

Вступ до курсу “Спектроскопічні методи аналізу”

Спектроскопічні методи аналізу речовин – це найпоширеніші та найінформативніші методи, які знайшли широке застосування в різних галузях промисловості і науки. За їх допомогою проводять:

- ідентифікацію сполук – встановлення будови;
- визначення якісного і кількісного складу сумішей неорганічних і органічних речовин;
- визначення енергетичних і геометричних характеристик атомів і молекул;
- вивчення внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій;
- дослідження кінетичних параметрів і інтермедіатів хімічних реакцій.

Спектроскопічні методи ґрунтуються на взаємодії речовини з **електромагнітним випромінюванням**. Ця взаємодія супроводжується явищами, найважливішими з яких є **випускання** (емісія, випромінювання), **поглинання** і **розсіювання** електромагнітного випромінювання атомами, молекулами чи іонами речовини.

Сигнали, які виникають при цьому, несуть якісну і кількісну інформацію про речовину, тобто вони зв'язані з природою і кількістю речовини. Ці сигнали фіксують і вивчають у вигляді **спектрів** – сукупності довжин хвиль, частот або енергій фотонів, з яких складається випромінювання, випущене або поглинуте частинками речовини.

Спектр – це найважливіша характеристика здатності частинок речовини до випускання, поглинання чи розсіювання електромагнітного випромінювання. Спектр може бути дискретним (смугастим або лінійчастим) чи суцільним.

Щоб зрозуміти, як виникають спектроскопічні сигнали, і як вони пов'язані з природою і кількістю речовини, треба знати природу електромагнітного випромінювання і будови речовини. **Електромагнітне випромінювання (ЕВ)** – це вид енергії, яка існує у формі світла, теплового та ультрафіолетового випромінювання, мікро- і радіохвиль, гама- та рентгенівських променів і поширюється у вакуумі зі швидкістю близько 300 000 км/с. ЕВ має подвійну природу. Характеристиками електромагнітного випромінювання з хвильової точки зору є довжина хвилі (λ), частота (ν) і хвильове число $\tilde{\nu}$. Згідно корпускулярної теорії електромагнітне випромінювання розуміють як потік частинок (фотонів, квантів світла), що характеризуються певною енергією. Визначення складу суміші і концентрацій кожного з її компонентів можливе завдяки відмінностям у взаємодії світла з різними речовинами органічної і неорганічної природи.

З окремими областями електромагнітного спектра пов'язані різні методи аналізу. У таблиці нижче наведено огляд цих методів у взаємозв'язку з відповідними спектральними діапазонами і характером процесів, що протікають при взаємодії випромінювання з речовиною.

Методи спектроскопії та процеси, які їм відповідають

Метод	Енергія фотонів, λ , м	Процес
Радіочастотна спектроскопія (ЯМР, ЕПР)	$10^{-10} - 10^{-1}$	Зміна спінового стану ядер і електронів
Мікрохвильова	$10^{-1} - 10^{-3}$	Зміна обертальних станів
Оптична спектроскопія УФ Видима	$2 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$ $4 \cdot 10^{-7} - 7,5 \cdot 10^{-7}$	Зміна станів оптичних (валентних) електронів
Інфрачервона спектроскопія	$10^{-3} - 10^{-6}$	Зміна коливних рівнів молекул
Рентгенівська	$10^{-8} - 10^{-10}$	Зміна стану внутрішніх електронів
Ядернофізична	$10^{-10} - 10^{-13}$	Реакції ядер

Крім класифікації за типом електромагнітного випромінювання спектроскопію можна класифікувати за рядом **інших ознак**:

1. За характером взаємодії випромінювання з речовиною спектроскопію ділять на спектроскопію поглинання (абсорбційна), випускання (емісійна), розсіювання (комбінаційного розсіювання) і відбивання (спектроскопія відбивання). Сюди відносять також методи, основані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання.

2. За досліджуваними об'єктами спектроскопію найчастіше поділяють на атомну і молекулярну.

Атомна спектроскопія вивчає енергетичні переходи між електронними орбіталями атомів.

Методи атомної спектроскопії:

- атомно-абсорбційна спектроскопія;
- атомно-емісійної спектроскопія;
- атомна флуоресценція

Молекулярна спектроскопія вивчає енергетичні переходи між електронними, коливальними, обертальними рівнями енергії молекул.

