

УДК 535.3

**А.О. Юрченко***Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка***СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

Сучасні методи аналізу – комплекс сучасних фізико-хімічних методів визначення елементів, що включає молекулярно-спектральні методи (спектрофотометрія, люмінесценція), атомно-спектроскопічні методи (атомно-флуоресцентна, атомно-емісійна та атомно-абсорбційна спектроскопія), рентгенівські методи, мас-спектроскопію, електрохімічні та хроматографічні методи. Спектральні методи аналізу об'єднують методи, засновані на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною.

Спектральний аналіз, метод якісного та кількісного визначення складу речовин, заснований на дослідженні їх спектрів випускання, поглинання, відбиття та люмінесценції. Існує безліч способів визначення і вивчення речовини. Спектроскопічні дослідження тут відіграють істотну роль. На даний момент відкрито більше 50 видів різних спектральних методів дослідження речовини, кожен з яких допомагає детально визначити найменші дефекти і зміни в досліджуваних об'єктах. [2] Розрізняють атомний і молекулярний спектральний аналіз, завдання яких полягає у визначенні відповідно елементного та молекулярного складу речовини. Емісійний спектральний аналіз проводять за спектрами випускання атомів, іонів або молекул, збуджених різними способами, абсорбційний спектральний аналіз - за спектрами поглинання електромагнітного випромінювання аналізованими об'єктами.

Будь-який спектральний метод вивчення речовини передбачає взаємодію цієї речовини з випромінюванням. Електромагнітне випромінювання представлене елементарними частинками (електронами, протонами, нейтронами), ядрами атомів ( $\alpha$ -частинки), іонами.

Найбільш поширеними є спектральні дослідження твердого, як кристалічного, так і аморфної речовини під дією електромагнітного випромінювання. [4]

Залежно від цілей дослідження, властивостей аналізуючої речовини, специфіки спектрів, області довжин хвиль та інших факторів – хід аналізу, прилади, способи вимірювання спектрів і метрологічні характеристики результатів сильно розрізняються. Відповідно до цього спектральний аналіз поділяють на ряд самостійних методів, зокрема на атомно-абсорбційний аналіз, атомно-флуоресцентний аналіз, люмінесцентний аналіз, інфрачервону (ІЧ) спектроскопію, спектроскопію комбінаційного розсіювання (КР), молекулярну оптичну спектроскопію, спектроскопію відображення, спектрофотометрію, ультрафіолетову (УФ) спектроскопію, фотометричний аналіз, фур'є-спектроскопію, рентгенівський спектральний аналіз та оже-спектроскопію. [1]

В основі спектральних методів дослідження речовини (або спектрального аналізу) лежать наступні основні процеси:

- взаємодія досліджуваної речовини із зовнішнім (діагностуючим) електромагнітним випромінюванням, що приводить до часткового поглинання останнього, - *абсорбція*;
- збудження частинок досліджуваної речовини зовнішнім випромінюванням і подальше випускання квантів випромінювання з іншого довжиною хвилі - *люмінесценція*;
- спонтанна *емісія* (випускання) випромінювання аналізуючою речовиною, що знаходяться в стані плазми: у полум'ї пальника, в електричному розряді - дуговому, іскровому або високочастотному;
- *розсіювання* падаючого на зразок електромагнітного випромінювання аналізуючою речовиною.

Методи аналізу, засновані на явищі випромінювання електромагнітних хвиль попередньо збудженими атомами, іонами або молекулами, називають *емісійними*.

*Люмінесцентні* (флуоресцентні) методи також засновані на аналізі випромінювання речовини, яка попередньо збуджується випромінюванням потужних ламп, лазера або в результаті хімічної реакції.

Взаємодія електромагнітного випромінювання з речовиною може бути пружною або непружною. При пружній взаємодії електромагнітної хвилі з часткою досліджуваної речовини енергія хвилі залишається незмінною, змінюється лише напрям її поширення. До числа спектральних методів, заснованих на пружній взаємодії, відносять рефрактометричні методи аналізу [1]. При непружній взаємодії відбувається обмін енергією між випромінюючими частками речовини і зовнішнім (діагностуючим) електромагнітним випромінюванням. При цьому змінюється як внутрішній стан аналізованих частинок, так і енергія (довжина хвилі) випромінювання.

