

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет магістерської підготовки
Кафедра загальної та теоретичної фізики

Магістерська кваліфікаційна робота

на тему: «МЕТОДИ РЕЗОНАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ДЛЯ АНАЛІЗУ
ОБ'ЄКТІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА І ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ
(ЕФЕКТ РАМЗАУЕРА – ТАУНСЕНДА)»

Виконала студентка 2 курсу групи МТЗ-2
спеціальності 183 «Технології захисту
навколишнього середовища

Каракаш Галина Василівна

Керівник д.ф.-м. н., професор
Герасимов Олег Іванович

Рецензент д.ф.-м. н., професор
Калінчак Валерій Володимирович

Одеса 2019

МІНІСТРЕСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет магістерської підготовки

Кафедра загальної та теоретичної фізики

Рівень вищої освіти магістр

Спеціальність 183 Технології захисту навколишнього середовища

(шифр і назва)

(наказ № 235-С, від 18.10.2019)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри загальної та
теоретичної фізики Герасимов О. І.

“ 28 ” 10 2019 р

ЗАВДАННЯ

НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТА

Каракаш Галина Василівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: *Методи резонансної спектроскопії для аналізу об'єктів навколишнього середовища і продуктів харчування (ефект Рамзауера – Таунсенда)*

керівник роботи д.ф-м. н, проф. Герасимов Олег Іванович

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “ 18 ” жовтня

2019 року № 235-С

2. Срок подання студентом роботи 10 грудня 2019 р.

3. Вихідні дані до роботи

Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Описання загальних положень електромагнітного випромінювання та його взаємодія з речовиною. 2. Представлені методи атомної, молекулярної, флуоресцентної та фосфоритичної мікроскопії.

4. Перелік графічного матеріалу (з точним значенням обов'язкових креслень)

Рис. 2.1 Структура рівнів і спектр атома водню: а) – головна, б) – побічна серія.

Рис.3.1 Крива зростання. Рис 3.2. Електрична схема дуги постійного струму. Рис.3.3 Схема активізованої дуги змінного струму. Рис 3.4. схема коливального контура (а) та цуг коливань у іскровому розряді (б). Рис 4.1. Хід променів крізь розчин. Рис. 4.3. Дотримання основного закону світлопоглинання. Рис. 4.4 Градууювальний графік для визначення концентрації розчинів методом повної диференціальної фотометрії. A'_x1 - відносна оптична щільність досліджуваного розчину, виміряна по відношенню до розчину порівняння ($A_{x1} > A_0$); A'_x2 -- відносна оптична щільність розчину порівняння, виміряна по відношенню до досліджуваного розчину ($A_{x2} > A_0$). Рис.4.4 Дозвіл двох перекриваються смуг методом похідної спектрофотометрії: 1 - $A = f(\lambda)$, 2 - $d^2A / d\lambda^2 = f(\lambda)$. Рис. 4.5. Диференціальні спектри визначається (1) і що заважає (2) компонентів: а - перші похідні, б - другі похідні. Рис.4.7. Схема типового двохвильового спектрофотометра. Рис.4.8. Типи кривих титрування в фотометричному титруванні. Рис.4.9. Діаграма Яблонського. Рис. 4.10. Порівняння спектрів поглинання і флуоресценції молекул антрацену. Рис. 4.11. Способи спостереження люмінесценції: а – під прямим кутом, б – фронтальний, в – освітлення у лінію. 1 – джерело, 2 – первинний світофільтр, 3 – кювета зі зразком, 4 – вторинний світофільтр, 5 – детектор. Рис. 4.12. Принцип дії флуориметра. Схема кювети для вимірювання флуорисценції у відображеному режимі при температурі 77 К. Рис. 5.1. Умовне зображення принципу

Рамзауера-Таунсенда у застосовані до задач оптичної щільності: а) класичне розсіювання, б) Стимулююче розсіювання (ефект Рамзауера-Таунсенда), в) Параметризація мішені з домішками.

Дата видачі завдання 28.10.2019 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ п/п	Назва етапів дипломного проекту (магістерської роботи)	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання	
			За 4-х бально ю шкало ю	%
1	Огляд новітніх літературних джерел за темою дипломного проекту	31 жовтня 2019		
2	Узагальнення основних теоретичних положень проекту	29.10.2019		
3	Рубіжна атестація	18-23.11.2019		
4	Попередній захист кваліфікаційної роботи	19.12.2019		
5	Перевірка на плагіат	12-14.12.2019		
6	Рецензування	19-20.12.2019		
7	Інтегральна оцінка виконання етапів календарного плану (як середня по етапам)			

Магістр _____ **Каракаш Г. В.**

Керівник проекту _____ **Герасимов О.І. д.ф.-м.н.проф.**

АНОТАЦІЯ

Методи резонансної спектроскопії для аналізу об'єктів навколишнього середовища і продуктів харчування (ефект Рамзауера – Таунсенда)

Актуальність теми. Складний багатофазний характер об'єктів харчової промисловості вимагає аналізу якісних та кількісних параметрів мультимасштабних методів діагностики. В якості таких методів виступає широкий арсенал оптичних методів розсіяння, які дозволяють якісно і кількісно оцінити склад та властивості конденсованої системи. З іншого боку мультипараметричність генерує складності відповідної параметризації. На шляху подолання цієї проблеми в роботі запропонована концепція типу Рамзауера - Таунсенда, яка базується на аналізі перерізів та довжин розсіяння і дозволяє узагальнити різні за фізичною природою методи спектральних досліджень конденсованих систем і, зокрема, будь яких зразків харчової промисловості, які вимагають моніторингу складу(якості).

Метою магістерської роботи було дослідження методів спектроскопії конденсованих систем, зокрема метод Рамзауера-Таунсенда для зразків харчової промисловості.

Ключові слова: спектроскопія, люмінесценція, емісійна, абсорбційні методи, емісійні методи.

Научний керівник: д.ф-м. н., професор Герасимов О. І.

Робота містить:

Сторінок – 79

Таблиць – 4

Рисунків - 18

Літературних посилань – 33

SUMMARY

Resonance spectroscopy techniques for environmental and food analysis (Ramsauer - Townsend effect)

Relevance of the topic. The complex multiphase nature of the food industry requires the use of multi-parameter diagnostic methods for their quality. Such methods are a powerful arsenal of optical scattering methods that allow qualitative and quantitative assessment of the composition and properties of the condensed system. On the other hand, multiparametricity generates complex parameterization complexity. Towards overcoming this problem, a Ramsauer Townsend-type concept is proposed, which is based on the analysis of cross sections and scattering lengths, and allows us to generalize the different physical nature of the spectral studies of condensed systems and, in particular, any samples of the food industry that require composition (quality) monitoring.

The aim of the master's thesis was to study the methods of spectroscopy of condensed systems, in particular the Ramsauer-Townsend method for food industry samples.

Keywords: spectroscopy, luminescence, emisijna, absorption methods, emisijni methods.

The work contains:

Pages - 79

Tables - 4

Drawings – 18

Literary references – 33

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
1 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ.....	11
2 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ.....	12
2.1 Електромагнітне випромінювання та його взаємодія з речовиною.....	12
2.2 Основи теорії атомних і молекулярних спектрів.....	17
3 МЕТОДИ АТОМНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ.....	28
3.1 Атомна емісійна спектроскопія.....	28
3.2 Атомно-абсорбційна спектроскопія.....	37
4 МОЛЕКУЛЯРНА СПЕКТРОСКОПІЯ.....	40
4.1 Молекулярна абсорбційна спектроскопія у видимій і ультрафіолетовій області.....	40
4.1.1 Основи метода.....	40
4.1.2 Методи аналізу.....	44
4.2 Флуоресцентна і фосфоресцентна спектроскопія.....	56
4.2.1 Теоретичні основи.....	56
4.2.2 Кількісний аналіз.....	60
4.2.3 Обладнання для флуоресцентної та фосфоресцентної мікроскопії.....	64
5 ЕФЕКТ РАМЗАУЕРА – ТАУНСЕНДА.....	72
5.1 Проходження випромінювання крізь речовину.....	72
5.2 Взаємодія електронів з речовиною.....	73
ВИСНОВКИ.....	76
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	77

ВСТУП

Спектроскопічні методи являють собою один з найважливіших розділів сучасної аналітичної хімії. Протягом більш ніж двохсот років оптична спектроскопія застосовується в різних областях науки, виробництва і медицині, в тому числі в хімії та біології. Висока специфічність оптичної спектроскопії пояснюється тим, що кожна речовина володіє своїми спектральними властивостями, відмінними від спектральних характеристик інших речовин. З її допомогою можна встановлювати кількісний та якісний склад різних проб. На відміну від інших методів спектроскопії, таких як ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, мас-спектрометрія, для аналізованих за допомогою оптичної спектроскопії зразків майже немає обмежень. Вимірювання різних оптичних параметрів в залежності від довжини хвилі / енергії випромінювання (спектр) або часових параметрів (кінетика) забезпечують цінну інформацію, яку не завжди можна отримати іншими аналітичними методами.

У порівнянні з іншими аналітичними методами оптична спектроскопія має низку переваг:

- метод не є руйнівним або агресивним;
- вимірювання можна проводити з будь-якої відстані - від декількох міліметрів до декількох сотень кілометрів (з літаків і супутників) без фізичного контакту зі зразком. Небезпечні і недоступні об'єкти легко піддаються аналізу;
- легко досліджуються рідкі, тверді або газоподібні зразки, незалежно від їх оптичних властивостей. Для методу також не має значення, чи являється об'єкт прозорим, напівпрозорим або зовсім непрозорим;
- по ширині охоплюваного діапазону концентрацій спектроскопічні методи перекривають всі інші аналітичні методи;
- радіоактивні маркери, що застосовуються для досліджень у біохімічних і молекулярно-біологічних процесах, усі в зростаючій мірі змінюються більш дешевими і безпечними люмінесцентними маркерами, а обладнання - недорогими люмінесцентними спектрометрами.

Зважаючи на велику різноманітність спектроскопічних методів освоєння цієї області аналітичної хімії завдання далеко не просте. При виборі конкретного методу дослідник повинен відповісти на безліч запитань, що стосуються фундаментальних методичних основ. Наприклад: в якій області довжин хвиль проводити вимірювання? Який метод вибрати для збудження випромінення? Що за прилад є в наявності, яка його конструкція, можливості, чи годиться він для вирішення поставленого завдання? Подібний систематичний підхід полегшує і вивчення новітніх досягнень в області спектроскопії, які, як правило, здійснюються шляхом поступового вдосконалення як методів вимірювання, так і вимірювальної апаратури.

1 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

В роботі буде запропоновано детальний огляд оптичних методів контролю у застосуванні до аналізу станів систем навколишнього середовища і зокрема до асортименту продукції харчової промисловості.

Спеціальну увагу буде приділено запропонованому підходу із використанням наскрізних методів оптичного аналізу, до вподоби методу Рамзауера – Таунсенда, які мають скласти основу для технології моніторингу та параметризації систем довкілля, підбору та удосконалення відповідних захисних технологій.

2 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

2.1 Електромагнітне випромінювання та його взаємодія з речовиною

Спектроскопічними методами аналізу називаються методи, засновані на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною. Електромагнітне випромінювання являє собою вид енергії, яка поширюється в вакуумі зі швидкістю близько 300000 км/с. Вона може виступати в формі світла, теплового й ультрафіолетового випромінювання, мікро- і радіохвиль, гамма- і рентгенівських променів. Одні властивості електромагнітного випромінювання зручніше описувати, виходячи з його хвильової природи, інші - з корпускулярної. Характеристиками електромагнітного випромінювання з хвильової точки зору (як класичної синусоїдальної хвилі) є довжина хвилі, частота, амплітуди і швидкість поширення. Для передачі електромагнітного випромінювання не потрібно наявності будь-якого речового середовища (як, наприклад, для звукових хвиль): воно може поширюватися і в вакуумі [1].

Для опису явищ поглинання і випускання електромагнітного випромінювання необхідно використовувати уявлення про його корпускулярну природу. При цьому випромінювання уявляють у вигляді потоку окремих частинок - фотонів. Енергія кожної такої частки знаходиться в суворій відповідності з частотою випромінювання. Ідеї про двоякий характер електромагнітного випромінювання можна використовувати і при описі інших мікрочастинок (електронів, іонів) методами хвильової механіки.

З окремими областями електромагнітного спектра пов'язані різні методи аналізу. У табл. 2.1 наведено огляд цих методів у взаємозв'язку з відповідними спектральними діапазонами і характером процесів, протікаючих при взаємодії випромінювання з речовиною. Окремі області електромагнітного спектра часто перекриваються.

Табл. 2.1 - Взаємозв'язок спектроскопічних методів і областей електромагнітного спектра.

λ , м	спектральна область	Тип квантового переходу	спектроскопічні методи
10^{-11} - 10^{-13}	γ - випромінювання	Збудження ядер, ядерної і реакції	Ядерно-фізичні
10^{-8} - 10^{-11}	рентгенівське випромінювання	Збудження внутрішніх електронів	Рентгенівська спектроскопія
10^{-5} - 10^{-8}	УФ випромінювання, видиме випромінювання, ближня ІК область	Збудження валентних електронів	Абсорбційна, емісійна, флуоресцентна спектроскопія
10^{-3} - 10^{-6}	ІК випромінювання	Обертання і коливання молекул	Інфрачервона спектроскопія
10^{-1} - 10^{-3}	мікрохвильове випромінювання	обертання молекул	мікрохвильова спектроскопія
Більше 10^{-1}	радіохвилі	неспарені електрони в магнітному полі	Електронний парамагнітний резонанс
		Ядерні спіни в магнітному полі	ядерний магнітний резонанс

Хвильова природа світла

Характеристиками світла як електромагнітної хвилі служать довжина хвилі λ і частота ν . Частота – це число коливань електричного поля за 1 сек. Вона залежить тільки від природи джерела випромінювання. Довжина хвилі – це відстань, що пробігає хвиля за один повний період.

Зв'язок швидкості світла, довжини хвилі і частоти випромінювання описує відношення (2.1):

$$\lambda = c/\nu, \quad (2.1)$$

де c - швидкість світла.

Проходження світла через оптично щільне середовище (наприклад, повітря) супроводжується взаємодією випромінювання з валентними електронами молекулами речовини, в результаті чого швидкість поширення випромінювання зменшується. Оскільки частота випромінювання при цьому залишається постійною, довжина хвилі змінюється. Зменшення швидкості світла при проходженні його через речовинне середовище пояснюється періодичністю поляризації атомів або молекул середовища. При цьому частина енергії випромінювання поглинається середовищем і через приблизно 10^{-14} з вивільненням в тій же кількості. Тому ніякого результативного поглинання енергії не спостерігається.

Мірою ступеня взаємодії випромінювання з матеріалом середовища служить показник заломлення n . Абсолютний показник заломлення дорівнює з рівняння (2.2) відношенню швидкості світла у вакуумі c до швидкості поширення випромінювання в даному середовищі

$$n = c / \nu_{\text{середовища}} \quad (2.2)$$

Показник заломлення залежить від довжини хвилі випромінювання. Зміна показника заломлення при зміні довжини хвилі (частоти) називається *дисперсією*. Якщо залежність показника заломлення від довжини хвилі лінійна, то така дисперсія називається нормальною. Різке змінення показника заломлення у вузькому діапазоні довжин хвиль називається аномальною дисперсією. Матеріали, що дають як нормальну, так і аномальну дисперсію, використовуються для створення спектральних приладів [2].

При переході світла з оптично менш щільного в оптично більш щільне середовище показник заломлення змінюється стрибкоподібно відповідно до закону заломлення, рівняння (2.3):

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = n_2 \quad (2.3)$$

де n_1 - показник заломлення менш щільного середовища, n_2 - показник заломлення більш щільного середовища (для повітря $n_1 = 1$).

При проходженні випромінювання через границю розділу двох середовищ завжди спостерігається і часткове відображення світла. Частка відбитого світла залежить від кута його падіння. При падінні світла з інтенсивністю I_0 перпендикулярно границі поділу частина відображеного світла складає

(2.4)

Якщо напрямок поширення світла змінити на протилежне (з більш щільним середовищем в менш щільне), то в результаті заломлення промінь стане в більшій мірі відхилитися від перпендикуляра до границі поділу. При деякому куті падіння це відхилення складає 90° , а при подальшому його збільшенні буде спостерігатися тільки відображення, але не переломлення. Величина граничного кута повного відображення не залежить від довжини хвилі.

Частина енергії проходить через середовище світла вивільняється за рахунок поляризації частинок середовища. При цьому вивільнена енергія поширюється в усіх напрямках. Якщо частинки, складники середовища, досить малі в порівнянні з довжиною хвилі випромінювання (як, наприклад, атоми або молекули), то частка світла, що поширюється в напрямку відмінному від початкового, дуже невелика. Однак і в цьому випадку частина світла розсіюється, а інтенсивність світлового потоку уздовж первісного напрямку зменшується тим сильніше, чим більше розмір часток. Для молекул або молекулярних асоціатів, розміри яких значно менші ніж довжина хвилі

випромінювання, Розсіювання світла називається релєєвським розсіюванням. Розсіювання світла на більш крупних - колоїдних - частинках називається тиндалевським. Ще один вид розсіювання світла - комбінаційний (раманівське) розсіювання, яке супроводжується зміною коливальної енергії, що розсіюють частки. Це явище лежить в основі методу комбінаційного розсіювання (раманівської спектроскопії) [3].

Корпускулярна природа електромагнітного випромінювання.

Для опису електромагнітного випромінювання як потоку частинок (фотонів, або квантів світла) служить співвідношення (2.5), виведене Ейнштейном:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda, \quad (2.5)$$

Де h - це фундаментальна фізична стала, називаються постійною Планка або квантом дії. Таким чином, енергія одного фотона прямо пропорційна частоті і обернено пропорційна довжині хвилі електромагнітного випромінювання. У процесі поглинання спектра випромінювання, окремий атом, іон або молекула взаємодіє з фотоном і переходить з основного енергетичного стану в збуджений.