Методи молекулярної спектроскопії:

- оптична спектроскопія (УФ- і видима спектроскопія);
- інфрачервона спектроскопія;
- спектроскопія комбінаційного розсіювання світла;
- мікрохвильова спектроскопія;
- ядерний магнітний резонанс;

- електронний парамагнітний резонанс;
- мас-спектрометрія.

3. За способом реєстрації спектру методи ділять на візуальні, фотографічні та фотоелектричні. Існують прилади візуального типу, в яких вимірювання виконують візуально, тобто за допомогою ока, та фотоелектричного типу, в яких інтенсивність випромінювання визначають за допомогою фотоелементів. У фотографічних методах для реєстрації аналітичного сигналу використовують фотохімічні реакції (фотографію).

Кожний з цих методів має особливості, але всі вони базуються на певних законах фізики. Для цих методів характерно те, що вони певним чином взаємопов'язані, здатні доповнювати один одного за отриманою інформацією, але разом із тим їм притаманна і самостійність. Використання конкретного методу залежить від мети дослідження і поставлених завдань. Таке різноманіття підходів пов'язане з високою чутливістю спектроскопічних методів, вони дозволяють встановлювати структуру речовин у концентрації кілька сотих відсотків.

Спектроскопічні методи, крім самостійного використання в аналітичних дослідженнях, широко застосовуються для детектування (ідентифікації, визначення кількості та структурної організації тощо) ряду речовин при використанні інших аналітичних методів, зокрема хроматографічних, електрофоретичних, радіологічних та ін.

Лекція 1.

Тема. Ультрафіолетова та видима спектроскопія.

Мета. Поглибити знання студентів стосовно основних принципів УФ-видимої спектроскопії, детально познайомити їх із обладнанням (УФ-спектрофотометром), надати практичні навички, необхідні для роботи на УФ-спектрофотометрі, інтерпретації УФ-спектрів, що дасть змогу ідентифікувати досліджувані органічні та інші сполуки.

Вступ. Спектроскопію, що вивчає і досліджує спектри поглинання і відбиття в УФ- та видимій ділянці спектра – в оптичному діапазоні довжин бхвиль (10-760 нм) – ще називають **оптичною спектроскопією**. Випромінювання оптичного діапазону пов'язане з процесами, які відбуваються з участю зовнішніх (оптичних або валентних) електронів атомів. Останнім часом до оптичної спектроскопії відносять і методи, які використовують випромінювання інфрачервоного діапазону.

Ультрафіолетова спектроскопія – розділ спектроскопії, що вивчає і досліджує спектри поглинання і відбиття в УФ-області спектра, тобто від 400 нм до 10 нм.

Для багатьох хімічних сполук характерні сильні смуги поглинання в УФ- і видимій області, що створює переваги використання ультрафіолетової і видимої абсорбційної спектроскопії в спектральному аналізі. Різні молекули абсорбують опромінювання при різних довжинах хвилі. Спектр поглинання містить число смуг, які відповідають певним структурним групам досліджуваної молекули. Наприклад, абсорбція карбонільної групи ацетону спостерігається в УФ-області при тій же довжині хвилі, що і для діетилкетону.

Цей метод дозволяє відслідковувати кінетику хімічної реакції та її швидкість при вимірюванні спектрів поглинання через певні проміжки часу. Константа рівноваги K_p може бути також розрахована за допомогою УФ-спектрометричного методу. Після визначення оптимальних довжин хвиль для всіх компонентів (реагентів), які знаходяться у стані рівноваги, можна моніторити реакцію до досягнення її рівноважного стану і визначати концентрації реагуючих речовин при їх раніше зафіксованих довжинах хвиль. Так, $K_p = [\text{Продукти реакції}] / [\text{Вихідні реагенти}]$.

Іноді під спектрофотометрією розуміють розділ фізики, що об'єднує спектроскопію (як науку про спектри електромагнітного випромінювання), фотометрію і спектрометрію (як теорію і практику виміру інтенсивності і довжини хвилі (чи частоти) електромагнітного випромінювання); на практиці спектрофотометрію часто ототожнюють з оптичною спектроскопією.

План.

