

Раздел 5. Спектроскопические ОИС

ЛК № 6 Основы абсорбционной спектрофотометрии. Принцип действия инфракрасных спектрофотометров и их применение в промышленных лабораториях. Инфракрасные проточные анализаторы

Спектроскопические ОИС

Спектроскопия изучает оптические спектры атомов и молекул, что является основой *спектрального анализа* (с.а.) строения и состава вещества. Спектральный анализ – это физический метод определения качественного и количественного состава вещества на основе изучения его спектров.

Под *спектром* понимают распределение энергии поглощаемой, излучаемой или рассеиваемой веществом в шкале частот или длин волн. На рис. 6.1 и 6.2 представлены некоторые виды спектров.

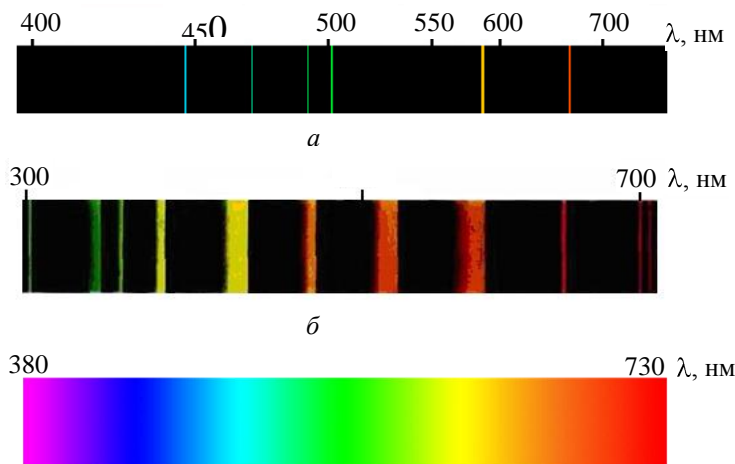


Рис. 6.1. Виды спектров испускания:
a – линейчатый спектр испускания атома гелия He; *б* – полосатый спектр испускания молекулы йода I₂; *в* – сплошной спектр солнечного света

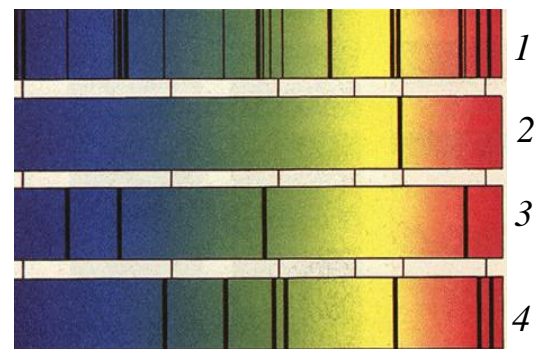


Рис. 6.2. Спектры поглощения:
 1 – солнечный; 2 – натрия;
 3 – водорода; 4 – гелия

Разложение интегрального излучения в спектр может быть осуществлено с использованием либо *явления дисперсии*, либо *явления дифракции*.

Как известно, показатель преломления n вещества зависит от длины волны λ излучения. Зависимость $n = f(\lambda)$ называется *дисперсией вещества*. Для большинства оптических материалов, в том числе оптических стекол, имеет место нормальная дисперсия, т.е. при уменьшении λ показатель преломления возрастает. Вследствие этого с уменьшением длины волны излучения увеличивается угол преломления, так, в видимой области фиолетовые лучи преломляются наиболее сильно, а красные лучи – наиболее слабо. Разложение в спектр естественного света преломляющей призмой иллюстрирует рис. 6.3.

