

## Основи спектроскопічних методів аналізу

Спектроскопічні методи аналізу ґрунтуються на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною. Ця взаємодія супроводжується випромінюванням (емісія), поглинання, та розсіювання випромінювання. Виникаючі сигнали несуть якісну та кількісну інформацію про речовину. Якісну інформацію несе частота сигналу, яка пов'язана з природою речовини, кількісну – інтенсивність сигналу, яка залежить від її кількості.

**Природа електромагнітного випромінювання.** Електромагнітне випромінювання - вид енергії, яка поширюється у вакуумі зі швидкістю близько 300тис км/с і може виступати у формі світла, теплового та ультрафіолетового випромінювання, мікро-і радіохвиль, гамма-та рентгенівських променів. Експериментально було встановлено, що електромагнітне випромінювання має двоїсту природу. Одні властивості електромагнітного випромінювання зручніше описувати, виходячи з його **хвильової природи**, інші – з **корпускулярної**, тобто являє собою потік дискретних частинок (фотонів). *Закономірності розповсюдження, дифракції та інтерференції випромінювання* описуються **хвильовою теорією**, згідно з якою світло є **електромагнітною хвилею**, яка поширюється у вигляді поперечної хвилі. Коливання відбуваються в напрямках, перпендикулярних напрямку поширення. *Закономірності випромінювання і поглинання описуються квантовою теорією*, яка розглядає **випромінювання як потік матеріальних частинок – фотонів**. Якщо на шляху електромагнітного випромінювання зустрічаються матеріальні тіла, то можна спостерігати явища: заломлення, інтерференція, дифракція, відбивання, розсіювання, які можна пояснити хвильовою природою випромінювання, а також відхилення під дією притягання або поглинання та випромінювання атомами і молекулами – корпускулярна природа випромінювання. Рівняння де Бройля для фотона має вигляд:  $\lambda = \frac{h}{mV}$

$\lambda$  - довжина хвилі,  $V$  - швидкість руху фотона (м/с). Характеристиками електромагнітного випромінювання з хвильової точки зору є **довжина хвилі ( $\lambda$ ) і частота ( $\nu$ )**, які пов'язані співвідношенням:  $c = \lambda \nu$ ,  $c$  – швидкість розповсюдження електромагнітного випромінювання. Частота ( $\nu$ ) - число коливань електричного поля за одну секунду, що залежить тільки від природи джерела випромінювання. Швидкість же розповсюдження електромагнітних хвиль  $a$ , отже, і довжина хвилі

залежать також від властивостей середовища. **Швидкість поширення електромагнітного випромінювання у вакуумі** є фундаментальною фізичною сталою, званою **швидкістю світла** і рівна  $2,99 \cdot 10^8$  м/с. У повітрі швидкість світла зменшується приблизно на 0,03%. Зв'язок швидкості світла, довжини хвилі і частоти випромінювання описує вище наведене співвідношення - рівняння

$$\text{Ейнштейна. } E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

де  $h$  – стала Планка ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с). **Отже, енергія одного фотона прямо пропорційна частоті і обернено пропорційна довжині хвилі електромагнітного випромінювання.** Корпускулярна природа електромагнітного випромінювання необхідна для описання процесів поглинання і випускання світла. При поширенні через поглинаюче середовище електромагнітна хвиля взаємодіє з речовиною, змінюючи її енергетичний стан. Ця взаємодія відбувається шляхом поглинання речовиною фотонів – квантів енергії світлової хвилі. Під час **поглинання** окремих атомів, йонів чи молекул, взаємодіючи з фотоном, збільшує свою енергію на величину, рівну енергії фотона, і переходить із основного енергетичного стану у збуджений. Згідно квантової теорії, можливі енергетичні стани частинки дискретні і визначаються природою частинки, її оточенням і фізичним станом речовини. Процеси поглинання світла окремими атомами і молекулами протікають по-різному. **Отже, при кожному акті поглинання фотона внутрішня енергія речовини збільшується дискретно – на величину енергії кванта світла.** **Випускання** випромінювання спостерігається тоді, коли частинка, яка перебуває у збудженому стані, **переходить в стан з меншою енергією.** При цьому надлишок енергії вивільняється у вигляді фотона. Для переведення частинки в збуджений стан можна використовувати поглинання випромінювання від зовнішнього джерела, високу температуру (в полум'ї або плазмі), бомбардування електронами або іонами і інші методи. Електромагнітне випромінювання характеризується ще однією величиною – **потужністю потоку випромінювання (Дж/с), яку називають інтенсивністю.** З точки зору хвильової теорії інтенсивність визначається амплітудою електричного і магнітного полів певної частоти коливань. З точки зору корпускулярної теорії інтенсивність дорівнює кількості фотонів певної енергії, які випромінюються за секунду. Сукупність всіх частот (довжин хвиль) електромагнітного випромінювання називають **електромагнітним спектром.** Діапазон електромагнітного спектру простягається від найбільш довгохвильового

