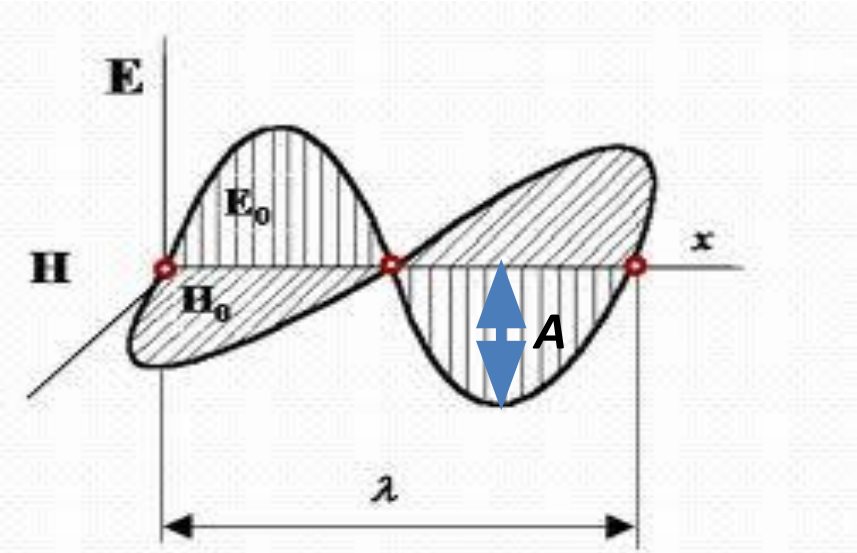
Аналитическая химия II. Физические и физико-химические методы анализа

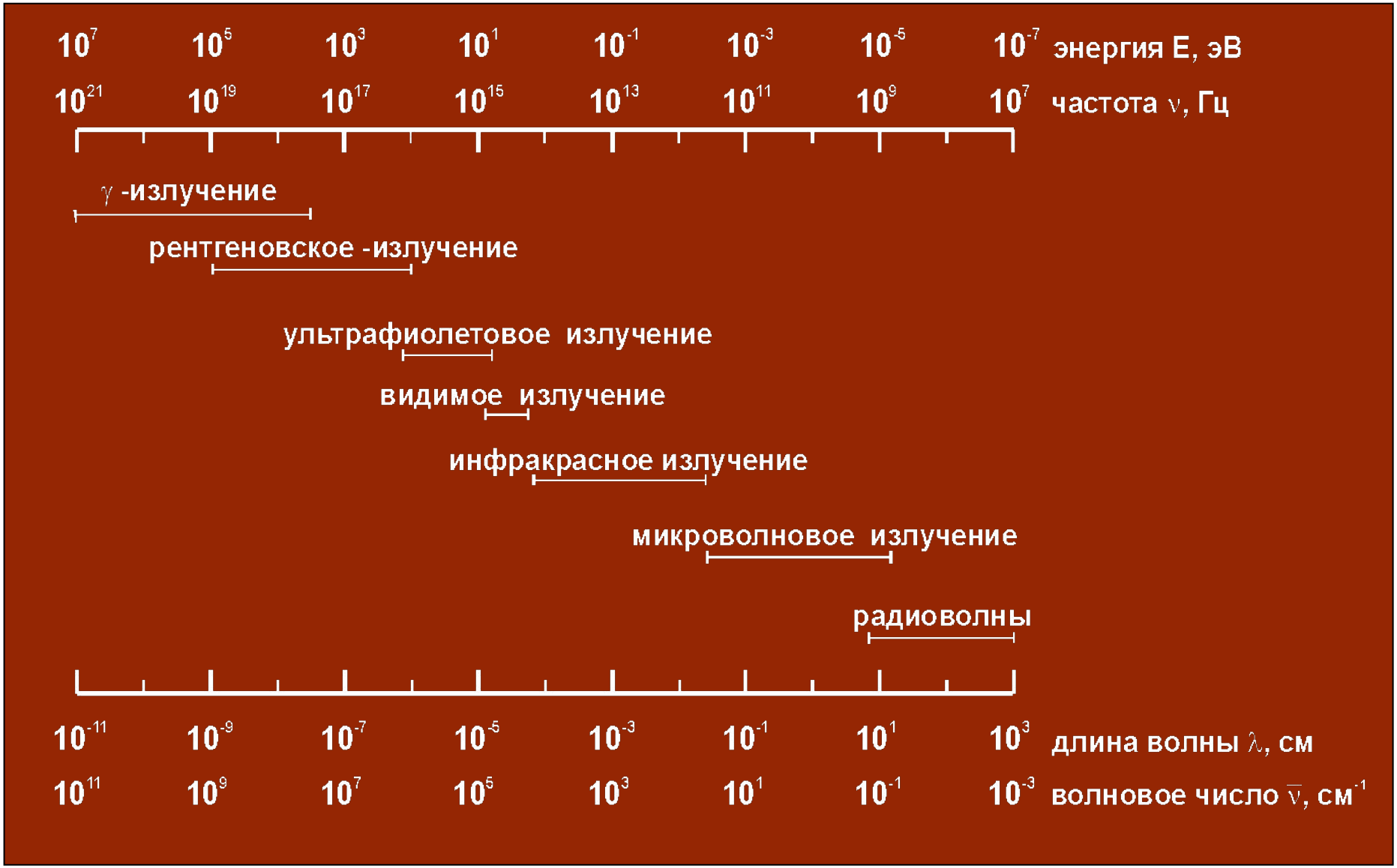
Лекция 4. Спектроскопические методы анализа