Випускання випромінювання спостерігається тоді, коли частка, що знаходиться в збудженому стані, переходить в стан з меншою енергією. При цьому надлишок енергії вивільняється у вигляді фотона. Для переходу частки в збуджений стан можна використовувати поглинання випромінювання від зовнішнього джерела, високу температуру (в полум'ї або плазмі), бомбардування електронами або іонами і інші методи [4].

Крім класифікації за типом електромагнітного випромінювання спектроскопію можна класифікувати по ряду інших ознак.

1. За характером взаємодії випромінювання з речовиною спектроскопію ділять на спектроскопію поглинання (абсорбційна), випускання (емісійна), розсіювання (комбінаційного розсіювання) і відображення (спектроскопія відображення).

2. За досліджуваних об'єктів спектроскопію поділяють найчастіше на атомну і молекулярну.

3. За способом реєстрації спектра методи ділять на візуальні, фотографічні і фотоелектричні.

2.2 Основи теорії атомних і молекулярних спектрів

У нормальному (незбудженому) стані частки речовини (атом, молекула, іон) мають мінімальну енергію. При порушенні вони переходять в стан зі збільшенням запасу енергії і перебувають в ньому якийсь визначений час, після чого повертаються в стан, віддаючи надлишкову енергію у вигляді електромагнітного випромінювання. Кожному можливому переходу поміж рівнями енергії відповідає певна спектральна лінія, що характеризується в спектрі певною частотою або довжиною хвилі.

Атомні спектри

Методи атомної спектроскопії засновані на явищах поглинання і випускання світла вільними атомами, а також їх люмінесценції. При використанні випромінювання УФ- у видимій області спектра порушуються валентні, а рентгенівської - внутрішні електрони атомів. Для переходу речовин в атомний пар і її порушення найчастіше використовується високотемпературний вплив на нього. При цьому можливе виникнення спектрів трьох типів: неперерваних (або суцільних), смугастих і лінійчатих. Випромінювання з безперервного ним спектром випускається розпеченими твердими тілами. Безперервні спектри випускання і поглинання можна спостерігати як для атомів, так і для окремих молекул в плазмі. Безперервні спектри не є характерні стичної для окремих елементів і сильно залежать від умов термічного збудження. Смугасті спектри типові для молекул, що знаходяться при високій температурі - CN, CH, C₂, SrOH. Ці спектри відображають складні процеси, пов'язані зі зміною електронної, коливальної та обертальної енергії молекул. Лінійчаті спектри

обумовлені процесами збудження електронів вільних атомів і одноатомних іонів. Саме спектри цього типу становлять найбільший інтерес для аналітичної хімії [4].

Число спектральних ліній в лінійчатому спектрі визначається числом можливих електронних переходів в атомі. Структура спектра елемента визначається можливими значеннями внутрішньої енергії його атомів. Внутрішня енергія атома в умовах отримання оптичних спектрів залежить тільки від енергії оптичних електронів, яка, як і будь-який інший вид внутрішньої енергії, може змінюватися тільки дискретно.

Наприклад, в збудженому атомі натрію $\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ оптичний електрон знаходиться в стані $3s$, а при порушенні атома він зі стану $3s$ може перейти в стан $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$ і т.д.

Кожному стану оптичного електрона відповідає певна внутрішня енергія атома, певний енергетичний рівень. Тому перехід оптичного електрона з одного можливого стану в інший супроводжується відповідною зміною енергетичного рівня атома. Число енергетичних станів оптичних електронів і їх енергія, а, отже, і структура спектра повністю залежать від будови атома: від заряду ядра, будови внутрішніх електронних оболонок, числа і стану оптичних електронів.

Атоми одного елемента мають однакову будову і тому однаковий набір можливих станів оптичних електронів. Атоми різних елементів мають різну будову, і тому їх рівні і спектри відрізняються один від одного.

Розглянемо структуру рівнів і спектр найпростішого з атомів – атома водню, що має всього один електрон. Енергія електрона в атомі водню залежить тільки від сили взаємодії його з ядром і характеризується значенням головного квантового числа n . Самий нижній рівень E_0 (рис. 1.1) відповідає збудженому стані атома, коли електрон знаходиться на найближчому з можливих відстаней від ядра ($n = 1$) і найбільш міцно з ним зв'язан [5].

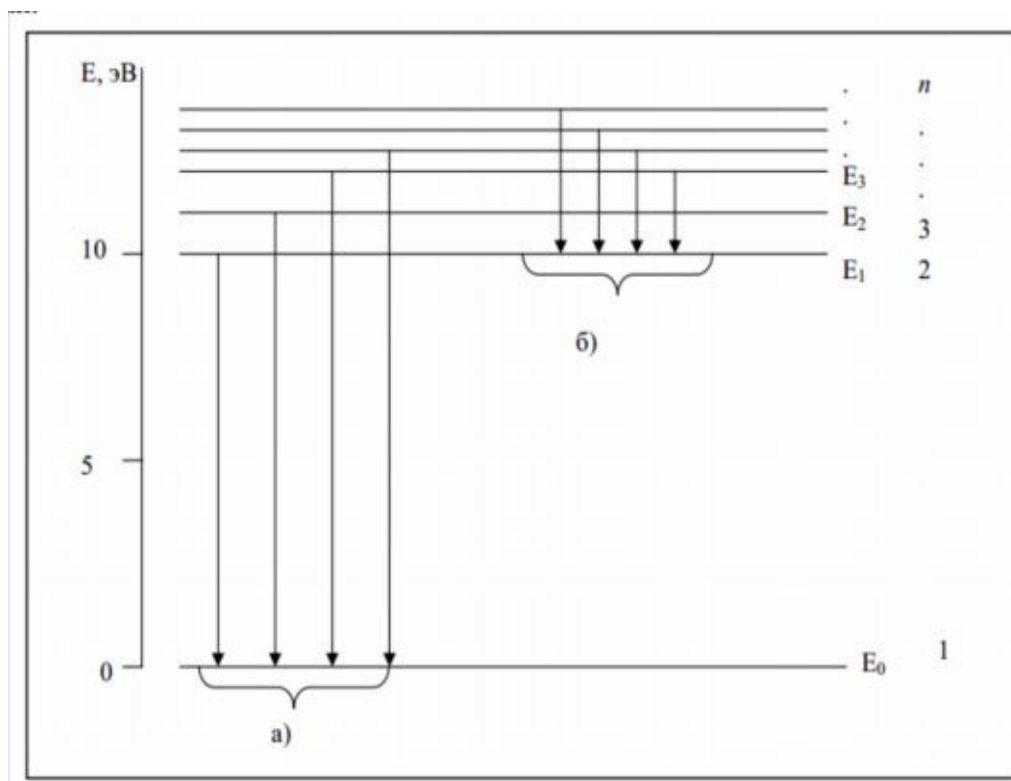


Рис. 2.1 Структура рівнів і спектр атома водню:

а) – головна, б) – побічна серія

Умовна внутрішня енергія незбудженого атома заведено дорівнює нулю. Всі інші рівні відповідають більшому або меншому ступеню збудженого атома. При порушенні електрон, приймаючи ззовні додаткову енергію, віддаляється від ядра, переходячи зі стану з $n=1$ в стан з $n=2, 3, 4, 5, 6, \dots$. Так як в атомі водню електрон знаходиться дуже близько до ядра, перехід його навіть на перший збуджений рівень вимагає порівняно більшої енергії (10.2 eV). У міру віддалення електрона від ядра (збільшення n) перехід його на більш високий рівні полегшується, різниця енергій сусідніх рівнів зменшується, відстані між рівнями скорочуються. Самий верхній рівень відповідає енергії, яку треба повідомити атому для відриву від нього електрона. Цей процес називають *іонізацією* а необхідну для іонізації енергію - *енергією іонізації* або *потенціалом іонізації*. Енергія іонізації атома водню 13.53 eV.

При збудженні атома електрон може приймати енергію тільки відповідними пропорціями, рівними різниці двох рівнів. При іонізації він може прийняти будь-яку енергію, частина якої піде на іонізацію, а частина - на енергію поступального

руху вільного електрона (кінетичну енергію електрона). При переходах електрона між дискретними рівнями, що супроводжуються виділенням або поглинанням фотонів, виходить лінійчатий спектр. Довжина хвилі кожної лінії визначає різницею енергій двох рівнів, між якими відбувається перехід. Кожна лінія в емісійному спектрі характеризує *енергією збудження* (або потенціалом збудження). Так називають енергію верхнього рівня лінії. Лінії, що мають однакову енергію збудження, називають *гомологічними*. Гомологічні лінії одного елемента мають однаковий верхній рівень і різні нижні.

Всі лінії в спектрі водню чітко групуються в серії. У ліній однієї серії один і той же нижній рівень і різні верхні. Лінії з нульовим нижнім рівнем становлять *головну серію*. Решта серій лінії, для яких нижнім є другий, третій, четвертий і т. п. рівні, називають *побічними серіями*. Відстані між нижніми рівнями найбільші, по цьому лінії головної серії лежать в самій короткохвильової області. Їх довжина хвиль менша 200 нм. У межах однієї серії лінії згущуються до короткохвильової частини спектра, переходячи в суцільний спектр, який простягається на досить широкий діапазон довжин хвиль. Інтенсивність безперервного спектра велика в безпосередній близькості до найбільш короткохвильового лінії серії і швидко зменшується в міру віддалення від неї.

Для атома водню можна, відповідно до моделі Бора, записати наступне співвідношення між енергією випущеного фотона і головними квантовими числами електронних рівнів енергії:

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.6)$$

де $\bar{\nu}$ – хвильове число (см^{-1}), R – стала Ридберга, n_2, n_1 - головні квантові числа електронних рівнів вищої і нижчої енергії, відповідно.

Для воднеподібних іонів (що відрізняються від атома водню тільки зарядом ядра – $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}$) в рівняння необхідно включити і заряд ядра.

$$\bar{\nu} = Z^2 R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.7)$$

Спектри воднеподібних іонів мають структуру, аналогічну спектру водню. Різниця полягає лише в довжинах хвиль ліній. При підвищенні заряду ядра в ряду He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ... збільшується енергія зв'язку між єдиним електроном і ядром, і, відповідно, збільшується енергія збудження. Тому чим більше заряд ядра іона, тим більше відстань між його рівнями і тим менше довжина хвилі ліній в його спектрі. На відміну від атома водню в атомах всіх інших елементів є два (в атомі гелію) і більше електронів. Всі електрони атома взаємодіють з ядром і одночасно один з одним. Енергія оптичних електронів визначається характером взаємодії з ядром, і з іншими електронами. Взаємодія з ядром, як і в випадку атома водню, характеризується значенням головного квантового числа n . Міжелектронної взаємодії складні і різноманітні. Вони залежать від загального числа електронів в атомі і від їх стану. Так, завдяки різним міжелектронним взаємодіям, електрони з однаковим n мають різну енергію в залежності від того, в якому стані: вони знаходяться: s , p , d , f (тобто які їхні орбітальні квантові числа).

Таким чином, наявність Міжелектронної взаємодії в багатоелектронних атомах приводить до збільшення числа можливих енергетичних станів оптичних електронів і, отже, до збільшення числа енергетичних рівнів атома.

Подібні закономірності в спектрах можна спостерігати і для інших елементів, що слідує один за одним у Періодичній системі. Ця закономірність відома як правило зсуву Косселя - Зоммерфельда. У ньому йдеться, що спектр кожного елемента подібний спектру одноразово іонізованого атома елемента, наступного за ним. Ця ж закономірність поширюється і на багаторазово іонізовані атоми. Так, спостерігається схожість в атомних спектрах в рядах Na , Mg^+ , Al^{2+} , Si^{3+} , або Al , S^+ , P^{2+} , S^{3+} ...

Енергетичний стан атома в цілому прийнято характеризувати сумарними квантовими числами: L - сумарне орбітальне квантове число, S - сумарне спінове квантове число. Залежно від стану всіх електронів атома і характеру взаємодії між ними сумарне орбітальне квантове число може приймати значення цілих

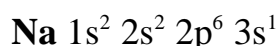
чисел: 0, 1, 2, 3, 4 і т.п., які позначають великими буквами S, P, D, F , ... Наприклад, якщо $L = 0$, атом знаходиться в S -стан, або, інакше кажучи, на S -рівнем, $L = 1$ - атом у стані P (на P -рівні), і т.п. Чисельне значення L можна підрахувати як алгебраїчну суму магнітних квантових чисел m_l всіх електронів атома. Сумарне спінове квантове число S дорівнює сумі спінових квантових чисел всіх електронів атома. В результаті взаємодії між електронами може відбуватися розщеплення енергетичних рівнів атома на підрівні. Розщепленими можуть виявитися і основний рівень, і порушені. При цьому у одного і того ж атома, в залежності від стану його оптичних електронів і характеру їх взаємодії з іншими електронами, одні рівні розщепляються на більше число підрівнів, інші - на меншу, а треті - зовсім не розщеплюються [6].

Максимальне число підрівнів, на яке може розщепитися рівень при даному значенні сумарного спінового квантового числа, називають *мультиплетністю* рівня.

Мультиплетність M можна підрахувати за формулою:

$$M = 2S + 1, \text{ де } S \text{ - сумарне спінове квантове число.}$$

Наприклад, знайдемо сумарне спінове квантове число і мультиплетність атомів натрію, кальцію і марганцю, які перебувають в основному стані.

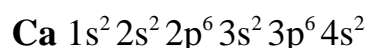


Для електронів, що мають протилежні спини, сума спінових квантових чисел дорівнює нулю:

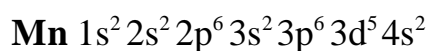
$$m_{s1} = +1/2, \ m_{s2} = -1/2, \ S = m_{s1} + m_{s2} = +1/2 - 1/2 = 0$$

Такі електрони називають *спареними*. Два електрона, що знаходяться на одній орбіталі, спарені. В атомі натрію всього один неспарений електрон в стані $3s$. Сума всіх спінових квантових чисел дорівнює квантовому числу цього електрона $S = m_s = 1/2$.

$$\text{Мультиплетність основного стану } M = 1/2 \cdot 2 + 1 = 2$$



Всі електрони атома кальцію спарені, тому $S = 0, M = 0 \cdot 2 + 1 = 1$



В атомі марганцю п'ять неспарених електронів. Тому $S=1/2 \cdot 5 = 5/2$,

$$M=5/2-2+1=6$$

Мультиплетність прийнято вказувати цифрою в лівому верхньому кутку біля символу рівня 2P , 2S . Залежно від мультиплетності рівні прийнято називати: *синглетний* ($M=1$), *дублетних* ($M=2$), *триплетний* ($M=3$) і т.п. Сукупність ліній, що відповідають переходу між двома розщепленими рівнями, називають мультиплетом (дублет, триплет і т.д.).

Орбітальне і спінове число утворюють число $j=L+S$, або $j=L-S$ (зв'язок Рассела- Саундерса). Електронний стан атома позначається спеціальним символом - термом: $n^M L_j$. Де n - головне квантове число, M - мультиплетність. Наприклад, для атома натрію в основному стані терм записується як $3^2S_{1/2}$, в збудженому стані $3^2P_{1/2}$ і $3^2P_{3/2}$.

Існують правила відбору, що вказують дозволені і заборонені переходи. Імовірність переходів, заборонених правилами відбору, значно менше ймовірності дозволених переходів, і тому вони відбуваються рідше. Лінії, що відповідають забороненим переходам, можуть або зовсім не з'явитися в спектрі, або будуть малої інтенсивності.

Основні правила відбору

1. Дозволені переходи з S -рівнів на P , з P - рівнів на D і S ; з D на P і F (тобто L змінюється на ± 1), тобто $S \leftrightarrow P \leftrightarrow D \leftrightarrow F$

2. Дозволені переходи тільки між рівнями однієї мультиплетності. Це правило може порушуватися, особливо в спектрах атомів з великим зарядом ядра. Проте, лінії, відповідні забороненим переходам, виявляються слабкіші ліній дозволених переходів.

Молекулярні спектри

Спектри молекул на відміну від спектрів атомів складаються з дуже великої кількості ліній, які групуються в смуги (смугасті спектри), а іноді і з

широких суцільних спектральних ділянок. Повна енергія молекул зазвичай представляється як сума енергій електронної E_e , коливальної E_v і обертальної E_r .

Всі види енергії квантовані, при цьому коливальні кванти менше електронних, а обертальні - менше коливальних, тобто $E_e > E_v > E_r$.

Електронні спектри молекул

Для молекулярних електронних переходів також справедливі певні правила відбору. Вони пов'язані зі зміною спінового стану, симетрії молекулярних орбіталей, коливальних квантових чисел (принцип Франка-Кондона) і іншими факторами.

Світлопоглинання молекул в УФ-видимій області пов'язано з збудженням валентних електронів, що знаходяться в різних станах: n , σ -, π - електронів (зазвичай в органічних сполуках), $d - f$ -електронів (в іони металів), а також з електронними переходами з переносом заряду.

