

## ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

У залежності від природи взаємодії електромагнітних випромінювань з речовинами, що аналізують, розрізняють:

**1. Абсорбційний спектральний аналіз**, що ґрунтується на вивченні поглинання речовиною, що аналізують, електромагнітних випромінювань від стороннього джерела. До нього відносяться молекулярний спектральний аналіз (фотометрія) і атомно-абсорбційний спектральний аналіз.

**2. Емісійний спектральний аналіз**, в основі якого лежить вивчення електромагнітних випромінювань, що випромінюються речовиною, що аналізують, під дією високих температур або рентгенівських променів. До цієї групи методів відносяться атомно-емісійний спектральний аналіз і рентгеноспектральний аналіз. Для цих методів характерні універсальність, висока чутливість, точність і швидкість. Вони дозволяють автоматизувати аналіз і є експресними.

**Оптичні методи аналізу** використовують енергетичні переходи зовнішніх валентних електронів. Необхідною умовою для них є попередня атомізація (розклад речовини на окремі атоми).

**Атомно-емісійна спектрометрія** – випромінювання атомами, збудженими кінетичною енергією плазми або розряду дуги і іскри.

**Атомно-абсорбційна спектроскопія** – поглинання атомами випромінювання від зовнішнього джерела.

### 1. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ

До спектроскопічних належать методи, які ґрунтуються на отриманні і вивченні спектрів атомів, молекул, іонів, які є найважливішими характеристиками здатності цих частинок до випромінювання чи поглинання електромагнітного випромінювання. Спектр може бути дискретним чи суцільним. Дискретні спектри характерні для атомів та іонів, суцільні – для молекул і радикалів. Спектр зображають графічно, відкладаючи на осі ординат відповідну характеристику випромінювання чи поглинання, а на осі абсцис – величину, яка характеризує енергію (частота, довжина хвилі, хвильове число).

#### 1.1. Класифікація спектроскопічних методів

В основу класифікації можна покласти природу частинок, які випромінюють чи поглинають світлову енергію. Тому розглядають **методи атомної та молекулярної спектроскопії**. За *типом спектрів* розрізняють методи **емісійної й абсорбційної**

**спектроскопії.** Можлива класифікація методів за енергією фотонів, які випромінюються чи поглинаються, поділивши спектральний діапазон на ділянки, кожна з яких характеризує певний процес

Спектри емісії і поглинання використовують для якісного (ідентифікація речовин) та кількісного (визначення вмісту речовини) аналізу.

Для якісного аналізу найважливішою характеристикою є **положення лінії, смуги в спектральному діапазоні** (вісь абсцис, довжина хвилі  $\lambda$ , частота коливань  $\nu$ ). Воно визначається природою речовини і не залежить від її концентрації. Селективність виявлення залежатиме від ширини лінії та смуги. Внаслідок розширення ліній чи смуг можливе накладання сусідніх ліній і смуг сторонніх речовин. Для кількісного аналізу використовують інтенсивність атомних ліній (емісії і абсорбції) чи максимум поглинання смуг молекул (вісь ординат), які є функціями концентрації речовини. Значення ширини лінії і смуг теж має значення для правильності визначення.

**Методи атомної спектроскопії** ґрунтуються на використанні спектрів атомів та електронних переходів у них – зовнішніх (оптичних) і внутрішніх. Відповідно розрізняють методи оптичної (оптичний діапазон в УФ- та видимій ділянці спектра) та рентгенівської спектроскопії (зміна енергії внутрішніх електронів атома).