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

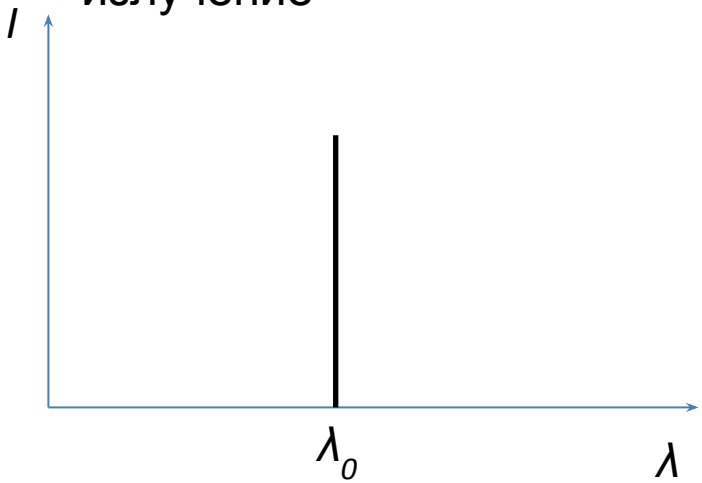


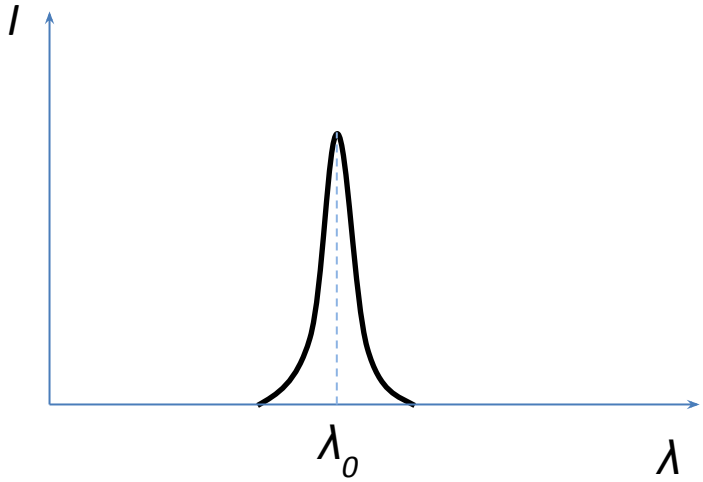
Характеристика	Единица измерения
Энергия (*E*)	эВ, Дж; 1эВ= 1,602 176 6208(98)·10^{-19} Дж
Частота(ν,*f*) – число колебаний в секунду	Гц
Длина волны (λ)	м (мм, см, мкм, нм, Å)
Волновое число $\bar{\nu} = 1/\lambda, k = 2\pi/\lambda$)	$см^{-1}$
E=hν=hc/λ	
Интенсивность (*I*), амплитуда(*A*)	
Поляризация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

