

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УО «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И.И. ГЛОБА

**ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И
ПРИБОРЫ
КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА
ПРОДУКЦИИ**

**Тексты лекций по одноименной дисциплине
для студентов специальности 1-54.01.02**

Минск 2009

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1. Введение в оптические методы контроля качества продукции.....	3
Лекция 2-3. Рефрактометрический анализ	8
Лекция 4. Приборы для измерения показателя преломления. Применение рефрактометрического анализа	13
Лекция 5-6. Поляриметрический анализ	22
Лекция 7-8. Приборы поляриметрического анализа. Применение поляриметрии.....	28
Лекция 9-10. Нефелометрический и турбидиметрический анализ	34
Лекция 11-12. Спектральные методы анализа. классификация. Основы теории	42
Лекция 13-14.. Атомно-эмиссионный анализ.....	54
Лекция 15-16. Качественный атомно-эмиссионный анализ. Расшифровка спектров атомной эмиссии	67
Лекция 17-18. Количественный атомно-эмиссионный анализ.....	72
Лекция 19-20. Рентгеноспектральный анализ	83
Лекция 21-23. Фотометрический анализ	94
Лекция 24-25. ИК–спектроскопия	109
Лекция 25-27. Люминесцентный анализ	120
Литература	134
.....	
.....	
.....	

Лекция 1. ВВЕДЕНИЕ В ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

Оптические методы контроля качества продукции являются в настоящее время, пожалуй, наиболее распространенными методами, используемыми для определения самых разнообразных параметров продукции различного назначения. К оптическим относятся, например, методы определения токсичных металлов в пищевой продукции и объектах окружающей среды, состава сплавов, содержания витаминов в пищевых продуктах и лекарственных препаратах, содержания сахаров, жиров и других компонентов в кондитерских, хлебобулочных изделиях и многие другие методы.

Оптические методы анализа – это физико-химические методы, основанные на изучении взаимодействия с веществом электромагнитного излучения оптического диапазона, т.е. ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучений, и использовании этого взаимодействия для аналитических целей.

Эти методы можно условно разделить на несколько групп. К первой группе отнесем методы, основанные на преломлении света (рефрактометрия), вращении плоскости поляризации луча света при прохождении его через оптически активную среду (поляриметрия), в основе которых лежит поляризационное воздействие света на анализируемое вещество.

Ко второй группе относятся методы так называемой атомной спектроскопии, основанные на исследовании спектров испускания и спектров поглощения электромагнитного излучения веществом, находящимся в состоянии разреженного атомарного газа. К ним относятся атомно-эмиссионный и атомно-флуоресцентный методы, атомно-абсорбционный метод, а также рентгеноспектральные методы, хотя по диапазону длин волн электромагнитного излучения, взаимодействующего с анализируемым веществом, этот вид анализа к оптическим методам не относится. Эти методы используются для установления элементного состава анализируемого продукта.

К третьей группе следует отнести методы молекулярной спектроскопии – спектроскопии поглощения в УФ- и видимой области, ИК-спектроскопии, с помощью которых может быть идентифицировано и количественно определено вещество, находящееся в молекулярной форме.

Сущность всех физических и физико-химических методов анализа заключается в установлении соотношений между составом и свойствами химически равновесных систем. Результаты изучения этих соотношений могут быть представлены в виде диаграмм "состав–свойство", использование которых позволяет установить состав анализируемого вещества или смеси веществ, изучить

влияние отдельных компонентов на свойства всей системы, обнаружить образование между компонентами системы новых стойких или нестабильных химических соединений и т.п.

В большинстве случаев зависимость свойств от состава системы очень сложная. Часто одна и та же величина какой-то физической характеристики соответствует различным значениям состава, т.е. свойство оказывается многозначной функцией состава. Это затрудняет его использование для целей контроля состава. Поэтому для прямых физико-химических методов, когда состав определяется как функция свойства, приходится использовать только те участки полной диаграммы "состав – свойство", на которых состав однозначно определяет свойство. Кроме того, используемое для целей контроля качества какое-то физическое свойство вещества при его постоянном составе может в значительной степени зависеть от условий измерения.

Все это требует проведения кропотливых и глубоких предварительных исследований, разностороннего комплексного изучения наибольшего количества взаимосвязей с тем, чтобы как можно более точно и однозначно установить условия определения состава анализируемого вещества с помощью конкретных физико-химических методов. Аппаратурное оформление физико-химических методов контроля достаточно сложное и дорогостоящее. Приборы требуют квалифицированного обслуживания. И тем не менее физико-химические методы контроля применяются все шире. Широкое применение физико-химических методов анализа связано в первую очередь с тем, что они обладают значительно более высокими характеристиками, чем традиционные химические методы. Если, например, химическими методами можно определить концентрацию вещества $\sim 10^{-5}$ моль/л, то некоторые физические (физико-химические) методы позволяют снизить определяемый концентрационный минимум примерно на пять порядков, т.е. до $\sim 10^{-9}$ – 10^{-10} моль/л. В связи с тем, что на практике усиливается значение определения следовых количеств вещества, это преимущество физико-химических методов становится все более актуальным.

У физических методов более высокими, как правило, являются и такие характеристики, как избирательность (селективность), универсальность, точность, экспрессность и, в конечном итоге, экономичность.

Остановимся на этих понятиях подробнее, но начнем с понятий метода и методики исследования.

Метод исследования – это определение принципов, положенных в основу исследования безотносительного к конкретному объекту и исследуемому веществу.

Методика исследования – это подробное описание всех условий и операций проведения исследования определенного объекта.

Например, в основу атомно-эмиссионного метода определения состава вещества положено измерение длин волн и интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого веществом, находящимся в атомизированном состоянии. В методику атомно-эмиссионного определения, например, тяжелых металлов в продуктах питания, входит описание условий отбора анализируемых проб, их подготовки к анализу, приготовления анализируемого раствора, подробное описание способа атомизации пробы, условий возбуждения и регистрации спектра. Подробно описываются температурные и аппаратные условия проведения анализа.

Чувствительность метода или методики выражается тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом по данной методике. Это понятие отражает способность используемого метода обнаружить разницу между очень малыми изменениями какого-то свойства вещества и обнаруживать и/или определять благодаря этому очень малые количества вещества. В более узком смысле это понятие применяют к малым количествам вещества или концентрациям, которые могут быть вообще обнаружены. Чаще всего для характеристик чувствительности применяют термин нижний предел обнаружения.

Нижний предел обнаружения характеризует возможность определения разности между полезным сигналом определяемого элемента и сигналом холостого опыта, величина которой зависит от вида связи между измеряемым сигналом и количеством присутствующего вещества. Чем больше концентрационная чувствительность (т.е. чем больше тангенс угла наклона кривой, отражающей зависимость величины сигнала от количества присутствующего вещества), тем ниже предел обнаружения.

Абсолютный предел обнаружения – минимальное определяемое количество вещества, выраженное в микрограммах ($1\text{мкг} = 10^{-6}\text{г}$), нанограммах ($1\text{нг} = 10^{-9}\text{г}$), пикограммах ($1\text{пг} = 10^{-12}\text{г}$).

Относительный предел обнаружения – это минимальная обнаруживаемая концентрация, выраженная в процентах, частях на миллион, микрограммах на грамм, микрограммах на миллилитр.

На рис.1 представлены данные о чувствительности некоторых методов анализа, выраженные через логарифм абсолютного предела обнаружения в граммах.

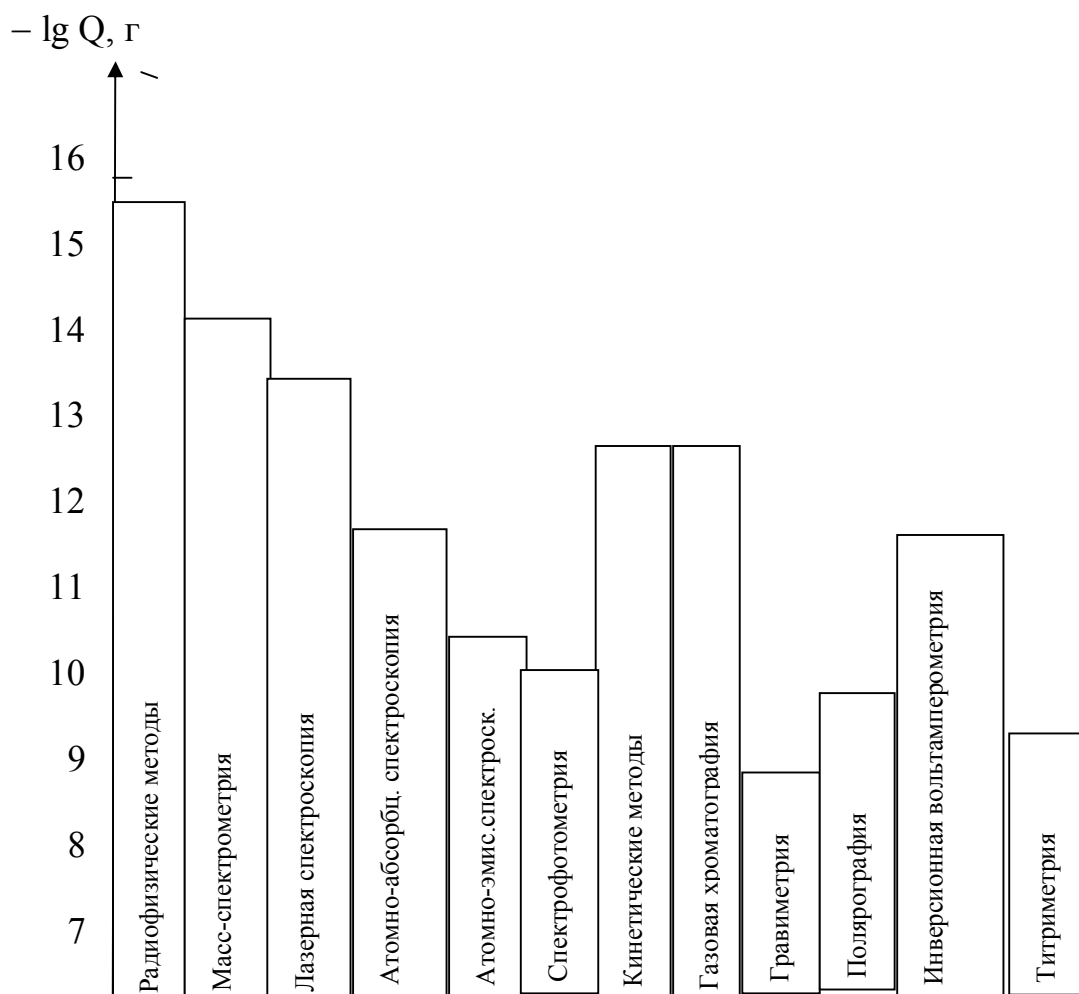


Рис. 1. Нижние границы определяемого содержания компонентов ($-\lg Q$) для некоторых методов анализа

Избирательность метода или методики – это характеристика, показывающая их способность обнаруживать или определять нужные компоненты без помех со стороны других компонентов, присутствующих в пробе. Чем большее количество компонентов пробы не оказывает влияние на обнаружение или определение нужного компонента, тем более избирательным (селективным) при данных условиях является метод. Если метод или методика позволяют обнаруживать или определять только один компонент, то его называют специфичным.

Универсальность метода или методики – возможность обнаруживать или определять многие компоненты. Особенно ценно иметь возможность обнаруживать или определять многие компоненты одновременно из одной пробы, т.е. проводить анализ многокомпонентных систем. Высокая избирательность метода и его универсальность не противоречат друг другу. Например, атомно-эмиссионной спектроскопией с возбуждением индуктивно-связанной плазмой в одной пробе без ее разделения можно определить до 30 различных элементов.

Точность – характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость. Когда говорят о высокой точности, предполагают, что полученные результаты измерений правильные и их разброс незначителен. Точность часто характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) в %. Требования к точности анализа определяются, как правило, его целью и задачами, природой объекта.

Экспрессность метода – понятие, характеризующее быстроту проведения анализа. Требование экспрессности часто выдвигается как одно из основных требований при выборе метода и методики анализа.

В большинстве физико-химических методов измерение аналитического сигнала является быстрой стадией. Например, атомно-эмиссионная спектроскопия позволяет определять 15–20 элементов за несколько секунд. Основное время расходуется на подготовку пробы. Поэтому при прочих равных условиях для повышения экспрессности следует использовать наиболее избирательные, не требующие специальной пробоподготовки методы и методики.

Стоимость анализа определяется расходами на его проведение. Она особенно важна при проведении серийных и массовых анализов и зависит от стоимости используемой аппаратуры, реактивов, расходуемого рабочего времени и иногда самого исследуемого образца.

Основной вклад в стоимость метода вносит используемая аппаратура. В связи с этим наиболее дешевыми являются титриметрический, гравиметрический и потенциометрический методы. Более дорогими являются вольтамперометрия, спектрофотометрия, люминесцентный и атомно-абсорбционный анализ. Наиболее высока стоимость аппаратуры, используемой в масс-спектрометрии, атомно-эмиссионной, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии.

Кроме указанных характеристик, при выборе метода анализа могут быть существенными и такие специфические требования, как проведение анализа без разрушения образца (недеструктивный анализ), локальность анализа (анализ вкраплений, микрофаз, послойный анализ пленок), при котором вводят новую характеристику – пространственное разрешение, т.е. способность различать близко расположенные участки образца. Может возникнуть также и необходимость проведения анализа на расстоянии (дистанционный анализ, например, космических объектов).

Лекция 2-3. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Физические основы рефрактометрии. Рефрактометрический анализ основан на определении показателя (коэффициента) преломления исследуемого вещества.

При падении пучка лучей на границу раздела двух прозрачных однородных сред 1 и 2 часть его отражается под углом, равным углу

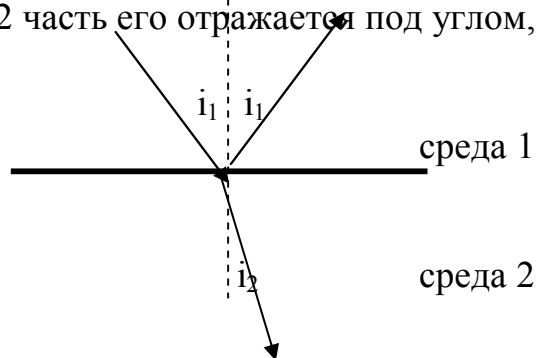


Рис. 2. Преломление света

падения i_1 , другая же часть пересекает границу раздела и переходит в среду 2. При этом изменяется скорость и направление распространения света в среде 2. Световой луч, распространяющийся в среде 1 под углом падения i_1 , проходит в среде 2 под углом i_2 , называемым углом преломления (рис.2).

Изменение направления распространения света (преломление) при его переходе из одной среды в другую характеризуется относительным показателем преломления среды 2 по отношению к среде 1, равным

$$n_{21} = v_1/v_2, \quad (1)$$

где v_1, v_2 – скорости распространения световой волны в средах 1 и 2 соответственно.

Если световая волна переходит из вакуума (среда 1 – вакуум) показатель преломления среды 2 (вещество) называется абсолютным:

$$n_2 = c/v_2, \quad (2)$$

где c – скорость света в вакууме (3×10^{10} см/с).

Относительный показатель преломления n_{21} согласно формулам 1 и 2 равен отношению абсолютных показателей преломления веществ 1 и 2:

$$n_{21} = n_2/n_1. \quad (3)$$

При измерении показателей преломления жидких и твердых тел обычно определяют их относительные показатели преломления по отношению к воздуху. Для получения абсолютных показателей преломления достаточно умножить величину показателя

преломления вещества по отношению к воздуху на абсолютный показатель преломления воздуха, равный при атмосферном давлении и комнатной температуре $n_{\text{возд.}} = 1,00027$, следовательно

$$n_{\text{абс.}} = 1,00027n \quad (4)$$

На практике измерение показателя преломления производится не по формуле (1), а по формуле (5)

$$n_{21} = v_1 / v_2 = \sin i_1 / \sin i_2 \quad (5)$$

как отношение синуса угла падения i_1 к синусу угла его преломления i_2 .

Каждое индивидуальное химическое соединение имеет при постоянных условиях измерения строго определенное значение показателя преломления, величина которого определяется строением этого вещества, что объясняется индивидуальным характером взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

При прохождении света через неполярное вещество молекулы этого вещества попадают в электромагнитное поле, под воздействием которого происходит деформационная поляризация молекулы, вызываемая как смещением электронов относительно ядер атомов (электронная поляризация), так и смещением ядер атомов относительно друг друга (атомная поляризация), и пропорциональная напряженности поля.

Центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле теперь не совпадают и возникает индуцированный дипольный момент, пропорциональный напряженности поля. При прохождении света через полярное вещество к деформационной поляризации добавляется и т.н. ориентационная поляризация, связанная с тем, что под влиянием электромагнитного поля такие молекулы ориентируются вдоль силовых линий поля, стремясь принять устойчивое положение, отвечающее минимуму потенциальной энергии.

Поляризация P молекулы связана с диэлектрической проницаемостью среды уравнением

$$P = P_{\text{деф.}} + P_{\text{ор.}} = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2) (M / d) = 4/3 \pi N_A \alpha, \quad (6)$$

где $P_{\text{деф.}}$ – деформационная поляризация;

$P_{\text{ор.}}$ – ориентационная поляризация;

M – молекулярная масса вещества;

d – плотность вещества;

N_A – число Авагадро $N_A = 6,022 \times 10^{23}$;

α – поляризуемость молекулы.

Полная поляризация наблюдается только в статическом поле и поле низкой частоты. В высокочастотном поле диполи не успевают

ориентироваться. Поэтому, например, в поле ИК-излучения возникает электронная и атомная поляризация, а в поле видимого света – только электронная поляризация, т. к. благодаря высокой частоте колебаний поля смещаются только легкие частицы – электроны. Для неполярных веществ $P_{ор.} = 0$ и $P = P_{деф.} \cong P_{эл.}$

Электромагнитная теория Максвелла для прозрачных сред связывает показатель преломления n и диэлектрическую постоянную ε уравнением

$$\varepsilon = n^2. \quad (7)$$

Подставив в уравнение (6) n^2 вместо ε и $\alpha_{эл.}$ вместо α , получим

$$(n^2 - 1) / (n^2 + 2) (M / d) = 4/3 \pi N_A \alpha_{эл.} = P_{эл.} = R_M. \quad (8)$$

Эту формулу называют формулой Лорентца–Лоренца, величина R_M в ней – мольная рефракция. Из этой формулы следует, что величина R_M , определяемая через показатель преломления вещества, служит мерой электронной поляризации его молекул. В физико-химических исследованиях пользуются также удельной рефракцией:

$$r = R_M / M = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) (1/d). \quad (9)$$

Мольная рефракция имеет размерность объема, отнесенного к 1 моль вещества ($\text{см}^3/\text{моль}$), удельная рефракция – размерность объема, отнесенного к 1 грамму ($\text{см}^3/\text{г}$).

Приближенно рассматривая молекулу как сферу радиуса r_M с проводящей поверхностью, показано, что $\alpha_{эл.} = r_M^3$.

В этом случае

$$R_M = 4/3 \pi N_A r^3, \quad (10)$$

т.е. мольная рефракция равна собственному объему молекул 1 моля вещества.

Для неполярных веществ $R_M \cong P$, для полярных R_M меньше P на величину ориентационной поляризации.

Как следует из уравнения (8), величина мольной рефракции определяется только поляризуемостью и не зависит от температуры и агрегатного состояния вещества, т.е. является характеристической константой вещества.

Рефракция – это мера поляризуемости молекулярной электронной оболочки. Электронная оболочка молекулы складывается из оболочек атомов, образующих данную молекулу. Поэтому, если приписать определенные значения рефракции отдельным атомам или ионам, то рефракция молекулы будет равна сумме рефракций атомов и ионов. Рассчитывая рефракцию молекулы через рефракции составляющих ее частиц, необходимо учитывать валентные состояния атомов, особенности их расположения, для чего вводят особые слагаемые – инкременты кратных (двойной и тройной

углерод-углеродной) и других связей, а также поправки на особое положение отдельных атомов и групп в молекуле:

$$R_M = \sum R_A + \sum R_i, \quad (11)$$

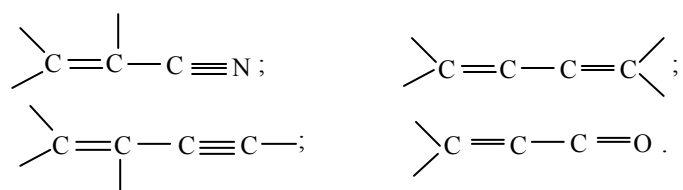
где R_A и R_i – атомные рефракции и инкременты кратных связей соответственно, которые приведены в справочниках.

Уравнение (11) выражает правило аддитивности мольной рефракции. Физически более обоснован способ расчета мольной рефракции как суммы рефракций не атомов, а связей (C–H, O–H, N–H и т.п.), поскольку светом поляризуются именно валентные электроны, образующие химическую связь.

Мольную рефракцию соединений, построенных из ионов, рассчитывают как сумму ионных рефракций.

Правило аддитивности (11) может быть использовано для установления строения молекул: сравнивают R_M , найденную из данных опыта по уравнению (8), с рассчитанной по уравнению (11) для предполагаемой структуры молекулы. Совпадение значений служит подтверждением предполагаемого строения. Расхождение 0,2–0,4 см³/моль относят за счет возможных ошибок опыта и неточности самих аддитивных констант. У ионных соединений небольшие отклонения от аддитивности связаны со взаимной поляризацией ионов.

В ряде случаев наблюдается т.н. экзальтация рефракции, состоящая в значительном превышении экспериментального значения R_M по сравнению с вычисленным по уравнению (11). Экзальтация рефракции указывает на наличие в молекуле сопряженных кратных связей, например



Экзальтация рефракции в молекулах с такими связями обусловлена тем, что π -электроны в них принадлежат всем атомам, образующим систему сопряжения и могут свободно перемещаться вдоль этой системы, т.е. обладают высокой подвижностью и, следовательно, повышенной поляризуемостью в электромагнитном поле.

Аддитивность имеет место и для рефракции жидких смесей и растворов – рефракция смеси равна сумме рефракций компонентов, отнесенных к их долям в смеси. Для мольной рефракции бинарной смеси в соответствии с правилом аддитивности можно записать:

$$R = N_1 R_1 + (1 - N_1) R_2, \quad (12)$$

для удельной рефракции

$$r = f_1 r_1 + (1 - f_1) r_2, \quad (13)$$

где N_1 и f_1 – мольная и весовая доли первого компонента.

Эти формулы можно использовать для определения состава смесей и рефракции компонентов.

Кроме химического строения вещества, величину его показателя преломления определяет длина волны падающего света и температура измерения. Как правило, с увеличением длины волны показатель преломления уменьшается, но для некоторых кристаллических веществ наблюдается аномальный ход этой зависимости. Чаще всего показатель преломления определяют для длин волн, приведенных в табл.1.

Таблица 1.

Длины волн электромагнитного излучения оптического диапазона, на которых определяют показатель преломления

Линия	Длина волны, нм	Обозн.
Желтая линия натрия (линия D)	589	n_D
Красная линия водорода (линия C)	656	n_C
Синяя линия водорода (линия F)	486	n_F
Фиолетовая линия водорода (линия G)	434	n_G
Бесконечная длина волны (экстраполяц.)	∞	n_∞

Зависимость рефракции или показателя преломления света от длины волны называется дисперсией. Мерой дисперсии может являться разность между значениями показателей преломления, измеренными при различных длинах волн, т.н. средняя дисперсия (например, $n_F - n_C$). Мерой дисперсии служит также безразмерная величина – относительная дисперсия:

$$\omega_{F,C,D} = [(n_F - n_C) / (n_D - 1)] 10^3, \quad (14)$$

где n_f , n_c , n_D – показатели преломления, измеренные для линий F и C водорода и D-линии натрия. Относительная дисперсия $\omega_{F,C,D}$ очень чувствительна к присутствию и положению в молекуле двойных связей. Например, для парафинов $\omega_{F,C,D} = 17$, для ароматических углеводородов $\omega_{F,C,D} = 30$. Это позволяет по величине дисперсии, используя специальные классификационные таблицы, определить принадлежность вещества к тому или иному классу соединений и идентифицировать его по величине показателя преломления

Величина показателя преломления вещества зависит также от температуры измерения. При понижении температуры вещество становится более оптически плотным, т.е. показатель преломления увеличивается. Поэтому при проведении рефрактометрических

измерений необходимо проводить термостатирование рефрактометра.

Для газов показатель преломления зависит и от давления. Общая зависимость показателя преломления газа от температуры и давления выражается формулой:

$$n - 1 = (n_0 - 1) (P / 760) [(1 + \gamma P) / (1 + \alpha t)], \quad (15)$$

где n – показатель преломления при давлении P и температуре $t^\circ\text{C}$;

n_0 – показатель преломления при нормальных условиях;

P – давление в мм рт. ст.;

α и γ – коэффициенты, зависящие от природы газа (для воздуха $\alpha = 3,67 \times 10^{-3}$; $\gamma = 7 \times 10^{-7}$).

Лекция 4. ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ. ПРИМЕНЕНИЕ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для определения показателя преломления можно использовать рефрактометры и интерферометры. В лабораторной практике наибольшее распространение нашли рефрактометры двух типов: рефрактометры Аббе и рефрактометры Пульфриха.

К рефрактометрам типа Аббе относятся приборы ИРФ-22, ИРФ-454, а также рефрактометр РЛ. Эти приборы предназначены для быстрого определения показателя преломления и средней дисперсии ($n_F - n_C$) твердых тел и малых количеств жидкостей. Их важнейшая особенность состоит в использовании "белого" света, дневного или электрического, причем отсчет по прибору дает показатель преломления, равный показателю n_D , измеренному для монохроматического света желтой линии D в спектре натрия.

На приборах типа Аббе можно изменять показатель преломления в интервале 1,2 – 2,0.

Действие рефрактометра основано на явлении полного внутреннего отражения, состоящем в том, что, если луч света идет из среды 1 в среду 2, то при некотором значении угла падения $\beta = \beta_0$ угол преломления χ примет максимальное значение $\chi_0 = 90^\circ$

При этом луч, дойдя до поверхности раздела, далее пойдет вдоль этой поверхности и, следовательно, в этом положении

$$\sin \beta_0 / \sin 90^\circ = n_2 / n_1 \quad \text{или} \quad n_2 / n_1 = \sin \beta_0. \quad (16)$$

Если направить луч в среде 1 под углом $\beta > \beta_0$, то он вообще не попадет в среду 2, отразившись от поверхности раздела. Угол β_0 называется предельным углом (рис.3).

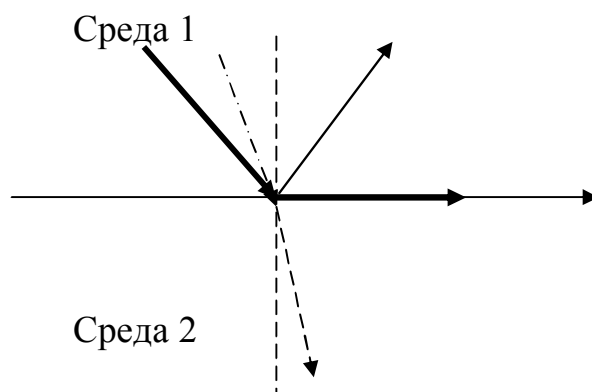


Рис. 3. Преломление света и полное внутреннее отражение

Главной частью прибора являются две прямоугольные призмы, сложенные диагональными плоскостями, между которыми помещается небольшое количество жидкости (1–2 капли). Плоскости призм прижимаются друг к другу, и жидкость растекается между ними тонким слоем (0,1–0,2 мм).

Грань одной из призм освещается рассеянным светом, отраженным от зеркала. Лучи света проходят через призму, слой жидкости, вторую призму, выходя из нее, попадают в окуляр зрительной трубы. Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в первую (осветительную) призму, испытывает полное внутреннее отражение на границе раздела призма – слой жидкости и благодаря этому не попадает ни во вторую призму, ни в окуляр. Другая часть лучей, падающих на границу раздела призма–слой жидкости под углами, меньшими предельного, попадает в окуляр, благодаря чему одна часть поля зрения окажется неосвещенной, вторая – освещенной.

Призмы поворачивают до тех пор, пока граница раздела света и тени не совпадет с находящимся в поле окуляра крестом нитей. В этом положении отсчитывают значение показателя преломления по местонахождению указателя на шкале рефрактометра.

Если показатель преломления призмы равен n_β , то показатель преломления исследуемого вещества n_x , в соответствии с формулой (1), будет равен

$$n_x = n_\beta \sin\beta_0 \quad (17)$$

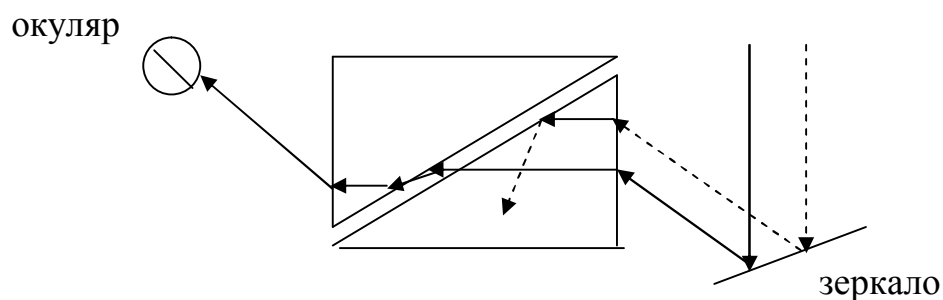


Рис. 4. Схема прохождения света в рефрактометре Аббе

Очевидно, что n_x должно быть меньше показателя преломления измерительной призмы. Устройство прибора позволяет прочесть значение n_x непосредственно по шкале рефрактометра (рис. 4).

Применение приведенного выше уравнения допустимо, строго говоря, только при преломлении монохроматического света. При использовании «белого» света для измерения показателя преломления резкой границы света и тени в поле зрения не будет, т.к. вследствие дисперсии (зависимости преломления от длины волны) появится ряд границ различных цветов (спектр). Устранение этого явления – ахроматизация – производится с помощью специального компенсатора, расположенного в нижней части зрительной трубы.

Компенсатор состоит из двух призм Амичи, которые могут вращаться вокруг общей оси в противоположных направлениях. Призма Амичи склеена из трех частей, подобранных так, что проходя через призму, желтые лучи не меняют направления. При положении призм, показанном на рис. 5а, белый свет, пройдя через компенсатор, разложится в спектр, т.к. суммарная угловая дисперсия максимальна, а при положении призм, показанном на рис. 5б, белый свет остается неразложенным (суммарная дисперсия равна 0).

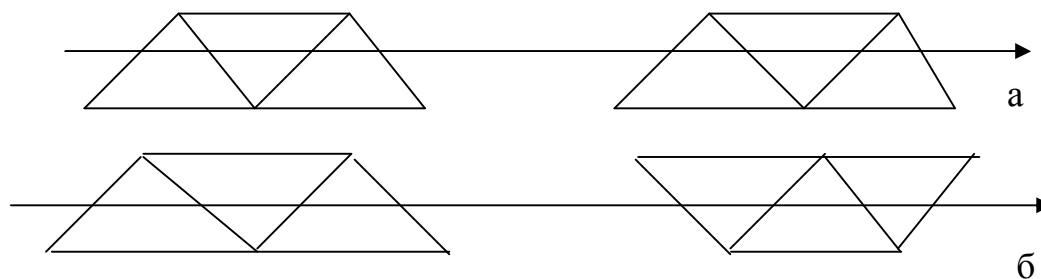


Рис. 5. Положение призм компенсатора

Когда на компенсатор попадает свет, разложенный на составные части на измерительной призме, поворачивая компенсатор можно подобрать такое относительное положение его призм, при котором их суммарная дисперсия равна по величине и

противоположна по знаку дисперсии светового пучка, прошедшего через призменный блок рефрактометра, и суммарная дисперсия будет равна нулю. Благодаря этому разложенный ранее пучок вновь соберется в белый луч, направление которого совпадает с неизменным направлением желтого луча. В поле зрения (окуляре) появится резкая граница, положение которой соответствует лучу определенной длины волны – желтой D-линии натрия, несмотря на то, что поле зрения освещено белым светом.

Отсчет по шкале производят до тысячных долей, десятитысячные оценивают на глаз.

Второй тип рефрактометров – рефрактометры типа Пульфриха.

Отличительной особенностью этих приборов является использование источников света с линейчатым спектром (натриевые, водородные, ртутные, гелиевые лампы) и измерительных призм с преломляющим углом 90° . Шкала в этих приборах градуирована в угловых единицах и нужно проводить пересчет на показатель преломления с помощью специальных таблиц. Однако с помощью рефрактометров Пульфриха можно определять показатель преломления для разных длин волн и измерять дисперсию с точностью до 10^{-5} .

Главной частью этих приборов является прямоугольная призма, одна из граней которой расположена горизонтально, а вторая – вертикально. К горизонтальной грани приклеен цилиндрический сосуд, заполняемый испытуемой жидкостью (рис.6).

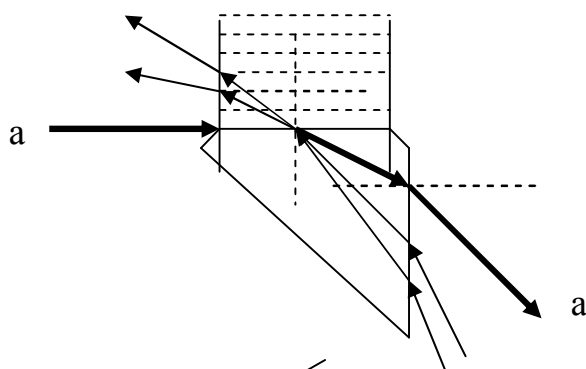


Рис. 6. Схема прохождения света в рефрактометре Пульфриха

Свет от монохроматического источника падает на сосуд с жидкостью через собирающую (конденсорную) линзу (источник монохроматического света расположен в фокусе линзы) и направлен параллельно горизонтальной поверхности раздела жидкость – стекло. Пройдя через жидкость и призму, луч, направленный таким образом, выходит, образуя со своим первоначальным направлением угол i . В призме угол между перпендикуляром поверхности раздела

и направлением этого луча является предельным, т.к. его направление было бы таким же, если бы луч a' со стороны вертикальной грани входил в призму, попадая последовательно в жидкость и воздух. Величины n_x и i связаны формулой

$$n_x = \sqrt{n_B^2 - \sin^2 i}, \quad (18)$$

где n_x – показатель преломления жидкости;

n_B – показатель преломления призмы (указывается в паспорте прибора);

i – наблюдаемый угол на выходе из рефрактометра.

Для определения угла i перекрестие нити окуляра зрительной трубы наводят на верхнюю границу спектральной полосы и производят отсчет по шкале (градусы) и нониусу (минуты).

Для проведения точных измерений необходимо термостатирование с точностью $\pm 0,2$ °С.

Рефрактометр Пульфриха выпускается под маркой ИРФ-23. В этом приборе для расширения диапазона измеряемых показателей преломления имеется несколько сменных призм. Недостатком прибора является необходимость использования монохроматического света и значительных количеств (3–5 мл) исследуемого вещества, а также необходимость проведения пересчета снимаемых показаний в угловых единицах в значения показателя преломления и использования для этого специальных таблиц.

В лабораториях используется также приборы РДУ (рефрактометр дисперсионный универсальный), РЛ – 2 (рефрактометр лабораторный), РПЛ – 3 (рефрактометр пищевой лабораторный), а также прибор «Карат – МТ» – портативный рефрактометр с диапазоном измерения показателей преломления 1,3 – 1,5 при погрешности измерения $\pm 3 \times 10^{-3}$.

Для проведения серийных измерений показателя преломления используют погружной рефрактометр. Упрощенная схема такого прибора представлена на рис.5.

Призма 1 погружается в исследуемый раствор и освещается скольльзящим лучом света, идущим от зеркала 5 осветителя. Этой призмой луч преломляется, причем угол преломления определяется свойствами исследуемой жидкости. Затем луч попадает на призму 2, компенсирующую дисперсию, и в окуляр 3. Наблюдая границу темного поля через окуляр, по шкале 4 отсчитывается значение n или содержание вещества в процентах (рис.7).

Для автоматического непрерывного контроля некоторых производств (сахарного, нефтехимического, коксобензольного) часто

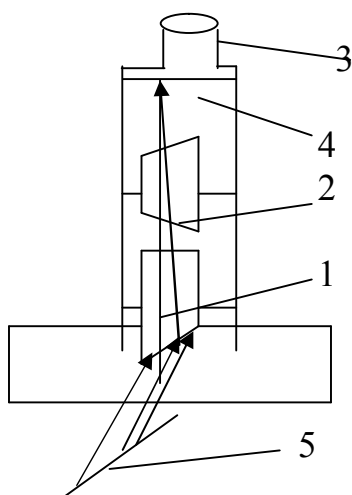


Рис.7. Схема погружного рефрактометра

используют рефрактометры РАН. Принципиальная схема рефрактометра РАН (рефрактометр автоматический непрерывный) показана на рис 8.

