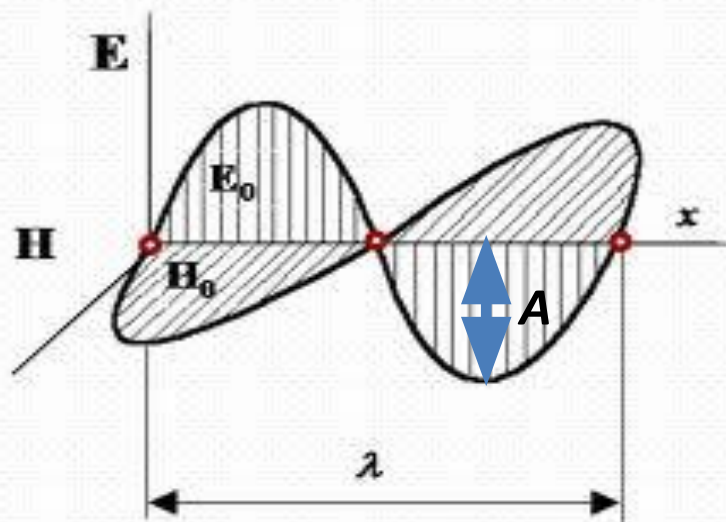


# **Аналитическая химия II. Физические и физико- химические методы анализа**

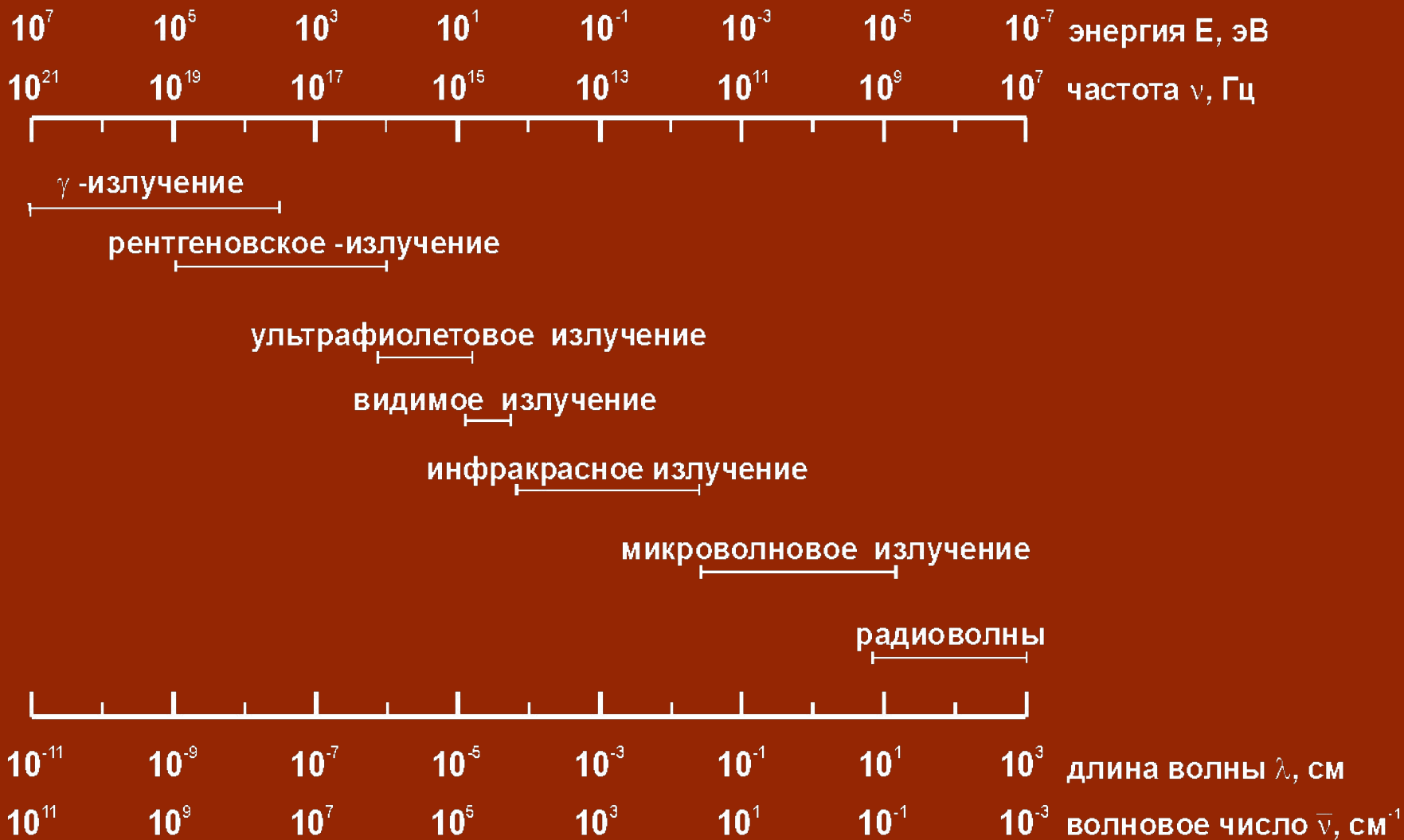
## **Лекция 4. Спектроскопические методы анализа**