Розрізняють атомний і молекулярний спектральний аналіз. Завданням атомного спектрального аналізу є встановлення елементного складу речовини. Одним з найбільш потужних методів елементного аналізу є атомно-емісійний спектральний аналіз, який вивчає спектри випускання вільних атомів і іонів у газовій фазі. Молекулярний спектральний аналіз передбачає ідентифікацію даної речовини і визначення його кількості (концентрації, маси).

Сукупність спектральних методів якісного і кількісного аналізу, заснованих на вивченні спектрів поглинання електромагнітного випромінювання досліджуваною речовиною, називають спектроскопією поглинання, або абсорбційною спектроскопією. Абсорбційні методи засновані на вимірі інтенсивності поглинання випромінювання аналізуючою речовиною при непружній взаємодії.

Основне завдання теоретичної спектроскопії - створення фізичних моделей енергетичної та просторової структури об'єктів мікросвіту і опис процесів взаємодії випромінювання з речовиною.

Завданням експериментальної спектроскопії є розробка приладів і методів для виявлення і реєстрації резонансів енергетичного спектру речовини з метою отримання інформації про різні форми руху в ньому. Так, в атомній спектроскопії досліджується рух зв'язаних електронів в атомах або іонах. В молекулярній спектроскопії вивчається рух зв'язаних електронів і ядер, тому виникає необхідність розгляду трьох форм руху: електронного, коливального й обертового.

Якщо атоми або молекули взаємодіють між собою, як це відбувається в рідинах, аморфних твердих тілах або кристалах, то це знаходить своє відображення в енергетичному спектрі і, як наслідок, в спектрі переходів. Так, зміна положення та ширини рівнів призводить до зміщення і розширення спектральних ліній або смуг. Обурення станів атомів або молекул при включенні взаємодії викликає розщеплення рівнів, а також зміна ймовірності спектроскопічних переходів. Остання подія впливає на інтенсивність спектра.

Завданням практичної спектроскопії є розробка приладів і методів для використання їх в аналітичних цілях - для виконання якісного і кількісного аналізу зразків різноманітних речовин і матеріалів: промислових, геологічних, біологічних і медичних. До теперішнього часу вже впроваджені в практику наукових і виробничих лабораторій чутливі методи спектрального аналізу і створені автоматизовані прилади, що дозволяють визначати вміст малих домішок, аж до рахунку окремих атомів або молекул. Цьому успіху практичної спектроскопії в значній мірі сприяли досягнення квантової електроніки. Квантова електроніка виросла на плечах спектроскопії і в свою чергу подарувала спектроскопії унікальні джерела електромагнітного випромінювання (лазери та мазери), а також методи лазерної спектроскопії надвисокої роздільної здатності. Надалі спектроскопія й квантова електроніка будуть розвиватися, збагачуючи один одного. [3].

Спектроскопічні методи можна класифікувати і відповідно до області електромагнітного випромінювання, який використано при аналізі. Ці області включають:

1) діапазон  $\gamma$ -випромінювання (довжини хвиль  $\lambda \sim 0,001-0,1$  нм); електромагнітне випромінювання, що випускається збудженими ядрами атомів;

2) рентгенівський діапазон (довжини хвиль  $\lambda \sim 10^{-10}-10^{-8}$  м  $\equiv 0,1$  нм), який відповідає енергії електронних переходів у внутрішніх електронних оболонках атомів;

3) ультрафіолетовий діапазон (180-400 нм), що відноситься до енергетичних переходів зовнішніх електронів;

4) видимий діапазон (400-780 нм), пов'язаний з енергетичними переходами зовнішніх електронів;

5) ближня інфрачервона область (0,78-2,5 мкм), пов'язана з переходами між коливальними рівнями енергії;

6) дальня інфрачервона область (2,5-50 мкм), пов'язана з переходами між коливальними рівнями;

7) мікрохвильовий діапазон (50 мкм-1 см), що відноситься до переходів між обертальними станами молекул;

8) діапазон радіохвиль, що використовується в електронному парамагнітному резонансі (~ 3 см), який відповідає переходам неспарених електронів у магнітному полі;

9) діапазон радіохвиль, що використовується в електронному парамагнітному резонансі (0,6-10 м), що відносяться до ядерних спінах у магнітному полі.