випромінювання – радіохвиль з довжиною хвиль більше 0,1см, до найбільш високоенергетичного  $\gamma$ -випромінювання з довжинами хвиль порядку  $10^{-11}$ м. Цей діапазон довжин хвиль розбивають на області. Область електромагнітного випромінювання, що сприймається людським оком – видиме світло, дуже незначна порівняно з усім його діапазоном, і займає вузьку область 380-760нм. Потік фотонів з однаковою частотою називають **монохроматичним**, з різними частотами – **поліхроматичним**.

**2. Класифікація спектроскопії.** Крім класифікації за типом електромагнітного випромінювання спектроскопію можна класифікувати за рядом інших ознак: 1. За характером взаємодії випромінювання з речовиною - на спектроскопію поглинання (абсорбційна), випускання (емісійна), розсіювання (комбінаційного розсіювання) і відбивання (спектроскопія відбивання) 2. За досліджуваними об'єктами - на атомну і молекулярну. 3. За способом реєстрації спектру - на візуальні, фотографічні та фотоелектричні. Будова атома та походження атомних спектрів.

Атом – дискретна частинка речовини, що має розмір  $10^{-8}$ см, що складається з позитивно зарядженого ядра розміром  $10^{-12}$ см та негативно заряджених електронів, що рухаються навколо нього. Швидкість електронів дуже велика, що в атомі переважають хвильові властивості. Електрон ніби розмазаний по атому у вигляді хвилі, можна говорити лише про імовірність його перебування в даній точці простору. **Області з максимальною густиною заряду - електронні орбіталі або енергетичні рівні.** Кожна орбіталь характеризується певною енергією. Орбіталі можна описати за допомогою набору цілих чисел - **квантових чисел**. При зміні хоча б одного з квантових чисел атом набуває або віддає енергію. Це спостерігається при взаємодії атома з електромагнітним полем. В нормальному стані тобто при відсутності зовнішнього впливу атом має найменшу енергію. Якщо атом отримує ззовні деяку кількість енергію, то він переходить у збуджений стан. Атом отримує або віддає енергію певними порціями тобто квантами електромагнітного випромінювання (фотонами). Атом поглинає або випромінює за один акт лише один фотон з певною енергією або частотою. Речовина складається з багатьох однакових атомів, які можуть переходити на різні енергетичні рівні, поглинаючи або випромінюючи фотони різних частот. Сукупність всіх фотонів однієї частоти утворюють **спектральну лінію**. При поглинанні її називають **абсорбційною**, при випромінюванні - **емісійною**. Сукупність всіх абсорбційних ліній - **абсорбційний спектр**, всіх емісійних ліній – **емісійний спектр** речовини.

**Спектр поглинання** отримують, розташовуючи досліджувану речовину в поле електромагнітного випромінювання (на шляху світлового потоку). Для отримання спектру випромінювання атом речовини переводять у збуджений стан за допомогою певної енергії (теплової, хімічної, електромагнітного випромінювання). Після збудження атоми через  $10^{-7}$ - $10^{-9}$ с повертаються в основний стан, випромінюючи тепло або світло. Для збудження електронів, які знаходяться на орбіталі, яка дуже близька до ядра потрібно більше  $6 \cdot 10^4$ кДж/моль, а для збудження зовнішніх електронів досить лише 150-600кДж/моль. При зростанні головного квантового числа енергія збудження та частота випромінювання зменшується. Найбільш імовірні переходи з першого збудженого рівня на основні і відповідні спектральні лінії називаються **резонансними**. Зовнішні електрони, які легко збуджуються називаються **оптичними**, переходи з їх участю утворюють оптичний спектр.