# Спектроскопические методы анализа основаны на взаимодействии (испускание, поглощении, рассеянии) электромагнитного излучения с веществом

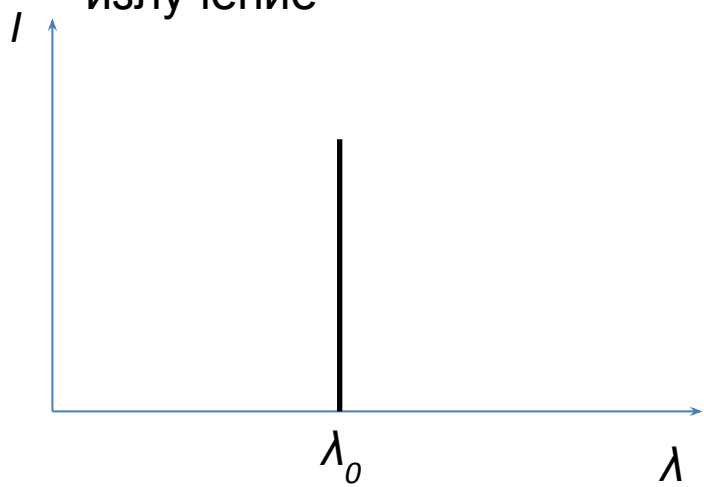


Характеристика	Единица измерения
Энергия ( $E$ )	эВ, Дж; $1\text{эВ} = 1,602\ 176\ 6208(98) \cdot 10^{-19}$ Дж
Частота ( $\nu, f$ ) – число колебаний в секунду	Гц
Длина волны ( $\lambda$ )	м (мм, см, мкм, нм, Å)
Волновое число $\bar{\nu} = 1/\lambda, k = 2\pi/\lambda$	$\text{см}^{-1}$
$E = h\nu = hc/\lambda$	
Интенсивность ( $I$ ), амплитуда ( $A$ )	
Поляризация - линейная и круговая	

