

Спектроскопические методы анализа

Проскурнин Михаил Алексеевич

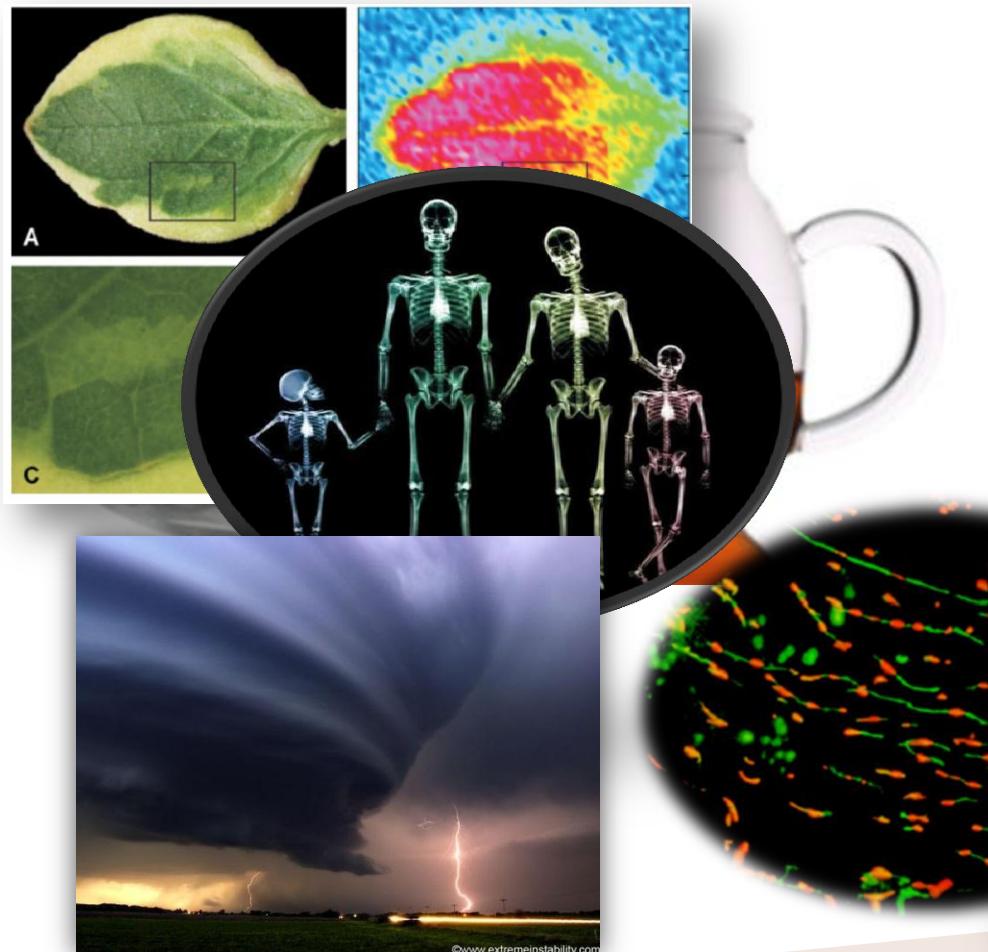
Химический факультет
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова
<http://spectran.blogspot.com>

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ СПЕКТРОСКОПИЮ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Часть 1

Спектральный анализ

Почему столь значим?



- Качественный
- Количественный
- Дистанционный
- Локальный
- Многосигнальный
- Разнообразный

Определения

В общем смысле: **Спектроскопия** – наука об изучении спектров

В физике – раздел, изучающий распределение интенсивности электромагнитного излучения (**ЭМИ**) по его энергии

Определения понятия «спектр»

- 1) совокупность **всех** значений какой-либо физической величины
- 2) зависимость какого-либо **параметра**, **зависящего** от **числа/количества**, от **параметра**, от **числа/количества** не зависящего

Примеры спектров

- 1) Число дней, проведенных в больнице до выписки, от **возраста** пациента
- 2) Громкость звука грома от **времени**
- 3) Число товаров по увеличению **цены**

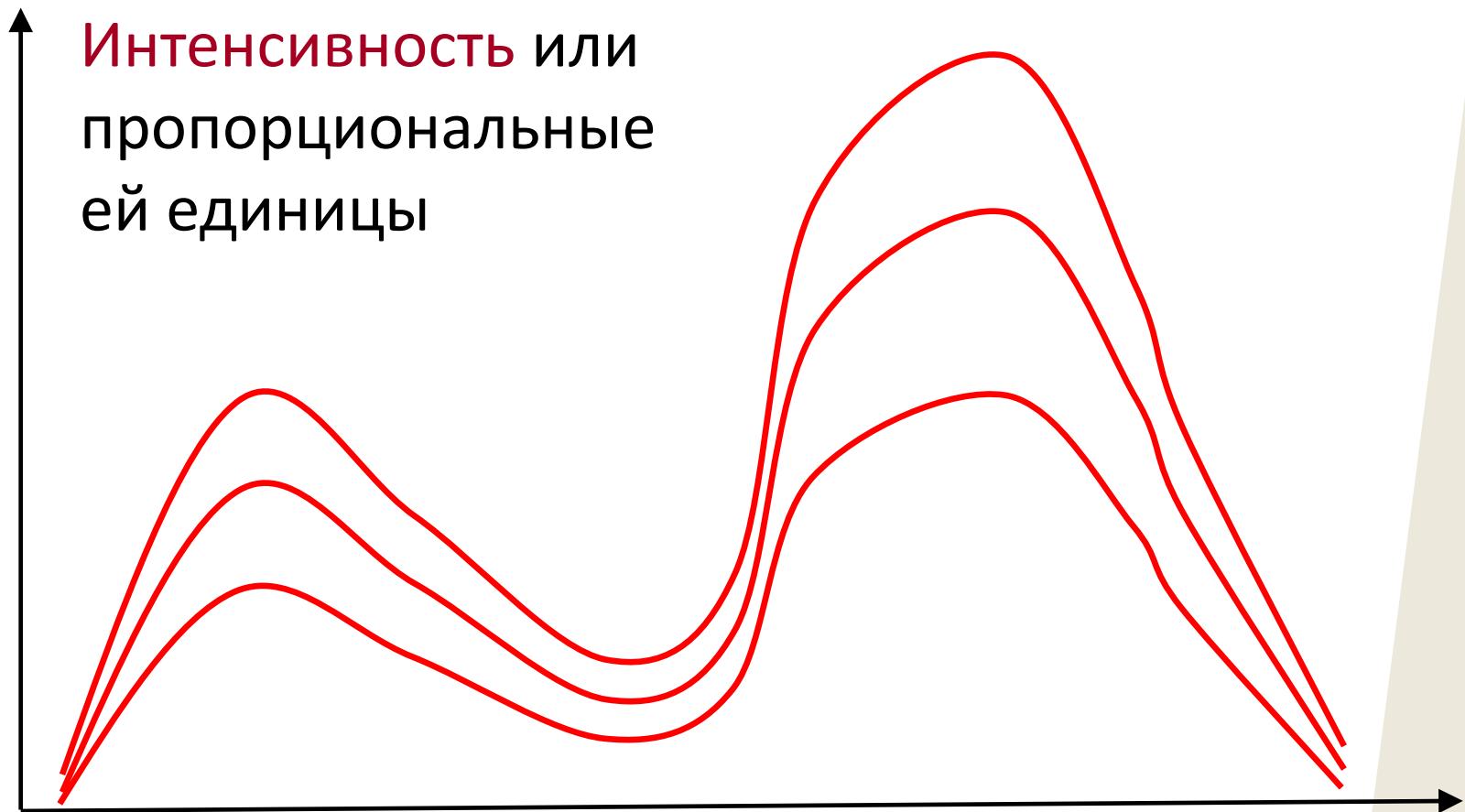
Квантовая теория атома

1. Атом или молекула может находиться в определенных **стационарных состояниях** энергии E_0, E_1, E_2 , изменение энергии (реакции, тепловое воздействие – **переход**)
2. Если в переходе участвует фотон, то он называется **излучательным**
3. Фотон является одновременно и **частицей** (имеет **энергию** и можно посчитать **число**) и **волной** (имеет **частоту** и **период**)

Электромагнитный спектр

1. Совокупность [значений энергий] излучательных переходов, характерных для данного атома, молекулы, макрочастицы или вообще вещества (качественный анализ)
2. Функция распределения числа участвующих фотонов при взаимодействии ЭМИ с веществом по их энергиям или частотам (количественный анализ)

Электромагнитный спектр



Энергия или пропорциональные ей единицы

Характеристики ЭМИ

Главные характеристики ЭМИ — **энергия** и **интенсивность**. Обе — «**энергетические**» Но!

Энергия — характеристика **одного** фотона, она характеризует какой-то конкретный переход (зависит от природы вещества, **качественная**)

Интенсивность — **вероятностная** характеристика, связанная с **числом** фотонов, и, значит, с **количеством** вещества



Определения

Спектроскопические методы анализа

(в физике = **спектральный анализ**) –

подраздел спектроскопии,

посвященный качественному и

количественному определению

элементного и молекулярного состава веществ

по их **спектрам**.

NB: не обязательно спектрам ЭМИ (напр. **масс-спектроскопия**). Но исторически, «**спектроскопические методы анализа**» имеют дело со взаимодействием ЭМИ с веществом

Характеристики энергии ЭМИ

Энергия ΔE (Дж и кратные единицы или эВ)

Частота ν ($\text{Гц} = \text{с}^{-1}$ и кратные единицы)

Длина волны λ (м и кратные единицы)

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

Соотношение Планка

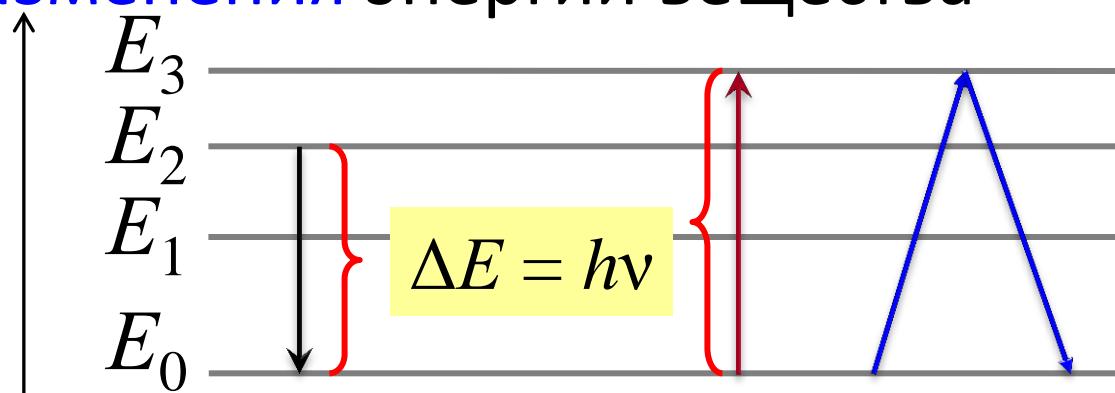
$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с, постоянная Планка

$c = 2,99792 \cdot 10^8$ м/с, скорость света в вакууме

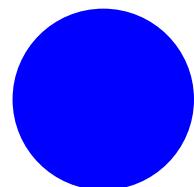
Энергетические диаграммы

Точка отсчета - вещество

- **Поглощение** (переходы с нижних уровней на верхние) — **прирост энергии** вещества
- **Излучение** (переходы с верхних уровней на нижние) — **потеря энергии** веществом
- **Рассеяние** — в первом приближении, **нет изменения** энергии вещества



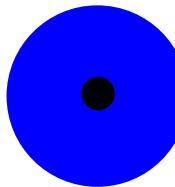
Виды взаимодействия



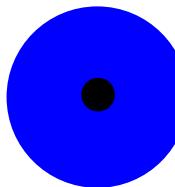
Поглощение



Эмиссия



Рассеяние



Люминесценция

Методы спектроскопии

E_e

s – Scattering, рассеяние

I_s

e – Emission, испускание

ν_l

Спектроскопия
рассеяния

l – Luminescence, люминесценция

Эмиссионная
спектроскопия

λ_a

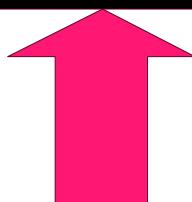
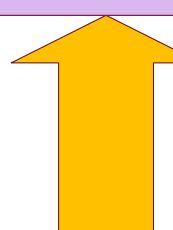
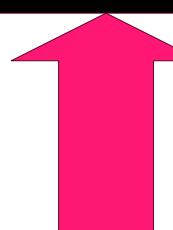
a – Absorption,
поглощение

Абсорбционная
спектроскопия

Испускание

Взаимодействие
ЭМИ
с веществом

Поглощение



Шкала ЭМИ очень велика

Включает длины волн
от фемтометров (10^{-15} м)
до километров (10^3 м)

Диапазоны ЭМИ

Гамма-излучение

Рентгеновское излучение

Ультрафиолетовое излучение

Видимый свет

Инфракрасное излучение

Микроволновое излучение

Радиоволны

Шкала ЭМИ очень велика

Включает длины волн
от фемтометров (10^{-15} м)
до километров (10^3 м)

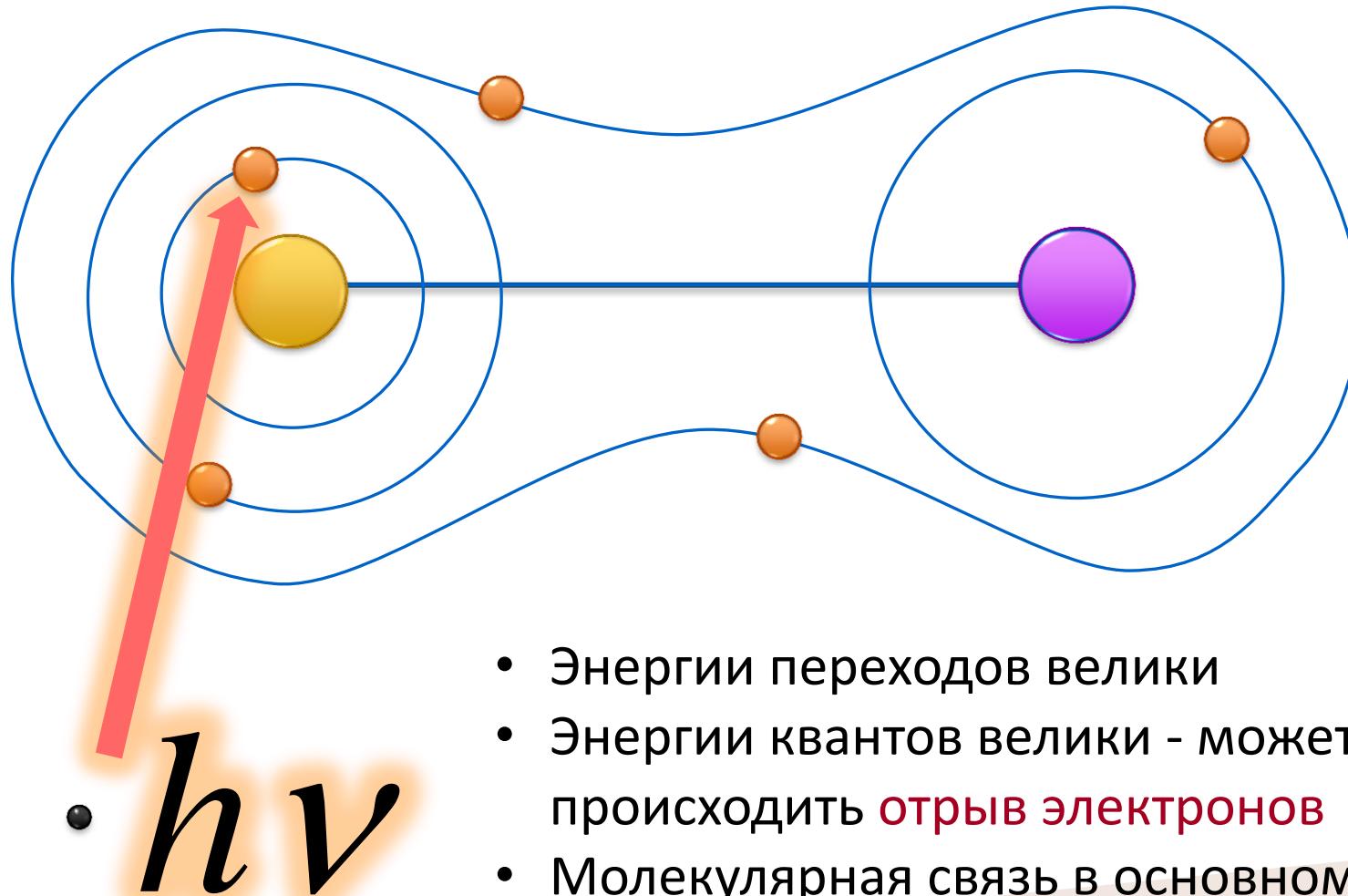
В такой огромной области **нужно** выделять
диапазоны ЭМИ, связанные с **различными**
процессами в веществе

Высокоэнергетические диапазоны

Гамма-кванты с очень короткой длиной волны (10^{-15} м) возникают или поглощаются при ядерных переходах (+ альфа- и бета-частицы)

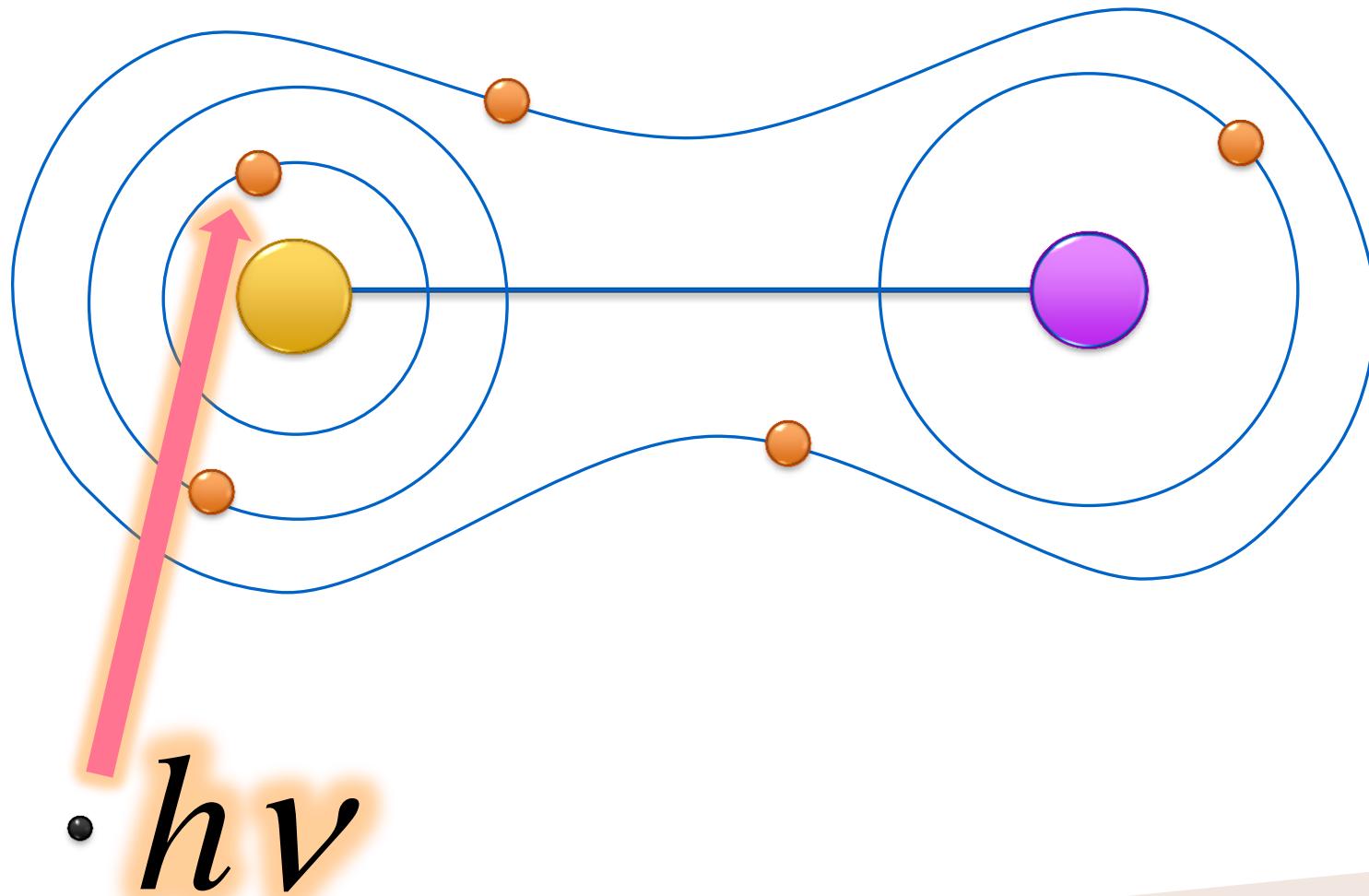
Рентгеновское излучение (10^{-11} – 10^{-8} м) – переходы электронов внутренних (ближних к ядру) оболочек атомов

Рентген



- Энергии переходов велики
 - Энергии квантов велики - может происходить **отрыв электронов**
 - Молекулярная связь в основном
- значения не имеет (**атомные методы**) 19

Жесткое УФ облучение



Оптическая область спектра

■ Ультрафиолетовая область

- Вакуумная область ($\lambda < 180$ нм)

- Ближняя область ($180 < \lambda < 400$ нм)

■ Видимая область ($400 < \lambda < 750$ нм)

■ Инфракрасная область

- Ближняя область ($750 < \lambda < 1500$ нм)

- Фундаментальная (средняя) ($1.5 < \lambda < 75$ мкм)

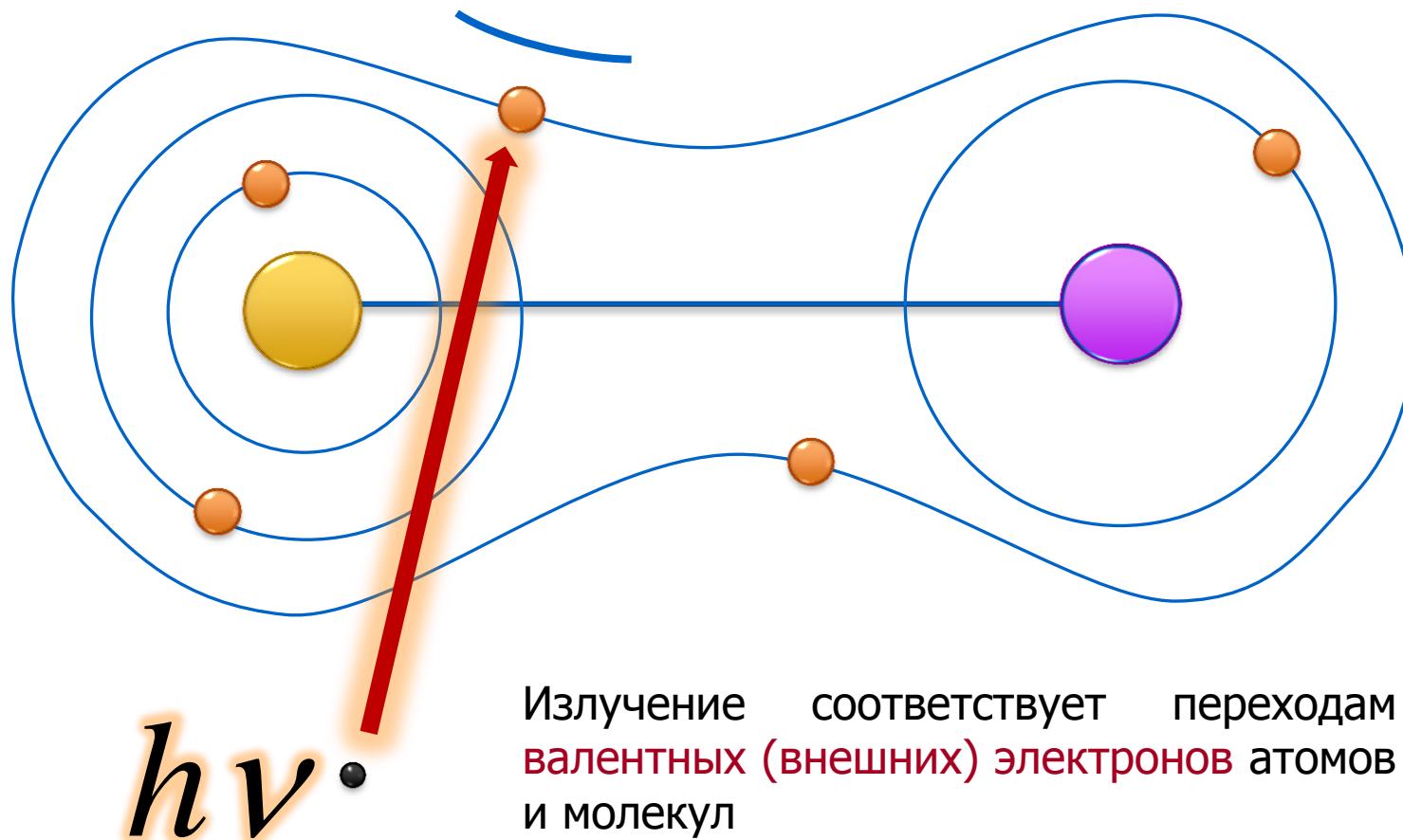
- Дальняя область (75 мкм $< \lambda < 3$ мм)