Области электромагнитных излучений, используемых в спектральных аналитических методах

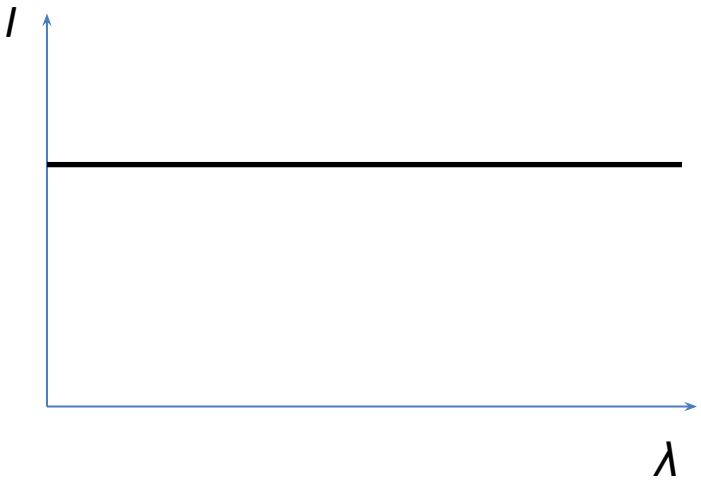


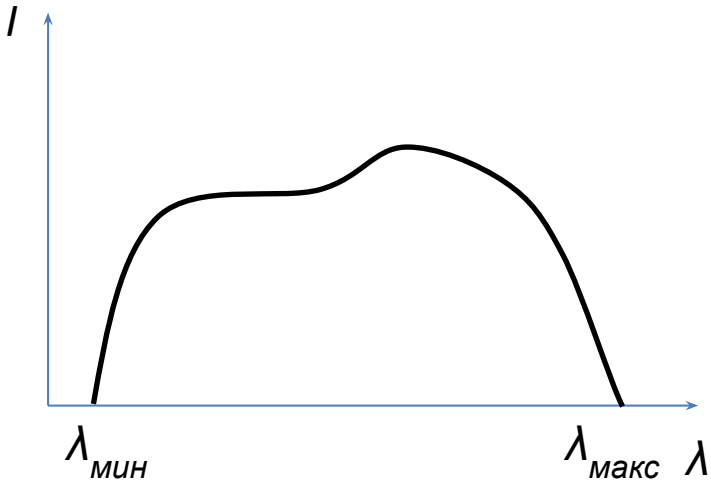
Монохроматическое излучение