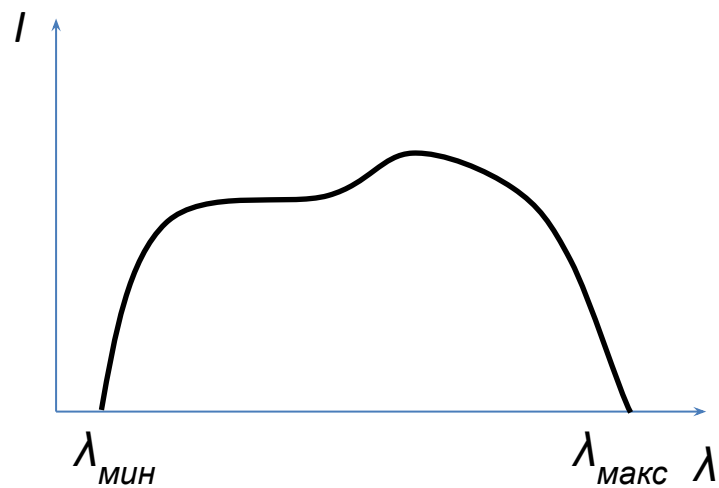
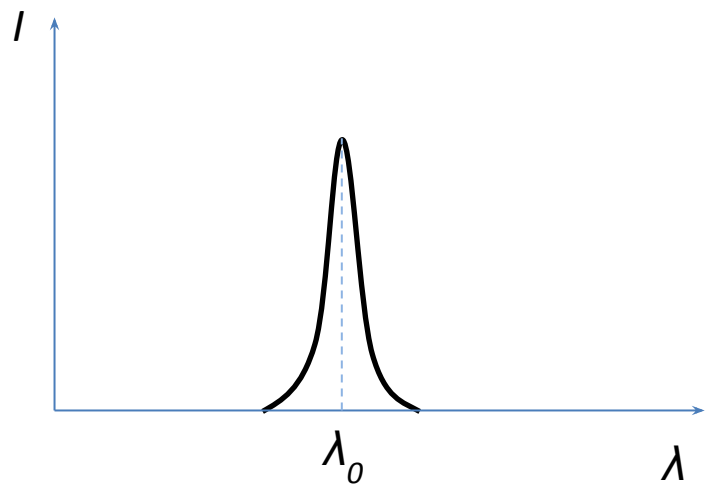
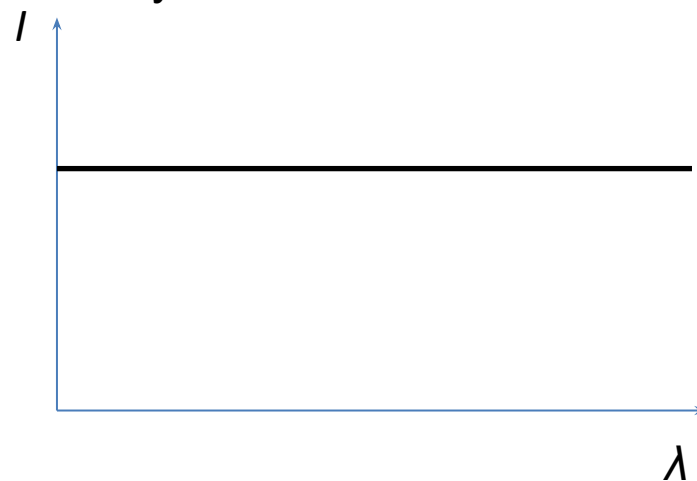
# Области электромагнитных излучений, используемых в спектральных аналитических методах