**Оптические методы анализа (подраздел
спектроскопических методов анализа)**

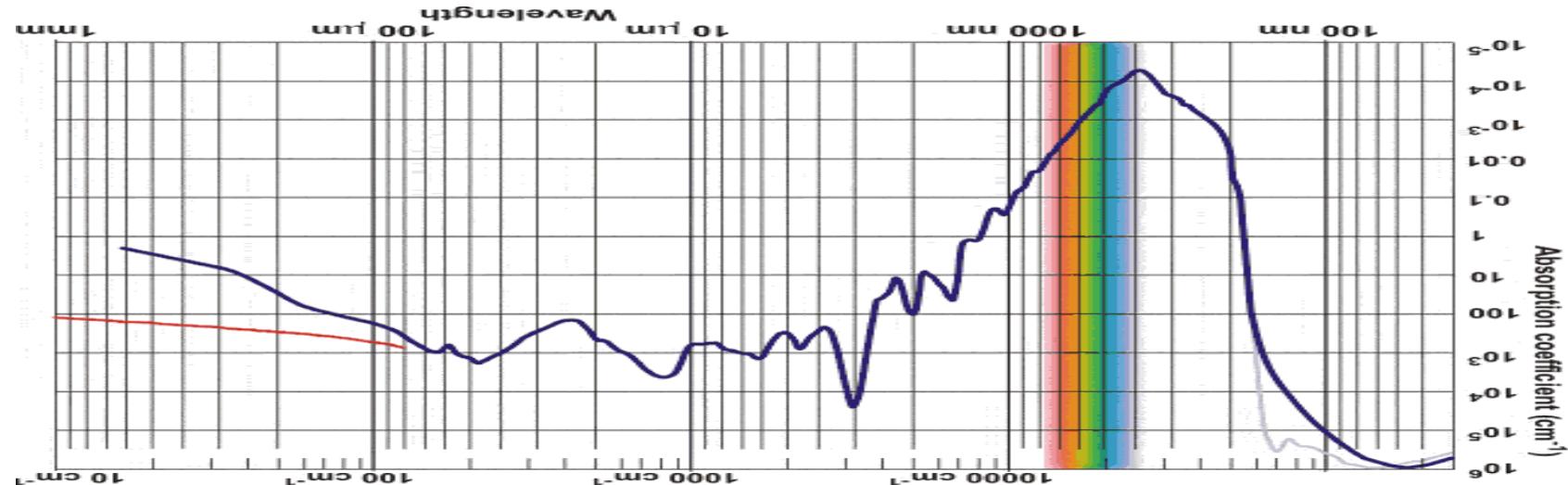
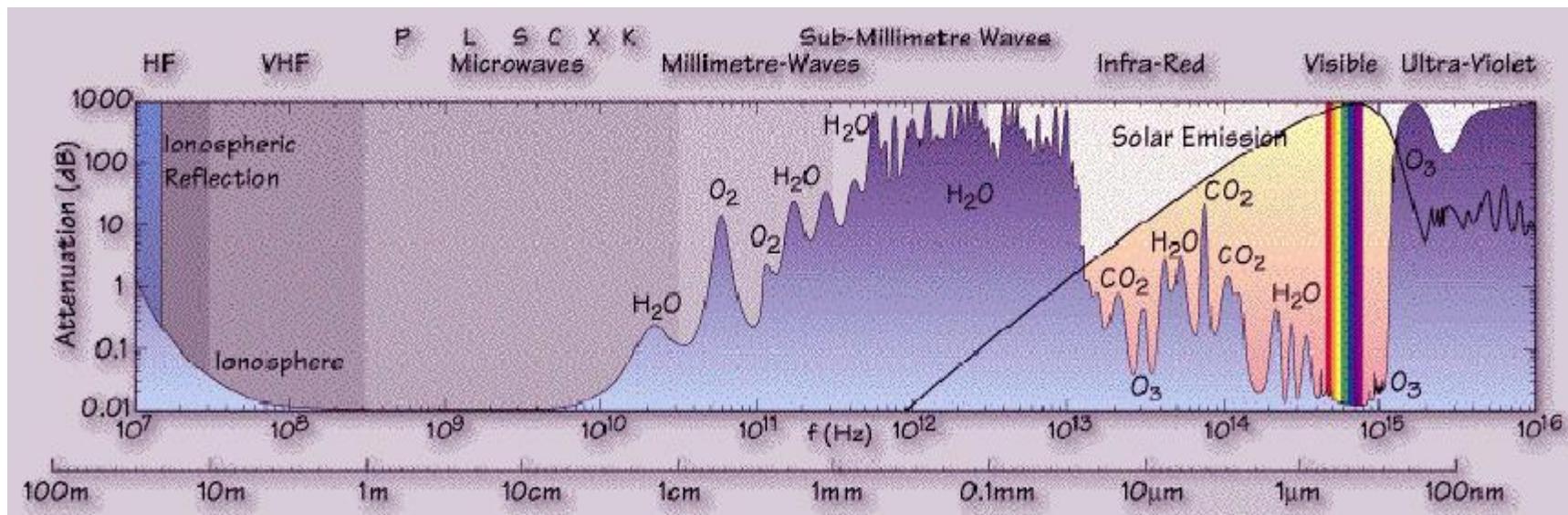
Поддиапазоны видимой области

λ , нм	Цвет		λ середины
630–760	Красный	Каждый	695
590–630	Оранжевый	Охотник	610
550–590	Желтый	Желает	570
500–550	Зеленый	Знать	530
480–500	Сине-зеленый (голубой)	Где	500
380–480	Синий Фиолетовый	Сидит Фазан	407.5 462.5

Оптическая область (180 – 1500 нм)



Значимость видимого диапазона



Значимость оптической области



Все химические реакции

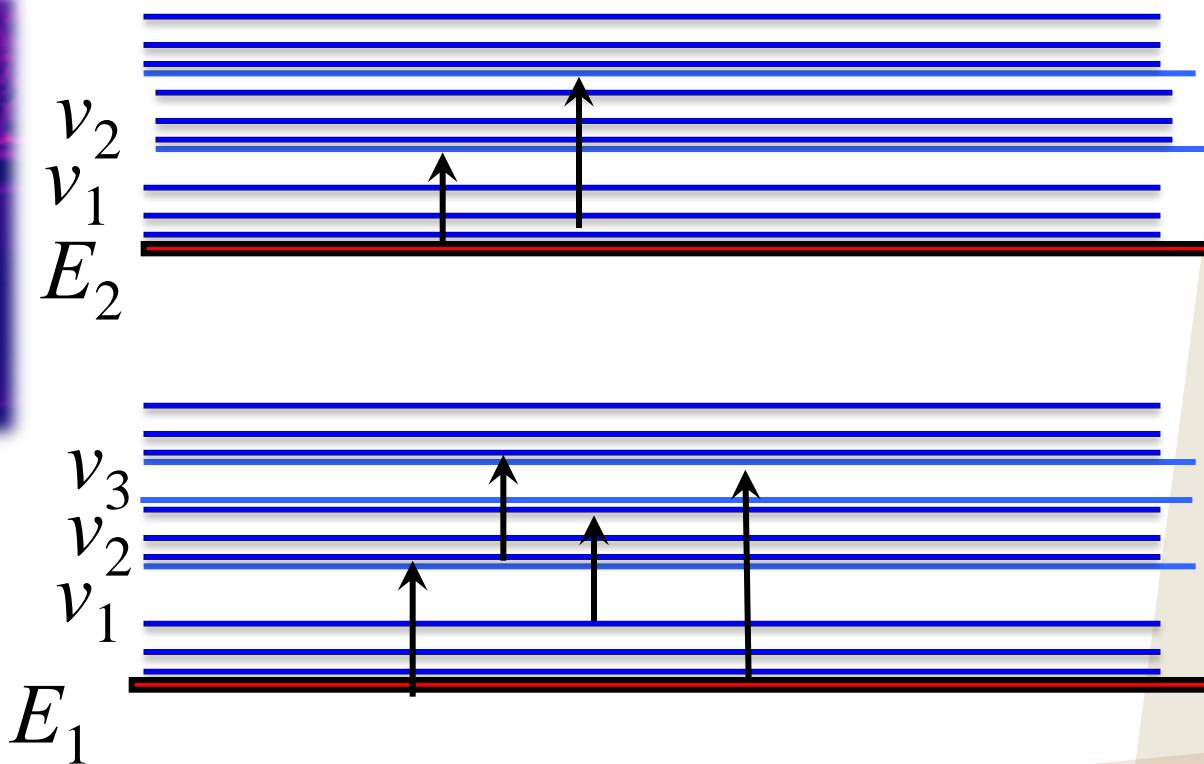


Все биопроцессы

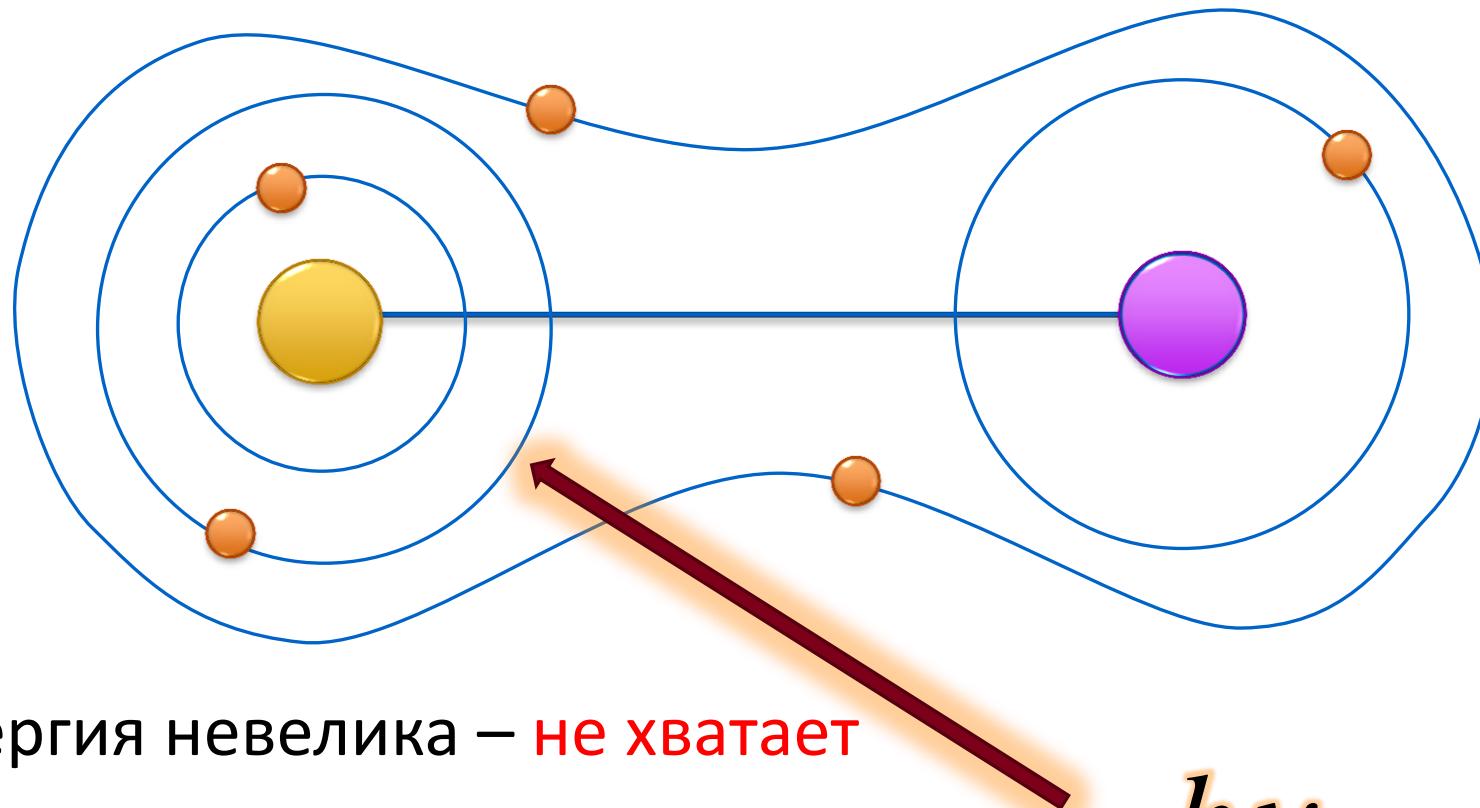


ИК-диапазон (750 нм – 3 мм)

ИК-излучение – **тепловое** излучение объектов
Связано с **колебаниями** атомов в молекуле



Поглощение ИК-излучения

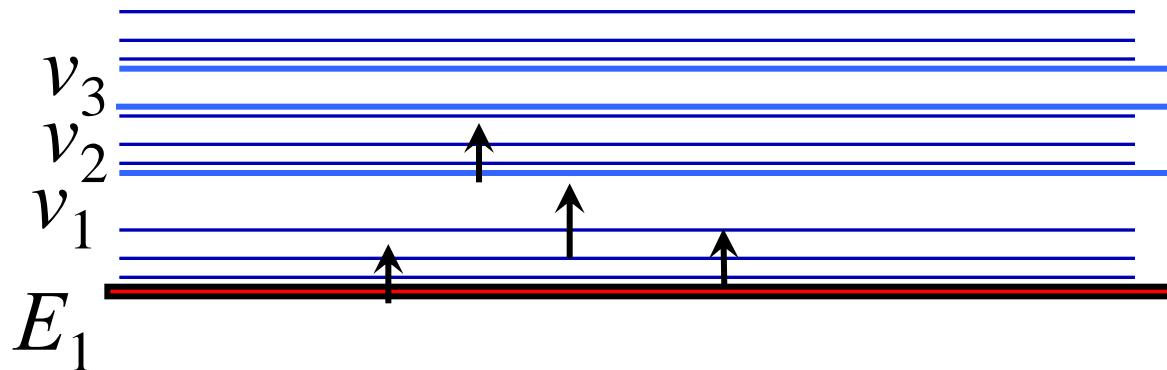


Энергия невелика – не хватает
на электронные переходы

• $h\nu$

Микроволновое излучение (СВЧ) (3 мм – 10 см)

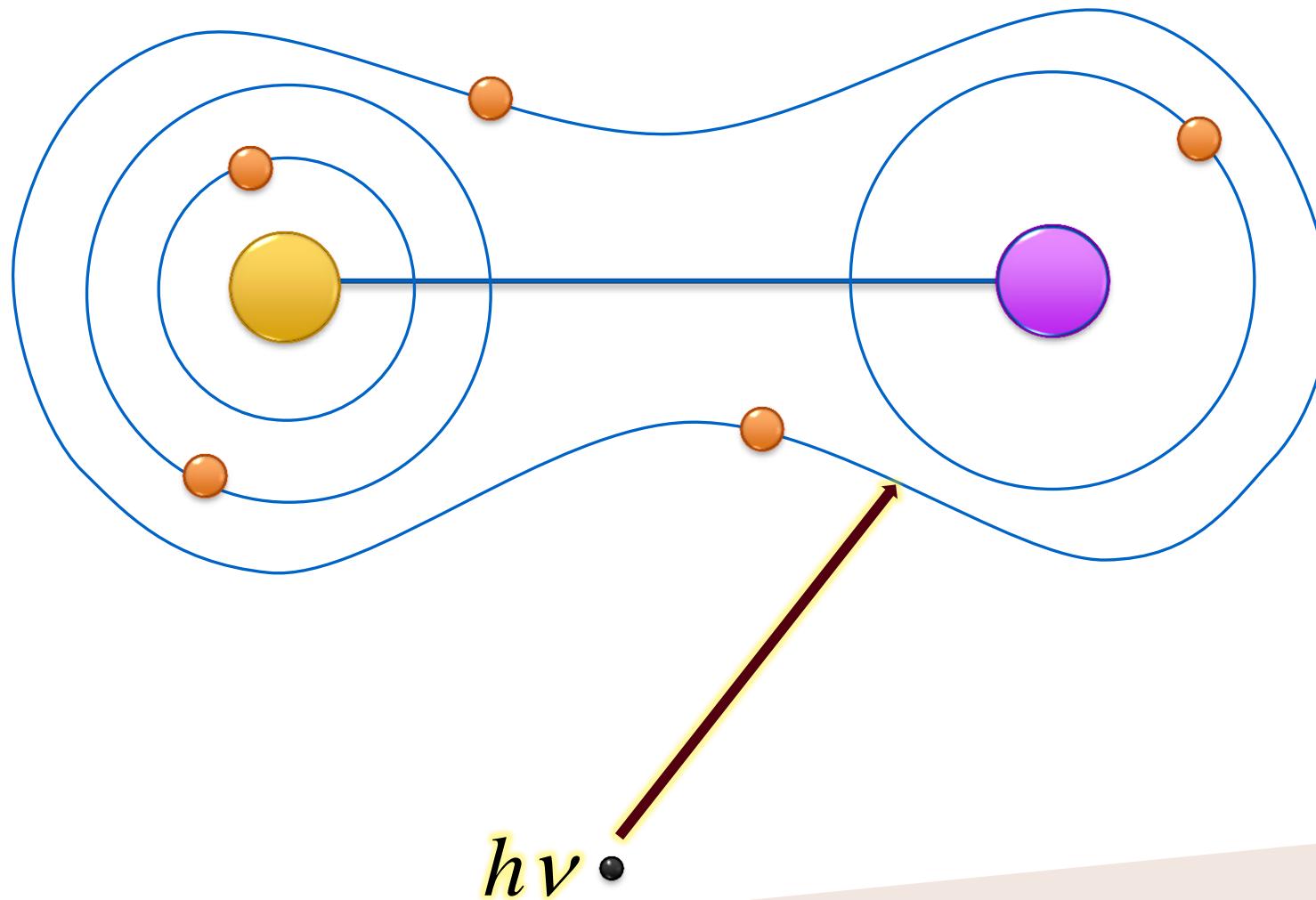
Связано **только** с вращением молекул как целого



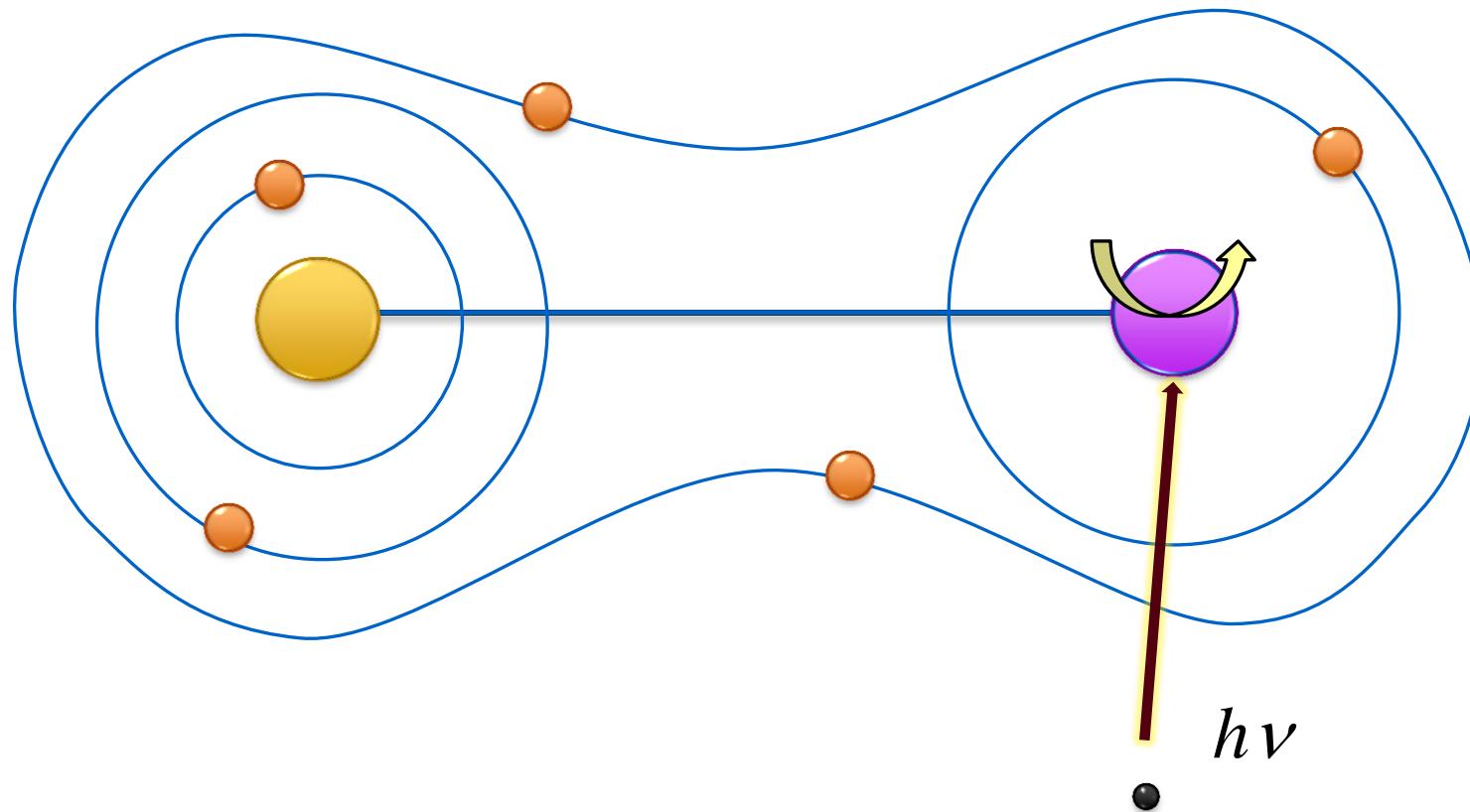
Радиочастотное излучение (см, дм, м, км)

Связано с наличием у электронов и ядер собственных магнитных моментов (спинов)

Поглощение МВ/СВЧ-излучения



Поглощение радиоволн



Единицы измерения длин волн

Область	Единицы измерения
Рентген	Ангстрем $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Оптическая область	Нанометр $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$
ИК-область, микроволновая	Микрометр $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$
Радиочастоты	Сантиметр, метр $1 \text{ см} = 10^{-2} \text{ м}$

Методы спектроскопии

Рентгеновская

Эмиссионная

Рассеяния

Абсорбционная

Оптическая

Абсорбционная

Люминесцентная

Эмиссионная

Рассеяния

Колебательная

Абсорбционная

Рассеяния

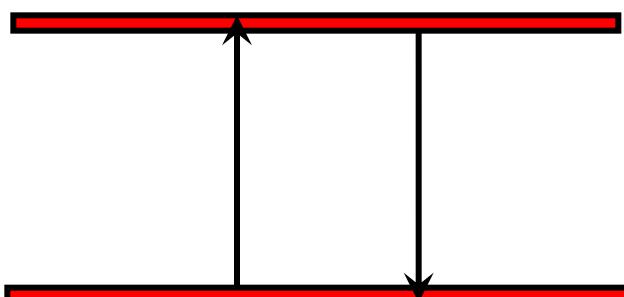
Эмиссионная

Спектры в зависимости от системы

- Атомные (если энергетические переходы происходят в отдельных атомах, а молекулярная связь значения не имеет)
- Молекулярные (переходы между уровнями молекул)
- Ядерные (переходы между уровнями энергии ядер)

Атомные спектры

В атомных системах уровни энергии связаны с движением электронов относительно ядер. Эти энергетические уровни ~~бесконечно~~ узкие, поэтому линии спектра, соответствующие переходам, – тоже узкие (**монохроматические**)



Атомные спектры
- линейчатые

Атомные линейчатые спектры

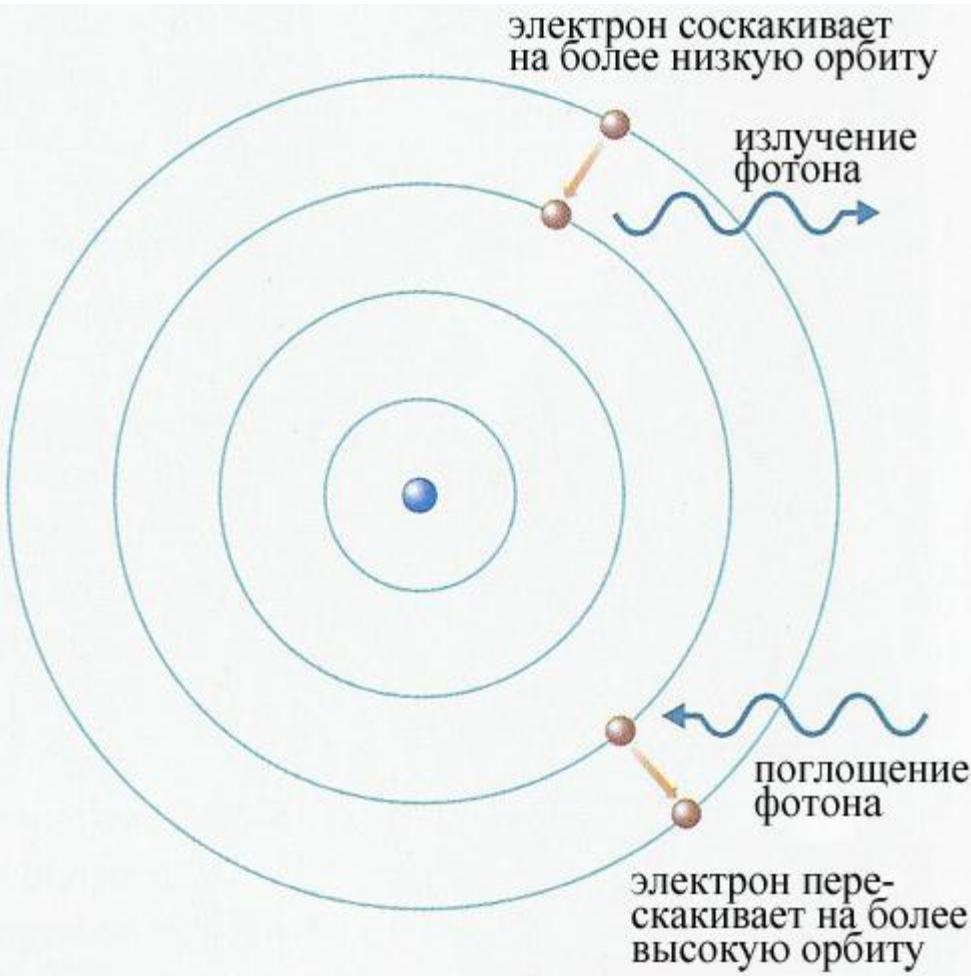


водорода

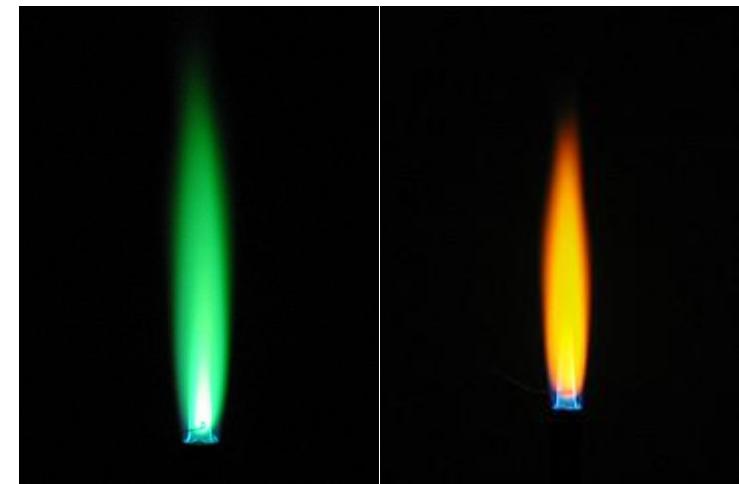


натрия

Атомные спектры



У всех элементов –
характеристические
спектры \Rightarrow очевидная
возможность для
качественного анализа