**Вступ Фотометрія**, розділ прикладної фізики, що займається вимірюванням світла. З точки зору фотометрії, світло - це випромінювання, здатне викликати відчуття яскравості при впливі на людське око. Таке відчуття викликає випромінювання з довжинами хвиль 0,38 -0,78мкм, причому самим яскравим є випромінювання з довжиною хвилі 0,555мкм (жовто-зеленого кольору). Оскільки чутливість ока до різних довжинах хвиль у людей неоднакова, у фотометрії прийнятий ряд умовностей. У 1931 Міжнародна комісія з освітлення (МКО) ввела поняття «**стандартного спостерігача**» як якогось середнього для людей з нормальним сприйняттям. Цей еталон МКО - це таблиця значень відносної світлової ефективності випромінювання з довжинами хвиль у діапазоні від 0,380 до 0,780 мкм через кожні 0,001мкм. Яскравість, виміряна відповідно до еталонном МКО, називається фотометричної яскравістю або просто **яскравістю**.

**Фотометричні величини**. Потік світлової енергії вимірюється в люменах. Визначити світловий потік в 1лм неможливо, і основною мірою світла тривалий час була «свічка», яка вважалася одиницею сили світла. Справжні свічки вже понад століття не використовуються в якості запобіжного світла, так як з 1862 стала застосовуватися спеціальна масляна лампа, а з 1877 - лампа, в якій спалювався пентан. У 1899р якості одиниці сили відповіді була прийнята «міжнародна свічка», яка відтворювалася за допомогою повіряються електричних ламп розжарювання. У 1979 була прийнята дещо різниться від неї міжнародна одиниця, названа **кандела** (кд). Кандела дорівнює силі світла в даному напрямку джерела, що випускає

монохроматичне випромінювання частоти 555нм. Джерело світла або освітлений предмет характеризується певною яскравістю (фотометричної яскравістю). Яскравість більшості тіл і джерел світла в різних напрямках неоднакова.

Основні види фотометричних вимірювань: 1) порівняння сили світла джерел; 2) вимір повного потоку від джерела світла, 3) вимірювання освітленості в заданій площині; 4) вимір яскравості в заданому напрямку; 5) вимір частки світла, що пропускається частково прозорими об'єктами, 6) вимір частки світла, відображеної об'єктами.

**Загальні методи вимірювання.** Існують два загальних методи фотометрії: 1) **візуальна фотометрія**, в якій використовується здатність людського ока відчувати відмінності в яскравості, 2) **фізична фотометрія**, в якій для порівняння двох джерел світла використовуються різні приймачі світла. **Візуальна фотометрія.** Історія візуальної фотометрії починається з П. Бугера (1698-1758), який в 1729р винайшов спосіб порівняння двох потоків світла і сформулював майже всі основні принципи фотометрії. І. Ламберт (1728-1777) далі систематизував теорію фотометрії, і подальший її розвиток йшло в основному по лінії вдосконалення методів. В даний час візуальна фотометрія застосовується обмежено - при вимірюванні дуже слабких світлових потоків, коли важко однозначно інтерпретувати результати фізичної фотометрії. **Фізична фотометрія.** Початок фізичної фотометрії поклали Ю. Ельстер і Г. Гейтель, що відкрили в 1889 фотоефект. У 1908 Ш. Фері розробив електричний фотометр, чутливість якого до різних довжинах хвиль була близька до чутливості людського ока. Але лише в 1930-х роках, після вдосконалення вакуумних фотоелементів і винаходи селенового фотодіода, фізична (електрична) фотометрія стала широко застосовуваним методом, особливо в промислових лабораторіях.