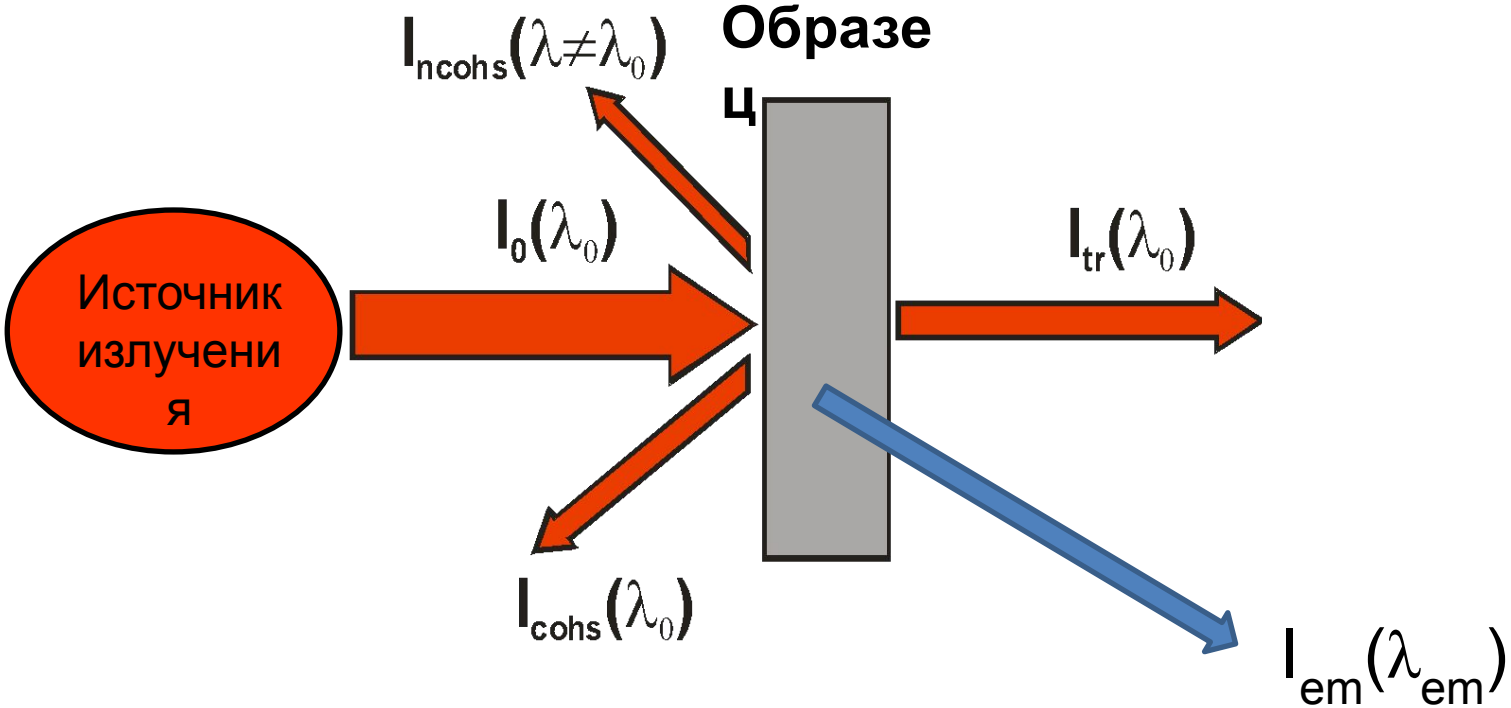


Полихроматическое излучение





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: $I_0 = I_{tr} + I_{abs} + I_{cohs} + I_{ncohs}$