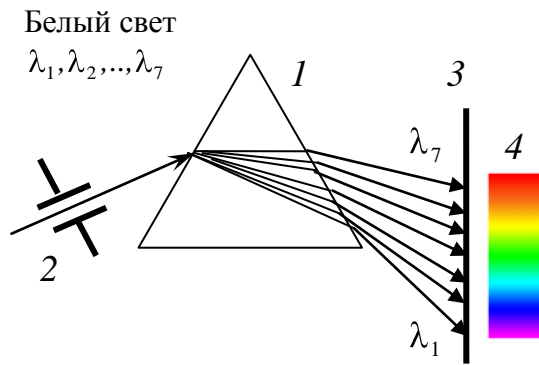


Рис. 6.3 – Разложение естественного света в спектр: 1 – призма; 2 – устройство, формирующее узкий световой луч; 3 – экран; 4 – спектр естественного света

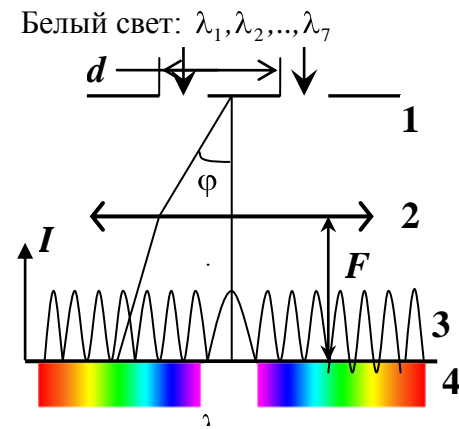


Рис. 6.4. Разложение в спектр естественного света: 1 – дифракционная решетка; 2 – собирающая линза; 3 – экран; 4 – спектр естественного света (порядок спектра $k = 1$). I – интенсивность света

На рис. 6.4 представлено разложение в спектр естественного света с помощью дифракционной решетки. Так как положение максимума освещенности пропорционально длине волны λ : $d \sin \varphi = \pm m \lambda$ (d – постоянная дифракционной решетки; φ – угол дифракции; k – порядок максимума), то в солнечном свете больше всего отклоняется красный луч, меньше всего – фиолетовый.

В таблице 6.1 представлена шкала электромагнитных волн и оптическая область спектра. Оптическую область спектра принято подразделять на инфракрасную (ИК), видимую и ультрафиолетовую (УФ) области (табл. 6.2).

В соответствии с рабочей областью частот различают радиочастотную, инфракрасную, видимую, ультрафиолетовую, рентгеновскую и γ -спектроскопию.

Таблица 6.1. Шкала электромагнитных волн

Вид излучения	Радио волны	Световые волны			Рентгеновское излучение	γ -излучение
		ИК	Видимый свет	УФ		
λ , м	$10^3 - 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4} - 7,6 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7} - 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9} - 6 \cdot 10^{-12}$	$< 6 \cdot 10^{-12}$
ν , Гц	$3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{11} - 3,9 \cdot 10^{14}$	$3,9 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19}$	$> 5 \cdot 10^{19}$

В зависимости от характера исследуемых спектров различают: *эмиссионный с.а.* (по спектрам испускания), дающий элементарный состав пробы, *абсорбционный с.а.* (по спектрам поглощения в газе, твердом теле или жидкости), позволяющий определить как элементарный, так и молекулярный состав вещества, с.а. по спектрам *комбинационного рассеяния, люминесценции, с.а. по рентгеновским спектрам.*

В соответствии с решаемыми задачами с.а. можно разделить на 1) с.а. элементарного состава вещества или *атомный* с.а. по спектрам испускания, поглощения, люминесценции и по рентгеновским спектрам, и 2) *молекулярный* с.а. по спектрам поглощения во всех областях спектра, люминесценции и комбинационного рассеяния, позволяющий определить молекулярный состав вещества.

Атомный с.а. обладает высокой чувствительностью (определяются примеси кон-

центрацией 10^{-5} - 10^{-6} %), дает возможность определять состав образцов очень малой массы (десятки мкг). Это основной метод контроля в машиностроении, металлургии, геологии, атомной индустрии, астрофизики и др.