Більш ранні спектральні методи, починаючи від перших досліджень Р. В.Бунзена і Г.Р. Кірхгофа, виконаних у 1860-і рр., використовували тільки випромінювання у видимій області і тому називалися *оптичними*.

У процесі спектрального аналізу отримують аналітичний сигнал, положення якого в реєстрованому спектрі залежить від енергії, частоти випромінювання, довжини хвилі або хвильового числа. [1]

Часто під спектральним аналізом розуміють тільки атомно-емісійний спектральний аналіз - метод елементного аналізу, заснований на вивченні спектрів випускання вільних атомів та іонів у газовій фазі в області довжин хвиль 150-800 нм.

Пробу досліджуваної речовини вводять в джерело випромінювання, де відбуваються її випаровування, дисоціація молекул і збудження утворених атомів (іонів). Останні випускають характеристичне випромінювання, яке надходить у реєструючий пристрій спектрального приладу.

При якісному спектральному аналізі спектри проб порівнюють зі спектрами відомих елементів, наведених у відповідних атласах і таблицях спектральних ліній, і таким чином встановлюють елементний склад аналізуючої речовини. При кількісному аналізі визначають кількість (концентрацію) шуканого елемента в речовині по залежності величини аналітичного сигналу (щільність почорніння або оптична щільність аналітичної лінії на фотопластинці; світловий потік на фотоелектричний приймач) шуканого елемента від його вмісту в пробі. Ця залежність складним чином визначається багатьма важко контрольованими факторами (валовий склад проб, їх структура, дисперсність, параметри джерела збудження спектрів, нестабільність реєструючих пристроїв, властивості фотопластинок і т.д.). Тому, як правило, для її встановлення використовують набір зразків для градування, які по валовому складу і структурі можливо більш близькі до аналізуючої речовини і містять відомі кількості елементів. Такими зразками можуть служити спеціально приготовані метали, сплави, суміші речовин, розчини, в т.ч. і стандартні зразки, що випускаються промисловістю. Для усунення впливу на результати аналізу неминучого відмінності властивостей

аналізованого і стандартних зразків використовують різні прийоми, наприклад, порівнюють спектральні лінії визначаючого елемента і, так званого, елемента порівняння, близького за хімічним і фізичним властивостям до обумовленому. При аналізі однотипних матеріалів можна застосовувати одні й ті ж градувальні залежності, які періодично коригують за перевіряючим зразкам. [5]

Чутливість і точність спектрального аналізу залежать головним чином від фізичних характеристик джерел випромінювання (збудження спектрів) - температури, концентрації електронів, часу перебування атомів у зоні збудження спектрів, стабільності режиму джерела тощо. Для вирішення конкретної аналітичної задачі необхідно вибрати відповідне джерело випромінювання, домогтися оптимізації його характеристик за допомогою різних прийомів - використання інертної атмосфери, накладення магнітного поля, введення спеціальних речовин, що стабілізують температуру розряду, ступінь іонізації атомів, дифузійні процеси на оптимальному рівні тощо. Через різноманіття взаємодіючих факторів при цьому часто використовують методи математичного планування експериментів.