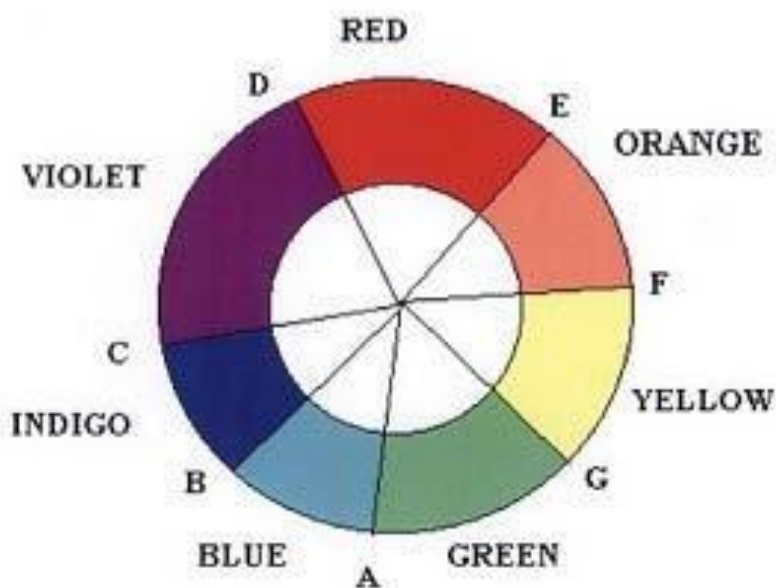
1. Історія відкриття методу.
2. Сутність методу.
3. Будова молекули. Повна внутрішня енергія молекули.
4. Походження молекулярних спектрів. Характеристика переходів між енергетичними рівнями і відповідних видів молекулярних спектрів.
5. Електронні спектри. Типи переходів електронів в молекулі.
6. Апаратурне обладнання.
7. Сфери застосування.

Зміст лекції

1. Історія відкриття методу

Перші пояснення спектру видимого світла було описано Ісааком Ньютоном у книзі "Оптика" та Йоганном Гете в роботі "Теорія Кольорів". Хоча, до їх повідомлень Роджер Бэкон спостерігав оптичний спектр в склянці з водою. Ньютон, який перший розклав світло через призму, використав термін

"спектр" (*лат. spectrum* – бачення, поява) у 1671 році, описуючи свої оптичні досліди. Ним було зафіксовано той факт, що коли промінь світла падає на поверхню скляної призми під кутом до неї, частина світла відбивається, а інша – проходить крізь скло, утворюючи різноколірні смуги. І. Ньютон припустив, що світло складається з потоку різнокольорових часток (корпускул), і що вони мають різну швидкість руху в прозорому середовищі. Тому, червоне світло рухалося швидше ніж фіолетове, оскільки червоний промінь, проходячи крізь призму, мав невеликий кут відхилення, на відміну від фіолетового – кут якого мав велике значення.



І. Ньютон розділив світло на сім кольорів: червоний, помаранчевий, жовтий, зеленій, блакитний, індиго і фіолетовий. Число сім вибрано з переконання, що існує зв'язок між кольорами, музичними нотами, об'єктами Сонячної системи і днями тижня. Людське око відносно слабо сприймає частоти кольору індиго, тому деякі люди не можуть відрізнити його від блакитного або фіолетового кольору. Тому досить часто пропонувалося вважати індиго не самостійним кольором, а лише відтінком фіолетового або блакитного (у країнах Західної Європи, США та Канади його включено до спектру, в Україні – індиго відповідає синьому кольору).

Згідно уявлень Гете, на відміну від Ньютона, спектр виникає при накладенні різних складових частин світла. Спостерігаючи за широкими променями світла, він виявив, що при проходженні через призму на краях променя проявляються червоно-жовті і блакитні лінії, між якими світло залишається білим, а спектр з'являється, якщо наблизити ці краї досить близько один до одного.

Довжини хвиль, що відповідають різним кольорам видимого випромінювання були уперше представлені 12 листопада 1801 року у Бекерівській лекції Томасом Юнгом. Дані величини отримані шляхом перерахунку довжини хвиль кілець Ньютона, які були ним одержані пропусканням через лінзу, що лежить на рівній поверхні, світла потрібного кольору, який було одержано розкладанням видимого світла призмою. Повторюючи експеримент для кожного з кольорів Юнг оформив отримані довжини хвиль у вигляді таблиці, які виразив у французьких дюймах (1 дюйм = 27,07 мм). Значення цих величини непогано корелюють сучасним даним (у нм), які прийнято для різних кольорів.