Качественный с.а. состоит в обнаружении и отождествлении в спектре испускания анализируемого вещества спектральных линий, принадлежащих искомому элементу, количественный с.а. основан на связи между интенсивностью спектральных линий и концентрацией. Процедура с.а. состоит из следующих операций: 1) отбор и подготовка пробы; 2) возбуждение спектра; 3) регистрация спектра с помощью спектрального прибора; 4) анализ спектра.

Среди различных методов молекулярного анализа наибольшее значение имеет анализ по ИК-спектрам поглощения и по спектрам комбинационного рассеяния.

Спектроскопия является одним из перспективных физических методов исследования вещества. В основе спектроскопического метода лежит изучение взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Объектами спектроскопического исследования могут быть самые разнообразные вещества в любых агрегатных состояниях.

Физические основы спектроскопии.

Современная спектроскопия целиком базируется на квантовой теории.

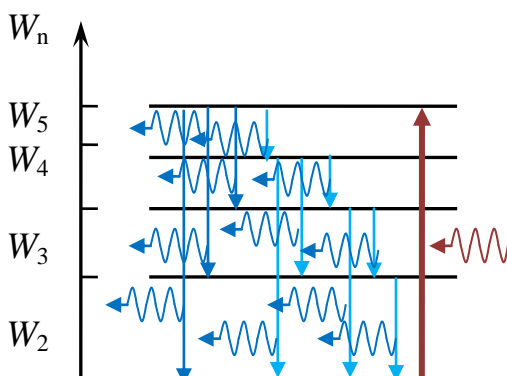


Рис. 6.5

Таблица 6.2.

Условное деление оптического излучения на поддиапазоны.

Границы поддиапазонов	λ , мкм
Вакуумная УФ область	0,010 – 0,185
Ближняя УФ область	0,185 – 0,380
Видимый свет:	0,380 – 0,760
фиолетовый	0,380 – 0,45
синий	0,45 – 0,48
голубой	0,48 – 0,51
зеленый	0,51 – 0,55
желто-зеленый	0,55 – 0,575
желтый	0,575 – 0,59
оранжевый	0,59 – 0,62
красный	0,62 – 0,76
Ближняя ИК область	0,76 – 3,0
Средняя ИК область	3,0 – 50
Дальняя ИК область	50 - 1000

Атомные спектры определяются энергией электронов в поле атомного ядра и их взаимодействием. Согласно первому постулату Бора, любая *атомная система* является устойчивой лишь в определенных стационарных состояниях. Этим состояниям системы отвечает набор энергетических уровней энергии W (рис. 6.5).

Переходы системы из одного стационарного состояния в другое могут быть излучательными и безизлучательными. Предметом изучения спектроскопии являются излучательные

переходы. В соответствии со вторым постулатом Бора, электромагнитное излучение, связанное с переходом системы из одного стационарного состояния в другое, является монохроматическим; его частота

$$\nu = \frac{W_i - W_k}{h}, \quad (6.1)$$

где h -постоянная Планка; W_i, W_k -энергии соответствующих уровней. Равенство (6.1) определяет положение соответствующей переходу спектральной линии или полосы в шкале энергий переходов.

Если в процессе перехода энергия атомной или молекулярной системы повышается, происходит *поглощение* электромагнитного излучения атомом или молекулой. В схеме уровней поглощение отмечено вертикальной стрелкой, направленной вверх. Если система отдает квант энергии, то имеет место акт *излучения* (отмечен стрелкой, направленной вниз) – рис. 6.5.