**Теорія фотометричного методу** Метод аналізу, що базується на переведенні визначуваного компонента в сполуку, що поглинає поглинає світло шляхом вимірювання світлопоглинання розчину, називається **фотометричним**. За забарвленням розчинів забарвлених речовин можна визначати концентрацію того чи іншого компонента або візуально, або за допомогою фотоелементів - приладів, що перетворюють світлову енергію в електричну. Відповідно до цього розрізняють фотометричний візуальний метод аналізу, званий часто **колориметричним**, і метод аналізу з застосуванням фотоелементів - власне **фотометричний** метод

аналізу. Він є об'єктивним методом, оскільки результати його не залежать від здібностей спостерігача, на відміну від результатів колориметричного - суб'єктивного методу. **Фотометричний метод аналізу** - один з найстаріших і поширених методів фізико-хімічного аналізу. Його поширенню сприяли порівняльна простота необхідного обладнання, особливо для візуальних методів, висока чутливість і можливість застосування для визначення майже всіх елементів періодичної системи і великої кількості органічних речовин. Відкриття все нових і нових реагентів, що утворюють забарвлені сполуки з неорганічними іонами і органічними речовинами, робить в даний час застосування цього методу майже необмеженою. Фотометричний метод аналізу може застосовуватися для великого діапазону визначених концентрацій. Його використовують як для визначення основних компонентів різних складних технічних об'єктів з вмістом до 20 -30% визначається компонента, так і для визначення мікродомішок в цих об'єктах. Комбінування фотометричних методів з деякими методами розділення - хроматографічним, екстракційним дозволяє на 1-2 порядки підвищити чутливість визначення. Дуже важливе використання фотометричних методів для вирішення багатьох теоретичних питань аналітичної та фізичної хімії. Здатність хімічної сполуки, неорганічного іона і органічної угруповання поглинати променисту енергію певних довжин хвиль використовується в фотометрическом аналізі. Серед неорганічних речовин порівняно небагато сполук, що володіють власною забарвленням: це сполуки марганцю(VII), хрому(VI), міді(II). Кожна речовина має здатність поглинати променисту енергію у вигляді квантів енергії, які відповідають певним довжинам хвиль. Лінії або смуги поглинання розташовуються в ультрафіолетовій, видимій або інфрачервоній областях спектру. Ці смуги і лінії можуть бути використані для якісного і кількісного фотометричного аналізу.

**Фотометрія** – це розділ фізики, в якому вивчаються величини, що характеризують електромагнітне випромінювання та техніку його вимірювання.ку його вимірювання. Людське око може сприймати електромагнітні хвилі довжиною  $\lambda$  від 0,38 до 0,76 мкм і найчутливіше до зелених променів ( $\lambda=0,556$  мкм). Одиницею сили світла  $I$  є кандела (кд). Кандела – сила світла, яке випускається з поверхні площею  $1/600000$  м<sup>2</sup> повного випромінювача в перпендикулярному напрямі, при температурі випромінювача, що дорівнює температурі твердіння платини при тиску 101325 Па.

*Світловий потік*  $\Phi$  – це кількість теплової енергії, що проходить через деяку поверхню за одиницю часу. Одиниця світлового потоку в СІ – люмен,  $1 \text{ лм} = 1 \text{ кд} \cdot 1 \text{ ср}$ . Світловий потік дорівнює добутку сили світла джерела на тілесний кут  $\omega$ , в який посиляють випромінювання:  $\Phi = I \cdot \omega$

Відношення світлового потоку  $\Phi$ , що падає на поверхню площею  $S$  до цієї площі, називають **освітленістю**  $E$ . За одиницю освітленості в СІ приймають люкс (лк). Освітленість поверхні точковим джерелом прямо пропорційна силі світла джерела, косинуса кута падіння променів і обернено пропорційна квадрату відстані від джерела до поверхні. Хвильові властивості світла та його взаємодію з речовиною вивчають у спеціальному розділі – фізичній оптиці. Світло поширюється зі скінченою швидкістю.

*Дисперсія світла* – явище залежності швидкості світла, а також і показника заломлення від довжини хвилі (кольору) або від частоти.

Біле світло – це сукупність електромагнітних хвиль з різною довжиною хвилі. Біле світло при проходженні через призму розкладається в спектр. Найменше заломлюються червоні промені, найбільше – фіолетові. Найбільша швидкість у променів червоного кольору, найменша – у променів фіолетового кольору.