Луч света от осветителя 1 проходит через линзу 2 и попадает на призму, состоящую из двух половинок – постоянной 3 и проточной 3'. Через проточную призму 3' протекает анализируемая жидкость. Далее луч света проходит через неподвижную преломляющую призму 4 и подвижную поворотную призму 5, которая может поворачиваться вокруг своей оси при помощи мотора 6. После этого луч

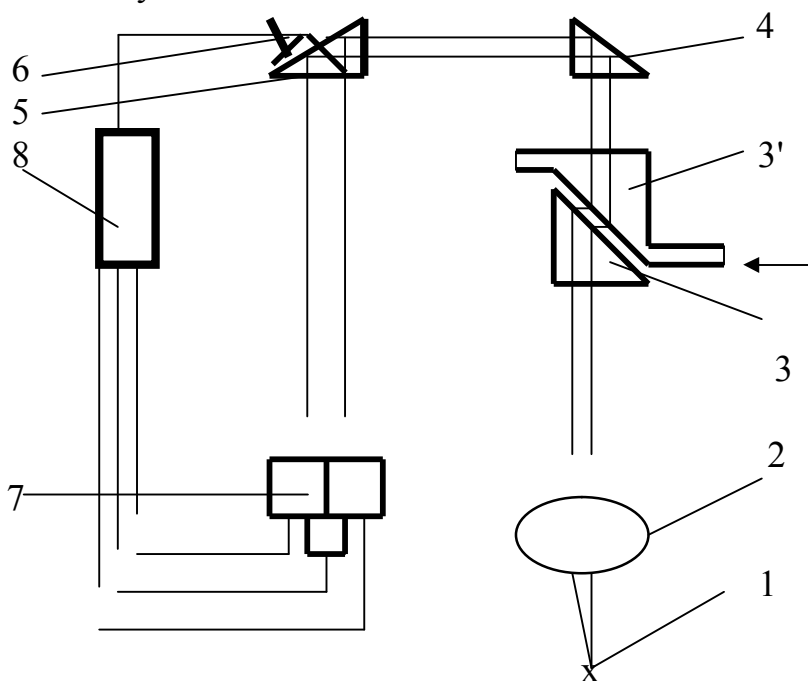


Рис.8. Схема рефрактометра РАН

света попадает на двойной фотоэлемент 7. Фототоки от этих фотоэлементов попадают в командный аппарат 8. Если показатель преломления протекающей жидкости не изменяется, фототоки на фотоэлементах скомпенсированы. Если показатель преломления протекающей жидкости изменяется, это приводит к нарушению равенства освещенности фотоэлементов, т.е. фототоки двух фотоэлементов 7 оказываются нескомпенсированными. В этом случае командное устройство включает двигатель 6, который начинает вращать призму 5 до установления равновесия. Угол поворота призмы 5 будет пропорционален текущему значению показателя преломления протекающей жидкости.

Практическое применение рефрактометрии.

Рефрактометрический анализ экспериментально прост, его аппаратное оснащение несложно и недорого, поэтому применение его всегда является привлекательным. Для целей идентификации органических веществ рефрактометрия в сочетании с другими методами может быть использована всегда. Необходимым условием применения рефрактометрии для количественного определения содержания контролируемого вещества в какой-то среде является то, что показатель преломления в контролируемой системе должен изменяться в достаточно широком диапазоне. Например, зависимость n_D^{20} сахара в растворе от концентрации этого раствора имеет почти прямолинейный вид и изменяется в большом интервале. Значит, в данной системе рефрактометрию использовать можно (рис. 9). Для раствора метилового спирта CH_3OH кривая имеет другой вид. Воспользоваться ей для определения содержания метилового спирта невозможно, т.к. изменение показателя преломления невелико.

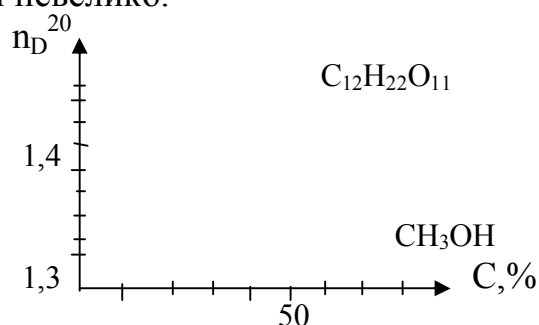


Рис. 9. Кривые зависимости показателя преломления от концентрации раствора для сахарозы и метанола

Для тройных систем один показатель преломления не может однозначно определить состав системы. В таком случае для определения состава необходимы дополнительные параметры, в качестве которых используют разнообразные физико-химические величины: плотность, температуру кипения, поверхностное

натяжение или некоторые химические характеристики: иодное число, число омыления и т.п. и разница между этими характеристиками также должна быть достаточно большой.

Для определения состава тройных смесей рефрактометрическим способом часто используют тройные диаграммы. Тройные диаграммы для определения состава трехкомпонентных систем построены следующим образом.

Осями координат являются стороны равностороннего треугольника, на которых отложено содержание компонентов, входящих в состав анализируемой смеси, в %.

Кроме того, наносятся шкалы характеристик, экспериментально использованных для определения состава, например плотность и показатель преломления. На диаграмму нанесены линии, соответствующие определенным значениям плотности (штриховые линии) и показателя преломления (сплошные линии). Каждому сочетанию измеряемых экспериментально характеристик анализируемой смеси соответствует определенная точка диаграммы, т.е. определенный состав. Например, если плотность смеси равна x , а показание рефрактометра y , то по пересечению линий, соответствующих этим значениям характеристик, находят точку на тройной диаграмме. Затем, пользуясь координатной сеткой, находят процентное содержание компонентов в этой смеси.

Диаграммы состава тройных смесей могут быть построены и в обычной системе координат в виде системы кривых, отвечающих определенным значениям одной из физико-химических величин. Пример таких диаграмм приведен на рис.10.

Прямой рефрактометрический метод особенно широко применяется в технологическом контроле в спиртовой и пищевой промышленности. Он часто используется и в нефтехимической промышленности.

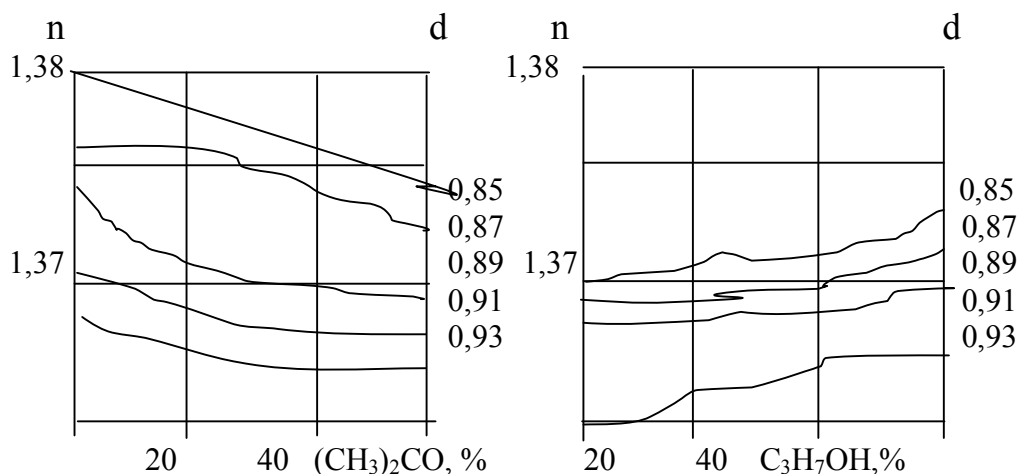


Рис. 11. Диаграммы для рефрактометрического анализа тройных смесей

«вода – ацетон – изо-пропиловый спирт»

Рефрактометрия применяется для определения содержания сухих веществ в кондитерских продуктах, молоке, белков в сыворотке крови при медицинских исследованиях, сахара в пищевых концентратах и др. По измеренному показателю преломления, пользуясь калибровочным графиком, находят содержание определяемого вещества. Некоторые типы промышленных рефрактометров для удобства работы снабжены шкалами, отградуированными на содержание анализируемого вещества.

В спиртовой промышленности рефрактометры применяют для определения спирта в водных растворах, а в сочетании с пикнометрическим анализом – для определения комбинации двух спиртов в растворе.

Рефрактометрический анализ используется для определения натурального молока. Этот метод основан на осаждении белков молока с последующим измерением показателя преломления молочной сыворотки, который зависит от кислотности молока и содержания в нем воды.

В некоторых случаях определяемое вещество извлекают из анализируемого объекта подходящим растворителем и по концентрации определяемого вещества судят по изменению показателя преломления растворителя. Например, таким путем определяют содержание жира в кондитерских изделиях. Пробу кондитерского изделия обрабатывают α -монобром-нафталином и по измеренному значению показателя преломления полученного раствора жира в данном растворителе по формуле (19) определяют содержание жира x в процентах.

$$X = \frac{V_p d_{ж} (n_p - n)}{m(n - n_{ж})} \cdot 100\% , \quad (19)$$

где V_p – объем растворителя, взятого для обработки пробы, мл;
 $d_{ж}$ – плотность жира, г/см³;
 n_p – показатель преломления растворителя;
 $n_{ж}$ – показатель преломления жира;
 n – показатель преломления раствора после извлечения жира;
 m – навеска определяемого вещества, г.

Для определения влаги в ячмене при контроле пивоваренного производства навеску ячменя растирают с глицерином и измеряют

показатель преломления глицерина, т.к. вследствие разбавления глицерина извлеченной из ячменя водой происходит заметное изменение этой характеристики глицерина. Расчет ведут по специальным таблицам.

Во многих случаях определение показателя преломления используют для идентификации веществ. Он является важным показателем, характеризующим природу жиров, эфирных масел и др. Часто этот показатель входит в ГОСТ в качестве характеристики, по которой проверяется его качество.

Процесс рефрактометрического анализа сравнительно прост. Как правило, специальной подготовки вещества не требуется. Иногда растворы необходимо предварительно осветлить, при анализе некоторых растворов требуется удаление тех или иных компонентов, мешающих рефрактометрическому определению.

Лекция 5. ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Поляризованный свет. Поляриметрический анализ по сравнению с рассмотренным выше рефрактометрическим анализом является более специфичным. Если рефрактометрия пригодна для идентификации и изучения строения практически любых соединений, то поляриметрия может быть использована только при работе с т.н. оптически активными веществами, т.е. веществами, способными вращать плоскость поляризации проходящего через них света.

Представления об оптической активности вещества основаны на электромагнитной теории света и теории взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

Согласно электромагнитной теории, световые волны являются поперечными волнами, т.е. их колебания проходят в плоскости, перпендикулярной к направлению луча и при этом электрическое поле E и магнитная индукция H волны перпендикулярны друг другу (рис.12).

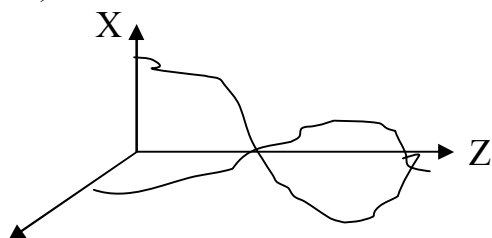


Рис. 12. Плоскополяризованная световая волна

Если проекция осциллирующего вектора электрического поля на плоскость, перпендикулярную направлению распространения

луча, представляет собой одну линию, такой луч называют плоскополяризованным (линейно поляризованным) (рис. 13).

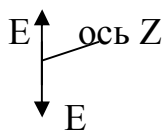


Рис. 13. Проекция вектора электрического поля плоскополяризованной световой волны на плоскость, перпендикулярную направлению ее распространения

Если такие проекции ориентированы по всем направлениям, луч света неполяризован (рис. 14.).

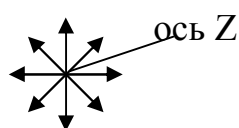


Рис. 14. Проекции вектора электрического поля естественной световой волны на плоскость, перпендикулярную направлению ее распространения

Плоскость, в которой происходит колебание вектора напряженности электрического поля E , называется *плоскостью колебаний* линейно поляризованной волны. Плоскость колебаний вектора напряженности магнитного поля H , перпендикулярная плоскости колебаний, называется *плоскостью поляризации*.

Практически плоскополяризованный луч получают пропусканием естественного луча через призмы или пластинки, вырезанные из оптически активных минералов. Наиболее часто для этой цели используют призмы Николя, изготовленные из исландского шпата, плоские кварцевые пластинки или поляроиды, представляющие собой органические комплексные соединения иода.

Если сложить два плоскополяризованных луча, находящихся в одной фазе и отличающихся только амплитудами, суммарный луч также будет линейно (плоско) поляризованным. Сложение двух линейно поляризованных лучей, плоскости поляризации которых взаимно перпендикулярны, а разность фаз составляет $\pi/2$, приводит к получению лучей в форме правой или левой спирали, т.е. к круговой поляризации света. Если смотреть навстречу направлению распространения луча, то в левой спирали вектор электрического поля вращается по кругу по часовой стрелке, а в правой спирали – по кругу против часовой стрелки.

Практически такой поляризованный по кругу (циркулярно поляризованный) луч получают, пропуская плоскополяризованный луч

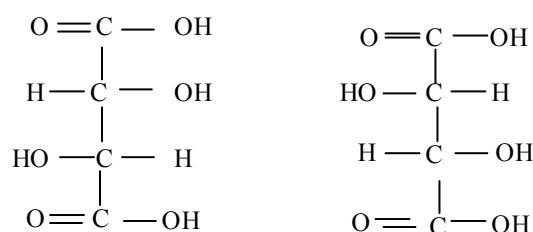
через т.н. четвертьволновую пластинку из кварца или дигидрофосфата аммония (четвертьволновая пластинка – пластинка оптически-активного вещества, толщина которой кратна четверти длины волны проходящего через нее света) (рис. 15).

Оптически активные вещества. Все вещества и растворы в зависимости от их поведения при прохождении через них поляризованного света делятся на две категории. Вещества, способные изменять положение плоскости поляризации света, называются оптически активными. Вещества, не способные изменять положение плоскости поляризации света, называются оптически неактивными.

При прохождении поляризованного света через оптически активную среду могут возникнуть два эффекта:

- 1) изменение направления колебаний – вращение плоскости поляризации;
- 2) разложение плоскополяризованного луча на две компоненты, обладающие вращением в разные стороны.

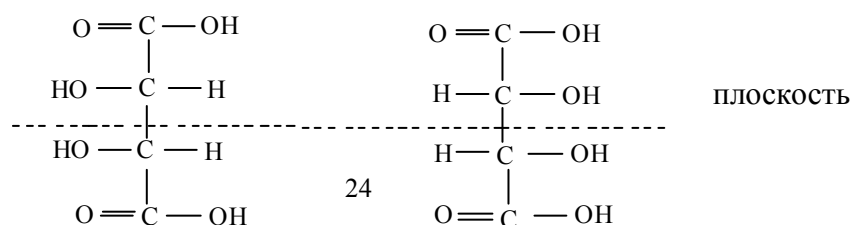
Оптическая активность вещества может определяться как оптической активностью его молекул (молекулярная оптическая активность), так и структурой вещества (структурная или кристаллическая оптическая активность). Молекулярная оптическая активность обнаруживается во всех агрегатных состояниях и в растворах. Основным условием появления молекулярной оптической активности является отсутствие центра симметрии, плоскости симметрии, зеркально-поворотной оси симметрии. Например, молекула циклогексана симметрична и оптически неактивна. Молекула метилциклогексана несимметрична и оптически активна. Винная кислота существует в виде четырех диастереомеров, два из которых (d- и l- винная кислота)



d - винная кислота

l – винная кислота

оптически активны, а две т.н. мезоформы имеют плоскость симмет-



мезо-формы винной кислоты

рии и плоскость поляризации не вращают.

Структурной оптической активностью, т.е. способностью вращать плоскость поляризации в твердом состоянии, могут обладать кристаллы, построенные как из хиральных, так и из нехиральных молекул. Причиной появления оптической активности кристаллов, построенных из нехиральных молекул, может явиться деформация тех или иных элементов структуры (молекул, атомов, ионных группировок) внутренним полем кристалла, благодаря чему эти структурные элементы становятся хиральными. Для этого достаточно деформаций порядка $\cong (1,0-0,5) \times 10^{-3}$ нм. Примеры веществ, проявляющих структурную оптическую активность: кварц, мочеви́на, хлорат натрия NaClO_3 .

Структурная (кристаллическая) оптическая активность при плавлении или растворении вещества, как правило, исчезает. Кроме такой естественной оптической активности, при воздействии на вещество магнитного поля или при его контакте с хиральными молекулами может проявиться т.н. наведенная оптическая активность (эффект Фарадея и эффект Пфейфера, соответственно).

Вращение плоскости поляризации обусловлено, согласно О.Френелю, тем, что две волны с круговой поляризацией – правой и левой, в виде которых может быть представлена плоскополяризованная световая волна, с различной силой взаимодействуют со средой, через которую они проходят. Это взаимодействие выражается в поляризации молекул и приводит к тому, что две волны с различной круговой поляризацией распространяются в веществе с разными скоростями, и на выходе из него плоскость поляризации плоскополяризованной волны, образованной сложением двух поляризованных по кругу волн, оказывается повернутой на угол α .

В зависимости от того, какое взаимодействие в данной среде оказывается сильнее, поворот плоскости поляризации может происходить по часовой стрелке или против нее (если смотреть навстречу ходу луча света). Вращение по часовой стрелке называется правым и его величину считают положительной. Вращение против часовой стрелки – левым и отрицательным. Вращение плоскости поляризации зависит от структуры вещества, длины пути l светового луча в нем и не зависит от его интенсивности.

Если в хиральной молекуле группы, связанные с асимметричным центром, не имеют полос поглощения в ближней УФ-области, то оптическая активность такого соединения невелика, как, например, у вторичных алифатических спиртов, для которых полоса поглощения ОН-группы лежит в далекой УФ-области (около 180 нм). При наличии интенсивных хромофоров (карбонильная группа, ароматический заместитель) оптическая активность соединений в видимой области спектра значительно увеличивается. Вращение возрастает с приближением хромофора к асимметричному С-атому (правило Чугуева). Особенно велика оптическая активность таких соединений, как цис- и транс-диены, α, β -ненасыщенные кетоны, оксалаты Со, Сг. В оптическую активность полимеров значительный вклад вносят спиральные конформации. Например, для нативного коллагена в α -спиральной конформации характерно сильное отрицательное вращение $[\alpha]_D \cong -400^\circ$, при денатурализации оно падает до $\cong -120^\circ$.

Характеристики оптической активности. Мерой оптической активности вещества является угол вращения плоскости поляризации α . Он зависит от толщины слоя и индивидуальных свойств оптически активного вещества:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t l d \quad , \quad (20)$$

где $[\alpha]_{\lambda}^t$ – удельное вращение плоскости поляризации, градус;
 l – толщина слоя, дм (длина кюветы);
 d – плотность вещества, г/см³.

Для растворов угол вращения плоскости поляризации зависит от концентрации оптически активного вещества. Каждое растворенное оптически активное вещество характеризуется определенным удельным вращением $[\alpha]_{\lambda}^t$, т.е. углом вращения плоскости поляризации при температуре t в монохроматическом свете с длиной волны λ раствором, содержащим 100 г вещества в 100 мл раствора, причем луч проходит в таком растворе путь, равный 100 мм.

$$[\alpha]_{\lambda}^t = 100 \alpha / c l \quad , \quad (21)$$

где α – угол вращения плоскости поляризации, град.;
 c – концентрация раствора, г/100 мл;
 l – толщина слоя раствора (длина поляриметрической трубки).

Часто вместо удельного вращения для характеристики оптической активности используют молярное вращение

$$[M] = [\alpha]_{\lambda}^t M / 100 \quad (22)$$

где M – молекулярная масса оптически активного вещества.

Чаще всего удельное вращение плоскости поляризации определяют при 20°C для желтой линии натрия и обозначают $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$. Удельное вращение плоскости поляризации жидких и твердых оптически активных веществ при определенных условиях измерения является величиной постоянной, т.е. его справочной характеристикой, например, для никотина $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -162,0^{\circ}$, для фруктозы -90° , хотя иногда наблюдается изменение удельного вращення вследствие перехода вещества из одной оптической формы в другую. Такое явление называется мутаротацией и обусловлено, чаще всего, таутомерией.

Удельное вращение плоскости поляризации оптически активного вещества определяется его природой. Оно зависит от длины волны поляризованного света и температуры. Зависимость удельного вращення от длины волны поляризованного света называется дисперсией оптического вращення (ДОВ). Чаще всего абсолютное значение удельного или мольного вращення плоскости поляризации с увеличением длины волны уменьшается, и кривые ДОВ имеют вид кривых 1,2 на рис. 16.

В некоторых случаях кривые ДОВ могут пересекать ось длин волн, при этом удельное вращення меняет свой знак (кривая 3). В точке пересечения вещество не вращает плоскость поляризации и соответствующая этой точке длина волны называется длиной волны нулевого вращення.

Иногда кривые ДОВ имеют более сложный вид, например S-образный (кривая 4, эффект Коттона), или могут иметь несколько максимумов и минимумов (кривая 5).

Общий вид кривой ДОВ прежде всего зависит от природы оптически активного вещества и мало изменяется под влиянием усло-

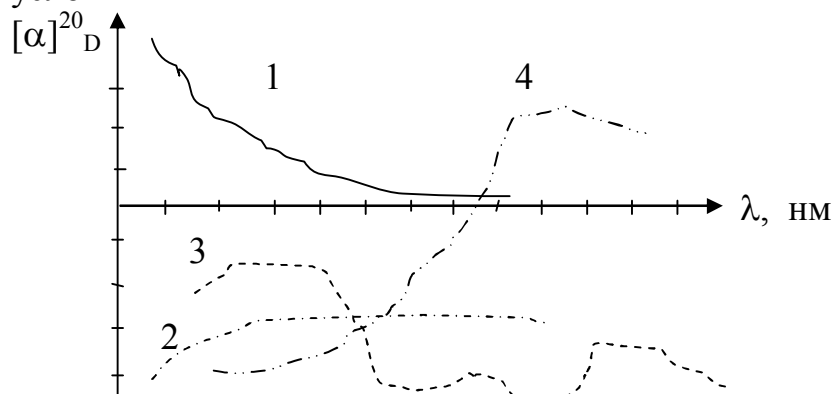


Рис. 16. Зависимость угла вращення плоскости поляризации от длины волны

вий измерения (температуры, концентрации). Вещества, имеющие близкие или даже совпадающие величины вращення при $\lambda = 589 \text{ нм}$,

могут иметь совершенно различные кривые ДОВ, что может служить средством идентификации веществ. Дисперсия оптического вращения и ее практические приложения (например, идентификация компонентов смесей нескольких оптически активных веществ) являются объектом изучения спектрополяриметрического метода.

Зависимость удельного вращения от температуры обычно выражается уравнением степенного ряда:

$$[\alpha]^t = [\alpha]^{20} + k_1(t - 20) + k_2(t - 20)^2 + \dots, \quad (23)$$

где k_1 и k_2 – корректировочные температурные коэффициенты, индивидуальные для каждого оптически активного вещества.

В большинстве случаев с увеличением температуры удельное вращение увеличивается.

Для растворов оптически активных веществ удельное вращение плоскости поляризации зависит от концентрации раствора. Как и зависимость от температуры, зависимость удельного вращения от концентрации выражается обычно уравнением степенного ряда

$$[\alpha]_D^{20} = [\alpha]_{D \text{ ст.}}^{20} + q_1 C + q_2 C^2 + \dots, \quad (24)$$

где q_1 , q_2 – корректировочные концентрационные коэффициенты, индивидуальные для каждого оптически активного вещества;

$[\alpha]_{D \text{ ст.}}^{20}$ – удельное вращение, измеренное в стандартных условиях.

Кроме того, удельное вращение плоскости поляризации растворенными оптически активными веществами зависит от растворителя. Поэтому справочная величина удельного вращения сопровождается информацией о растворителе и концентрации. Например, для 20%-ного раствора правовращающей винной кислоты в воде для D-линии натрия и 20°C записывают: $[\alpha]_D^{20} + 11,98^0$ (вода, С 20).

Лекция 7-8. ПРИБОРЫ ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРИМЕТРИИ

Угол вращения плоскости поляризации оптически активным веществом может быть определен с помощью поляриметров и сахариметров. Зависимость угла вращения плоскости поляризации от длины волны поляризованного света (дисперсия оптического вращения) определяется с применением спектрополяриметров.

Основными узлами любого прибора для поляриметрического и спектрополяриметрического анализа являются поляризатор и анализатор – пластинки или призмы, изготовленные из оптически активного вещества. Естественный луч, прошедший через поляризатор, становится плоскополяризованным, т.к. исландский шпат или кварц, из которых изготавливается поляризатор, пропускает только составляющие излучения с вполне определенной ориентацией плоскости поляризации.

Анализатор является точно такой же призмой или пластинкой из оптически активного вещества. Когда поляризатор и анализатор установлены так, что их плоскости поляризации взаимно параллельны, то естественный луч света, пройдя через поляризатор, становится плоскополяризованным и дальше в этом состоянии проходит через анализатор. В окуляре, расположенном за анализатором, наблюдается освещенное поле зрения (рис. 17). Если же анализатор повер-

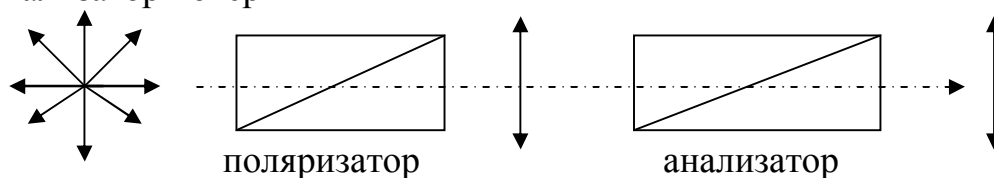


Рис. 17. Схема параллельного расположения поляризатора и анализатора
нуть на 90^0 так, чтобы плоскости поляризации поляризатора и анализатора оказались взаимно перпендикулярными, то вышедшие из поляризатора лучи света не смогут пройти через анализатор, т.к. они имеют плоскость колебаний, перпендикулярную к плоскости пропускания лучей анализатором. Такое положение называется постановкой анализатора и поляризатора на темноту (рис. 18).

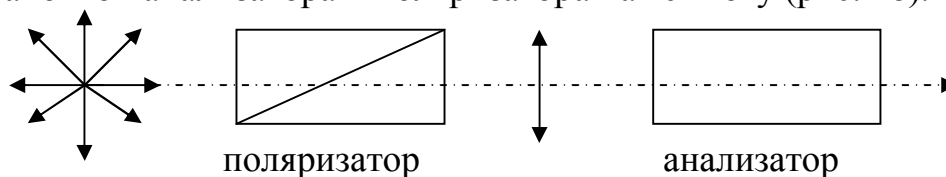


Рис. 18. Схема установки поляриметра «на темноту»

Если между поляризатором и анализатором, поставленными на темноту, поместить оптически активное вещество, то за анализатором появится свет (рис. 19).

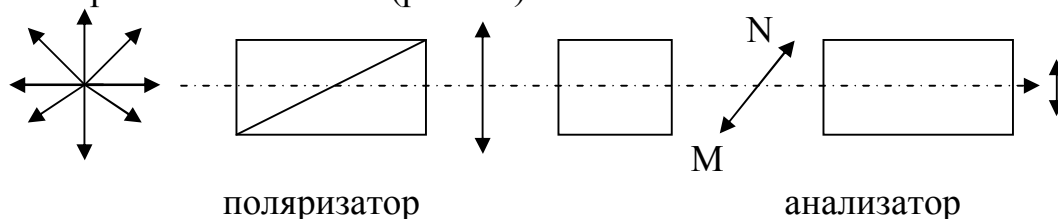


Рис. 19. Схема прохождения света при проведении поляриметрических измерений

Появление света связано с тем, что луч, вышедший из кюветы с оптически активным веществом, колеблется уже не в плоскости, перпендикулярной к плоскости анализатора, а, вследствие поворота плоскости поляризации оптически активным веществом, в некоторой плоскости MN и, следовательно, может быть разложен по правилу параллелограмма на два луча OR и OS. Луч OR колеблется в плоскости пропускания лучей анализатора и, следовательно, может пройти

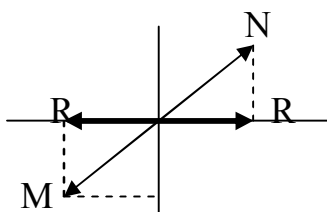


Рис. 20. Разложение плоскополяризованного луча

через него (рис. 20). Для того чтобы вторично поставить поляризатор и анализатор на темноту, необходимо анализатор повернуть так, чтобы плоскость его стала перпендикулярной к плоскости MN, т.е. на угол β . Этот угол и является углом вращения плоскости поляризации вещества, находящегося в поляриметрической трубке.

В качестве источника света в поляриметрах используется натриевая лампа, дающая излучение, главной компонентой которого является излучение длиной 589 нм. Для более жесткой монохроматизации излучения в поляриметре используется система фильтров.

Недостатком этого поляриметра является трудность определения момента полного затемнения, который наступает постепенно и довольно медленно. Этот недостаток устранен в т.н. полутеневых поляриметрах, в которых поляризатором являются два николя, повернутых относительно друг друга на $2-3^\circ$. Такая

конструкция позволяет более точно определять угол вращения плоскости поляризации, т.к. при установке на темноту анализатора и поляризатора поле зрения в окуляре, разделенное на две половинки, будет слабо и равномерно освещено.

В современных поляриметрах вместо вращения анализатора при установке его на темноту применяют специальные компенсаторы клиновидной конструкции (рис. 21).

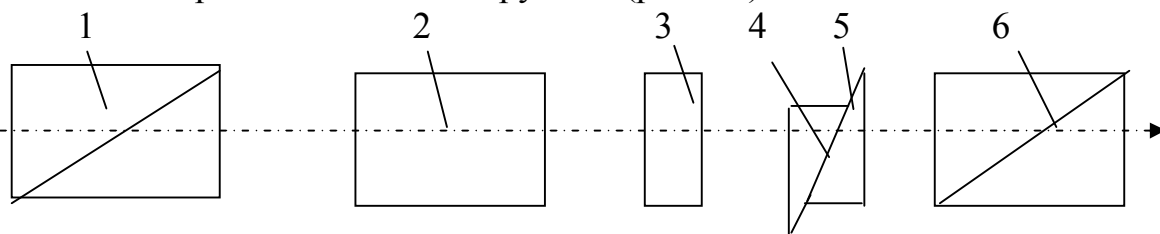


Рис. 21. Схема поляриметра с клиновым компенсатором: 1 – поляризатор; 2 – поляриметрическая трубка; 3 – плоскопараллельный компенсатор; 4,5 – клиновидный компенсатор; 6 – анализатор

Простейший клиновидный компенсатор (рис.22) состоит из плоскопараллельной пластинки, правовращающего кварца и двух клинообразных пластинок левовращающего кварца, которые могут скользить относительно друг друга. В положении (а) толщина левовращающего кварца $d_{л}$ равна толщине правовращающего $d_{п}$, и пластинки не вращают плоскость поляризации. В положении (б) толщина левовращающей пластинки будет меньше ($d_{л} < d_{п}$), а в положении (в) $d_{л} > d_{п}$ и, соответственно, преобладает правое (при $d_{л} < d_{п}$) или левое (при $d_{л} > d_{п}$) вращение.

Интенсивность вращения плоскости поляризации исследуемого оптически активного вещества зависит от разности $d_{л} - d_{п}$ или $d_{п} - d_{л}$ при установки прибора на темноту. Преимущество клиновых поляризаторов состоит в повышении точности отсчетов, т.к. измерить толщину пластинки при изменении положения клина можно точнее, чем измерить угол поворота анализатора.

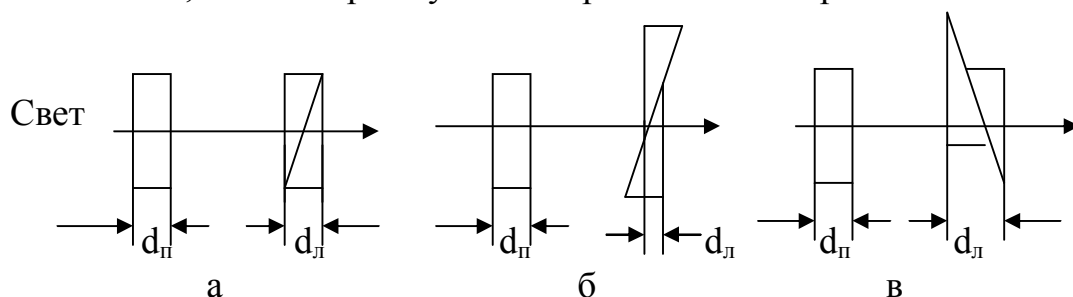


Рис. 22. Положение пластинок в клиновом компенсаторе

Спектрополяриметр имеет более сложное устройство (рис. 23).

Луч света от кварцевой лампы 1, дающей излучение ультрафиолетового и видимого диапазона, поступает на монохро-

матор 2, выделяющий участок спектра определенной длины волны. Далее этот монохроматический луч попадает на кварцевый поляризатор 3.

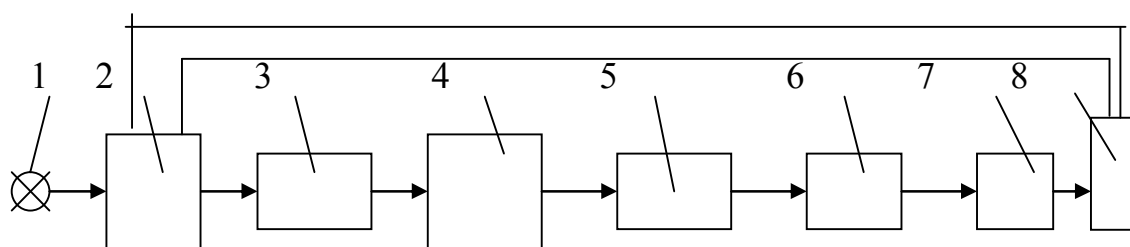


Рис. 23. Блок-схема спектрополяриметра

проходит через кювету 4, в которой помещено оптически активное вещество, и попадает на модулятор 5. Модулированный свет попадает на анализатор 6, настроенный на темноту, и на фотоумножитель 7, способный улавливать очень слабый свет. Сигнал от фотоумножителя передается на регистрирующее устройство, связанное с монохроматором. На ленте регистрирующего устройства сразу вычерчивается кривая ДОВ.

Поляриметрический анализ используется для непрерывного контроля некоторых оптически активных жидкостей, например, растворов в сахарной промышленности. На рис. 24 приведена блок-схема автоматического сахариметра, используемого для этой цели.

Луч света от источника 1 проходит через поляризатор 2 и превращается в поляризованный свет, проходящий через проточную кювету 3, через которую непрерывно течет контролируемый раствор сахара. Раствором сахара плоскость поляризации поворачивается на некоторый угол, в результате чего в ранее настроенном на темноту

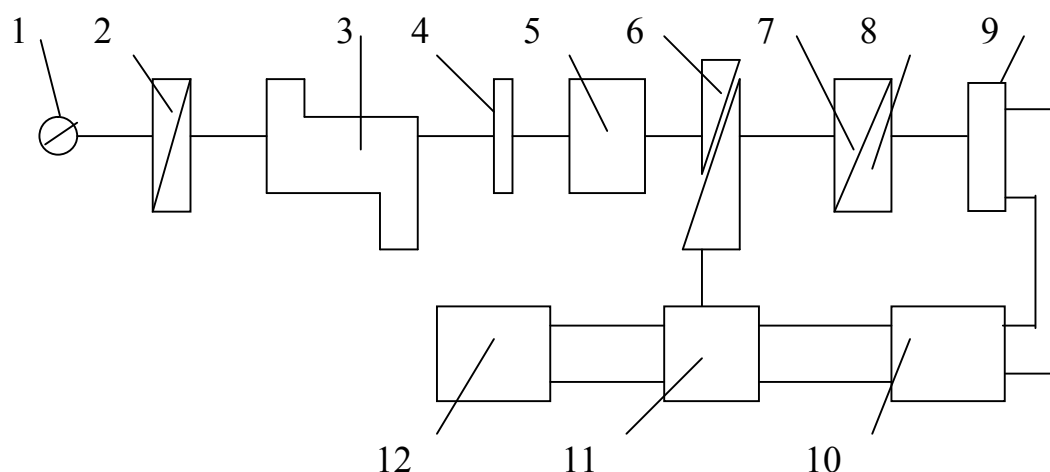


Рис. 24. Блок-схема автоматического сахариметра

анализаторе 8 появляется свет, фиксируемый фотоэлементом 9. На пути к анализатору луч света проходит через светофильтр 4 и

модулятор 5, на которых луч света, прошедший через кювету, приобретает необходимые для дальнейшего использования характеристики (например, светофильтром отсекается определенная часть спектра, модулятором лучу придаются необходимые амплитудно-фазовые параметры). Затем он поступает на компенсатор, состоящий из неподвижного 6 и подвижного 7 кварцевых клиньев из лево- или правовращающего кварца. Подвижный клин передвигается при помощи мотора 11. Когда в результате вращения плоскости поляризации исследуемым раствором нарушается первоначальная установка на темноту, в фотоэлементе возникает фототок, передаваемый на командное устройство 10. Это устройство посылает электрический сигнал и включает мотор 11, который передвигает клин 7 до тех пор, пока не будет скомпенсировано возникающее вращение плоскости поляризации и на фотоэлемент не перестанет попадать свет. Положение клина характеризует угол вращения плоскости поляризации раствором в кювете и, следовательно, его концентрацию. Положение клина фиксируется самописцем 12, на котором получают непрерывную запись изменения концентрации раствора, протекающего через кювету.

Применение поляриметрии. Кроме применения поляриметрии как метода исследования строения химических соединений, этот метод достаточно широко используется в промышленности. В сахарной промышленности его применяют для контроля концентрации сахарных растворов на различных стадиях производства этого продукта. В масло-жировой промышленности он, совместно с рефрактометрическим методом, используется для идентификации масел, т.к. некоторые из них, имея одинаковые n_D^{20} , резко отличаются по $[\alpha]_\lambda^t$. Например,

	n_D^{20}	α_D^{20}
Мятное масло	1,486	-34^0
Укропное масло	1,486	$+170^0$

В лакокрасочной промышленности метод используется для контроля состава сырья и растворителей.

В фармацевтической промышленности поляриметрия используется для идентификации некоторых лекарственных средств. Так, камфора, выделенная из камфорного базилика, дает в спирте правовращающий раствор с $[\alpha]_D^{20} = +8,6^0$, а камфора, выделенная из полыни – левовращающий раствор с $[\alpha]_D^{20} = -8,6^0$; синтетическая камфора оптически неактивна. Все эти формы камфоры различаются и физиологическим действием.

Лекция 9-10. НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа основаны на явлении рассеяния или поглощения света твердыми или коллоидными частицами, находящимися в жидкой фазе во взвешенном состоянии.

Если световой поток интенсивностью I_0 падает на кювету с раствором, то часть этого потока I_k отражается от стенок кюветы и поверхности раствора, часть его I_a поглощается молекулами вещества, содержащегося в растворе, и расходуется на изменение электронной, вращательной и колебательной энергии этих молекул, часть энергии I_a' поглощается молекулами самого растворителя.