Энергетические уровни

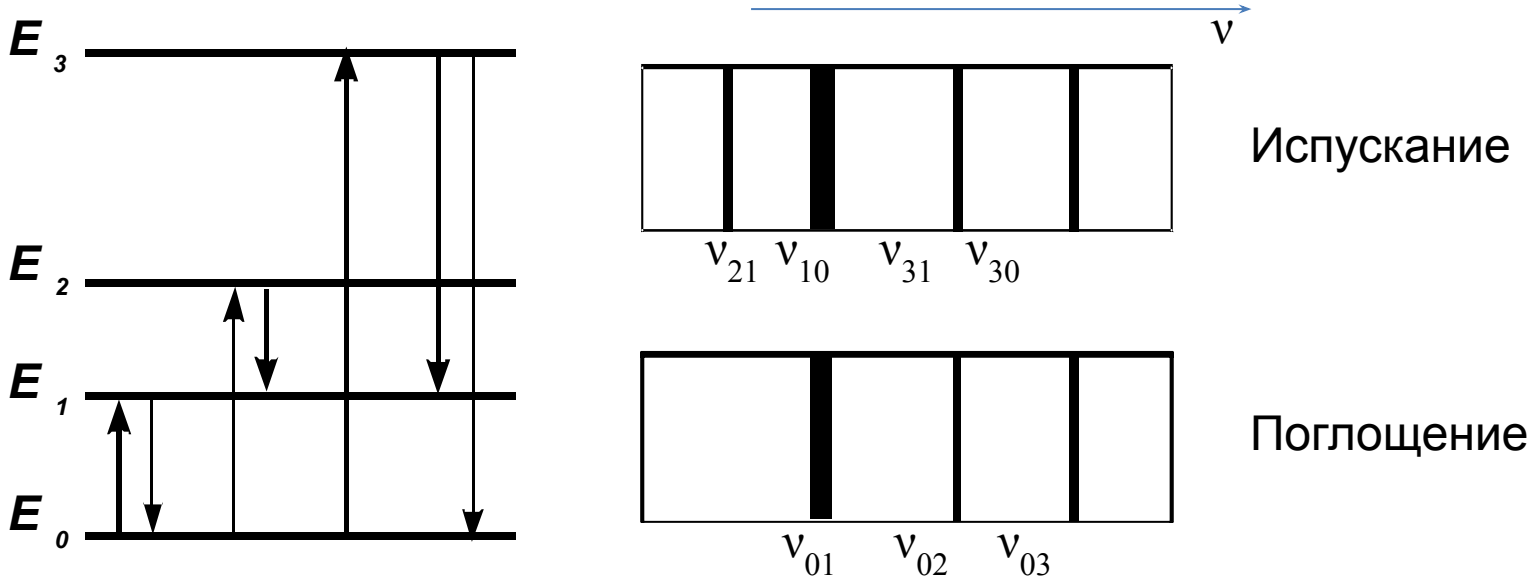
Согласно квантовой теории каждая частица вещества (атом, молекула, ядро) может находиться только в определенных стационарных состояниях, характеризуемых совокупностью различных физических признаков – распределением электронной плотности, длинами связей и т.д. Этим состояниям отвечает некоторая последовательность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