Молекулярные спектры гораздо сложнее атомных, т.к. каждый электрон находится в кулоновском поле нескольких ядер. Полную энергию молекулы можно считать равной сумме электронной, колебательной и вращательной энергий

$$W \approx W_{\text{эл}} + W_{\text{кол}} + W_{\text{вр}}, \quad (6.2)$$

где $W_{\text{эл}}$ - энергия движения электронов относительно ядер, $W_{\text{кол}}$ - энергия колебаний ядер, $W_{\text{вр}}$ - энергия вращения ядер. Из теории и эксперимента следует, что

$$W_{\text{эл}} \gg W_{\text{кол}} \gg W_{\text{вр}}. \quad (6.3)$$

Каждая из входящих в выражение (6.2) энергий квантуется (определяется квантовыми числами), ей соответствует набор дискретных энергетических уровней. $W_{\text{кол}}$ - энергия колебаний определяется соотношением

$$W_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (6.4)$$

где $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, $v = 0, 1, 2, \dots$

$W_{\text{вр}}$ - энергия вращения ядер определяется соотношением

$$W_r = B j(j + 1), \quad (6.5)$$

где $B = \frac{\hbar^2}{2I}$, $j = 0, 1, 2, \dots$

При переходе из одного энергетического состояния в другое поглощается или испускается энергия. На рис. 6.6 схематически представлены уровни энергии двухатомной молекулы. Доказано, что $W_{\text{эл}} \approx 1 \div 10$ эВ, $W_{\text{кол}} \approx 10^{-2} \div 10^{-1}$ эВ, $W_{\text{вр}} \approx 10^{-5} \div 10^{-3}$ эВ. Структура энергетических уровней молекул и правила отбора

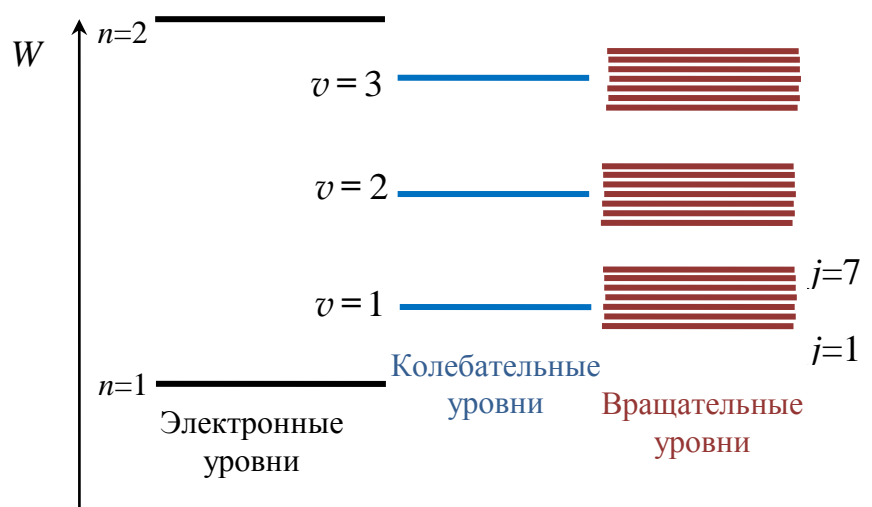


Рис. 6.6 Уровни энергии двухатомной молекулы

(например, изменение квантовых чисел, соответствующих как колебательному, так и вращательному движению, должно быть равно ± 1) определяет их спектр излучения, возникающий при квантовых переходах между соответствующими энергетическими уровнями.

При разных типах переходов между уровнями возникают различные типы молекулярных спектров. Это электронные, колебательные, вращательные, электронно-колебательные и колебательно-вращательные спектры. Вращательные полосы располагаются, как правило, в дальней инфракрасной, колебательные – в инфракрасной, электронные – в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Поэтому спектр молекулы достаточно сложный.

Типичные молекулярные спектры - полосатые, представляющие собой совокупность более или менее узких полос в ультрафиолетовой, видимой и ИК областях спектра. Полосы представляют собой тесно расположенные линии. Структура молекулярных спектров различна для различных молекул и с увеличением числа атомов в молекуле усложняется. Колебательными и вращательными спектрами обладают только многоатомные молекулы, двухатомные их не имеют.

Молекулярные спектры (в том числе и спектры комбинационного рассеяния) применяются для исследования строения и свойств молекул, используются в молекулярном спектральном анализе, лазерной спектроскопии, квантовой электронике и т.д.

Основы абсорбционной спектрофотометрии.