Если свет с интенсивностью I_0 проходит через дисперсную систему (эмульсию, суспензию), то к оптическим явлениям, перечисленным выше, добавляется рассеяние и поглощение света дисперсными частицами (рис. 25). В направлении, перпендикулярном к падающему свету, будет наблюдаться рассеянный световой поток с интенсивностью I_r ; в направлении, совпадающем с направлением падающего светового потока I_0 , за кюветой с исследуемым раствором – ослабленный световой поток с интенсивностью I_t . Метод анализа, основанный на измерении интенсивности светового потока, рассеянного дисперсными частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии, называется нефелометрией.

Метод анализа, основанный на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через раствор, содержащий взвешенные частицы, называется турбидиметрией. Для системы, содержащей взвешенные частицы, на основании закона сохранения энергии можно записать:

$$I_0 = I_k + I_a + I_a' + I_r + I_t. \quad (25)$$

При работе на протяжении всего исследования с растворами одного и того же вещества в одном и том же растворителе с использованием одной и той же кюветы, когда I_k , I_a , I_a' можно считать постоянными, это уравнение примет вид

$$I_0 = I_r + I_t, \quad (26)$$

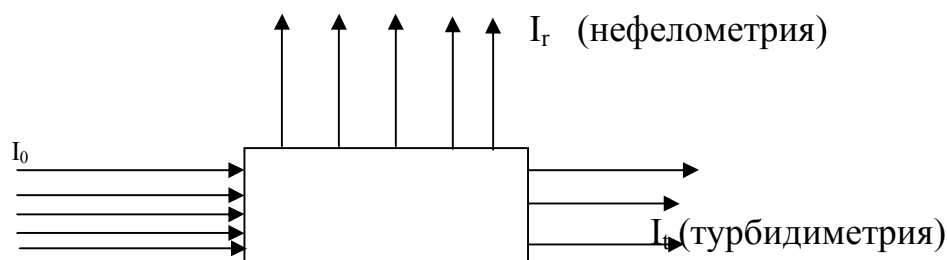


Рис. 25. Схема прохождения света через кювету с дисперсной системой

Интенсивность потока I_r , рассеиваемого небольшими частицами, определяется уравнением Релея:

$$I_r = I_0 \left[\frac{(n_1^2 - n^2)}{n^2} \right] (NV^2 / \lambda^4 r^2) (1 + \cos^2 \beta), \quad (27)$$

где I_0 – интенсивность светового потока, падающего на кювету;

n_1 и n – коэффициенты преломления частиц и среды, соответственно;

N – общее число частиц;

V – объем частицы;

λ – длина волны падающего света;

r – расстояние до наблюдателя;

β – угол, образованный падающим и рассеянным светом,

т.е. рассеяние света дисперсными частицами определяется природой частиц и среды, в которой они находятся (коэффициенты преломления n_1 и n), длиной волны падающего света λ , геометрическими размерами частиц V , их количеством N , условиями наблюдения рассеяния r и β .

При нефелометрических исследованиях величины n , n_1 , r и β остаются постоянными, и уравнение Релея может быть записано в виде

$$I_r = I_0 k (NV^2 / \lambda^4), \quad (28)$$

где k – коэффициент пропорциональности, учитывающий природу частиц и условия наблюдения рассеяния.

Из этого уравнения следует, что интенсивность рассеянного светового потока пропорциональна числу дисперсных частиц, т.е. концентрации определяемого вещества. На интенсивность рассеянного светового потока влияют не только количество, но и размеры частиц, что значительно усложняет проведение нефелометрического анализа. Кроме того, интенсивность рассеянного света быстро возрастает с уменьшением длины волны. Если анализируемую суспензию освещают белым светом, то в результате значительно большего рассеяния коротких волн рассеянный свет кажется голубым, в то время как проходящий свет имеет красноватый оттенок.

Если вести нефелометрические исследования так, чтобы объем частиц и длина волны были постоянными, то

$$I_r = k C, \quad (29)$$

т.е. интенсивность рассеянного светового потока прямо пропорциональна концентрации суспензии.

На интенсивность рассеянного светового потока влияют не только количество, но и размеры частиц, что значительно усложняет практическое выполнение нефелометрического анализа.

При турбидиметрических измерениях интенсивность прошедшего светового потока I_t может быть определена по уравнению

$$\lg I_0/I_t = kCb d^3 / d^4 + \alpha \lambda^4, \quad (30)$$

где I_0 – интенсивность падающего светового потока;

I_t – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;

C – концентрация поглощающих частиц в растворе;

b – толщина поглощающего слоя раствора;

d – средний размер поглощающих частиц;

k и α – константы, зависящие от природы суспензии и метода измерения;

λ – длина волны.

При постоянных d , λ , k и α получаем

$$\lg I_0/I = kbC, \quad (31)$$

т.е. основное уравнение турбидиметрии имеет вид, аналогичный уравнению Бугера–Ламберта–Бера:

$$I_t = I_0 10^{-kbC}, \quad (32)$$

где k – молярный коэффициент мутности раствора.

Нефелометрический и турбидиметрический анализы могут быть применены для исследования процессов, в основе которых лежат химические реакции, сопровождающиеся осаждением продуктов. Основные требования к этим реакциям:

1) получаемые осадки должны быть практически нерастворимыми, т.к. при турбидиметрических и нефелометрических исследованиях обычно применяют сильно разбавленные растворы;

2) получаемые осадки должны находиться в виде взвеси (суспензии) с воспроизводимыми размерами частиц и, следовательно, воспроизводимыми оптическими свойствами;

3) получаемые взвеси должны быть стойкими во времени, т.е. не должны оседать в течение достаточно длительного времени.

На оптические размеры частиц и оптические свойства суспензии оказывают влияние следующие факторы:

- 1) концентрация ионов, образующих осадок;
- 2) соотношение между концентрациями смешиваемых растворов;
- 3) порядок смешивания растворов;
- 4) скорость смешивания;
- 5) время, необходимое для получения максимальной мутности;
- 6) стабильность дисперсии;
- 7) присутствие посторонних электролитов;
- 8) присутствие неэлектролитов;
- 9) температура;
- 10) наличие защитных коллоидов (крахмал, желатин, агар-агар).

Таким образом, необходимым и обязательным условием проведения турбидиметрических и нефелометрических анализов является изучение влияния всех этих факторов и жесткая стандартизация условий подготовки веществ к нефелометрическим и турбидиметрическим измерениям.

Нефелометрические и турбидиметрические измерения в практике решения аналитических задач применяются только тогда, когда определяемые ионы или вещества нельзя определить фотометрическими методами, т.к. они не дают устойчивых окрашенных соединений. Но в любом случае нефелометрические и турбидиметрические методы являются менее точными, чем фотометрические.

Нефелометрические и турбидиметрические измерения в некоторых случаях можно проводить методом стандартных серий. Однако применение этого метода ограничено, т.к. взвеси стандартной шкалы неустойчивы. Наибольшее распространение получил метод уравнивания интенсивностей света.

Нефелометрические определения проводятся в нефелометре НФМ, действие которого основано на принципе уравнивания при визуальном наблюдении двух световых потоков: одного – от рассеивающей взвеси, другого – от матового или молочного стеклянного рассеивателя прибора. Уравнивание потоков производится с помощью измерительных диафрагм.

Световой поток от электрической лампы проходит сквозь светофильтр и попадает на стеклянную пластинку. Часть светового потока отражается от этой пластинки и попадает на стеклянный рассеиватель, а часть этого потока попадает в кювету, заполненную исследуемым раствором. Световой поток, выходящий из кюветы, гасится в ловушке света. Часть света, отраженная частицами, находящимися в растворе, проходит через линзу, уравнивательную диафрагму, линзу и при помощи ромбической призмы направляется через светофильтр в окуляр, освещая одну половину оптического

поля. Световой поток от рассеивателя проходит такой же путь через линзу, уравнительную диафрагму, линзу, ромбическую призму 10, светофильтр и попадает в окуляр, освещая вторую половину оптического поля.

При проведении нефелометрического измерения исследуемый раствор наливают в кювету, устанавливают барабаны уравнительных диафрагм, изменяя размеры их щелей. Проведя подобные измерения для ряда растворов, содержащих определенные концентрации исследуемого вещества, строят калибровочный график зависимости показаний уравнительной диафрагмы от концентрации растворов. Используя этот график, по показаниям уравнительной диафрагмы определяют концентрацию анализируемого раствора (рис. 26).

Ошибка при проведении нефелометрических измерений достигает 10–15% и складывается из ошибки проведения самого измерения и ошибки при подготовке раствора к анализу.

Нефелометрический метод анализа применяется довольно редко из-за трудности получения стабильных взвесей с постоянным размером частиц.

Фототурбидиметрия во многом аналогична фотометрическим методам, где измеряют интенсивность света, прошедшего через кювету с анализируемым раствором.

Требования к реакциям, применяемым в фототурбидиметрии, такие же, как и в фотонейфелометрии. Если для количественного определения известен фототурбидиметрический метод, то такое определение можно осуществить и фотонейфелометрическим методом, и наоборот. Различие состоит в том, что с повышением концентрации определяемого компонента интенсивность рассеяния света увеличивается и выходной сигнал нефелометра возрастает, а интенсивность света, прошедшего через кювету с раствором, и выходной сигнал турбидиметра снижается, но возрастает часто определяемая при этом характеристика – оптическая плотность.

Довольно часто используется метод турбидиметрического титрования. Турбидиметр используется здесь в качестве индикаторного прибора, с помощью которого устанавливают точку эквивалентности. По мере титрования, сопровождающегося образованием в растворе осадка в виде устойчивой взвеси, светопоглощение увеличивается, а после окончания процесса осаждения за точкой эквивалентности становится постоянным. Кривые турбидиметрического титрования имеют вид, представленный на рис. 26.

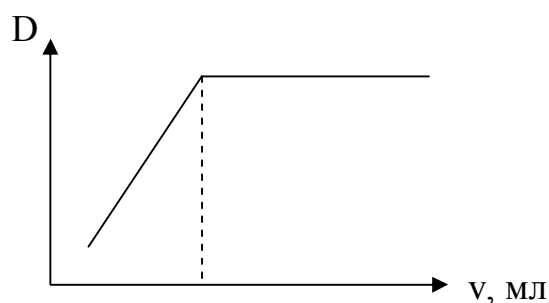


Рис. 26. Кривая турбидиметрического титрования

Для турбидиметрических определений растворов, содержащих устойчивые рассеивающие взвеси, эмульсии, и коллоидных растворов могут быть использованы специальные приборы – турбидиметры, а также применяемый для колориметрических измерений фотоэлектродетектор концентрационный КФК-2МП.

Этот прибор позволяет измерять на отдельных участках диапазона длин волн 315 –980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициенты пропускания и оптические плотности жидкостных растворов и прозрачных твердых тел, а также измерять концентрации веществ в растворах после предварительного определения градуировочных характеристик.

Принцип действия колориметра основан на поочередном сравнении светового потока F_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и потока F , прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки F_0 и F фотоприемниками преобразуются в электрические сигналы U_0 и U , которые обрабатываются микро-ЭВМ колориметра и представляются на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации.

Нить лампы 1 (используется лампа галогенная КГМН–6,3–15) конденсорной линзой 2 изображается в плоскости диафрагмы 3. Это изображение объективом 4,5 переносится в плоскость, отстоящую от объектива на расстоянии ~ 300 мм, с увеличением 10^x .

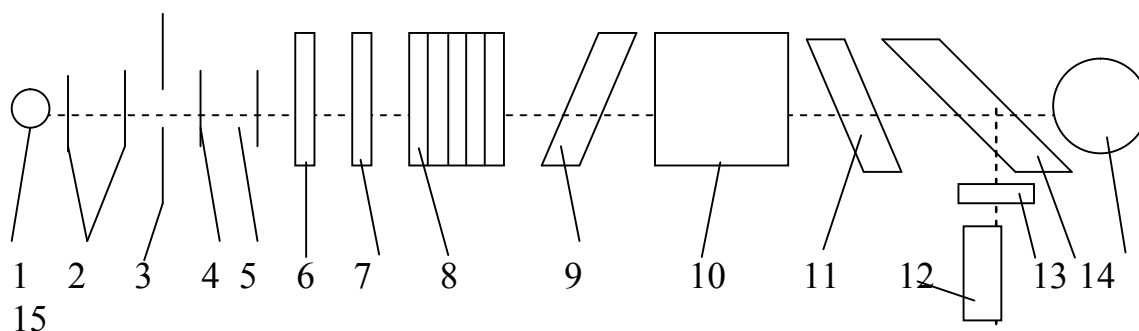


Рис. 27. Оптическая схема колориметра КФК-2 МП

Кювета 10 с исследуемым раствором вводится в световой пучок между защитными стеклами 9, 11. Для выделения узких участков из сплошного спектра излучения лампы в колориметре предусмотрены цветные светофильтры 8. Теплозащитные светофильтры 6 введены в световой пучок при работе в видимой области спектра 400–590 нм. Для ослабления светового потока при работе в спектральном диапазоне 400–540 нм введены нейтральные светофильтры 7 (например, сетчатые ослабители). Пластика 14 делит световой поток на два: ~ 10% светового потока направляется на фотодиод ФД-24К (12), работающий в ИК-диапазоне и ~ 90% – на фотоэлемент Ф-26 (15), принимающий излучение видимого диапазона. Для уравнивания фототоков, снимаемых с фотоприемника ФД-24К при работе с различными цветными светофильтрами, перед ним установлен светофильтр 13 из цветного стекла СЗС-16 (рис. 28).

Коэффициент пропускания τ исследуемого раствора рассчитывается микро-ЭВМ по формуле

$$\tau = (U - U_{\tau}) / (U_0 - U_{\tau}) \times 100\% , \quad (33)$$

где U_{τ} - величина сигнала при перекрытом световом потоке.

Оптическая плотность D исследуемого раствора рассчитывается по формуле

$$D = -\lg (U - U_{\tau}) / (U_0 - U_{\tau}) \quad (34)$$

Измерение концентрации исследуемого раствора на колориметре возможно при соблюдении основного закона светопоглощения, т.е. при линейной зависимости оптической D исследуемого раствора от концентрации C .

Концентрация исследуемого раствора рассчитывается по формулам:

$$D = c + bC, \quad C = (D - c) / b, \quad (35)$$

где c , b – коэффициенты, определяемые по градуировочной характеристике.

В качестве методов контроля качества продукции фотонейтриметрический и фототурбидиметрический методы анализа применяются, в частности, для определения хлоридов и сульфатов в воде, свинца в золе пищевых продуктов и др.

Определение содержания сульфатов в воде основано на том, что при добавлении в анализируемый образец воды, содержащий сульфаты, ионов Ba^{+2} или Pb^{+2} образуются мелкодисперсные осадки $BaSO_4$ или $PbSO_4$. Пропорционально содержанию этих осадков изменяется оптическая плотность суспензии, которая измеряется с помощью фототурбидиметра или фотоэлектроколориметра.

Для построения калибровочного графика готовят серию растворов хлорида бария. При добавлении к этим растворам

определенных количеств стандартного раствора серной кислоты образуется серия мутных растворов $BaSO_4$, стабильность которых повышается добавлением раствора желатина. Оптическую плотность их измеряют с помощью турбидиметра или фотоэлектроколориметра.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: содержание сульфатов в пересчете на SO_3 в мг/100 мл – показание шкалы прибора.

Затем готовится проба анализируемой воды, к ней добавляется то же количество хлорида бария, которое использовалось при построении градуировочного графика. Анализируемый раствор помещают в кювету прибора и записывают показания прибора. Содержание SO_3 в пробе находят по градуировочному графику.

Метод определения свинца основан на его выделении из золы пищевых продуктов, образовании суспензии хромата свинца и последующей оценке интенсивности помутнения с помощью фотонепелометра или фотоколориметра. Для построения градуировочного графика или приготовления серии растворов, содержащих известную концентрацию свинца и используемых в качестве эталонов при визуальной оценке, готовят стандартный раствор нитрата свинца.

Специфическим применением фототурбидиметрии является определение сухих веществ в варочной жидкости, применяемое для оценки качества макаронных изделий. Этот метод основан на измерении интенсивности помутнения (оптической плотности) варочной жидкости. Очевидно, что чем больше мутность жидкости, тем ниже качество макарон.

образуется серия мутных растворов $BaSO_4$, стабильность которых повышается добавлением раствора желатина. Оптическую плотность их измеряют с помощью турбидиметра или фотоэлектроколориметра.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: содержание сульфатов в пересчете на SO_3 в мг/100 мл – показание шкалы прибора.

Затем готовится проба анализируемой воды, к ней добавляется то же количество хлорида бария, которое использовалось при построении градуировочного графика. Анализируемый раствор помещают в кювету прибора и записывают показания прибора. Содержание SO_3 в пробе находят по градуировочному графику.

Метод определения свинца основан на его выделении из золы пищевых продуктов, образовании суспензии хромата свинца и последующей оценке интенсивности помутнения с помощью фотонепелометра или фотоколориметра. Для построения

градуировочного графика или приготовления серии растворов, содержащих известную концентрацию свинца и используемых в качестве эталонов при визуальной оценке, готовят стандартный раствор нитрата свинца.

Специфическим применением фототурбидиметрии является определение сухих веществ в варочной жидкости, применяемое для оценки качества макаронных изделий. Этот метод основан на измерении интенсивности помутнения (оптической плотности) варочной жидкости. Очевидно, что чем больше мутность жидкости, тем ниже качество макарон.

Лекция 11-12. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. КЛАССИФИКАЦИЯ. ОСНОВЫ ТЕОРИИ

Основные характеристики электромагнитного излучения.
Спектральные методы исследования строения и свойств химических соединений и базирующиеся на них методы контроля качества продукции основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, приводящем к возникновению в нем различных энергетических переходов – электронных, колебательных, вращательных, а также переходов, связанных с изменением направления магнитного момента электронов и ядер.

Диапазон электромагнитного излучения, вызывающего изменения в веществе, анализируемые спектральными методами, включает γ -лучи, рентгеновское, ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное, а также микро- и радиоволновое излучения.

Электромагнитное излучение принято характеризовать рядом величин.

1. Длина волны λ – линейная единица, характеризующая наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют следующие участки:

$\lambda = 0,001 \text{ \AA}^0 - 0,1 \text{ \AA}^0$	– γ -лучи;
$0,1 - 100 \text{ \AA}^0$	– рентгеновские лучи;
$100 - 3600 \text{ \AA}^0$ (10–360 нм)	– ультрафиолетовый свет;
$360 - 760 \text{ нм}$	– видимый свет;
$750 \text{ нм} - 100000 \text{ нм}$	– инфракрасное излучение;
$1 \text{ мм} - 1 \text{ м}$	– микроволновое излучение;
$> 1 \text{ м}$	– радиоволновое излучение.

2. Частота колебания ν – количество колебаний в 1 сек.
 $\nu = c/\lambda$ сек⁻¹, $c = 3 \times 10^{10}$ см/с – скорость света.

3. Волновое число ω

$$\omega = 1/\lambda \text{ см}^{-1}. \quad (36)$$

4. Энергия колебаний, определяемая уравнением Планка–Эйнштейна,

$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (37)$$

где $h = 6,62 \times 10^{-27}$ эрг х сек – универсальная постоянная Планка.

Естественно, что природа взаимодействия с веществом излучений, сильно различающихся по своей энергии, будет принципиально различной (рис.29). Например, воздействие γ -излучения связано с протеканием ядерных процессов, излучение рентгеновского диапазона приводит к электронным переходам во внутренних электронных оболочках атома, испускание УФ или видимого света или поглощение его веществом – следствие изменения энергетического состояния внешних валентных электронов, поглощение инфракрасного или микроволнового излучения связано с энергетическими переходами между колебательными и вращательными уровнями молекул. Поглощение излучения радиоволнового диапазона приводит к изменению ориентации спинов электронов или ядер атомов.

Классификация спектральных методов. Спектроскопию и спектры классифицируют по ряду признаков:

1. По областям электромагнитного излучения (радиочастотная, микроволновая, ИК, видимая и УФ, рентгеновская, γ -лучевая). Спектры УФ-, видимой и ИК-областей называют оптическими, а соответствующий раздел спектроскопии – оптической спектроскопией.

2. По характеру взаимодействия излучения с веществом спектроскопию делят на спектроскопию поглощения (абсорбционную спектроскопию), испускания (эмиссионную спектроскопию), рассеяния (спектроскопию комбинационного рассеяния) и отражения (спектроскопию отражения).

3. По типу изучаемых объектов спектроскопию подразделяют на атомную и молекулярную.

Атомная спектроскопия изучает вещество, находящееся в состоянии разреженного атомарного газа или пара, и, следовательно, может дать информацию только об элементном составе анализируемого вещества. Молекулярные спектры содержат информацию не только об элементном составе анализируемого вещества, но и о том, как атомы соединены между собой в молекуле. Другое важное отличие (и преимущество) молекулярной спектроскопии от атомной (за исключением рентгеновской) состоит в том, что в процессе получения спектров вещество может оставаться неизменным.

4. По фазовому состоянию анализируемого вещества (спектроскопия газов, жидкостей, растворов, твердых тел).

5. По характеру изучения спектроскопию подразделяют на классическую спектроскопию (некогерентного излучения) и лазерную спектроскопию (спектроскопию когерентного излучения).

Основы теории оптических атомных спектров. Вся современная спектроскопия базируется на квантовой теории, согласно которой в изолированном атоме распределение электронов по электронным оболочкам (энергетическим уровням) соответствует минимуму внутренней энергии. Такое состояние атома называется невозбужденным, нормальным, основным. При воздействии внешней энергии атом может перейти в возбужденное состояние или в состояние ионизации. Однако поглощаемая атомом дополнительная энергия может иметь лишь определенные, присущие каждому виду атомов (каждому химическому элементу) значения, которые зависят от заряда атомного ядра и от строения электронных оболочек. Энергия, необходимая для перевода атома из основного состояния в какое-либо возбужденное состояние, называется энергией возбуждения, а энергия, необходимая для ионизации – энергией ионизации.

Перестройки электронных оболочек атомов, происходящие в результате определенных внешних воздействий, и являются причиной возникновения оптических и рентгеновских атомных спектров. Оптические атомные спектры элементов являются отображением строения внешних электронных оболочек атомов элементов. При этом оптические характеристические спектры элементов можно наблюдать только в том случае, когда их атомы изолированы, т.е. когда исследуемое вещество атомизировано и имеет при этом малую плотность.

Особенности рентгеновских атомных характеристических спектров определяются строением внутренних электронных оболочек атомов. Такие спектры можно наблюдать даже тогда, когда атомы связаны в молекулах, т.к. при образовании молекул внутренние электронные оболочки атомов практически не изменяются. Здесь мы рассмотрим теорию только оптической спектроскопии.

Для описания оптических спектров пользуются схемами, в которых энергетические состояния атома, точнее уровни энергии валентных электронов, изображают отрезками, расстояние между которыми пропорционально разности их энергий. Число уровней может быть очень большим. Расстояние между уровнями уменьшается по мере удаления от основного состояния и

приближения к границе, соответствующей энергии ионизации, т.е. той энергии, приобретая которую внешний электрон покидает атом.

Энергия каждого возбужденного состояния больше нуля.

Разрешенные правилами отбора изменения энергетических состояний атома или иона, т.н. разрешенные переходы, изображают на диаграмме стрелками, соединяющими начальные и конечные энергетические уровни. Порции энергии, поглощаемые атомом при возбуждении, равны разностям энергий соответствующих конечного и начального уровней ΔE , например, $E_1 - E_0$; $E_2 - E_0$; $E_4 - E_0$. Переходы электронов с низкоэнергетических уровней на более высокоэнергетические уровни происходят только с поглощением энергии.

Число допустимых энергетических состояний атомов изменяется периодически, по мере увеличения порядкового номера элемента. Наиболее просты схемы энергетических состояний элементов первой группы, имеющих по одному электрону на внешних оболочках при заполненных внутренних оболочках. Наиболее сложные схемы переходов у переходных элементов, лантаноидов и др. элементов с недостроенными d- и f-подуровнями и с несколькими электронами на внешней оболочке.

Таким образом, в пределах каждого периода таблицы Менделеева схема энергетических состояний атомов усложняется по мере увеличения атомного номера. При этом изменяется как разность соседних возбужденных уровней, так и энергия самого нижнего возбужденного уровня, называемого резонансным.

Элементы, заканчивающие периоды таблицы Менделеева, у которых внешние электронные оболочки заполнены, имеют наибольшие значения энергии ионизации и возбуждения резонансных уровней, а элементы, с которых начинаются периоды – наименьшие энергии ионизации и энергии возбуждения резонансного уровня. По мере увеличения номеров указанных элементов их энергии ионизации и энергии резонансного уровня увеличиваются.

В оптическом спектральном анализе условно выделяют трудно возбудимые и трудно ионизируемые элементы. К первым относят элементы, имеющие энергии ионизации $E_{0u} > 9 \text{ эВ}$ и энергии возбуждения резонансных уровней $E_{01} > 7 \text{ эВ}$ (водород, инертные газы, галогены). Легко ионизируемые и возбудимые элементы имеют $E_{0u} < 5-7 \text{ эВ}$ и $E_{01} < 5 \text{ эВ}$ (элементы первой и второй групп, лантаноиды).

В спектральном анализе возбуждение и ионизация атомов достигается их бомбардировкой быстрыми электронами, а также при взаимодействии атомов с излучением. При этом для ионизации

атома необходимо, чтобы кинетическая энергия E_k действующего электрона была равна или больше энергии ионизации данного элемента. Соответственно, возбуждение электронами происходит лишь тогда, когда их кинетическая энергия превышает энергию возбуждения соответствующего уровня.

По мере увеличения E_k последовательно возбуждаются элементы, имеющие все более высокие энергии возбуждения.

Источниками электронов, возбуждающих оптические спектры, в аналитической практике служат пламя, электрические разряды (дуга, искра) и др., в которых электроны приобретают энергию, соответствующую температуре от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч градусов.

Взаимодействие с электромагнитным излучением может приводить к ионизации или к переходам электронов на возбужденные уровни только при равенстве электромагнитной энергии, энергии ионизации или разности энергий верхнего и нижнего уровней возбужденного атома соответственно. Для возбуждения оптических спектров воздействием излучения применяют газоразрядные лампы и специальные лампы накаливания, которые испускают необходимый спектр излучения в зависимости от определяемых элементов.

Совокупность различных порций энергии (квантов), которые могут быть поглощены атомами данного элемента при переходе их внешних электронов с более низких уровней на более высокие, образует его спектр поглощения, состоящий из большого числа линий, имеющих длины волн λ и частоты ν , зависящие от разности соответствующих уровней, т.к.

$$\Delta E = E_{\text{кон.}} - E_{\text{нач.}} = h\nu = hc/\lambda . \quad (38)$$

При этом $E_{\text{кон.}} > E_{\text{нач.}}$. Когда через атомизированное вещество пропускается излучение от постороннего источника, то интенсивность этого излучения уменьшается на длинах волн, характеристичных для данного элемента.

Число наблюдаемых на опыте линий поглощения каждого элемента зависит от спектра источника света и от концентрации возбужденных и невозбужденных атомов или ионов в просвечиваемом объекте. Для наблюдения полного спектра поглощения необходим источник излучения, обладающий непрерывным спектром. Однако часто используют источники, которые испускают лишь излучение, подходящее для наблюдения какой-то части линий поглощения.

Спектр поглощения (спектр атомной абсорбции), отображающий способность атомов каждого элемента поглощать только строго определенный набор длин волн, является

характеристичным в такой же степени, как и спектр испускания (эмиссии), т.к. спектр испускания определяется той же системой энергетических состояний валентных электронов, изображенных на предыдущем рисунке.

Возникновение спектров эмиссии (испускания) связано с тем, что состояние вещества, поглотившего дополнительную энергию возбуждения, является неустойчивым. Возбужденные атомы, точнее электроны внешних оболочек, перешедшие на более высокие энергетические уровни, примерно через 10^{-8} с после возбуждения возвращаются в исходное состояние, отдавая избыточную энергию в виде электромагнитного излучения с частотой (длиной волны), соответствующей разности энергии энергетических уровней, между которыми происходит переход (рис. 30).

В атоме допускаются лишь определенные энергетические переходы, поэтому спектр каждого элемента состоит из ряда серий, соединяющих линии с общим нижним уровнем. В оптическом спектре серии перекрываются, что затрудняет анализ спектра.

Спектр испускания принято называть эмиссионным, когда излучающие атомы образуются главным образом при соударениях с частицами (возбуждение атомов происходит их бомбардировкой быстрыми электронами), и флуоресцентным, когда они образуются под действием излучения.

Линейчатые спектры испускания и поглощения наблюдают либо в виде узких полосок разной интенсивности, расположенных в порядке изменения длин волн, при фотографической или визуальной регистрации, либо в виде такой же последовательности пиков разной высоты, зависящей от интенсивности, при фотоэлектрической регистрации.

Число линий, а следовательно, и сложность спектра возрастают в следующем порядке: наиболее простые спектры – у водорода и др. элементов с одним валентным электроном, т.е. у щелочных металлов; более сложные спектры имеют элементы второй группы и т.д. по мере увеличения номера группы. Самые сложные спектры у металлов всех побочных подгрупп, кроме I, II, III, имеющих недостроенные d и f-подуровни, и у редкоземельных элементов. Все элементы главных групп имеют относительно простые спектры. Например, у цветных металлов – простые спектры, у черных и редкоземельных – сложные.

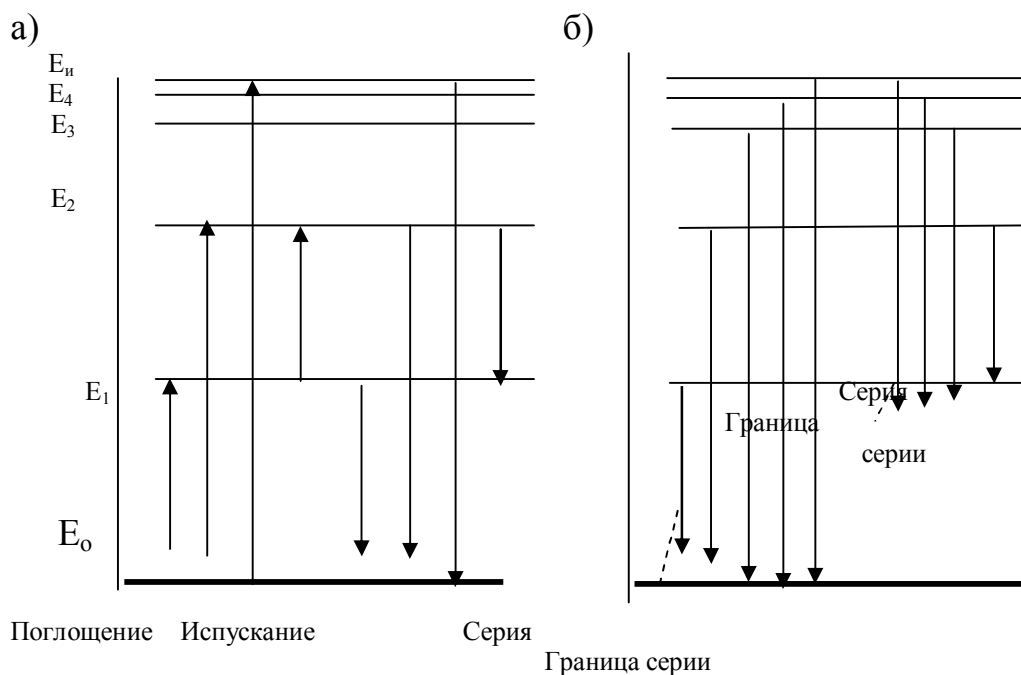


Рис. 30. Схемы энергетических состояний атомов (а) и образования серий спектральных линий атомной эмиссии (б)

Линии спектров неравномерно распределены в пределах наблюдаемого диапазона длин волн. При этом разные серии линий оптического спектра перекрываются, линии одной серии находятся на разных участках оптического диапазона длин волн, что затрудняет их распознавание.

Каждому энергетическому переходу соответствует одна определенная линия испускания или поглощения, но так как в излучающем или поглощающем объеме исследуемого вещества одновременно присутствуют атомы, находящиеся в различных состояниях возбуждения и ионизации, которые одновременно испускают или поглощают

соответствующее характеристическое излучение, то одновременно наблюдают большое число разных линий характеристических спектров. Число наблюдаемых линий, кроме природы излучающих или поглощающих атомов, зависит и от способа возбуждения спектров. Например, в дуговом или искровом разряде возбуждаются сразу многие энергетические состояния атомов практически всех элементов, входящих в исследуемый материал, вследствие чего в оптическом спектре можно одновременно наблюдать до нескольких тысяч линий. В справочниках по спектральному анализу указано следующее число линий: H54, Mn – 138, Сb – 530, Li – 40, К – 99, Fe – 3257, Со – 1021, Zn – 126, Rn – 828.

Спектр поглощения или испускания сложного вещества складывается из характеристических спектров отдельных его атомов и ионов.

Для анализа химического состава вещества из сложного спектра обычно выделяют отдельные, наиболее подходящие для конкретного случая, линии определяемых элементов.

Особое значение в спектральном анализе имеют т.н. резонансные линии, т.к. теоретически они обеспечивают наибольшую чувствительность анализа. Резонансными линиями называются линии, которые испускаются или поглощаются при переходах между основным энергетическим уровнем и самым низким возбужденным уровнем, для которого такие переходы допускаются определенными правилами отбора. Эти линии находятся у разных элементов на разных участках оптического диапазона длин волн – от ИК- до далекой УФ-области.

Длина волны резонансной линии уменьшается при переходе от легко возбудимых к трудно возбудимым элементам. Например, у легко возбудимых щелочных элементов эти линии находятся в ближней ИК ($\lambda_K = 766,4$ нм, $\lambda_{Cs} = 851,1$ нм) и видимой области ($\lambda_{Li} = 670,8$ нм, $\lambda_{Na} = 589,5$ нм), у инертных газов и водорода – в далекой УФ-области ($\lambda_H = 123,6$ нм, $\lambda_{Ne} = 74,4$ нм).

В пределах одной группы таблицы Менделеева длина волны резонансных линий увеличивается сверху вниз. Например, $\lambda_B = 249,77$ нм, $\lambda_{Al} = 396,15$ нм, $\lambda_{Ga} = 417,21$ нм, $\lambda_{Zn} = 451,13$ нм, $\lambda_{Tl} = 535,05$ нм.

Важной характеристикой спектральной линии, кроме ее положения на шкале длин волн, является интенсивность спектральной линии.

Интенсивность линий в спектрах испускания определяется числом квантов с энергией $h\nu_{m,l}$, испускаемых в 1 сек атомами, находящимися в 1 см^3 при переходе с возбужденного уровня m на более низкий l -уровень. Здесь $\nu_{m,l}$ – частота излучения, сопровождающего спонтанный переход атома с уровня m на энергетический уровень l . Это число квантов пропорционально числу N_m атомов с энергией E_m на возбужденном уровне m и вероятности $f_{m,l}$ спонтанного перехода $E_m \rightarrow E_l$ с этого уровня на нижний. Концентрация N_m изменяется в зависимости от условий возбуждения, а вероятность перехода $\Psi_{m,l}$ является атомной постоянной. Это так называемый коэффициент Эйнштейна для испускания. Он характеризует долю возбужденных атомов, переходящих спонтанно на нижний уровень энергии в единицу времени. Концентрация возбужденных атомов данного элемента N_m

пропорциональна концентрации свободных атомов определяемого элемента N и зависит от температуры T и от энергии возбуждения E_m

$$N_m = \alpha_0 N e^{-E_m / RT}, \quad (39)$$

где α_0 – коэффициент пропорциональности, учитывающий свойства атомов, испускающих излучение ;

$k = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж/к – постоянная Больцмана.

При температурах, достигаемых в источниках излучения, $e^{-E/kT} \ll 1$, поэтому N_m/N не превышает сотых или тысячных долей процента.

Так как $I_{m,l}$ пропорциональна $N_m f_{m,l}$, то

$$I_{m,l} = \alpha_0 N e^{-E/kT} f_{m,l}. \quad (40)$$

Из этих соотношений следует, что концентрация возбужденных атомов и интенсивность линий увеличивается по мере повышения температуры и уменьшения энергии возбуждения E_m по экспоненте.

При сравнительно невысокой температуре основная часть возбужденных атомов находится на самом низком возбужденном уровне. Кроме того, вероятность перехода с резонансного на нулевой уровень выше, чем для всех других переходов. Поэтому наиболее интенсивной в спектре любого химического элемента является его резонансная линия.

По мере увеличения температуры T интенсивность всех атомных спектральных линий возрастает до тех пор, пока не произойдет заметная ионизация атомов и за счет этого не станет снижаться концентрация атомов.

На интенсивность спектральных линий в спектрах испускания оказывает влияние и явление реабсорбции или самопоглощения – поглощения характеристического излучения элемента собственными его атомами, находящимися на соответствующих нижних энергетических уровнях – кванты с энергией $h\nu_{m,l} = E_m - E_l$ могут быть поглощены атомами, находящимися в состоянии E_l . Реабсорбция приводит к тому, что интенсивность линии растет медленнее, чем концентрация элемента, т.е. к нарушению линейности связи между этими величинами, особенно на резонансной частоте.

Интенсивность линии в спектре поглощения определяется числом квантов, поглощенных в единицу времени в единице объема. Она пропорциональна концентрации атомов N_l на нижнем энергетическом уровне E_l , вероятности $f_{l,m}$ вынужденного перехода

$E_l \rightarrow E_m$ и интенсивность $I_{l,m}^0$ источника света на частоте $\nu_{l,m}$, а также толщине слоя поглощающего вещества L

$$I_{l,m} = \alpha_0 N_l e^{-E/kT} L f_{m,l} I_{l,m}^0, \quad (41)$$

где α_0 – коэффициент, учитывающий свойства поглощающего атома.

Так как обычно подавляющая часть атомов находится в основном состоянии, а вероятность перехода из основного состояния на резонансный уровень относительно велика, то резонансная линия поглощается в большей степени, чем другие линии спектра.

Еще одной характеристикой спектральных линий является ширина спектральной линии.

Спектральные линии имеют различную форму и разную (но обязательно конечную) ширину, что обусловлено свойствами самой излучающей или поглощающей системы и внешними условиями (температура, давление), а также размером выходной щели спектрометра (рис. 32). Щель спектрометра не может быть бесконечно узкой, поэтому на детектор спектрометра всегда падают фотоны не одной частоты, а набор фотонов в некотором диапазоне частот.