Поділ молекулярних орбіталей на n , σ -, π - орбіталі пов'язано з різним характером розподілу електронної щільності. Для σ -орбіталей електронна щільність розподілена симетрично щодо осі, зв'язуючи ядра атомів. π - орбіталі характеризуються симетрією відносно площини, проходячи через два або більше ядер. σ - і π - орбіталі можуть зв'язувати або розціпляти. n - орбіталі локалізовані на гетероатомі. Вони не є зв'язуючими. На відміну від зв'язуючих орбіталей, для них не існує парної розриваючої орбіталі.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ - переходи пов'язані з найбільшими змінами енергії. Вони спостерігаються головним чином у вакуумній УФ-області (наприклад, для насичених вуглеводнів). Короткохвильова смуга поглинання молекули CH_4 лежить при 125 нм. Гомологи метану поглинають в більш довгохвильовій області, оскільки для порушення електронів зв'язку C-C потрібно менше енергії, ніж для зв'язку C-H. Оскільки вимірювання при довжинах хвиль менше 190 нм можливі тільки із застосуванням спеціальних вакуумних спектрометрів, для аналітичної практики $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходить представляють незначну цікавість.

$n \rightarrow \sigma^*$ - Переходи спостерігаються в більш довгохвильовій області спектра у порівнянні з $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - переходами. Значення довжини хвилі в максимумі поглинання залежить від характеру зв'язку гетероатома і його електронегативності. У табл. 2.2 наведені характеристики деяких смуг поглинання $n \rightarrow \sigma^*$ - переходів [7].

Щоб розрізнити $n \rightarrow \sigma^*$ та $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - переходи, можна використовувати явище протонірування гетероатома (наприклад, азоту) в кислих середовищах. При цьому смуга $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу зникає, оскільки приєднаний протон блокує вільну електронну пару гетероатома.

$n \rightarrow \pi^*$ та $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходи мають для аналітичної хімії найбільше значення. Вони знаходяться в найбільш довгохвильовій області і мають найбільшу інтенсивність (ймовірність переходу) в порівнянні з переходами всіх інших типів.

Табл. 2.2 - Характеристики смуг поглинання $n \rightarrow \sigma^*$ - переходів для молекул, які мають гетероатоми.

З'єднання	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
H ₂ O	167	1480
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ OH	184	150
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900

Розглянемо молекулу з ізольованим π -зв'язком (етилен). Електрони π -зв'язків більш легко збудливі, ніж електрони σ -зв'язків. Смуга $n \rightarrow \pi^*$ - переходу лежить при 162 нм. Заміщення водню в молекулі етилену алкільним радикалом приводить до батохромного (в довгохвильову область) зсуву смуги поглинання. Типові групи - хромофор (носії забарвлення) і їх характеристики приведені в табл. 2.3.

Табл. 2.3 Характеристики смуг $n \rightarrow \pi^*$ - переходів для деяких хромофорних груп

Група	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
>C=N-	240	159
>C=O-	280	20
-N=N-	350	12.6
>C=S-	500	10
-N=O	660	20

З теорії будови молекул відомо, що зсув смуг поглинання в довгохвильову (аж до видимої) область особливо значний, якщо окремі хромофорні групи знаходяться в сполученні один з одним. Додатковий батохромний зсув виникає при сполученні хромофорних груп з електронодонорними або електроноакцепторними угрупованнями. Приклади наведені в табл. 2.4

Табл. 2.4 - Характеристики смуг $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів для деяких суміжних зв'язків

Група	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
-C=C-	170	16000
-C=C-C=C-	220	21000
-C=C-C=C-C=C-	260	35000
>C=O-	166	
-C=C-C=O	240	
-C=C=C-C=O	270	

В УФ та видимій області можна спостерігати і смуги, обумовлені переходами $d-d$ та $f-f$ -електронів. Для $d-d$ - переходів в комплексах іонів металів

максимально можливі величини молярних коефіцієнтів поглинання становлять лише 100-1000 л·моль⁻¹·см⁻¹. Для аналітичної хімії особливо важливі сполуки, що мають в своєму спектрі смуги з перенесенням заряду. Вони з'являються при взаємодії атомів - донора і акцептора електронів. Типовими прикладами можуть слугувати багато комплексів іонів металів з органічними реагентами, наприклад, іона Fe²⁺ (акцептор електронів) з 1,10 – фенантроліном (донор електронів). Для таких смуг молярні коефіцієнти поглинання досягають значень 10000 та вище [8].

Обертальні і коливальні спектри.

Обертальна спектроскопія вивчає процеси періодичної зміни орієнтації дипольних моментів молекули. Цим методом можна досліджувати лише молекули, що володіють постійним дипольним моментом, наприклад, HCl. Полярні молекули такі, як H₂, методом обертальної спектроскопії досліджувати не можна.

Для збудження обертання молекули потрібна енергія, приблизно в тисячу разів менша, ніж для збудження коливань. У свою чергу, для збудження коливань також потрібно лише тисячна частка енергії, необхідної для збудження вищих енергетичних станів валентних електронів.

3 МЕТОДИ АТОМНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Методи атомної спектроскопії засновані на переходах валентних або внутрішніх електронів атома з одного енергетичного стану в інший. Одним з найбільш чудових властивостей атомних спектрів є їх дискретність (лінійчата структура) і суто індивідуальний характер, що робить такі спектри однозначно розпізнавальною ознакою атомів даного елемента. Спектри атомів деяких елементів, наприклад натрію або літію, прості і складаються всього лише з декількох спектральних ліній, тоді як в спектрах інших елементів, наприклад заліза або урану, нараховуються тисячі відтворюваних спектральних ліній. На цьому ґрунтується якісний аналіз. А на емпіричній залежності між інтенсивністю окремих спектральних ліній і кількістю атомів елемента в пробі заснований кількісний аналіз.

3.1 Атомна емісійна спектроскопія

Атомно-емісійна спектроскопія – це метод дослідження елементарного складу речовини по спектру випускання його атомів.

При високій температурі в джерелі збудження (полум'я, електрична дуга, плазма) відбувається плавлення і випаровування речовини, а потрапили в газову фазу молекули дисоціюють на атоми, які при зіткненнях з електронами переходять в збуджений стан. У збудженому стані атоми можуть перебувати недовго і після закінчення часу (близько 10^{-7} - 10^{-9} с) вони мимоволі повертаються в основний або збуджений стан з меншою енергією. Оптимальна температура плазми, при якій досягається максимальна інтенсивність аналітичної лінії, залежить від енергії збудження даної спектральної лінії і від потенціалу іонізації даного сорту атомів. Крім того, ступінь іонізації атомів, а тобто, і інтенсивність спектральних ліній I залежать від хімічного складу плазми і концентрації в ній інших елементів [9].

Вільні атоми, іони, електрони і молекули перебувають у зоні збудження в постійному русі. Стикаючись один з одним, вони обмінюються енергією. *Зіткнення* називають *пружними*, якщо вони призводять тільки до змінення кінетичної енергії частинок які зіткнулись і зміни напрямку їх руху. Якщо в результаті зіткнення відбувається зміна внутрішньої енергії частинок, то зіткнення називають *непружним*. Розглянути декілька прикладів.

1. Незбуджений атом стикається з часткою, кінетична енергія якої менше найнижчою енергії збудження атома. В результаті удару зміни внутрішньої енергії атома не відбудеться, тому що атом не може прийняти енергію, меншу енергії збудження. Непружній удар.

2. Кінетична енергія частинки, що зіткнулася з атомом, трохи більше або дорівнює деякій енергії збудження атома. В процесі удару кінетична енергія частинки перетворюється на внутрішню енергію атома - атом збуджується. Непружній удар.

3. При зіткненні атома з часткою, що має кінетичну енергію вище енергії іонізації атома, можливий відрив електрона від атома.

Розрізняють непружні *зіткнення I та II роду*. Якщо, наприклад, атом, зіткнувшись з електроном, переходить на більш високий енергетичний рівень, а електрон втрачає частину своєї кінетичної енергії, процес називають ударом I роду. Якщо ж в результаті зіткнення збудженого атома з електроном атом перейде на більш низький рівень, а кінетична енергія електрона зросте – удар II роду.

У досить великих обсягах плазми при високій температурі і великому тиску (високої концентрації частинок) відбувається дуже велике число самих різних зіткненні – пружних і непружних I та II роду. У результаті кінетична енергія частинок різного виду зрівнюється, встановлюється термодинамічна рівновага [10].

Залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації елемента в пробі

Кількісний спектральний аналіз заснований на тому, що інтенсивність спектральних ліній елементів (I) залежить від концентрації (C) в пробі цих елементів. У загальному випадку цей зв'язок є досить складним.

Згідно формулі:

$$I_{mn} = NA_{mn} \frac{g_m}{g_0} h\nu_{mn} e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (3.1)$$

інтенсивність спектральної лінії зростає пропорційно концентрації атомів в плазмі. Вважаючи, що речовина надходить в зону розряду рівномірно, можна прийняти концентрацію атомів в плазмі прямо пропорційною концентрації атомів в пробі: $N = aC$. Тоді $I = aC$, де константа a об'єднує всі параметри:

$$a \approx aA_{mn} \frac{g_m}{g_0} h\nu_{mn} e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (3.2)$$

При великих концентраціях елемента в зоні збудження, що може бути пов'язано з великою концентрацією його в пробі, залежність інтенсивності лінії від концентрації може ускладнюватися завдяки самопоглинанню. Крім того, при значній зміні концентрації від зразка до зразка може помітно змінитися температура плавлення і кипіння. Це може порушити пропорційну залежність швидкості випаровування від концентрації елемента в пробі. Тому реально спостережувана залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації описується емпіричним рівнянням Ломакіна-Шайбі:

$$I = aC^b, \quad (3.3)$$

де a - коефіцієнт, що залежить від властивостей джерела збудження, b - коефіцієнт, що характеризує реабсорбцію. Графічна залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації елемента в пробі виражається у вигляді кривої, що отримала назву «крива зростання». Її зручно представляти в логарифмічних координатах: $\lg I = \lg a + b \lg C$ (рис.3.1).

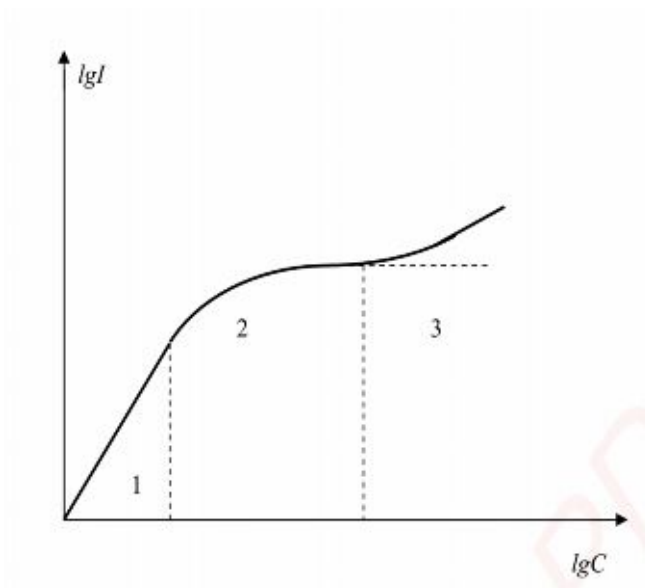


Рис.3.1 - Крива зростання.

Для даної спектральної лінії за певних умов її збудження a і b залишаються постійними в деякому інтервалі концентрацій. При малих концентраціях самопоглинання практично немає і коефіцієнт b близький до одиниці (область 1 на графіку). В області 2 інтенсивність зростає з збільшенням концентрації повільніше, ніж в області 1 і коефіцієнт b є змінною величиною менше одиниці. При подальшому збільшенні концентрації інтенсивність лінії може досягти насичення (область 3), або рости з коефіцієнтом $b = 0.5$ через збільшення ширини спектральної лінії. Для кількісного аналізу придатна область 1, тому що для неї можна підібрати умови проведення аналізу, при яких для вимірюваного інтервалу концентрацій коефіцієнти a і b будуть постійними величинами; а логарифмічна залежність між інтенсивністю і концентрацією визначаючого елементу матиме лінійний вид.

Джерела збудження

У найпростішому випадку атомізатором в спектральному аналізі може слугувати полум'я. Однак в полум'ї можна досягти температури тільки до 3000 К. В цьому випадку в достатніх кількостях збуджуються лише атоми найбільш легко збудливих елементів - лужних і лужноземельних металів. Для досягнення більш високих температур необхідні інші джерела атомізації і збудження. До них

відносяться атомізатори на основі дугового і іскрового заряду та плазмові атомізатори.

Дуга постійного струму.

У методах спектрального аналізу електричний розряд постійного струму був одним з перших джерел світла.

Дуга постійного струму - стаціонарний газовий розряд між електродами при малій різниці їх потенціалів (30-70 В) і велику силу струму (5-20 А).

Електрична схема генератора дуги постійного струму представлена на рис. 3.2

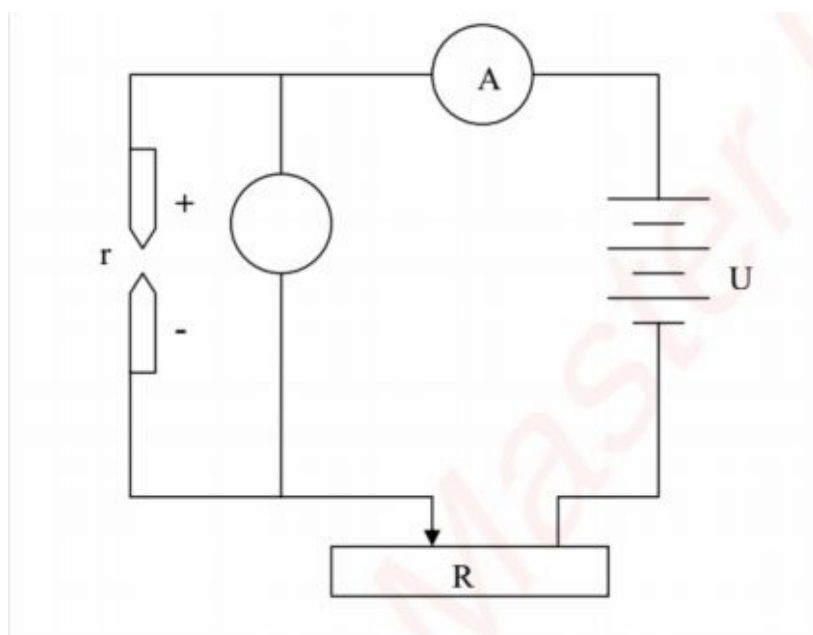


Рис 3.2 Електрична схема дуги постійного струму.

Проходження постійного струму від катода до анода, що нагріваються до високих температур після порушення розряду, обумовлено емісією електронів з поверхні катода. Електрони рухаються в плазмі до анода і бомбардують його під дією електричного поля. Позитивні іони, утворюються в плазмі в результаті зіткнення швидко літаючих електронів з атомами випарованої речовини електродів і газів повітря, рухаються до катода, бомбардують його і тим самим підтримують емісію електронів. Температура плазми дуги залежить від матеріалу електродів і іонізаційного потенціалу газу в міжелектродному просторі. Найбільш висока температура плазми приблизно 7000 досягається в

разі застосування вугільних електродів, для дуги з мідними електродами вона становить приблизно 5000 К [11].

Шляхом введення в пробу речовини з різною летючістю і потенціалом іонізації (наприклад, солей лужних металів, графітового порошку), можна в широких межах змінювати температуру плазми дуги, а отже, і інтенсивність спектральних ліній, впливаючи тим самим на швидкість випаровування речовини, межа виявлення елементів і стабільність їх емісії. Для збільшення швидкості випаровування речовини, а отже, і посилення інтенсивності спектральних ліній в якості добавок до проби використовують речовини, здатні утворювати в кратері електрона легко леткі сполуки визначаючого (NaCl, AgCl, PbCl₂, AgI, I₂, S, фторопласт та ін.). Крім того, вводять речовини, що впливають на просторовий розподіл елементів в плазмі (Ga₂O₃, AgCl), такі добавки називаються носіями. Для стабілізації температури плазми застосовують так звані спектроскопічні буфери (NaCl, KCl та інші солі лужних металів). Компоненти буферної суміші нівелюють склад проб, стабілізують умови випаровування речовини і умови збудження атомів в плазмі. Найпростішою буферною системою являється суміш графітового порошку і хлориду натрію, взятих у співвідношенні 3: 1, яка додається в пробу в кількості 1-3% від її маси.

У вугільній дузі постійного струму порушуються спектри майже всіх елементів, за винятком неметалів, що характеризуються високими потенціалом збудження. У порівнянні з вимірами емісії або абсорбції полум'я дуговий розряд забезпечує зниження межі виявлення елементів приблизно на порядок, а також істотне зниження рівня матричних ефектів [12].

Дуга змінного струму.

Дуга змінного струму - газовий розряд між електродами, полярність яких змінюється 120 разів на секунду при напрузі джерела 2000-5000 В, і силою струму 1-5 А. При зменшенні струму до нуля електроди встигають охолонути і дуга гасне. Тому для підтримки розряду на початку кожного півперіоду напруги живлення між електродний проміжок необхідно активізувати іскровим розрядом

високої частоти. Найбільш відома схема харчування дуги змінного струму запропонована Н.С. Свентіцкім (рис 3.3).

Послідовно з розрядним проміжком P основного контуру (I) включається котушка самоіндукції L , індуктивно пов'язана з допоміжним контуром (II), який харчується через підвищувальний трансформатор T . Коли відбувається пробій розрядного проміжку P у допоміжному контурі, в котушці L основного контуру виникає імпульс напруги і відбувається пробій основного розрядного проміжку.