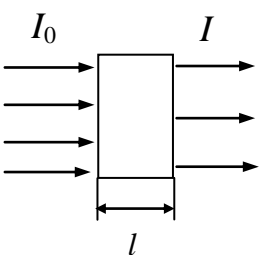


Рис. 6.7

Основной закон современной прикладной спектроскопии носит название закона Бугера-Ламберта-Бера. Согласно этому закону, если на плоскопараллельный образец (рис. 6.7) падает монохроматический световой поток, то интенсивность I_0 падающего светового потока и интенсивность I прошедшего через образец светового потока связаны соотношением:

$$I = I_0 e^{-kl} = I_0 e^{-\epsilon c l} \quad (6.6)$$

Здесь k и ϵ - коэффициенты поглощения и экстинкции вещества, l – толщина слоя, c – концентрация раствора.

Величина $T = \frac{I}{I_0}$ называется коэффициентом пропускания; величина

$D = \lg \frac{1}{T} = kl = \epsilon c l$ называется оптической плотностью.

При графическом построении спектров на оси абсцисс откладывают длину волны λ , частоту ν или волновое число $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. На оси ординат в спектрах поглощения откладывают величины T , D , k или. В спектрах излучения и рассеяния на оси ординат откладывают обычно интенсивность, пропорциональную относительному числу испускаемых или рассеиваемых квантов в единицу времени.

Спектральные приборы

Для изучения спектров используют приборы, называемые спектральными. Они разлагают электромагнитное излучение на монохроматические составляющие - в спектр частот или длин волн и позволяют измерить частоту и интенсивность монохроматических составляющих излучения.

Современный оптико-электронный спектральный прибор представляет собой сложное устройство, осуществляющее преобразование сигналов различных типов. Он состоит из оптических и электронных систем, физические принципы работы которых существенно отличаются.

По способу регистрации спектра различают приборы:

- а) с визуальной регистрацией (приемник излучения - глаз);
- б) с фотографической регистрацией (запись информации на фотопластинку или пленку);
- в) с фотоэлектрической регистрацией - регистрация осуществляется фотонными приемниками лучистой энергии (фотоэлементы, ФЭУ, фоторезисторы, фотодиоды) и тепловыми приемниками (болометрами, термопарами, оптико-акустическими приемниками).

Спектральные приборы, основанные на фотографическом методе регистрации спектра (на фотопластинке, фотопленке), носят название спектрографов. В настоящее время спектрографы имеют ограниченную применимость.

Спектральные приборы, основанные на фотоэлектрическом принципе регистрации спектров, называются спектрометрами или спектрофотометрами.

Все спектральные приборы имеют общее строение. Они состоят из 3-х основных частей (рис. 6.8):

I – Система возбуждения излучения – источник излучения 1, которое меняет свои свойства при прохождении через объект, объект исследования 2, осветительная система 3;

II – Спектральная система, позволяющая анализировать спектральные характеристики поступающего на вход излучения - входная S_1 , выходная диафрагмы S_2 (щели), входной O_1 , выходной объективы O_2 , диспергирующая система D (призма или дифракционная решетка);

III – Приемно-регистрационная система, преобразующая информацию с выхода спектральной системы к виду, удобному для дальнейшего анализа - приемник энергии 4, блок предварительной обработки информации 5, устройства отображения информации 6.

Спектрометр, предназначенный для получения молекулярных спектров поглощения и излучения в оптическом диапазоне частот, состоит из узлов, схема расположения которых представлена на рис. 6.9.