Молекулярные спектры

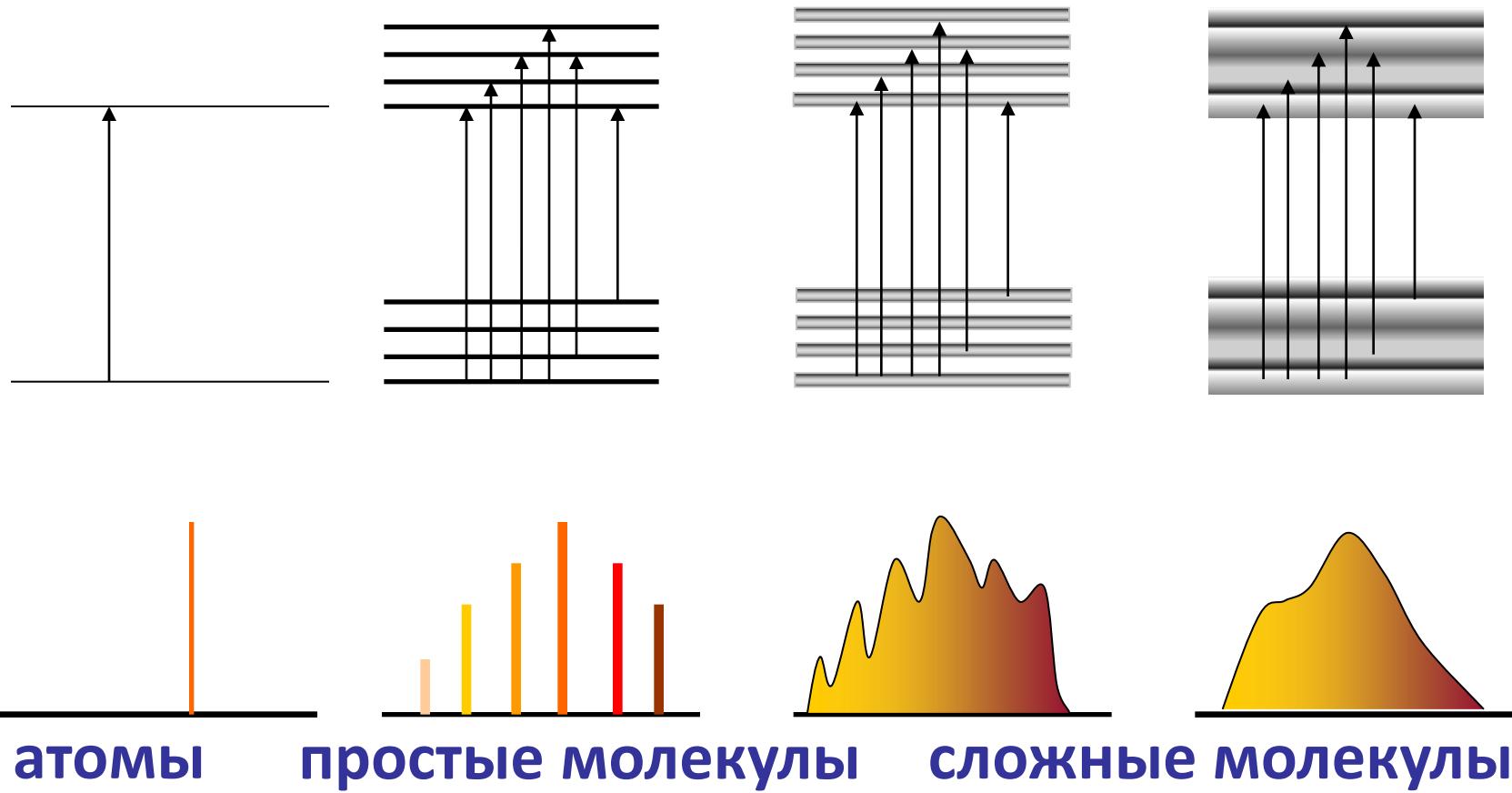
В отличие от атомов, молекулы могут колебаться вдоль связей и по углам (ИК) и вращаться (СВЧ) в пространстве

Кроме электронных существуют вращательные и колебательные

- Каждому электронному соответствует много колебательных,
- Каждому колебательному – много вращательных

Спектры будут электронно-колебательно-вращательные
«электронные» для простоты)

Электронно-колебательные уровни (поглощения)

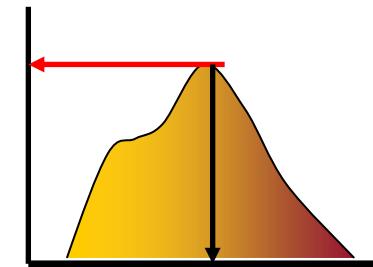
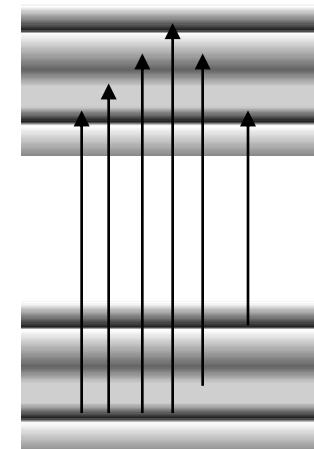


Полосатые спектры

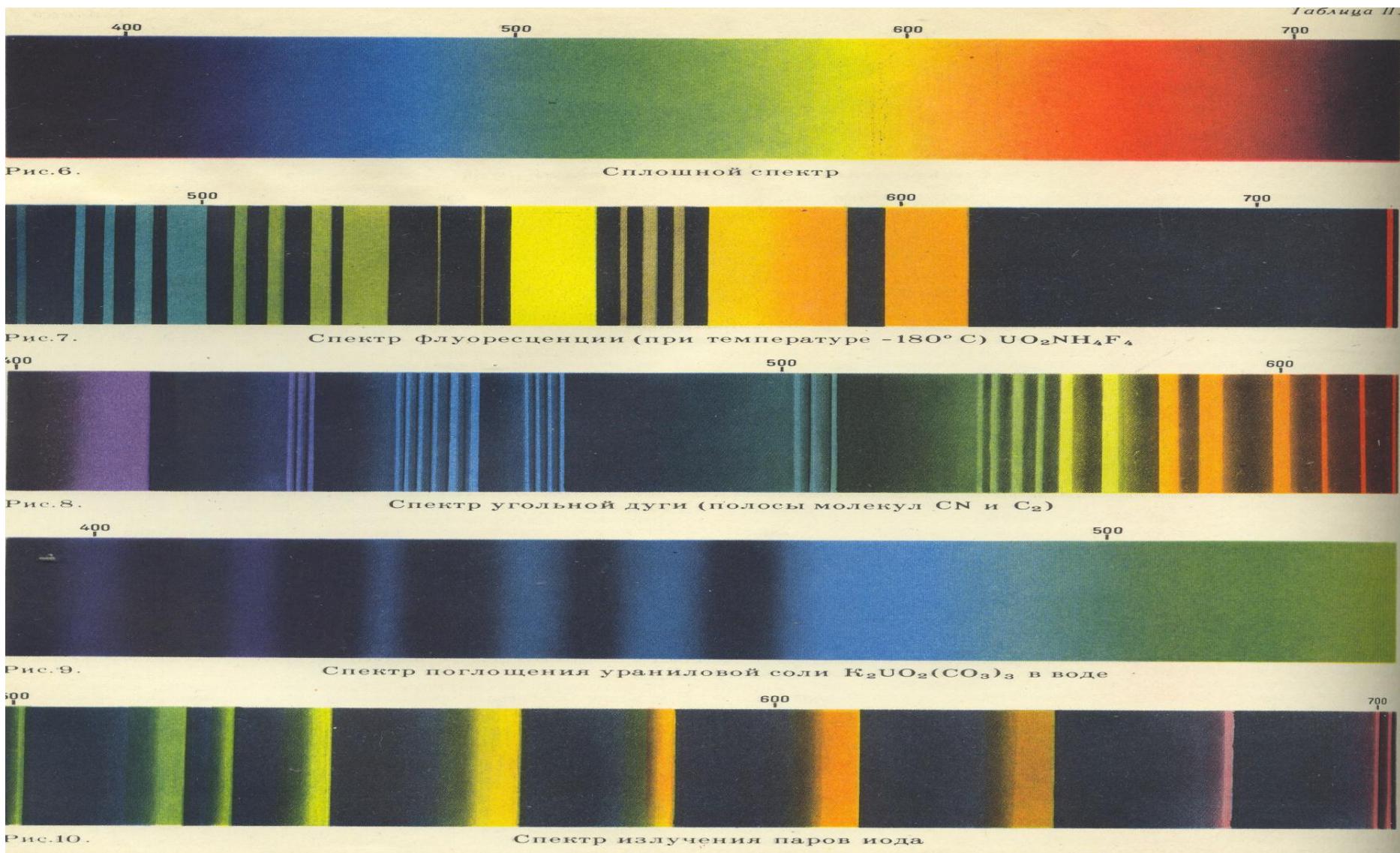
Подобный вид **полос** характерен для **жидкостей и растворов**, где размытие соседних уровней приводит к отсутствию колебательной и вращательной структур

Полоса характеризуется

1. Коэффициентом поглощения (испускания) в максимуме
2. Частотой или длиной волны, соответствующей этому максимуму



Молекулярные полосатые спектры



Молекулярные полосатые спектры

Широкие полосы молекулярных спектров чаще всего **не имеют** характеристических параметров, т.е. **качественный анализ** без каких-либо химических стадий **затруднен**



Глаз – оптический спектрометр



Часто легко сопоставить, что может глаз/мозг и что не может с аналогичными возможностями приборов

Методы спектроскопии

Рентгеновская (атомная)

Эмиссионная

Рассеяния

Абсорбционная

Оптическая

Абсорбционная

- Атомная
- Молекулярная

Люминесцентная

- Атомная
- Молекулярная

Эмиссионная

- Атомная

Рассеяния

Колебательная (молекулярная)

Абсорбционная

Рассеяния

Эмиссионная

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

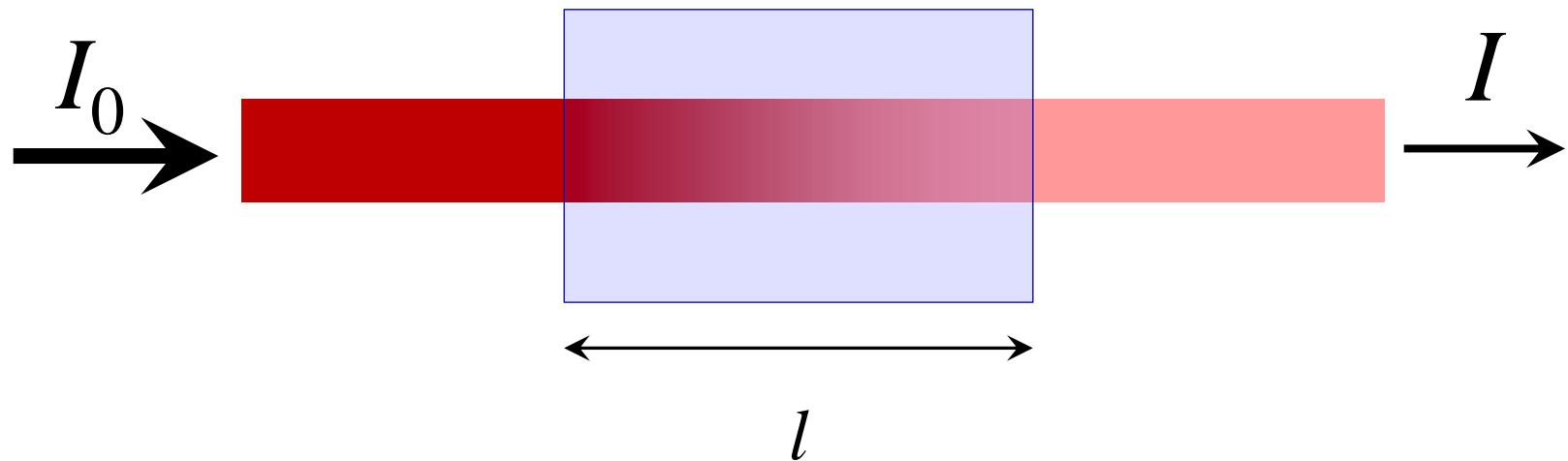
Часть 2

Оптическая

Абсорбционная

- Атомная
- Молекулярная

Поглощение света объектом



- l — Длина оптического пути (слоя)
- I_0 — Интенсивность падающего света
- I — Интенсивность прошедшего света

Основной закон светопоглощения



© Stéphane Guisard

Закон Бугера-Ламберта-Бера

Пьер Бугер (Bouguer)
(1698–1758)



- Стал профессором гидрографии в 15 лет, академиком в 33 года
- В 1746 году создал первый в мире учебник по теории кораблестроения
- **1729** год. Экспериментально доказал «принцип градации света» и сформулировал основные положения фотометрии
- Примерно в то же время предложил **первый фотометр**

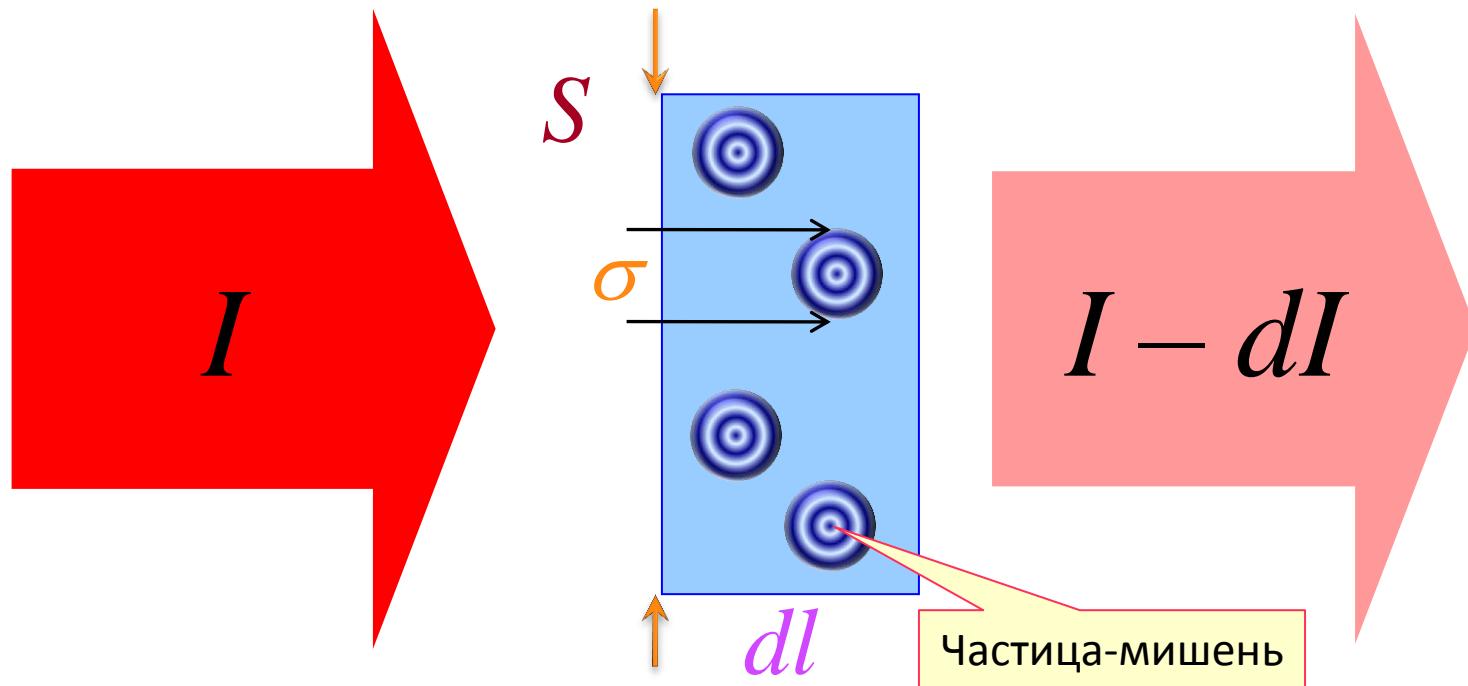
Закон Бугера-Ламберта-Бера

Иоганн Генрих маркиз
Ламберт (Lambert)
(1728–1777)



- Один из крупнейших математиков XVIII века
- Доказал иррациональность числа π
- Впервые разделил понятия «теплота» и «температура»
- **1760** год. Теоретически доказал закон Бугера и установил основные понятия фотометрии (сила света, яркость и освещенность) и ряд фотометрических закономерностей

Поглощение фотонов согласно теории мишеней



S — Площадь сечения пучка

dl — Длина **элементарного** оптического пути (слоя), на котором происходит 1 или 0 актов поглощения и, таким образом, потеря интенсивности dI

σ — площадь поперечного сечения поглощения мишени

Закон Бугера-Ламберта

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l}$$

α — линейный коэффициент поглощения, см⁻¹

- **Фундаментальный**
- **Универсальный** (справедлив для любой природы и агрегатного состояния поглощающего образца и не зависит от характера падающего излучения)
справедлив для **всех** методов абсорбционной спектроскопии (**спектрофотометрии, ИК-спектроскопии**, атомной абсорбционной спектроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, др.)

Закон Бугера-Ламберта-Бера

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

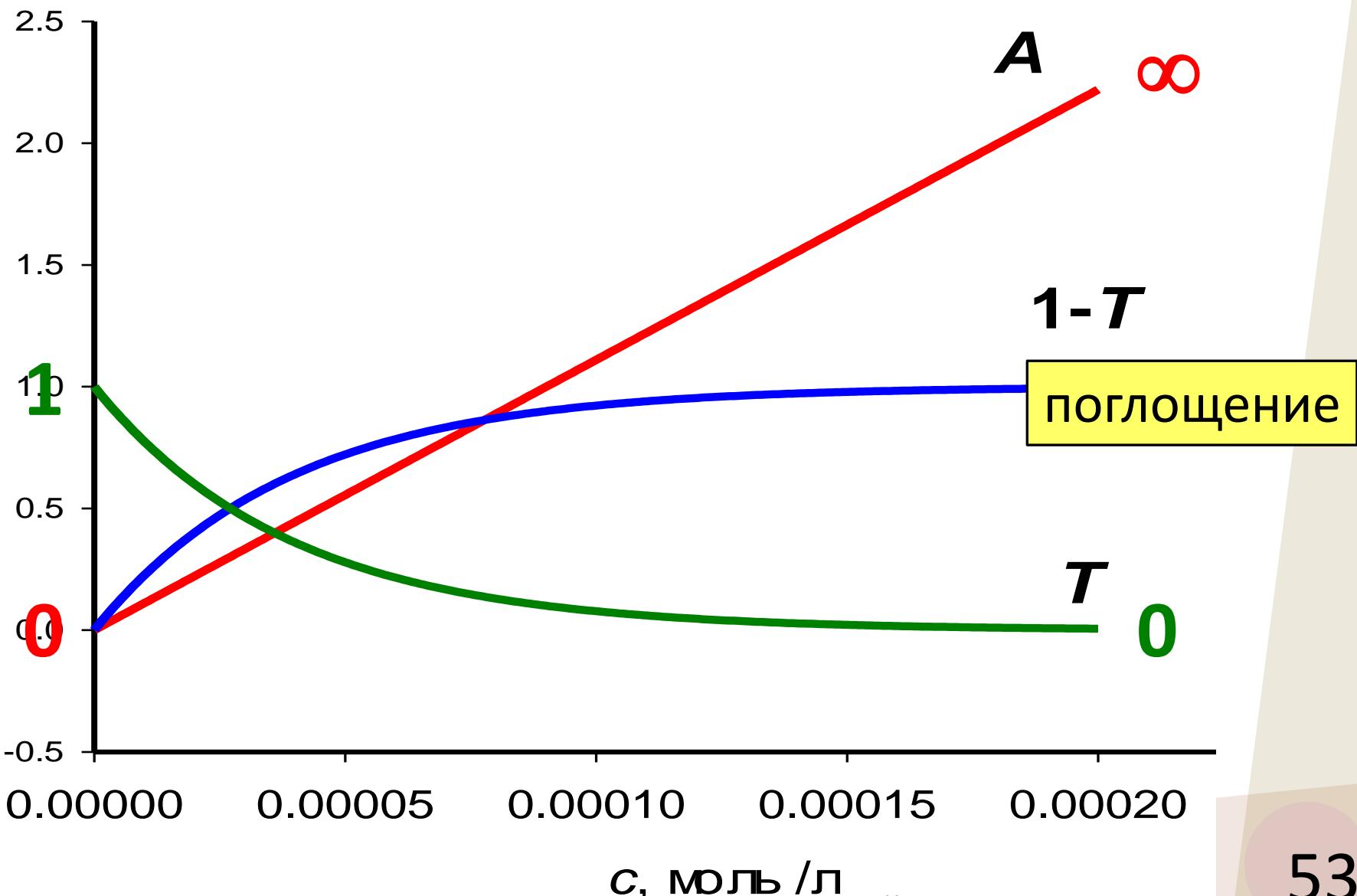
$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kcl}$$

T — пропускание (transmittance)

$$A = klc$$

A — оптическая плотность
(absorbance)

Связь T и A

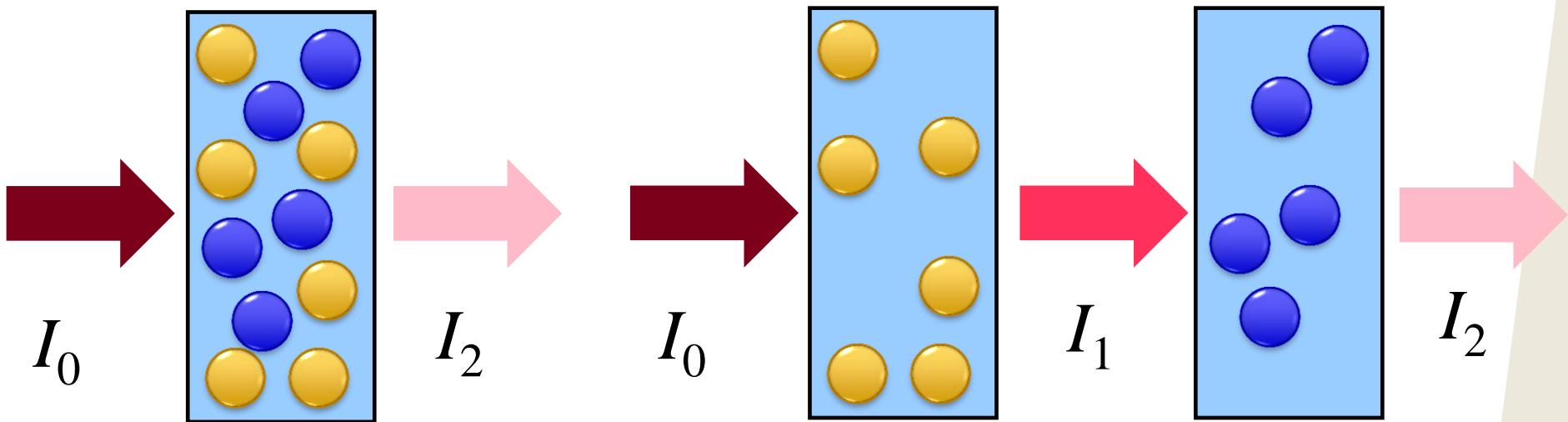


Закон аддитивности оптических плотностей (закон Фирордта)

Каждый вид частиц поглощает свет
независимо (в отсутствие их
взаимодействия)

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i k_i c_i$$

Закон Фирордта



При поглощении света смесью веществ суммируются оптические плотности, а не пропускания! Поэтому в количественном анализе в абсорбционной спектроскопии используют именно оптические плотности

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Часть 3

56

Определение спектрофотометрии

Спектрофотометрия –
метод исследования и анализа веществ,
основанный
на измерениях спектров поглощения
молекул
в **оптической области**

В **аналитической химии** – **молекулярная**
абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ
областях

Анализ в спектрофотометрии

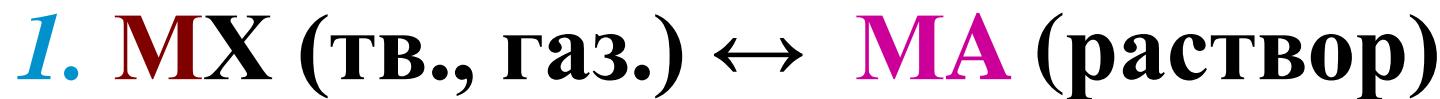
Качественный анализ без каких-либо химических стадий затруднен



Количественный анализ базируется на законе Бера и законе аддитивности оптических плотностей

Аналитический сигнал – опт. плотность

вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом



Условия определения подбирают так, чтобы
 a молей исходного вещества точно соответствовал b молям конечного продукта **известного состава, фотометрируемой формы**

Спектрофотометрический анализ

- Основа спектрофотометрического анализа - **фотометрическая (цветная) реакция**
- Чаще всего речь идет об анализе растворов.
Растворы – одни из самых воспроизводимых и легких для работы объектов
- Растворы надо еще получить!
- **Колossalная роль пробоподготовки в спектрофотометрии**

Фотометрическая реакция

Проведение фотометрической реакции необходимо, если:

- Спектры поглощения определяемого компонента перекрываются с другими компонентами раствора (**повышение селективности определения**)
- Исходное вещество обладает низким оптическим поглощением (**повышение чувствительности определения**)

Фотометрическая реакция должна протекать:

Количественно

Воспроизводимо

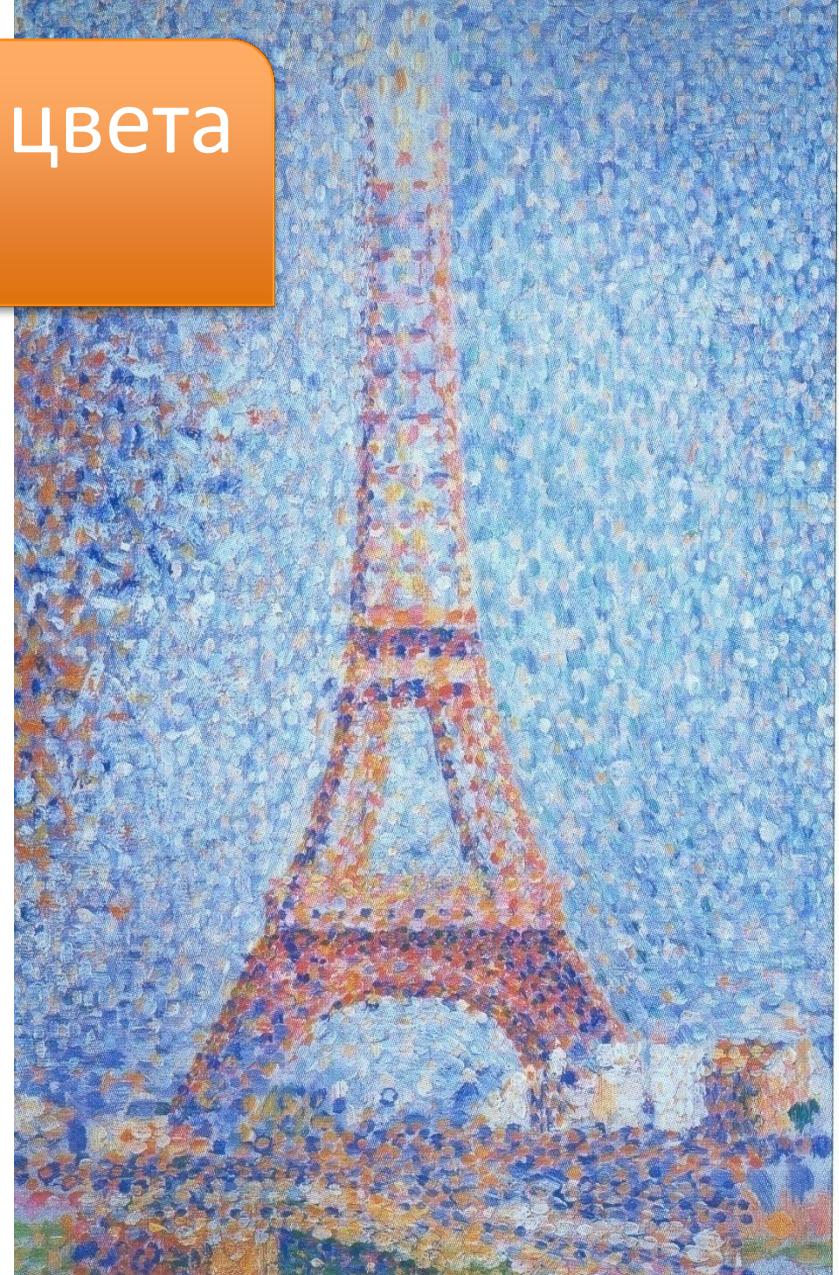
Избирательно

Быстро

Давать устойчивые во времени продукты

Быть контрастной

Пример контрастности цвета Жорж Сёра



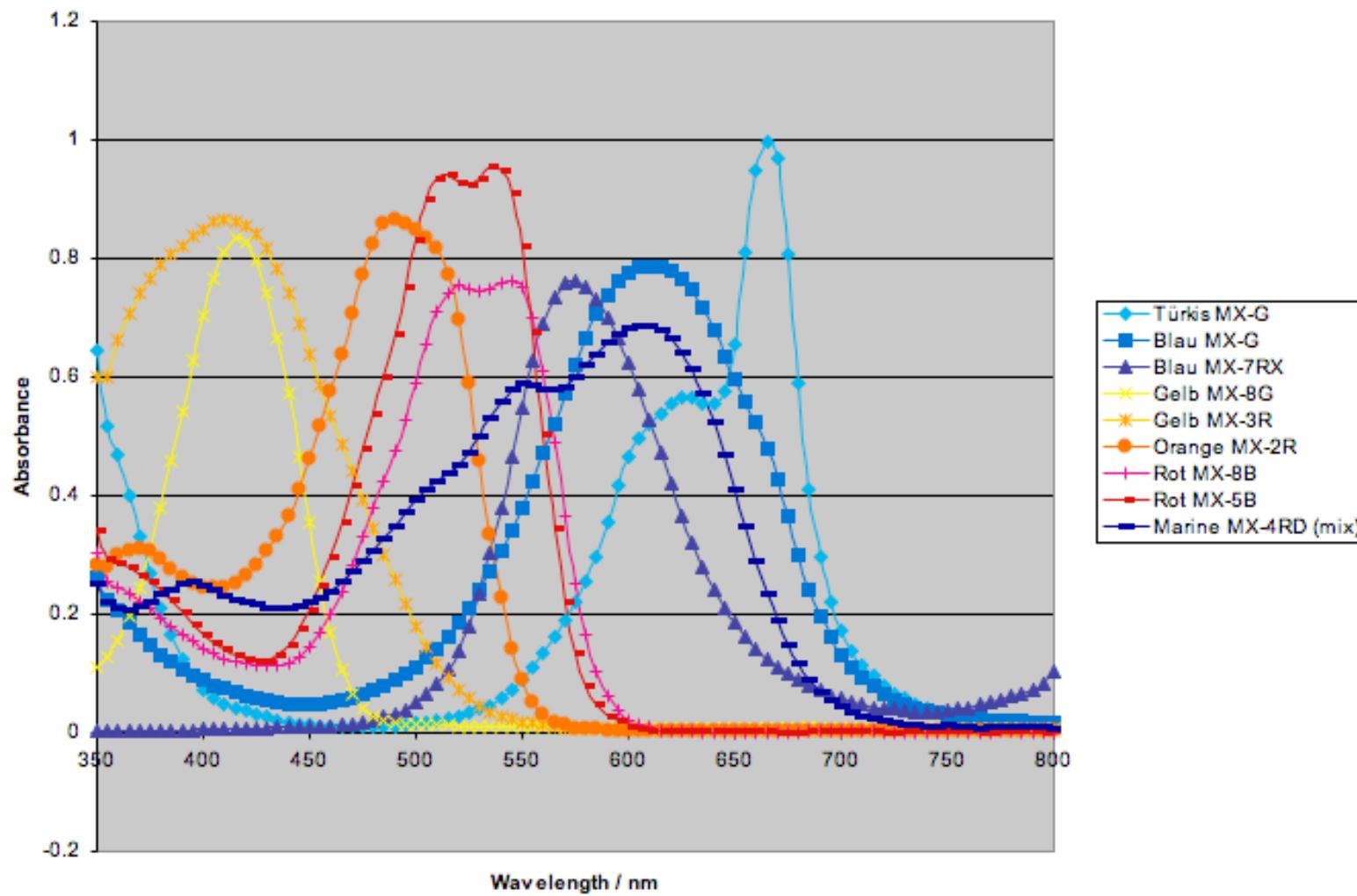
Закон Бера в спектрофотометрии

$$A = \varepsilon lc$$

Значения молярных коэффициентов поглощения

Соединение	λ_{\max}	ϵ_{\max}
[FeY] ⁻		20
MnO ₄ ⁻	528	2400
[AlOx ₃]	305	7300
Трис(1,10-фенантролинат) Fe(II)	510	11100
Ca ²⁺ - мурексид	552	14000
UO ₂ ²⁺ - Арсеназо I	596	23000
Бромидный комплекс Ir-Sn(II)	402	49600
Ионный ассоциат [AuCl ₄]-Родамин В	565	97000
Комплекс иода с крахмалом	590	108000

Характерный вид спектров в СФ



Чувствительность спектрофотометрического анализа

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon l}$$

A_{\min} – оптическая плотность, соответствующая
 $s_r = 1,0$

■ «Нормальная»

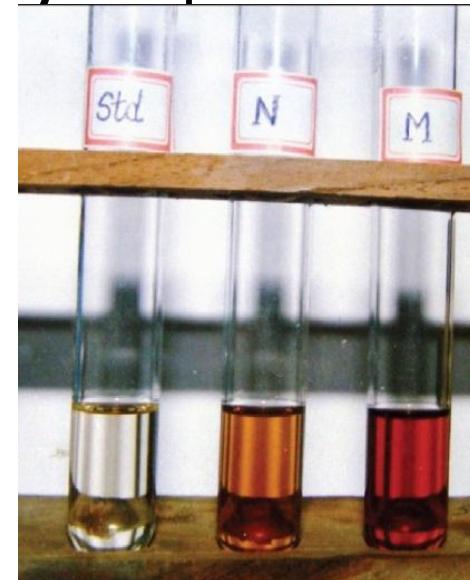
■ чувствительность

$$\varepsilon = 10^4; A_{\min} = 0,01; l = 1 \text{ см}$$

$$\Rightarrow c_{\min} = 10^{-6} \text{ М}$$

■ «Максимальная» чувствительность

$$\varepsilon = 5 \times 10^4; A_{\min} = 0,001; l = 5 \text{ см} \Rightarrow c_{\min} = 10^{-8} \text{ М}$$



Ход спектрофотометрического анализа

- 1) Исходное вещество перевели в раствор
- 2) Сконцентрировали
- 3) Провели фотометрическую реакцию,
обеспечив селективность и чувствительность
- 4) Начинаем измерения.



1.

Поглощение
контрольного
опыта

Поглощение контрольного опыта

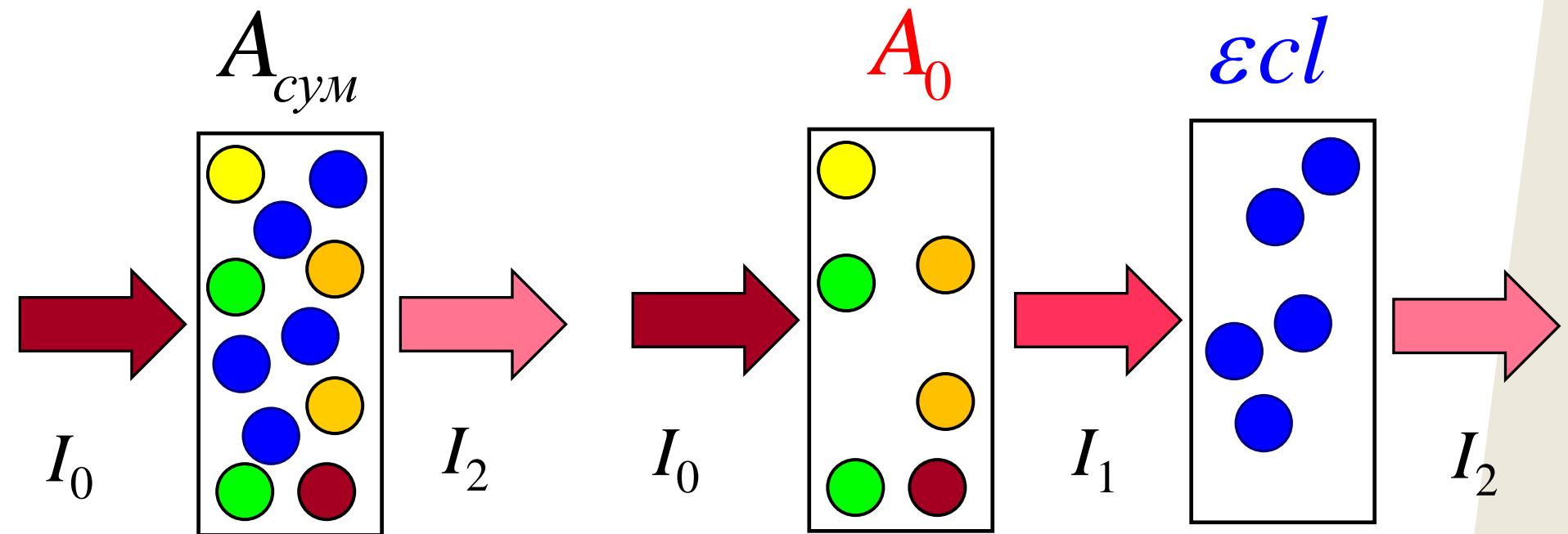
Любой раствор имеет оптическое поглощение
(поглощение растворителя, примесей)

Фотометрические реагенты поглощают

Пробоподготовка вносит поглощающие загрязнения

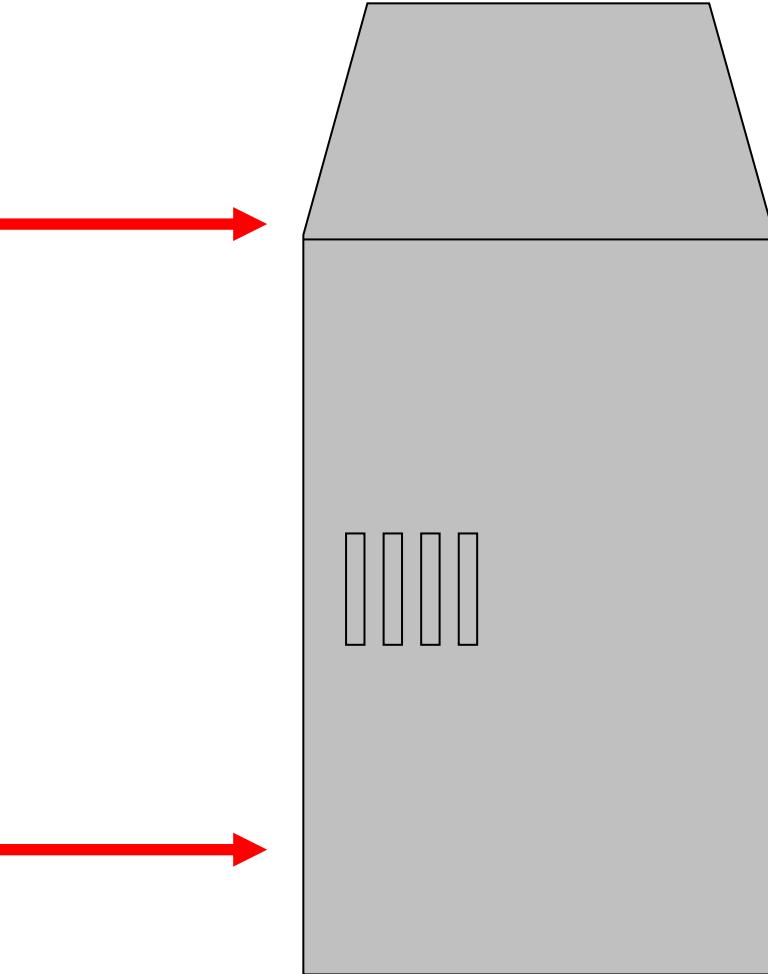
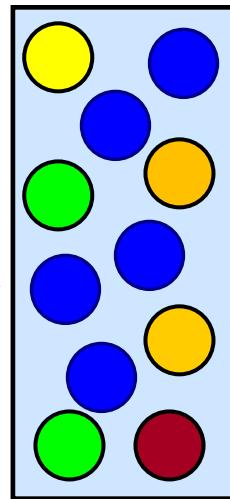
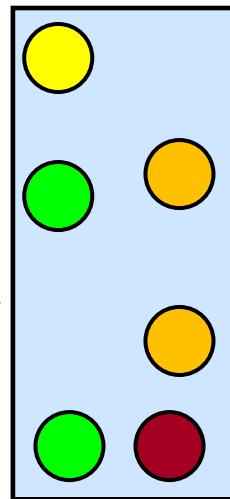
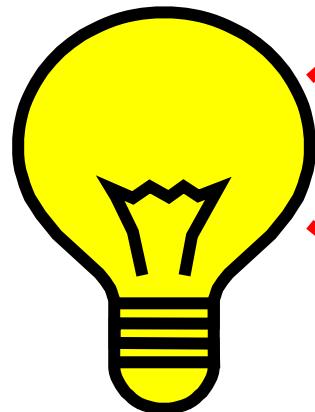
Раствор **контрольного опыта имеет ненулевую оптическую плотность A_0**

Не что иное, как закон аддитивности оптических плотностей



$$A = \varepsilon lc = A_{сум} - A_0$$

Техника спектрофотометрии



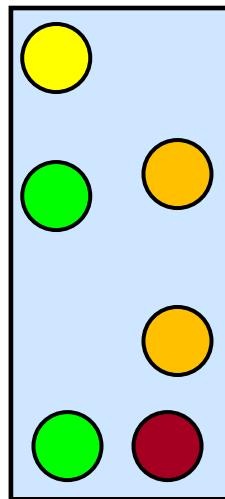
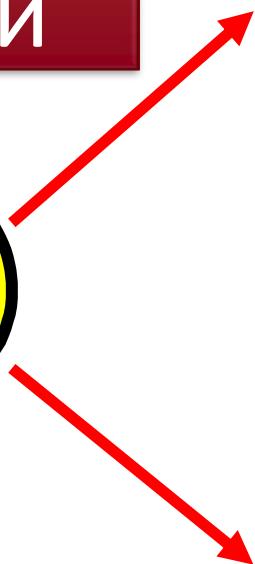
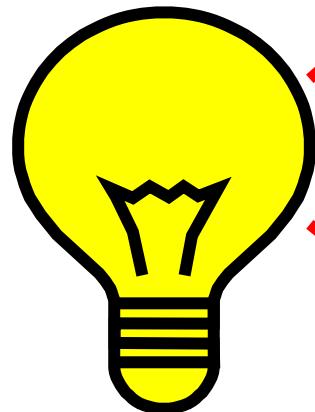
Детектор регистрирует **разность** оптических плотностей анализируемого образца и контрольной кюветы с **раствором сравнения** (контрольным опытом) 72

Техника спектрофотометрии

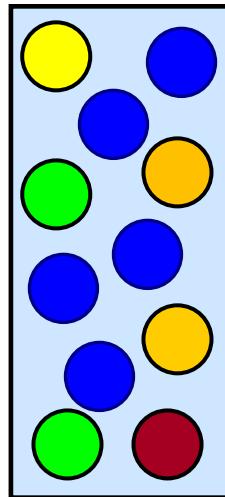
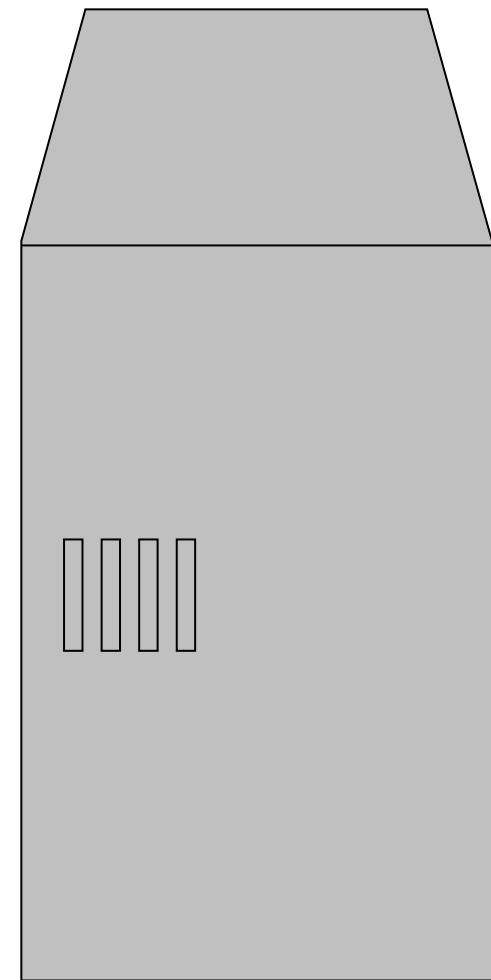
Фактически, в спектрофотометрических измерениях пропускание T раствора сравнения приравнивается единице, \Rightarrow оптическая плотность приравнивается нулю.

- Данный этап часто носит название «установка нуля оптической плотности» и является важным этапом калибровки фотометрического прибора

Техника спектрофо- тометрии



$T=100\%$



Проблемы фотометрических измерений

1.
Поглощение
контрольного
опыта

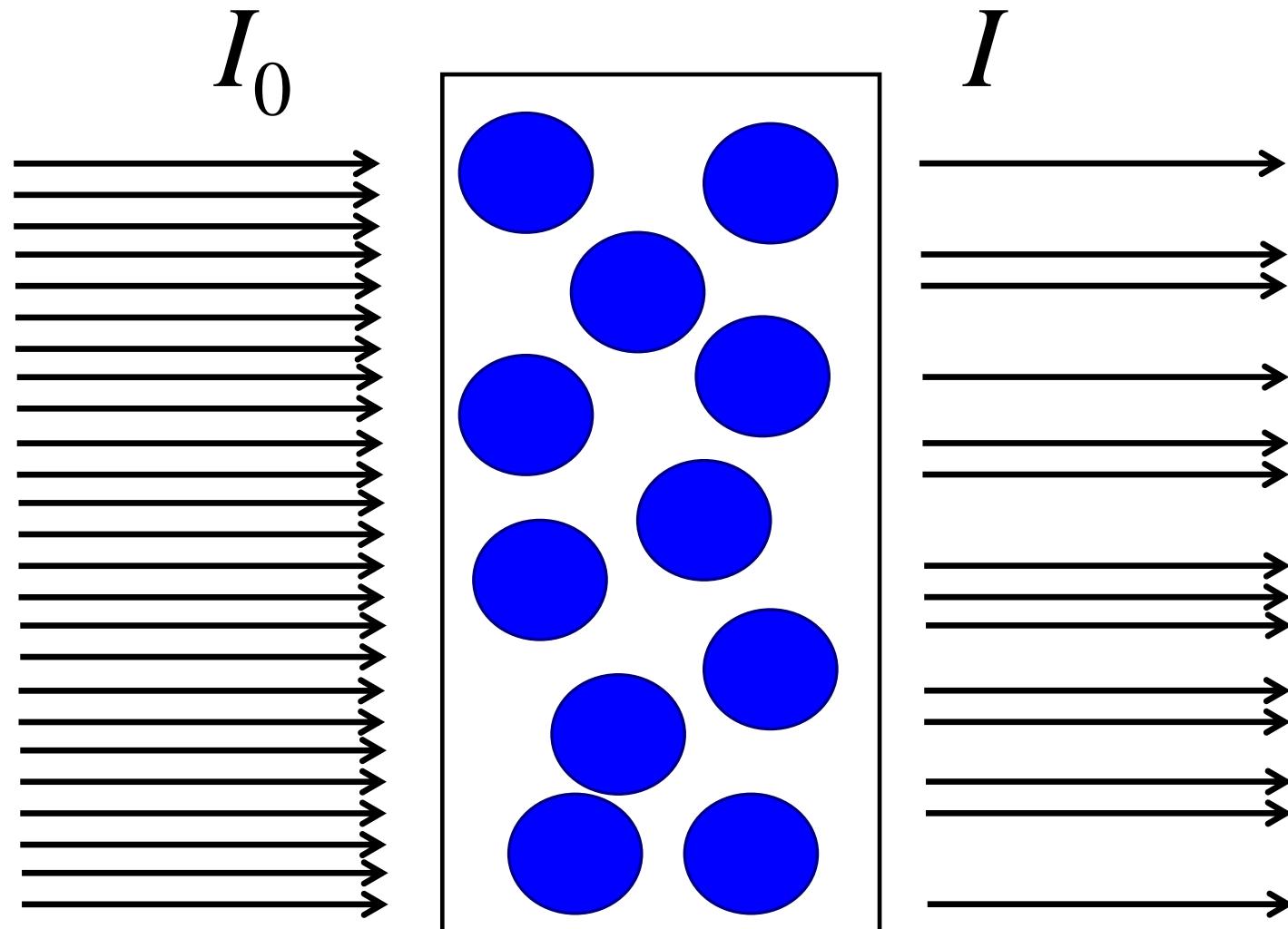
2.
Отклонения
от закона
Бера

Отклонения от закона Бера

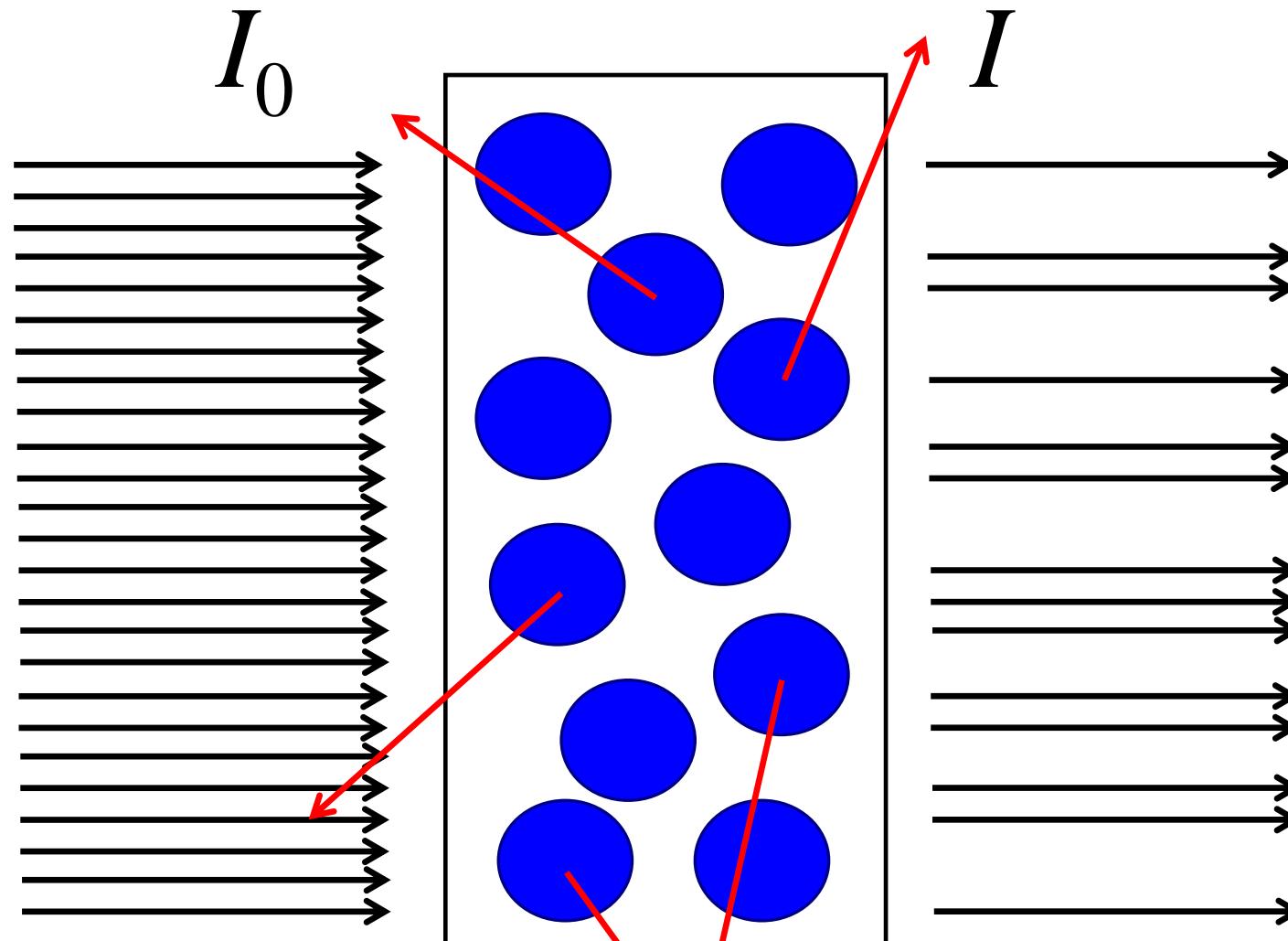
1. Ограничения закона Бугера-Ламберта-Бера (истинные отклонения, их нет в спектрофотометрии)