Шириной щели называют ширину ее контура при значении ординаты, равной половине ее максимального значения, т.е. при $I = \frac{1}{2} I_0$.

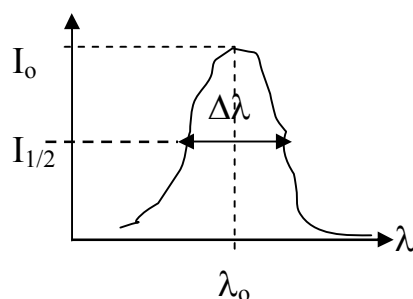


Рис. 32. К определению ширины спектральной линии

Ширина уровней и ширина линий «покоящейся» атомной или молекулярной системы, т.е. абсолютно изолированных атомов или молекул при очень низких температурах, называется естественной шириной. Расчетная естественная ширина спектральных линий $\Delta\lambda_{\text{ест.}} \approx 10^{-4} \text{ \AA}$.

Практически наблюдаемые спектральные линии гораздо шире. Их размывание (уширение) связано с размытым характером энергетических уровней атомов и молекул, причинами чего является столкновительное (ударное) и доплеровское уширение.

Столкновительное уширение обусловлено деформацией частиц и «возмущением» энергетических уровней, происходящим вследствие столкновения частиц при их непрерывном движении.

Особенно заметно столкновительное уширение на спектральных линиях в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Допплеровское уширение связано с тепловым движением излучающих частиц и играет основную роль в спектрах разреженных газов, когда число столкновений мало.

Основы теории молекулярных спектров. Молекулярные спектры – это спектры испускания, поглощения или комбинационного рассеяния электромагнитного излучения свободными или слабо связанными молекулами. Они имеют вид совокупности полос (редко линий) в УФ, видимой, инфракрасной и радиоволновой областях спектра. Положение полос в спектрах испускания (эмиссионных молекулярных спектрах) и поглощения (абсорбционных молекулярных спектрах) характеризуется частотами ν , длинами волн $\lambda = c/\nu$ или волновыми числами $\nu = 1/\lambda$, как правило в их максимуме, и определяется разностью энергий $E_{\text{кон.}}$ и $E_{\text{нач.}}$, между которыми происходит переход

$$h\nu = E_{\text{кон.}} - E_{\text{нач.}} \quad (42)$$

Состояния молекулярных систем, переходы между которыми проявляются в виде тех или иных молекулярных спектров, имеют разную природу и сильно различаются по энергиям. Уровни энергии некоторых видов расположены далеко друг от друга, так что при переходах молекула поглощает или испускает высокочастотное излучение. Расстояние между энергетическими уровнями другой природы не велико, а в некоторых случаях, в отсутствие внешнего поля, уровни сливаются (вырождаются). При малых разностях энергий переходы наблюдаются в низкочастотной области. Например, ядра атомов некоторых элементов и неспаренные электроны обладают собственным магнитным моментом. В отсутствие внешнего магнитного поля ориентации магнитных моментов этих частиц произвольны, т.е. они не квантуются, и соответствующие энергетические состояния вырождены. При наложении внешнего постоянного магнитного поля вырождение снимается и появляется возможность перехода между уровнями энергии, наблюдаемыми в радиочастотной области спектра. Так возникают спектры ЯМР и ЭПР.

Традиционно к собственно молекулярным спектрам относятся только спектры, связанные с оптическими переходами между электронно-колебательно-вращательными уровнями энергии молекулы, связанными с тремя основными типами энергетических уровней молекулы – электронными $E_{\text{эл.}}$, колебательными $E_{\text{кол.}}$ и вращательными $E_{\text{вр.}}$, соответствующими трем типам внутреннего движения в молекуле.

$$(43) \quad E_{\text{мол.}} = E_{\text{эл.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{вр.}}$$

За $E_{\text{эл.}}$ принимают энергию равновесной конфигурации молекулы в данном электронном состоянии. Набор возможных электронных состояний молекулы определяется свойствами ее электронной оболочки и симметрией. Колебательные движения ядер в молекуле относительно их равновесного положения в каждом электронном состоянии квантуются так, что образуется сложная система колебательных уровней энергии $E_{\text{кол.}}$. Вращение молекулы как целого, как жесткой системы связанных атомов характеризуется вращательным моментом количества движения, который квантуется, образуя вращательные уровни энергии $E_{\text{вр.}}$. При этом

$$E_{\text{эл.}} > E_{\text{кол.}} > E_{\text{вр.}} \quad (44)$$

Обычно энергия электронных переходов имеет величину 10^5 – 10^7 Дж/моль (несколько эВ), колебательных 10^3 – 10^5 Дж/моль (10^{-2} – 10^{-1} эВ), вращательных 10 – 10^3 Дж/моль (10^{-5} – 10^{-3} эВ). Схема энергетических уровней молекулы представлена на рис. 33.

Таким образом, у молекулы не может быть чисто электронных переходов, а возможны только электронно-колебательно-вращательные (ЭКВ) переходы. Очевидно, что число ЭКВ-переходов у молекулы заведомо больше, чем электронных переходов у атомов. Поэто-

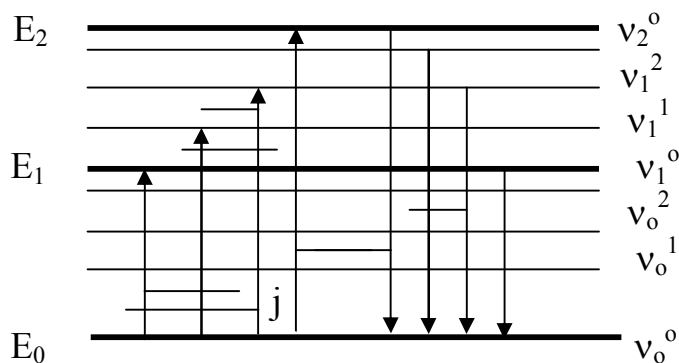


Рис. 33. Схема энергетических уровней молекулы:
 E_0, E_1, E_2 – электронные энергетические уровни молекулы;
 v_0^0, \dots – колебательные уровни молекулы в невозбужденном состоянии;
 v_1^0, \dots – колебательные уровни молекулы в I возбужденном состоянии
 J – вращательные уровни молекулы

му спектры молекул, как правило, сложнее и состоят из большого числа спектральных линий, которые, благодаря близости своих характеристик, чаще всего сливаются в спектральные полосы различной ширины.

Если на молекулу анализируемого вещества воздействует излучение УФ и видимого диапазона, то в молекуле могут происходить ЭКВ-переходы типа «а», «б» (рис. 33). При этом ЭКВ-переходы типа «а» соответствуют поглощению УФ и видимого

диапазона. Они изучаются электронной спектроскопией поглощения УФ- и видимого диапазона, лежащей в основе фото- и спектрофотометрического анализа. ЭКВ-переходы типа «б» соответствуют испусканию излучения этого же диапазона и лежат в основе явления люминесценции и основанного на нем флуоресцентного анализа.

Если молекула анализируемого вещества взаимодействует с ИК-излучением, его поглощение приводит к изменению колебательного состояния молекулы в пределах основного электронного состояния. Энергии микроволнового излучения достаточно лишь для изменения вращательной энергии молекулы в невозбужденном электронном состоянии.

Лекция 13-14. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ

Блок-схема атомно-эмиссионного спектрометра. В основе атомно-эмиссионного анализа лежат спектры излучения, которое испускает анализируемое вещество. Для того, чтобы получить такие спектры, используются эмиссионные спектрометры, блок-схема которых представлена на рис. 34.

Анализируемый образец, прошедший этап пробоподготовки, вносят в источник возбуждения, где происходит его испарение и атомизация, а также возбуждение атомов. Внешние валентные электроны атомов анализируемого вещества благодаря энергии, поглощенной в источнике возбуждения, переходят на более высокие энергетические уровни, чем в основном состоянии. Самопроизвольный возврат электронов из неустойчивого возбужденного состояния на основной энергетический уровень, соответствующий минимуму внутренней энергии анализируемых атомов, сопровождается испусканием излучения с характеристическими для каждого вида атомов длинами волн.

Это излучение, пройдя модулирующее устройство, попадает на анализатор. Механический или электронный модулятор прерывает излучение и регистрируемый на самописце сигнал становится сигналом переменного тока фиксированной частоты. Это позволяет проще усиливать сигнал (т.к. усилители переменного тока более просты и удобны в работе) и снизить погрешности измерений.

В анализаторе, называемом также спектральным прибором, монохроматором, производится разделение излучения, поступающего от источника возбуждения, по частотам и выделение спектральных линий определяемых элементов. Эти линии фиксируются детекто-

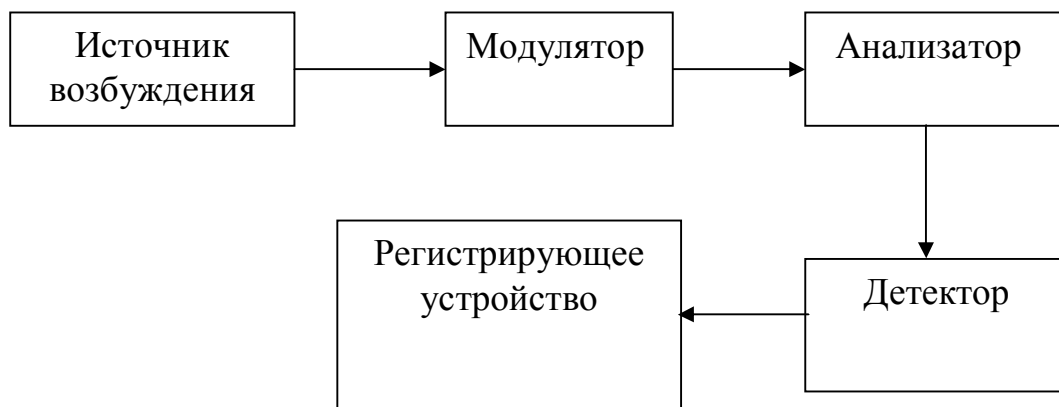


Рис. 34. Блок-схема атомно-эмиссионного спектрометра

ром, т.е. приемником излучения, и регистрируются самописцем или фотографическим методом.

Устройство атомизации вещества и возбуждения спектров. В атомно-эмиссионной спектроскопии чаще всего применяются методы, в которых атомизация и возбуждение анализируемого вещества совмещены. Наиболее распространенными источниками атомизации и возбуждения являются: пламя, электрическая искра, различные формы тлеющего разряда, а в последние годы – различные виды безэлектродных высокочастотных разрядов – индуктивно-связанная плазма, микроволновый разряд, а также лазерные атомизаторы.

Общее требование ко всем источникам возбуждения – они должны обеспечивать необходимую яркость спектра и быть достаточно стабильными.

Пламя. Именно способность давать яркий и стабильный спектр в сочетании с простотой регулировки и надежностью работы является причиной широкого распространения *пламенных источников* возбуждения и т.н. пламенной фотометрии.

Атомизация вещества и возбуждение его спектра в пламени имеет в основном термический характер.

В аналитической практике для получения пламени в т.н. плазменном атомизаторе используют газовые смеси, состав и температурные характеристики которых приведены в табл. 2.

В более холодном пламени пропан–воздух возбуждаются эмиссионные атомные спектры элементов, имеющие низкие энергии возбуждения (2-4 эВ), и линии которых к тому же не совпадают по длине волны с полосами молекулярных спектров компонентов горючей смеси. Это в основном щелочные и щелочноземельные элементы. Пламя пропан–воздух применяется также для атомно-абсорб-

Таблица 2

**Состав и температурные характеристики газовых смесей,
используемых в атомно-эмиссионной спектроскопии**

Горючий газ	Окислитель	Температура горения, К
Пропан	Воздух	2200
Ацетилен	Воздух	2400
Водород	Воздух	2320
Ацетилен	Закись азота	2950
Водород	Кислород	3033

ционного и атомно-флуоресцентного анализа соединений таких элементов, как Cu, Zn, Mg, Mn, Fe, Ni и др.

Высокотемпературное пламя водород–кислород позволяет атомизировать большое число соединений и возбуждать многие элементы. Плохо атомизируются лишь наиболее прочные окислы, например, таких элементов, как Mo, Ti, редкоземельные элементы. Пламя ацетилен–закись азота отличается от остальных тем, что оно имеет одно-временно высокую температуру и восстановительный характер благодаря высокой концентрации углерода. Эти два условия обеспечивают атомизацию таких прочных соединений, как окислы редкоземельных элементов, Al, V, Mo, Ti.

Необходимо подчеркнуть, что некоторая ограниченность пламени как источника возбуждения нередко становится его достоинством, т.к. в пламени не возбуждаются т.н. трудновозбудимые элементы, и общая картина спектра является более простой, чем при возбуждении в искре или дуге.

Дуга. Электрическая дуга – это разряд при сравнительно большой силе тока (5–7А) и небольшом напряжении (50–80В). Разряд возникает между электродами анализируемого материала или между анализируемым образцом и электродом, не содержащим определяемых элементов. Температура дуги составляет 5000–6000С°, при угольных электродах – до 7000С°. В дуге удается получить спектры почти всех элементов. Для обеспечения непрерывности и стабильности горения дуги применяют специальные дуговые генераторы. Недостатками дуговой атомизации и возбуждения являются чрезмерная в некоторых случаях яркость и сравнительно невысокая воспроизводимость условий возбуждения, что ограничивает применение дугового возбуждения в качественном и особенно в количественном анализе. Существенным недостатком дуги является также значительное разрушение анализируемого образца.

Искра. Для получения искры используются специальные искровые генераторы, принципиальная схема одного из которых представлена на рис. 35.

Искра образуется между электродами 2 в аналитическом промежутке 1. Электроды подключены к конденсатору 4 через катушку индуктивности 3. На конденсатор подается напряжение со вторич-

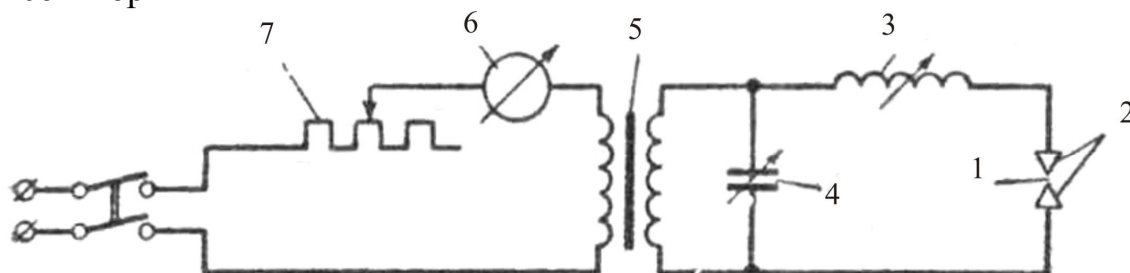


Рис. 3.2. Принципиальная схема искрового генератора: 1 – аналитический промежуток; 2 – электроды; 3 – катушка индуктивности; 4 – конденсатор; 5 – трансформатор; 6 – амперметр; 7 – сопротивление

ной обмотки повышающего трансформатора 5. Первичная обмотка трансформатора питается от сети напряжением 220 или 127 В через реостат 7.

При достижении в аналитическом промежутке 1 напряжения пробоя между электродами, изготовленными из анализируемого материала, возникает электрическая искра, при которой с небольших участков поверхности электродов взрывообразно вырывается материал в виде струи горячего пара. Температура искры 7000–10000°C. При необходимости она может быть повышена до 12000°C и выше.

При искровой атомизации происходит возбуждение всех элементов. Основное достоинство искры – большая стабильность условий разряда и, следовательно, условий возбуждения, что необходимо при проведении количественного анализа. Искра, кроме того, не вызывает заметного разрушения образца.

Лампы с полым катодом. Это двухэлектродные разборные лампы, наполненные аргоном или неонам под давлением от 0,1 до 20–30 мм рт.ст. Они подключаются к источнику стабилизированного напряжения и вакуумной установке.

Катод лампы изготовлен в виде стаканчика, расположенного в цоколе. Вблизи катода расположен анод в виде стержня, трубки или кольца из толстой молибденовой или вольфрамовой проволоки ил и фольги. Пробу вносят в стаканчик катода и пропускают через нее ток от нескольких мА до 1,5 А при напряжении 100–200В. Между катодом и анодом возникает тлеющий разряд с участием

частиц, поступающих с полого катода и инертного газа. Положительные ионы инертного газа бомбардируют катод и анализируемую пробу, атомизируют их и возбуждают. Излучение через плоское кварцевое или стеклянное окно 4 колбы 5 поступает на анализатор. Спектр излучения содержит линии материала катода, пробы и инертного газа.

Для замены пробы лампу разбирают, заполняют чашу катода новой пробой, снова собирают лампу, заполняют инертным газом и вакуумируют. В рабочем состоянии ее охлаждают проточной водой.

Индуктивно-связанная плазма. Плазма – это частично или полностью ионизированный газ, образующийся в результате термической ионизации атомов и молекул при высоких температурах под действием электромагнитных полей большой напряженности при облучении газа потоками заряженных частиц высокой энергии. В плазме суммарная концентрация электронов и отрицательных ионов равна концентрации положительных ионов, вследствие чего ее результирующий пространственный заряд равен нулю.

Для получения индуктивно-связанной плазмы (ИСП) используют высокочастотный генератор с рабочей частотой 27–56 МГц и потребляемой мощностью 1,0–1,5 кВт и специальную горелку – трехтрубчатый плазмотрон.

Плазмотрон представляет собой систему аксиально расположенных кварцевых трубок, в верхней части которой находится медная индукционная катушка ВЧ-генератора.

По наружной цилиндрической плоскости, образованной трубками, подается поток охлаждающего газа со скоростью 10–20 л/мин. По второй трубке подается плазмообразующий поток аргона (скорость \approx 1 л/мин.). По центральной трубке подается поток газа, транспортирующего анализируемую пробу в виде аэрозоля (скорость \approx 0,5–2 л/мин.). Для возбуждения разряда в горелке с помощью вспомогательного устройства образуется искра, осуществляющая поджог плазмы. После этого автоматически включается ВЧ-генератор. Ток высокой частоты, протекая через медную катушку, создает переменное магнитное поле, силовые линии которого проходят внутри горелки и вне ее. Так как плазма, образованная поджигающей искрой, состоит из электрозаряженных частиц (электронов и ионов), в верхней части плазмотрона переменным магнитным полем индуцируется кольцевой ток, возникает переменное электромагнитное поле, под действием которого происходит ускорение заряженных частиц. Соударение ускоренных частиц с нейтральными атомами приводит к

дополнительной ионизации газа и его нагреву. При соответствующих значениях мощности ВЧ-генератора и скорости газового потока мгновенно формируется самоподдерживающаяся аргоновая плазма, температура которой составляет 6000–10000⁰С.

Анализируемая проба с помощью специального распылителя переводится в состояние аэрозоля и подается медленным током аргона по центральной трубке плазмотрона в осевую зону плазмы. Плазма разогревается за счет теплопроводности и излучения до $\approx 7000\text{K}$, при этом полностью атомизируется и возбуждается, образуя несколько более холодный «факел пламени» над яркой плазмой. Так как температура по высоте плазменного факела сильно изменяется, то при проведении спектроскопических определений по максимальной величине отношения сигнала аналитической линии к фону выбирают оптимальную зону наблюдения. Для легко ионизирующихся элементов (щелочные, щелочноземельные) используют более высокие области плазмы, элементы с высокими потенциалами ионизации определяют в плазме на высоте 10–15 мм над катушкой. Для многоэлементного анализа типичная высота наблюдения равна 12–15 мм над рабочей катушкой.

Ионизация происходит в центральном аксиальном канале, а число возбужденных частиц в периферийной оболочке относительно мало. Благодаря этому самопоглощение (реабсорбция), наблюдающееся при высокой концентрации, мало, и градуировочные зависимости линейны в очень широком диапазоне концентраций, что позволяет производить одновременное и последовательное определение элементов матрицы и микрокомпонентов без разбавления и многократного распыления пробы.

Достоинства спектроскопии с ИСП:

- 1) возможность определения в аргоновой плазме практически всех элементов периодической системы (кроме аргона);
- 2) возможность определять как основные компоненты, так и следовые количества элементов примесей по единым градуировочным графикам (связано с линейностью градуировок в диапазоне до 6 порядков концентрации);
- 3) возможность проведения многоэлементного анализа одновременно до 20–40 элементов;
- 4) использование малых объемов раствора;
- 5) автоматизация, компьютерное управление анализом;
- 6) низкие пределы обнаружения (некоторые элементы могут быть обнаружены при их концентрации 10^{-5} мкг/мл), хорошая

воспроизводимость результатов (относительная погрешность 0,1–1,0 %).

К недостаткам метода можно отнести то, что для высокотемпературной плазмы характерны развитые спектры с большим количеством линий, принадлежащим атомам, а также одно- и двухзарядным ионам. Кроме того, метод ИСП подходит для анализа, преимущественно, растворов, что также ограничивает его применение.

Важными конструктивными элементами пламенного источника возбуждения являются также распылитель и горелка. Для атомно-эмиссионного анализа с пламенной атомизацией и возбуждением спектра применяется горелка Меккера, дающая конусообразное пламя, в атомно-абсорбционном анализе атомизатор снабжают щелевой горелкой, образующей широкое плоское пламя.

Анализаторы (монохроматоры или спектральные приборы) – устройства, предназначенные для разделения светового пучка на входящие в него монохроматические компоненты. Основными элементами этих устройств являются призмы или дифракционные решетки. В самых простых приборах, предназначенных для анализа 1–3 элементов с простыми спектрами, применяют анализаторы со светофильтрами, имеющими узкую полосу пропускания.

Задача спектрального прибора состоит в том, чтобы из излучения, испускаемого анализируемым веществом, выделить характеристические спектральные линии, принадлежащие отдельным элементам, входящим в его состав.

Дисперсионные спектральные приборы (анализаторы) состоят из трех основных частей: входного коллиматора, диспергирующего элемента и выходного коллиматора с фокусирующим объективом.

Принцип действия такого прибора представлен на рис.38.

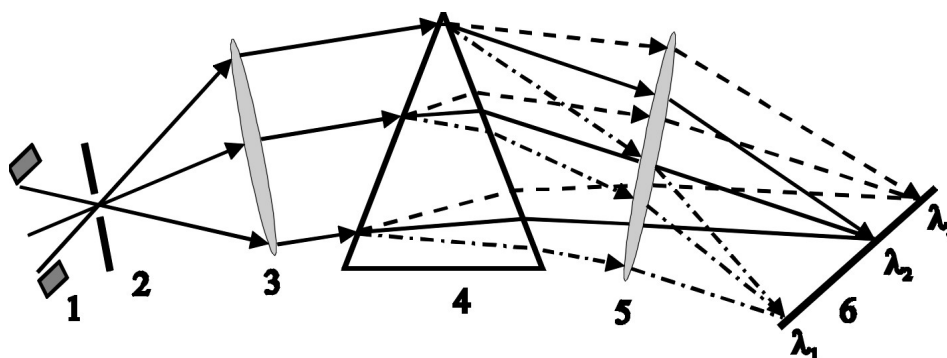


Рис. 38. Оптическая схема анализатора:
1 – источник света; 2 – входная щель; 3 – коллиматорный объектив; 4 – призма (дифракционная решетка); 5 – фокусирующий объектив; 6 – фокальная поверхность объектива 5 ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$)

Свет от источника 1 проходит через входную щель 2 в виде расходящегося пучка на коллиматорный объектив 3. Щель расположена в плоскости, перпендикулярной оптической оси объектива 3 на расстоянии его главного фокуса, поэтому расходящиеся лучи от каждой точки щели, пройдя через объектив, становятся параллельными. Параллельные пучки лучей падают на преломляющую грань призмы 4 или на дифракционную решетку. Пройдя через призму или отражаясь от решетки, эти пучки распадаются на множество параллельных пучков света различной длины волны.

Диспергирующее действие призмы основано на зависимости ее показателя преломления от длины волны. Как известно, показатель преломления с увеличением длины волны уменьшается, поэтому призма отклоняет короткие волны (λ_1) больше, чем (λ_3). На дифракционной решетке, представляющей собой совокупность большого числа регулярно расположенных штрихов (каналов, щелей, выступов), нанесенных тем или иным способом на плоскую или вогнутую поверхность, падающий на нее фронт световой волны разбивается штрихами на отдельные (когерентные) пучки, которые претерпев дифракцию на штрихах, интерферируют под различными углами относительно угла падения всего неразложенного излучения, образуя результирующее распределение света по длинам волн – спектр излучения.

Когерентность света – взаимная согласованность протекания во времени световых колебаний в разных точках пространства и времени, характеризующая их способность к интерференции.

Существуют отражательные и прозрачные дифракционные решетки. В отражательных дифракционных решетках штрихи нанесены на зеркальную металлическую поверхность, и результирующая интерференционная картина образуется в отраженном от решетки свете. На прозрачных решетках штрихи нанесены на прозрачную стеклянную поверхность, и интерференционная картина образуется в проходящем свете.

При работе в различных областях спектра используются дифракционные решетки с различным числом штрихов на 1 мм: в УФ-области 3600–1200 штрих./мм, в видимой области 1200–600 штрих./мм, в ИК-области 300–1 штрих./мм.

Дифракционная решетка в большей степени отклоняет длинные волны.

Фокусирующий объектив 5 собирает лучи каждой длины волны в соответствующих местах своей фокальной поверхности 6, на которой получается ряд изображений освещенного участка входной щели 2 в виде узких прямоугольников, параллельных друг

другу и самой щели. Если входная щель 2 достаточно узкая, характеристическое излучение атомов представлено рядом узких отдельных полосок, являющихся монохроматическими изображениями входной щели, т.е. спектральными линиями.

Если в фокальной плоскости 6 расположена фотопластинка, то можно, в принципе, зарегистрировать все линии широкой области спектра. Если же в фокальной плоскости расположены экраны с выходными щелями, то одновременно можно зарегистрировать несколько заранее выбранных линий на некотором ограниченном участке спектра.

В современных приборах узел диспергирующего элемента имеет механизм поворота призмы или решетки вокруг оптической оси, с помощью которого на фокальную поверхность прибора разные участки спектра выводятся последовательно.

Детектирование излучения в атомно-эмиссионных приборах может проводиться тремя методами: визуально, с использованием фотографических детекторов, с использованием фотоэлектрических детекторов.

Визуальное детектирование используется в простейших приборах – стилоскопах, стилометрах. Глаз человека как детектор ограничен по диапазону воспринимаемого излучения и субъективен. Поэтому в современных приборах используют объективные приемники.

Фотографические детекторы – это пленки или стеклянные пластинки с нанесенным на них слоем фотоэмульсии – слоя желатина, в котором распределена взвесь кристаллов AgBr. Под действием излучения в эмульсии формируется т.н. скрытое изображение, а после проявления и закрепления вследствие выделения металлического серебра в местах, на которое попало освещение, наблюдается почернение эмульсии.

Если I и I_0 – интенсивность света, прошедшего, соответственно, через затемненный (засвеченный) участок фотопластинки и через незасвеченный, то почернение S равно

$$S = \lg I_0 / I. \quad (45)$$

Обычные фотопластинки чувствительны в спектральном интервале от 230 до 500 нм. В более широкой спектральной области (\approx до 1000 нм) применяются т.н. сенсibilизированные пластинки.

Основные достоинства фотографического детектирования:

- документальность;
- возможность одновременно регистрировать широкий спектральный интервал длин волн;
- кумулятивность, т.е. способность суммировать во времени количество излучения, которое приводит к выделению серебра.

Документальность фотопластинок обеспечивает возможность проверки правильности выполненных измерений в любое время, даже через годы.

Возможность регистрировать широкий диапазон длин волн позволяет одновременно регистрировать по 400–700 спектральных линий и определять до 60–70 элементов в одной пробе. Кумулятивность позволяет регистрировать очень слабые световые потоки увеличивая экспозицию, т.е. время воздействия излучения.

Недостатки фотоэмульсий – низкая оперативность регистрации, дополнительный расход реактивов, изменение параметров эмульсии при длительном хранении, нелинейность зависимости почернения от освещенности и времени экранирования, влияние на почернение трудно учитываемых факторов (длины волны, температуры и состав проявителя).

Для количественного определения величины почернения используются специальные приборы – микрофотометры.

Фотоэлектрическое детектирование основано на преобразовании световой энергии в электрический сигнал. Мерой интенсивности спектральной линии служит величина этого сигнала – сила тока или напряжение. Фотоэлектрические приемники реагируют на число фотонов, падающих на приемный элемент, и подразделяются на:

- приемники с внешним фотоэффектом, основанным на отрыве электрона от поверхности, на которую падает фотон. Это фотоэлементы, фотоумножители (ФЭУ), электронно-оптические преобразователи (ЭОП);

- приемники с внутренним фотоэффектом (увеличение электрической проводимости проводника под действие света) – фоторезисторы, фотогальванические приемники, фотодиоды.

Фотоэлемент с внешним фотоэффектом состоит из фотокатода и анода, помещенных в колбу. Под действием света из катода, покрытого слоем соединения щелочного металла (Cs_2O , Cs_3Sb , K_2CsSb и др.), вырываются электроны, которые, попадая на анод, замыкают цепь – гальванометр показывает наличие тока. Фотоэлементы с внешним фотоэффектом чувствительны в широкой области спектра, имеют линейные световые характеристики и практически безынерционны. Однако чувствительность фотоэлементов с внешним фотоэффектом невелика, они хрупки и имеют т.н. темновой ток.

В фотоэлементах с запирающим слоем (рис. 39) используется внутренний фотоэффект запирающего слоя, который образуется на границе между полупроводником и металлом или между двумя

полупроводниками. Запирающий слой пропускает электроны практически лишь в одном направлении и не пропускает в другом.

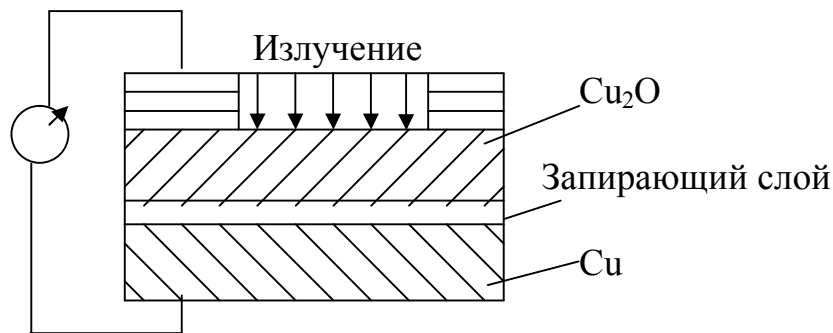
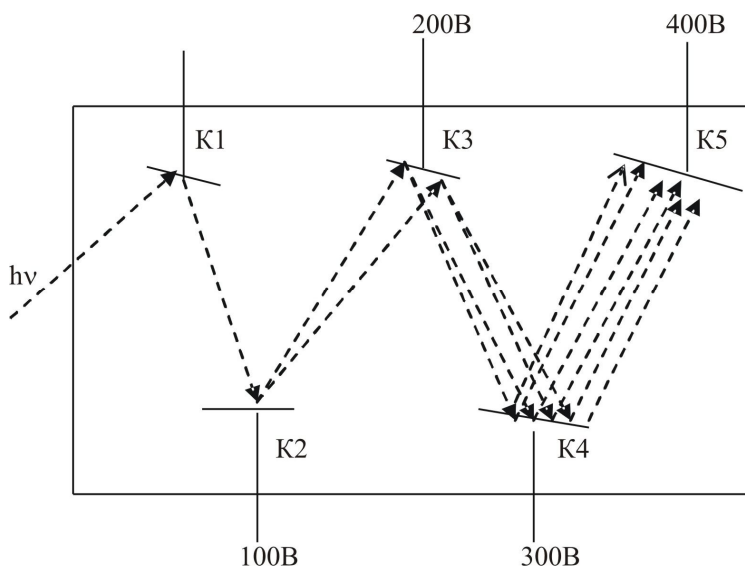


Рис. 39. Схема фотоэлемента с запирающим слоем

Например, в купроксном фотоэлементе электроны, находящиеся в оксиде меди, возбуждаются под действием света и через запирающий слой переходят в медь, однако обратному переходу электронов запирающий слой препятствует. Это приводит к тому, что медь заряжается отрицательно, а оксид – положительно. При замыкании такой системы во внешней цепи появляется ток. Характерным свойством фотоэлементов с запирающим слоем является возникновение тока под действием света без участия постороннего источника напряжения. Достоинствами фотоэлементов с запирающим слоем являются высокая чувствительность, безынерционность, широкий спектральный диапазон и простота конструкции. Основные недостатки – нелинейность световой характеристики, температурная зависимость фототока.

Более высокую чувствительность имеют фотоумножители, действие которых основано на внешнем фотоэффекте и вторичной электронной эмиссии.



Фотоумножитель состоит из фото катода и нескольких дополнительных электродов (динодов, эмиттеров), соединенных между собой (рис. 40).

Рис. 3.7. Схема фотоэлектронного умножителя

На каждый динод подается напряжение на 90 В большее, чем на предыдущий. Электрон, выбитый из фотокатода под действием фотона, попадает на первый динод и вызывает эмиссию электронов, которые устремляются ко второму диноду и снова вызывают испускание электронов и т.д. Фотоумножители дают усиление в 10^5 – 10^6 раз.

В заводских и научно-исследовательских лабораториях наиболее часто применяются трехпризмный спектрограф ИСП-30, спектрометр ИСП-51, стилометр СТ-7 с тремя призмами и окуляром-фотометром, стилометр фотоэлектрический ФЭС-1, квантометры ДФС-8, ДФС-10, ДФС-13. В последнее время появился прибор «Спектр-3-П1», который может работать как в режиме атомно-эмиссионного, так и в режиме атомно-абсорбционного спектрометра. В нашей лаборатории есть прибор ААС-1, также способный работать в обоих режимах.

Основные характеристики приборов для атомно-эмиссионного анализа – спектральный диапазон прибора, линейная и угловая дисперсия, разрешающая способность.

Спектральный диапазон прибора – это область спектра, регистрируемая прибором.

У призмных приборов спектральный диапазон ограничен прозрачностью материала призм, особенностями конструкции прибора и областью чувствительности приемника света. Приборы для эмиссионного спектрального анализа большей частью имеют призмы и линзы из кварца, прозрачного для лучей от ИК-области до 185 нм или особого оптического стекла, прозрачного для света диапазона 360–1000 нм.

Таким образом, приборы со стеклянной оптикой позволяют выделить наиболее чувствительные резонансные линии лишь элементов с низкими энергиями возбуждения.

Коротковолновое УФ-излучение с длиной волны менее 200 нм обычными призмными приборами не диспергируется вследствие того, что оно поглощается молекулярным кислородом окружающей атмосферы.

Спектральный диапазон приборов с дифракционной решеткой, если в схеме нет оптических деталей, поглощающих свет, ограничен лишь поглощением света воздухом и обычно равен 200–1000 нм. Это наиболее универсальные приборы,

позволяющие регистрировать аналитические линии большинства элементов.

Спектральный диапазон прибора можно расширить в сторону более коротких волн, вакуумируя прибор, удаляя кислород воздуха, поглощающий коротковолновое ультрафиолетовое излучение.

Линейная дисперсия $\varepsilon_{\text{лин.}}$ показывает, на каком расстоянии друг от друга находятся две спектральные линии, если их длины волн различаются на 1Å^0 или на 1 нм. Эта величина определяется отношением

$$\varepsilon_{\text{лин.}} = \Delta L / \Delta \lambda, \quad (46)$$

где ΔL – расстояние между двумя линиями на фокальной поверхности прибора, мм, а $\Delta \lambda$ – разность длин волн этих линий, Å^0 или нм). Очень часто пользуются величиной, обратной линейной дисперсии:

$$1/\varepsilon_{\text{лин.}} = \Delta \lambda / \Delta L, \quad (47)$$

которая показывает, какой участок спектра в Å^0 помещается на 1 мм фокальной поверхности прибора.

Угловая дисперсия $\varepsilon_{\text{угл.}}$ измеряется величиной угла, на который расходятся монохроматические пучки света, если разность их длин волн равна 0,1 нм. Угловая и линейная дисперсия призмного прибора зависит от материала призм, угла падения света на их преломляющие грани, от величины преломляющего угла α , от длины волны света. Угловая и линейная дисперсии призмного прибора уменьшаются с увеличением длины волны. Поэтому шкала призмного прибора является неравномерной – при переходе от видимой области спектра к его УФ-области расстояние между линиями шкалы, ограничивающее одинаковый диапазон длин волн, увеличивается.

Дисперсия приборов с кварцевыми призмами в видимой области 360–800 нм и особенно в ИК-области значительно меньше, чем у приборов со стеклянными призмами.

Угловая дисперсия приборов с дифракционными решетками зависит от количества штрихов, приходящихся на каждый мм длины решетки, и для решеток с 600, 1200, 1800 и 2400 штрих./мм увеличивается в соотношении 1:2:3:4.

От длины волны падающего света угловая дисперсия решетки в отличие от этой характеристики для призмы

практически не зависит, т.е. шкала прибора с дифракционной решеткой равномерная, что облегчает расшифровку спектров.

Разрешающая способность R спектрального прибора – это отношение $\lambda/\Delta\lambda$.

$$R = \lambda/\Delta\lambda, \quad (48)$$

где $\Delta\lambda$ – разность волн двух соседних линий λ_1 и λ_2 , которые еще прибор разделяет при самых узких щелях; λ – средняя длина волны, равная $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2) / 2$.

На практике разрешающая способность призмного прибора тем больше, чем больше диаметр объектов и преломляющая поверхность призм и чем больше угловая дисперсия. Разрешающая способность приборов с дифракционной решеткой тем больше, чем больше общее число штрихов и чем выше порядок спектра.

Разрешающая способность призмного прибора уменьшается по мере увеличения длины волны, а дифракционного – не зависит от длины волны.

Лекция 15-16. КАЧЕСТВЕННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ. РАСШИФРОВКА СПЕКТРОВ АТОМНОЙ ЭМИССИИ

Задачи качественного анализа. Основой качественного спектрального анализа является то, что линейчатый спектр излучения каждого химического элемента является характеристичным. Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линии.

Спектр пробы неизвестного состава для расшифровки обязательно снимают на спектрографе, т.е. приборе с фотографическим детектированием, даже если предполагается в дальнейшем при анализе использовать приборы с визуальным или фотоэлектрическим детектированием.