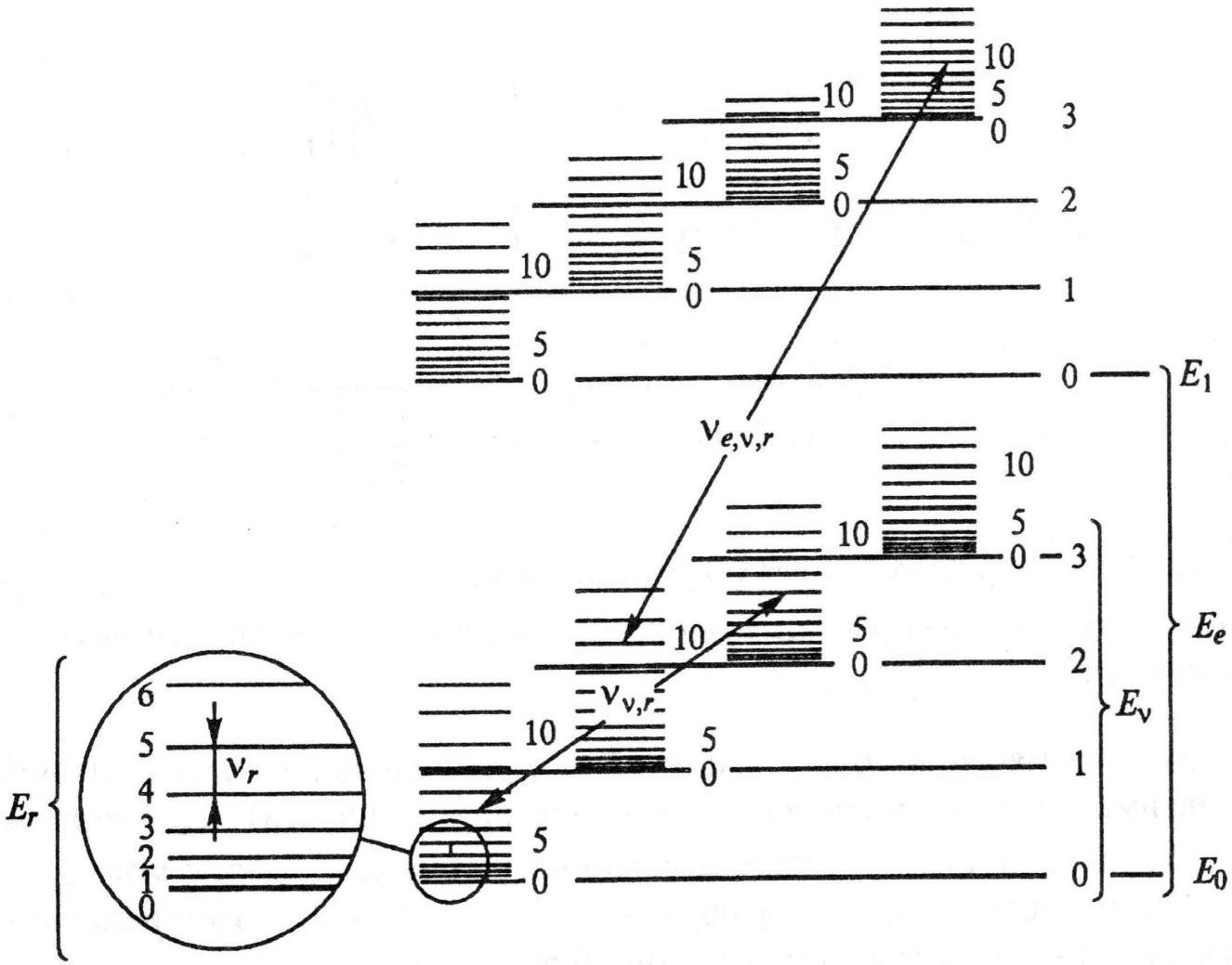


E_0 - основной уровень

$E_{1,2,3\ldots}$ - возбужденные уровни

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

Схема энергетических уровней двухатомной молекулы



$$E = E_e + E_\nu + E_r$$

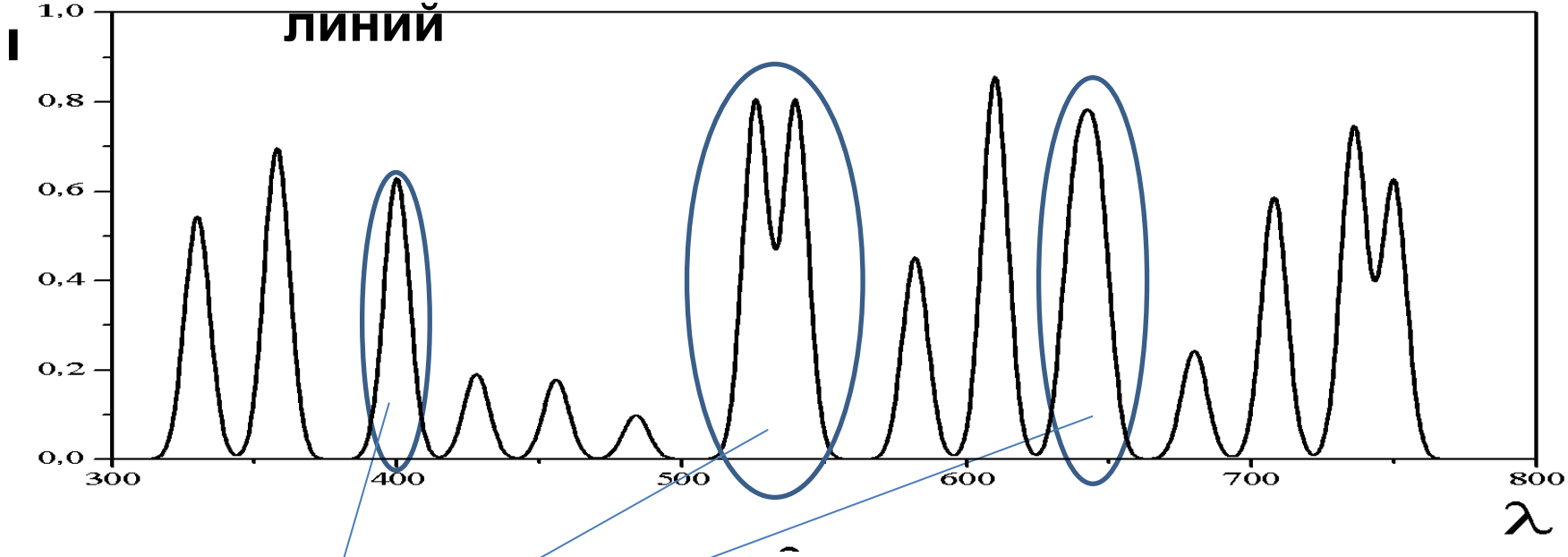
E_e – электронные уровни