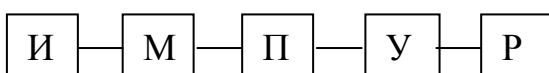


Рис. 6.9

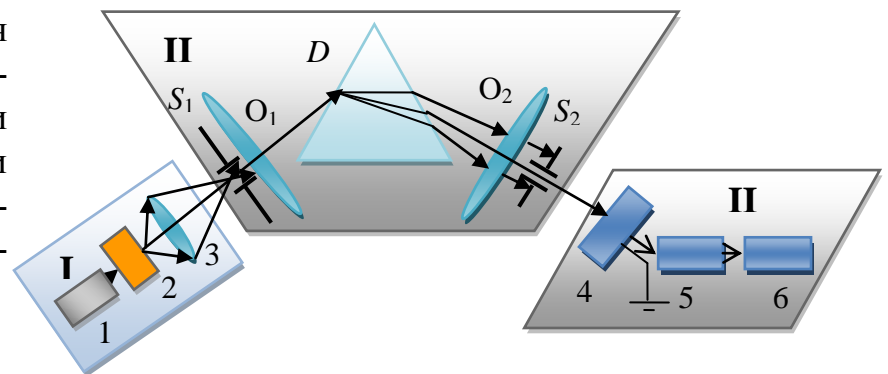


Рис. 6.8. Принципиальная схема спектрального прибора:

I – система возбуждения излучения; II – спектральная система; III – приемно-регистрационная система

Источник излучения (И) имеет сплошной спектр, если изучается поглощение, и линейчатый спектр, если он предназначен для возбуждения люминесценции.

Монохроматор (М) является главной оптической частью любого спектрометра. Основным элементом монохроматора служит так называемый диспергирующий элемент – призма или дифракционная решетка, которые осуществляют процесс разложения падающего на них излучения в спектр.

Приемник излучения (П) трансформирует энергию светового излучения в энергию электрических импульсов.

Усилительная система (У) обеспечивает усиление поступающих с приемника электрических сигналов и при необходимости их детектирование.

Регистрирующее устройство (Р) позволяет производить отсчет и запись сигналов. В качестве регистрирующего устройства могут использоваться гальванометр, осциллограф, самописец и др.

Существуют однолучевые и двухлучевые спектрометры.

Однолучевым спектрометром называется прибор, в котором процесс получения спектра требует последовательного выполнения двух операций: сначала измеряют спектр источника излучения без образца, а затем – после прохождения излучения через образец.

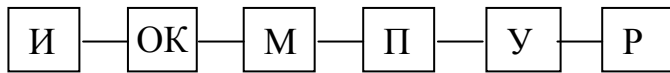


Рис. 6.10

Блок-схема однолучевого прибора изображена на рис. 6.10. Образец (О)

располагается между источником излучения и монохроматором.

Однолучевые спектрометры имеют ограниченное применение, так как получение спектрограмм требует кропотливых расчетов.

Принципиальная схема *двухлучевого* спектрометра представлена на рис. 6.11. Световой поток от источника И делится на два пучка, один из которых проходит через воздух, а другой – через образец. После этого оба потока сходятся на диске Д модулятора, при вращении которого на приемник излучения П попадают попеременно световые пучки то из канала сравнения, то из канала образцов. Из-за поглощения в образце эти потоки не являются одинаковыми. В приемнике излучения возникает переменный электрический сигнал, который усиливается и подается на балансный мотор БМ.

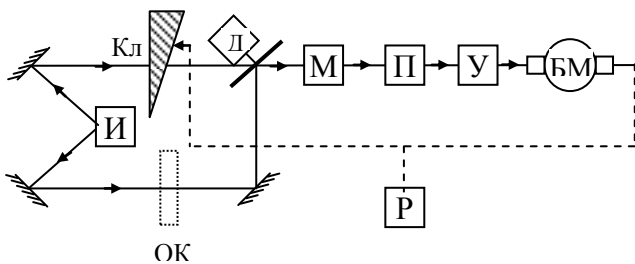


Рис. 6.11. Двухлучевой спектрометр

И-источник, Кл-фотометрический клин, Д-модулятор, М-монохроматор, П-приемник, У-усилитель, Р-регистрирующая система, БМ-балансный мотор

Мотор приводит в движение компенсирующее устройство – фотометрический клин Кл, который перемещается до тех пор, пока интенсивности обоих пучков уравниваются. Перемещение клина связано с пером самописца, которое чертит на диаграммной бумаге спектральную кривую пропускания.