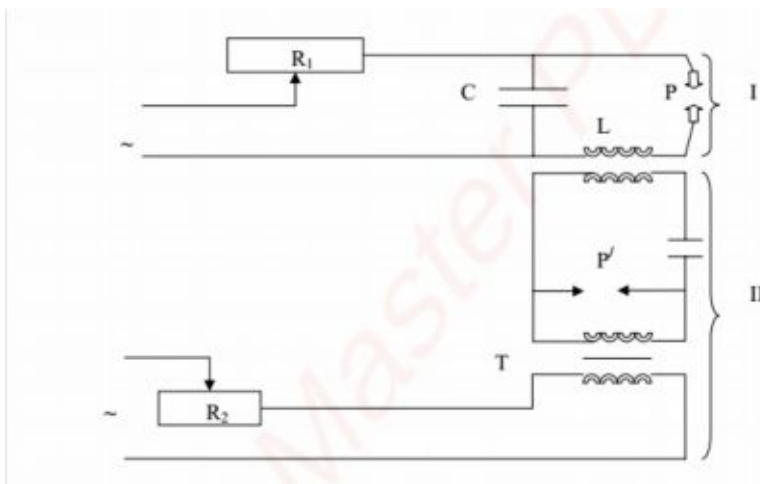


Рис.3.3 Схема активізованої дуги змінного струму.

Внаслідок зміни полярності електродів їх температура однакова, речовина надходить в плазму розряду з постійною швидкістю і розподіляється приблизно рівномірно в міжелектродному проміжку, якщо обидва електроди виготовлені з однієї і тієї ж речовини. Температура розряду, а таким чином, і швидкість випаровування речовини визначається силою струму дуги, довжиною півперіоду розряду і величиною паузи змінного струму. Таким чином, регулюючи з допомогою реостатів R_1 та R_2 (див. Рис.3.4) струм харчування дуги і контур активізатора, можна змінювати температуру дуги і електродів. Температура розряду в такій дузі декілька більше, ніж в дузі постійного струму, і спектр такої дуги може містити лінії більшого числа елементів. Довгий вплив розряду на електроди і пробу сприяє сильному їх розігріву і сприяє надходженню матеріалу проби в зону збудження. Температура плазми дуги досить висока: 6500-8000 К.

Поєднання високої температури проби і порівняно високої температури плазми забезпечує можливість аналізу самих різних матеріалів: монолітних металевих зразків, металевої стружки і тирси, твердих зразків, що не проводять електричний струм (руд, мінералів, будівельних матеріалів, шлаків, вогнетривів, скла). Дуга змінного струму зручна при аналізі речовин, які можна нанести на поверхню електрода з допомогою випарювання розчинів [13].

Іскровий розряд - ще одне джерело випромінювання, що використовується в спектральному аналізі. У порівнянні з дуговим, іскровий розряд в набагато меншій мірі призводить до нагрівання електродів, в результаті чого практично не відбувається фракційного випаровування проби. Тому це джерело випромінювання широко застосовується в кількісному аналізі металів, сплавів, в тому числі і легкоплавких, а також розчинів.

Для збудження іскрового розряду аналітичний проміжок (проміжок між електродами) включається в коливальний контур (рис. 3.4 а), який складається із ємності C , індуктивності L і опору R . Енергія, необхідна для іскрового розряду, накопичується на конденсаторі C в процесі його зарядки від джерела струму. Тому іскру називають конденсованою. При зарядці конденсатора через аналітичний проміжок P електричний струм не йде, а на конденсаторі зростає напруга і накопичується електричний заряд. Одночасно зростає напруга на електродах. Зарядка конденсатора триває до пробою аналітичного проміжку, слідом за яким через аналітичний проміжок йде електричний струм, і конденсатор розряджається [14].

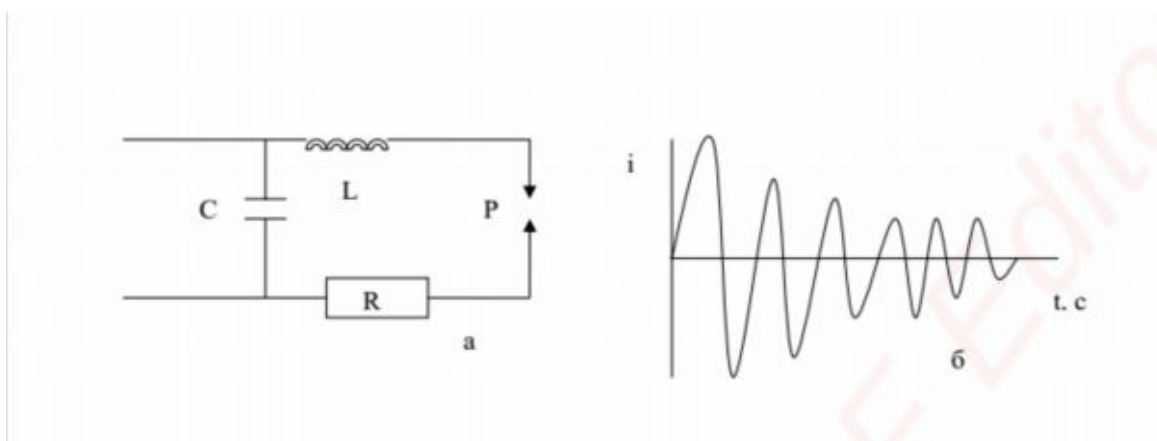


Рис 3.4. схема коливального контура (а) та цуг коливань у іскровому розряді (б)

Якщо омичний опір R в контурі досить мало, то в проміжку P виникає змінний струм високої частоти, затухаючий в часі (рис. 3.4 б).

Механізм пароутворення в іскрі.

Сукупність усіх коливань струму, які протікають за один пробой, називають цугом коливань.

Частоту f і період струму T в цузі можна визначити за формулами:

$$f=(c^{-1}), T=2\pi\sqrt{LC}(c) \quad (3.4)$$

При кожному імпульсі струму практично миттєво виділяється дуже велика енергія. У перший момент після пробую утворюється дуже вузький провідний електричний струм канал, заповнений в основному компонентами газового середовища, що оточує електроди. Температура каналу дуже висока - десятки тисяч градусів. У місцях електродів, на які спирається канал, відбувається швидке плавлення матеріалу і вибухоподібний викид його парів у вигляді світних струменів, які прийнято називати факелом. У перший момент часу факел має дуже високу температуру і додатково ще розігрівається, стикаючись з каналом. Вибухоподібному викиду речовин супроводжує ударна хвиля, що утворюється при кожному пробойі аналітичного проміжку. Факел в основному містить пари речовини електродів - тільки в незначній кількості в нього потрапляють атоми газової атмосфери. В центральні частині факела, де

температура найбільш висока, відбувається практично повна атомізація речовини.

Електричні, а отже, спектральні і аналітичні характеристики іскрового розряду визначаються параметрами коливального контуру. Змінюючи параметри схеми і комбінуючи їх, можна отримати різні енергетичні і струмові режими іскри, впливаючи тим самим на умови випаровування, атомізації і збудження, а отже, на інтенсивність ліній і фону. Один і той же параметр одночасно впливає на ряд електричних характеристик і тому вплив його на інтенсивність може бути неоднозначно. Наприклад, при зменшенні індуктивності L зменшується загальна протяжність імпульсу струму, що, з одного боку, призводить до зменшення температури електродів, а тому до зменшення концентрації атомів в плазмі, а з іншого боку - до збільшення температури плазми, що сприяє збільшенню концентрації збуджених атомів.

Ємність конденсатора C майже не впливає на щільність струму і температуру плазми, так як при збільшенні ємності пропорційна їй зростають і величина накопиченої енергії і тривалість імпульсу струму. Крім того, при збільшенні ємності провідний канал розширюється під дією ударної хвилі, що утворюється в момент пробоя, що трохи знижує густину струму. Але збільшення тривалості розряду сприяє більш сильному розігріву електродів і збільшенню концентрації речовини електродів в плазмі.

Енергію, необхідну для розряду, можна накопичити на конденсаторі двома способами: при порівняно невеликому об'ємі конденсатора і високій напрузі на його обкладках, або при напрузі 220 В, але включивши в схему конденсатор великої ємності. Відповідно до цього розрізняють високовольтну і низьковольтну іскру. Застосовуються також інші різновиди іскрового розряду: імпульсна іскра, малопотужна іскра.

3.2 Атомно-абсорбційна спектроскопія

У хімічних і біологічних системах, особливо в ферментативних реакціях, іони металів відіграють ключову роль. Отже, їх кількісне і якісне визначення є

основною умовою ефективного аналізу, наприклад моніторингу навколишнього середовища. ААС представляє швидкий, доступний, дешевий і ефективний метод достатньої специфічності і чутливості. Атомно-абсорбційна спектроскопія заснована на вимірюванні поглинання резонансного випромінювання вільними атомами, що знаходяться в газовій фазі.

У процесі абсорбції атом переходить з основного енергетичного рівняння на більш високий в результаті фотонного збудження, тобто в результаті опромінення атома світлом з певною частотою, задовільнити умові:

$$E * -E_0 = h \nu \quad (3.5)$$

При цьому інтенсивність збуджуючого світла даної частоти зменшується. Так само як у всіх спектроскопічних і фотометричних методах аналізу, в атомно-абсорбційній спектроскопії діє закон Бугера - Ламберта- Бера :

$$A = \lg (I_0 / I) = k l C, \quad (3.6)$$

Де A - величина, що характеризує поглинання світла (оптична щільність, абсорбція);

I_0 - інтенсивність падаючого світла;

I - інтенсивність світла, що проходить;

k - коефіцієнт поглинання;

l – товщина поглинаючого шару;

C - концентрація що визначається елемента.

Відповідно до наведеного закону мірою концентрації елемента служить оптична щільність. З формули видно, що залежність між світлопоглинанням и концентрацією лінійна. Коефіцієнт поглинання k пропорційний ймовірності конкретного переходу. Зазвичай найбільш високі значення k відповідає переходу електрона з основного на найбільш близький до нього рівень (так звана «резонансна лінія»). Наприклад, для натрію – це перехід $3s-3p$ (589 нм), наступний перехід $-3s-3p$ (330нм) - має вже в 100 разів меншу ймовірність, тому

межа виявлення натрію атомноабсорбційним методом по лінії 330 нм в 100 разів вище (гірше), ніж по лінії 589 нм. Якщо концентрацію висловити в г-атомах / л, то майже для всіх елементів в атомно-абсорбційній спектроскопії $k = 10^7 - 10^9$ [15].

Порівняння з фотометричним методом, де максимальне значення молярного коефіцієнта поглинання $\epsilon \sim 10^5$, показує, що чутливість атомно-абсорбційного методу значно вище.

Для вимірювання величини атомного поглинання A необхідне дотримання двох умов, сформульованих Уолшем:

1) $\lambda_{\text{мах.вип}} = \lambda_{\text{мах.погл.}}$, тобто довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомних парів, повинна дорівнювати довжині хвилі максимальної інтенсивності випромінювання джерела.

2) напівширина лінії поглинання атомних парів повинна бути більше півширини лінії випускання джерела, тобто для цих величин має виконуватися співвідношення $a = \leq 1$

Спектрометр складається з джерела первинного випромінювання, який дає поглинальне випромінювання, джерела вільних атомів з відповідною системою вводи проби, оптичної диспергуючої системи, детектора і електроніки для збору, обробки і редагування даних [16].

4 МОЛЕКУЛЯРНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Молекулярні системи можна ідентифікувати характеристичними енергетичними станами, що складаються з дискретних електронних, коливальних і обертальних рівнів. При кімнатній температурі більшість молекул речовини знаходиться в основному електронному та коливальному стані. Взаємодія з електромагнітним випромінюванням певного виду призводить до виникнення характеристичних електронних, коливальних і обертальних переходів. Молекулярні спектри випускання або поглинання можна отримати для речовин в твердому, рідкому і газоподібному стані. Вони відображають всі зазначені вище взаємодії і є джерелами аналітичної інформації про об'єкт дослідження.

4.1 Молекулярна абсорбційна спектроскопія у видимій і ультрафіолетовій області.

Методи аналізу, засновані на вимірі поглинання випромінювання молекулярним середовищем у видимій і УФ-областях, традиційно називають спектрофотометричними. Єдиною теоретичною базою всіх різновидностей спектрофотометрії є закон Бугера -Ламберта- Бера.

4.1.1 Основи методу

Монохроматичний потік електромагнітного випромінювання, падаючи на об'єкт, частково поглинається, відбивається і проходить через однорідний шар речовини (рис. 4.1). Інтенсивність початкового монохроматичного потоку випромінювання після проходження через кювету з поглинає розчином можна уявити як суму інтенсивностей випромінювань

$$I_0 = I + I_n + I_{\text{від}}, \quad (4.1)$$

Де I_0 – інтенсивність початкового монохроматичного випромінювання, що падає на об'єкт;

I – інтенсивність монохроматичного випромінювання, котрий пройшов крізь об'єкт;

I_n – інтенсивність поглиненої об'єктом монохроматичного випромінювання;

$I_{\text{від}}$ – інтенсивність монохроматичного випромінювання, відбитого стінками кювети і розчинником.

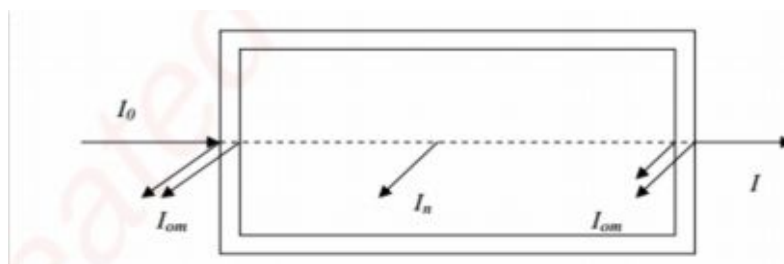


Рис 4.1 Хід променів крізь розчин.

При порівняльних вимірах поглинання світла різними розчинами користуються однаковими кюветами, для яких інтенсивність відображеної частини світлового потоку постійна і мала; втрата світла за рахунок розсіювання при роботі з істинними розчинами стає також мізерно малою. Ослаблення світла відбувається головним чином за рахунок поглинання (абсорбції) світлової енергії забарвленим розчином [17].

Залежність між ослабленням інтенсивності направлено паралельно монохроматичного потоку електромагнітного випромінювання і товщиною поглинаючого шару, встановлена Бугером в 1729 р і підтверджена Лам Бертом в 1760 р, становить сутність першого закону поглинання:

Однорідні шари однакових речовин однакової товщини поглинають одну і ту ж частку падаючої на них світлової енергії (при постійній концентрації розчиненої речовини), математично цей закон виражається рівнянням експоненційної залежності:

$$I = I_0 e^{-al}, \quad (4.2)$$

де a - коефіцієнт поглинання, l - товщина шару.

Другий закон поглинання електромагнітного випромінювання встановлений Бером у 1852 р і висловлює зв'язок між інтенсивністю монохроматичного потоку і концентрацією речовини поглинутому розчині: поглинання потоку електромагнітного випромінювання прямо пропорційна числу частинок поглинутої речовини, через яке проходить потік цього випромінювання.

Об'єднаний закон Бугера - Ламберта – Бера виражається рівнянням:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon lc} \quad (4.3)$$

де величина ε називається молярним коефіцієнтом поглинання в разі, коли концентрація виражена в молях/л, а l - в см.

Відношення інтенсивності монохроматичного потоку випромінювання, проходженого через досліджуваний об'єкт, до інтенсивності початкового потоку випромінювання називається пропусканням розчину, та позначається буквою

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon lc} \quad (4.4)$$

Величину $\lg \frac{I}{I_0}$ - називають *оптичною щільністю* поглинає речовини і позначають буквою

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (4.5)$$

Зв'язок між оптичною щільністю і пропусканням наступна:

$$A = - \lg T, \quad T = 10^{-A} \quad (4.6)$$

Отже, основний закон світлопоглинання можна записати ще й таким чином:

$$A = \epsilon l C. \quad (4.7)$$

Таким чином, величини A і T залежать від довжини хвилі і концентрації речовини в розчині. При підпорядкуванні розчинів закону поглинання спостерігається пряmlinійна залежність оптичної щільності від концентрації речовин у розчині при постійному значенні l . Ця пропорційність строго дотримується тільки для монохроматичних випромінювань (рис. 4.2).

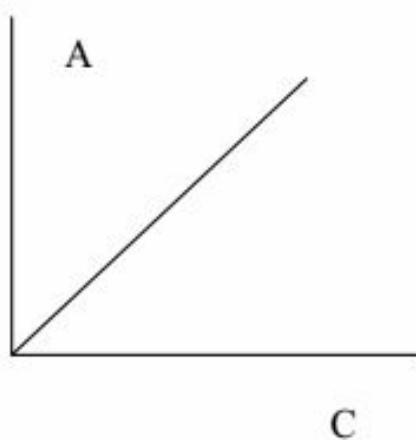


Рис. 4.2 - Дотримання основного закону світлопоглинання

З основного закону випливає, що $A = \epsilon l C$ при $C = 1$ моль / л і $l = 1$ см, т. Е. Молярний коефіцієнт світлопоглинання представляє собою оптичну щільність 1М розчину, поміщеного в кювету з товщиною шару 1 см. Молярний коефіцієнт світлопоглинання ϵ_λ залежить від довжини хвилі світла, що проходить, температури розчину та природа розчиненої речовини не залежить від товщини поглинаючого шару і концентрації розчиненого речовини. Молярний коефіцієнт світлопоглинання відображає індивідуальні властивості пофарбованих з'єднань і є їх визначальною характеристикою. Для різних речовин він має різне значення. Так, для слабопофарбованих речовин (таких, як хромат калію) $\epsilon_\lambda = 400-500$, для сильнопофарбованих, наприклад з'єднань кадмію або цинку з дитизоном, ϵ_λ

досягає значень 85000 і 94000, відповідно. Значення ϵ_λ найбільш інтенсивно забарвлених сполук, як правило, не перевищує 100000-120000.

Якщо концентрацію розчину висловити в моль/л, то молярний коефіцієнт поглинання, що визначає межу виявлення речовини, характерний для даного методу, буде дорівнює тангенсу кута нахил градувальної прямої до осі абсцис. Чим більше нахил градувальничого графіка до осі концентрації, тим чутливішим є даний фотометричний метод [18].