«Неидеальность» приборов:

2. Немонохроматичность излучения
3. Рассеяние света
4. «Неидеальность» фотометрируемых образцов (кажущиеся отклонения)



Все частицы поглощают



Часть – поглощает, часть - рассеивает

Введение экспериментальной поправки на рассеяние света

Поглощение и рассеяние – независимые процессы,

$$A = A_a + A_s$$

Для $A_a > A_s$ и если есть возможность

1. Строим зависимости $A = f(\lambda)$ и $A_s = f(\lambda)$
2. Строим истинный спектр поглощения

$$A_a(\lambda) = A(\lambda) - A_s(\lambda)$$

Рассеяние света

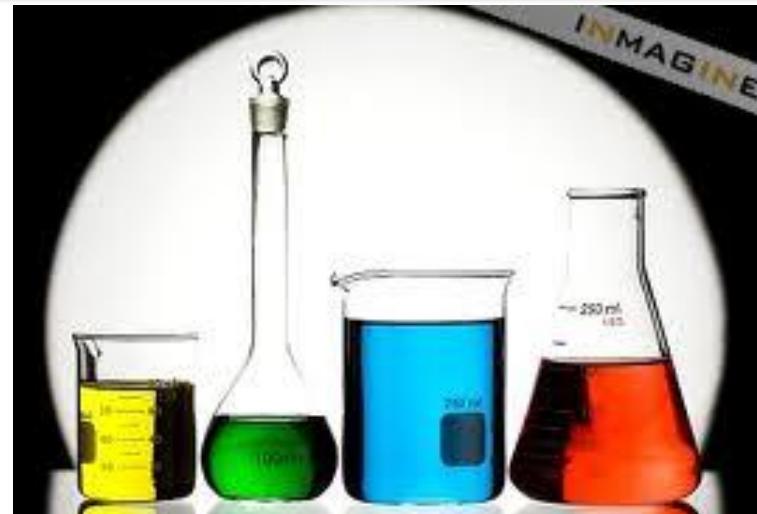
1. Истинное рассеяние света образцом
2. Связанное с отражением от стенок кюветы и от поверхностей оптики прибора

Вывод: Светорассеяние чаще всего приводит к **положительным** отклонениям от закона Бера

Чаще всего светорассеивающие образцы ~~не фотометрируют.~~

Дополнительная пробоподготовка

Еще раз о пробоподготовке в СФ



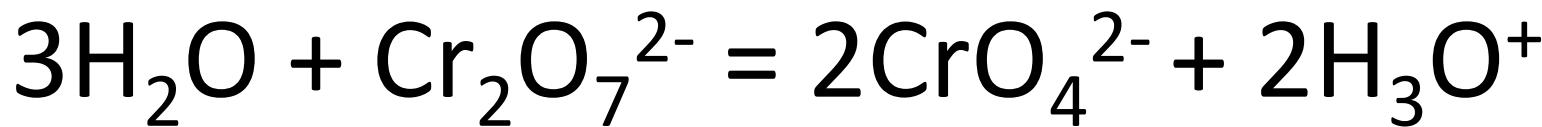
Непрозрачные,
мутные
и даже слегка
опалесцирующие
жидкости
переводят в окрашенные
прозрачные растворы

4. Кажущиеся отклонения от закона Бера

При изменении концентрации вещества возможно образование новых соединений в результате взаимодействия молекул друг с другом или растворителем

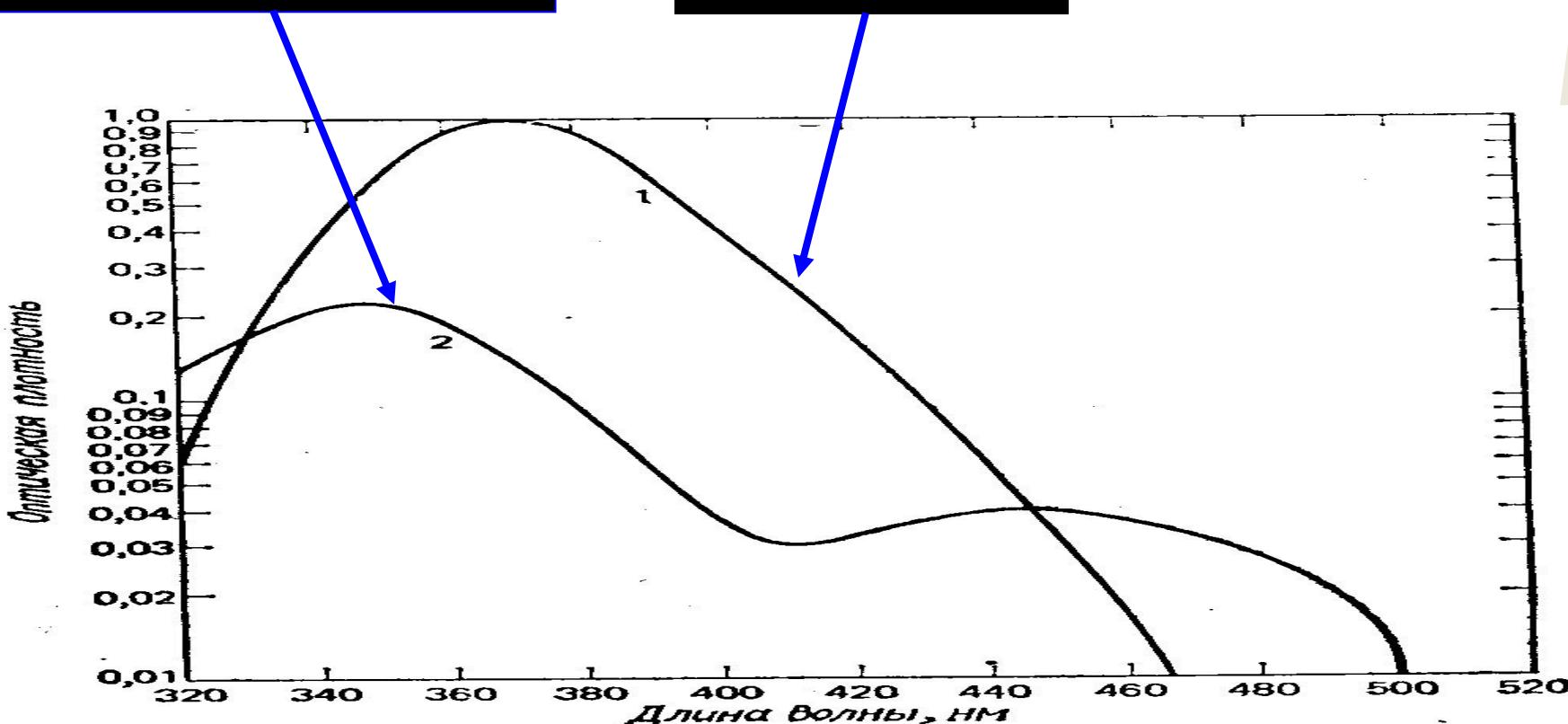
1. Влияние pH и соотношений реагентов
2. Образование димеров

4. Влияние pH

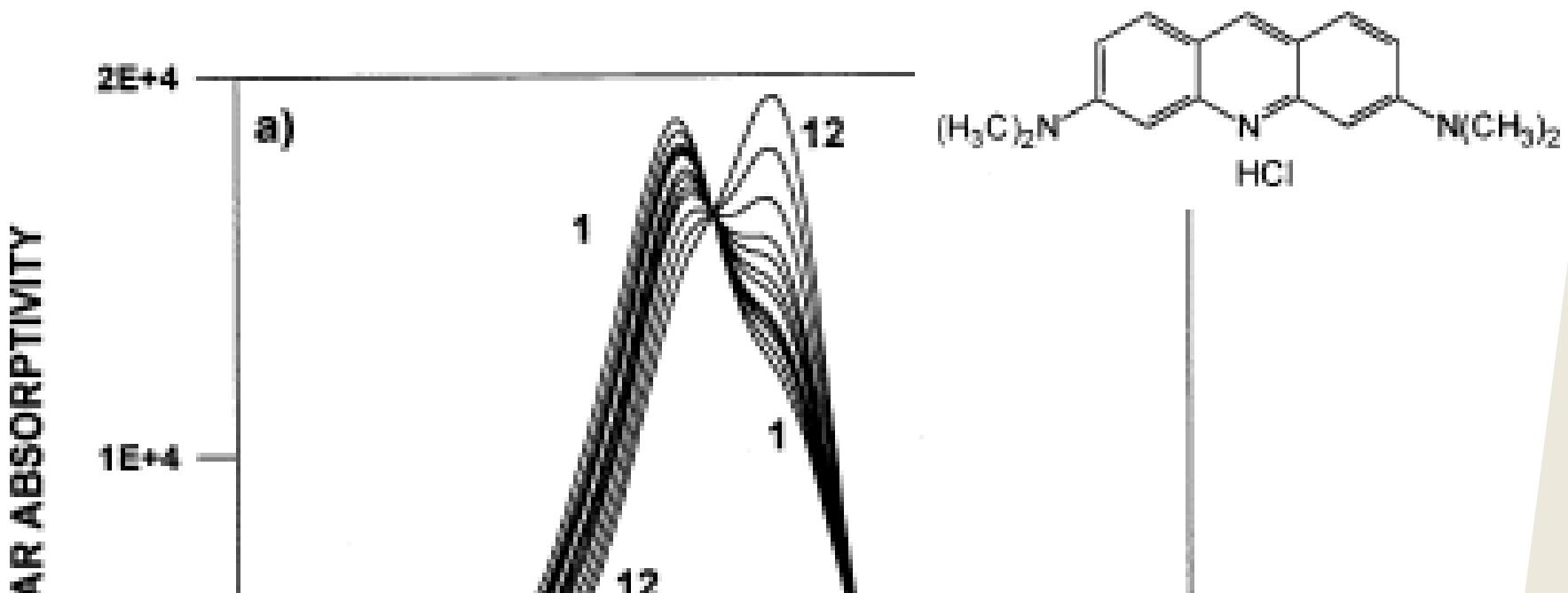


Оранжевый

Желтый



4. Димеризация акридинового оранжевого



При изменении концентрации происходит образование димеров и перестройка их структуры

Проблемы фотометрических измерений



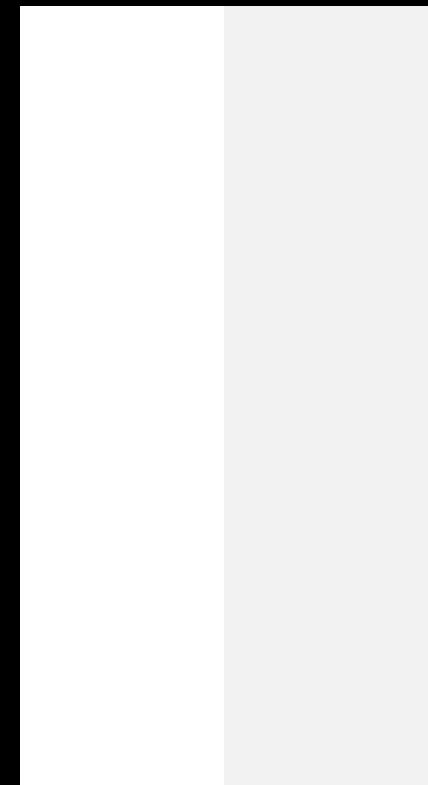
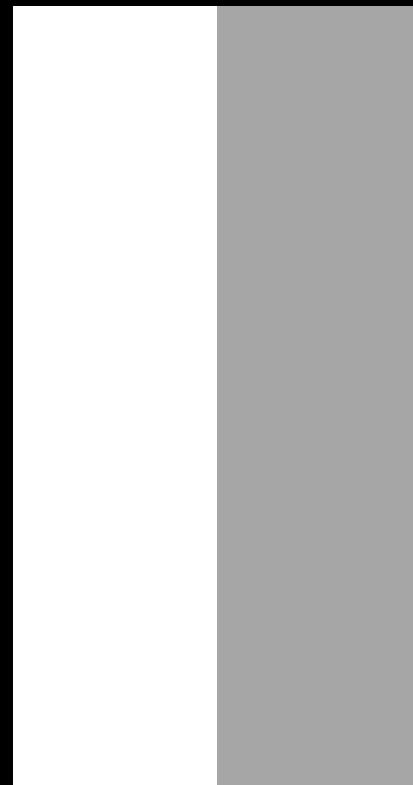
Погрешность измерения

Детектор измеряет интенсивность падающего и прошедшего света с погрешностью ΔI , которая зависит от уровня шумов $A = \lg(I_0/I)$.

Оптическая плотность, таким образом, тоже измеряется с погрешностью ΔA .

Если светопоглощение мало, значит падающее и прошедшее излучение отличаются мало →
погрешность велика

Если светопоглощение велико, значит приходится измерять очень слабое прошедшее излучение →
погрешность велика



Можно найти значение оптической плотности,
при котором погрешность минимальна

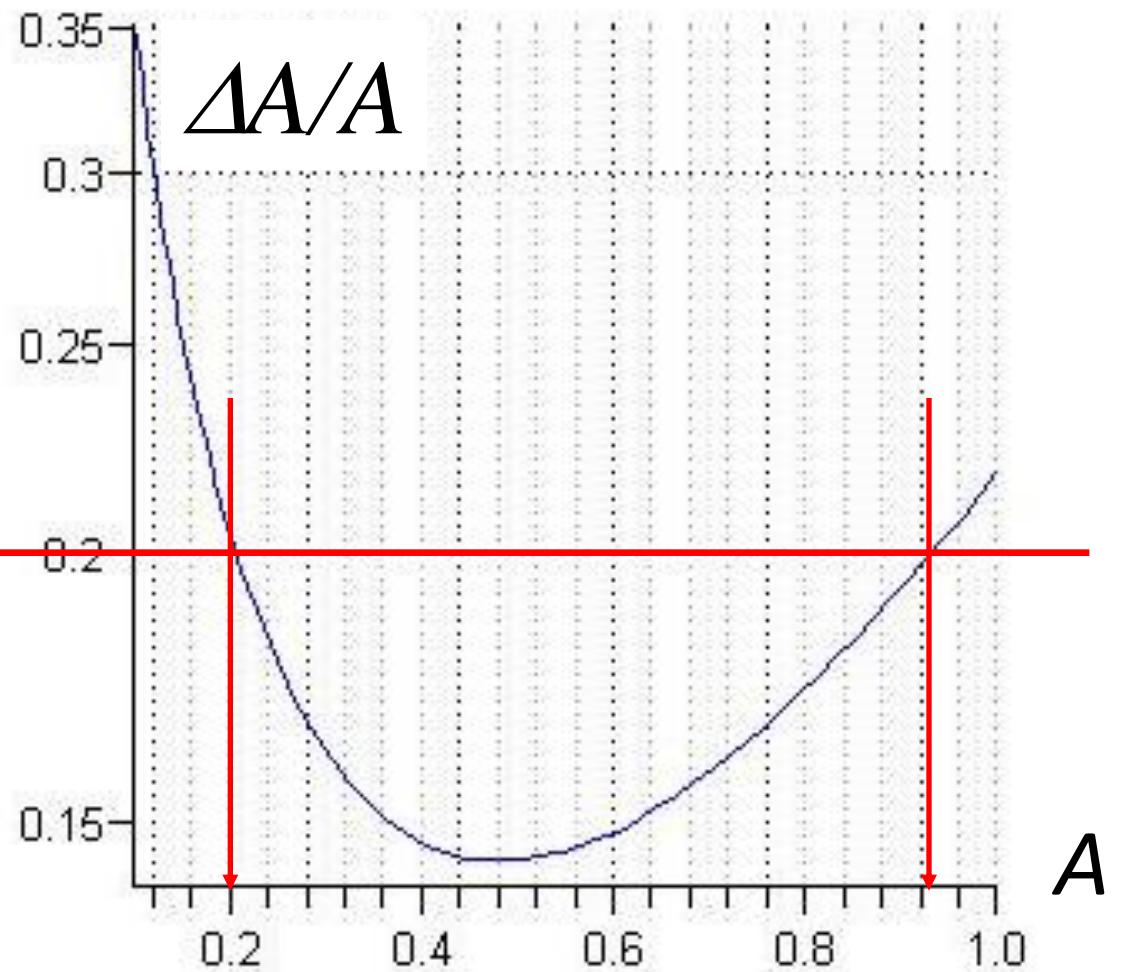
Относительная погрешность измерения
оптической плотности должна быть
минимальна

$$\Delta A / A = \min$$

В минимуме функции первая производная равна 0
Этот минимум достигается при

$$A_{\min} = 1/\ln 10 = \lg e = 0.4343$$

Кривая погрешности измерения оптической плотности



Ход этой кривой зависит от характеристик фотометрических приборов

Для многих приборов интервал точного измерения оптической плотности составляет от **0,1 до 1,0 (Всего один порядок)**.

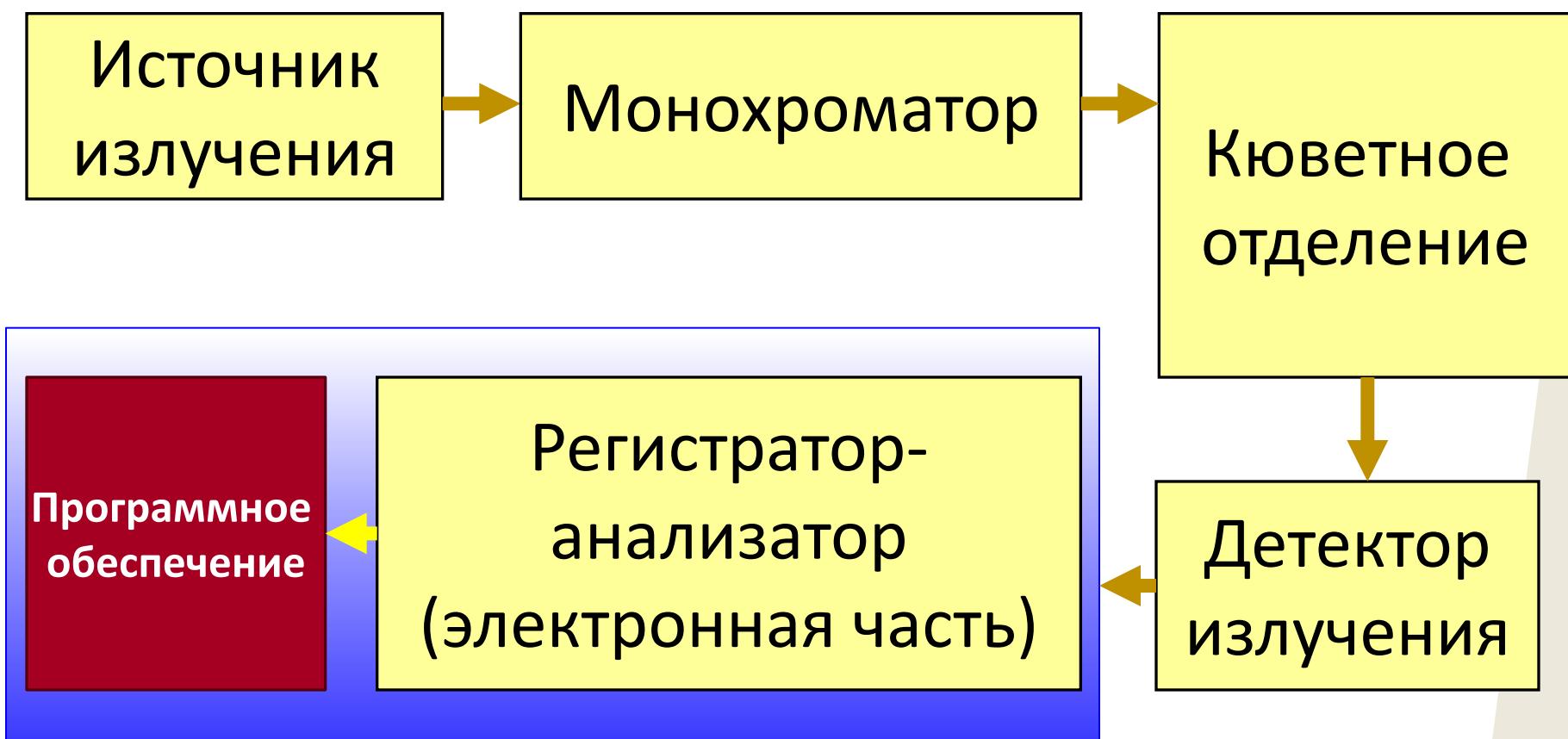
Вывод из кривой погрешности

Погрешность измерения оптической плотности **не позволяет** работать в областях малых и больших оптических плотностей

Фотометрические приборы калибруют всегда по шкале пропускания **T**

В количественном анализе используют шкалу оптической плотности **A**

Спектрофотометрические приборы



Источники света



УФ-область:

- Газоразрядные H_2 и D_2 лампы (**180-400** нм)



Видимая область:

- Лампы накаливания с W-нитью (**360-1000** нм)
- Галогеновые лампы
- Светодиоды
- Лазеры



Монохроматоры

- **Светофильтры**

(полоса пропускания 50 нм и более,
фотоэлектроколориметры)



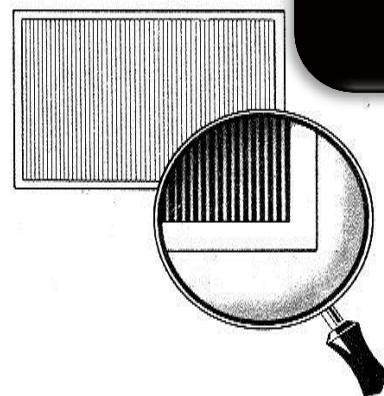
- Интерференционные светофильтры

(полоса пропускания 10 нм)



- Призмы (за счет дисперсии)

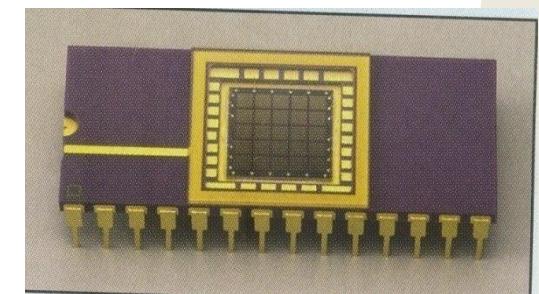
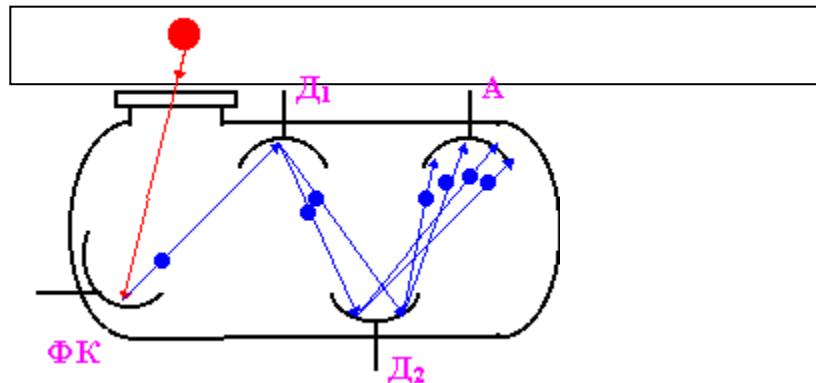
- **Дифракционные решетки**



- Голографические решетки

Детекторы

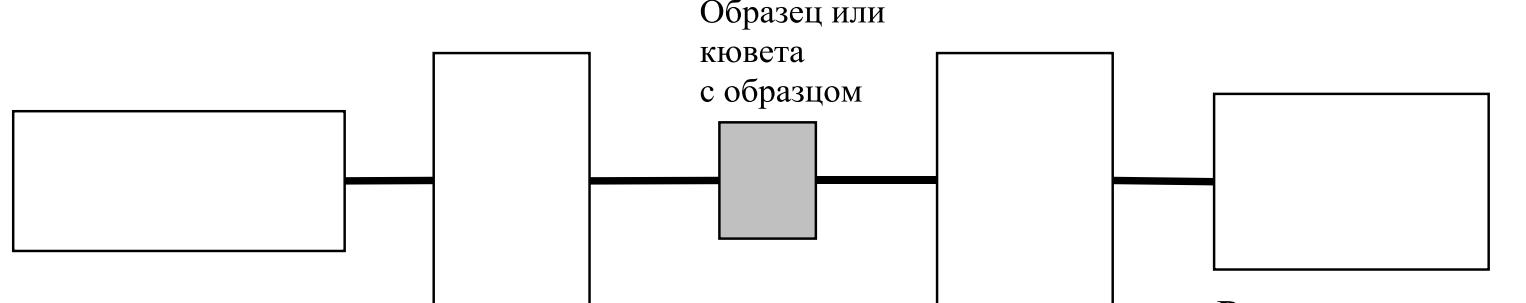
- Фотоэлементы
- Фотоэлектронные умножители
- Фотодиоды и фотодиодные матрицы
- глаз



Основные типы приборов

- Фотоэлектроколориметры (фотометры) – набор светофильтров
- Однолучевые спектрофотометры
- Двухлучевые спектрофотометры