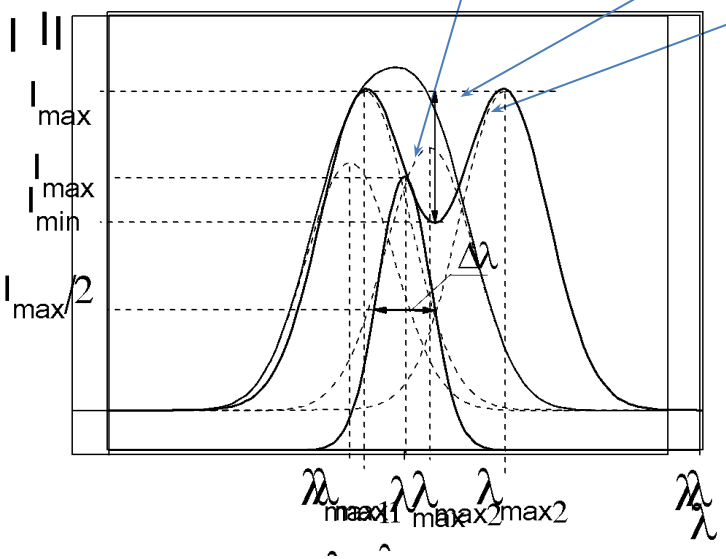
E_ν – колебательные уровни

E_r – вращательный уровни

$$E_e >> E_\nu >> E_r$$

Основные параметры спектральных линий





Причины уширения спектральных линий (качественный анализ)

1. Естественная ширина: $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ ($\Gamma \cdot \tau \sim \hbar$)