*Інтерференція світла.* Інтерференцією називають явище, яке виникає в процесі накладання двох (або більше) світлових хвиль однакового періоду в однорідному ізотропному середовищі, внаслідок чого енергія хвиль у просторі перерозподіляється. Інтерферувати можуть тільки когерентні хвилі, тобто хвилі рівних частот і сталої у часі різниці фаз. Когерентні промені дістають поділом пучка світла від одного і того ж самого джерела на два промені або використовуючи лазери.

Приклади спостереження інтерференції хвиль: Виникнення кольорів тонких плівок. Виникнення кілець Ньютона (смуги однакової довжини).

Інтерференція використовується для Перевірки якості обробки поверхонь, нерівність обробленої поверхні до  $10^{-6}$  см зумовлює викривлення інтерференційних смуг, просвітлення оптики.

Усунення відбивання світла від поверхонь оптичних приладів завдяки нанесенню на їх поверхню плівки з показником заломлення меншим за показник заломлення матеріалу, з якого виготовлена оптична система.

3. Інтерферометри – прилади, призначені для точного вимірювання довжини світлових хвиль, визначення показника заломлення газів.

4. Голографія – метод створення зображень, заснований на збереженні інтерференційної картини, що створюється при освітленні об'єкта.

*Дифракція світла* - явище огинання перешкод світловими хвилями, які поширюються в неоднорідному середовищі. Дифракція спостерігається під час проходження світла через малі отвори чи огинання світлом перешкод, розміри яких малі (співмірні) порівняно з довжиною хвилі. Явище дифракції хвиль тісно пов'язане з інтерференцією хвиль. Дифракційна картина, є по суті, є інтерференційною картиною хвиль, на шляху яких є перешкода. Чим менший розмір перешкоди, тим більша дифракція. Оптичний прилад з великою кількістю вузьких прозорих щілин (розділених непрозорими проміжками), на яких спостерігається явище дифракції, називають **дифракційною решіткою**. Вона використовується для дослідження спектрального складу світла і визначення довжини **Фотометрія** Світло відіграє важливу роль у нашому житті. Близько 80% інформації про довкілля ми отримуємо за допомогою зору. Щоб очі не втомлювалися, необхідно правильно розрахувати і забезпечити освітленість робочого місця. Недостатнє і надмірне освітлення негативно впливають на зір людини. Світло має і переносить енергію. Його енергію можна використати для одержання електричного струму, нагрівання ґрунту в теплиці тощо. Частина оптики, яка вивчає вимірювання енергії світла, називають фотометрією. Фотометрія – частина оптики, яка вивчає вимірювання енергії світла і допомагає розрахувати освітлення кімнат, робочих місць тощо. **Сила світла**. Світло, яке випромінює Сонце, не можна порівняти з енергією випромінювання електричної лампи. Енергія, випромінювана різними джерелами, неоднакова, тому потрібно ввести величину, якою ми зможемо кількісно її виміряти. Точкове джерело випромінює світло в різних напрямках. Якщо вся енергія світла, випромінювана джерелом за секунду в різних напрямках -  $\Phi$  (фі), то величина, що є мірою енергії світла, яке поширюється в певному напрямі, буде: Сила світла – фізична величина, яку визначаємо відношенням енергії точкового джерела світла випромінюваної за 1 с, до числа Силу світла вимірюємо в канделах (кд). Кандела приблизно відповідає силі світла свічки.

**Освітленість** Коли ми читаємо книгу, нас цікавить не вся енергія світла, що поширюється в певному напрямі, а тільки та його частина, що падає на сторінку книги чи робоче місце. **Освітленість** – фізична величина, яка дорівнює світловій



енергії, що падає за секунду на  $m^2$  поверхні. Освітленість вимірюємо в люксах. Нормальна освітленість вашого робочого місця 100 люксів (лк). **Сила світла** визначає енергію, яка поширюється в певному напрямку, а **освітленість** – енергію, що падає на певну поверхню, наприклад, аркуш паперу. Коли будемо вести мову про енергію, яка є у виділеному просторі, необхідно визначити силу світла, а коли йдеться про енергію, що падає на площадку  $S$  – освітленість. **Сонячні батареї.** Це пристрої, які перетворюють енергію світла в електричний струм. Їх використовують на штучних супутниках Землі, космічних станціях, в мікрокалькуляторах, вони живлять електродвигуни автомобілів, катерів. **Люксметрами** називають прилади, за допомогою яких визначають освітленість світла. Зв'язок між силою світла і освітленістю виявлятимемо за допомогою сонячної батареї. Освітленість буде найбільшою тоді, коли промені падають на площадку перпендикулярно. Чим більший кут падіння, тим освітленість менша. Освітленість поверхні залежить від сили світла, відстані її до джерела світла і кута падіння світлових променів. Узимку кут падіння променів на поверхню землі найбільший, вона гірше освітлюється, а значить, і нагрівається.