I



Источник излучения Монохроматор

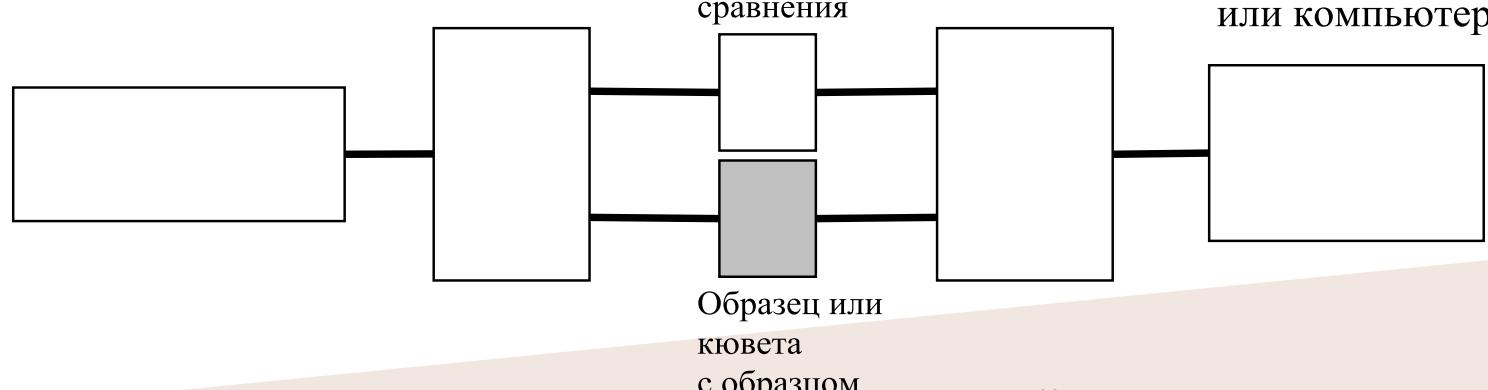
Образец или
кувета
с образцом

Кювета с
раствором
сравнения

Фотодетектор

Регистрирующее
устройство
или компьютер

II



Образец или
куватса
с образцом

Основные типы приборов



Спектрофотометр
СФ-2000

Фотоэлектроколориметр
КФК-3



Основные типы приборов

- Спектрофотометрические приборы могут быть
 - Стационарными лабораторными
 - Портативными
 - Карманными
 - Оптическими сенсорами
 - Специального назначения (работающие при погружении в воду)
 - Спектрофотометрическими детекторами в хроматографии и др. методах

Аналогия: мобильная связь 1991-2011



Современные приборы

Прибор

Методики (прописи)

- оптимизированные под данный прибор
- для решения химико-аналитических, биохимических и других задач

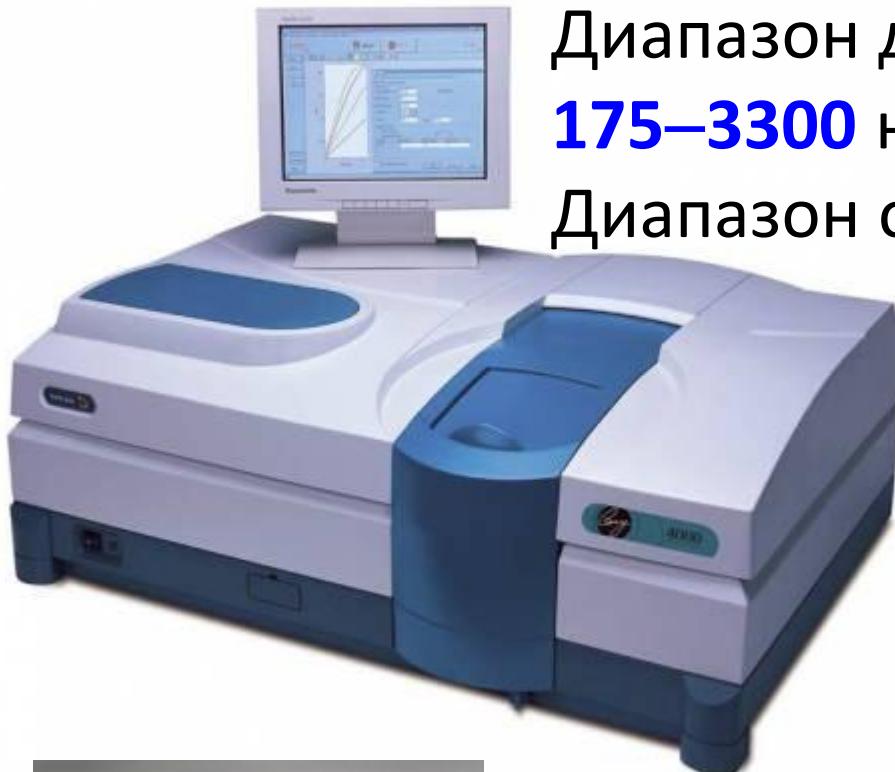
Наборы

- Реагентов для методик
- Стандартов

Специальные блоки и (или) программное обеспечение для

- Рассеивающих образцов
- Детектирования в потоке
- Рутинного анализа (автосамплер)
- Ведения протоколов

Agilent Cary 5000i UV-VIS-NIR (2009)



Диапазон длин волн

175–3300 нм

Диапазон оптических плотностей

0.00008–10

Динамический диапазон

5 порядков

$$c_{\min} = 10^{-9} \text{ M}$$



Более 30
приставок



Jenway Aquanova



■ 300 методик в памяти



Достоинства

- Очень широкий круг определяемых веществ (существенно выше, чем у люминесцентной спектроскопии)
 - **78** элементов
 - Огромный спектр органических веществ
- Широкий диапазон определяемых содержаний (**методик**)

Достоинства

- Высокая **точность** (правильность + воспроизводимость) определения при соблюдении условий фотометрической реакции и измерений
- **Достаточно высокая** чувствительность
- **Простота** аппаратурного оформления
- **Доступность** и **низкая стоимость** как приборов, так и анализа
- Автоматизация, интеграция и миниатюризация анализа

Недостатки

- **Спектральная неселективность**
- **Необходимость пробоподготовки**
(перевода в раствор, образования окрашенных соединений)
- **Невозможность одновременного определения нескольких соединений без пробоподготовки или специальных приемов**

Спектрофотометрия – это:

Общее число работ – около **150000** (Internet – более **700000** ссылок)

Более **60%** всех существующих методик

Более **85%** всех существующих констант реакций

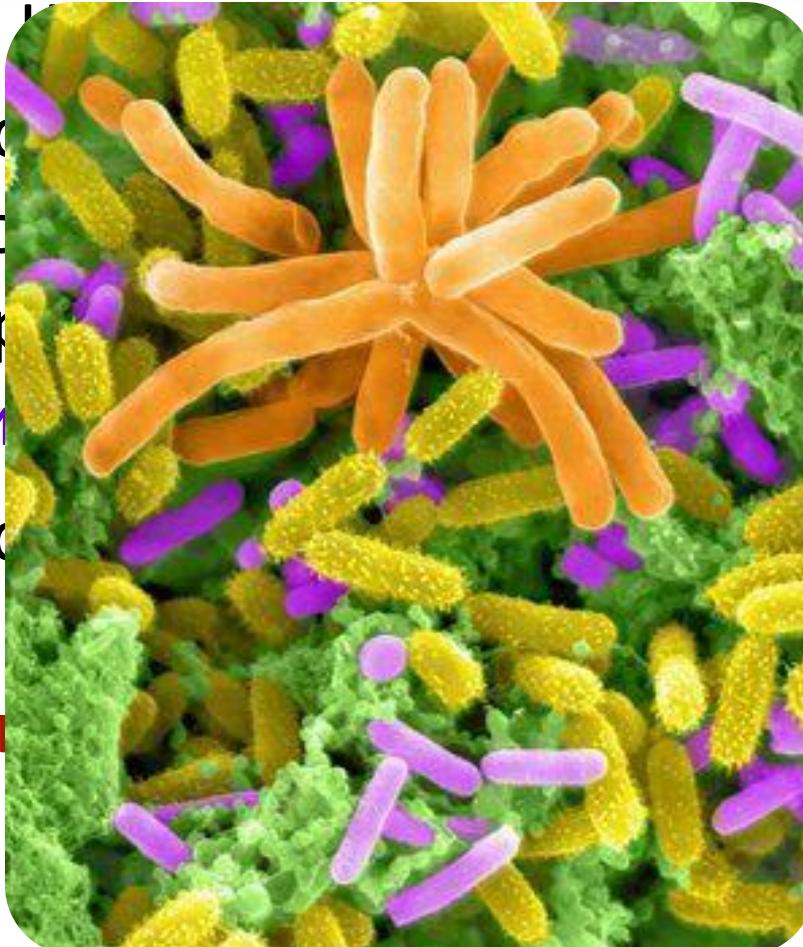
Самый распространенный детектор в комбинированных методах анализа

В последнее десятилетие – около **тысячи** работ в год

in-situ определениях микроорганизмов в объектах окружающей среды

Основаны на:

- реагентами, обладающими специфичностью к определенным группам микроорганизмов, в результате которых возникает колориметрическая реакция
- реагентами, связывающимися с клеткой и определяемыми фотометрически



Качественный анализ:	Практически невозможен
Аналитический сигнал:	Оптическая плотность
Чувствительность:	Средняя
Селективность:	Низкая, обеспечивается химическими (фотометрическими) реакциями, либо сочетанием с др. методами
Приборы	Фотоэлектроколориметр, фотометр, спектрофотометр
Стоимость прибора	От низкой до средней
Стоимость анализа	Низкая

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

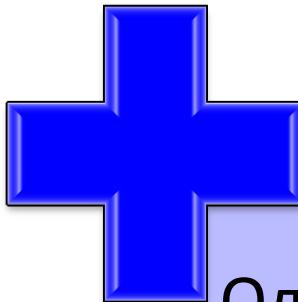
Часть 4

108

Чего не может спектрофотометрия

- Проводить качественный анализ
- Проводить анализ без пробоподготовки
- Проводить локальный анализ и анализ поверхности
- Проводить анализ объектов сложного состава (биологических)

спектрофотометрия и ИК-спектроскопии



Один и тот же

- принцип получения спектров

Различаются

- процессы и механизмы поглощения ЭМИ
- Для оптических измерений в спектрофотометрии и для измерений в ИК области требуются совершенно различные приборы

Сравнение СФ и ИК-спектроскопии

Спектрофотометрия	ИК-спектроскопия
<p>Измерение поглощения ЭМИ, вызванного электронными переходами в молекулах</p>	<p>Измерение поглощения ИК- излучения, вызванного колебательными переходами в молекулах</p>

ИК-спектроскопия

Полный диапазон ИК-излучения

700 нм – 1000 мкм

ИК-спектроскопия работает в диапазоне

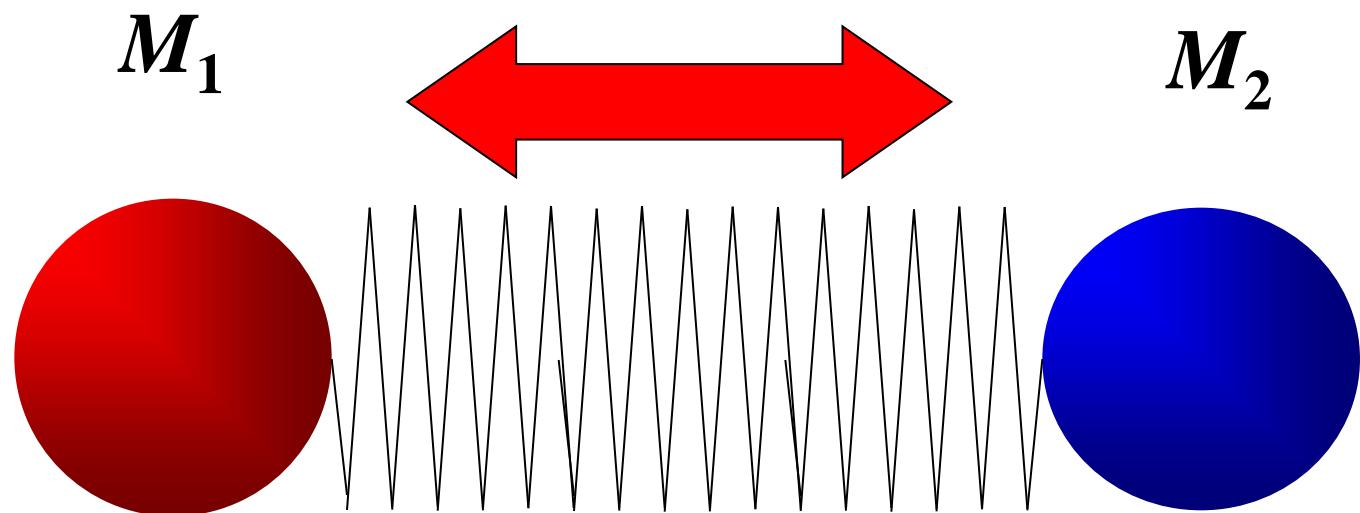
1 – 25 мкм

поскольку в этом диапазоне большинство (органических) молекул поглощает энергию, соответствующую колебательным переходам (энергии переходов - от **0,025** до **0,5** эВ)

Колебательные уровни молекул

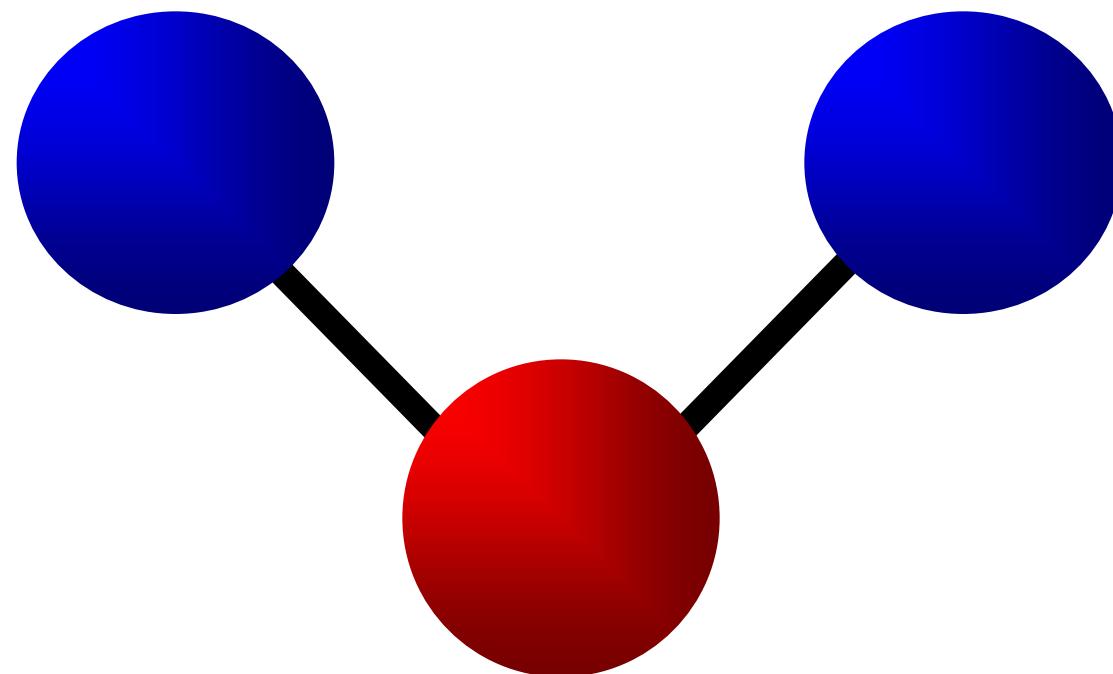
- Колебательные уровни молекул связаны с колебательными движениями **ядер** и изменениями **валентных углов**.
 1. Валентные – движение атомов вдоль оси связи, валентные углы постоянны
 2. Деформационные – изменение валентных углов, длины связей постоянны

Валентные колебания молекулы



Приближение гармонического осциллятора

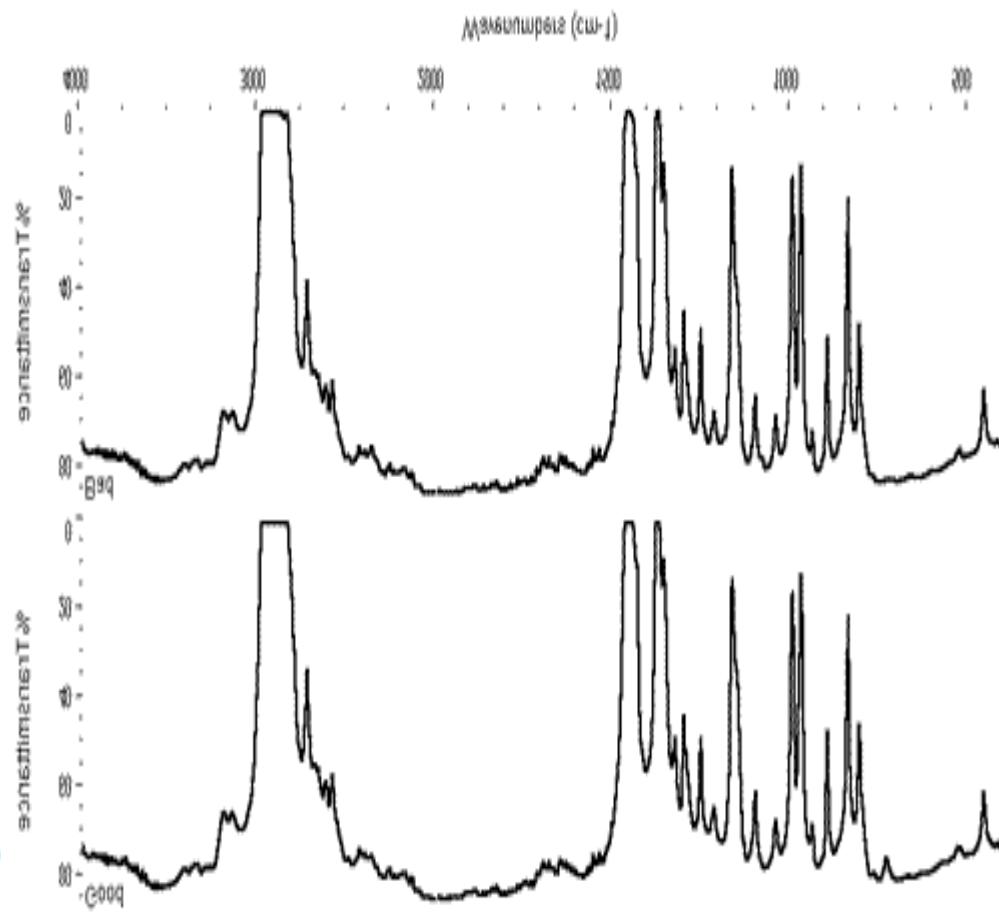
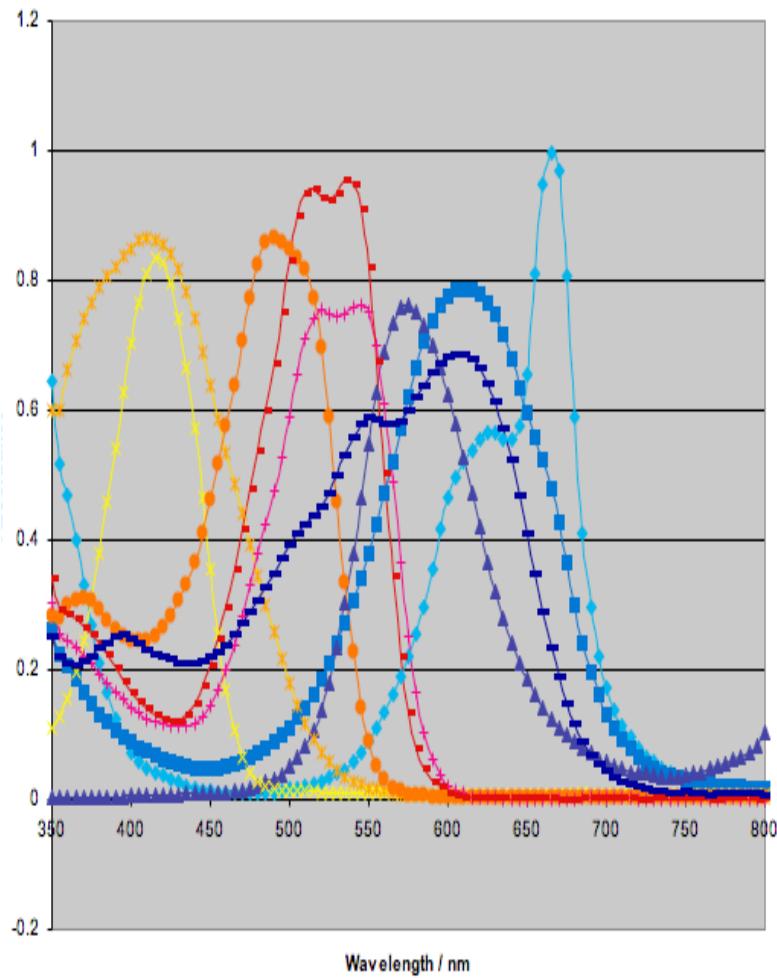
Деформационные колебания H₂O



Реальные ИК-спектры

1. В реальном ИК-спектре присутствуют обертоны
 $2\nu, 3\nu, 4\nu$ и т.п.
2. Близкие по энергиям колебания могут взаимодействовать между собой, и в ИК-спектрах наблюдаются полосы составных частот
 $\nu_1 \pm \nu_2$

Пример ИК-спектров



Полиэтилен

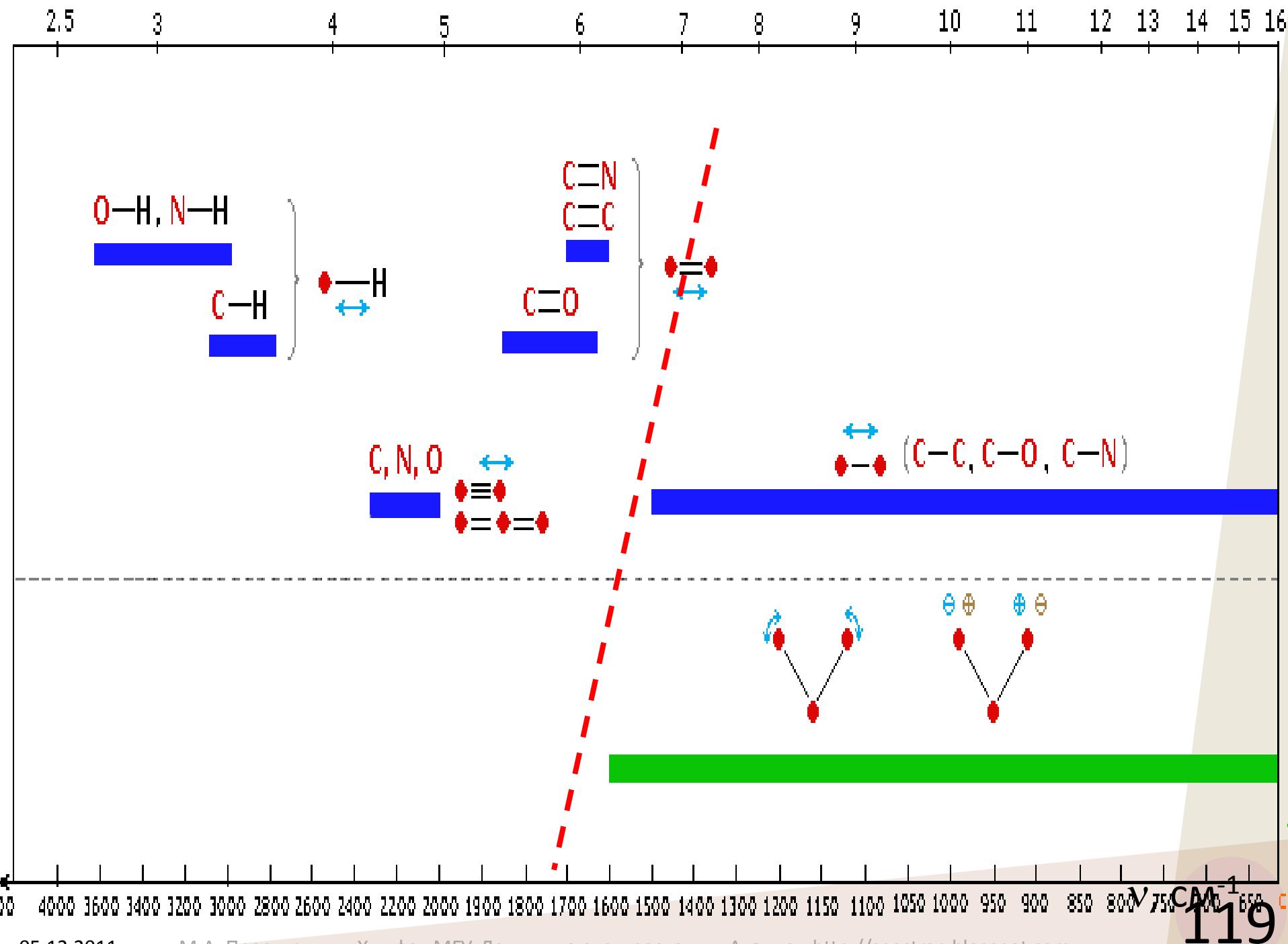
Качественный анализ

1. Колебательные спектры большинства органических соединений

строго индивидуальны
(деформационные колебания)

Область **1350-750** см⁻¹ – т.н. область отпечатков пальцев

2. Наличие функциональной группы или сочетания групп приводит к характерным для них полосам поглощения (валентные колебания) (**4000-2500** и **2000-1500** см⁻¹)



Основные задачи ИК-спектроскопии

1. Обнаружение определенных функциональных групп в молекуле **неизвестного** изучаемого соединения
2. Идентификация соединений по их спектру в области отпечатков пальцев

Идентификация соединений

- Существуют обширные базы данных ИК-спектров для органических жидкостей, растворов органических соединений и полимеров
- Электронные системы поиска в комплекте приборов

Исследование неизвестных соединений

- Также существуют базы данных по ИК-полосам определенных функциональных групп
- Возможно достаточно точно рассчитывать основные частоты ИК-спектра для простых соединений

Недостатки ИК-спектроскопии

- Невозможность исследования **симметричных** молекул (симметричные колебания являются запрещенными и не проявляются в ИК-спектрах)
- Из-за сильного поглощения воды в ИК-области **трудно** исследовать **водные** растворы (**по пропусканию**)
- Практически не пригодна для **неорганических** соединений (нет полос)

Количественный анализ

Базируется на

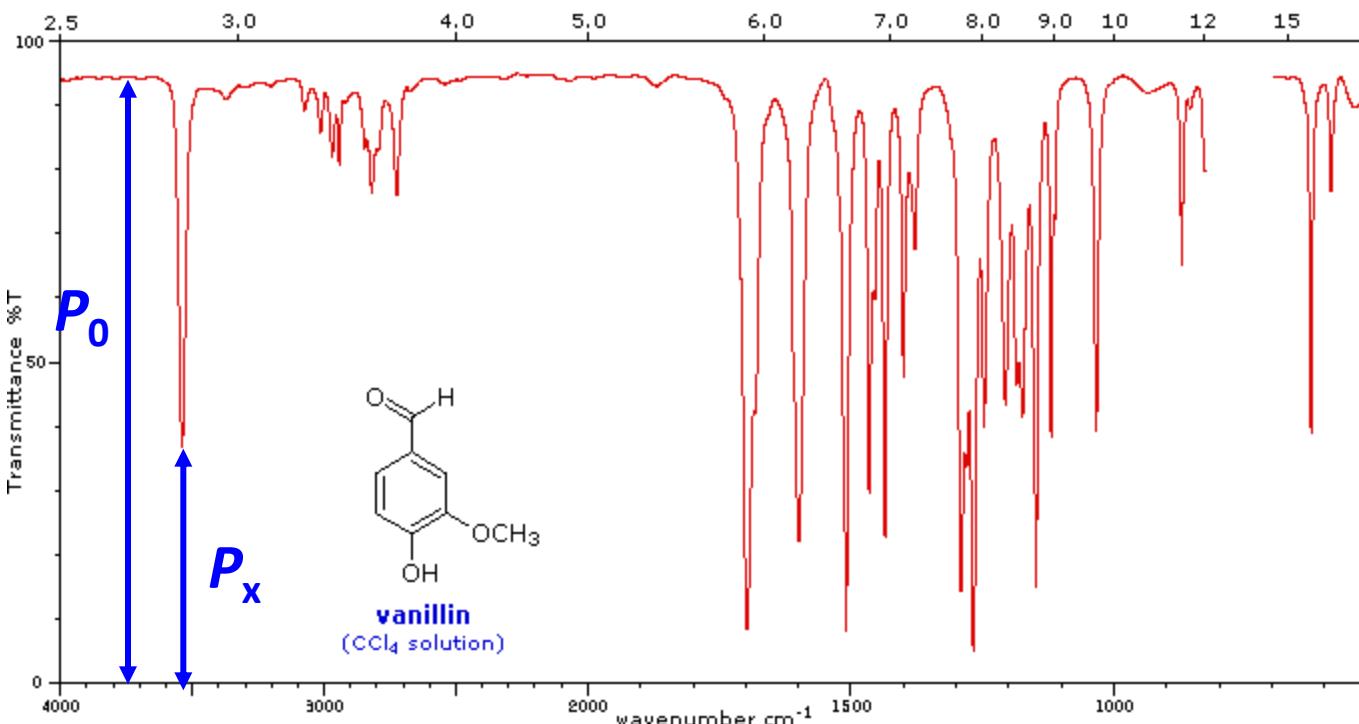
1. основном законе светопоглощения
2. Законе аддитивности оптических плотностей

Из-за малых величин ϵ
невысокие пределы обнаружения
(от 0.01 до 10 % масс.)