Расшифровывают спектры и определяют длину волн спектральных линий с помощью спектров сравнения, чаще всего спектра железа, имеющего характерные группы спектральных линий в разных областях длин волн. Спектр анализируемого вещества обычно фотографируют над спектром железа. Для определения длины волны какой-то линии в анализируемом спектре измеряют расстояния от этой линии до ближайших к ней слева и справа линий спектра железа, длины волн которых точно известны, и рассчитывают длину волны интересующей линии по интерполяционным формулам, считая, что в узком спектральном

диапазоне дисперсия призмного прибора остается постоянной. Пример определения длины волны линии в анализируемом спектре приведен на рис.41.

По атласу определяют длины волн линий λ_1 и λ_2 в спектре железа, уточняют их значения по таблицам, а затем измеряют расстояние «а» между ними в мм на экране спектропроектора и расстояние от исследуемой линии до одной из выбранных опорных линий железа, т.е. b_1 и b_2 .

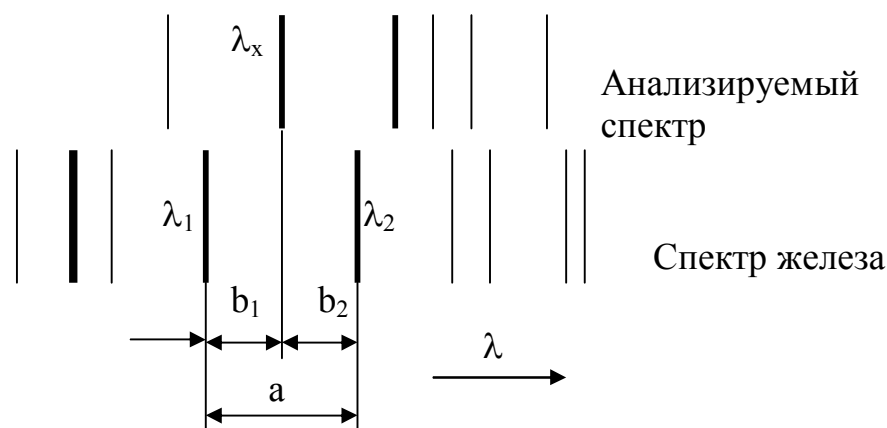


Рис. 41. Определение длины волны линии в анализируемом спектре

Тогда

$$\frac{a}{b_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_x} = \frac{\Delta\lambda_{2,1}}{\Delta\lambda_{2,x}} \quad (49)$$

или

$$\frac{a}{b_1} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_x} = \frac{\Delta\lambda_{2,1}}{\Delta\lambda_{1,x}} \quad (50)$$

Искомая длина волны равна

$$\lambda_x = \lambda_2 - \frac{b_2}{a} (\lambda_2 - \lambda_1) = \lambda_2 - \frac{b_2}{a} \Delta\lambda_{2,1} \quad (51)$$

или

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{b_1}{a} (\lambda_2 - \lambda_1) = \lambda_1 + \frac{b_1}{a} \Delta\lambda_{2,1} \quad (52)$$

Так как у дифракционных приборов дисперсия практически не зависит от длины волны, для расшифровки спектров, снятых на приборах этого типа, можно выбирать опорные линии в спектре железа, расположенные не очень близко к идентифицируемой линии. Расстояние между линиями измеряют при помощи измерительного микроскопа МИР-12 или компаратора. При проведении качественного спектрального анализа иногда

используют специальные планшеты, на которые нанесены аналитические линии определенных элементов. Совмещая изображение спектра анализируемой пробы с планшетом, например с помощью спектропроектора ПС-18, сразу получают предварительную информацию о качественном составе пробы.

Структура атласа спектров и таблиц спектральных линий.
Для установления принадлежности спектральной линии тому или иному элементу используют таблицы спектральных линий и атласы спектров.

Таблицы спектральных линий содержат перечень линий спектров элементов с указанием длин волн и интенсивностей спектральных линий в относительных единицах.

Атласы спектральных линий содержат увеличенные фотографические или графические изображения спектров элементов, на которых указаны длины волн линий. Атласы и таблицы спектральных линий составлены для всех спектральных приборов с различными источниками возбуждения.

Рассмотрим один из планшетов атласа спектральных линий, представленный на рис. 42, воспроизводящий участок спектра, снятый на спектрографе ИПС-30 с кварцевой оптикой. На каждом планшете представлен узкий диапазон длин волн, на данном планшете – от 3000 до 3130 Å, т.е. 300–313 нм.

В нижней части планшета изображена шкала длин волн, которой снабжен спектрограф. Выше расположен спектр чистого железа. Длину волны любой линии железа можно грубо определить по этой шкале, а затем эту величину уточняют по таблицам спектральных линий.

Вертикальные прямые на планшете показывают положение наиболее интенсивных спектральных линий других элементов относительно линий спектра железа. Около символа элемента сверху справа приведена интенсивность линий в относительных единицах, которую обычно оценивают по 10-бальной шкале, а внизу под символом элемента дана длина волны линии. Римской цифрой нижний подстрочный индекс показывает состояние ионизации, в котором находится элемент, дающий эту линию. При этом I обозначает неионизированный атом, II – однозарядный ион, III – двухзарядный ион и т. д.

Спектр железа служит своеобразной шкалой длин волн, т. к. у него много линий, разбросанных по всей оптической области спектра, используемой на практике. Кроме того, длины волн спектра железа известны с большой точностью.

Однако определения значения длины волны или совмещения на планшете еще недостаточно, чтобы однозначно

идентифицировать линию, т. е. установить ее принадлежность какому-либо элементу. Необходимо дополнительное исследование по идентификации спектральной линии. Это связано с тем, что если отсутствие аналитической линии определяемого элемента в спектре пробы гарантирует отсутствие других линий этого элемента в спектре и его самого в пробе, то наличие линии с длиной волны, характерной для последней линии какого-либо элемента, еще не означает, что линия действительно принадлежит этому элементу и, следовательно, элемент присутствует в пробе.

Основной причиной этого является так называемое наложение спектральных линий, связанное с недостаточной разрешающей способностью используемых спектральных приборов. Из таблиц спектральных линий видно, что длина волны последней линии практически любого элемента в пределах $\pm 0,5 \text{ \AA}^0$ совпадает с длинами волн линий многих других элементов.

Часть элементов, дающих линию испускания в области, близкой к исследуемой спектральной линии, можно во многих случаях исключить, основываясь на данных о происхождении пробы. Дальнейшее исключение возможных наложений спектральных линий проводят с использованием атласов спектров и таблиц спектральных линий. Если идентифицируемая линия в спектре совпадает с линией, указанной на планшете как принадлежащей какому-то элементу, то в исследуемом спектре должны обязательно наблюдаться и более интенсивные линии этого элемента. Поэтому из таблиц выписывают длины волн и интенсивность этих контрольных линий и проверяют их наличие в анализируемом спектре. Если линии с такими длинами волн обнаружены и соотношения интенсивностей всех рассматриваемых линий, включая неизвестную линию λ_x , совпадают с табличными данными, то можно считать ее идентифицированной (отождествленной) и относящейся к элементу, указанному на планшете. Если же контрольные линии не обнаружены или же соотношение интенсивностей найденных линий отличается от табличных данных, то делается аналогичная проверка по всем элементам, дающим линии, совпадающие с линией λ_x .

Для составления перечня этих элементов оценивают разрешающую способность прибора в исследуемой области по разности длин волн двух почти перекрывающихся линий в спектре железа, соседних с исследуемыми линиями. Их длину волны сначала оценивают грубо по шкале планшета, а затем уточняют по таблицам. Пусть разность длин волн таких контрольных линий $\Delta\lambda$ равна $0,4 \text{ \AA}^0$ ($0,04 \text{ нм}$). Это означает, что могли бы совпасть только линии с длинами волн в интервале $\lambda_x \pm 0,2 \text{ \AA}^0$. Из таблиц выписывают все

линии длин волн этого интервала с символами элементов, затем исключают те элементы, которые заведомо в исследуемой пробе отсутствуют, а также элементы, которые в выбранном источнике не возбуждаются. Оставшиеся линии идентифицируют при помощи соответствующих контрольных линий спектров элементов, предположительно присутствующих в пробе.

Аналитические или последние линии спектра элемента. Общее число линий в спектре многих элементов очень велико (например, Th – 2500 линий, U – 5000 линий). Нет необходимости определять длины волн всех спектральных линий в спектре пробы. Для целей качественного анализа необходимо установить наличие или отсутствие в спектре т. н. *аналитических* или *последних* линий, т. е. спектральных линий, которые при уменьшении содержания элемента в пробе исчезают последними. Последние линии хорошо изучены. Их длины волн и интенсивности приведены в таблицах и атласах спектров. Это обычно резонансные линии. В таблицах их отмечают индексами u_1 и u_2 и т.д. или v_1 , v_2 и т. д. Подстрочный индекс 1 означает, что линия исчезает последней, 2 – предпоследней и т.д.

Например, качественное определение магния проводят по линиям 2852,13 и 2802,69 Å^0 и по характерному спектру из пяти линий: 2782,97; 2781,42; 2779,83; 2778,29; 2776,69 Å^0 ; кальций определяют по линиям 4226,73; 3968,47; 3933,66 Å^0 . Самые чувствительные линии в спектре бария 4554,03 Å^0 и 4934,09 Å^0 . Наиболее чувствительные линии алюминия: 3944,01; 3961,52; 3082,16; 3092,71 Å^0 , которые в угольной дуге обнаруживаются при концентрации 0,001%. К аналитическим линиям кремния относятся 2881,60; 2516,11 Å^0 , железа – 5020,64; 2599,40; 2599,57; 2598,37; 3018,98 и др., марганца – 2794,82; 2798,27; 2801,08, а также 4030,76; 4033,07; натрия – 5889,95; 5895,92 Å^0 ; калия – 7698,98 и 7664,91 Å^0 ; серы – 2863,6; 2855,9; 5453,9; 4694,1 Å^0 .

Токсичные элементы определяют по следующим линиям: Cd – 228,8 и 326,1 нм; As – 193,7 нм; Pb – 283,8 и 217,0 нм; Zn – 213,9 и 307,6 нм; Hg – 184,9 и 253,7 нм; Cu – 324,7; 327,5; 222,6 и 244,2 нм.

Спектральным анализом качественно можно определить около 80 элементов. Чувствительность качественного спектрального анализа колеблется для разных элементов в очень широких пределах – от $10^{-2}\%$ (Hg, Os, U и др.) до $10^{-5}\%$ (Na, B, Bi и др.). В связи с большой чувствительностью спектрального анализа существует опасность «переоткрывания» тех или иных элементов, попавших в пробу в результате случайных загрязнений.

Лекция 17-18. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ

Классификация методов количественного анализа. Подготовка проб к анализу. В основе определения количества элемента, содержащегося в анализируемой пробе, атомно-эмиссионным методом лежит связь между интенсивностью спектральных линий определяемого элемента и его концентрацией в пробе.

Так как обычно величина навески пробы невелика, то операция пробоотбора должна обеспечивать представительность анализируемой навески. Дальнейшая подготовка к анализу сводится к смешению пробы с различными добавками – буферными смесями, внутренним стандартом, а также к разбавлению пробы. В некоторых случаях анализу предшествует концентрирование элементов. Если вещество вводят в источник атомизации в виде растворов, пробу растворяют в соответствующем растворителе. Если анализируется содержание минеральных компонентов в органической матрице, например содержание токсичных элементов в пищевых продуктах, то анализируемая проба подвергается сухой или мокрой минерализации, а затем минеральный остаток растворяется в подходящем растворителе и вводится в источник атомизации и возбуждения.

В зависимости от способа оценки интенсивности спектральных линий различают следующие методы количественного спектрального анализа:

- визуальные методы – оценка интенсивности производится на глаз;
- фотографические методы – оценка производится по величине почернения фотопластинки;
- фотоэлектрические – интенсивность спектральных линий измеряется с помощью фотоэлемента или фотоумножителя.

Кроме того, при классификации методов спектрального анализа различают также приближенно-количественные (полуколичественные) и точные количественные методы анализа.

В полуколичественных методах оценку интенсивности спектральных линий производят визуально, наблюдая спектр непосредственно в окуляре прибора или фотопластинке. Преимущество этих методов состоит в простоте аппаратного оснащения и экспрессности. Недостаток – эти методы позволяют установить концентрацию с точностью в пределах порядка (например, $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3} \%$), максимум полупорядка (например, $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3} \%$).

На практике используется несколько вариантов полуколичественного анализа.

Полуколичественный анализ с использованием фотографической регистрации спектров *методом сравнения* состоит в том, что на одной и той же фотопластинке в одних и тех же условиях фотографируют спектры ряда стандартов с известным содержанием определяемых элементов и спектры анализируемых проб. Визуальным сравнением почернения спектральных линий в стандартных растворах и пробах определяют пределы содержания элементов в пробах. Точность анализа будет определяться тем, насколько сильно различается содержание определяемого элемента в стандартах – чем меньше разность концентраций между стандартами, тем точнее можно определить содержание анализируемого элемента в пробах.

Наиболее распространен полуколичественный анализ при использовании стилоскопа. Определение процентного содержания примеси производится путем визуального сравнения интенсивности линии примеси и близлежащей линии основы. Например, при определении хрома в стали сравнивают интенсивности спектральных линий, представленных в таблице 3.

Если, например, интенсивность линии хрома (1) и линии железа (3) одинакова, содержание хрома составляет примерно 0,05%. Также определяют и другие компоненты стали (Ni, Mo, Mn, W и др.). Заключение о количественном содержании примесей делается на основании аналитических таблиц, связывающих относительные интен-

Таблица 3

Соотношение интенсивностей спектральных линий при различном содержании хрома в стали

$\lambda, \text{Å}^0$	Оценка I	Cr, %
Cr 5204,5 (1)	$I_1 = I_3$	0,05
Fe 5202,3 (2)	$I_1 \leq I_2$	0,1
Fe 5198,7 (3)	$I_1 > I_2$	0,2

сивности спектральных линий и концентрацию элемента. Эти таблицы составляются заранее и прилагаются к стилоскопу. Продолжительность анализа с применением стилоскопа на 6–7 элементов составляет 2–3 мин, чувствительность определения обычно 0,01 – 0,10 %, точность – около $\pm 20\%$.

Более высокая точность результатов достигается с помощью стилометров, которые снабжены устройством, позволяющим плавно

изменять интенсивности сравниваемых линий, добиваясь их уравнивания.

Широко используется, особенно при анализе металлов и сплавов, *метод гомологических пар*, который состоит в следующем.

В спектре элемента, определяемого в анализируемой пробе, выбирают ряд линий, называемых аналитическими. В спектре основного компонента анализируемой пробы (в сталях – Fe) или в спектре имеющегося в ней элемента или специально введенной добавки выбирают линии сравнения – так называемые гомологические линии. Гомологические линии должны удовлетворять следующим условиям:

- 1) иметь как можно более близкие энергии возбуждения;
- 2) принадлежать спектрам элементов, имеющих близкие к определяемому элементу энергии ионизации, температуры плавления и кипения, а также близкие химические свойства;
- 3) отличаться от сравниваемых линий определяемого элемента по длинам волн не более чем на 100 \AA , а по интенсивности не более, чем в 10 раз.

Исходя из предварительных исследований или используя литературные данные устанавливают, при каких содержаниях определяемого элемента в анализируемой пробе интенсивности аналитических линий и линий сравнения – т.н. гомологических пар – будут равны, и используют далее эти данные при проведении анализа. Например, при определении содержания свинца в олове можно использовать данные, приведенные в таблице 4.

Таблица 4.

Значения длин волн спектральных линий одинаковой интенсивности при различном содержании свинца в олове

Свинец, λ , нм	Олово, λ , нм	Содержание Pb, % при $I_{\text{Pb}} = I_{\text{Sn}}$
280,20	276,18	0,18
287,22	276,18	0,6
282,32	276,18	1,3
405,78	380,10	2,0
208,20	285,06	3,0
266,32	266,13	10,0

В последней графе таблицы показано содержание свинца в олове, при котором интенсивности двух спектральных линий, принадлежащих этим элементам и расположенных в одной строке таблицы, оказываются одинаковыми.

В полуколичественном *методе появления и исчезновения спектральных линий* сначала с помощью эталонов устанавливают, при каких концентрациях появляются или исчезают те или иные чувствительные линии элементов, а затем, опираясь на полученные данные, находят ориентировочное содержание элементов в пробе. При этом используется несколько аналитических линий определяемого элемента разной интенсивности. Примером может служить таблица 5, которой пользуются при определении олова в рудах.

Если, например, в спектре реальной пробы имеются три первые линии (283,99; 303,41; 326,23 нм) указанной интенсивности, считают, что концентрация олова в образце составляет 0,01 % и т.д.

Количественный спектральный анализ основан на зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от концентрации этих элементов в анализируемой пробе.

В атомно-эмиссионном анализе зависимость интенсивности I линий характеристического спектра от концентрации C элемента в пробе выражается эмпирической формулой Ломакина–Шейбе

$$I = a C^b, \quad (53)$$

где a – коэффициент, зависящий от режима работы источника возбуждения, его стабильности, температуры и т.п.;

b – коэффициент, учитывающий реабсорбцию или самопоглощение, т.е. поглощение квантов, испускаемых возбужденными атомами, атомами невозбужденного вещества.

Таблица 5

**Появление и усиление спектральных линий олова
при его различном содержании в рудах**

Длины волн линий в порядке их появления и усиления	Содержание олова, %						
	0,001	0,003	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
283,99	сл.	+	+	+	+	+	+
303,41		сл.	+	+	+	+	+
326,23		+	сл.	+/сл	+	+	+
242,64		+		н.	+	+	+
242,17		+	+	+	н	+	+

254,6		+	+	+	+/сл.	+	+
257,16		+	+	+	н.	+/сл.	+
314,18							сл.

Здесь: сл. – слабая линия; н. – намек, т.е. линия едва видна; + – линия отчетливо видна

Таким образом, в простейшем случае при $b = 1$

$$I = a C, \quad (54)$$

т.е. между интенсивностью и концентрацией имеется простая линейная зависимость. При $b \neq 1$

$$\lg I = \lg a + b \lg C, \quad (55)$$

т.е. линейной зависимостью связаны логарифм интенсивности и логарифм концентрации C .

Однако непосредственно по этим формулам вычислить концентрацию нельзя, т.к. коэффициенты a и b могут быть определены только опытным путем для каждого отдельного случая.

В практике количественного спектрального анализа для того, чтобы снизить требования к постоянству условий возбуждения, т.е. снизить влияние коэффициента «а» в уравнении Ломакина–Шейбе, обычно используют не интенсивность отдельной линии, а отношение интенсивностей двух спектральных линий, принадлежащих разным элементам. В начальный период развития методов количественного спектрального анализа, когда еще не было стабильных источников возбуждения, использование относительных интенсивностей было практически единственным путем получения воспроизводимых результатов.

Линию определяемого элемента обычно называют аналитической линией, и ее интенсивность обозначают как I_a или $I_{пр}$ – интенсивность линии примеси.

Вторую линию часто называют линией сравнения и обозначают ее интенсивность как I_c . Если линия принадлежит основному компоненту пробы (основе), ее называют линией основы, а ее интенсивность обозначают как $I_{осн.}$. Например, при анализе сталей, это чаще всего интенсивность линии спектра железа. Иногда в пробу вводят спектральный элемент – внутренний стандарт, спектральную линию которого используют в качестве линии сравнения.

Линию сравнения выбирают так, чтобы относительная интенсивность не зависела от условий атомизации и возбуждения. Линии, отвечающие этому требованию, называют *гомологичными*. Они должны удовлетворять следующим условиям:

- иметь как можно более близкие энергии возбуждения;
- принадлежать атомам или ионам одинаковой кратности;

– относиться к спектрам элементов, имеющих близкие энергии ионизации, температуры плавления и кипения, а также близкие химические свойства.

Для точных измерений относительной интенсивности обе линии должны различаться по интенсивности не более, чем в 10 раз, а длины волн сравниваемых линий различаться не более, чем на 100 Å⁰.

Коэффициент b в уравнении Ломакина–Шейбе, как правило, увеличивается по мере увеличения концентрации определяемого элемента в пробе. Поэтому зависимость I от C становится менее выраженной и точность анализа снижается. Значение коэффициента b определяется главным образом реабсорбцией аналитической линии, снижающей ее концентрационную чувствительность. У резонансных линий спад концентрационной чувствительности проявляется при меньших концентрациях, чем у менее интенсивных линий (при прочих равных условиях). Поэтому для точных количественных определений средних и высоких концентраций следует пользоваться нерезонансными линиями.

В эмиссионном анализе линейная зависимость интенсивности спектральных линий сохраняется при относительно небольших изменениях концентрации, составляющих примерно один порядок; при очень малых концентрациях область линейности увеличивается. Точность эмиссионного анализа, как правило, уменьшается при больших концентрациях из-за реабсорбции и при концентрациях порядка нескольких десятков процентов оказывается недостаточной для определения основных компонентов без разбавления проб.

Фотографические методы количественного анализа. При использовании фотографических методов количественного анализа анализируемые спектры должны быть зарегистрированы на фотопластинке.

При использовании фотографических детекторов – фотопластинок, фотопленок – интенсивность спектральных линий оценивается по т. н. почернению фотоэмульсии – логарифму отношения интенсивности света, прошедшего через незатемненный (незасвеченный) участок фотопластинки I_0 , к интенсивности света, прошедшего через засвеченный ее участок I (рис.56):

$$S = \lg I_0 / I. \quad (56)$$



фотоэмульсия

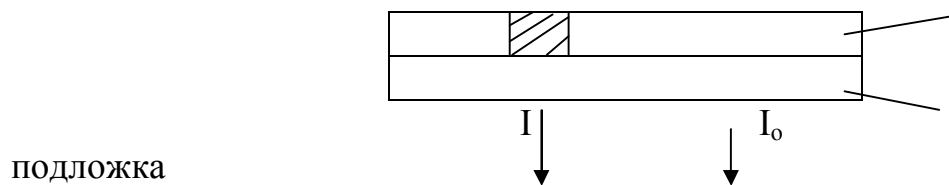


Рис. 43. Устройство фотопластинки

Почернение фотоэмульсии связано с выделением при попадании на нее излучения, проявлении и закреплении изображения мелкодисперсного металлического серебра. Однако между количеством излучения и количеством выделившегося серебра линейная зависимость наблюдается не всегда. Поэтому для каждой фотоэмульсии строят т.н. характеристическую кривую в координатах «почернение S – экспозиция $H = E t$, где E – освещенность, t – время освещения».

$$\lg H \cong \lg I. \quad (57)$$

Характеристическая кривая фотоэмульсии имеет типичный вид, показанный на рис.44.

Построив характеристическую кривую фотоэмульсии по измеренным значениям почернений, сначала находят разность логарифмов экспозиций, вызвавших это почернение, а затем интенсивность измеряемых линий.

Так как почернение S является функцией интенсивности спектральной линии I , используя уравнение Ломакина–Шейбе можно записать

$$S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a \quad (58)$$

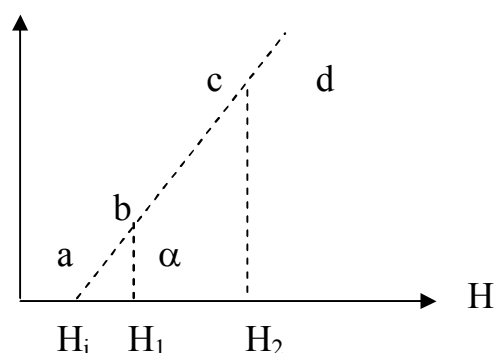


Рис. 44. Характеристическая кривая фотоэмульсии: ab – область недодержек; bc – линейный участок (участок нормальных почернений); cd – область передержек; $\operatorname{tg} \alpha = \gamma$ – коэффициент контрастности фотоэмульсии, зависящий от ее типа, а также от состава проявителя и времени проявления

В основе большинства современных методов количественного анализа лежит измерение *относительной интенсивности*

спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения, находящегося в той же пробе. Это обусловлено тем, что интенсивность спектральной линии зависит от ряда неконтролируемых процессов – измерения условий испарения пробы и колебания в работе регистрирующего устройства и др.

Обозначим через $I_{пр.}$ интенсивность линии определяемого элемента, через $I_{осн.}$ интенсивность линии сравнения. Если концентрация элемента сравнения (элемент основы пробы или специально введенный элемент) может рассматриваться как постоянная величина, то относительная интенсивность, согласно уравнению Ломакина–Шейбе, будет определяться выражением

$$\frac{I_{пр.}}{I_{осн.}} = a C_1^b \quad / \quad I_{осн.} \quad (59)$$

или в логарифмической форме

$$\lg (I_{пр.} / I_{осн.}) = b \lg C_1 + \lg a' \quad , \quad (60)$$

где $\lg a' = \lg (a / I_{осн.})$.

При фотографической регистрации спектров почернения (оптические плотности) линий определяемого элемента и элемента сравнения равны

$$S_1 = \gamma_1 \lg I_{пр.}; \quad S_2 = \gamma_2 \lg I_{осн.} \quad (61)$$

Для близко расположенных линий можно считать свойства фо-тоэмulsionи практически одинаковыми, т.е. $\gamma_1 = \gamma_2$. Тогда разность почернений будет равна

$$S = S_1 - S_2 = \gamma \lg (I_{пр.} / I_{осн.}); \quad (62)$$

$$S / \gamma = \lg (I_{пр.} / I_{осн.}) \quad (63)$$

Подставляя это выражение в формулу (58), получаем

$$S = S_1 - S_2 = \gamma \lg C_1 + \gamma \lg a' \quad (64)$$

Измерение почернений аналитических пар линий проводят с помощью специального прибора – микрофотометра. По результатам измерений почернений аналитических пар линий эталонов строят градуировочный график.

Выбор координат при построении градуировочного графика определяется соображениями удобства или специфическими требованиями анализа. Градуировочные графики строят в координатах «разность оптических плотностей (почернений) S – логарифм концентрации $\lg C$ » или «логарифм относительной интенсивности

$\lg I_{пр.} / I_{осн.}$ – логарифм концентрации $\lg C$ ».

Спектрографически, т.е. с использованием фотографической регистрации спектров, количественный анализ проводят несколькими методами.

Наиболее распространенным методом количественного анализа является *метод трех стандартов*. Сущность этого метода состоит в том, что на одной пластинке фотографируют спектры анализируемых проб и спектры не менее трех стандартов. На микрофотометре измеряют почернение аналитических пар линий и строят градуировочный график $S - \lg C$ для стандартов, который является графиком данной фотопластинки и используется для определения неизвестной концентрации данного компонента в анализируемых пробах.

Этот метод универсален и прост. Его удобно применять при одновременном анализе большого количества проб. Но при подборе условий анализа необходимо добиваться, чтобы почернения спектральных линий аналитических пар для всей определяемой области концентраций лежали в области нормальных почернений, а при обработке результатов очень важно правильно выбрать масштаб при построении градуировочного графика.

Метод трех стандартов – самый точный метод, но имеет недостатки: длительность и необходимость получать для каждой пластинки свой калибровочный график, а также то, что погрешность определения может возрастать вследствие изменения свойств стандартов с течением времени.

Модификацией метода трех стандартов является *метод одного стандарта*. В этом случае для построения градуировочного графика используют один и тот же раствор стандарта, который распыляют в течение разного времени и измеряют суммарную интенсивность в течение этого времени распыления. При этом подбирают такие условия, при которых интенсивность аналитического сигнала пропорциональна общему количеству определяемого элемента, вводимого в источник атомизации и возбуждения. Чаще всего метод одного эталона применяется при анализе сплавов.

Применяют также *метод постоянного графика*, сущность которого состоит в использовании заранее построенного по большому числу стандартов (несколько десятков) градуировочного графика в координатах $\lg (I_{\text{пр.}} / I_{\text{осн.}}) - \lg C$. Для учета свойств фотопластинки, используемой при проведении каждого анализа, при расчете интенсивностей $I_{\text{пр.}} / I_{\text{осн.}}$ применяют коэффициент контрастности фотопластинки, который определяют по характеристической кривой фотоэмульсии.

При анализе проб сложного состава, исследовании чистых и сверхчистых веществ или при отсутствии материала

соответствующей чистоты и невозможности по этой причине приготовить стандарты широко применяется *метод добавок*. При анализе по методу добавок пробу обычно переводят в раствор и делят его на несколько частей. Затем в каждую часть добавляют различные, но известные количества определяемого элемента, снимают спектры и определяют интенсивность спектральных линий. При расчете результатов анализа строят график, основываясь на том, что в области малых концентраций достаточно хорошо выполняется линейная зависимость $I_{\text{пр.}}/I_{\text{осн.}} = a C$, т.к. с уменьшением концентрации коэффициент реабсорбции $b = 1$. В этом случае, если C_x – неизвестная концентрация, а $C_{\text{ст.}}$ – концентрация введенного стандарта (добавки), то

$$I_{\text{пр.}}/I_{\text{осн.}} = a (C_x + C_{\text{ст.}}). \quad (65)$$

$C_{\text{ст.}}$ имеет ряд значений. Обычно $C_{\text{ст.2}} = 2 C_{\text{ст.1}}$; $C_{\text{ст.3}} = 3 C_{\text{ст.1}}$ и т.д.

Откладывая на графике $I_{\text{пр.}}/I_{\text{осн.}}$ как функцию $C_{\text{ст.}}$ получают прямую, пересекающую ось ординат при $C_{\text{ст.}} = 0$. Экстраполяция этой прямой до пересечения с осью абсцисс дает на оси $C_{\text{ст.}}$ отрезок, равный C_x , что следует из уравнения (66).

При $I_{\text{пр.}}/I_{\text{осн.}} = 0$

$$C_{\text{ст.}} = C_x. \quad (66)$$

Метод добавок очень ценен, т. к. применим для образцов, для которых неизвестен состав основы. Однако при его применении должны выполняться следующие условия:

- градуировочный график должен быть линейным;
- добавляемый элемент должен находиться в той же химической форме, что и определяемый элемент;
- добавка должна быть равномерно распределена в пробе.

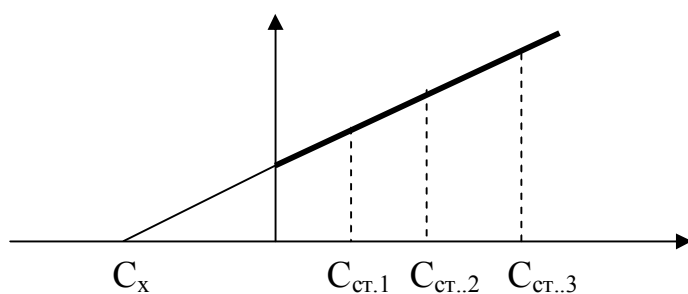


Рис. 45. Определение неизвестной концентрации элемента методом добавок

Метод добавок является надежным контрольным методом для установления правильности анализа. Действительно, если после

анализа добавить в пробу известное количество определяемого элемента и анализ повторить, то его результат с учетом возможной погрешности должен дать сумму первоначально найденного содержания и введенной добавки. Если сумма не получилась, результат анализа следует признать неверным. Метод добавок применяется для повышения чувствительности спектральных определений в тех случаях, когда почернение аналитической линии является слишком слабым и не может быть точно измерено. Введение добавки приводит к увеличению интенсивности спектральной линии, позволяя проводить измерение с более высокой точностью.

Наиболее существенным недостатком фотографических методов спектрального анализа является большая длительность определений, т.к. для получения результата необходимо сфотографировать спектр, обработать фотопластинку и провести фотометрирование.

Методы, в которых применяется фотоэлектрическая регистрация интенсивности спектральной линии, являются значительно более экспрессными. В фотоэлектрических установках свет после диспергирующего элемента попадает через специальную щель на фотоэлемент, соединенный с накопительным конденсатором и регистрирующим потенциометром. Шкала прибора показывает логарифм относительной интенсивности спектральной линии или непосредственно концентрацию определяемого элемента, в связи с чем фотоэлектрические установки называют приборами прямого счета.

При проведении количественного спектрального анализа с использованием фотоэлектрического детектирования используют те же зависимости, что и при использовании визуальной и фотографической регистрации. Преимуществами этого метода перед спектрографическим являются более высокая экспрессность, высокая производительность, существенно более высокая воспроизводимость результатов, что связано с отсутствием продолжительных операций по обработке пластинок и источников погрешностей, связанных с ними. Недостатки этого метода состоят в более высокой стоимости оборудования, сложности его эксплуатации, наличии проблем оптической и электрической стабильности и, главное, невозможности одновременно регистрировать широкую область спектра. При последовательной регистрации (сканировании) сказываются все нестабильности источника, которые автоматически исчезают при фотографической регистрации.

Лекция 19-20. РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Рассмотренные выше спектральные методы (атомно-эмиссионный, атомно-флуоресцентный, атомно-абсорбционный) относятся к оптическим методам определения элементного состава вещества. Особенности атомных оптических спектров определяемых элементов связаны со строением внешних электронных оболочек атомов. Эти внешние электроны также называют оптическими электронами. Атомы со сходным строением внешних электронных оболочек имеют не только сходные химические свойства, но и близкие по строению оптические спектры. Характеристические оптические спектры элементов можно наблюдать только в том случае, когда их атомы изолированы, иначе говоря когда исследуемое вещество атомизировано и имеет при этом малую плотность, т. е. находится в газо- или парообразном состоянии.

Возникновение спектральных линий в рентгеновском диапазоне длин волн (0,01–100 Å) связано с перестройкой внутренних электронных оболочек соответствующих атомов. Эти внутренние электронные оболочки при образовании молекул практически не затрагиваются и поэтому рентгеновские характеристические спектры отдельных атомов можно наблюдать даже тогда, когда они связаны в молекулы. Внутренние оболочки атомов полностью заполнены, поэтому переход с одной оболочки на другую невозможен до тех пор, пока в одной из них не появится вакантное место. Образование такой электронной вакансии и возбуждение рентгеновских спектров может происходить:

- при мощной электронной бомбардировке вещества в вакууме;
- при облучении вещества потоком рентгеновских квантов необходимой частоты, испускаемых при определенных условиях анодами рентгеновских трубок;
- при облучении вещества γ -излучением, испускаемым радиоактивными источниками.

Рентгеновская трубка представляет собой стеклянный или металлостеклянный баллон, в котором расположены два электрода и создается вакуум 10^{-4} – 10^{-6} мм рт. ст. На трубку подается высокое напряжение от стабилизированного источника постоянного тока мощностью ~ 5 кВт. На катод поступает от отдельного источника ток накала. Катод накаляется и испускает электроны, которые разгоняются приложенным электрическим потенциалом до скоростей, сопоставимых со скоростью света.

Схема рентгеновской трубки представлена на рис. 46.

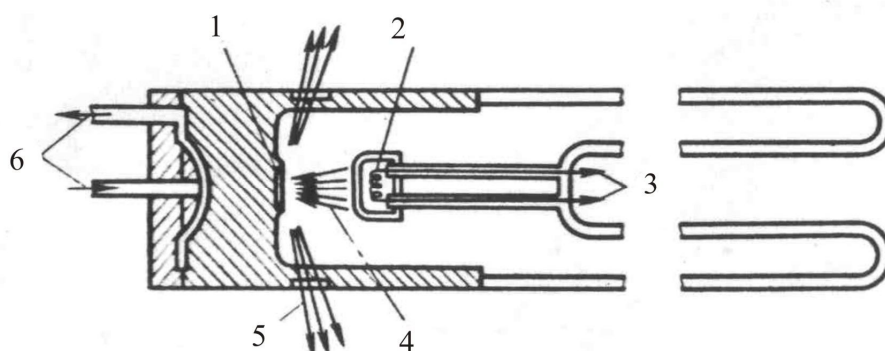


Рис. 46. Схема рентгеновской трубки:

1 - анод; 2 - катод; 3 - выводы катода; 4 – термоэлектронны; 5 – рентгеновское излучение; 6 - охлаждающая система

Испускаемые катодом электроны с энергией 10–100 кэВ бомбардируют анод (мишень), который изготавливают из вольфрама, молибдена, платины или меди, т. е. материалов, имеющих высокие температуры плавления и хорошую теплопроводность. Анализируемый образец помещают на анод. возникающее при бомбардировке анода рентгеновское излучение полихроматично. Спектр испускания включает не только дискретные характеристические линии атомов, входящих в состав анода или образца, но и широкую непрерывную составляющую – так называемое тормозное излучение. Тормозное излучение возникает в результате непрерывной потери энергии электронами при их взаимодействии с атомами мишени и имеет четкую нижнюю границу длин волн λ_{\min} , определяемую следующим соотношением:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV}, \quad (67)$$

где e – энергия электронов; V – ускоряющее напряжение, В; c – скорость света в данной среде.

Таким образом, положение коротковолновой границы тормозного излучения определяется не природой тормозящего слоя (атомным номером элемента), а кинетической энергией электрона (т. е. приложенным напряжением). При достижении ускоряющим

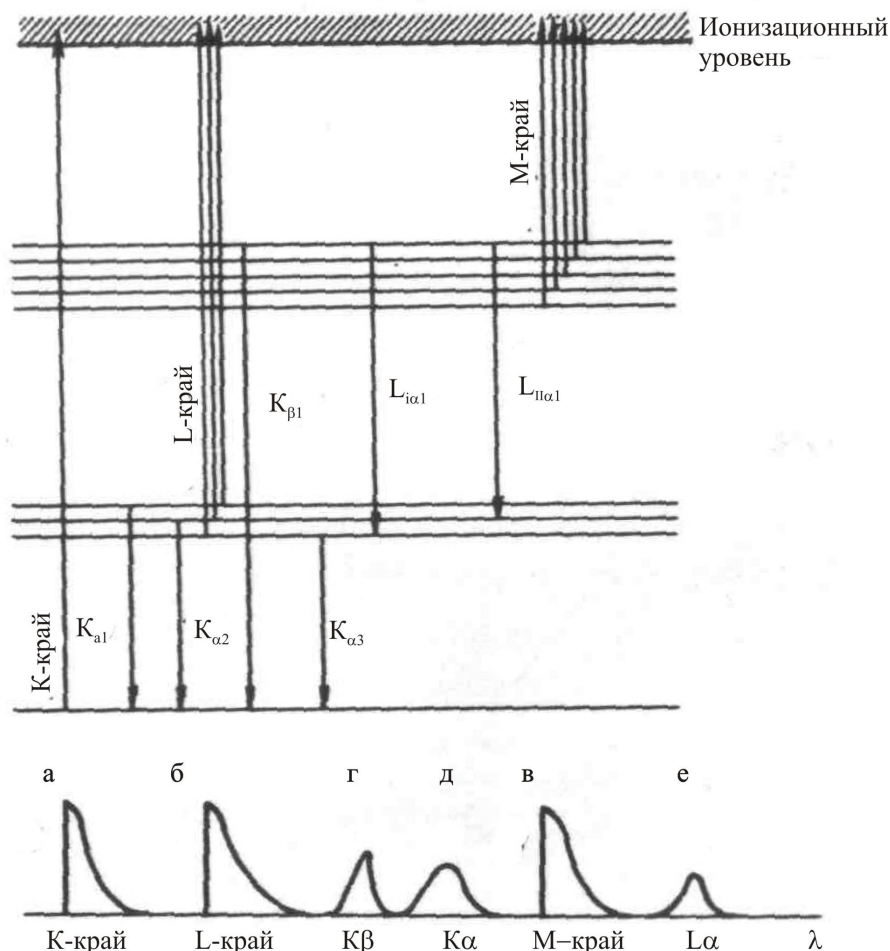


Рис.47 Схема возбуждения характеристических рентгеновских спектров и их испускания

потенциалом V определенной величины электроны, идущие от катода, проникают внутрь атомов материала анода и выбивают из них электроны.