Двухлучевыми являются спектрометр отечественного производства ИКС-14, автоматизированный прибор фирмы Цейсс (ГДР) UR-20 и др.

Принцип действия инфракрасных спектрофотометров и их применение в промышленных лабораториях.

ИК спектрометры нашли широкое применение в научно-исследовательских, аналитических и промышленных лабораториях.

ИК-спектроскопия в первую очередь нашла широкое применение в аналитической химии. *ИК-спектр любого химического соединения имеет совершенно определенный характер и является такой же характеристикой соединения, как, например, температура плавления, показатель преломления и другие физические константы данного соединения.* Поэтому, при сравнении двух соединений идентичность их ИК-спектров поглощения почти всегда указывает на идентичность соединений. Таким образом, по виду полученных спектров можно произвести качественный анализ.

Для количественно анализа необходимо определять относительные или абсолютные значения интенсивности полос поглощения спектра. При этом считают, что интенсивность поглощения падающего монохроматического излучения веществом зависит от его концентрации в данном соединении.

Прибор для спектральных исследований характеризуется следующими параметрами: 1) рабочим диапазоном длин волн; 2) дисперсией; 3) зависимостью дисперсии от длины волны; 4) разрешающей силой в рабочем диапазоне спектра.

Спектральные приборы для ИК-области состоят из источника излучения, монохроматора и фотометрической части с регистрирующим устройством.

Источник с непрерывным спектром в ИК-области необходим для изучения спектров поглощения. Наиболее часто применяют такие источники излучения как штифт Нернста (палочки из оксида циркония или иттрия, разогретые до 1100 К) или глобары (стержни из карбида кремния, 1700 К), лазеры с перестраиваемой длиной волны. В качестве диспергирующих элементов используются призмы из галогенидов щелочных материалов, прозрачные в ИК-области, или дифракционные решетки, которые имеют от 50 до 2400 штрихов на 1 мм. До 3,8 мкм применяют кварцевые призмы, до 6 мкм - LiF, до 9 мкм - CaF₂, до 15 мкм - NaCl, до 25 мкм - KBr, до 40 мкм - KI, до 50 мкм - CsI. Т.к. эти материалы гигроскопичны, их необходимо защищать от влаги. Дифракционные решетки применяют в ближней ИК-области, когда необходима высокая разрешающая способность. За пределами прозрачности большинства материалов в далекой ИК-области применяют отражательные дифракционные решетки - эшелетты (рис. 6.12), которые получают нанесением ступенчатых штрихов на металлическое зеркало. В некоторых спектральных приборах вместо монохроматора используют набор узкополосных ИК-фильтров с высокой чувствительностью. Для определения величины излучения на выходе из монохроматора применяют фотометрическое устройство.

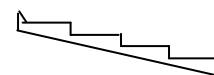


Рис. 6.12

В качестве приемников излучения преимущественно применяют болометры (действие основано на изменении электрического сопротивления при нагревании его вследствие поглощения измеряемого излучения). В специальных случаях применяются акустические детекторы (ячейки Голея) и фотополупроводники.

Особой проблемой является создание измерительных кювет. Их окна должны быть изготовлены из материалов, прозрачных в рабочей области спектра.

В промышленных лабораториях ИК спектрометры применяют для качественного и количественного анализа веществ. В основе анализа лежит следующее положение: колебаниям определенных групп атомов соответствуют характерные спектральные полосы. Так, группе C=C соответствует полоса 1650 см⁻¹, группе C=O – полоса около 1700 см⁻¹, группам CH, CH₂, CH₃ – полосы в области от 2800 до 3100 см⁻¹. Таким образом, ИК спектры коррелируются со структурой молекулы.

ИК спектроскопия применяется для идентификации компонентов в смесях, анализа полимеров, определения содержания кварца в промышленной пыли, углекислого газа в рудах и пр.