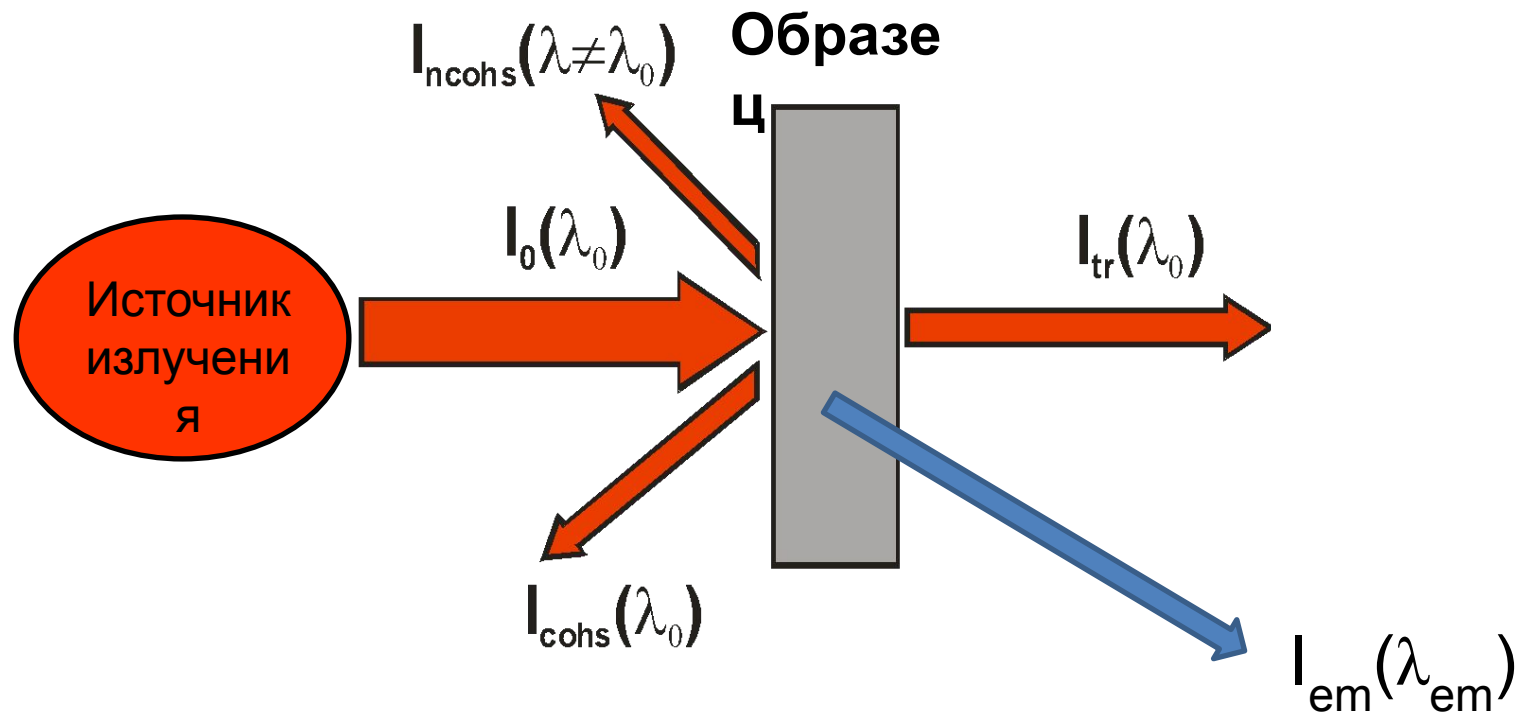
### Монохроматическое излучение



### Полихроматическое излучение



# Основные виды взаимодействия электромагнитного излучения с веществом



$I_0$  – интенсивность падающего на образец излучения

$I_{tr}$  – интенсивность прошедшего излучения

$I_{cohs}$  – интенсивность упругоотраженного (когерентного, без изменения длины волны) излучения

$I_{ncohs}$  – интенсивность неупругоотраженного (некогерентного, с изменением длины волны) излучения

$I_{em}$  – интенсивность испущенного образцом излучения

Баланс излучения:  $I_0 = I_{tr} + I_{abs} + I_{cohs} + I_{ncohs}$  Аналитическая химия 2. ФХМА

## Энергетические уровни

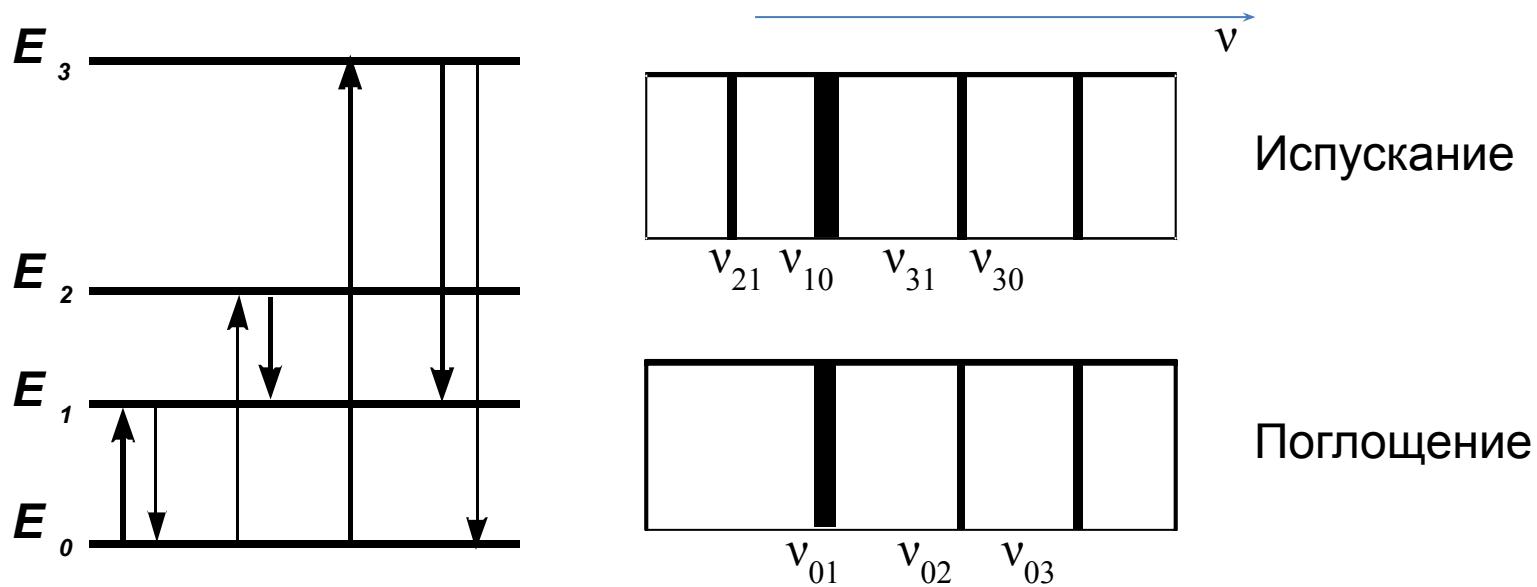
Согласно квантовой теории каждая частица вещества (атом, молекула, ядро) может находиться только в определенных стационарных состояниях, характеризующих совокупностью различных физических признаков – распределением электронной плотности, длинами связей и т.д. Этим состояниям отвечает некоторая последовательность энергии  $E$  – энергетических уровней.

