решётчатые монохроматоры. Достоинства:

- высокая равномерная разрешающая способность,
- механическая и химическая устойчивость,
- широкий рабочий диапазон спектра.

используют термопары. Термопара преобразует энергию ИК излучения в тепловую, а затем в электрическую. Возникающая при этом разность потенциалов регистрируют обычным способом. Болومتر работает по принципу термометра сопротивления. Рабочим материалом является металл или сплав (платина, никель и т.д.), электрическое сопротивление сильно изменяется с изменением температуры. Общей проблемой измерения интенсивности ИК излучения является наличие значительного теплового шума окружающей среды при небольшом полезном сигнале. Поэтому детекторы ИК излучения максимально изолируют от окружающей среды.

Устройство ИК спектрометра



Как правило, ИК-спектрометр работает по 2-х лучевой схеме: 2 параллельных световых потока пропускают через кювету с анализируемым образцом и кювету сравнения – это позволяет уменьшить погрешности, связанные с рассеянием, отражением и поглощением света, материалом кюветы и растворителем. Свет, испускаемый источником, делится на 2 потока: один из которых проходит через измерительную кювету, а второй через кювету сравнения. Затем оба потока падают на зеркало, вращающееся с определенной частотой, это зеркало разделено на 4 равных сектора (по 90), 2 из них прозрачные, а 2 других отражающие.

Световые потоки поочередно попадают на монохроматы (по схеме Литтрова). Световой луч отражается зеркалом Литтрова и дважды проходит через призму. Затем с помощи системы зеркал направляется на детектор.

качестве детектора применяют высокочувствительную термопару. Электрическая схема усилителя собрана так, чтобы при одинаковых интенсивностях измеряемого светового потока и потока сравнения, результирующий ток был нулевой. При поглощении света в измеряемой кювете интенсивность, соответствующего светового потока уменьшается. Это вызывает появление в цепи электрического тока, который приводит в действие мотор. Мотор перемещает клинослабитель в световой поток сравнения настолько, чтобы снова выровнять интенсивность обоих сигналов, таким образом, положение клина характеризует степень поглощения света. Одновременно информация о положении клина подается на регистрирующее устройство. Данные о текущей длине волны определяются по

Качественный анализ

Качественный анализ используется для решения задач различного типа. ИК-спектр позволяет установить природу вещества, сравнить экспериментальный спектр неизвестного вещества со спектрами, имеющимися в спектральной библиотеке. ИК-спектр позволяет выяснить, отвечает ли строение вещества предлагаемой формуле, а также выбрать среди нескольких структур наиболее вероятную. Можно предположить структуру вещества.

При исследовании структуры веществ методом ИК-спектроскопии необходимо придерживаться следующих основных положений:

- Для регистрации ИК-спектра следует использовать чистое вещество.
- Необходимо знать дополнительную информацию о веществе (какой класс веществ и т.п.).
- Отсутствие полосы в некоторой области частот – надежное доказательство того, что соответствующий структурный фрагмент в молекуле отсутствует. Однако, наличие полосы еще не свидетельствует, что в молекуле имеется данная группа.
 - Для рассматриваемой группы следует найти все её характеристические спектральные полосы.
 - В первую очередь необходимо исследовать полосы в тех областях спектра, где их мало.
 - Достоверное отнесение структуры возможно лишь тогда, когда все характеристические полосы проидентифицированы и имеется спектр аналогичного построенного соединения для сравнения.

Количественный анализ

Для количественного анализа средняя ИК-область не столь пригодна как УФ или видимая. Интенсивность источников излучений здесь невелика. Чувствительность детекторов невелика. Сложность создает очень малая толщина кювет, которую трудно воспроизвести или измерить. Уровень рассеянного излучения в ИК-области значительно выше чем в УФ и видимой. Тщательная градуировка с использованием стандартных образцов, а также применение современной аппаратуры позволяют в какой-то степени преодолеть эти трудности и использовать ИК-спектроскопию для количественного анализа. С помощью данного метода определяют отдельные ароматические углеводороды, глюкозу в сыворотках крови, загрязнители воздуха (СО, ацетон, атилен-оксид, хлороформ). Большое значение для ИК-анализа имеет ближняя ИК-область. Методом спектроскопии в ближней ИК-области можно непосредственно определять октановое число бензина.