Для ИК анализа характерна высокая производительность и быстрота (около 10 мин приборного времени на один анализ). Однако ИК спектрометры являются дорогими приборами с трудоемким обслуживанием.

Инфракрасные проточные анализаторы

Для непрерывного повседневного контроля количественного содержания определенного компонента в потоке заводского продукта применяют упрощенные ИК-приборы - *инфракрасные проточные анализаторы*. Они должны удовлетворять следующим требованиям: достаточной чувствительностью к концентрации интересующего компонента и высокой надежностью; работать с нужной точностью и воспроизводимостью довольно длительное время; быть простыми в устройстве, чтобы их можно было легко отремонтировать. Принцип действия ИК-анализатора основан на регистрации поглощения излучения данным анализируемым веществом в определенной области ИК-спектра.

Обычно выделяют три основных типа заводских проточных ИК анализаторов: *без диспергирующего элемента, с диспергирующим элементом и с узкополосным интерференционным фильтром*. Кроме того, существует много модификаций этих трех основных типов ИК анализаторов.

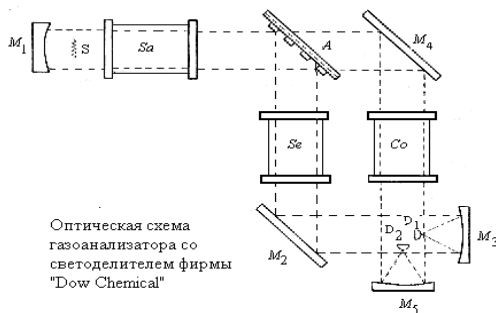


Рис. 6.13 *S*-нихромовая спираль, *A, M*-зеркала, *Sa*-ОК, *Se*-настроечная камера, *Co*-компенсирующую камеру, *D₁, D₂*-приемники излучения

Оптическая схема типичного *ИК анализатора без диспергирующего элемента* – так называемого газоанализатора со светоделителем приведена на рис. 6.13. Нихромовая спираль служит источником ИК излучения. Зеркало *M₁* посылает параллельный пучок лучей через *рабочую кювету с образцом* на светоделитель *A*. Отраженный пучок проходит через настроечную камеру *Se*, отражается от зеркала *M₂* и фокусируется вогнутым зеркалом *M₃* на приемник излучения *D₁*.

Прошедший пучок отражается от зеркала *M₄*, проходит через компенсирующую камеру и далее вогнутым зеркалом *M₅* фокусируется на приемник излучения *D₂*.

Настройку прибора производят, заполняя настроечную и компенсирующую камеры соответствующими газами. В компенсирующей камере концентрация контролируемого газа в смеси соответствует установленной нормативной документацией. По измерению небольшой разницы в потоках излучений, падающих на приемники, можно определить концентрацию *одного компонента* во всей совокупности веществ, содержащихся в продукте.

ИК анализаторы с диспергирующими элементами, которые содержат призму или дифракционную решетку, более совершенны. Они позволяют определить отдельный компонент многокомпонентной смеси с довольно сложным спектром.

ИК анализаторы с диспергирующими элементами в зависимости от устройства настраиваются на одну, две или несколько длин волн. В последнем случае анализаторы позволяют определять не один компонент в многокомпонентной смеси, а весь продукт в целом. ИК анализаторы работают в области спектра от 0,7 до 25 мкм.

Появление качественных узкополосных пропускающих фильтров, для которых используются многослойные интерференционные покрытия, позволило создать *проточные анализаторы с полосовыми интерференционными фильтрами*. Они построены по принципу компенсации изменений, происходящих в пучке с одной длиной волны, и работают до 10 мкм.

В настоящее время в проточных ИК анализаторах применяют лазеры.

Эти приборы широко применяются для контроля и управления производственными процессами, а также для обеспечения безопасности обслуживания, сигнализируя об опасной концентрации в воздухе взрывоопасных или ядовитых веществ.