**Двоїста корпускулярно-хвильова природа світла.** Розвиток оптики, вся сукупність оптичних явищ довели, що світло має складну двоїсту корпускулярно-хвильову природу: має одночасно і хвильові, і корпускулярні властивості. Світлу притаманні також хвильові властивості неперервних електромагнітних хвиль і квантові властивості дискретних фотонів. У прояві суперечливих властивостей світла спостерігається важлива закономірність. У довгохвильового випромінювання (наприклад, ІЧ світла) квантові властивості проявляються менше, тоді як хвильові властивості виявляються чіткішими. Якщо ж «пересуватись» уздовж шкали електромагнітних хвиль від довгих хвиль у бік більш коротких, то поступово хвильові властивості світла проявлятимуться менше, поступаючись місцем корпускулярним, які стають чіткішими. При цьому хвильові й корпускулярні властивості взаємно доповнюють одна одну. Вони виявляють справжні закономірності поширення світла і його взаємодію з речовиною. Корпускулярні властивості світла зумовлені тим, що енергія, імпульс і маса випромінювання зосереджені в частинках — фотонах. Ймовірність знаходження фотонів у певних точках простору визначається хвильовими властивостями світла — амплітудою світлової хвилі.

Під світлом слід розуміти потік електромагнітних хвиль і водночас корпускул (фотонів). Крім того, фотон є корпускулою особливого роду. Основна характеристика його дискретності — властива йому порція енергії — визначається через хвильову характеристику — частоту  $\nu$  ( $\epsilon = h\nu$ ). Так у фізику вперше ввійшла зовсім незвична ідея певного внутрішнього зв'язку дискретного і неперервного, Світло, що поширюється від якогось джерела, досягає спостерігача не вмить, а через деякий час. Швидкість поширення електромагнітних хвиль дуже велика. Внаслідок цього світло проходить дуже великі відстані за надзвичайно короткі проміжки часу. Зрозуміло, що для дослідного визначення швидкості світла потрібні або відстані астрономічних масштабів, або прилади, які б давали змогу вимірювати дуже малі проміжки часу. Це було причиною того, що Г. Галілею свого часу не вдалося виміряти швидкість світла. Проте сама спроба виміряти швидкість світла свідчила про те, що Г. Галілей мав правильні уявлення про скінченність швидкості поширення світла. При астрономічних спостереженнях будь-якого явища, що відбувається на віддаленому від нас небесному світілі, світловий сигнал про це надійде тим пізніше, чим далі знаходиться Земля від нього. Зрозуміло, що ми спостерігатимемо явище із запізненням, що дорівнює часу, за який світло проходить шлях від світила до Землі. Якщо ми спостерігаємо будь-який періодичний процес, який відбувається у віддаленій від Землі системі, то при незмінній відстані між Землею і системою таке запізнення не впливатиме на спостережуваний період процесу. Моменти часу, що відповідають початку й кінцю періоду, визначимо з однаковими запізненнями, а різниця їх, що дорівнює періоду, залишається незмінною. Інша річ, коли за час періоду цього явища Земля віддалиться або наблизиться до фіксованої системи. У першому випадку кінець періоду буде зафіксовано з більшим запізненням, ніж початок, що при відповідному відношенні призведе до уявного збільшення періоду. В другому випадку, навпаки, кінець періоду буде зареєстровано з меншим запізненням, ніж початок, що призведе до уявного зменшення періоду. Уявна зміна періоду дорівнює в обох випадках частці від ділення різниці відстаней між Землею й системою на початку й наприкінці цього періоду на швидкість світла.