Закон аддитивности - важливе доповнення до закону Бугера - Ламберта - Бера. Сутністю закону аддитивности є незалежність поглинання індивідуальної речовини від наявності інших речовин, що володіють власним поглинанням, або індиферентних до електромагнітного випромінювання. Таким чином, при даній довжині хвилі оптична щільність суміші компонентів, що не взаємодіють між собою, дорівнює сумі оптичної щільності окремих компонентів при тій же довжині хвилі:

$$A = \sum \epsilon_i l C_i \quad (4.8)$$

Для оцінки ступеня поглинання *досліджуваного* розчину, що містить якесь з'єднання, проводять порівняння інтенсивності потоку випромінювання, що проходить крізь цей розчин з інтенсивністю потоку випромінювання, проходячого крізь розчин, поглинання якого приймають рівним нулю – *розчин порівняння*.

4.2.2 Методи аналізу.

В спектроскопії можна виділити методи аналізу одного компонента і методи аналізу багатокомпонентних сумішей.

Абсолютні фотометричні методи визначення однієї речовини в розчині.

Метод порівняння оптичної щільності стандартного і досліджуваного

забарвлених розчинів

Для визначення концентрації речовини беруть аликвотну частину досліджуваного розчину, готують з неї забарвлений розчин для фотометрії і вимірюють його оптичну щільність. Потім аналогічно досліджуваного розчину готують два-три стандартних пофарбованих розчину визначається речовини відомої концентрації і вимірюють їх оптичну щільність при тій же товщині шару (в тих же кюветах). Порівнюючи значення оптичної щільності досліджуваного і стандартного розчинів, знаходять невідому концентрацію визначається речовини [19].

Щоб уникнути великих помилок, концентрації досліджуваного і стандартних розчинів повинні готуватися майже однаковими. Для кожної проби досліджуваного розчину доцільно приготувати два-три стандартних розчину з тим, щоб визначити середнє значення невідомої концентрації визначається речовини.

Значення оптичної щільності порівнюваних розчинів дорівнюватимуть:

- для досліджуваного розчину

$$A_x = \epsilon C_x l \quad (4.9)$$

для стандартного розчину

$$A_{ст} = \epsilon C_{ст} l \quad (4.10)$$

Звідси

$$C_x = \quad (4.11)$$

Метод порівняння застосовується при одноразових аналізах і вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

Метод визначення за середнім значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання.

Метод визначення концентрації речовини за середнім значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання є різновидом методу порівняння,

тільки в даному випадку потрібно безпосередньо розраховувати значення молярного коефіцієнта світлопоглинання і по його значенню знаходити невідому концентрацію досліджуваного забарвленого розчину. Готують досліджуваний і стандартні забарвлені розчини і вимірюють значення їх оптичної щільності аналогічно тому, як це роблять при визначенні по методу порівняння. За даними, отриманим для стандартних розчинів, розраховують середнє значення молярного коефіцієнта світлопоглинання:

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot l} \quad (4.12)$$

Знаючи значення оптичної щільності досліджуємого окрашеного розчину і молярного коефіцієнта світлопоглинання, знаходять невідому концентрацію досліджуваного забарвленого розчину:

$$C_x = \frac{E}{\varepsilon \cdot l} \quad (4.13)$$

Метод градуувального графіка

Для визначення змісту речовини методом градуувального графіка при обраних оптимальних умовах готують серію з 5-8 стандартних розчинів різних концентрацій (не менше 3 паралельних розчинів для кожної точки).

При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються такими положеннями:

а) він повинен охоплювати область можливих змін концентрацій досліджуваного розчину; бажано, щоб оптична щільність досліджуваного розчину відповідала приблизно середині градууваної кривої.

б) бажано, щоб в цьому інтервалі концентрацій при обраних товщині кювети (L), і довжині хвилі дотримувався основний закон світлопоглинання.

в) інтервал робочих значень A , відповідний інтервалу стандартних розчинів, повинен забезпечувати максимальну відтворюваність результатів вимірювань.

Визначивши оптичну щільність розчину A_x , знаходять її значення на осі ординат, а потім на осі абсцис - відповідне їй значення концентрації C_x . Цей метод застосовують при багаторазовому фотометруванні однотипних за хімічним складом розчинів, при виконанні серійних фотометричних аналізів. Він дає хороші результати при дотриманні основного закону світлопоглинання [20].

Метод добавок

Визначення концентрації розчину методом добавок засноване на порівнянні оптичної щільності досліджуваного розчину і того ж розчину з добавкою відомого кількості визначається речовини. Метод добавок застосовують для усунення заважає впливу сторонніх домішок, для оцінки правильності методики. Цей метод дозволяє створити однакові умови для фотометрування досліджуваного і стандартного (з добавкою) забарвлених розчинів, тому його доцільно застосовувати для визначення малих кількостей різних елементів в присутності великої кількості сторонніх речовин. Метод добавок вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

Ставлення оптичної щільності досліджуваного розчину і досліджуваного розчину з добавкою буде дорівнює відношенню їх концентрацій:

$$= \tag{4.14}$$

Отже,

$$C_x = \tag{4.15}$$

Визначення концентрацій можна зробити графічним способом.

Абсолютні фотометричні методи визначення декількох речовин в розчині.

Аналіз багатоконпонентних систем заснований на законі аддитивности.

Можливо кілька варіантів проведення аналізу.

Криві світлопоглинання речовин перекриваються по всьому спектру.

Розглянемо двокомпонентну систему. В цьому випадку концентрації C_1 і C_2 розчину знаходять при двох довжинах хвиль по рівняннях:

$$A_{\lambda_1} = \epsilon_{1\lambda_1}C_1l + \epsilon_{2\lambda_1}C_2l \quad (4.15)$$

$$A_{\lambda_2} = \epsilon_{1\lambda_2}C_1l + \epsilon_{2\lambda_2}C_2l \quad (4.16)$$

Значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання або беруть з таблиць, або визначають експериментально наступним чином. Готують стандартний розчин досліджуваної речовини 1 і вимірюють його оптичну щільність при тих довжинах хвиль, при яких будуть вести спектрофотометрування суміші обох компонентів. Потім розраховують значення молярного коефіцієнта світлопоглинання ϵ при λ_1 і λ_2 . Аналогічним чином визначають значення ϵ для компонента 2. Отримані значення коефіцієнтів світлопоглинання підставляють в систему рівнянь і вирішують її щодо двох невідомих C_1 і C_2 .

Криві світлопоглинання обох речовин перекриваються, але є ділянка спектра, де світлопоглинанням одного з них можна знехтувати. Якщо є ділянка, в якому поглинає лише один компонент ($\epsilon_{1\lambda_2} = 0$), система рівнянь спрощується, і концентрація кожного з компонентів визначається за співвідношенням:

$$C_1 = \frac{\epsilon_{1\lambda_2}A_{\lambda_2} - \epsilon_{2\lambda_1}A_{\lambda_1}}{\epsilon_{1\lambda_2}\epsilon_{2\lambda_1}l}, C_2 = \quad (4.17)$$

Криві світлопоглинання не перекриваються. Рахунок ведуть по рівнянню:

$$C_1 = \quad , C_2 = \quad \quad \quad (4.18)$$

Диференціальна фотометрія

При вимірюванні поглинання інтенсивно забарвлених розчинів похибка визначення концентрації може бути дуже велика. Її можна зменшити, використовуючи метод диференціальної фотометрії. На відміну від звичайної фотометрії поглинання досліджуваного і стандартного розчинів тут вимірюють щодо розчину порівняння, що містить точно відоме кількість визначається речовини, перекладеного в аналітичну форму. При цьому концентрація поглинаючої речовини в розчині порівняно близька до його концентрації в фотометрованому розчині [21].

У диференціальної фотометрії співвідношення поглинань розчинів порівняння і фотометрованих може бути і більше і менше одиниці, тому зручно працювати за методом двосторонньої диференціальної фотометрії: якщо $A > A_{\text{ср}}$, дотримуються прямий порядок вимірювання, якщо $A < A_{\text{ср}}$, то здійснюють зворотний порядок вимірювання, т. Е . вимірюють поглинання розчину порівняння щодо фотометрованих і величину поглинання записують зі знаком мінус. Одержуваний при цьому градуйований графік не проходить через початок координат, а перетинає вісь концентрацій в точці, що відповідає концентрації визначається речовини в розчині порівняння.

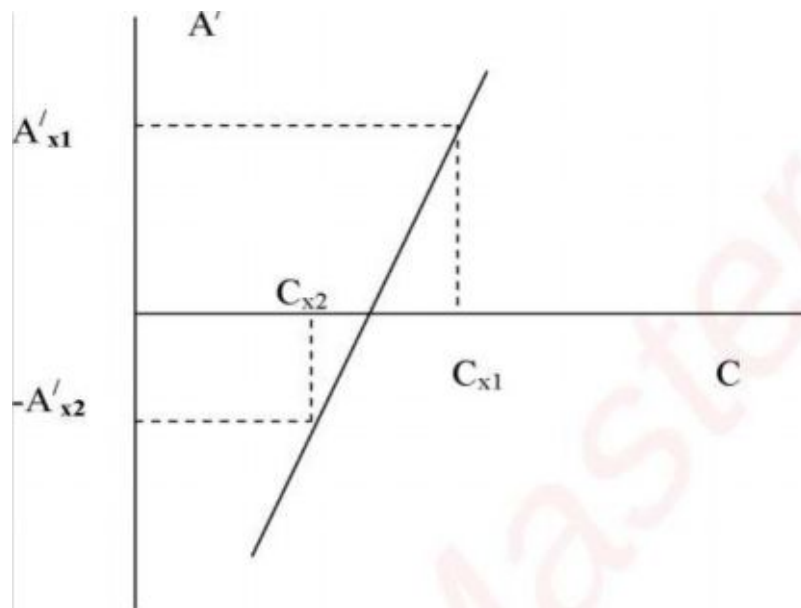


Рис. 4.3 Градувальний графік для визначення концентрації розчинів методом повної диференціальної фотометрії. A'_{x1} - відносна оптична щільність досліджуваного розчину, виміряна по відношенню до розчину порівняння ($A_{x1} > A_0$); A'_{x2} - відносна оптична щільність розчину порівняння, виміряна по відношенню до досліджуваного розчину ($A_{x2} > A_0$)

Для побудови градувальної кривої готують кілька стандартних розчинів з концентраціями визначається речовини меншими, ніж в розчині порівняння, і стільки ж стандартних розчинів з концентраціями великими, ніж в розчині порівняння. За отриманими даними будують градувальну криву (рис. 4.3), за допомогою якої і визначають невідому концентрацію досліджуваного розчину. Невідому концентрацію досліджуваного розчину можна визначити також і розрахунковим шляхом за формулою:

$$C_x = C_0 + FA'_x. \quad (4.19)$$

При двосторонньому диференціюванні велике значення має якість кювет. Якщо спостерігаються навіть незначні відмінності в кюветах (довжина оптичного шляху, стан робочих поверхонь), то на градувальному графіку в точці $C = C_0$ відбуватиметься зміна кута нахилу графіка. У цьому випадку доцільніше користуватися розрахунковим способом, обчислюючи значення F для обох половин графіка: F_1 - для позитивних значень відносної оптичної

щільності і F_2 - для від'ємних значень.

Похідна спектрофотометрія

Істотно поліпшеними фотометричеськими можливостями при аналізі сумішей поглинаючих компонентів має так званий метод похідною спектрофотометрії. Основна ідея методу запозичена з теорії сигналів і зводиться до того, що послідовне диференціювання функції з екстремумів, яка описує будь-якої сигнал, в даному випадку - спектр поглинання, значно знижує півширину піку. В результаті вдається здійснювати дозвіл сильно перекриваються смуг поглинання. Пояснимо цей прийом за допомогою рис. 4.4.

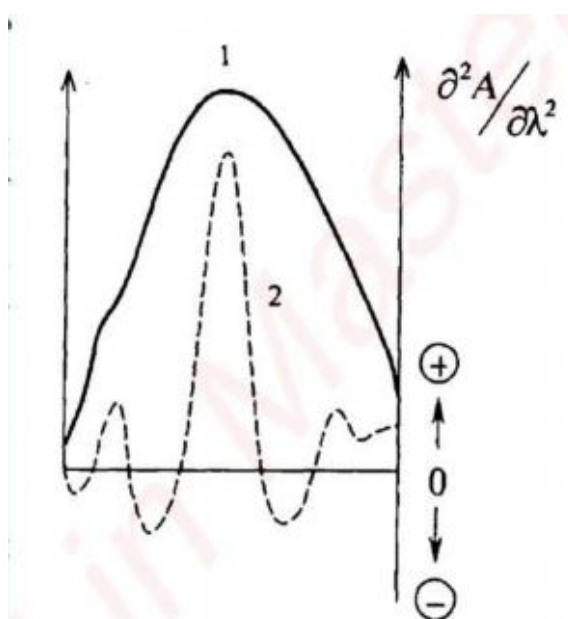


Рис.4.4. Дозвіл двох перекриваються смуг методом похідної спектрофотометрії: 1 - $A = f(\lambda)$, 2 - $d^2A / d\lambda^2 = f(\lambda)$

Якщо в будь-якої суміші знаходяться, наприклад, два компонента, що володіють мізерно розрізняються оптичними характеристиками, то за сумарним спектру практично неможливо зробити адекватний висновок. Перетворення сумарного спектра в «похідний» - побудова в координатах « $d^2A/d\lambda^2 - \lambda$ » дозволяє вирішити дві шукані смуги, що відповідають компонентам суміші. У певних умовах отримання похідних спектрів амплітуди сигналів виявляються пропорційними змістом компонентів в суміші [22].

Якщо справедливо умова адитивності оптичної щільності компонентів

багатокомпонентної суміші, то воно справедливо і для похідних.

Коли область диференціювання збігається з максимумом поглинання заважає компонента, то з'являється точка нульового вкладу (X_0) заважає компонента;

пригнічується також фон. Це продемонстровано на рис. 4.5

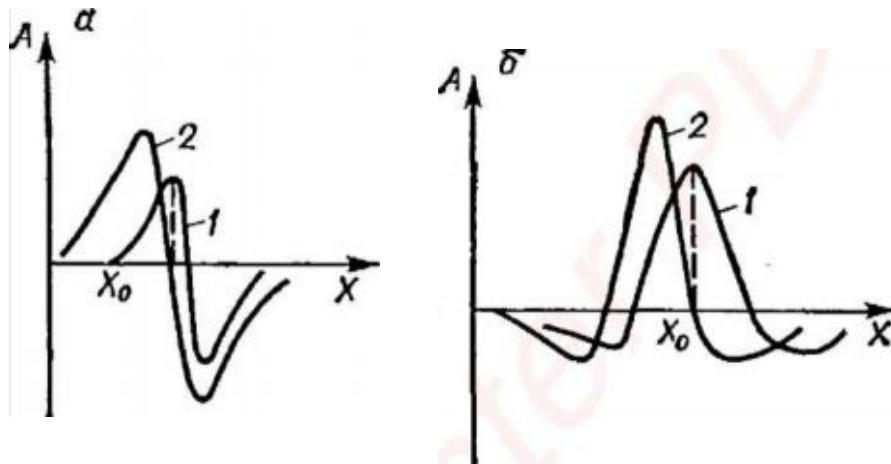


Рис. 4.5. Диференціальні спектри визначається (1) і що заважає (2) компонентів: а - перші похідні, б - другі похідні.

Двохвильова спектрофотометрія.

На початку 50-х років минулого століття Брайтон Чанс запропонував новий метод вимірювання дуже маленьких змін поглинання сильно розсіюють і митних зразків, який є частою аналітичною процедурою в біохімії і фізіології. Метод отримав назву двухвильової спектроскопії. Основна ідея дуже проста. У той час як в дволучевій спектроскопії, де дві кювети, з зразком і порівнянням, опромінюються світлом однієї, але змінної довжини хвилі, в двухвильовій абсорбційної спектрофотометрії використовується тільки одна кювета - зі зразком, яка опромінюється двома різними довжинами хвиль, і вимірюється різниця поглинань між λ_1 і λ_2 , тобто

$$\Delta A = A(\lambda_1) - A(\lambda_2).$$

(4.20)

Метод зазвичай обмежується двома заздалегідь обумовленими довжинами хвиль, одна з яких відповідає ізобестичній точці пігментної системи, а інша - максимуму поглинання компонента системи. Образно кажучи, вимірюваний сигнал виявляється прив'язаним до порівняльного сигналу того ж зразка, що дає величину зміни поглинання. При цьому в чималому ступені компенсуються всі інші невизначеності типу довго- або короткострокових зрушень або шумових компонентів, звичайних для положень обох довжин хвиль. Процес компенсації тим краще, чим ближче розташовані один до одного вимірювана і порівняльна довжини хвиль λ_1 і λ_2 . На відміну від дволучевій, в двохвильовій спектрометрії не так цікаво абсолютне значення поглинання, як його відносне зміна з часом, тобто кінетика. Залежно від зразка, метод двохвильової спектрофотометрії в 100-1000 разів більш чутливий, ніж звичайна дволучева спектрометрія [23].

Схема стандартного двохвильового спектрофотометра приведена на рис. 4.5. Дозвіл по довжині хвилі тут, на відміну від світлосили, має другорядне значення. Тому в якості «монохроматора» двохвильового спектрофотометра цілком підійдуть вузькосмугові інтерференційні фільтри. Вони мають більшу світлосилою, ніж ґраткових монохроматори. Два променя світла з довжинами хвиль λ_1 і λ_2 за допомогою коливається з частотою від 30 до 100 Гц дзеркала поперемінно опромінують зразок. Відповідні сигнали $I(\lambda_1)$, $I(\lambda_2)$ надходять на вхід підсилювача, вихідний сигнал якого після певного перетворення подається для обробки на комп'ютер.