При аналізі твердих речовин найбільш часто застосовують дугові (постійного і змінного струму) та іскрові розряди, що живляться від спеціально сконструйованих стабілізуючих генераторів (часто з електронним керуванням). Створені також універсальні генератори, за допомогою яких отримують розряди різних типів із змінними параметрами, що впливають на ефективність процесів збудження досліджуваних зразків. Твердий електропровідний зразок безпосередньо може служити електродом дуги або іскри; не проводять струм тверді зразки і порошки поміщають у поглиблення вугільних електродів тій чи іншій конфігурації. У цьому випадку здійснюють як повне випаровування (розпилення) аналізованого речовини, так і фракційне випаровування останнього і збудження компонентів зразка у відповідності з їх фізичними і хімічними властивостями, що дозволяє підвищити чутливість і точність аналізу. Для посилення ефекту фракціонування випаровування широко застосовують добавки до аналізу речовини реагентів, що сприяють утворенню в умовах високотемпературної  $[(5-7) \cdot 10^3 \text{ K}]$  вугільної дуги легколетких сполук (фторидів, хлоридів, сульфідів тощо) визначаючих елементів. [5]

Спектральні методи аналізу в поєднанні з методами розділення і концентрації досліджуваної речовини - область інструментальних методів аналізу, яка інтенсивно розвивається. Вони дозволяють проводити експресне детектування ультрамікрокількість речовини (аж до поодиноких атомів і молекул).

Спектральний аналіз застосовують у наукових дослідженнях, з його допомогою відкривають хімічні елементи, досліджують археологічні об'єкти, встановлюють склад небесних тіл тощо. Спектральний аналіз широко застосовується також для контролю технологічних процесів (зокрема, для встановлення складу вихідної сировини, технологічних і готових продуктів), дослідження об'єктів навколишнього середовища. За допомогою спектрального

аналізу можна визначати практично всі елементи періодичної системи в досить широкому діапазоні змістів - від 10-7% (пкг/мл) до десятків відсотків (мг/мл). Переваги спектрального аналізу: можливість одночасного визначення в малій кількості речовини великої кількості елементів (до 40 і більше) з досить високою точністю, універсальність методичних прийомів при аналізі різних речовин, відносна простота і доступність апаратури.

Високий рівень автоматизації спектрального аналізу дозволяє включати цей метод в автоматизовані системи аналітичного контролю та управління технологією виробництва.

### Література

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 2: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Н.В. Алов и др.] ; под ред. А.А.Ищенко. – М. : Издательский центр «Академия», 2010. – 416 с.
2. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. – М.: Мир, 1985. – 386 с.
3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. – М.: Мир, 1987. – 368 с.
4. Зайдель А.Н., Основы спектрального анализа. – М., 1965. – 323 с.
5. Лебедев В.В. Техника оптической спектроскопии. – М: Изд. МГУ, 1986. – 352 с.

***Анотація.** Юрченко А.О. Спектральні методи досліджень. Засобом для отримання інформації про речовину служать явища взаємодії електромагнітного або корпускулярного випромінювання з речовиною. До числа таких явищ відносять процеси випромінювання, поглинання, розсіювання та відбиття світла, дисперсію оптичного обертання, фотоефект і розсіювання електронів. Методи засновані на цих процесах називають спектральними методами дослідження. Аналізуючи зміну характеристик випромінювання після акту взаємодії з речовиною, можна судити про властивості речовини і про його складові.*

***Ключові слова.** Спектр, спектральні методи, аналіз, дослідження речовини.*

***Аннотация.** Юрченко А.А. Спектральные методы исследования. Средством для извлечения информации о веществе служат явления взаимодействия электромагнитного или корпускулярного излучения с веществом. К числу таких явлений относят процессы излучения, поглощения, рассеяния и отражения света, дисперсию оптического вращения, фотоэффект и рассеяние электронов. Методы основаны на этих процессах называют спектральными методами исследования. Анализируя изменение характеристик излучения после акта взаимодействия с веществом, можно судить о свойствах вещества и о его составляющих.*

***Ключевые слова.** Спектр, спектральные методы, анализ, исследование вещества.*

**Summary.** *Yurchenko A.O. Spectral methods. Means for extracting information about the substance of interaction of electromagnetic phenomena are, or corpuscular radiation with matter. To number of such phenomena refer processes of radiation, absorption, dispersion and light reflection, dispersion of optical rotation, a photoeffect and dispersion of electrons. Methods are based on these processes call spectral methods of research. Analyzing change of characteristics of radiation after the interaction act with substance, it is possible to judge properties of substance and its components.*

**Key words.** *Spectrum, spectral methods, the analysis.*