Если данному значению энергии  $E$  соответствует одно энергетическое состояние, то такой уровень называется *невырожденным*.

Если одному значению энергии  $E$  соответствует два или более состояний, то такой уровень называется *вырожденным*.

Вырождение может *сниматься* в магнитном или электрическом полях, в результате энергетические уровни расщепляются.

# Схемы энергетических уровней и их взаимосвязь со спектральными линиями

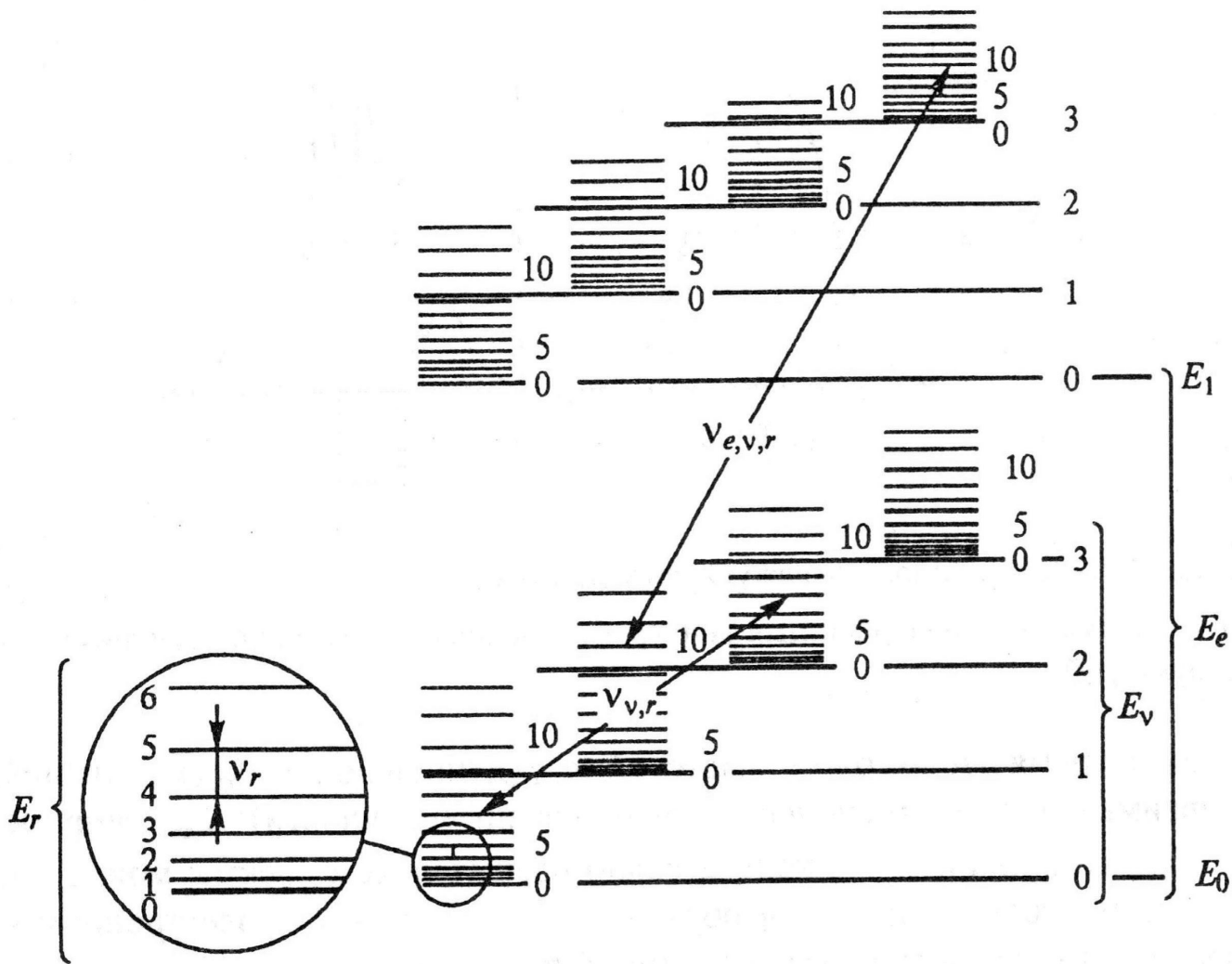