Дополнительные отклонения от закона Бера
(непостоянство фонового поглощения)

Закон Бугера-Ламберта-Бера

- Справедлив для ИК спектроскопии



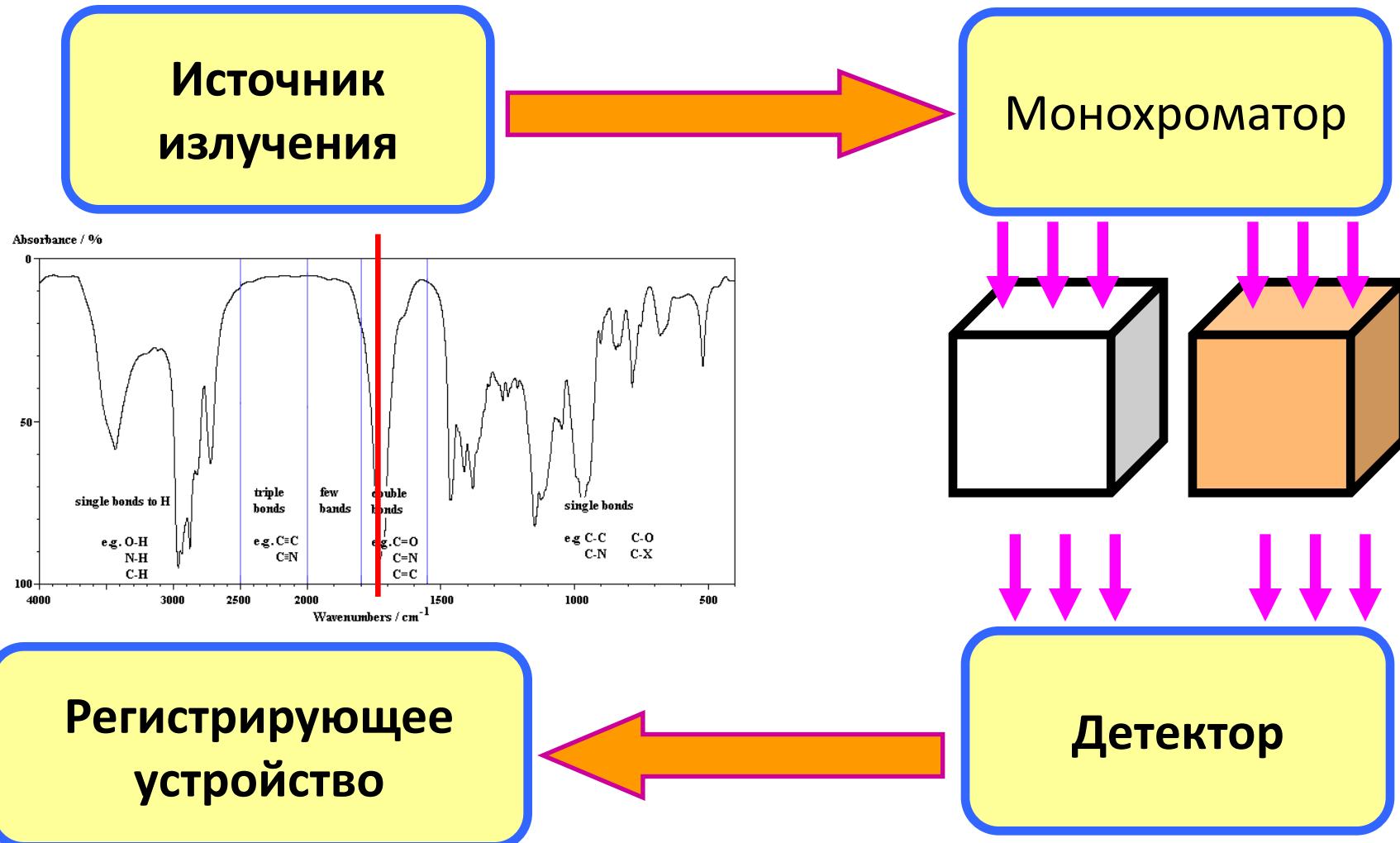
$$A = \lg \frac{P_0}{P_x}$$

Пропускание

Количественный анализ

В настоящее время разрабатываются методики для определения различных веществ в объектах сложного состава (пищевых продуктах, полимерах, композитных материалах) без пробоподготовки

Прибор



Источник излучения

- Стержни из неокисляющихся на воздухе оксидов металлов
- Штифт Нернста (оксид циркония, 1700 К)
- Глобар (карбид кремния, 1350 К)
- Платиново-керамический стержень (1500 К)

Прибор

Призмы или дифракционные
решетки

Монохроматор

Материалы

Стекло и кварц используются редко

Чаще всего для призм и кювет – галогениды
щелочных и щелочноземельных металлов

CaF₂ и **LiF** (2 – 5 мкм)

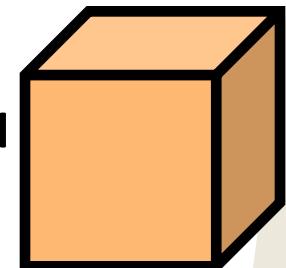
NaCl (5 -15 мкм), **KBr** (10-25 мкм), **CsI** (25-50 мкм)

Для зеркал – покрытия из золота, серебра и иридия

Прибор

Для жидкостей и газов используют кюветы с окнами из вышеперечисленных материалов

- Из-за малого поглощения газов, длины кювет порядка **20** см
- Для жидкостей можно использовать толщины поглощающего слоя порядка **0.1** мм.
- Твердые прозрачные образцы (полимерные пленки, мембранны) кювет не требуют. Другие твердые образцы прессуют в таблетки из KBr



Прибор

В основном – **тепловые** приемники

1. Термопара
2. Болометр
3. Оптико-акустическая ячейка
4. Пироэлектрические приемники

Детектор

Прибор

1. Компьютер, снабженный базами данных ИК-спектров поглощения
2. Режимы компенсации фона (поглощения воды и CO₂)

Регистрирующее
устройство

Два подхода к обработке спектров

Главная задача измерения спектра – как можно более точно выделить как можно более узкий (монохроматический) интервал длин волн (или частот) в спектре и как можно более точно измерить интенсивность для этого участка.

Блок прибора, ответственный за выбор частоты (разложение спектра по частотам), называется **анализатором частоты**

Два типа анализаторов частоты

- **Подход 1.** Мы разлагаем электромагнитное излучение по длинам волн (частотам) **физически**, в пространстве.
- Такие анализаторы частоты (призмы, дифракционные решетки) называются **диспергирующими**.
- Приборы, в которых используются такие анализаторы частоты, часто называют **сканирующими** (сейчас – **практически все UV-Vis спектрофотометры**)

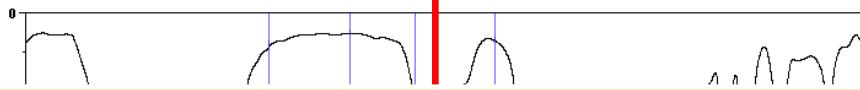
Прибор

Источник излучения

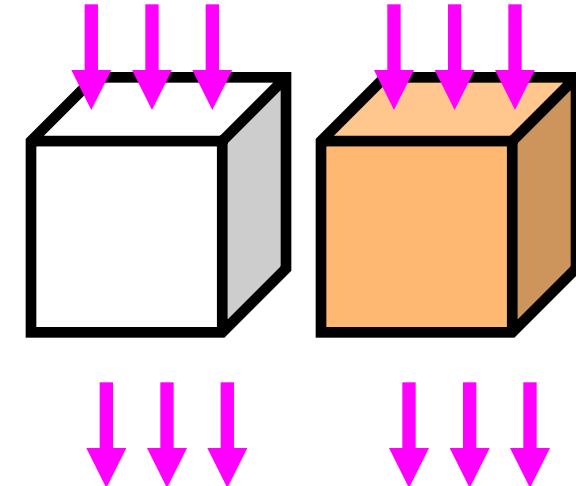
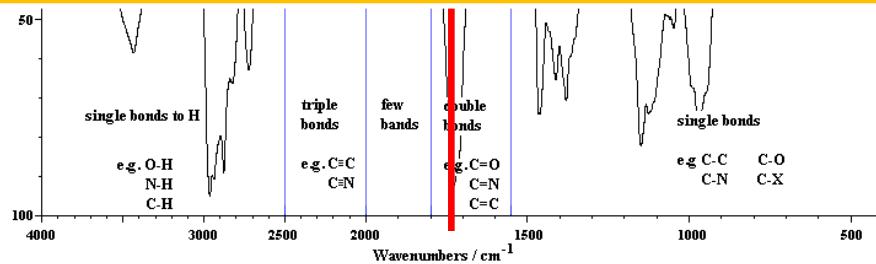


Монохроматор

Absorbance / %



В широкой ИК-области - часы



Регистрирующее устройство



Детектор

Подход 2. к анализу частоты

Быстро измеряются все частоты, разложение по частотам претерпевает **математический образ спектра (интерферограмма)** на компьютере.

Такие анализаторы частоты носят название анализаторы модуляционного типа, интерферометрами

Компьютер преобразует эту интерферограмму в «нормальный» ИК-спектр при помощи преобразования Фурье

ФПИК-спектроскопия

Поскольку преобразование Фурье – ключевая и неотъемлемая часть обработки, то термин «**интерферометрия**» заменяют термином «**фурье-спектроскопия**».

Помимо ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (**ФПИК**), существуют фурье-спектроскопия АЭС, ЯМР, МС, практически вся рентгеновская дифрактометрия

Преимущества ФПИК

- 1. Выигрыш в чувствительности измерения
(около двух порядков)**
 - a. Рост чувствительности определения
 - b. Малая интенсивность источника не разрушает образец
- 2. Высокая точность определения частот
(волновых чисел) – важно для качественного анализа**
- 3. Очень высокое спектральное разрешение
(**0.03** нм против **0.15** нм)**

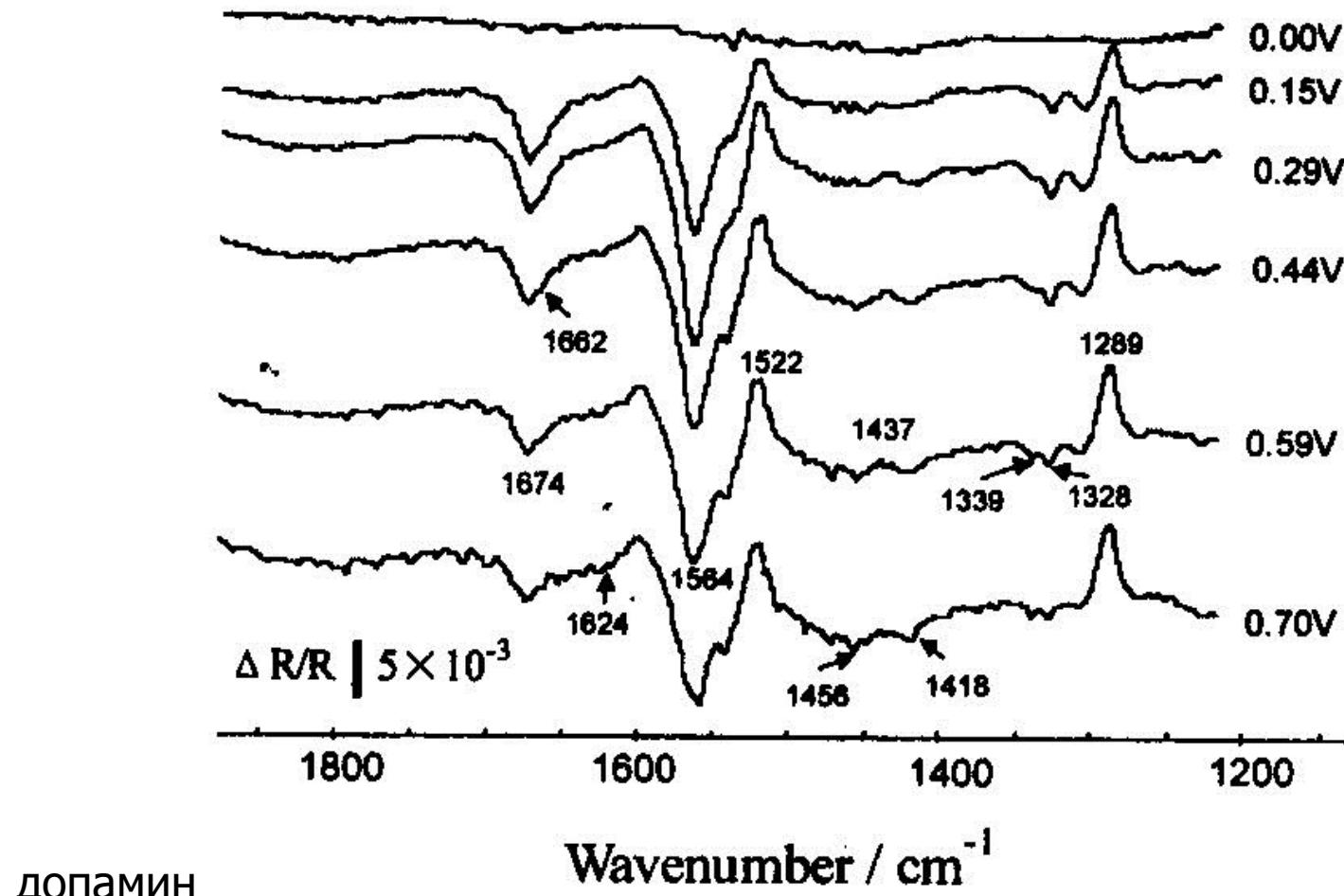
Преимущества ФПИК

- 4.** Высокая скорость измерения спектров
(1 с против **30 мин** для одинакового разрешения)

 - a.** Удобство в работе
 - b.** Возможность контроля за быстрыми процессами, в том числе и в биологии

- 5.** Малые размеры образца (микроскопия)
- 6.** Компактные схемы приборов

Окисление в биологической ткани



ФПИК-спектрометр



NEXUSTM E.S.P. (Nicolet)

Пропускание (как СФ)

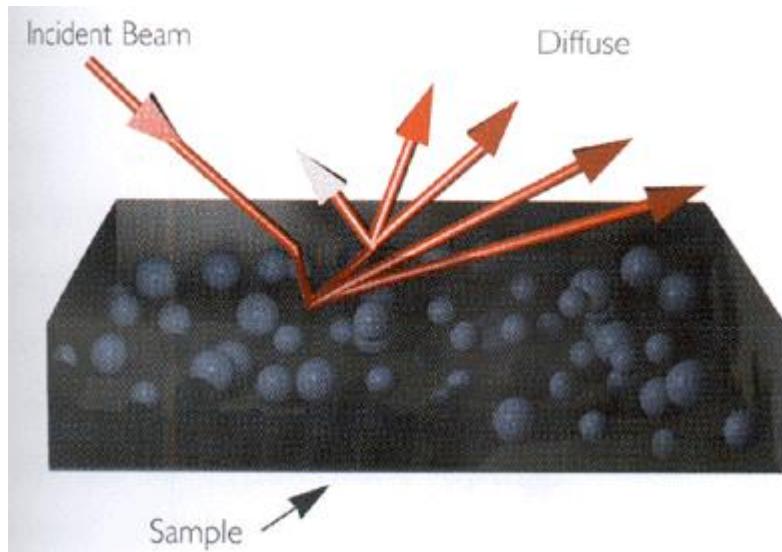
- Кюветы с жидкостью
- Газы
- Пленки

Диффузное отражение

Нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО)

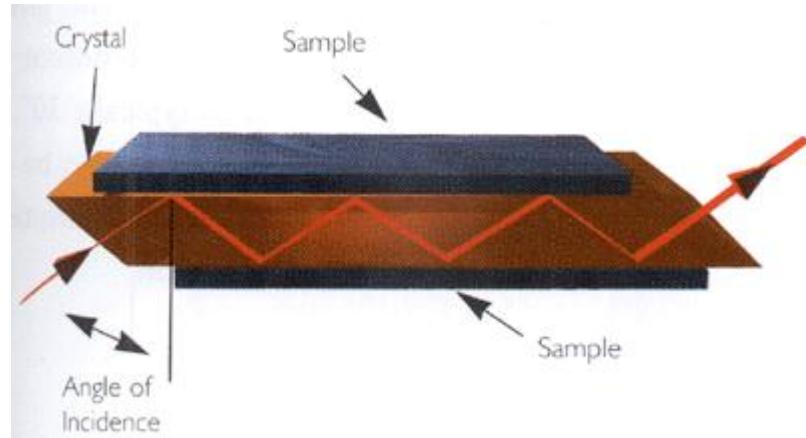
Варианты отражения

Диффузное отражение



Собирают отраженное ИК излучение даже с незеркальных поверхностей

НПВО



Падающий свет проникает на глубину нескольких нанометров

Методы отражения в ФПИК

Диффузное отражение

- Анализ покрытий, пленок
- Твердых образцов
- Вне приборов
- Автоматически

НПВО

- Практически любые образцы без пробоподготовки
- Водные растворы
- Динамика процессов



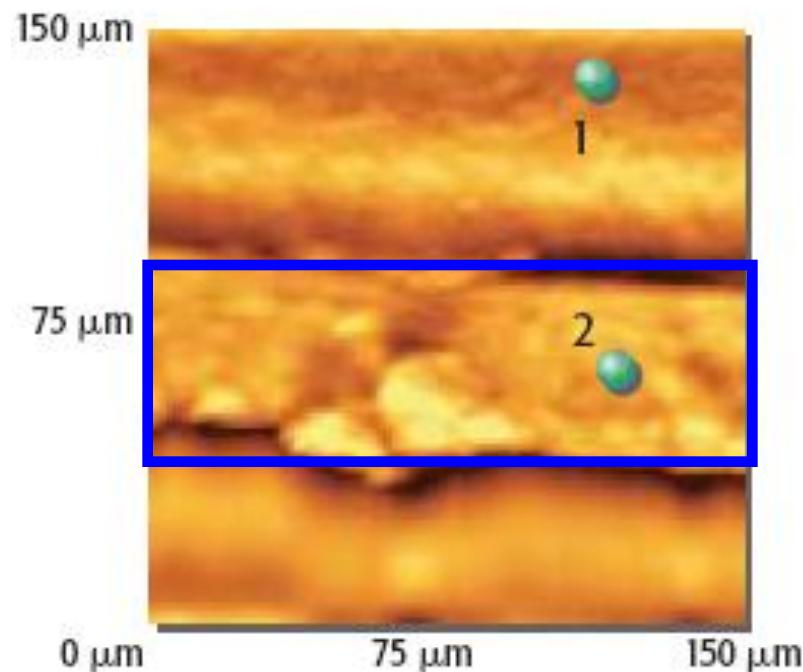
ФПИК-микроскопия

- ИК-Фурье спектрометр TENSOR 27 с ИК микроскопом HYPERION 3000 (Bruker, Германия)



Преимущества ФПИК-микроскопии

Прямой анализ образцов сложной геометрии
(волос, кожи, волокон)

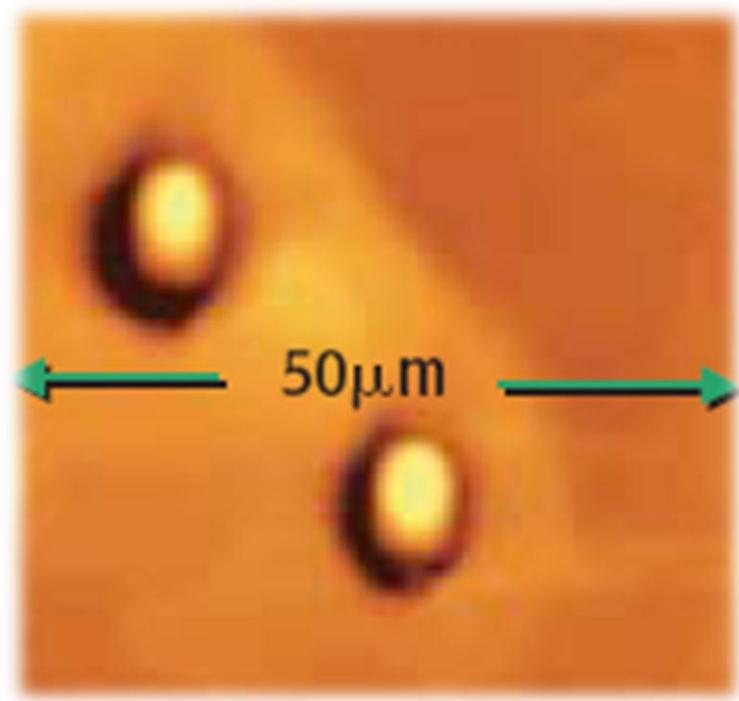
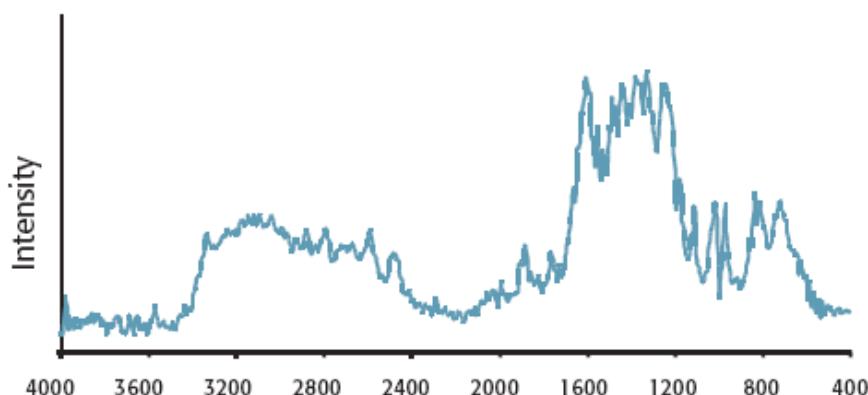


Двумерный образ
поглощения пленки
полимера между двумя
пленками другого
полимера

Преимущества ФПИК-микроскопии

Возможность избегать пробоподготовки в случаях, когда она крайне сложна

- Анализ малых частиц или невозможна
- клетки



КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ДИСТАНЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Часть 5