Схема возбуждения характеристических рентгеновских спектров и их испускания представлена на рис. 47. Значение энергии отрыва электрона (энергии ионизации) с данного атомного уровня в рентгеноспектральном анализе принято называть *краем поглощения*. Самый коротковолновый край поглощения соответствует вырыванию электрона из К-уровня (т. е. из слоя $1S$). При вырывании электрона из L-, M-, N-уровней края поглощения смещаются в область более длинных волн. Другими словами для достижения более коротковолнового края поглощения и выбивания электрона с более глубокой внутренней электронной оболочки

необходимо увеличение энергии пучка электронов, бомбардирующего мишень, и, следовательно, потенциала, подаваемого на рентгеновскую трубку.

В атомах, подвергнувшихся энергетическому воздействию, на соответствующих электронных орбиталях возникают электронные вакансии. В соответствии с законами термодинамики о стремлении любой системы иметь минимальный запас энергии на образовавшийся вакантный уровень переходит электрон с более высоколежащего уровня. Такой переход сопровождается испусканием кванта излучения с длиной волны, соответствующей разности электронных уровней, участвующих в данном переходе, и появлением в спектре соответствующей линии.

Так, если электрон атома мишени под действием частиц высокой энергии покидает ближайший к ядру К-уровень (главное квантовое число $n = 1$, орбитальное квантовое число $l = 0$) и атом при этом ионизируется (таким образом электрон с дискретного К-уровня выходит за пределы атома), то возможен переход с вышележащего уровня L ($n = 2, l = 0, 1$). Такой переход обозначают как L – К-переход. Этот переход, в свою очередь может сопровождаться M – L и N – M-переходами.

Если переходы осуществляются между энергетическими уровнями, главные квантовые числа которых различаются на единицу (L – K, M – L, N – M и т. д.), возникающие линии в спектре обозначают буквой уровня, на который происходит переход, и индексом α : $K_\alpha, L_\alpha, M_\alpha$.

Индексом β обозначают линии, соответствующие переходам между уровнями, главные квантовые числа которых различаются на две единицы. Например, как K_β обозначается линия, соответствующая переходу M – K; как L_β – соответствующая переходу N – L.

Энергетический уровень L имеет три подуровня, M – пять подуровней, N – семь подуровней. Совокупность линий испускания, возникающих при переходах электронов на данный уровень, образует соответственно K-серию, L-серию, и т. д. Каждая серия, за исключением K-серии, состоит из подсерий. Длины волн, соответствующие таким переходам, малы (порядка 1–1000 пм). Чем больше разность энергетических уровней состояний, комбинирующих между собой, тем выше частота рентгеновского излучения и, соответственно, тем в более коротковолновой области спектра появляются линии. Поэтому β -линиям соответствуют меньшие длины волн, чем α -линиям.

Таким образом, рентгеновские атомные спектры испускания состоят из отдельных спектральных линий. Энергии испускания

квантов при этом несколько меньше энергии ионизации, поэтому частота линий характеристического спектра меньше частоты соответствующего края поглощения, а длина волны характеристических линий больше длины волны края поглощения.

В рентгеновском анализе характеристические линии испускания элементов принято обозначать символом или порядковым номером элемента и обозначением линии его спектра. Например, обозначение $\text{Cu } K_{\alpha}$ или $29 K_{\alpha}$ означает, что линия принадлежит меди и соответствует переходу L – K.

Важной особенностью рентгеновских спектров является монотонное изменение частот переходов и длин волн аналогичных линий испускания или краев поглощения при изменении порядкового номера Z элемента. Для аналогичных линий и краев поглощения с увеличением Z частоты постепенно повышаются. Если для легких элементов характеристический спектр лежит в длинноволновой рентгеновской области, то для тяжелых элементов К-серия линий находится в области очень жестких рентгеновских лучей (доли ангстрема). Следовательно, использование испускания или поглощения рентгеновского излучения в аналитических целях наиболее целесообразно, когда требуется определять элементы с большими атомными массами.

Частота ν характеристического рентгеновского излучения атома химического элемента и его атомный номер Z связаны между собой зависимостью:

$$\nu = \frac{Z^2}{n^2}, \quad (68)$$

где n -главное квантовое число.

Это соотношение является выражением закона Мозли: частота рентгеновской линии пропорциональна квадрату атомного номера элемента.

Закон Мозли лежит в основе качественного определения элементов. Установив экспериментально длину волн рентгеновского излучения, можно рассчитать атомные номера элементов, входящих в пробу. Закон Мозли позволяет предсказывать положение линий в рентгеновском спектре, что использовано при открытии элементов.

Количественный анализ базируется на измерении интенсивности характеристических линий, однако в реальном спектре регистрируется суммарная интенсивность характеристического и тормозного излучений, которая пропорциональна силе тока i , атомному номеру элемента, ускоряющему потенциалу рентгеновской трубки V

$$I \sim i Z V^2 \quad (69)$$

Например, рентгеновский спектр испускания рентгеновской трубки с мишенью из молибдена при 35 кВ имеет вид представленный на рис. 48.

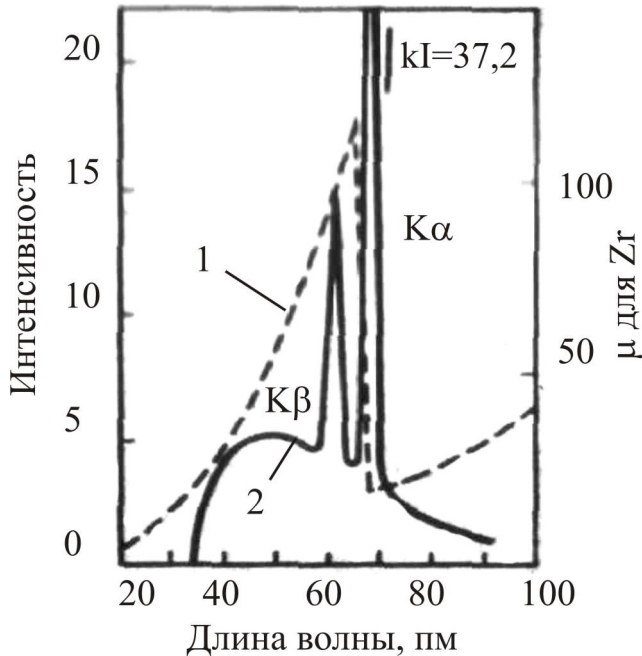


Рис. 48. Спектр Mo при 35 кВ и кривая поглощения Zr

При проведении количественного анализа необходимо выделить те характеристические линии, которые в наименьшей степени искажаются сплошным фоном тормозного излучения.

Как и всякий прибор для проведения спектрального анализа, рентгеноспектральный прибор имеет следующие основные узлы:

- источник возбуждения;
- устройство, выделяющее из излучения характеристические линии или разлагающее его в спектр (анализатор);
- детектор излучения.

Источники возбуждения – рентгеновские трубки, радиоактивные источники. Радиоактивные источники дают излучение, менее интенсивное, чем рентгеновские трубки. Источник состоит либо из одного только излучателя, например, долгоживущего изотопа, испускающего γ -кванты низкой энергии, либо из долгоживущего изотопа, излучающего β - и γ -частицы большой энергии, и мишени – вещества, испускающего свое характеристическое рентгеновское излучение. Материал мишени выбирается в зависимости от номера определяемого элемента пробы. Для возбуждения наиболее тяжелых элементов подходит γ -излучение изотопа ^{57}Co , а для возбуждения элементов с $Z < 23$ – изотоп железа ^{55}Fe .

Выделение из излучения отдельных характеристических линий или разложение его в спектр производится:

- с помощью фильтров, выделяющих характеристические линии;

– посредством монохроматора, в котором дифракционной решеткой служит кристалл с известными межплоскостными расстояниями.

При получении монохроматического излучения с помощью фильтра в качестве материала фильтра выбирают элемент с критическим краем поглощения при нужной аналитической линии.

Например, в приведенном на рис. 3.25 спектре молибдена его линия K_{α} может быть выделена практически без ослабления и искажения с помощью фильтра из циркония, поглощающего большую часть тормозного излучения, а также линию K_{β} испускания молибдена.

Принцип действия анализатора, который разлагает полихроматическое рентгеновское излучение, выделяющее из излучения характеристические линии или разлагающее его в спектр в монохроматические составляющие, показан на рис 49.

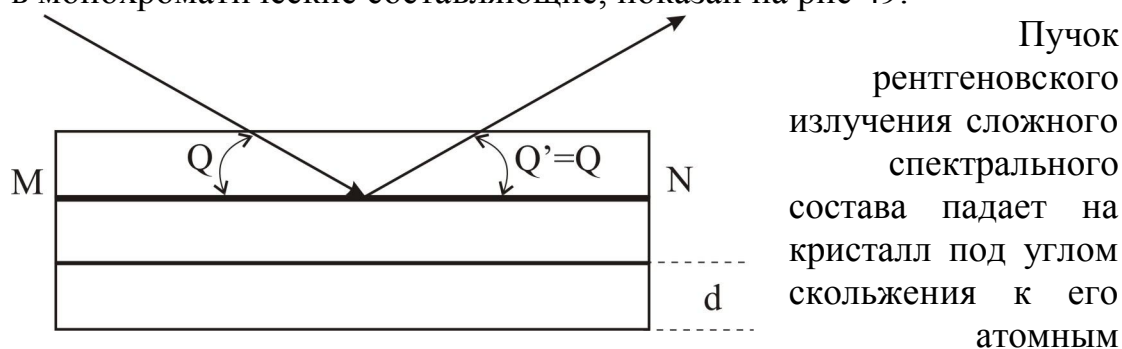


Рис. 49. Принцип действия кристалл-анализатора

Пучок рентгеновского излучения сложного спектрального состава падает на кристалл под углом скольжения к его атомным плоскостям MN. При этом монохроматическое

излучение с длиной волны, удовлетворяющей условию (формула Брэгга): $n\lambda = 2d \sin \theta$, где n – целое число, указывающее порядок спектра; d – расстояние между кристаллическими плоскостями, отражается от плоскости MN в направлении $\theta' = \theta$ и в этом направлении распространяется монохроматический пучок с длиной волны λ . Лучи с длиной волны, не удовлетворяющие формуле Брэгга, рассеиваются и частично поглощаются кристаллом. Изменяя угол скольжения θ полихроматического рентгеновского пучка, можно из него выделить разные монохроматические составляющие с длинами волн λ_1 и λ_2 и т. д. В качестве анализатора обычно применяют плоские кристаллы ($\sim 20 \times 40 \times 1$ мм) из кварца, топаза, фторида лития. Используют также изогнутые кристаллы с таким радиусом кривизны, при котором закон Брэгга выполняется при падении на них расходящихся пучков. Диспергирующее устройства для рентгеновского излучения описанного выше принципа действия называются **кристалл-анализаторами**.

Детекторами рентгеновского излучения служат газоразрядные счетчики Гейгера – Мюллера (рис.49), сцинтилляционные счетчики или специальные сенсibilизированные фотопленки, чувствительные в рентгеновской области спектра. Фотографическая регистрация применяется, преимущественно, в исследовательской работе при изучении широкой области спектра, в том числе для его расшифровки.

В стеклянной колбе 1, наполненной инертным газом под давлением 10–20 мм рт. ст., имеются два электрода: металлический цилиндр 2, являющийся катодом, и по его оси – металлическая нить 3, являющаяся анодом. Источник высокого напряжения 4 создает постоянное электрическое поле между нитью и цилиндром. Счетчик подключен к измерительной схеме 6. Рентгеновский квант, попавший в счетчик, ионизирует газ; образовавшиеся свободные электроны ускоряются электрическим полем в направлении анода и производят дополнительную ионизацию, высвобождая новые электроны. Число ионизированных частиц быстро нарастает по пути от катода к аноду. Таким образом каждый рентгеновский квант образует лавину электронов, которая приводит к кратковременной вспышке самостоятельного электрического тока (разряда) в счетчике. Благодаря этому на сопротивлении 5 происходит падение напряжения, регистрируемое измерительной схемой 6. Она дает показания, пропорциональные общему числу квантов, попавших на счетчик за все время регистрации. Амплитуда импульса не зависит от энергии кванта.

Счетчики Гейгера – Мюллера являются сравнительно медленно действующими приборами, поэтому они отчасти вытеснены сцинтилляционными счетчиками.

Сцинтилляционный счетчик состоит из фотоумножителя 1 и пластинки фосфоресцирующего кристаллического вещества 3 (например, иодида натрия, нафталина), вплотную прилегающей к фотокатоду 4. Рентгеновский квант вызывает в кристалле кратковременную вспышку света, которая выбивает из фотокатода электроны, отчего в электрической цепи фотоумножителя возникает импульс тока. Его усиливает устройство 5, усиленный сигнал измеряется электронной схемой 6.

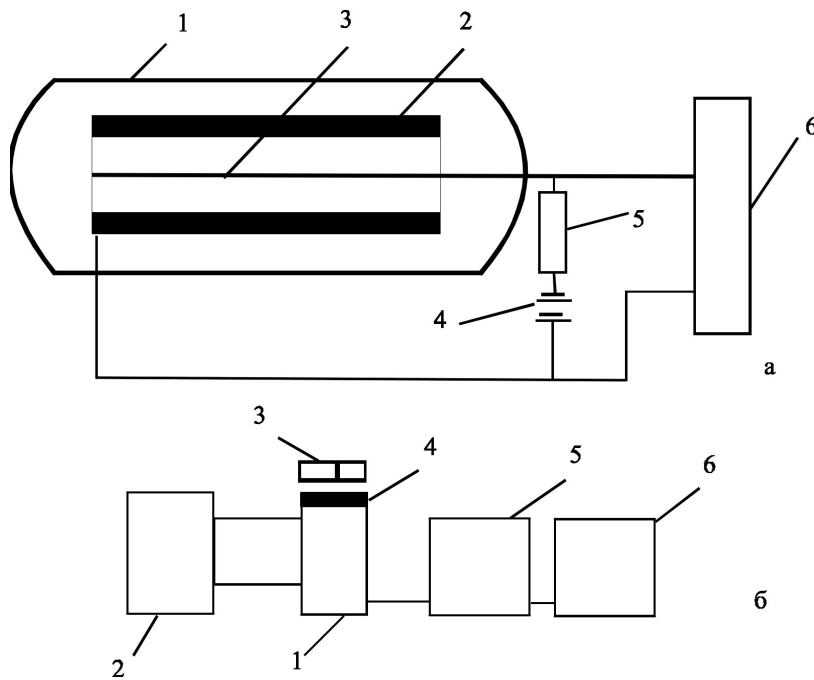


Рис. 49. Приемники излучения: а – газоразрядный счетчик Гейгера-Мюллера (1-стеклянная колба; 2-цилиндрический катод; 3-анодная нить; 4-источник напряжения; 5-сопротивление; 6-измерительное устройство), б – сцинтилляционный (1 – фотоумножитель; 3 – кристалл; 4 – фотокатод; 2,5,6 – устройства электрической цепи

Амплитуда импульса тем больше, чем ярче световая вспышка кристалла, которая, в свою очередь, пропорциональна энергии, а следовательно частоте рентгеновского кванта и обратно пропорциональна его длине волны. Число вспышек за время наблюдения пропорционально числу рентгеновских квантов, попавших на

фосфоресцирующую пластинку.

Сцинтилляционный счетчик позволяет разделять излучение компонентов пробы без спектрального прибора, разделяя импульсы, имеющие разные амплитуды, и благодаря этому непосредственно измерять интенсивность отдельных линий по числу ее импульсов. Для такого измерения применяются специальные амплитудные анализаторы.

Схемы получения рентгеновских спектров

Принципиальное отличие схем получения рентгеновских спектров от схем получения оптических спектров состоит в том, что при рентгеноспектральном анализе отсутствует этап атомизации пробы. Рентгеноспектральный анализ исследуемых образцов может быть проведен:

- по первичным рентгеновским спектрам (рентгеноэмиссионный анализ);
- вторичным рентгеновским спектрам (рентгенофлуоресцентный анализ);
- рентгеновским спектрам поглощения (рентгеноабсорбционный анализ).

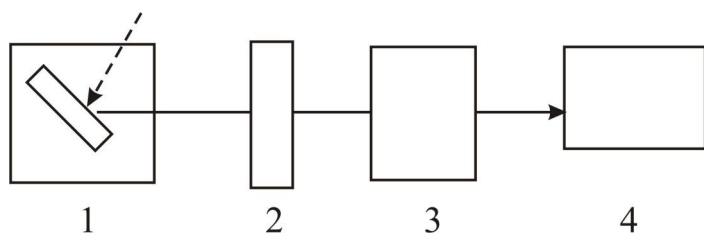


Рис. 50. Схема установки для проведения рентгеноэмиссионного анализа: 1 – рентгеновская трубка; 2 – анализатор излучения; 3 – приемник излучения; 4 – измерительный прибор

При проведении рентгеноэмиссионного анализа (рис. 50) подготовленный к анализу материал помещают на анод рентгеновской трубки, катод которой испускает поток электронов, разгоняемых

приложенным напряжением до энергий, несколько больших энергии краев поглощения определяемых элементов. Под действием электронов проба испускает поток характеристических квантов, который направляется через окошко трубки на анализатор спектров 2, отделяющий аналитические линии. Они регистрируются на фотопленке или электронными приемными устройствами – детекторами излучения 3, установленными за анализатором. Детекторы и измерительные схемы 4 дают электрические сигналы, пропорциональные интенсивности линий. Чтобы по интенсивности электрического сигнала или по почернению фотопленки определить искомую концентрацию, аппаратура калибруется при помощи стандартных эталонных образцов. Для качественного анализа спектра и отыскания нужных линий проводится калибровка по длинам волн.

При проведении рентгенофлуоресцентного анализа используют

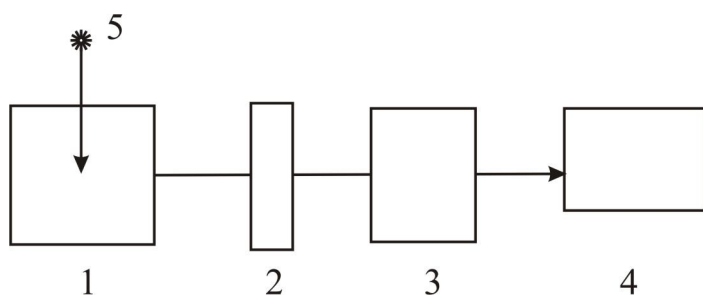


Рис. 51. Схема установки для проведения рентгенофлуоресцентного анализа: 1 – анализируемая проба; 2 – спектральный прибор (анализатор); 3 – приемник излучения; 4 – прибор для измерения интенсивности аналитических линий; 5 – источник рентгеновского излучения;

используют установку, схема которой приведена на рис. 51.

Подготовленная к анализу проба помещается в держатель либо в кювету узла возбуждения спектра. На пробу направляется возбуждающий поток рентгеновских квантов от источника

5. Частоты рентгеновских квантов соответствуют краям поглощения

определяемых элементов. Возбужденное в пробе вторичное рентгеновское излучение направляется на анализатор спектра, отделяющий аналитические линии, которые регистрируются и исследуются, как и в случае первичных спектров.

В отличие от анализа по первичным спектрам при флуоресцентном анализе проба, являющаяся излучателем вторичного спектра, и источник возбуждающего излучения отделены друг от друга. *Достоинствами* рентгенофлуоресцентного метода являются:

- универсальность (возможность определения элементов от Mg до U);
- независимость сигнала от химической формы элемента и агрегатного состояния вещества;
- широкий диапазон определяемых содержаний (10^{-4} –100%);
- высокая точность (погрешность $\sim 1\%$);
- экспрессность;
- относительная простота спектра и его расшифровки.

Метод позволяет анализировать образцы без их разрушения.

Недостатки метода:

- сравнительно высокие пределы обнаружения (нельзя определить содержание ниже 10^{-4} – $10^{-5}\%$);
- неприменимость для определения элементов легче натрия и лишь частичная применимость для обнаружения элементов, стоящих в таблице Менделеева до кальция;
- матричные эффекты, которые, однако, сравнимы с помехами в других методах.

При проведении анализа по спектрам рентгеновского поглощения необходима установка, схема которой представлена на рис. 52.

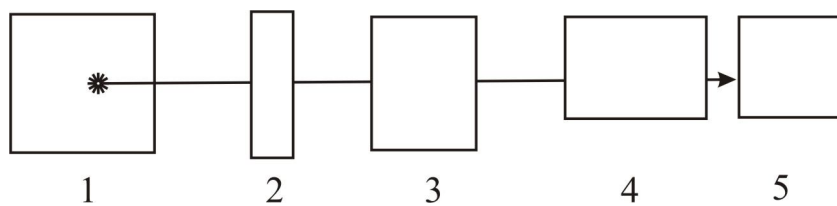


Рис. 52. Схема установки для проведения рентгеноабсорбционного анализа:

1 – источник рентгеновского излучения; 2 – анализируемая проба; 3 – анализатор; 4 – приемник излучения; 5 – измерительный прибор

Подготовленная к анализу проба в виде плоскопараллельного образца устанавливается на пути потока

рентгеновского излучения от источника 1 с непрерывным или линейчатым спектром, кванты которого имеют несколько большие энергии, чем энергии краев поглощения определяемых элементов. Прошедшее через образец излучение разлагается в спектр

спектральным прибором 4, из которого выделяются характеристические линии, поглощаемые определяемым элементом. Они регистрируются приемником 5, интенсивность их измеряется электронной схемой 6. Для определения концентрации каждого элемента интенсивность измеряется дважды – до введения пробы и с пробой, а затем определяется оптическая плотность, по которой при соответствующей калибровке аппаратуры по эталонам измеряется искомая концентрация.

Лекция 21-23. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Классификация фотометрических методов.

Фотометрическим называется метод анализа, основанный на измерении поглощения излучения УФ- и видимого диапазона веществом, находящимся в молекулярном состоянии. В соответствии с классификацией, которую мы уже использовали для спектральных методов, этот метод является методом молекулярной абсорбционной спектроскопии, в основе которой лежит изменение электронно-колебательно-вращательного состояния вещества.

Фотометрический анализ подразделяют на колориметрию, фотометрию и спектрофотометрию. Если определение интенсивности поглощения света тем или иным анализируемым веществом производится визуально, что возможно только, если вещество поглощает видимый свет, метод анализа называют колориметрическим.

Собственно фотометрический и спектрофотометрический методы основаны на применении для оценки интенсивности поглощения света фотоэлектронных устройств – фотоэлементов и фотоэлектронных умножителей. Эти методы могут быть использованы для проведения качественной идентификации и количественного определения не только окрашенных веществ, но и веществ, прозрачных в видимой области спектра. Различие между фотометрией и спектрофотометрией состоит в том, что при проведении фотометрического анализа для монохроматизации излучения, пропускаемого через анализируемую пробу, используют светофильтры, а при проведении спектрофотометрического анализа – монохроматоры призменного или дифракционного типа, что позволяет повысить чувствительность и точность определения, т.к. достигается более точная установка прибора на максимум полосы поглощения определяемого вещества.

Физические основы фотометрии, вид спектров, положение спектральных полос. Какие изменения происходят в молекуле вещества при прохождении через него электромагнитного излучения

УФ и видимого диапазона? Почему одни вещества имеют окраску, а другие бесцветны. Это зависит от того, какие атомы участвуют в образовании молекулы.

При образовании молекул из атомов внешние атомные орбитали перестраиваются, изменяются их энергетические уровни, образуются молекулярные орбитали. При этом считается для упрощения, что внутренние электроны атомов и внешние электроны, не участвующие в образовании связей, сохраняют ту же энергию, что и в индивидуальном атоме.

В зависимости от характера исходных атомных орбиталей, т.е. от того, какие атомы участвуют в образовании молекулы, могут образовываться молекулярные орбитали σ - и π -типа. σ -связями называют связи, которые имеют цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей атомы. π -связи - это связи, симметричные относительно плоскости, проходящей через линию, соединяющую центры атомов (рис.53).

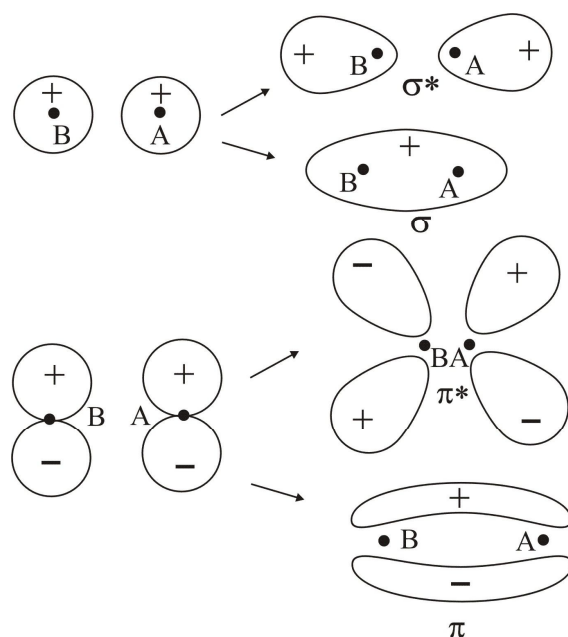


Рис. 53. Схемы образования молекулярных орбиталей

При отсутствии внешнего воздействия максимум электронной плотности в σ - и в π -связях находится между ядрами, стягивая их. Такие орбитали называются связывающими.

Орбитали, не принимающие участия в образовании связей, например, образованные неспаренными электронами азота, кислорода и др., т. н. n-электронами, называются несвязывающими n-орбиталями.

При некоторых условиях, например при воздействии электромагнитного излучения, конфигурация молекулярных орбиталей может измениться – максимум электронной плотности сместится к наружной стороне ядер, увеличивая отталкивание между ними. Образуются т. н. разрыхляющие орбитали, которые обозначаются σ^* и π^* .

Таким образом, при поглощении электромагнитного излучения УФ- и видимого диапазона могут происходить электронные переходы со связывающих σ - и π -орбиталей и несвязывающих n-орбиталей на разрыхляющие σ^* и π^* -орбитали.

Относительные энергии молекулярных орбиталей разных типов представлены на рис. 47. Из этой диаграммы видно, что наибольшую разность энергий имеют σ - и σ^* -орбитали. Вследствие этого σ - σ^* переход может произойти при поглощении веществом излучения с относительно высокой (в пределах рассматриваемого диапазона) энергией и, соответственно, в спектре поглощения полоса поглощения будет наблюдаться в коротковолновой (дальний УФ) области.

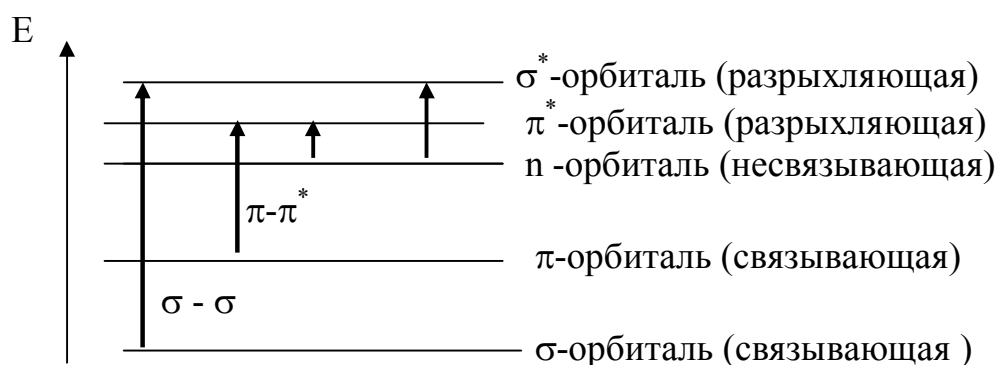


Рис. 54. Относительные энергии молекулярных орбиталей различных типов

Электронные переходы со связывающей π -орбитали на разрыхляющую π^* -орбиталь происходят при поглощении меньшей, но все же достаточно большой энергии, и соответствующие спектральные линии наблюдаются в области среднего ультрафиолета. $n - \pi^*$ и $n - \sigma^*$ -переходы могут происходить при поглощении еще меньших квантов и наблюдаются в области ближнего ультрафиолета или даже в видимой части спектра.

Электронные спектры поглощения вещества – графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн. Способы представления спектров различаются величинами, откладываемыми по осям x и y . По оси абсцисс может быть отложена длина волны, частота, волновое число. По оси y откладывают оптическую плотность, логарифм оптической плотности, пропускание. Выбор системы координат определяется

задачами анализа, исследуемой областью спектра и др. Вид спектров, изображенных в разных системах координат, отличается (рис. 55).

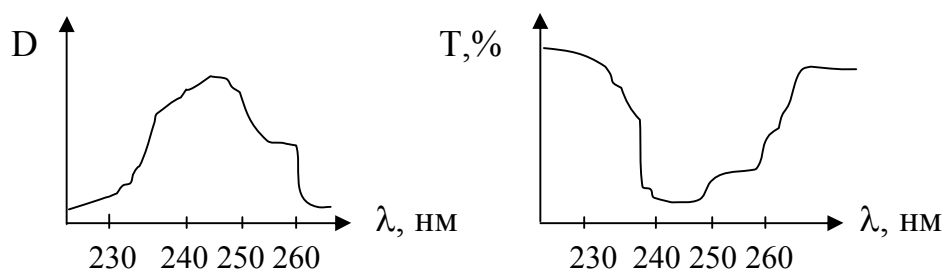


Рис. 55. Вид типичных спектров поглощения в УФ- и видимой области

Т. к. поглощаемая энергия приводит к изменению не только электронного, но и колебательного, и вращательного состояний поглощающих молекул, наблюдаемые спектры поглощения представляют собой широкие полосы с одним или несколькими максимумами в непрерывной области поглощения или несколькими максимумами в различных областях, разделенных областями пропускания.

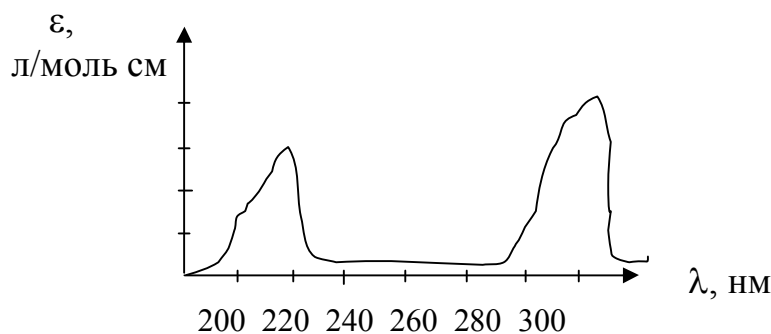


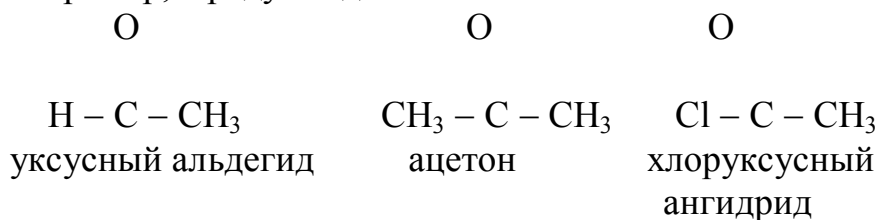
Рис. 56. Вид спектра поглощения в УФ- и видимой области

Обратите внимание на системы координат, в которой могут быть построены спектры поглощения и на их вид (рис. 55–56).

Полосы поглощения в электронном спектре характеризуются длиной волны и интенсивностью, измеряемыми в максимуме. Положение полосы на шкале длин волн определяется разностью энергий состояний, между которыми происходит переход. Интенсивность полосы поглощения определяется вероятностью перехода.

Структурный элемент молекулы, ответственный за появление полосы поглощения в спектре, называют хромофором. Поглощение света данным изолированным хромофором характерно, т.е. имеет определенное значения λ_{\max} и ϵ_{\max} полосы поглощения. Некоторые атомы или группы атомов, присоединенные к хромофорной системе, смещают характерные полосы поглощения. Такие атомы и группы называются ауксохромами.

Например, в ряду соединений:



полоса поглощения хромофорной группы $\text{C}=\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ нм}$), причиной появления которой является $n-\pi^*$ -переход, с увеличением элект-роотрицательности заместителя ($\text{H} \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$) сдвигается в сторону меньших длин волн – синий или гипсохромный сдвиг и некоторое увеличение интенсивности – гиперхромный эффект. Для смещения в сторону длинных волн принят термин красный или батохромный сдвиг, а для понижения интенсивности – гипохромный эффект.

Все эти и другие взаимозависимости, используются для установления строения химических соединений, изучения влияния различных условий на состояние соединения.

Таблица 6

Характеристическое поглощение некоторых хромофоров

Хромофор	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс.}}$, л. моль x см
$\text{C} = \text{C}$	180	10000
$\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C}$	220	20000
C_6H_5	200	7000
	260	200
$-\text{N} = \text{N} -$	350	100
Cl^-	181	10000
Br^-	199,5	11000
I^-	226	12600
OH^-	194	12600
	187	5000
NO_3^-	302,5	7
	193,6	8800

Анионы некоторых элементов при определенных степенях окисления, например хрома, марганца в виде соединений $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , KMnO_4 , поглощают в различных частях видимого диапазона.

Катионы элементов первых периодов системы Менделеева в видимой и ближней УФ-частях спектра не поглощают, т. е. их растворы бесцветны.

Катионы тяжелых металлов поглощают или не поглощают УФ- и видимое излучения в зависимости от заполнения d-орбиталей. При полностью заполненных d-орбиталях, например, у цинка и кадмия, растворы солей бесцветны. У Co, Ni, Cu – элементов, d-орбитали которых недогружены, растворы солей поглощают излучение видимого диапазона.

Как видно из табл. 6, молекулярные спектры поглощения в УФ- и видимой областях (особенно в УФ) имеют низкую специфичность – полосы поглощения многих хромофоров перекрываются, они широкие и очень сильно искажаются примесями, смещаются под действием растворителей. Поэтому проводить идентификацию неизвестного вещества только по его спектру поглощения практически нельзя, за исключением некоторых ионов и их сольваток комплексов, например, лантаноидов (элементы 58–71) актиноидов (элементы 90–103), которые имеют дискретную структуру, сходную со структурой спектров атомарных газов.

Наоборот, для целей количественного анализа фотометрия в различных вариантах используется очень широко. Фото- и спектрофотометрические методики количественного определения разработаны для большинства контролируемых компонентов пищевых продуктов, очень многих компонентов промышленной продукции. По своей применимости в практике заводских, контролирующих и исследовательских лабораторий фотометрия является самым распространенным методом, что объясняется:

а) доступностью, дешевизной, простотой работы и обслуживания используемого оборудования – фотоэлектроколориметров, спектрофотометров;

б) достаточно высокими аналитическими характеристиками метода: предел обнаружения определяемого компонента может достигать 10^{-4} – 10^{-5} %, точность анализа – 1–2 %; метод экспрессен, не требует высокой квалификации персонала при выполнении массовых анализов.

Количественный фотометрический анализ в большинстве случаев основан на переводе определяемого компонента его взаимодействием с соответствующим реагентом в соединение, поглощающее свет УФ- или видимого диапазона, и измерении оптической плотности

$$D_{\lambda} = \lg(I_0/I) \quad (67)$$

или пропускания

$$\tau_{\lambda} = (I / I_0) \cdot 100 \% \quad (68)$$

этого раствора на длине волны λ , соответствующей, как правило, максимуму поглощения (пропускания). Здесь I_0 – интенсивность

излучения источника на длине волны λ ; I – интенсивность этого излучения, прошедшего через кювету с анализируемым веществом.

Соединение анализируемого компонента, поглощающее свет в удобной для проведения анализа части спектра, может быть получено при воздействии неорганических реагентов. Например, при взаимодействии бесцветных соединений Fe(III) с роданидом калия образуется комплекс ярко-красного цвета, при взаимодействии Ni(II) с аммиаком – ярко-синий комплекс. Но таких реакций также сравнительно мало. Чаще для фотометрических определений используются многочисленные реакции неорганических ионов с органическими реактивами, сопровождающимися образованием окрашенных соединений. Например, для определения меди используют дитизон, образующий комплексное соединение, характеризующееся $\lambda_{\max} = 430$ нм. Цинк с дитизоном образует комплекс с $\lambda_{\max} = 538$ нм, никель – с $\lambda_{\max} = 665$ нм.

Оптическая плотность анализируемого раствора связана с его концентрацией и др. условиями измерений законом Бугера-Ламберта-Бера

$$D_{\lambda} = \lg(I_0/I) = \lg(1/T) = \varepsilon_{\lambda} C l, \quad (69)$$

где ε_{λ} , л/моль \times см – молярный коэффициент поглощения или экстинкции. Этот коэффициент является молекулярной характеристикой вещества, не зависящей от концентрации и толщины поглощающего слоя. C – концентрация определяемого компонента, моль/л; l – толщина кюветы, см.