Двохвильова спектрофотометрія є одним з методів підвищення селективності і чутливого фотометричного аналізу.

Фотометричне титрування

Фотометричне титрування засноване на реєстрації зміни поглинання (або пропускання) аналізованого розчину в міру додавання титранту. За результатами вимірювань будують криву титрування в координатах $A = f(V)$, де V - об'єм доданого титранту, і по зламу на ній або по стрибка знаходять кінцеву точку

титрування.

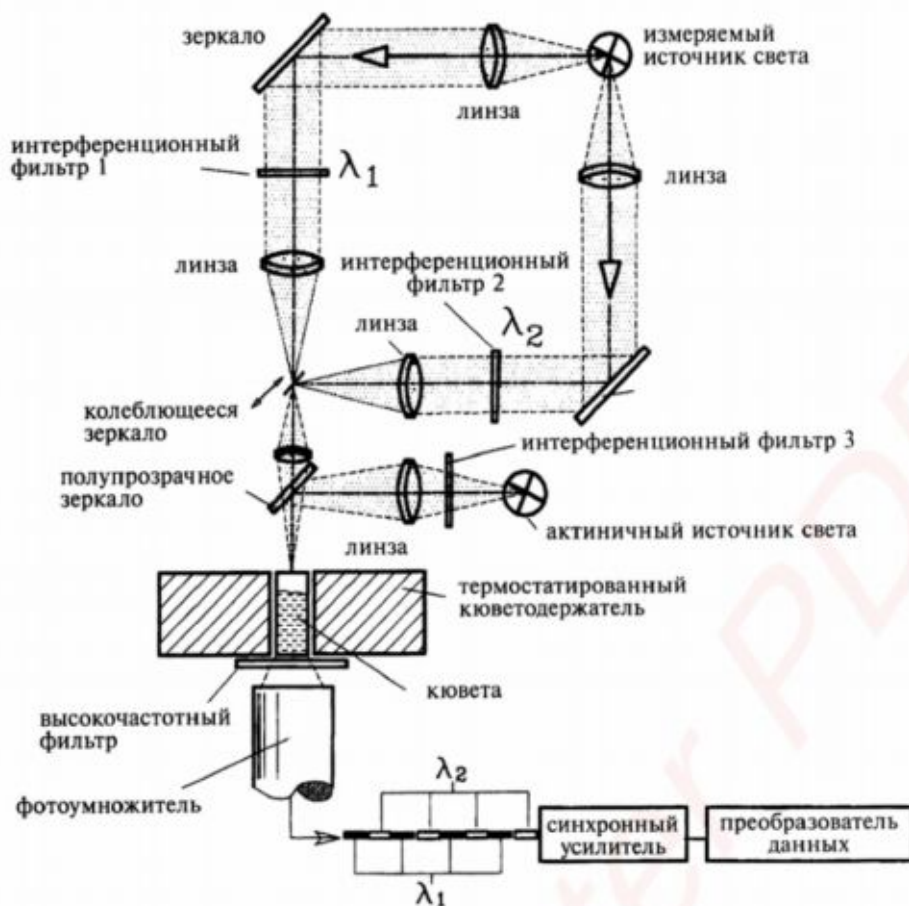


Рис.4.6. Схема типового двухвильового спектрофотометра.

Знаючи витрату титранту, що відповідає цьому моменту, обчислюють вміст визначається речовини в титруєму розчині за звичайними формулами титриметричного аналізу. При цьому виходять з того, що в точці еквівалентності число молей еквівалента визначається речовини в обсязі титруємої проби (тобто у аликвотной частини аналізованого розчину) дорівнює числу молей еквівалента титранту.

Величину поглинання A можна вимірювати, використовуючи випромінювання високого ступеня монохроматичності, тобто при певній довжині хвилі λ .

Реакції, що використовуються в фотометричному титруванні, повинні бути

стехіометричними, швидкими, мати досить велику константу рівноваги. Перевагою методу є можливість застосування реакцій, які не закінчуються в точці еквівалентності, останню в цьому випадку можна знайти інтерполяцією прямолінійних ділянок кривої титрування до їх перетину. За допомогою цього прийому можна визначати дуже слабкі протоліти, реєструвати освіту малостійких комплексів, тобто проводити титриметричних визначення в тих випадках, коли неможливо домогтися успіху при використанні інших методів індикації кінцевої точки титрування.

У фотометричному титруванні можуть бути використані всі хімічні реакції, що застосовуються в титриметрії: кислотно-основні, окисно-відновні, реакції осадження, комплексоутворення. Для визначення іонів металів найбільш широко використовують реакції комплексоутворення. Якщо аналізований розчин підпорядковується основному закону світлопоглинання і стійкість утворює при титруванні комплексу досить висока

$$(\beta_{MR_n}^1 C_M^n \geq 10^{2(n+1)} / n^n), \quad (4.21)$$

То криві титрування мають вигляд двох пересічних прямих ліній.

Чутливість фотометричних приладів здатна забезпечити реєстрування навіть малих змін поглинання, тому фотометричне титрування відносять до досить чутливих методів аналізу [24].

Існує два варіанти фотометричного титрування - безіндикаторний та індикаторний. Безіндикаторне титрування (за власним поглинання) може бути здійснено в тому випадку, якщо хоча б один з партнерів титриметричних систем - визначається речовина А, титрант В або продукт реакції АВ - поглинає випромінювання в обраній робочій оптичній області. При цьому можлива реєстрація різного типу кривих титрування, що систематизовано на рис. 4.7. Наприклад, крива типу (б) виходить за умови поглинання тільки продукту реакції АВ. У міру протікання реакції $A + B \rightarrow AB$, концентрація продукту реакції АВ наростає і після досягнення кінцевої точки практично не змінюється, цей

момент титрування може бути зареєстрований на кривій титрування.



Рис.4.7 Типи кривих титрування в фотометричному титруванні

Якщо партнери аналітичної реакції не мають власного поглинання або воно дуже мало, виконують індикаторне титрування. При цьому в титруєму розчині перед титруванням вводять індикатор, який утворює забарвлене з'єднання з обумовленою речовиною $\text{Ind} + \text{A} \rightarrow \text{IndA}$ або з надлишком титранту $\text{Ind} + \text{B} \rightarrow \text{IndB}$. В результаті протікання аналітичної реакції в момент еквівалентності відбувається різке зменшення концентрації А чи різке збільшення концентрації В і в розчині протікають реакції, що викликають зміну стану індикатора і, отже, поглинання титруємого розчину. В цьому випадку фотометричний прилад реєструє класичні криві титрування. За кінцеву точку титрування беруть точку перегину таких кривих.

Висока чутливість фотометричних вимірювань дає можливість реєструвати навіть малі відмінності в рівновагах аналітичних реакцій компонентів аналізованої суміші з титрантом. Тим самим досягається цінна для практики вибірковість методу. Наприклад, можна визначати зміст двох, трьох компонентів суміші за допомогою однієї процедури титрування, при цьому на кривій титрування виходить відповідне число кінцевих точок, що відповідають послідовному оттитровуванню компонентів суміші. Таким чином, якщо

константи рівноваги декількох аналітичних функцій, що частіше за все для двох визначених речовин, неоднакові і розрізняються в достатній мірі, можна виконати аналіз суміші одним титруванням [25].

Аналітичні реакції в методі фотометричного титрування проводять при оптимальних умовах, що сприяють максимальному виходу аналітичної форми, при довжині хвилі, що відповідає найбільшому поглинання того партнера, за забарвленням якого (або його з'єднання з індикатором при індикаторному титрування) стежать за ходом реакції. При виборі індикатора потрібно враховувати, що момент зміни забарвлення індикатора повинен відповідати різкої зміни концентрації речовин А чи В.

4.2 Флуоресцентна і фосфоресцентна спектроскопія

4.2.1 Теоретичні основи

Люмінесценція - випромінювання, що представляє собою надлишок над тепловим і триває протягом часу, що значно перевищує період теплових коливань.

Метод молекулярної люмінесценції підрозділяється на методи флуоресцентної, фосфоресцентних і хемілюмінесцентний спектроскопії. Перші два засновані на вимірі інтенсивності випромінювання, що випускається в результаті поглинання фотонів (фотолюмінесценція). Хемілюмінесценція - це процес випускання світла молекулами, збудженими в ході хімічної реакції. Такими молекулами не є частки визначається компонента самі по собі, а продукти їх хімічних перетворень (наприклад, окислення).

Механізми порушення при флуоресценції і фосфоресценції

Явище флуоресценції можна спостерігати як для атомів, так і для молекул. Розглянемо процес збудження валентних електронів молекули. Кожне енергетичний стан валентних електронів характеризується набором рівнів коливальної енергії. Взаємне розташування електронних і коливальних рівнів можна представити графічно у вигляді діаграми Яблонського (рис.4.8). На ній

електронні рівні зображені більш жирними, а коливальні (з коливальним квантовим числом ν) - більш тонкими лініями. Відстань між коливальними рівнями зменшується з ростом коливального квантового числа.

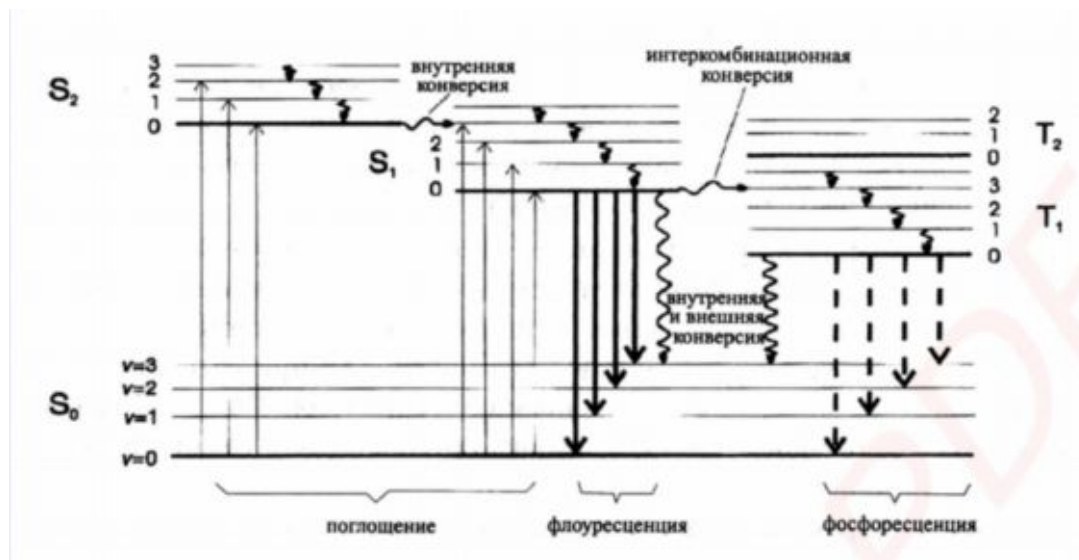


Рис.4.8. Діаграма Яблонського.

Розглядаючи електронні переходи в молекулі, слід розрізняти синглетні (S₀, S₁, S₂) і триплетні (T₁, T₂) електронні стани. У синглетних станах - основному (S₀) і порушених (S₁, S₂) - все спини електронів орієнтовані антипаралельно, неспарені електрони відсутні. У триплетних станах спини електронів орієнтовані паралельно. Тому в синглетному стані молекула діамагнітна, а в тріплетном - парамагнітний. ▭

Основний стан не може бути тріплетним. У цьому випадку два електрона на одній орбіталі мали б однакові спінові квантові числа, що суперечить принципу Паулі. Тому, якщо два електрони володіють паралельно орієнтованими спинами, вони повинні знаходитися на різних орбіталах. ▭▭▭

Час життя електрона в збудженому синглетному стані становить 10^{-8} - 10^{-5} с, а в тріплетном - не менше 10^{-4} с. Таким чином, ймовірність переходу між двома синглетними станами набагато вище, ніж між синглетним і тріплетним. Прямий перехід з основного стану S₀ в триплетное в результаті поглинання фотона (тривалість цього процесу порядку 10^{-15} с) практично неможливий і на

діаграмі Яблонського не зображений. Молекула може виявитися в тріплетному стані тільки в результаті переходів електронів з порушених синглетних станів. ▸

Розглянемо в принциповому плані різні механізми повернення молекули із збудженого стану в основний [26].

Безвипромінювальні переходи

Найчастіше дезактивація молекули (віддача енергії, витраченої на збудження) відбувається без випромінювання. Дезактивація може відбуватися як в межах одного електронного стану, так і зі зміною електронного стану.

Дезактивація в межах одного електронного стану полягає у втраті надлишку коливальної енергії. Вона може відбуватися в результаті встановлення теплової рівноваги або розсіювання енергії. У розчинах ці процеси відбуваються при зіткненні збуджених молекул з молекулами розчинника. Таким чином, радіаційний перехід може відбуватися тільки з самого нижнього коливального рівня.

Безвипромінювальної дезактивації зі зміною електронного стану може відбуватися у формі внутрішньої конверсії. Цей процес відбувається особливо інтенсивно, якщо відповідні електронні стани близькі по енергіях. Якщо конверсія відбувається під впливом зовнішніх причин, наприклад, взаємодії з молекулою розчинника, вона називається зовнішньою конверсією. ▸

При зміні електронного стану може змінитися спин. Таке явище називається інтеркомбінаційною конверсією. Імовірність цього процесу також різко зростає в разі енергетичної близькості електронних станів, наприклад, перекривання будь-яких коливальних рівнів [27].

Випромінювальна дезактивація

Серед процесів дезактивації з випромінюванням світла розрізняють флуоресценцію і фосфоресценцію.

Флуоресценція - це процес випромінювального переходу з нижчого порушеної синглетного стану в основне ($S_1 \rightarrow S_0$). Тривалість цього процесу складає близько 10^{-9} - 10^{-7} с. На відміну від фосфоресценції, флуоресценція

відбувається в одну стадію. Як видно з діаграми Яблонського, енергія фотона, випущеного в результаті флуоресценції, нижче, ніж енергія поглиненого фотона. Тому спектр флуоресценції молекули знаходиться в області більш довгих хвиль в порівнянні з її ж спектром поглинання (збудження). Ця закономірність відбиває закон Стокса-Ломмеля.

Перекриття спектрів поглинання і випромінювання (антістоксовская область) пов'язано з тим, що навіть при кімнатній температурі верхні коливальні рівні основного стану в деякій мірі заселені (наприклад, перший або другий). Тому, можливо переходи з будь-якого з них на нижній коливальний рівень S_1 і, отже, частина випускається випромінювання буде спостерігатися в більш короткохвильовій області, ніж саме довгохвильове поглинання.

Форма смуг поглинання і флуоресценції визначається розподілом коливальних рівнів основного і збудженого станів. Цей розподіл часто однаково для обох станів, і тому спектр флуоресценції симетричний спектру поглинання (правило дзеркальної симетрії Левшина). Згідно з правилом, нормовані (тобто приведені до однієї амплітуди) спектри поглинання і флуоресценції дзеркально симетричні відносно прямої, що проходить перпендикулярно осі частот (осі довжин хвиль) через точку перетину обох спектрів [28].

На рис. 4.9 наведено порівняння спектрів поглинання і флуоресценції молекул антрацену. Видно, що ці спектри дзеркально симетричні одна одній. →

Фосфоресценція обумовлена переходом з триплетного стану. Як впливає з діаграми Яблонського, для здійснення фосфоресценції необхідна попередня інтеркомбінаційна конверсія.

Тривалість процесу фосфоресценції складає від 10^{-3} до 10 с. Особливо тривалий світіння спостерігається в разі біоломінесценції.

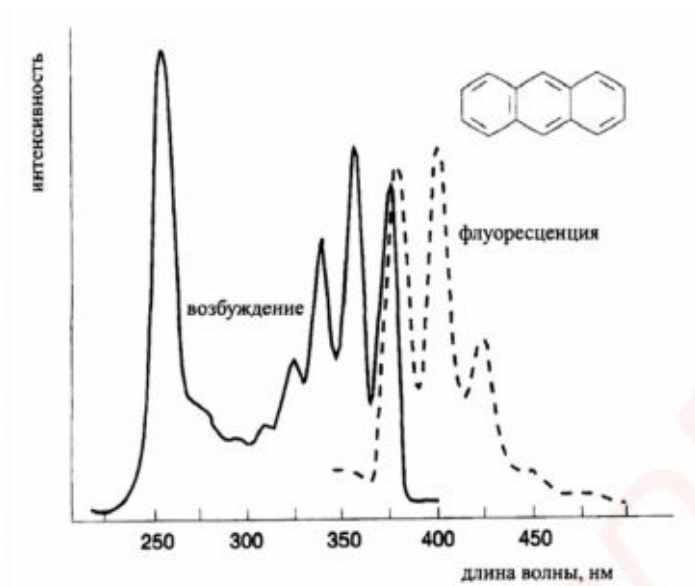


Рис. 4.9 Порівняння спектрів поглинання і флуоресценції молекул антрацену.

4.2.2 Кількісний аналіз

У люмінесцентному методі аналізу залежність аналітичного сигналу (інтенсивності люмінесценції) від концентрації речовини складніше, ніж в абсорбційному (закон Ламберта-Бера). Вона залежить від квантового виходу люмінесценції Q , що представляє відношення числа випущених фотонів до поглинутих фотонів.

Для дуже розбавлених розчинів залежність між інтенсивністю люмінесценції I і концентрацією C наближено виражається як:

$$I = Q I_0 \epsilon l C, \quad (4.22)$$

де I_0 - інтенсивність зовнішнього джерела світла, ϵ , l , C - молярний коефіцієнт поглинання, довжина оптичного шляху і концентрація розчину. На відміну від оптичної щільності інтенсивність люмінесценції прямо пропорційна інтенсивності джерела світла. Чим вище інтенсивність джерела, тим більше і аналітичний сигнал.