$E_0$  - основной уровень

$E_{1,2,3...}$  - возбужденные уровни

$$\Delta E_{i,j} = h\nu_{i,j} = hc/\lambda_{i,j}$$

# Схема энергетических уровней двухатомной молекулы



$$E = E_e + E_v + E_r$$

$E_e$  – электронные уровни

$E_v$  – колебательные уровни

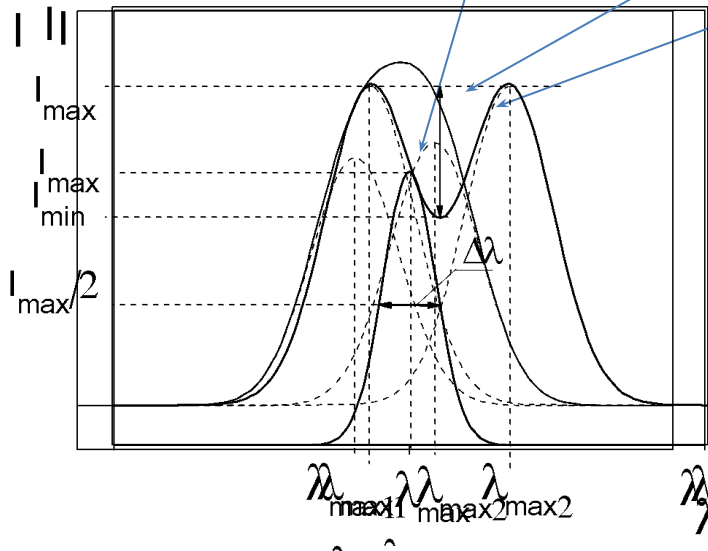
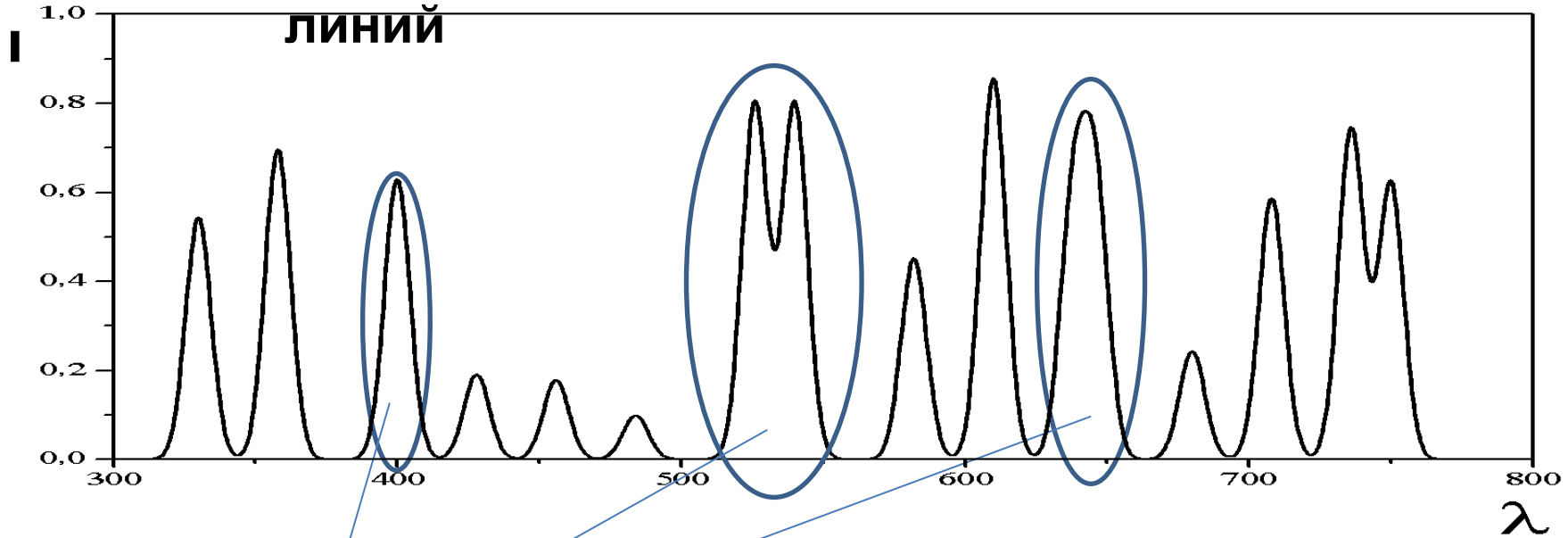
$E_r$  – вращательный уровни