**Метод атомно-емісійної спектроскопії** ґрунтується на реєстрації спектра емісії атомів, збуджених термічним шляхом. Для зміни енергії електронів зовнішніх рівнів потрібна енергія в декілька еВ, яка відповідає емісії в УФ-, видимій та ІЧ- ділянках. Для атомів того самого елемента набір енергетичних рівнів (станів) однаковий, тому спектр цього елемента однаковий, специфічний для заданого елемента і відмінний від спектрів інших елементів. У незбудженому стані атом має найменшу енергію. Щоб атом випромінював, його треба перевести у збуджений стан, коли його енергія ( $E_{зб}$ ) перевищуватиме енергію у незбудженому стані  $E_0$ . Наприклад, для атома К збудженню його відповідає перехід 4s електрона на 4p, 4d чи 5s рівні. Ці рівні енергії дискретні, тому перехід атома К на незбуджений рівень може супроводжуватись випромінюванням. Дискретність рівнів і відповідних переходів зумовлюють лінійчастий спектр атома. Емісійна спектральна лінія атома – відображає перехід атома (його оптичного електрона) між дискретними рівнями енергії, який супроводжується випромінюванням. Кожна лінія атома характеризується енергією (потенціалом) збудження ( $E_{зб}$ ). З віддаленням електрона від ядра енергія переведення його на вищий енергетичний рівень ( $E_{зб}$  заданого рівня) зменшується. Найвищий рівень енергії відповідає відриву електрона від ядра і називається енергією (потенціалом) іонізації ( $E_{іон}$ ). Енергія збудження, як і енергія іонізації, зменшується в ряді  $Na \rightarrow Cs$  від 2,1 до 1,3 еВ та 5,1 до 3,9 еВ. Для лужних металів вони найменші. Лінії з низькими  $E_{зб}$  найінтенсивніші, оскільки відповідні їм переходи найімовірніші. Однак, незважаючи на низькі значення  $E_{зб}$ , деякі лінії в спектрах атомів не інтенсивні або їх немає взагалі. Ці лінії заборонені, тому що не підлягають певним правилам відбору.

**Основи АС** викладено в праці німецьких вчених Кірхгофа і Бунзена “Хімічний аналіз за спостереженням спектрів” (1860). За допомогою атомної спектроскопії було виявлено 27 хімічних елементів. Широкого застосування для кількісного аналізу АС набула з 1927 р, коли вперше запропонували спосіб внутрішнього стандарту, в якому інтенсивність спектральної лінії порівнюється з інтенсивністю лінії введеного чи відомого компонента проби.

**Фотометрія полум'я** – різновид спектрального аналізу, в якому джерелом атомізації речовини є **полум'я**. В ньому атоми чи молекули можуть збуджуватись і випромінювати (емісійний варіант фотометрії полум'я). Незбуджені атоми здатні поглинати характеристичне випромінювання, що є основою атомно-адсорбційного варіанта методу.

**Полум'я** – найстаріше джерело отримання спектрів атомів і молекул. Полум'я було першим джерелом в спектральному аналізі, яке використовували в своїх працях Кірхгоф і Бунзен. Його використовують у різних методах спектроскопії завдяки простоті отримання і роботи з ним, низькій вартості та доступності вихідних речовин –палива й окиснювачів. Важлива перевага полум'я над іншими джерелами – достатньо висока чутливість і відтворюваність аналізу. Найважливішою характеристикою полум'я є його температура, яка впливає насамперед на ступінь дисоціації молекул, які вводять у полум'я, і на концентрацію вільних атомів в одиниці об'єму. Температура залежить від складу горючої суміші а також від стехіометрії полум'я ( $C_2H_2$ -повітря, пропан- бутан-повітря,  $C_2H_2 - N_2O$ , що має найвищу атомізуючу здатність. Сполуки всіх елементів, потенціал збудження яких не перевищує 6,5eV, повністю атомізуються. Основою якісного аналізу в емісійній полум'яній фотометрії є характер випромінювання, тобто розташування лінії чи смуги у спектрі. Інтенсивність випромінювання служить мірою концентрації. Цей метод особливо ефективний для визначення елементів з низькими потенціалами збудження в межах 1,6 – 3,0 eV (лужні та лужноземельні метали). **Метод емісійної фотометрії полум'я** – різновид атомної емісійної спектроскопії і до нього можна застосувати залежність між аналітичним сигналом і концентрацією розчину.

**Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС)** ґрунтується на вимірюванні поглинальної здатності незбудженими атомами елемента характеристичного випромінювання. Атомна пара поглинає випромінювання з енергією, що відповідає енергії відповідних електронних переходів. Ці переходи, яким відповідають абсорбційні лінії, є типовими переходами атомів з основного стану у збуджений; переходи з одного збудженого стану в інший малоймовірні, тому відповідних ліній у спектрі практично немає. Полум'яний спектр абсорбції містить лише резонансні лінії атомів, які за своїм походженням пов'язані з переходами з основного незбудженого рівня на найближчий збуджений. Важливо зазначити, що довжина хвилі резонансної абсорбційної лінії ідентична до довжини хвилі емісійної лінії, що відповідає тому самому переходу. Для кількісного аналізу метод ААС – один з найчутливіших і ефективних для одноелементного визначення більшості металів. Абсорбційну спектроскопію можна класифікувати за

типом випромінювання, яким користуються – УФ чи видимого, інфрачервоного, рентгенівського і т.д. З іншого боку, розрізняють види спектроскопії за частинками, які поглинають: молекулярну, атомну, іонну.

**Абсорбційна молекулярна спектроскопія в УФ- і видимій ділянці**, займає провідне місце аналітичній практиці і яку називають **фотометрією**. Терміни спектроскопія і фотометрія пов'язані з засобами, які використовують при вимірюванні абсорбційної здатності – спектроскопів і фотометрів. **Об'єктом фотометричних вимірювань** є розчин, яким заповнюють кювету – посудину з плоскими паралельними прозорими стінками. **Фотометрія** ґрунтується на вимірюванні поглинання світлового потоку. Закономірності абсорбції випромінювання можна застосовувати для всіх ділянок спектрального діапазону – від рентгенівського до радіовипромінювання. **Абсорбційний** метод ґрунтується на вимірюванні послаблення інтенсивності чи потужності світлового потоку при проходженні його через середовище, що поглинає, з відомою товщиною шару. Методи аналізу, засновані на поглинанні електромагнітного випромінювання речовиною, називають **абсорбційними оптичними методами**. При поглинанні світла атоми і молекули поглинаючих речовин переходять у новий збуджений стан. Залежно від виду поглинаючих частинок і способу трансформування поглиненої енергії розрізняють:

*Атомно-абсорбційний аналіз*, який базується на поглинанні світлової енергії незбудженими атомами речовин, що знаходяться в атомізованій газовій фазі.

Молекулярний абсорбційний аналіз, тобто аналіз поглинання світла молекулами аналізованої речовини і складних іонів в УФ, видимій та ІЧ областях спектра (спектроскопія, фотометрія, ІЧ-спектроскопія).

Аналіз за поглинанням і розсіюванням світлової енергії завислими частинками аналізованої речовини (турбідиметрія, нефелометрія).

Люмінесцентний (флуориметричний) аналіз, заснований на вимірюванні випромінювання, що виникає в результаті виділення енергії збудженими молекулами аналізованої речовини. Усі ці методи іноді поєднують в одну групу спектроскопічних або спектроскопічних методів аналізу, хоча вони мають суттєві розбіжності. Фотометрія, колориметрія і спектроскопія засновані на взаємодії випромінювання з однорідними системами і їх поєднують у групу фотометричних методів аналізу. Спектр електромагнітного випромінювання залежно від довжини хвилі поділяють на кілька областей: – ультрафіолетову 180 - 400 нм (нанометрів;  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ); – видиму 400 - 700 нм; – інфрачервону 700 - 1100 нм.

Монохроматичне випромінювання – випромінювання певної довжини хвилі. Поліхроматичне (немонохроматичне) випромінювання – випромінювання у певному діапазоні довжин хвиль. Фотометричні методи аналізу засновані на вибірковості поглинання розчинами речовин УФ, видимого та ІЧ світла. Ступінь поглинання світла залежить від концентрації розчиненої речовини. Спектроскопія заснована на вимірі

ступеня поглинання монохроматичного випромінювання. У фотоколориметрії використовується поліхроматичне випромінювання переважно у видимій області спектра. У колориметрії про поглинання світла судять візуальним порівнянням інтенсивності забарвлення. У спектроскопії і фотоелектроколориметрії як приймач світлової енергії використовується фотоелемент. Усі методи аналізу високочутливі і вибіркові, а використовувана апаратура різноманітна і доступна.