У порівнянні з методом абсорбційної спектроскопії люмінесцентний метод характеризується більш широким динамічним діапазоном концентрацій, що досягає трьох порядків (від 10^{-7} до 10^{-4} М) [29].

У той же час область лінійності градуувальної залежності в люмінесцентному методі невелика. Лінійний характер залежності зберігається в межах трьох-чотирьох порядків величини концентрації. З ростом концентрації градуюваний графік помітно відхиляється вниз. Причинами є ефект гасіння люмінесценції та самопоглинання.

Вихід люмінесценції залежить від концентрації люмінофора в розчині, температури, присутності сторонніх речовин. Зменшення виходу люмінесценції під впливом цих факторів називають гасінням люмінесценції.

Концентраційні гасіння проявляється при досить високих концентраціях люмінофора, починаючи з деякої «порогової» концентрації c_0 . При цьому має місце експоненціальна залежність виходу люмінесценції від концентрації:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\theta c} \quad (4.23)$$

де φ_0 - вихід люмінесценції при нескінченному розведенні; θ - константа.

Величина «порогової» концентрації c_0 і константа θ специфічні для різних речовин. При $c \ll c_0$ $\varphi = \varphi_0 = const$. Ефект концентраційного гасіння звернемо: при розведенні концентрованих розчинів вихід люмінесценції знову досягає максимального значення, вказуючи на відсутність складних фізико-хімічних перетворень молекул люмінофорів.

Зменшення квантового виходу зі збільшенням концентрації люмінофора викликано, з одного боку, асоціацією молекул люмінофору з утворенням нелюмінесціруючих агрегатів різного складу, а з іншого - міграцією енергії від порушених молекул до незбуджених. Концентраційні гасіння може розвиватися внаслідок міграції енергії від порушених молекул на нелюмінесціруючих агрегати молекул люмінофору.

Температурне гасіння. Підвищення температури викликає зменшення виходів флуоресценції і фосфоресценції. Це пов'язано з тим, що безвипромінювальної дезактивації збуджених електронних станів здійснюється переважно при зіткненнях випромінюючих молекул, а частота таких зіткнень в розчинах прямо пропорційна температурі. Охолодження, навпаки, збільшує виходи флуоресценції і фосфоресценції. В області кімнатних температур вихід флуоресценції зазвичай зростає на кілька відсотків при зменшенні температури на 1°C. Збільшення виходу флуоресценції в міру охолодження розчину спостерігається до того моменту, коли температура і в'язкість розчину стають сприятливими для випускання квантів фосфоресценції. При подальшому охолодженні розчину вихід флуоресценції залишається постійним, а вихід фосфоресценції зростає до тих пір, поки їх сума не наблизиться до одиниці.

Гасіння сторонніми речовинами. Вихід люмінесценції може зменшуватися в присутності сторонніх речовин, звані гасників. Взаємодія гасників з люмінофором за своєю природою може мати або хімічний (статичну гасіння), або фізичний (динамічне гасіння) характер.

У першому випадку гасіння обумовлено утворенням нелюмінесціруючих продуктів взаємодії Z між люмінофором L і гасників Q :



Якщо поглинання люмінофора L і комплексу Z однаково, то можна записати:

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = 1 + \beta[Q] \quad (4.24)$$

де φ і φ_0 - вихід люмінесценції під час відсутності і в присутності гасників, відповідно; β - константа стійкості нелюмінесцючого комплексу. Якщо поглинання комплексу відмінно від поглинання люмінофора, то рівняння не дотримується. Однак для слабо поглинаючих розчинів справедливо відношення

$$I/I_0 = 1 + \beta[Q] \quad (4.25)$$

Відмінними ознаками хімічного гасіння є:

- зменшення частки молекул люмінофору, що володіють люмінесценцією;
- зміна спектрів поглинання і люмінесценції люмінофора в присутності гасників;
- незмінність виходу люмінесценції розчину люмінофора, що містить гасників, при розведенні;
- наявність стехіометрії між кількостями люмінофора і гасників. Коли взаємодія люмінофора і гасників має фізичний характер, гасіння люмінесценції здійснюється за рахунок передачі енергії від порушених молекул люмінофору до частинкам гасників. У цьому випадку ступінь

$$\varphi/\varphi_0 = 1 + K[Q] \quad (4.26)$$

де K - константа гасіння.

Якщо в присутності гасників поглинання люмінофора не змінюється,

Рівняння можна представити у вигляді

$$I/I_0 = 1 + K[Q] \quad (4.27)$$

Відмінними ознаками фізичного гасіння є:

- незмінність спектрів поглинання і люмінесценції люмінофора в присутності гасників;
- відсутність стехіометрії між кількостями люмінофора і гасників;
- скорочення тривалості люмінесценції (або середнього часу життя збудженого стану) молекул люмінофору [30].

Самопоглинання складається в поглинанні частини випускається світла шаром люмінесцируючого речовини. Можливий також ефект екранування.

Ефект екранування пов'язаний з поглинанням частини збудливого випромінювання сторонніми речовинами, внаслідок чого зменшується кількість фотонів, поглинутих самим люмінофором. Це викликає зниження інтенсивності люмінесценції останнього. З урахуванням ефекту екранування рівняння для інтенсивності люмінесценції при монохроматичному збудженні має вигляд

$$I = \varphi_x I_0 (1 - T^l T) A / (A^l + A) \quad (4.27)$$

де A і T - оптична щільність і пропускання люмінофора; A^l і T^l - оптична щільність і пропускання сторонніх речовин. Ставлення $A/(A^l + A)$ показує частку випромінювання, поглиненого люмінофором.

Самопоглинання мінімально в разі: слабо поглинаючих розчинів; якщо порушення люмінесценції проводять при довжині хвилі, що відповідає максимуму поглинання люмінофора.

4.2.3 Обладнання для флуоресцентної та фосфоритичної мікроскопії.

Обладнення для виміру інтенсивності флуорисценції відрізняються від абсорбційного спектрофотомера тим, що вимірювання проходить під кутом до падаючого променя світла. Тому кювети мають бути прозорими у всіх напрямках.

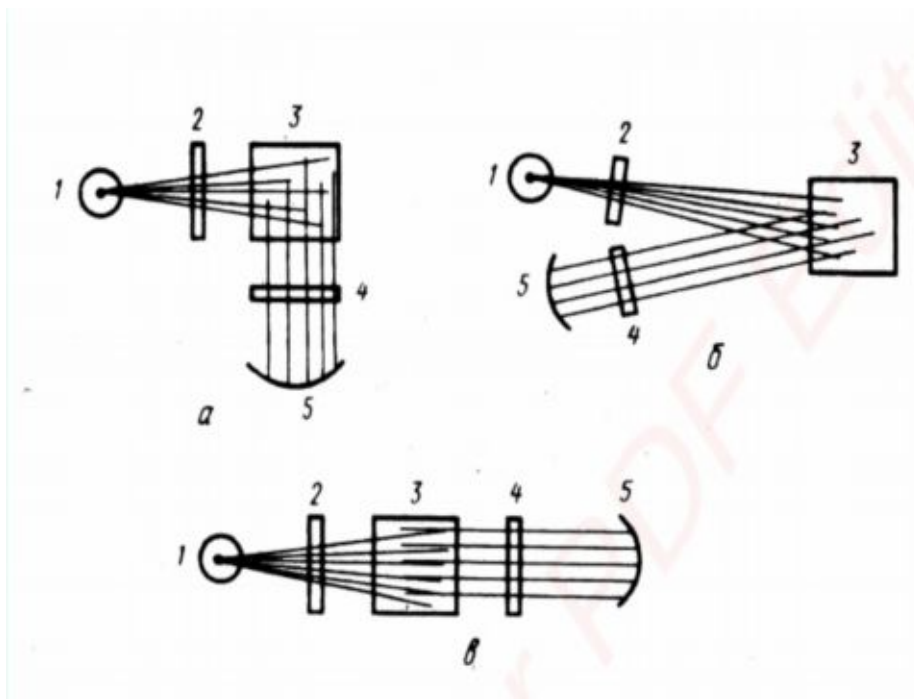


Рис. 4.10. Способи спостереження люмінесценції: а – під прямим кутом, б – фронтальний, в – освітлення у лінію. 1 – джерело, 2 – первинний світлофільтр, 3 – кювета зі зразком, 4 – вторинний світлофільтр, 5 – детектор.

Використовують три методи освітлення і реєстрації (рис. 4.10.): під прямим кутом (а), фронтальне (б) і в лінію (в). У комерційних флуориметрах зазвичай використовують перший метод. Його перевага полягає в тому, що домішка стороннього світла, що потрапляє на фотоумножувач, за рахунок відбиття від стінок кювети або її люмінесценції мінімальна. Однак освітлення під прямим кутом годиться тільки для слабкопоглинаючих розчинів. Для сильнопоглинаючих розчинів спектри збудження і люмінесценції сильно спотворюються за рахунок ефектів внутрішнього фільтра і перепоглинання світла. При фронтальному освітленні ці ефекти позначаються в меншій мірі. Такий метод завжди використовується при аналізі твердих зразків і заморожених розчинів. Освітлення в лінію використовують досить рідко, в основному для дослідження сильнопоглинаючих розчинів.

Високоякісний флуоресцентний спектрометр включає в себе два монохроматора. Це дозволяє незалежно реєструвати і спектр збудження, і спектр флуоресценції [31].

Для реєстрації фосфоресценції необхідні ще два додаткових пристрої. Одне з них - механічний або електронний переривник, що дозволяє опромінювати пробу дуже короткими імпульсами і тим самим відокремити тривалий фосфоресцентних світіння від короткочасного флуоресцентного. Крім того, фосфоресценція зазвичай спостерігається лише при дуже низьких температурах (при підвищенні температури відбуваються інтенсивні процеси дезактивації триплетного стану внаслідок зіткнень між молекулами). Тому фосфоресцентних спектрометр, як правило, включає в себе і пристрій для охолодження проби до температури рідкого азоту.

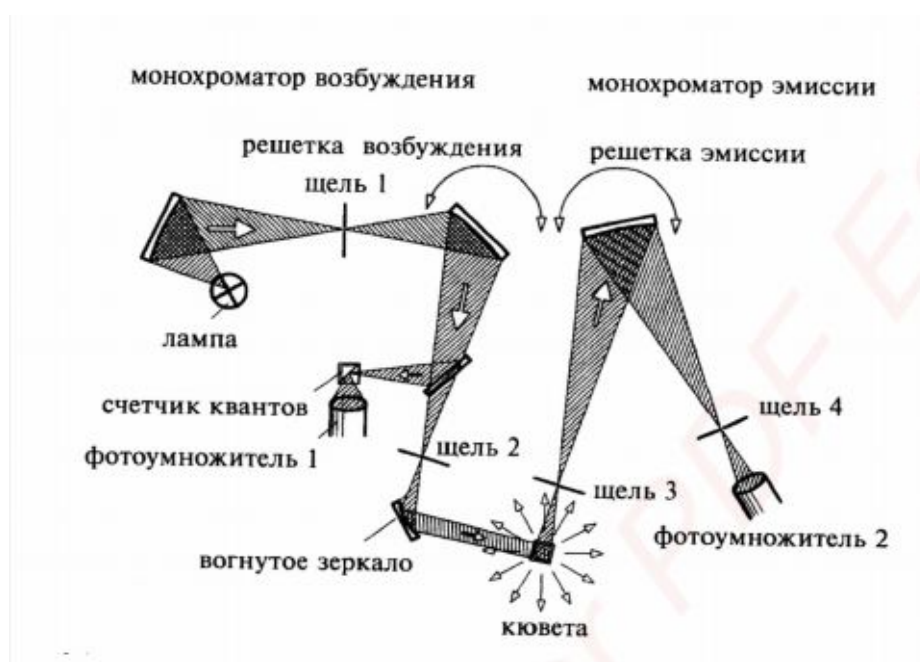


Рис. 4.11. Принцип дії флуориметра.

На рис. 4.11 зображена схема типового флуориметра, використовуваного для вимірювань спектрів флуоресценції. У ньому передбачено поділ траєкторій збудливого і емісійного променя світла. Промінь від широкосмугового джерела збуджуючого світла проходить через решітку, розкладаючись на

монохроматичне збудливе світло. Мала частина цього світла через напівпрозоре дзеркало подається на лічильник квантів. Цей сигнал використовується для електронної корекції флуктуації інтенсивності джерела збудження під час вимірювання. Спектр емісії флуоресценції сполуки виходить через порушення молекул в смузі її поглинання і скануванням довжини хвилі емісійного світла за допомогою детектуючої системи. Навпаки, встановивши детектуючу довжину хвилі в емісійній смузі і розгортаючи монохроматор збудження, можна отримати спектр збудження емісії флуоресценції.

Детектуюча система складається з щілин різної ширини, від чого залежить якість одержуваних даних. Більш широка щілина збирає більше світла, але погіршується спектральний дозвіл. Зазвичай достатньо ширини щілин, що дозволяють отримати спектральний дозвіл від 5 до 20 нм, так як спектри молекулярної емісії порівняно широкі, з незначною тонкою структурою.

У деяких випадках виявляється кращим низькотемпературний флуориметр, наприклад, при температурі рідкого азоту 77 К. Так як інтенсивність флуоресценції проявляє сильну залежність температури (ймовірність безвипромінювальних переходів зменшується зі зниженням температури), флуоресценція деяких речовин буде виявлена тільки при дуже низьких температурах. В цьому випадку може підійти пристрій з розгалуженим оптоволоконном, що працює в режимі відображення, так як більшість зразків в стані глибокої заморозки стають каламутними і високо розсіюючими (рис. 4.12).

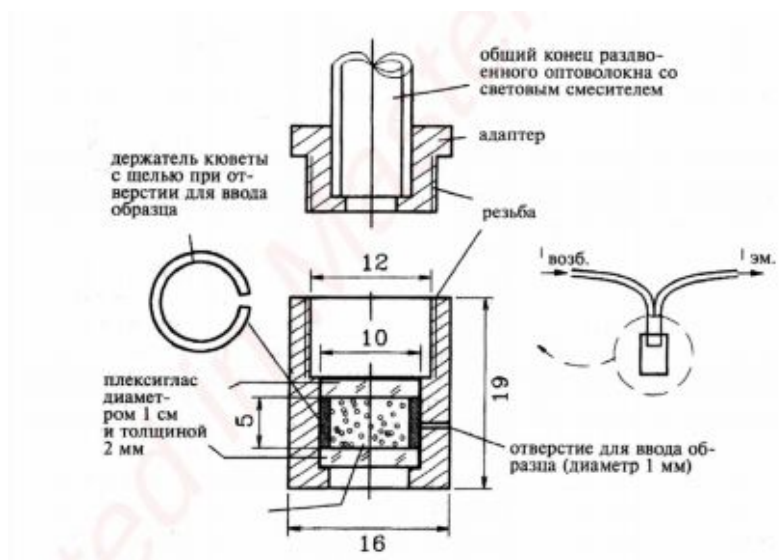


Рис.4.12. Схема кюветы для вимірювання флуорисценції у відображеному режимі при температурі 77 К.

Монохроматичне світло з однієї гілки оптоволокна подається на зразок, поміщений в спеціальну кювету. Обсяг зразка становить зазвичай 0.25 мл. Кювету поміщається в посудину з рідким азотом. Після введення зразка в кювету за допомогою шприца вичікують приблизно 1 хв, щоб температура зразка досягла 77 К, а потім починаються вимірювання. Флуоресцентне випромінювання збирається другою гілкою оптоволокна і передається на монохроматор емісії. Для цих цілей легко пристосувати звичайний флуориметр. Залежно від розчинності зразка застосовуються різні розчинники. Наприклад, суміш ефіру, ізопентану і етанолу в співвідношенні 5: 5: 2 при замерзанні залишається в застіглованному вигляді. Слід уникати тріщин, так як вони будуть розсіювати світло і спотворювати вимірювання. На практиці це можливо зі зразками тонше 1 мм.↵

Люмінесценцію використовують для виявлення і визначення багатьох неорганічних і органічних сполук.

Комплекси деяких елементів з неорганічними і органічними лігандами володіють власною люмінесценцією. Власна люмінесценція - це випромінювання, у формуванні спектра збудження і випромінювання в якому беруть участь електрони іона металу-комплексоутворювача. Таким світінням володіють, наприклад, з'єднання ураніл-іона. Високі значення квантових виходів

люмінесценції дають можливість визначати до 10^{-4} мкг / мл урану. Характерний вид спектрів випромінювання комплексів дозволяє, підібравши довжину хвилі реєстрації випромінювання, домогтися високої селективності. В аналітичній практиці застосовують люмінесценцію розчинів уранілу-іона в $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, HF , H_3PO_4 і H_2SO_4 , а також кристаллофосфорів, що представляють собою тверді матеріали, на основі фосфатів, карбонатів, фторидів лужних і лужно-земельних металів (найчастіше NaF).

Найбільш яскравим прикладом вивчення власної люмінесценції є вивчення світіння з'єднань Sm , Eu , Tb , Dy з органічними лігандами, а також лантанідів з числом $4f$ - електронів від 1 до 13 (Ce - Yb) в кристалло - фосфору. Оскільки люмінесценція зумовлена переходами всередині $4f$ - оболонки, спектра випромінювання таких з'єднань типова для кожного металу, і являють собою набір дуже вузьких (з напівшириною до декількох нанометрів) ліній. При люмінесцентному визначенні лантанідів в якості органічних реагентів застосовують головним чином в-дикетони, а в якості основ кристаллофосфорів - оксидів, сульфідів, фторидів, силікати, фосфати металів II, III і IV груп періодичної системи.