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$



# Основные параметры спектральных

## линий



Полная ширина на половине максимума (FWHM) — основной параметр

1. Разрешающая способность  $\Delta\lambda \geq \hbar$  ( $\Gamma \cdot \tau \sim \hbar$ )

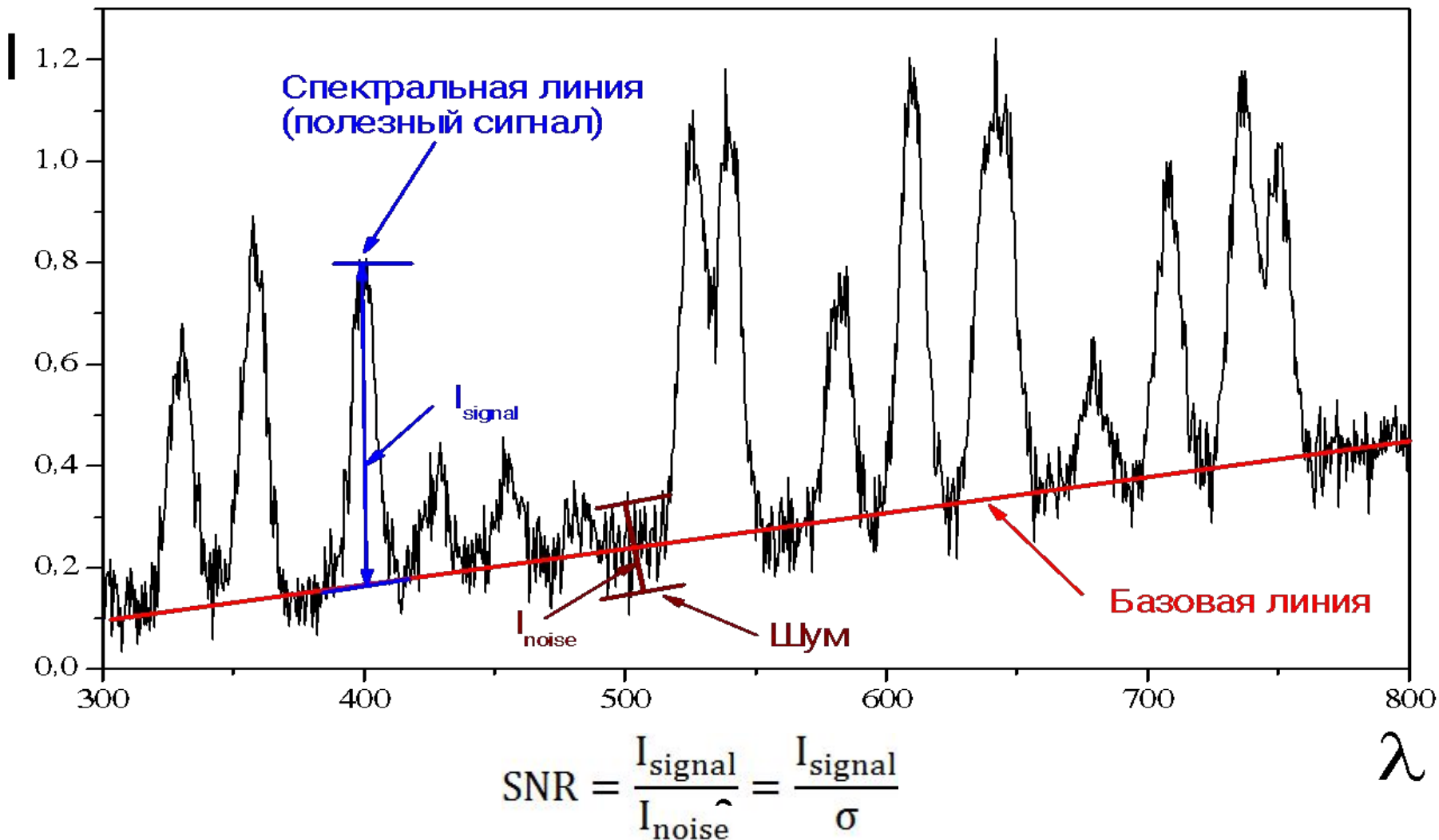
2. Соответствие линии (количественный анализ)