148

Лидарный анализ

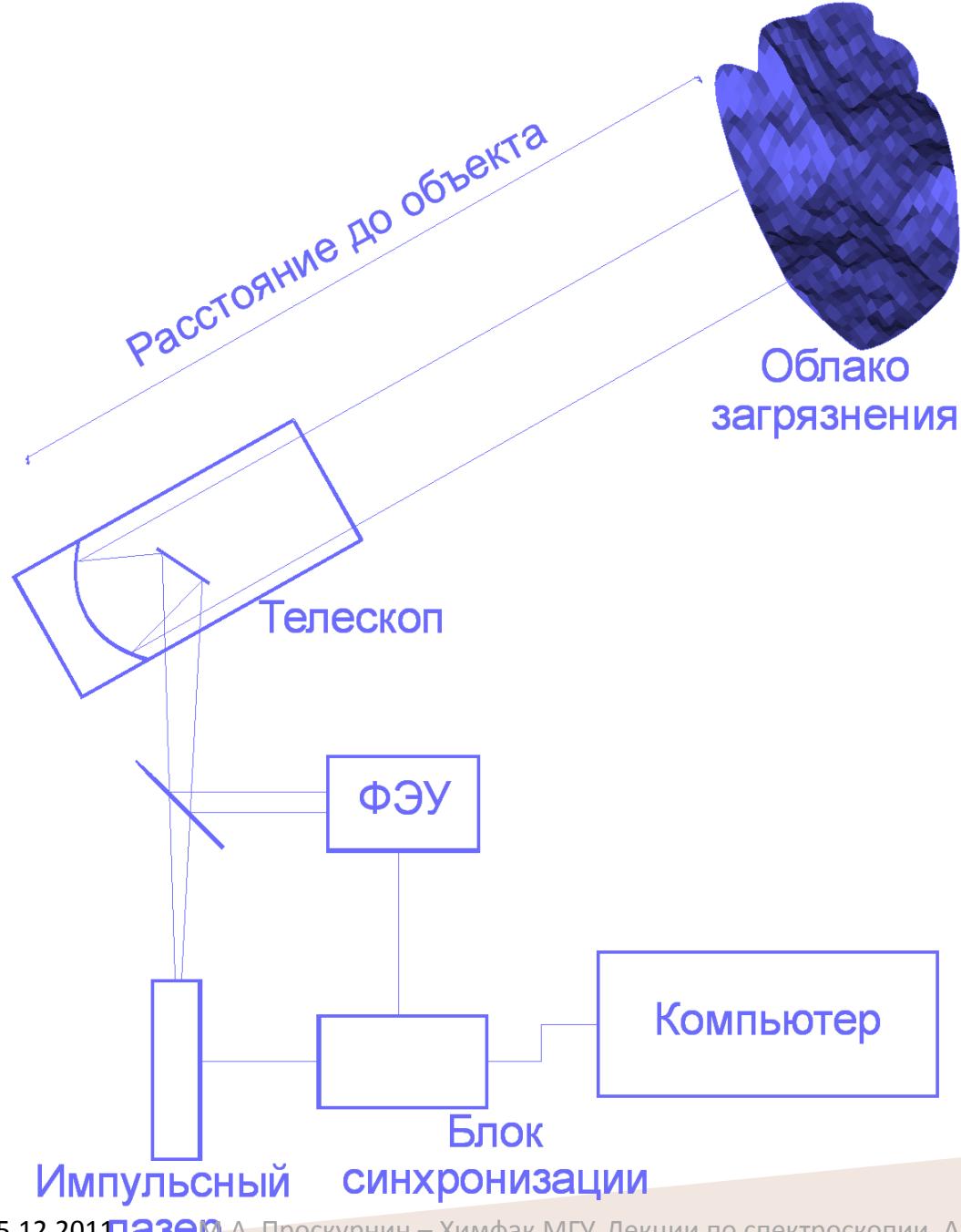
Лидар – оптический радар,

RaDaR – Radio Detection and Ranging

LiDaR – Light **Detection** and **Ranging**

Служит для определения **химического состава** удаленных (крупных объектов) и **расстояния** до них (их размера)

Принципиальная схема лидара



Лидар «ФИЛИН»

Вес – 1200 г

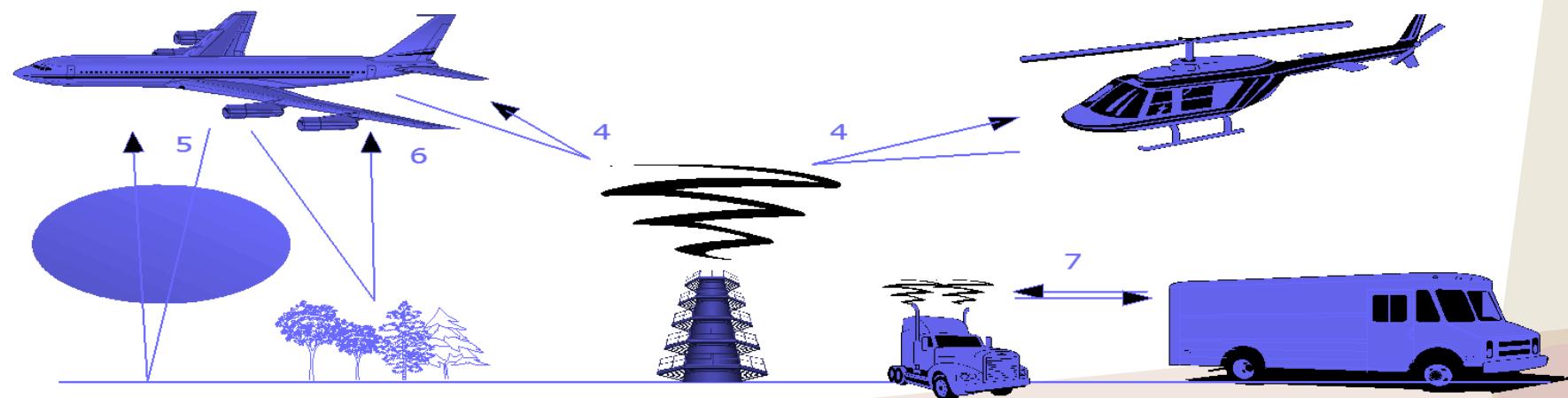
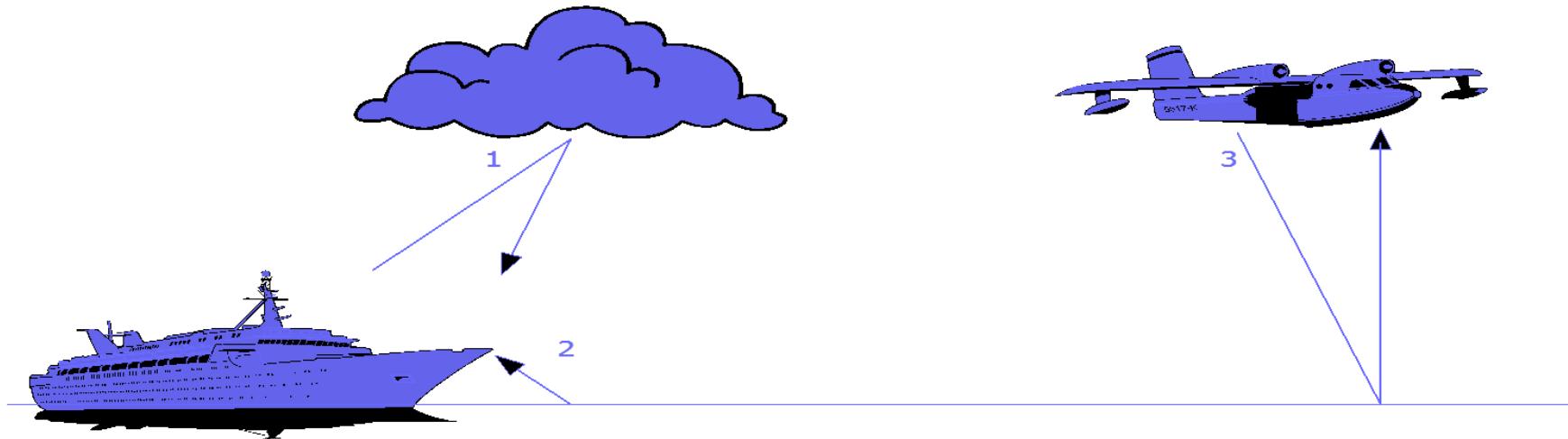
Потребление - 5 Вт

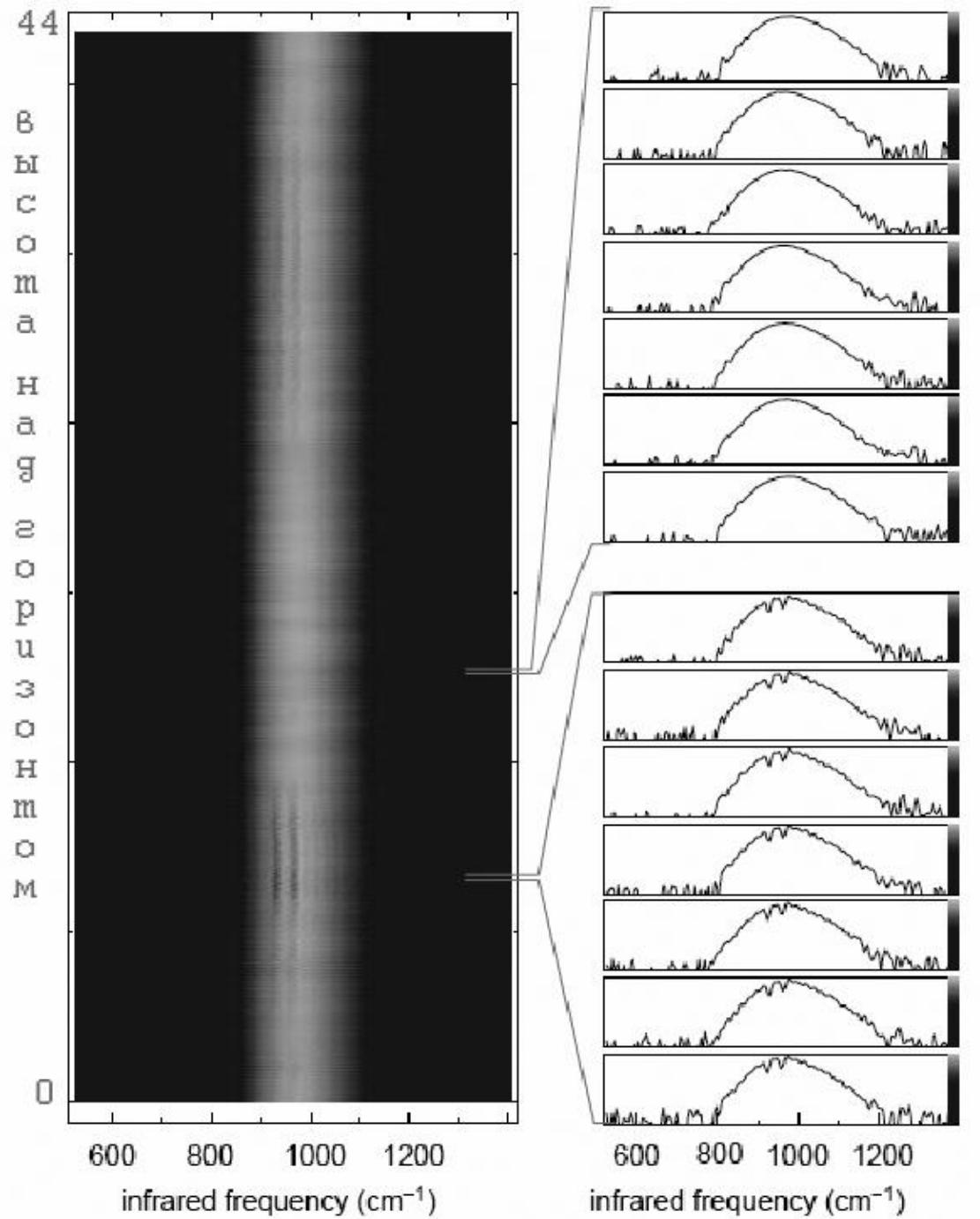
T = –50...+50С

Дальность
(по аэрозолю)
350 метров



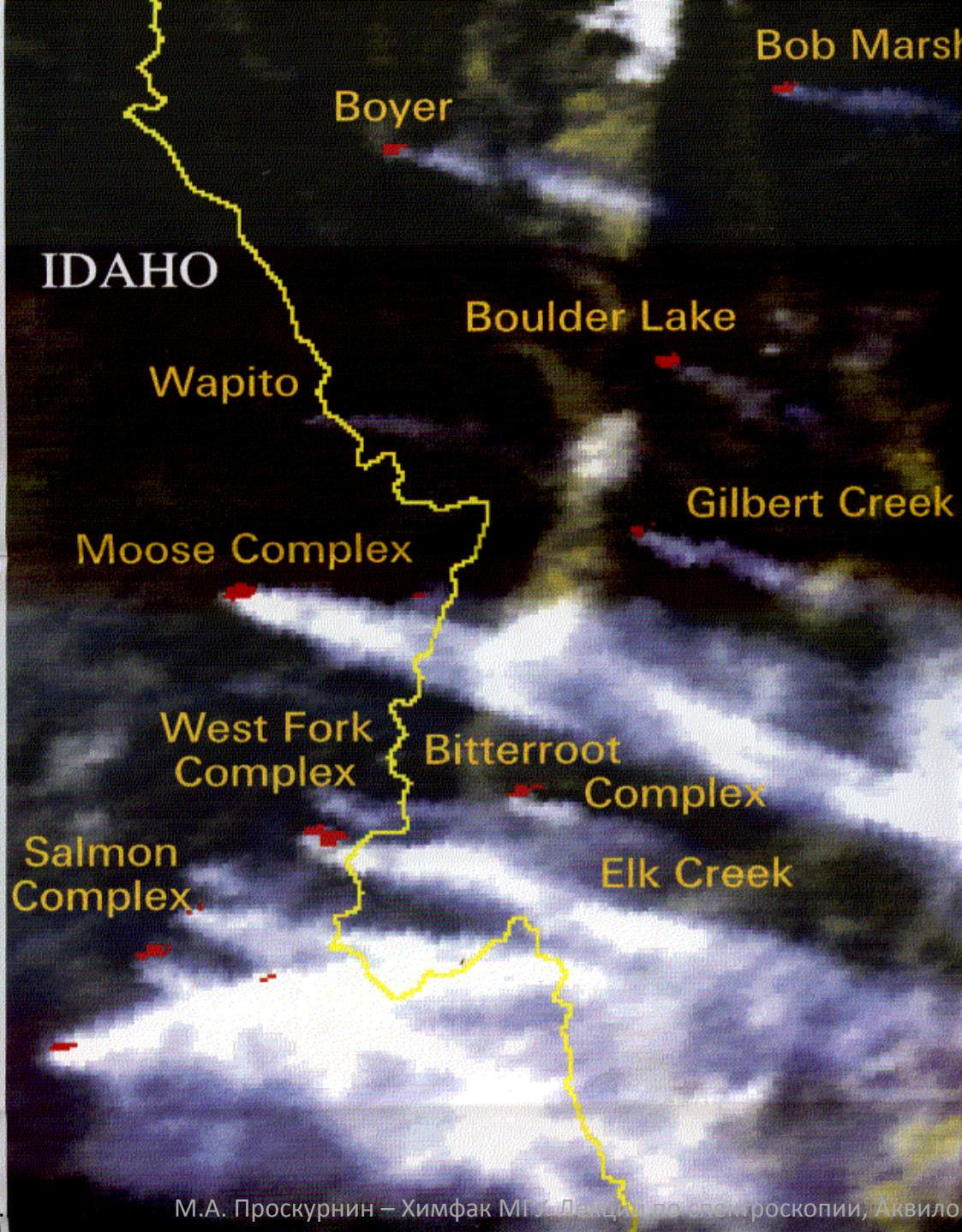
Лидарный анализ



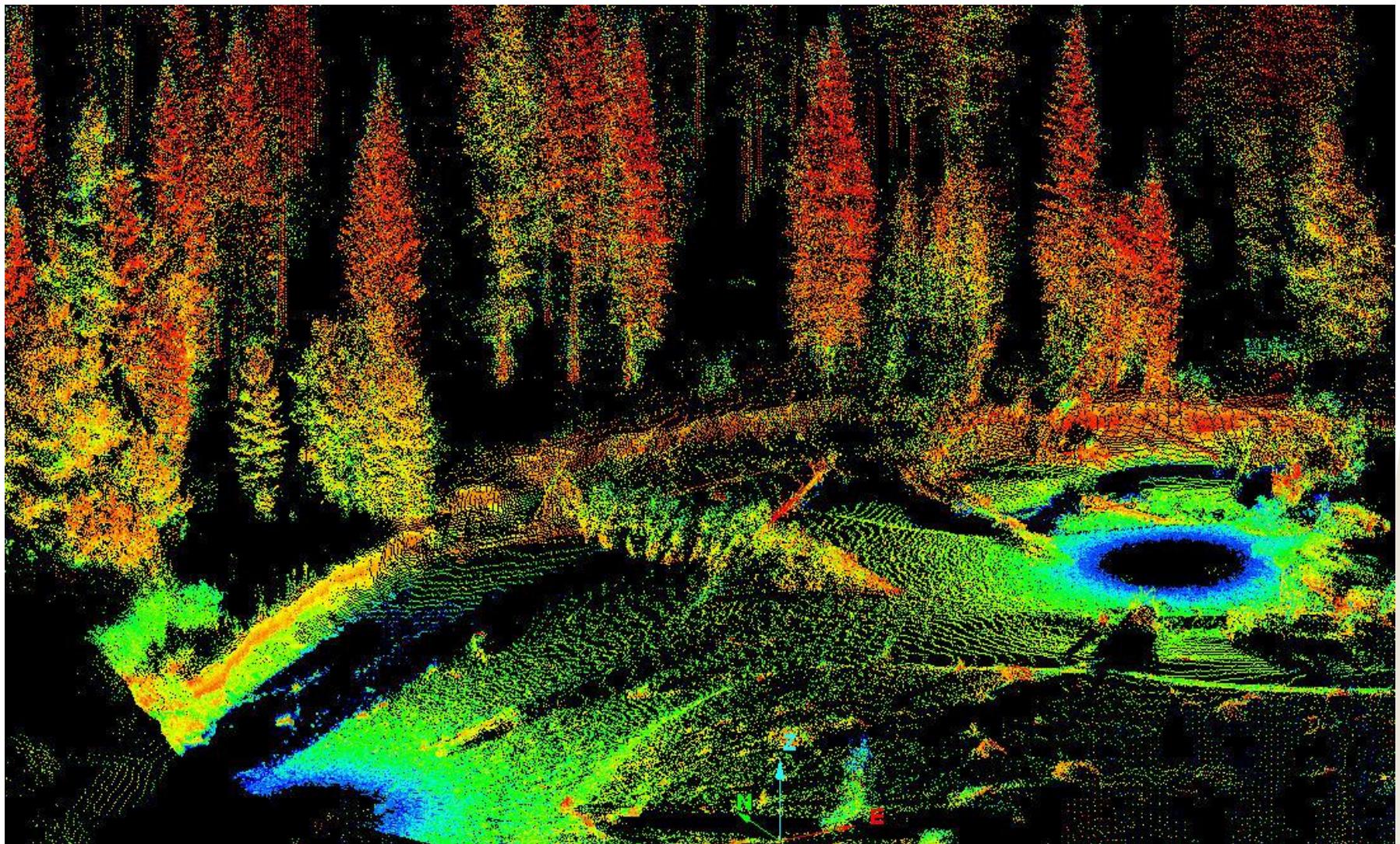


ИК-спектры
аммиака,
полученные при
помощи быстрого
ик-ПФ
сканирования
(общее время
измерения 3 с в
зависимости от
высоты
относительно
поверхности
земли



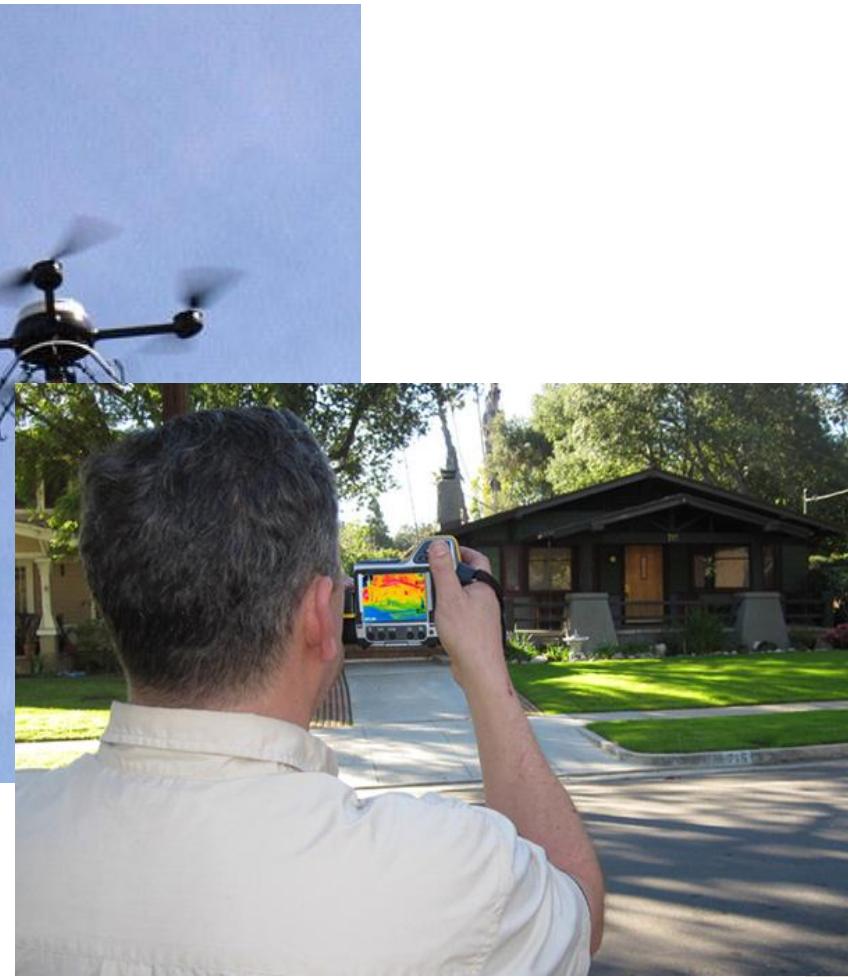


Съемка из космоса
лесных пожаров в
районе проведения
полевых работ





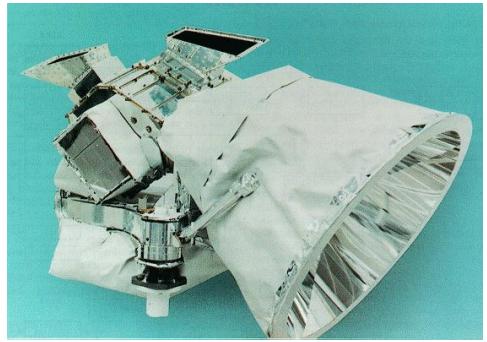
© Mercury Press Agency Ltd.



Дистанционно
зарегистрированные
ИК-спектры служат для обнаружения
производства наркотиков

Системы
Получен

ражений:
объекта



спектрометры с формированием изображения
(видеоспектрометры)

видеос



спектрометры с формированием изображения
(видеорадиометры)

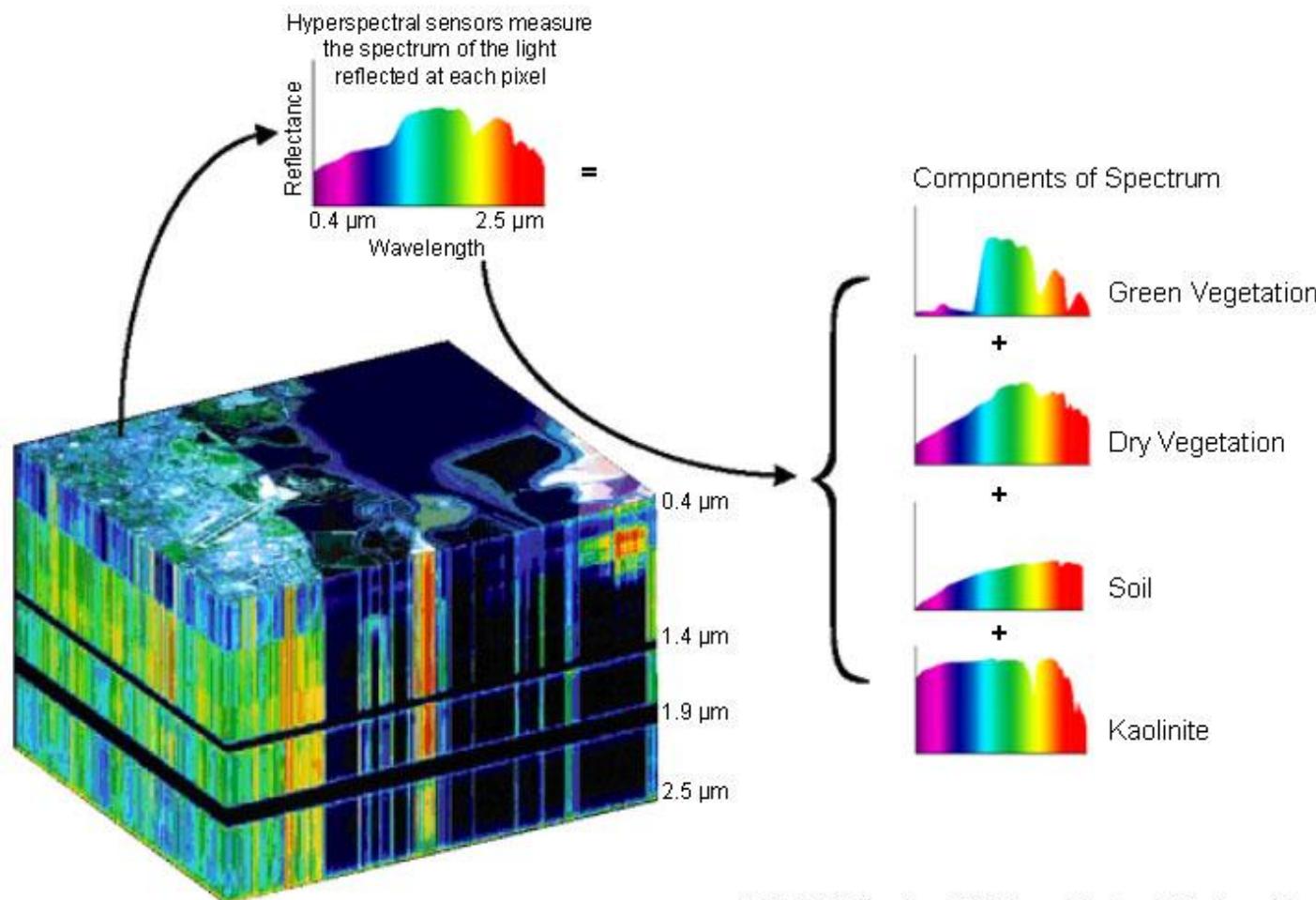
спектрометры



спектрорадиометры



Гипервидеоспектроскопия (ГВС)



(NEMO Project Office, United States Navy)

Куб изображения для сканируемой области при использовании гипервидеоспектроскопии



3D-карта (разр. 4 м) на основе ГВС