Люмінесценція з'єднань уранілу-іона і лантанідів обумовлена внутрішніми електронами, які не беруть участі в комплексоутворенні. Навпаки, s , p , d – орбіталей іонів взаємодіють з орбіталями лігандів, що призводить до значного температурного гасіння люмінесценції сполук цих елементів, і їх випромінювання спостерігається лише при глибокому охолодженні. В аналітичній практиці для цієї мети найчастіше використовують рідкий азот (77 К). Класичним прикладом низькотемпературної собст- ієнної люмінесценції є люмінесценція галогенідними комплексами так званих ртуть-подібних іонів (Tl (I), Sn (II), Pb (II), As (III), Sb (III), Bi (III), Se (IV), Te (IV)), електронна структура яких подібна до електронної структури атома ртуті. З використанням відмінностей в умовах збудження і реєстрації люмінесценції.

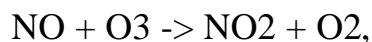
В аналітичній практиці найбільш поширені методи, засновані на освіті флуоресціюючих (рідше фосфоресцируючих) комплексів неперехідних елементів з органічними реагентами. Ці комплекси повинні інтенсивно поглинати світло і природно, володіти високими значеннями квантових виходів люмінесценції. Люмінесцентних реагентів багато. Найбільш поширеними є 8-оксихінолін і його похідні, оксія-зо- і оксіязаметінові з'єднання, поліоксіфлаволи, родамінові барвники.

Флуоресцентний метод можна застосовувати для безпосереднього визначення деяких органічних речовин. З його допомогою можна контролювати чистоту природних вод, оскільки серед органічних забруднювачів, як правило, завжди є флуоресцируючі. Використання флуоресціюючих органічних реагентів таких, як 8-оксихінолін, дозволяє визначати і іони металів. Межі виявлення в цих випадках знаходяться на рівні пікограмів в літрі.

8-оксихіноліну є неспецифічним реагентом, що створює флуоресцируючі хелати більш ніж з 25 елементами, в тому числі з Li, Ca, Mg, Ba, Sc, Al, In, Ga. Визначенню зазвичай передують екстракція. На цій стадії досягається необхідна селективність, оскільки спектри збудження флуоресценції реагенту і флуоресценції 8-оксіхінолінатів практично не відрізняються.

Селективність флуоресцентних методів часто вище, ніж абсорбційних фотометричних. Фосфоресценцію використовують для кількісного аналізу вкрай рідко, незважаючи на те, що фосфоресцентний метод, як правило, селективніше флуоресцентного. Причини полягають у низьких точностних характеристиках фосфоресцентного методу і необхідності використання низьких температур. Відомі методики фосфоресцентних визначень ряду органічних і біологічних сполук - пестицидів, амінокислот, нуклеїнових кислот. Для деяких сполук, що містять ароматичні системи з заступниками - важкими атомами (бром, йод), здатність до фосфоресценції виражена навіть сильніше, ніж до флуоресценції [32].

Хемілюмінесцентне випромінювання спостерігається тоді, коли в ході хімічної реакції утворюється збуджена молекула, здатна люмінесцірувати при переході в основний стан. Це явище спостерігається і в біологічних системах і називається в цих випадках біолюмінесценцією. Розглянемо хемілюмінесцентну реакцію, яка застосовується для визначення оксиду азоту NO:



Для виконання аналізу потрібно лише виміряти інтенсивність виникаючого люмінесцентного випромінювання за допомогою ФЕУ. Оскільки єдиним джерелом випромінювання в цьому випадку є хімічна реакція, розкладання світла в спектр не потрібно. У розглянутому прикладі інтервал довжин хвиль світла, що випускається складає 600-2800 нм. Реагент - озон - генерують електрохімічно і змішують з аналізованою пробєю.

Практично важливе значення має і визначення самого озону за допомогою хемілюмінесцентної реакції. Реагент - барвник родамін В - іммобілізують на поверхні силікагелю. Методика дозволяє визначити до 1 частини озону на мільярд.

За чутливості люмінесцентні методи можна порівняти, а іноді і перевершують оптичні атомно-спектроскопічні, вигідно відрізняючись від них меншою вартістю апаратури. Однак не завжди вдається досягти необхідної селективності. Високу селективність мають методи, засновані на власній люмінесценції, але число елементів, для яких характерний такий вид світіння, обмежена.

5 ЕФЕКТ РАМЗАУЕРА – ТАУНСЕНДА

5.1 Проходження випромінювання крізь речовину

Енергія випромінювання, передана речовині, - різницю між сумарною енергією всіх заряджених і незаряджених частинок (без урахування енергії спокою), що входять в даний обсяг речовини, і сумарною енергією всіх частинок, що виходять з цього обсягу, плюс зміна енергій, пов'язане з масою спокою частинок при ядерних перетвореннях, що відбуваються в обсязі.

Перетин взаємодії іонізуючих частинок (перетин взаємодії) - ймовірність взаємодії іонізуючих частинок з одним атомом, електроном, ядром атома або всіма атомами (електронами, ядрами), що знаходяться в даному обсязі речовини.

Типи взаємодії випромінювання з речовиною

Процес проходження іонізуючого випромінювання, що несе великий запас енергії, через речовину, залишає свій слід у вигляді змін структури речовини.

Іонізуюче випромінювання (Радіація) - потік частинок або квантів електромагнітного випромінювання, взаємодія якого з речовиною призводить до іонізації і збудження його атомів і молекул. До іонізуючого випромінювання належать потоки електронів, позитронів, протонів, дейтронів, α -частинок і ін. Заряджених частинок, а також потоки нейтронів, рентгенівське і гамма-випромінювання [33].

Взаємодія іонізуючого випромінювання з речовиною буває двох типів: пружне і непружне. **пружне розсіювання** частинок - процес зіткнення частинок, в результаті якого змінюються лише їх імпульси, а внутрішній стану залишаються незмінним.

непружне розсіювання частинок - зіткнення частинок, що приводить до зміни їх внутрішнього стану, перетворенню в інші частинки або додаткового народженню нових частинок.

Іонізуючі випромінювання у вигляді α - і β -частинок при непружній

взаємодії з електронними оболонками атомів середовища супроводжується втратою енергії іонізуючого випромінювання на іонізацію і збудження атомів середовища, тобто надає пряму іонізуючу дію на речовину, в якому поширюється. Взаємодія β - випромінювання з електронними оболонками атомів середовища іноді називають побічно іонізуючим випромінюванням [31].

Кількісно іонізуючу дію випромінювання характеризують питомої іонізацією. Відзначимо, що питома іонізація, створювана γ -випромінюванням, приблизно в $5 \cdot 10^4$ разів менше питомої іонізації від α -частинок і 50 разів менше питомої іонізації від β -частинок такої ж енергії. Для кількісної характеристики енергії іонізуючого випромінювання, поглиненої в одиниці маси речовини, що опромінюється, введена величина, звана поглиненою дозою іонізуючого випромінювання. Залежно від поглиненої дози іонізуючого випромінювання порушується структура речовини, зокрема, ступінь дії іонізуючого випромінювання на конструкційні матеріали та інші об'єкти.

Від характеру взаємодії іонізуючого випромінювання з конкретною речовиною залежить проникаюча здатність іонізуючого випромінювання. Ця величина має важливе значення для вирішення ряду завдань: прогностичного розрахунку зміни властивостей конструкційних матеріалів, захисту від іонізуючого випромінювання, реєстрації випромінювання і ін.

У порівнянні з α -випромінюванням, іонізуючу дію β -частинок на одиницю довжини пройденого шляху в речовині (питома іонізація) менше, а їх проникаюча здатність, відповідно, більше. (Однак вона зазвичай не дуже велика, наприклад, від потоку бета - частинок, максимальна енергія яких 2 МеВ, повністю захищає шар алюмінію товщиною 3,5 мм) [24].

5.2 Взаємодія електронів з речовиною

Проходження електронів і позитронів через речовину відрізняється від проходження важких заряджених частинок. Головна причина - мала маса спокою

електрона і позитрона. Це призводить до відносно великої зміни імпульсу при кожному зіткненні, що викликає помітну зміну напрямку руху електрона і як результат - електромагнітне радіаційне випромінювання електронів.

Втрати енергії рухомими електронами в речовині поділяються на іонізаційні і радіаційні. Енергетична залежність питомих іонізаційних втрат падає зі збільшенням швидкості до кінетичних енергій, рівних подвоєною енергії спокою електрона, а потім повільно піднімається. Радіаційні втрати спостерігаються при прискореному русі вільної зарядженої частинки в електричному полі ядра. Пролітаючи поблизу ядра, заряджена частинка відхиляється від свого первісного напрямку під дією кулонівської сили [30]

Іонізаційні втрати у електронів переважають в області порівняно невеликих енергій. У міру збільшення кінетичної енергії внесок іонізаційних втрат в загальні втрати енергії зменшується. З ростом енергії електрона E ростуть радіаційні втрати.

Спорідненість до електрону (СЕ) атомів, важлива значення, зокрема, в динаміці хімічних реакції, в тому числі каталізу, забезпечує перевірку теоретичних методів, коли результати порівнюються з даними з достовірних вимірювань, оскільки розрахунки СЕ зондувати ефекти багатьох тіл багато в чому електроні системи. [33].

Як правило, поблизу поріг електронів пружною ТТС для атомів характеризуються Рамзауера – Таунсенда мінімумом, форми резонансів і, якщо вони існують, пов'язані (основні і порушені) стану негативних іонів, що утворюються при зіткненні падаючого електрона з атомами мішені, як довгоживучих резонансів.

Ми спостерігаємо резонанс в амплітуді розсіювання для фотоелектронів S ($1s$) з атомів Ni і інтерпретуємо цей резонанс як занурення в частковому перерізі атома Ni для розсіювання електронів, пов'язаного з ефектом Рамзауера-Таунсенда. Цей узагальнений ефект Рамзауера-Таунсенда відбувається під конкретною енергією та кутом, а не в загальному пружному перерізі. Ми

показуємо, що резонансна енергія чутлива до виправлень вигнутої хвилі і, включаючи ефекти багаторазового розсіювання, ми отримуємо довжину зв'язку S : Ni в c $(2 \times 2)S/Ni(100)$ від розширеного кутом фотоемісії тонкоструктурні коливання, що виникають внаслідок розсіювання S (1s) фотоелектронів від найближчих сусідів атомів Ni за наявності генералізованого резонансу Рамзауера-Таунсенда. Ми знаходимо цю довжину зв'язку $2,20 \pm 0,03$ А, що відповідає міжпланарній відстані $S-Ni$ $1,32 \pm 0,04$ А[24]

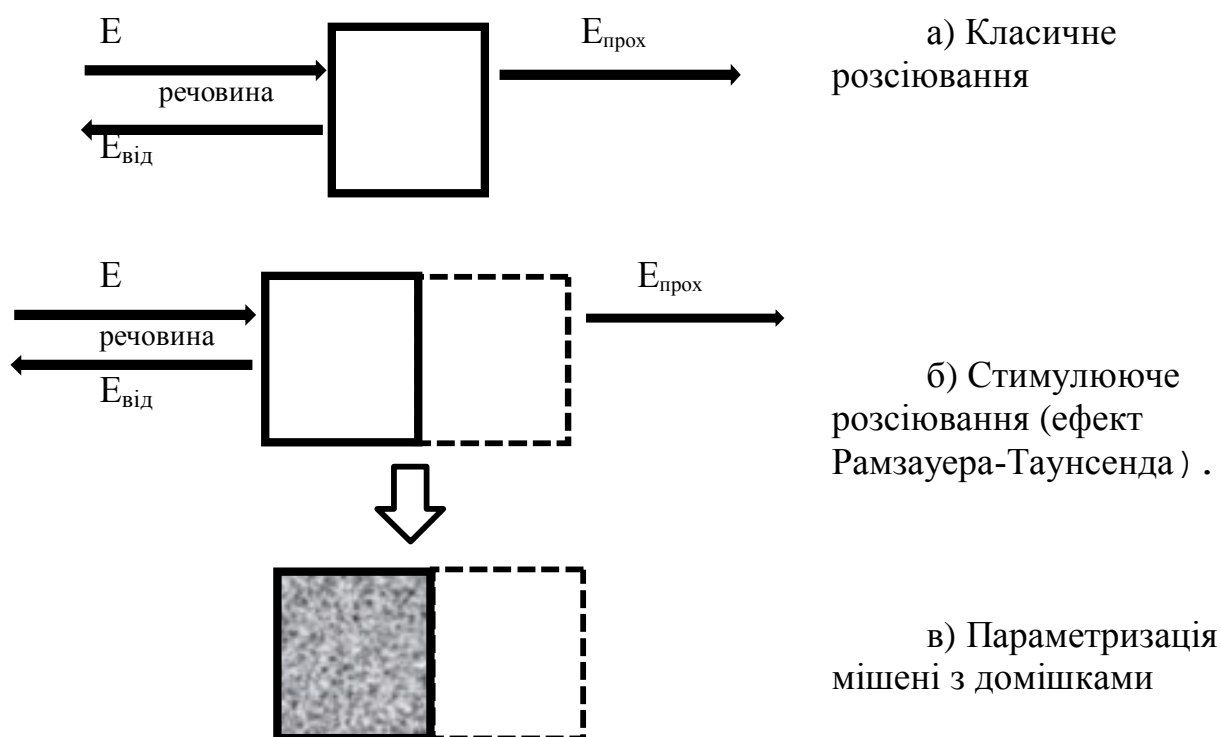


Рис. 5.1. Умовне зображення принципу Рамзауера-Таунсенда у застосованні до задач оптичної щільності.

На рис.5.1(а), умовно зображений узагальнюючий сценарій Рамзауера-Таунсенда, у застосуванні до оптичних методів зондування досліджуваних компонентів мішені. Наявність домішок (б) створює умови збільшення довжини вільного пробігу кванта (ефект Рамзауера – Таунсенда) та фіксує наявність, структуризацію (в), полідисперсність та інші властивості наповнювача.

ВИСНОВКИ

Проведений детальний огляд оптичних методів діагностики конденсованих систем дозволяє запропонувати комплексний багатопараметричний підхід до оптичного моніторингу складних середовищ (зокрема, таких, наприклад, як продукція харчової промисловості).

Запропоновано, ввести в обіг узагальнюючу концепцію Рамзауера – Таунсенда, яка виглядає, як експрес – тест на присутність домішкової, структурованої компоненти, що створює умови канальованого розповсюдження (тунелювання) скануючого випромінювання в складноорганізованій мішені.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Герасимов О.І. Радіоекологія за галузями. Підручник; ОДЕКУ. – Одеса: ТЕС, 2016. –100с.
2. Герасимов О.І. Фізика гранульованих матеріалів. Монографія. Одеса: ТЕС, 2015. –54с.
3. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. М., 1951. – 123 с.
4. Барковский В.Ф., Горелик С. М., Городенцева Т. Б. Физико - химические методы анализа. М. 1972. –46с.
5. Герасимов О.І. Фізика довкілля. Навчальний посібник. Одеса, ТЕС, 2004. –125с.
6. Герасимов О.І., «Технології захисту навколишнього середовища», підручник, 2018.- 300 с.
7. Герасимов О.І., Андріанова І.С., Настасюк В.А «Методи теоретичної та математичної фізики в задачах убезпечення довкілля», навч. посібник,2019.- 300 с.
8. Друкарев Г. Ф., Столкновения электронов с атомами и молекулами, М., 1978. Б. М. Смирнов. –100с.
9. Кизель В. А. Практическая молекулярная спектроскопия. М., МФТИ, 1998. –140с.
10. Орешенкова Е. Г. Спектральный анализ. М., 1982. –78с.
11. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю. А. Золотова / М. Высшая школа. 2001. –98с.
12. Герасимов О.І., «Environmental Safety Technologies», навч.посібн.(англ.мовою),2019. - 300 с.
13. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю. А. Золотова / М., Высшая школа. 2001. – 100с.
14. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах).

М., Техносфера. 2003. – 234с.

15. Петрухин О. М. Практикум по физико - химическим методам анализа. М., Химия. 1987. – 160с.

16. Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976. –267 с.

17. Герасимов О.І., Співак А.Я. Окремі задачі фізики м'якої матерії, наукова монографія.2019.- 200 с.

18. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир. 1976. – 187с.

19. Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., 1961. –110с.

20. Тарасевич Н. И. Руководство к практикуму по спектральному анализу. М., 1977. – 165с.

21. Тарасевич Н. И., Семененко К. А., Хлыстова А. Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М., 1973. – 237с.

22. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. Т.1, 2. М., 1982. – 100с.

23. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Алесковский В. Б., Бардин В. В., Булатов М. И. и др. Л., 1988. – 45с.

24. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1983. –54с.

25. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М., Техносфера. 2007. –125с.

26. Tesfamichael, K. Suggs, Z. Felfli, X.-Q. Wang, and A. Z. Msezane, J. Phys. Chem. C 116, 18698 (2012). –5 p.

27. Алесковский В. Р., Бардин В. В. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Л., Химия. 1988. –198с.

28. Аналитическая химия. Проблемы и подходы (в 2-х томах). Под ред. Р. Кельнера. М., «Мир» «АСТ», 2004. –135с.

29. Васильев В. П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М., 1979. –100с.
30. Гармаш А.В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа. М.: Российская Академия Наук. Высший химический колледж. 1995. –234с.
31. D. Sokolovski, Z. Felfli, S. Y. Ovchinnikov, J. H. Masek, and A. Z. Msezane, Phys. Rev. A 76, 012705 (2007). –3 p.
32. Kukolich, С.Г., Демонстрация Рамзауер-Таунсенда эффекта в ксеноновом тиратроне , Am. J. Phys (1968) 36701–6 p.
33. Z. Felfli, A. Z. Msezane and D. Sokolovski, J. Phys. B. 45, 045201 (2012) 3 p.