3. Ударное (лоренцовское) уширение:  $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$ ;  $v = v_0 \cdot (1 \pm v/c)$

3. Ударное (лоренцовское) уширение — площадь под линией

4. Инструментальное (количественный анализ) уширение:  $I(\lambda) = I_{line}(\lambda') \cdot g(\lambda' - \lambda)$   
 при  $(I_{max} - I_{min}) \sim 0.2 I_{max}$

5. Наложение спектральных линий



Предел обнаружения – содержание определяемого компонента, при котором

$$\text{SNR}=3 \quad (I_{\text{signal}} = 3\sigma)$$

## Классификация спектроскопических методов

1. По типу особенностей взаимодействия электромагнитного излучения различают спектроскопию испускания, поглощения и рассеяния. Спектроскопию испускания, в свою очередь, подразделяют на эмиссионную и люминесцентную (флуоресценция и фосфоресценция)
2. В соответствии с диапазонами энергии электромагнитного излучения спектроскопию подразделяют на следующие виды:  $\gamma$ -спектроскопию, рентгеновскую спектроскопию, оптическую спектроскопию (в неё включают спектроскопию в УФ и видимой областях, а также ИК-спектроскопию), радиоспектроскопию (в неё включают микроволновую спектроскопию и собственно радиочастотную спектроскопию)
3. По изучаемым объектам спектроскопию подразделяют на ядерную, атомную и молекулярную. К ядерной спектроскопии относятся  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -спектроскопия и спектроскопия ядерного гамма-резонанса. К атомной – атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, атомно-абсорбционная, рентгенофлуоресцентная ЭПР и ЯМР-спектроскопия. К молекулярной спектроскопии относятся электронная молекулярная абсорбционная спектроскопия (в УФ и видимой областях спектра), ИК спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), микроволновая и люминесцентная спектроскопия.

## Взаимосвязь спектроскопических методов и областей электромагнитного спектра

Спектроскопические методы	Спектральная область	С какими элементами взаимодействует
ядерно-физические	0.005-1.4 Å	ядра
рентгеновские	0.1-100 Å	внутренние электроны
вакуумная УФ-спектроскопия	10-180 нм	валентные электроны
УФ-спектроскопия	180-400 нм	валентные электроны
спектроскопия в видимой области	400-780 нм	валентные электроны
ближняя ИК-спектроскопия	780-2500 нм	молекулы (колебательная энергия)
ИК-спектроскопия	4000-400 см <sup>-1</sup>	молекулы (колебательные и вращательные уров)
микроволновая спектроскопия	0.75-3.75 мм	молекулы(вращательные уровни)
электронный парамагнитный резонанс	~ 3 см	неспаренные электроны (в магнитном поле)
ядерный магнитный резонанс	0.6-10 м	ядерные спины (в магнитном поле)