Если закон Бугера–Ламберта–Бера в анализируемой системе соблюдается, то при фиксированной толщине слоя вещества (кюветы) оптическая плотность линейно зависит от концентрации вещества. Однако в реальных системах, как показано на рис. 57, закон Бугера–Ламберта–Бера соблюдается не всегда.

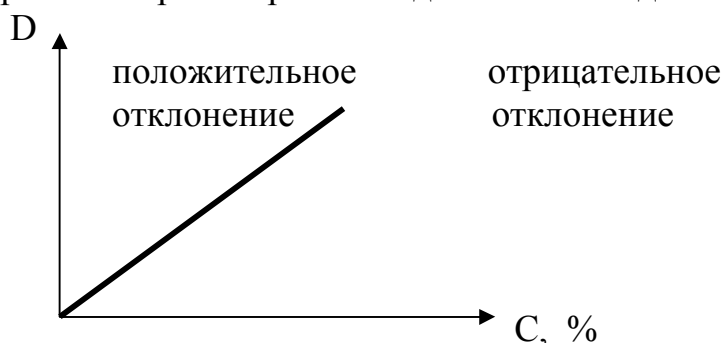


Рис. 57. Зависимость оптической плотности растворов от их концентрации

Причины отклонения D от линейной связи с концентрацией вещества:

а) химические – межмолекулярные взаимодействия компонентов смеси, включая специфические (водородная связь, образование ассоциатов) и химические взаимодействия. Химические отклонения чаще всего существенны при высоких концентрациях вещества;

б) инструментальные – слишком высокая или слишком низкая интенсивность излучения, ширина щели монохроматора, превышает собственную ширину полосы поглощения вещества, а также эффекты отражения, рассеяния излучения.

При проведении количественных определений всегда проводится проверка соблюдения закона светопоглощения и чаще всего строятся градуировочные графики по растворам известной концентрации.

Главное требование к используемым растворителям – отсутствие собственного поглощения растворителя на длине волны, на которой проводится измерение.

При проведении количественных определений всегда осуществляется проверка соблюдения закона светопоглощения и чаще всего строятся градуировочные графики по растворам известной концентрации.

Главное требование к используемым растворителям – отсутствие собственного поглощения растворителя на длине волны, на которой проводится измерение.

Уравнение Бугера – Ламберта – Бера показывает, что основными параметрами фотометрического определения являются длина волны λ , при которой производится измерение оптической плотности D_λ , толщина кюветы l и концентрация C поглощающего раствора. На результаты фотометрических измерений существенное влияние оказывают также различные химические факторы, обуславливающие полноту протекания фотометрической реакции, устойчивость образующихся соединений, поглощающих излучение, и других реактивов, а также иные условия. Поэтому при проведении фотометрического анализа очень важно подобрать оптимальные значения основных влияющих параметров. При этом следует учитывать основные взаимосвязи, описанные ниже.

При определении в растворе одного светопоглощающего вещества длина волны, на которой проводят измерения, как правило, соответствует максимуму его полосы поглощения. Если в спектре этого соединения имеется несколько полос поглощения, для обеспечения максимальной чувствительности анализа измерения проводят, обыкновенно, на длине волны максимума наиболее интенсивной полосы. Если в спектре поглощения вещества имеются плоские максимумы, то фотометрические измерения

предпочтительно проводить на одной из длин волн такого максимума, так как в этом случае на результаты измерений погрешность установки длины волны оказывает меньшее влияние, чем в случае использования острых максимумов или крутоспадающих участков спектральной кривой. Важно также, чтобы чувствительность детектора в области аналитической длины волны была достаточно высокой.

Измерительное устройство фотоэлектроколориметра или спектрофотометра имеет, как правило, постоянную ошибку ΔT в величине коэффициента пропускания T во всем интервале его значений. Ошибка в единицах оптической плотности в связи с этим во всем интервале измеряемых значений не будет одинаковой. Поэтому в большинстве случаев надежнее и удобнее проводить измерение коэффициента пропускания, а не оптической плотности. Однако следует учитывать, что при одной и той же абсолютной погрешности ΔT абсолютная погрешность измерения определяемой концентрации ΔC существенно возрастает при увеличении концентрации раствора, а относительная ошибка $\Delta C/C$ уменьшается с ростом концентрации и повышается с увеличением абсолютной ошибки ΔC . Относительная ошибка определения концентрации $\Delta C/C$, как показали теоретические расчеты и экспериментальные наблюдения, достигается при том условии, когда оптическая плотность фотометрируемого раствора составляет примерно 0,6–0,7. Расчеты и опыт показали также, что прямое фотометрирование растворов, имеющих $0,03 \geq D \geq 2,0$, характеризуется большими погрешностями. Эффективным способом анализа интенсивно окрашенных растворов является применение методов дифференциальной фотометрии.

Как видно из уравнения, выражающего закон Бугера – Ламберта – Бера, при прочих равных условиях анализ будет тем более чувствительным, чем больше толщина слоя поглощающего вещества. Однако с увеличением толщины поглощающего слоя возрастают потери, связанные с рассеянием света, и поэтому практические измерения редко проводятся с использованием фотометрических кювет толщиной, превышающей 5 см.

Поскольку в уравнение основного закона светопоглощения входит концентрация окрашенного (светопоглощающего) соединения, превращение определяемого компонента в такое соединение является очень важной операцией. На полноту протекания превращения и аналитические характеристики фотометрического анализа очень большое влияние оказывают концентрационные условия проведения фотометрической реакции.

Превращение определяемых компонентов в окрашенные соединения в фотометрическом анализе чаще всего проводится с использованием реакций окисления-восстановления и комплексообразования. Окислительно-восстановительные реакции, как правило, протекают практически до конца. Концентрационные условия протекания реакций комплексообразования осложняются, например, процессами комплексообразования, недостаточной стабильностью образующегося комплекса, собственной окраской применяемого реагента. Действие большинства этих факторов можно предвидеть, если реакция, используемая для получения окрашенного соединения, хорошо изучена, известны константы диссоциации применяемых реагентов, константы устойчивости комплексных соединений и т. д. Опираясь на эти данные можно рассчитать, например, при какой концентрации реагентов, при каких значениях рН будет достигнута необходимая полнота реакции, как будут влиять другие компоненты анализируемой системы и т. д.

Если окрашенное соединение образовано анионом сильной кислоты, как, например, при определении висмута в виде иодидного комплекса, то реакцию проводят при постоянной концентрации реактива в кислой среде, обеспечивающей подавление гидролитических процессов. Концентрация аниона в таких системах от кислотности среды не зависит. При использовании в качестве реагента слабой кислоты, например при определении железа в виде сульфосалицилатного комплекса, рН раствора должен находиться в слабокислой области, в которой диссоциация кислот достаточна и концентрация реагента постоянна. При этом особое внимание следует уделить обеспечению постоянства рН во всех исследуемых растворах.

Свойства светопоглощающих соединений многообразны и индивидуальны. Для выяснения оптимальных условий фотометрического анализа каждая система требует специального физико-химического исследования с целью установления состава образующихся соединений, констант равновесия и т. д.

Количественный фотометрический анализ может быть осуществлен методом калибровочного графика, методом молярного коэффициента экстинкции, методом добавок, методом дифференциальной фотометрии.

Метод калибровочного графика состоит в том, что в координатах «оптическая плотность – концентрация» с использованием минимум трех стандартных растворов светопоглощающего соединения определяемого компонента строят калибровочный график, который, как следует из закона Бугера –

Ламберта – Бера, должен представлять собой прямую, проходящую через начало координат.

При отклонениях от закона Бугера – Ламберта – Бера, т. е. при нарушении линейной зависимости оптической плотности раствора от его концентрации, число точек на графике должно быть увеличено.

Применение калибровочных графиков является самым распространенным и точным методом фотометрических измерений. Основные ограничения использования этого метода связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом влияния других компонентов, которые находятся в анализируемой пробе, сами не определяются, но оказывают влияние на результаты анализа.

Метод молярного коэффициента поглощения состоит в том, что определяют оптическую плотность нескольких растворов D_{cm} , для каждого раствора находят $\epsilon_{ст.} = D_{cm}/C_{cm}$ и полученное значение ϵ усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора D_x и рассчитывают концентрацию C_x по следующей формуле:

$$C_x = \frac{D_x}{\epsilon l} \quad (70)$$

Применение этого метода ограничено тем, что анализируемая система по крайней мере в диапазоне исследуемых концентраций должна строго подчиняться закону Бугера – Ламберта – Бера.

Метод добавок используется при анализе растворов сложного состава, так как позволяет автоматически учесть влияние мешающих компонентов. Сущность метода состоит в том, что сначала определяют оптическую плотность D_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации C_x , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента C_{cm} и вновь измеряют оптическую плотность $D_{x+ст}$

Оптическая плотность D_x анализируемого раствора равна

$$D_x = \epsilon l C_x, \quad (71)$$

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного составляет

$$D_{x+cm} = \epsilon l (C_x + C_{cm}). \quad (72)$$

Решая уравнение относительно C_x , получаем

$$D_x(C_x + C_{cm}) = D_{x+cm} C_x \quad (73)$$

или

$$C_x = \frac{C_{cm} D_x}{D_{x+cm} - D_x} \quad (74)$$

Метод добавок применим для систем, подчиняющихся закону Бугера – Ламберта – Бера. В противном случае можно использовать калибровочный график, полученный с применением анализируемого раствора в качестве фона.

Метод дифференциальной фотометрии используется при фотометрировании интенсивно окрашенных растворов. В обычной фотометрии сравнивается интенсивность света I_x , прошедшего через анализируемый раствор неизвестной концентрации, с интенсивностью света I_0 , прошедшего через растворитель. Коэффициент пропускания такого раствора равен отношению интенсивностей

$$T_x = \frac{I_x}{I_0} \quad (75)$$

В дифференциальной фотометрии второй луч света проходит не через растворитель, а через окрашенный раствор известной концентрации – так называемый раствор сравнения концентрации C_{cp} . Интенсивность этого света обозначим через I_{cp} , а интенсивность света, прошедшего через анализируемый раствор, I_x . Отношение интенсивностей I_x/I_{cp} называют условным коэффициентом пропускания T_x' :

$$T_x' = \frac{I_x}{I_{cp}}. \quad (76)$$

Отношение I_{cp} к I_0 характеризует коэффициент пропускания раствора сравнения T_{cp} .

$$T_{cp} = I_{cp}/I_0. \quad (77)$$

Так как $I_x = T_x I_0$, а $I_{cp} = T_{cp} I_0$, то $I_x/I_{cp} = T_x' = T_x/T_{cp}$, либо, перейдя от коэффициентов пропускания к величинам оптических плотностей:

$$D_x' = D_x - D_{cp} \text{ или } D_x' = \varepsilon l C_x - D_{cp}, \quad (78)$$

где D_x' – относительная оптическая плотность.

Это уравнение показывает, что относительная оптическая плотность, как и истинная оптическая плотность пропорциональна концентрации окрашенного вещества, однако прямая $D_x' - C$ не проходит через начало координат (рис. 58).

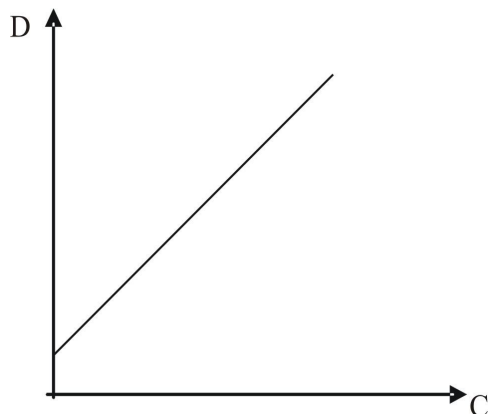


Рис. 58. Калибровочный график дифференциальной фотометрии

Пусть, например, оптическая плотность анализируемого раствора равна 4,0. Эту величину обычной фотометрией достаточно точно измерить нельзя. Взяв вместо растворителя раствор с $D_{cp} = 3,0$, получаем относительную оптическую плотность $D_x' = D_x - D_{cp} = 4,0 - 3,0 = 1,0$. Эту величину оптической плотности можно измерить с достаточной точностью.

Таким образом, дифференциальная фотометрия существенно расширяет область концентраций, доступную для точных фотометрических измерений. Кроме того, точность методик дифференциальной фотометрии превышает точность методик, основанных на классической фотометрии. При этом нужно помнить, что, как показывают теоретические расчеты и экспериментальные данные, наиболее точные результаты достигаются в том случае, когда оптическая плотность раствора сравнения максимальна, а относительная оптическая плотность минимальна.

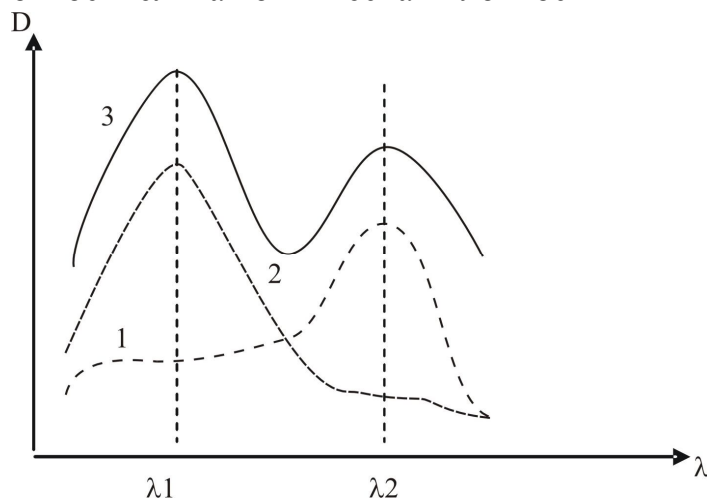


Рис. 59. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси: 1— спектр компонента А; 2— спектр компонента В; 3— суммарный спектр

Фотометрия и спектрофотометрия могут быть продуктивно использованы для анализа многокомпонентных систем. Если полосы поглощения двух или более веществ, находящихся в одном растворе,

перекрываются, то анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности. В случае перекрывания полос (рис. 4.6) для анализа смеси используют методы, основанные на законе аддитивности оптических плотностей. Наиболее известен из них метод Фирордта, заключающийся в измерении оптической плотности смеси при нескольких длинах волн и составлении системы уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси. Пусть для смеси двух компонентов с концентрациями C_1 и C_2 измерены оптические плотности D_1 и D_2 при длинах волн λ_1 и λ_2 соответственно (рис. 59).

Тогда

$$D_1 = \varepsilon_{1,\lambda_1} C_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_1} C_2 l \quad (79)$$

$$D_2 = \varepsilon_{1,\lambda_2} C_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_2} C_2 l \quad (80)$$

Система уравнений с двумя неизвестными решается обычными приемами:

$$C_1 = \frac{\varepsilon_{2,\lambda_2} D_1 - \varepsilon_{2,\lambda_1} D_2}{(\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda_2} - \varepsilon_{1,\lambda_2} \varepsilon_{2,\lambda_1}) l} \quad (81)$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon_{1,\lambda_1} D_2 - \varepsilon_{1,\lambda_2} D_1}{(\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda_2} - \varepsilon_{1,\lambda_2} \varepsilon_{2,\lambda_1}) l} \quad (82)$$

Обычно (но не обязательно) λ_1 и λ_2 соответствуют максимумам спектров поглощения веществ. Применение метода Фирордта требует подчинения обоих компонентов основному закону светопоглощения и предварительного определения молярных коэффициентов поглощения веществ при двух длинах волн.

Если в многокомпонентной системе нужно определить только один компонент, то все остальные компоненты называют примесями, составляющими фон. В этом случае можно провести спектрофотометрический анализ без отделения примесей, используя метод добавок, метод базовой линии, метод Аллена и др.

Метод Аллена основан на измерении оптической плотности исследуемого раствора при трех длинах волн λ_1 , λ_2 и λ_3 , равноотстоящих друг от друга (рис. 4.7). Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$C = \frac{2D_{\lambda_2} - D_{\lambda_1} - D_{\lambda_3}}{(2\varepsilon_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_3}) l} \quad (83)$$

Условием применимости метода является линейный характер поглощения примеси в интервале длин волн $\lambda_1 - \lambda_2$.

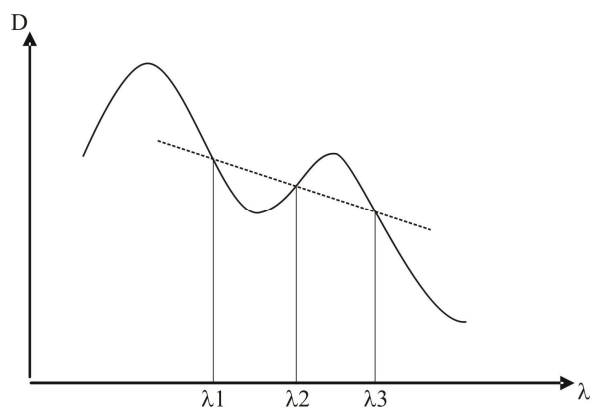


Рис. 60. Иллюстрация метода Аллена

Спектрофотометрия широко используется не только для количественного анализа, но и для определения числа компонентов системы, состава комплексных соединений, констант равновесия химических систем, решения других исследовательских задач.

Приборы, которые используются для проведения фотометрического и спектрофотометрического анализа – фотоэлектроколориметры и спектрофотометры. Они должны выполнять две основные задачи:

- разлагать полихроматический свет по длинам волн и выделять нужный интервал длин волн;
- оценивать поглощение света веществом при выбранной длине волны.

Каждый прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монокроматор у спектрофотометра или светофильтр у фотоэлектроколориметра), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала (шкалу или цифровой счетчик).

Типичные источники излучения в фотометрии – лампа накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая или галогенокварцевая лампы. Эти источники дают излучение в широкой области спектра, поэтому излучение нужно монохроматизировать.

В фотометрии измеряется не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора, оптическая плотность которого принята за ноль (раствор сравнения). Кювету, в которую помещают исследуемый раствор, называют рабочей, а кювету для раствора сравнения – кюветой сравнения. Обе кюветы должны быть по возможности идентичными. Основное требование к кюветам – прозрачность в наблюдаемой области спектра. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла, для УФ-области кюветы должны быть изготовлены из кварца.

Приемники излучения – фотоэлементы и фотоумножители. Приборы могут иметь однолучевую и двухлучевую оптические схемы.

Применение фотометрии в контроле качества продукции. Применение этого вида анализа в контроле качества продукции как пищевого, так и промышленного назначения самое широкое и разнообразное. Фотометрия используется для количественного определения таких компонентов продуктов питания как белки, сахара, жиры, нитриты и нитраты, токсичные элементы. Она используется при определении содержания многих компонентов разнообразных промышленных товаров. Широкое применение метода связано, в первую очередь, с доступностью, дешевизной и простотой обслуживания приборов, используемых для осуществления метода, – фотоэлектроколориметров и спектрофотометров. При этом аналитические характеристики метода достаточно высокие. Например, чувствительность большинства разработанных фотометрических методик достигает 10^{-5} моль/л, точность определения – 1–2 %. Метод в отношении многих определяемых компонентов отличается высокой универсальностью и избирательностью.

Лекция 24-25. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Физические основы ИК-спектроскопии. Поглощение веществом излучения ИК-диапазона – это уникальное в своем роде физическое свойство. Не существует двух соединений с различающимися структурами (за исключением оптических изомеров), но с одинаковыми ИК-спектрами. В некоторых случаях, например у полимеров с близким молекулярным весом, различия могут быть практически мало заметными, но они всегда есть. В большинстве случаев ИК-спектры являются «отпечатками пальцев» молекул, по которым легко отличить одно соединение от другого.

ИК-областью обычно считают диапазон электромагнитного излучения, начиная с красного края видимого спектра (т.е. 0,76 мкм или $\nu = 10^4 / \lambda = 13100 \text{ см}^{-1}$). Между 0,76 мкм (13100 см^{-1}) и 2,8 мкм (3600 см^{-1}) располагается т.н. ближняя ИК-область. Под воздействием этого излучения, имеющего сравнительно высокую энергию, еще возможно изменение электроно-колебательно-вращательного состояния молекул. Аналитически полезная (фундаментальная) ИК-область, в которой наблюдаются инфракрасные спектры молекул, являющиеся результатом энергетических переходов внутри колебательно-вращательных уровней основного электронного состояния, распространяется от 3600 см^{-1} до 300 см^{-1} (33 мкм). Диапазон от 300 см^{-1} до 20 см^{-1} (500 мкм) составляет дальнюю ИК-область, в которой происходит изменение чисто вращательного состояния молекул.

ИК-спектры поглощения образуются в результате селективного поглощения распространяющегося в веществе ИК-излучения, когда его частота совпадает с некоторыми собственными колебаниями атомов в молекулах, а в твердом веществе – с частотами колебаний кристаллической решетки, а также с частотами вращения молекулы как целого. В результате селективного поглощения в непрерывном спектре поглощения источника, прошедшего через вещество, образуются «провалы» полосы поглощения. В общем случае нелинейная молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N - 6$ колебательных частот нормальных колебаний и, следовательно, такое же число полос поглощения ИК-излучения.

Для того чтобы было возможно поглощение излучения молекулой, кроме совпадения энергий, необходимо выполнение и других требований. Одним из условий того, чтобы молекулы могли поглощать ИК-излучение с переходом в возбужденные колебательные состояния, является изменение дипольного момента молекулы при ее колебании (первое правило отбора). Колебания молекул, не сопровождающиеся изменением или возникновением дипольного момента молекулы, в ИК-области не проявляются, т.к. отсутствует взаимодействие диполя с электромагнитным излучением ИК-диапазона, выражающееся в его поглощении. Таким образом, молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов, в ИК-области не поглощают.

Энергия колебаний на молекулярном уровне квантована. Второе правило отбора определяет, что при поглощении излучения могут происходить только переходы с основного электронного уровня на первый колебательный уровень, т.е. разрешенным является переход $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ (рис. 51).

Частота, соответствующая энергии такого перехода, называется основной частотой. Однако на практике второе правило отбора часто нарушается и в спектрах поглощения реальных молекул при частоте, равной удвоенной частоте основного перехода, появляется

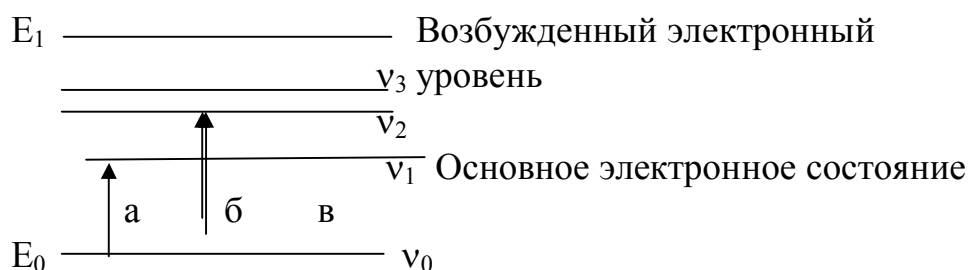


Рис. 61. Изменение энергетического состояния молекулы при поглощении ИК-излучения. Переходы, соответствующие основной частоте поглощения (а), первому обертону (б), второму обертону (в).

первый обертон, при утроенной частоте – второй обертон, интенсивность которых на порядок и, соответственно, на два порядка меньше интенсивности линии на основной частоте.

Колебания связей в молекулах делятся на валентные и деформационные. Валентные колебания приводят к изменению длин связей в молекулах и подразделяются на симметричные (рис. 62, а) и анти-симметричные (рис. 62, б).



Рис. 62. Типы валентных колебаний в молекулах

Валентные колебания для своего возбуждения требуют сравнительно больших энергий и проявляются в области сравнительно больших частот.

Деформационные колебания приводят к изменению углов между связями. Различают деформационные колебания следующих типов (рис. 63):

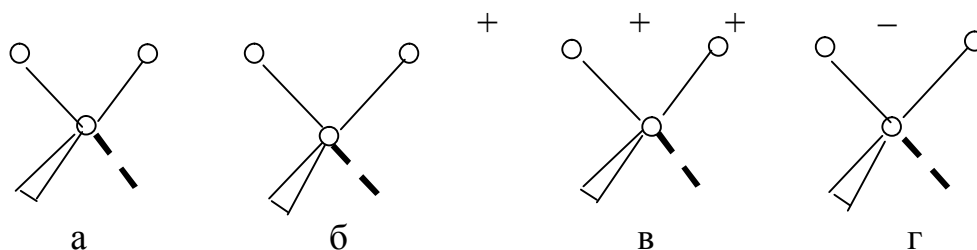


Рис. 63. Типы деформационных колебаний в молекуле: а – ножничные; б) – маятниковые (качающие); в – веерные; г – крутильные. «+» и «-» означают колебания, перпендикулярные к плоскости рисунка.

Деформационные колебания требуют меньших затрат энергии и, следовательно, обнаруживаются в области меньших частот. Так, например, валентные колебания связей С–Н проявляются в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, а деформационные – в области $1000\text{--}650\text{ см}^{-1}$.

Чисто валентные и чисто деформационные колебания бывают редко. Для большинства молекул характерны смешанные колебания.

ИК-спектры принято представлять в виде графической зависимости пропускания излучения T , выраженного в %, от волнового числа ν , выраженного в см^{-1} . Эти спектры более сложны, чем электронные спектры, т. к. в ИК-области проявляется большое число колебаний молекулы. Как правило, ИК-спектр соединения –

это набор большого числа полос, которые часто перекрываются одна другой. Пример ИК-спектра приведен на рис.64.

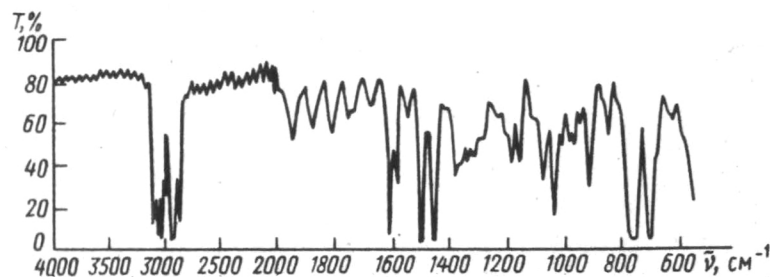


Рис. 64. ИК-спектр пленки полистирола

Основные характеристики ИК-спектра:

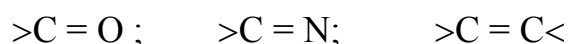
- число полос поглощения;
- их положение, определяемое частотой или длиной волны в максимуме поглощения;
- ширина и форма полос;
- величина пропускания (поглощения) в максимуме в %.

Эти параметры спектров определяются химическим составом и структурой молекул поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления, природы растворителя и др. условий. Анализ такого спектра и отнесение тех или иных полос поглощения к соответствующим валентным и деформационным колебаниям молекул связаны с большими трудностями.

Все колебания, происходящие в многоатомной молекуле, подразделяют на скелетные и колебания характеристических групп. Скелетные колебания – это колебания, в которых все атомы «скелета» молекулы участвуют примерно в одинаковой степени, как целое. Частоты скелетных колебаний обычно находятся в области $1800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и характерны для линейных и разветвленно-цепных фрагментов молекулы. При этом отдельные полосы приписать отдельным колебаниям практически невозможно, но совокупность наблюдаемых полос достаточно точно характеризует данную молекулярную структуру. Положение этих полос очень чувствительно к природе заместителя, находящегося в цепи или кольце. Такие полосы часто называют «отпечатками пальцев», поскольку уже по их присутствию в спектре может быть опознана молекула или ее структурный фрагмент.

Частоты колебаний характеристических групп сравнительно слабо зависят от строения всей молекулы в целом. При этом группы атомов, входящих в состав молекулы и содержащие легкие элементы

(такие группы, как $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{N}$, $-\text{C}=\text{O}$) поглощают высокочастотное излучение. Наличие тяжелых атомов ($-\text{C}-\text{Cl}$; $-\text{C}-\text{Br}$ и др.) снижает характеристические частоты поглощения. Характер химической связи отражается, кроме того, и на интенсивности соответствующих полос. У полярных связей спектральные полосы, как правило, более интенсивны, чем у менее полярных. Например, в ряду



полярность связи уменьшается слева направо. Аналогично изменяется и интенсивность соответствующих полос. То же самое наблюдается и для ряда



Характеристические частоты поглощения приведены в литературе в специальных таблицах.

Кроме того, в литературе приводятся т.н. корреляционные таблицы, в которых отобрано влияние на частоту поглощения характеристической группы ее окружения.

Подготовка проб к анализу. Пробы вещества, анализируемого ИК-спектроскопией, могут находиться в газообразном, жидком, суспендированном состоянии в специальных кюветах, прозрачных для ИК излучения, или в твердом виде – в таблетках или в виде пленок. Для большинства газообразных образцов необходимы специальные кюветы с длинными путями поглощения.

Во многих случаях предпочтительно приготовление образцов в виде растворов. Это предпочтение обусловлено высокой воспроизводимостью получаемых спектров, возможностью простого проведения количественного анализа.

Для получения ИК-спектра раствора необходимо использовать те из растворителей, которые имеют окна прозрачности (т. е. не поглощают ИК-излучение сами) в области нахождения основных полос поглощения исследуемого вещества. Кроме того, необходимо, чтобы образец был достаточно растворим для получения требуемой концентрации, а растворитель – химически инертным по отношению к образцу.

Обычно для снятия спектра в области $625-4000 \text{ см}^{-1}$ используют CCl_4 , в области $1330-4000 \text{ см}^{-1}$ – C_2Cl_4 , CS_2 в области $625-1330 \text{ см}^{-1}$. Растворителей, совершенно не влияющих на растворенное вещество, не существует, но указанные неполярные растворители дают минимальный эффект взаимодействия. Кроме указанных растворителей, в ИК-спектроскопии применяются трихлоруглерод, диоксан, метанол, пиридин, нитрометан, диметилформамид. Растворяющее действие этих веществ обусловлено их

полярной природой, что приводит к сильному ИК-поглощению и взаимодействию с растворенным веществом.

При приготовлении растворов необходимо следить за тем, чтобы и исследуемое вещество, и растворитель не содержали влаги, т. к. наличие влаги может привести к искажению спектра и помутнению ИК-прозрачных окон используемых кювет.

Большинство веществ дает качественные спектры диапазона $625\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при концентрации $0,1\text{ г/мл}$ в кювете толщиной $0,1\text{ мм}$.

Таблица 7

**Характеристические частоты колебаний
некоторых групп атомов**

Группа	Характеристическая частота поглощения, см^{-1} (ν)
–ОН	3600–2500 – валентные колебания
	1250–1400 – деформационные колебания
–NH ₂	3400 – валентные колебания
–CH ₃	2962 – асим. валентные колебания
	2872 – сим. валентные колебания
	1460 – деформационные колебания
	1380 – деформационные колебания
–CH ₂ –	2926 – асим. валентные колебания
	2853 – сим. валентные колебания
	1467 – деформационные колебания
	1300 – деформационные колебания
	720 – деформационные колебания
	2890 – валентные колебания
= CH –	1700–1600 – валентные колебания
Кристаллизова нная и адсорбированн ая вода	900–1100 – валентные колебания
Si–O	668 – деформационные колебания
	430–460 – деформационные колебания
H ₂ PO ₄ [–]	1300–1700 – комбинационные колебания
HPO ₄ ^{2–}	2800 – 2500 – комбинационные колебания
SO ₄ ^{2–}	960 – 1030 – сим. валентные колебания
	1040 – 1210 – асим. валентные колебания

Окончание таблицы 7

Группа	Характеристическая частота поглощения, см ⁻¹ (ν)
SO ₄ ²⁻	450 – деформационные колебания
	570–680 – деформационные колебания
CO ₃ ²⁻	890–800 – валентные колебания
	2250 – валентные колебания
	2220 – валентные колебания

Такие сильно поглощающие вещества как фтор- или кремнийорганические соединения, разбавляют до концентрации 0,02 г/мл.

Очень важно стандартизировать растворители и условия разбавления, т. к. спектры при разбавлении или изменении растворителя могут существенно изменяться.

Одним из простейших методов приготовления образцов является метод жидкой пленки. Он применим к нелетучим, нереакционноспособным образцам жидкостей, не растворимых в растворителях, прозрачных в ИК-области. Капля исследуемого вещества наносится между двумя солевыми пластинками, которые сжимаются. Очевидно, что спектры, полученные таким способом, не очень воспроизводимы.

При исследовании полимеров, растворимых в летучих растворителях, пленки можно получить испарением растворителя. Тонкий слой раствора полимера наносят на окно кюветы, солевую пластинку, быстро высушивают. Полученные таким способом спектры обычно свободны от мешающего влияния растворителей.

Часто образцы пленкообразующих полимеров готовят нанесением раствора полимера на подложку, затем сушат полимер, снимают пленку с подложки и снимают спектр пленки.

Образцы твердых веществ, не растворимых в пригодных для ИК-спектроскопии растворителях, готовят в виде суспензий в вазелиновом масле или KBr. Вазелиновое масло (высококипящая фракция нефти, содержащая насыщенные углеводороды со средним составом C₂₅) широко используется в ИК-спектроскопии. Его недостаток – сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний СН-связей (2800–3000 и 1350–1500 см⁻¹). Это затруднение можно преодолеть, используя хлорированные и фторированные масла. При

подготовке суспензии важно добиться, чтобы размер растертых частиц исследуемого вещества был меньше длины волны ИК-излучения. Для этого 10–20 мкг вещества растирают в агатовой ступке, после чего добавляют каплю вазелинового масла и продолжают растирание до получения однородной массы. Полупрозрачная паста наносится на солевое окно с помощью шпателя и раздавливается вторым окном. Качество получаемого спектра очень сильно зависит от качества приготовления суспензии.

Метод взвесей в КВг, называемый методом прессования таблеток, состоит в тщательном перемешивании тонкоизмельченного образца с порошком КВг или другого галогенида щелочного металла с последующим прессованием смеси в пресс-форме, в результате чего получается прозрачная или полупрозрачная таблетка. Преимущества метода прессования таблеток следующие:

- отсутствие большинства мешающих полос поглощения;
- возможность контроля за концентрацией образца;
- удобство хранения образцов.

При приготовлении таблеток с КВг могут использоваться те же методы измельчения, что и для приготовления суспензий в вазелиновом масле. Те же требования предъявляются и к размеру частиц.

Наилучшие результаты получают при тщательном отдельном растирании образца и последующем смешении его (без растирания) с порошком КВг.

Недостатки метода прессования таблеток связаны с возможным изменением кристаллической структуры и состава образца. Спектры твердых веществ, обладающих полиморфизмом, будут различаться в зависимости от степени размола и величины давления. Спектры фенолов и органических кислот будут различаться в зависимости от степени их адсорбции на частицах КВг или других галогенидов щелочных металлов.

Наиболее целесообразно применять метод прессования таблеток с КВг для получения ИК-спектров образцов, которые

- нерастворимы в обычных ИК растворителях;
- аморфны или имеют устойчивую кристаллическую структуру;
- не содержат ионов, способных к обмену.

Особенности конструкций ИК-спектрометров.

Спектрофотометры для ИК-области состоят из тех же узлов, что и абсорбционные спектрометры для видимой и УФ-областей, однако

отличаются от них по конструктивному исполнению узлов и используемым материалам.

Источники излучения, используемые в ИК-спектрофотометрах, должны давать непрерывный спектр излучения ИК-диапазона. Наиболее распространенными источниками для области $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ являются глобар, представляющий собой стержень из карбида кремния, и штифт Нернста, состоящий из смеси оксидов циркония, иттрия и тория. Источники с несколько более низкой излучательной способностью, но с гораздо большим временем жизни изготавливают из нихромовой проволоки, свернутой в плотную спираль.

Оптическая система ИК-спектрофотометра изготавливается не из стекла или кварца, которые сами поглощают излучение в этой области, а из других материалов. В них также практически не применяются линзы. Их заменяют специальные вогнутые зеркала, т.к. обычные линзы и зеркала сами сильно поглощают излучение источника.

В качестве диспергирующего элемента монохроматора используют призмы и дифракционные решетки.

Для работы в ИК-области призма и оптика должны быть изготовлены из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, т. к. они пропускают ИК-излучение (LiF прозрачен для ИК-излучения до 1600 см^{-1} , CaF_2 – до 10000 см^{-1} , NaCl – до 600 см^{-1} , KBr – до 400 см^{-1} , CsBr - до 250 нм). Набором призм для более полного охвата всей ИК-области снабжены выпускавшиеся в СССР спектрофотометры ИКС-11, ИКС-14, приборы ИР-10, Specord (Германия), S-25 (Франция). Из этих материалов изготавливаются также и окна кювет, в которые помещаются анализируемые растворы.

В качестве приемников излучения чаще всего применяют термоэлементы, болометры, а также пневматические приемники.

Термоэлемент – это спай разнородных металлов, в котором при нагревании возникает термоэлектродвижущая сила, величина которой пропорциональна температуре.

Болометры – тепловые неселективные приемники излучения, основанные на изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента из металла, полупроводника или диэлектрика при его нагревании вследствие поглощения измеряемого потока излучения. Термочувствительный элемент металлического болометра представляет собой слой металла (Pt , Ni , Au , Bi) толщиной $0,1\text{--}1,0\text{ мкм}$, поверхность которого для улучшения поглощения в широкой области спектра покрыта чернью.

В полупроводниковых болометрах используют оксиды Mn, Ni, Co, а также пленки Ge и Si.

В пневматическом приемнике Галея используется тепловое расширение газа, находящегося в зачерненной приемной камере, задняя стенка которой представляет собой гибкую пленку с зеркальным покрытием с внешней стороны.

Интерпретация ИК-спектров. При интерпретации ИК-спектров может быть поставлено несколько задач:

- требуется подтверждение идентичности анализируемого образца и вещества известного строения;
- необходимо идентифицировать неизвестное вещество;
- необходимо проанализировать смеси веществ;
- необходимо провести количественный анализ.

Если анализируемое вещество является уже известным соединением и требуется подтвердить идентичность анализируемого образца и вещества известного строения, проще всего сравнить полученный спектр анализируемого вещества с т.н. эталонным спектром – качественным спектром данного соединения, имеющимся в литературе или снятым самим исследователем в аналогичных условиях. Трудоемкое отнесение каждой имеющейся в спектре полосы поглощения к конкретным валентным или деформационным колебаниям является излишним.