2. Уширение: $\nu = \nu_0 \cdot (1 \pm v/c)$

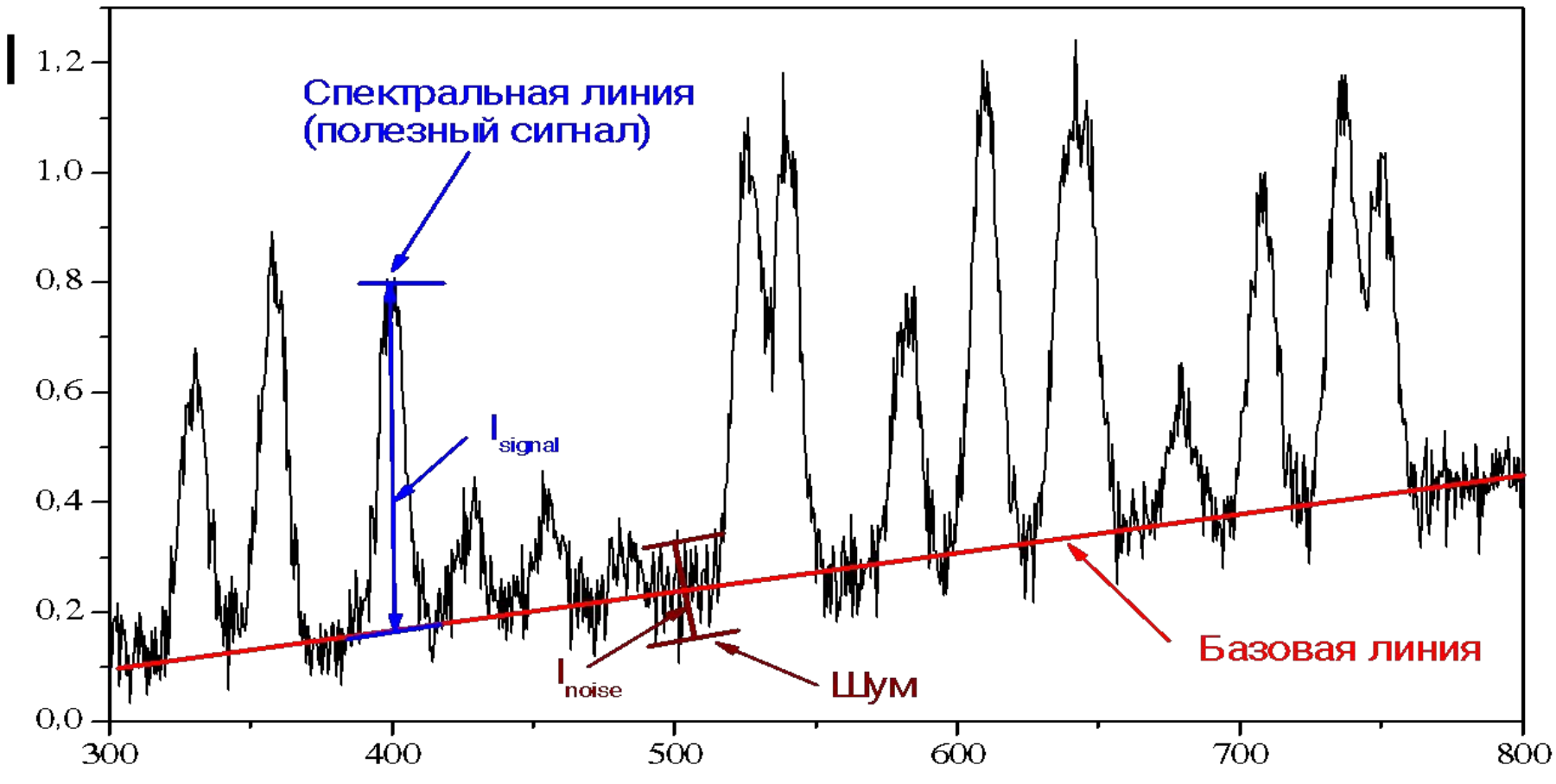
3. Ударное (лоренцовское) уширение

4. Инструментальное уширение: $I(\lambda) = \int I_{line}(\lambda') \cdot g(\lambda' - \lambda) d\lambda'$

5. Наложение спектральных линий

Отличительные признаки (количественный анализ)

- I_{max} – интенсивность линии (количественный анализ)
- $\Delta\lambda$ – ширина линии при $(I_{max} - I_{min}) \sim 0.2 I_{max}$
- $S = \int I$ – площадь под линией (количественный анализ)
- $R = \frac{\lambda}{|\lambda_{max2} - \lambda_{max1}|} = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$ – разрешающая способность



$$SNR = \frac{I_{signal}}{I_{noise}} = \frac{I_{signal}}{\sigma}$$

Предел обнаружения – содержание определяемого компонента, при котором

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

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: γ-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 α-, ß-, γ-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 $см^{-1}$	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)