Для того чтобы охарактеризовать неизвестное вещество по ИК-спектру, стандартного подхода нет. К тому же не все неизвестные вещества можно идентифицировать. Во многих случаях можно только ориентировочно идентифицировать их основные функциональные группы. Но, с другой стороны, иногда достаточно получить подтверждение, что данная структура или характеристическая группа отсутствует, чтобы считать задачу идентификации выполненной.

Для того чтобы упростить интерпретацию ИК-спектра неизвестного вещества, необходимо предварительно собрать максимум информации о нем, используя другие методы исследования. Например, необходимо определить температуру плавления твердого вещества или температуру кипения жидкого, определить растворимость анализируемого вещества в растворителях различных классов, исследовать поведение вещества в пламени. Это позволит во многих случаях сделать предварительное заключение о принадлежности анализируемого вещества к какому-то классу веществ. Необходимо также убедиться, действительно ли образец является достаточно чистым или он содержит два или более компонента, т.к. интерпретация спектра

смесей на основании характеристических частот поглощения групп атомов очень сильно затруднена.

После этой предварительной работы необходимо снять спектр и приступить к его интерпретации с использованием корреляционных таблиц и диаграмм. Корреляционные таблицы указывают наиболее вероятную область появления частоты поглощения определенной функциональной группы, определенную эмпирически в результате изучения большого числа известных структур. Т. к. точное положение частоты поглощения группы атомов зависит от многих факторов, то области поглощения могут быть широкими и значительно перекрываться друг с другом.

Проанализировав спектр по различным областям ИК-диапазона, идентифицировав отдельные полосы поглощения и используя имеющуюся информацию о физико-химических характеристиках ($t_{пл.}$, $t_{кип.}$, n_D^{20} и др.), можно сделать предположение о структуре анализируемого соединения. Для подтверждения правильности этого предположения следует сопоставить интерпретируемый спектр с эталонным спектром предполагаемого вещества, взятым из литературы, или со спектром этого вещества, снятым самим исследователем в аналогичных условиях.

Для установления строения неизвестного нового вещества ИК-спектроскопия используется в сочетании с другими физическими методами исследования (ЯМР-спектроскопия, масс-спектро-скопия, УФ-спектроскопия и др.).

Современные ИК-спектрометры снабжены компьютерами, в память которых заложены библиотеки ИК-спектров соединений различных классов. Интерпретация спектров и идентификация анализируемых веществ на приборах такого уровня значительно облегчается.

Анализ смеси веществ возможен с применением ИК-спектроскопии только после ее предварительного разделения.

Для определения количественного содержания вещества из множества полос его ИК-спектра выбирают две полосы – одну наиболее чувствительную, интенсивность которой сильно изменяется при изменении содержания вещества, и вторую, т.н. базовую линию, интенсивность которой слабо зависит от содержания вещества. Строят калибровочный график зависимости отношения $I_{ан.}/I_{баз.}$ от концентрации вещества, а затем по этому графику определяют количественное содержание вещества в анализируемом образце.

Лекция 26-27. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Физические основы люминесцентного анализа.

Люминесцентный анализ – это совокупность методов молекулярной эмиссионной спектроскопии, основанных на явлении люминесценции. При проведении этого анализа регистрируется либо собственное свечение исследуемого объекта, либо свечение специальных реагентов – люминофоров, которым обрабатывают объект.

Люминесценция (lumen – свет, escent – суффикс, означающий слабое действие) – это свечение вещества, возникающее после поглощения им энергии возбуждения, представляющее собой избыток над тепловым излучением, испускаемым веществом при данной температуре за счет его внутренней (тепловой) энергии, и продолжающееся в течение времени, превышающего период колебаний световой волны.

Люминесценция возникает при поглощении извне энергии разной природы и происхождения. По виду возбуждения различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), радиолюминесценцию (возбуждение проникающей радиацией; к ней, в частности, относятся рентгено-, катодо-, ионо- и α -люминесценция), электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем), хемилюминесценцию (возбуждение при протекании химических реакций). Для аналитических целей наиболее часто используется явление фотолюминесценции.

При фотовозбуждении молекулы электрон переходит из основного состояния в возбужденное, поглотив квант света. На рис.65 схематически изображены энергетические электронные уровни гипотетической молекулы (диаграмма Яблонского).

Вещество, находящееся в атомарном или молекулярном состоянии, обладает каким-то определенным уровнем энергии, характерным для данного вещества при существующих внешних условиях. Этот уровень, в соответствии с законами термодинамики, является минимальным. Он называется невозбужденным или основным. Схематически представим основное состояние молекулы горизонтальной линией E_0 . Основное энергетическое состояние вещества, находящегося в атомарном состоянии, полностью описывается такой линией E_0 . У молекул же в основном состоянии существует ряд вращательных и колебательных подуровней. Это связано с тем, что и в невозбужденном состоянии молекулы имеют различное вращение относительно осей симметрии молекулы, различные (в пределах допустимого) длины валентных связей и величины валентных углов, т.е. энергетически являются не совсем

равноценными. Изобразим эти подуровни горизонтальными линиями $\nu^0_0, \nu^1_0, \nu^2_0$.

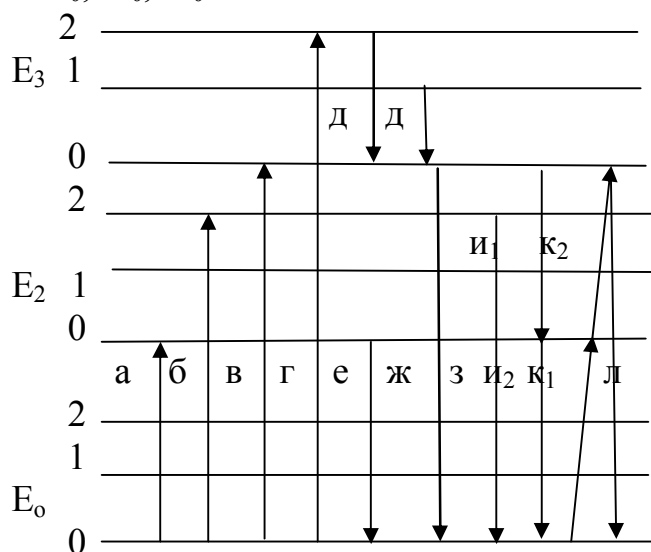


Рис. 65. Возбуждение вещества и люминесценция

При поглощении энергии атом или молекула переходит в неустойчивое возбужденное состояние. Таких возбужденных состояний может быть достаточно много. Ограничимся уровнями E_1 , E_2 и E_3 . У молекул появляются соответствующие возбужденные колебательные подуровни $\nu^0_1, \nu^1_1, \nu^2_1$ и $\nu^0_2, \nu^1_2, \nu^2_2$ и т.д., а также не обозначенные на рисунке вращательные подуровни.

Фактически в атоме или молекуле воздействующая энергия поглощается электронами, и в возбужденное состояние на более высокий энергетический уровень переходят электроны. Когда речь идет о люминесценции в оптическом диапазоне – это внешние (валентные) электроны.

Энергия электрона E определяется уравнением

$$E = h \nu = hc / \lambda, \quad (84)$$

где ν – частота излучения; $h = 6,625 \times 10^{-27}$ эрг x сек – универсальная постоянная Планка; c – скорость света; λ – длина волны электромагнитного излучения.

Следовательно, энергетические уровни молекул, находящихся как в основном, так и в возбужденном состояниях, можно охарактеризовать частотами, которые обозначим ν с соответствующими индексами $\nu^0_0, \nu^1_0, \nu^2_0, \nu^0_1, \nu^1_1, \nu^2_1$ и т.д.

В процессе возбуждения электрон переходит на более высокие уровни. Обозначим эти переходы вертикальными линиями а, б, в, г. Они сопровождаются поглощением энергии. При этом каждому переходу соответствует своя величина энергии, необходимой для его осуществления. При других величинах воздействующей энергии данные переходы реализоваться не могут.

Таким образом, для осуществления перехода «а» необходимо, чтобы электрон поглотил квант энергии E_a , величина которого равна разности энергии электронов на уровнях ν_0^0 и ν_1^0 :

$$E_a = h\nu_1^0 - h\nu_0^0 = h(\nu_1^0 - \nu_0^0). \quad (85)$$

Аналогично,

$$E_b = h(\nu_2^2 - \nu_0^0); \quad E_b = h(\nu_2^0 - \nu_0^0); \quad E_r = h(\nu_2^2 - \nu_0^0).$$

При этом переход «г» требует больших энергетических затрат, чем все остальные переходы:

$$E_a < E_b < E_r, \quad (86)$$

т. е. этот переход может произойти при поглощении веществом более коротковолнового излучения.

Электрон, оказавшийся в результате поглощения энергии на возбужденном колебательном или вращательном подуровне, характеризующемся частотой ν_2^2 , может перейти на нулевой подуровень своего уровня E_2 , характеризующийся частотой ν_2^0 . При этом такие переходы излучением энергии не сопровождаются. Они происходят во время столкновений с молекулами других веществ и растворителя и соответствуют процессу колебательной дезактивации молекул.

Таким образом, находясь в невозбужденном состоянии, вещество, в соответствии с первым постулатом Бора, энергии не излучает. Поглотив энергию с соответствующей величиной квантов, внешние электроны переходят в возбужденное состояние, приобретая избыточную энергию и способность испускать эту энергию.

Переход электронов в основное энергетическое состояние может происходить различными путями. С более высокого подуровня электрон может непосредственно вернуться на нулевой подуровень E_0 (переходы «е» и «ж»). В этом случае энергия излучения $E_{изл.}$ будет равна энергии поглощения $E_{погл.}$, а также $\nu_{изл.} = \nu_{погл.}$.

Такая люминесценция называется резонансной.

Резонансная люминесценция характерна для атомов и лишь некоторых небольших молекул при их нахождении в газовой фазе.

В большинстве случаев электрон сначала с более высокого подуровня, например с подуровня ν_1^2 , в результате безызлучательного перехода оказывается на уровне ν_1^0 . Переход с уровня ν_1^0 на уровень ν_0^0 является излучательным (переход «з» на рис.55). В этом случае

$$E_{изл.} < E_{погл.} \text{ и } \nu_{изл.} < \nu_{погл.}, \text{ а } \lambda_{изл.} > \lambda_{погл.}, \quad (87)$$

т. к. часть энергии теряется на тепло. Такое свечение называется спонтанной люминесценцией (переход в основное состояние из возбужденного происходит самопроизвольно) и стоксовой, т.к. соответствует правилу, сформулированному Стоксом:

люминесцентное свечение находится в более длинноволновой части спектра, чем поглощенный свет.

Однако возможны и процессы, когда излучающий атом или молекула получает дополнительную энергию от других частиц. В этом случае испущенный квант может иметь меньшую длину волны. Это т.н. антистоксова люминесценция (переходы «и» – «к» на рис.55). Добавочная энергия может быть как энергией теплового движения, так и результатом передачи энергии возбуждения, поглощенной несколькими атомами, одному излучающему атому (кооперативная люминесценция).

Параметрами, характеризующими люминесцирующие вещества, являются:

- их электронные спектры поглощения и спектры люминесценции;

- энергетический и квантовый выходы люминесценции.

Электронные спектры поглощения люминесцирующих веществ обусловлены энергетическими переходами невозбужденных молекул, атомов или ионов в возбужденное состояние. При этом спектр поглощения характеризует суммарное поглощение излучения, которое складывается из активного (вызывающего люминесценцию) и неактивного (не приводящего к возникновению свечения). Активное излучение образует т.н. спектр возбуждения люминесценции. Спектр испускания, или спектр люминесценции, характеризует переход из возбужденного состояния в основное.

Спектр люминесценции (его форма и положение) для сложных органических молекул в конденсированных средах не зависит от длины волны возбуждающего света, если эта длина волны лежит в пределах их электронного спектра поглощения. Например, если спектр поглощения вещества имеет вид, приведенный на рис. 56, а спектр его флуоресценции имеет вид, приведенный на рис. 57, то положение и вид спектра флуоресценции останутся неизменными, если для возбуждения флуоресценции будет использовано излучение с любой длины волны, лежащей в диапазоне 530–570 нм.

Это объясняется тем, что возбужденные молекулы, поглотившие кванты различной величины, попадают на уровни разных возбужденных электронно-колебательных состояний (см. рис. 65). Затем за время, много меньшее средней длительности их возбужденного состояния, происходит перераспределение энергии – избыточная колебательная энергия расходуется безызлучательным путем на взаимодействие с молекулами окружающей среды – и излучательный переход осуществляется с одних и тех же электронных уровней.

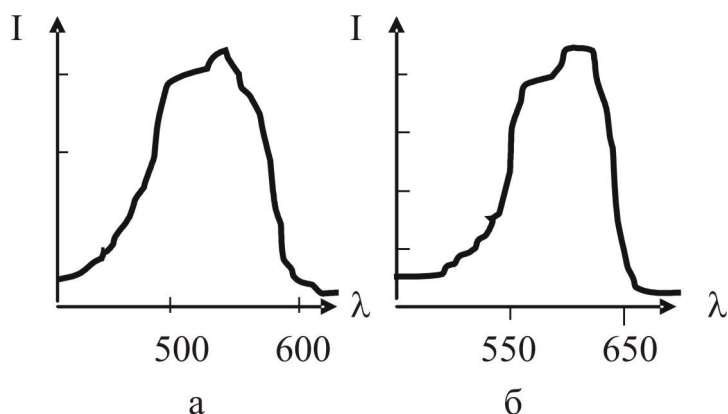


Рис. 66. Спектр поглощения (а), флуоресценции (б) вещества

Обычно в люминесцентном анализе для практических целей выбирают такую длину волны возбуждения, при которой наблюдается наибольшая интенсивность свечения. Взаимное положение спектра поглощения и спектра флуоресценции вещества определено правилом Стокса, согласно которому спектр флуоресценции вещества всегда имеет большую длину волны, чем спектр поглощения.

Однако для многих молекул их спектры поглощения и флуоресценции перекрываются в широком спектральном интервале и испускаемые кванты флуоресценции в этом интервале больше поглощенных. Эта часть спектра флуоресценции называется антистоксовой областью, а расстояние между максимумами спектров поглощения и флуоресценции – стоксовым смещением.

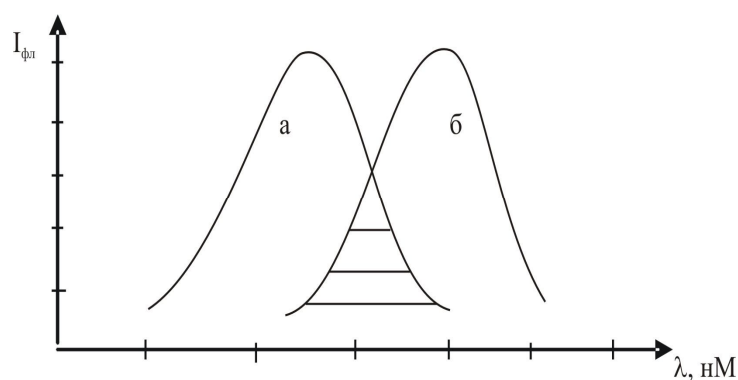


Рис. 67. Взаимное расположение спектров поглощения (а) и флуоресценции (б) вещества (закон Стокса-Ломмеля)

Ломмель уточнил правило Стокса, предложив для него следующую формулировку: «Спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и

его максимумом в сторону длинных волн». Закон Стокса–Ломмеля строго выполняется для широкого круга флуоресцирующих веществ.

Различные флуоресцирующие вещества имеют спектры флуоресценции различного вида, расположенные в различных интервалах шкалы длин волн

Вид и положение спектра флуоресценции позволяют отличить одно флуоресцирующее вещество от другого и используются в качественном флуоресцентном анализе. В простейшем случае качественное определение природы флуоресцирующего вещества может быть проведено по его цвету. Например, некоторые физиологически-активные алколоиды флуоресцируют характерным для них светом: кокаин – светло-синим, кодеин – слабо-желтым, никотин – темно-фиолетовым. По цвету флуоресценции можно различить разные типы битумов. У легких битумов флуоресценция голубоватого или зеленоватого цвета, у тяжелых – ярко-белая, медленно буреющая или желтеющая, у асфальтов – белая, быстро буреющая, а затем исчезающая. Качественный флуоресцентный анализ применяют для определения марок стекла, сортов смазочных масел, идентификации минералов и т.п. Это т.н. сортовой люминесцентный анализ, который применяют также для обнаружения грибковых заболеваний растений и семян и др.

Выход люминесценции. Для количественного флуоресцентного анализа используют значение выхода флуоресценции или связанную с ним интенсивность флуоресцентного излучения $I_{\text{фл.}}$.

Различают энергетический выход флуоресценции $V_{\text{эн.}}$, равный отношению излучаемой энергии $E_{\text{фл.}}$ к поглощенной $E_{\text{погл.}}$, и квантовый выход $V_{\text{кв.}}$, равный отношению числа квантов флуоресценции $N_{\text{фл.}}$ к числу квантов поглощенной энергии $N_{\text{погл.}}$.

$$V_{\text{эн.}} = E_{\text{фл.}} / E_{\text{погл.}} \quad (87)$$

$$V_{\text{кв.}} = N_{\text{фл.}} / N_{\text{погл.}} \quad (88)$$

Так как $E_{\text{фл.}} = h \nu_{\text{фл.}}$, а $E_{\text{погл.}} = h \nu_{\text{погл.}}$, то

$$V_{\text{эк.}} = V_{\text{кв.}} \nu_{\text{фл.}} / \nu_{\text{погл.}} = V_{\text{кв.}} \lambda_{\text{погл.}} / \lambda_{\text{фл.}}, \quad (89)$$

где λ и ν – средние длины волн и частоты соответствующего энергетического спектра.

Выход флуоресценции и интенсивность флуоресцентного излучения зависят от ряда факторов. При возбуждении флуоресценции монохроматическим светом выход зависит от длины волны возбуждающего света и подчиняется закону С.И. Вавилова: постоянный квантовый выход люминесценции сохраняется, если возбуждающая волна преобразуется в среднем в более длинную; при обратном превращении длинных волн в более короткие выход флуоресценции резко уменьшается (рис. 68).

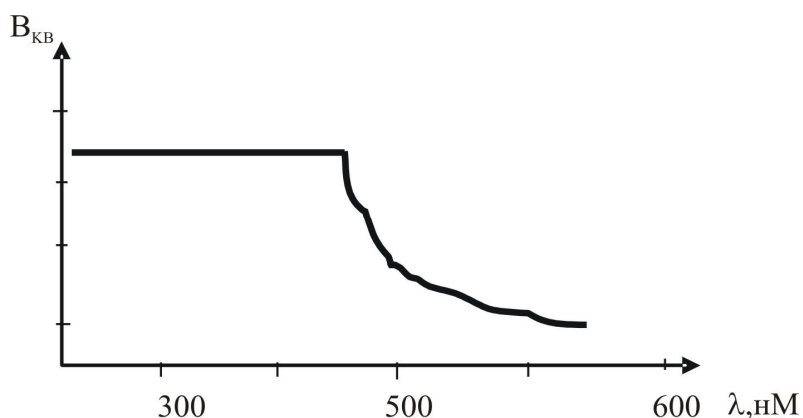


Рис. 68. Зависимость квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждающего света

Гашение флуоресценции. Для количественного анализа особый интерес представляет зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества. Характерный вид такой зависимости представлен на рис. 69.

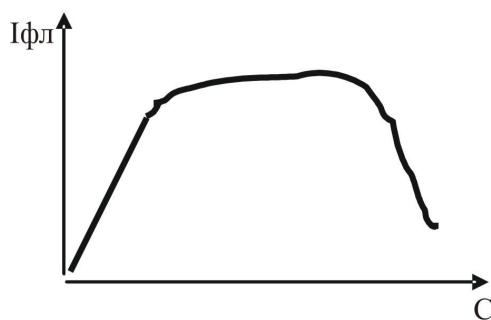


Рис. 69. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества

В области малых концентраций между I_{fl} и концентрацией действует прямая пропорциональность $I = K C$. Именно эта область и используется для количественного анализа и охватывает область концентраций от 10^{-7} – 10^{-4} моль/л. С повышением концентрации интенсивность флуоресценции становится постоянной, а затем резко падает. Это уменьшение интенсивности флуоресценции с увеличением концентрации называется концентрационным гашением (тушением) флуоресценции. Явление концентрационного гашения флуоресценции объясняется несколькими причинами:

- при увеличении концентрации происходит сближение флуоресцирующих молекул, изменение их энергетических уровней и увеличение количества безызлучательных переходов;

– при сближении молекул возникает возможность резонансного взаимодействия с передачей энергии, что приводит к потере энергии и уменьшению интенсивности флуоресценции;

– при сближении молекул возрастает взаимодействие молекул между собой и с молекулами растворителя с образованием не флуоресцирующих ассоциатов.

Интенсивность флуоресценции сильно зависит от температуры. Чаще всего повышение температуры приводит к снижению интенсивности флуоресценции (рис.70, а). Это явление называется *температурным гашением флуоресценции*. Температурное гашение флуоресценции объясняется тем, что с повышением температуры увеличивается колебательная энергия молекул и возрастает количество безызлучательных переходов, а также температурная диссоциация молекул. Однако в некоторых случаях с повышением температуры интенсивность флуоресценции также растет, что связано с образованием модификаций молекул, способных флуоресцировать более интенсивно.

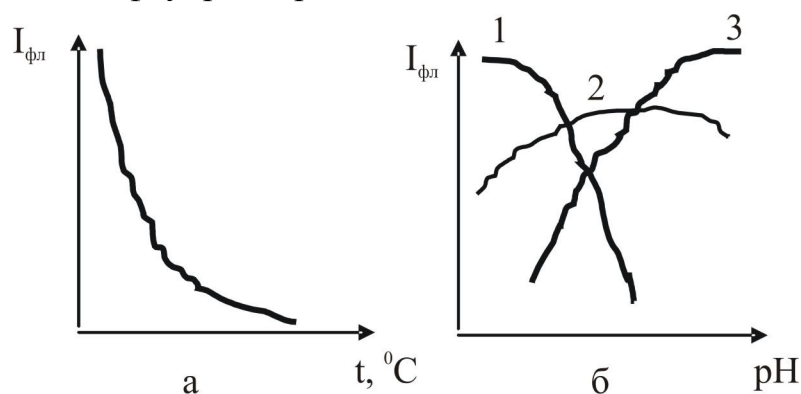


Рис. 70. Зависимость выхода флуоресценции от температуры (а) и рН (б)

Интенсивность флуоресценции зависит от рН раствора. Общих закономерностей для этой зависимости нет (рис. 70, б). Для некоторых флуоресцирующих веществ интенсивность свечения с ростом рН увеличивается (кривая 1 на рис. 70, б), для других – падает (кривая 2), некоторые вещества флуоресцируют только в определенном интервале значений рН (кривая 3). Такие вещества называются флуоресцентными индикаторами. При изменении рН среды у многих флуоресцентных индикаторов изменяется и спектральная характеристика, т. е. цвет излучения.

Интенсивность флуоресценции зависит от присутствия в растворе посторонних веществ. Некоторые вещества, например бисульфат натрия, KMnO_4 и др., способны гасить флуоресценцию. Некоторые вещества, наоборот, способны вызывать усиление

флуоресценции. Например, таким образом действуют на флуоресценцию хирина добавки сульфатов. Поэтому при проведении флуоресцентных исследований, особенно количественных, необходимо следить за чистотой исследуемого вещества.

Гашение флуоресценции посторонними веществами (*примесное гашение*) может быть связано как с химическими, так и с физическими процессами (рис. 63). При химическом гашении флуоресцирующая молекула вступает во взаимодействие с примесью, образуя нефлуоресцирующее соединение (таким гасителем является кислород). При физическом гашении флуоресценции происходит передача части энергии возбужденной молекулы постороннего вещества за счет безызлучательных переходов. Если спектры флуоресценции анализируемого вещества и гасителя находятся в одной спектральной области, происходит сильное гашение флуоресценции – небольшие добавки такого гасителя резко снижают интенсивность свечения (рис. 71 а, б).

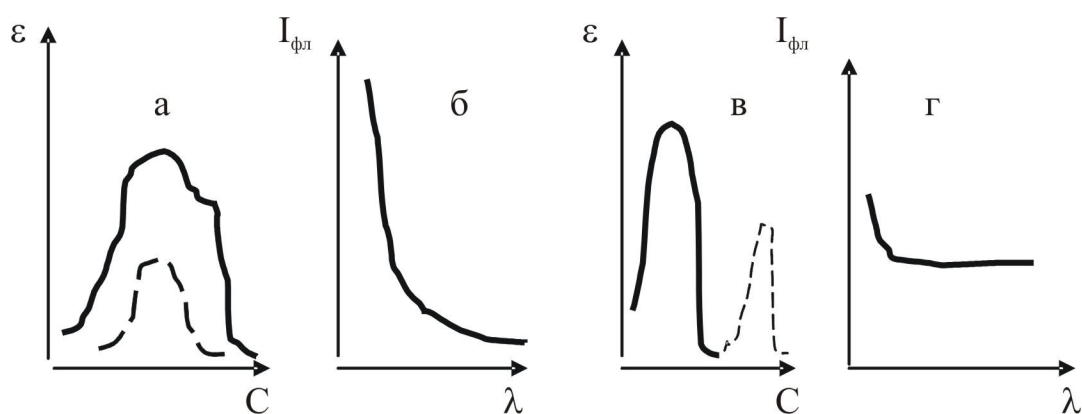


Рис. 71. Примесное гашение флуоресценции: а, в – спектральные характеристики флуоресцирующего вещества (сплошная линия) и гасителя (штриховая линия); б, г – гашение флуоресценции в зависимости от концентрации гасителя.

Если спектры анализируемого вещества и гасителя отличаются сильно, обмен энергией между ними происходит менее интенсивно и влияние такого гасителя на интенсивность флуоресценции значительно меньше (рис.71 б, г).

Качественный и количественный люминесцентный анализы. Флуоресцентный метод может быть использован для прямого и косвенного количественного анализа. Прямые определения ведут непосредственно по флуоресценции исследуемого образца. Они применяются чаще при анализе органических веществ. Среди неорганических очень мало веществ, способных флуоресцировать самостоятельно (исключение – соединения урана, церия, самария

европия). Люминесцентный метод может быть использован и для качественного и для количественного определения неорганических ионов. Эти определения основаны на том, что при взаимодействии неорганического иона с органическим соединением может протекать одна из трех реакций, приводящих к:

- возникновению флуоресценции в присутствии определяемого катиона при использовании нефлуоресцирующего реагента. Например, оксихинолин сам не флуоресцирует, но в присутствии различных катионов он дает флуоресцентное свечение разного цвета, т.е. позволяет проводить качественное определение катионов. По интенсивности свечения может быть определено и количественное содержание катиона. Чувствительность метода при использовании оксихинолина 0,025–1,0 мкг/мл;

- изменению флуоресценции реагента в присутствии анализируемого катиона. Так действуют ализарин, морин, родамин и др. органические соединения, которые изменяют цвет своего флуоресцентного свечения и его интенсивность в присутствии различных катионов. Таким методом алюминий может быть обнаружен в минимальной концентрации 0,0005 мкг/мл;

- гашению флуоресценции органического реагента в присутствии анализируемого катиона. Так может быть определен ион фтора, который гасит флуоресценцию комплекса алюминия с флуоресцеином.

В косвенном флуоресцентном анализе флуоресценция служит индикатором, указывающим окончание процесса определения данного иона или вещества. Такие флуоресцентные индикаторы могут использоваться во всех методах объемного анализа и особенно широко в методе нейтрализации и окислительно-восстановительного титрования. Основное преимущество флуоресцентных индикаторов – возможность титровать непрозрачные или окрашенные растворы, а также более узкий, чем у обычных индикаторов, интервал перехода окраски. Достаточно широко применяется на практике кристаллофосфорная методика анализа, основанная на том, что при спекании соединений типа $A_{II}B_{VI}$ (CaO, ZnS, CdS, ZnSe, Cd, Se и др.), $A_{II}B_{V}$ (Ga, As, JnP и др.), щелочногалогенидных солей и других с соединениями, содержащими Ag, Си, Mg, редкоземельные элементы образуются т. н. кристаллофосфоры – соединения, которые могут давать люминесцентное свечение при возбуждении светом, электрическим полем и другими методами. Интенсивность свечения кристаллофосфора пропорциональна содержанию в основе ($A_{II}B_{VI}$, $A_{III}B_{V}$ и т.п.) активатора (Ag, Cu, Mg, Tl и т.д.). Чувствительность таких определений для некоторых ионов очень велика. Например,

чувствительность определения сурьмы с окисью кальция в качестве основы (флюса) 10^{-6} мкг, в то время как чувствительность флуоресцентного определения сурьмы с морином – 1 мкг. Для висмута нет чувствительной флуоресцентной реакции, а кристаллофосфорным методом с СаО можно обнаружить Вi при его содержании до 10^{-4} мкг. Правда, для определения с применением кристаллофосфоров необходимо значительно больше времени, чем с использованием флуоресцентных реакций, т. к. получение кристаллофосфоров требует очень тонкого измельчения, тщательного перемешивания и сплавления.

Важную роль играет хемилюминесцентный анализ, основанный на измерении свечения, возникающего в результате окислительно-восстановительных реакций органических веществ, например люминола, люцигенина и др., с катионами переходных металлов, например Fe (III), Co (II), Cu (II), Ni (II), Mn (II). При этом можно определить количественное содержание по изменению интенсивности свечения. Предел обнаружения 5×10^{-7} %.

Идентификация органических веществ прямым флуоресцентным методом достаточно затруднительна. Сложность обусловлена прежде всего тем, что спектры флуоресценции растворов большинства органических веществ малоспецифичны. Они чаще всего представляют собой широкие полосы, перекрывающиеся или даже совпадающие у разных веществ. Однако для порфиринов, витаминов, антибиотиков, хлорофилла и ряда др. веществ, в спектрах люминесценции которых имеются характеристические полосы, при использовании лазерных источников возбуждающего излучения пределы обнаружения составляют 10^{-7} - 10^{-11} %.

Значительно более информативными являются спектры флуоресценции в парах, получение которых, как правило, экспериментально трудно выполнимо, а для малолетучих соединений недостижимо.

Для снижения неспецифичности и выявления тонкой структуры спектров флуоресценции часто их снимают при низких температурах (например при температуре жидкого азота), при этом подбирают растворители, в которых наиболее отчетливо проявляется структура спектров, их т.н. квазилинейчатый характер, имеющий ярко выраженный индивидуальный характер.

Такой способ применяют, например, для количественного определения полициклических ароматических углеводородов, а также бензола, его гомологов и производных. Пределы обнаружения – 10^{-4} – 10^{-8} %. При анализе многокомпонентных объектов приходится делать их предварительное разделение, например,

экстракцией, хроматографией, т. к. спектры смесей имеют, как правило, вид неидентифицируемых очень широких полос. Люминесценцию используют в иммунохимическом анализе для определения антител, гормонов, лекарственных препаратов, вирусных и бактериальных антител. При этом флуоресцирующее вещество, например редкоземельные элементы, присоединяют непосредственно к антителу и проводят измерение интенсивности люминесценции. Чувствительность метода – до 10^{-14} моль/л).

Приборы люминесцентного анализа. Изучение явлений фотолюминесценции, а также проведение люминесцентного анализа происходит с помощью специальных приборов фосфороскопов, фотометров, флюорометров, люминоскопов. Фосфороскопы, люминоскопы – это простейшие приборы, включающие источник возбуждающего излучения и набор светофильтров. Оценка интенсивности люминесценции производится визуально, как правило, методом стандартных серий. Фотометры, флюорометры имеют практически те же основные конструктивные узлы, что и все спектральные приборы:

- источник света;
- монохроматизатор света;
- кюветы с исследуемым веществом;
- узел определения интенсивности излучения.

Рассмотрим оптическую схему фотометра люминесцентного ФЛ, приведенную на рис.72.

Принцип действия этого фотометра основан на сравнении интенсивности люминесценции растворов, возбуждаемой излучением лампы.

В оптической схеме можно выделить ветвь возбуждающего излучения и ветвь флуоресцентного излучения – измерительную ветвь. В ветвь возбуждающего излучения входят следующие элементы: источник света, дающий излучение в диапазоне 300–600 нм; линза 2, с помощью которой расходящийся пучок от источника преобразуется в пучок параллельных лучей. Для подбора характеристик возбуждающего излучения в параллельном ходе лучей установлены сетчатые ослабители 3, 4 и переменная ирисовая диафрагма 11, регулирующие интенсивность, и избирательные поглотители 5–10, т.е. цветные фильтры, с помощью которых подбирается спектральная характеристика возбуждающего излучения. Параллельный пучок лучей с помощью фокусирующей линзы 12 собирается в центре кювет 17 с исследуемым веществом, которые вводятся в измерительную ветвь поочередно. Каждая кювета имеет свою светоловушку 15. Кроме того, имеется поворотное зеркало 16. Светоловушки 15 и зеркало 16

предназначены для отвода потока возбуждения, прошедшего через кювету, и снижения фоновых помех.

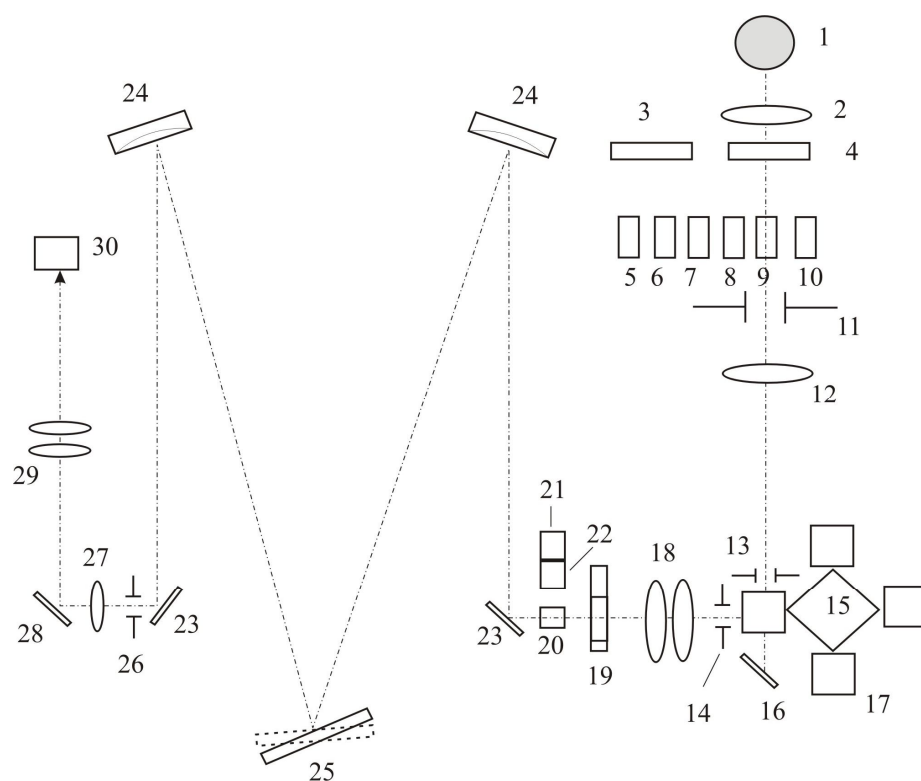


Рис. 72. Оптическая схема фотометра люминесцентного ФЛ.

ветвь флуоресцентного излучения, т. н. измерительная ветвь, расположена под углом 90^0 к направлению возбуждающего излучения. Для уменьшения рассеяния света перед кюветой на входе и выходе установлены ограничительные диафрагмы 13 и 14. Изображение светящегося объема люминесцирующего вещества из центра кюветы передается на входную щель 20 монохроматора. Перед входной щелью 20 установлено модулирующее устройство – обтюратор 19 – диск с отверстием, вращающийся с определенной скоростью. Благодаря обтюратору непрерывный световой поток люминесценции преобразуется в прерывистый, что необходимо для получения на выходе из прибора переменного электрического тока. Монохроматор в данном приборе работает по симметричной схеме с двумя сферическими объективами 24 (т.н. схема Черни-Тернера). Этот блок предназначен для выделения из потока флуоресцентного излучения лучей с определенной длиной волны, на которой проводится измерение. Поток флуоресцентного излучения, пройдя входную щель 20 и фильтры 21, 22, устраняющие наложение спектров разных порядков, попадает на поворотное зеркало 23,

направляющее его на объектив 24. Этот объектив направляет полихроматический пучок на диспергирующий элемент монохроматора – дифракционную решетку 25, имеющую 600 штрих./мм. На дифракционной решетке полихроматическое излучение разлагается на составляющие его монохроматические компоненты. Выделение требуемой волны диапазона 400–800 нм производится поворотом дифракционной решетки, выделенное излучение фокусирующим объективом 24 направляется на поворотное зеркало 23 и через выходную щель 26 – на фотоприемник 30. Линза 27, зеркало 28 и объектив 29 предназначены для фокусировки выходящего светового пучка на катоде фотоприемника 30, в качестве которого в приборе ФЛ используется фотоумножитель ФЭУ-79. Измерительным прибором является микроамперметр со шкалой 0–100 мкА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глоба И.И., Ламоткин С.А. Хроматографические и спектральные методы анализа.- Минск, БГТУ, 2008.
2. Глоба И.И. Оптические методы и приборы контроля качества.- Минск, БГТУ, 2003.
3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.С. Золотова.– М.: Высшая школа, 2000.
4. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. – М.: Высшая школа, 1987.
5. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. – М.: Высшая школа, 1989.
6. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. – Л.:Химия, 1983, 350 с.
7. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. – М.:Высшая школа, 1978, 183 с.
8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии.– М.:Высшая школа, 1971, 264 с.
9. Драйер Д.Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. – М.:Химия, 1970, 212 с.
10. Кузяков Ю.Я., Семенов К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа. – М.: Изд. МГУ, 1990.
11. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы в неорганической химии. – М.: Мир, 1979, 543 с.
12. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.:Высшая школа, 1978, 536.
13. Физико-химические методы анализа / Под ред. В.Б. Алесковского. – Л.:Химия, 1988, 234 с.
14. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.:Химия, 1987.
15. Глоба И.И., Матвейка М.П. Апытчныя метады і прыборы кантролю якасці прадукцыі.– Мн.:БГТУ, 1999.
16. Химический состав пищевых продуктов / Под ред. М.Ф. Нестерина, И.М. Скурихина. – М.: Пищевая промышленность, 1979.
17. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. – М.: Госстандарт, 1990.