Колір	Діапазон довжин	Діапазон частот,	Діапазон енергій
	хвиль, нм	ТГц	фотонів, еВ
Фіолетовий	380–440	790–680	2,82–3,26
Синій	440–485	680–620	2,56–2,82
Блакитний	485–500	620–600	2,48–2,56
Зелений	500–565	600–530	2,19–2,48
Жовтий	565–590	530–510	2,10–2,19
Помаранчевий	590–625	510–480	1,98–2,10
Червоний	625–740	480–400	1,68–1,98

У 1821 році Йозеф Фраунгофер започаткував вимір довжин хвиль спектральних ліній, отримавши їх від видимого випромінювання Сонця за допомогою дифракційних ґраток, вимірявши кути дифракції теодолітом і перевівши в довжини хвиль. Як і Юнг, він виразив їх у французьких дюймах, які згодом були переведені в нанометри. Їх величини відрізняються від сучасних на одиниці. Таким чином, ще на початку ХІХ століття стало можливим вимірювати довжини хвиль видимого випромінювання з точністю до декількох нанометрів.

2. Сутність методу

УФ- та видима абсорбційна спектроскопія базується на вимірюванні ступеню ослаблення інтенсивності променя світла після його проходження через зразок або після відбиття від поверхні певного зразка. Вимірювання абсорбції (поглинання) може відбуватися на одній довжині хвилі, або у певному спектральному діапазоні. Багато молекул поглинають ультрафіолет або видиме світло. Поглинання світла у розчині підвищується і при цьому одночасно відбувається ослаблення інтенсивності променя. Поглинання (A) прямо пропорційне довжині шляху променю, що проходить через зразок (b), і концентрації (c) абсорбуючого

зразка. Закон Бугера-Ламберта-Бера, який описує цей процес, стверджує, що $A = \epsilon bc$, де ϵ – константа пропорційності, або молярний коефіцієнт абсорбції.

Світло, проходячи через будь-яке середовище, повністю або частково поглинається. Поглинання (абсорбція) світла пов'язане з перетворенням у речовині енергії електричного випромінювання у інші види енергії. З точки зору електронної теорії, взаємодія світла і речовини зводиться до взаємодії електромагнітного поля світлової хвилі з атомами і молекулами речовини. Енергія електромагнітної хвилі, яка затрачується на збудження коливальних, частково повертається у вигляді випромінювання вторинних хвиль, які випромінюються зарядженими частинками, що рухаються, а частково переходить у інші форми енергії, наприклад у енергію руху атомів, тобто у внутрішню енергію речовини. Інтенсивність світла при проходженні через речовину зменшується – здійснюється поглинання світла.

Розглянемо однорідну речовину товщиною d , на яку падає пучок паралельних монохроматичних променів інтенсивністю I_0 . При проходженні світла крізь поглинаючий шар речовини інтенсивність світла I послаблюється пропорційно товщині шару. Тому при проходженні світлом товщини шару dx зміна інтенсивності:

$$dI_x = -\alpha I_x dx, \quad (1)$$

де α – коефіцієнт пропорційності (лінійний коефіцієнт поглинання світла), який залежить від виду поглинаючої речовини та від довжини хвилі. Знак мінус вказує на те, що із збільшенням товщини шару поглинаючого середовища інтенсивність світла, що проходить через нього, зменшується. Після відокремлення змінних у рівнянні отримаємо:

$$\frac{dI_x}{I_x} = -\alpha \cdot dx. \quad (2)$$

Інтегруючи рівняння (2), одержимо:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = -\alpha \int_0^d dx. \quad (3)$$

Після інтегрування маємо:

$$\ln I - \ln I_0 = -\alpha d, \quad (4)$$

тобто:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}. \quad (5)$$

Отримане співвідношення називається **законом Бугера-Ламберта**. Фізичний зміст коефіцієнта поглинання α можна визначити з такої умови: зменшення інтенсивності світла в e раз здійснюється при товщині поглинаючого шару $d_e = 1/\alpha$.

Встановлено, що у випадку проходження світла через розчин поглинаючої речовини у прозорому розчиннику коефіцієнт поглинання α прямо пропорційний молекулярній концентрації C_0 розчиненої речовини, тобто:

$$\alpha = \alpha_0 C_0, \quad (6)$$

де α_0 – коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи розчиненої речовини і не залежить від її концентрації у розчині. З врахуванням співвідношення (6) закону Бугера-Ламберта, який виконується для газів і розчинів малих концентрацій, можна надати такий вигляд:

$$I = I_0 e^{-\alpha_0 C_0 d}. \quad (7)$$

При експериментальному дослідженні поглинання світла речовиною зазвичай вимірюють коефіцієнти пропускання τ і оптичну густину **D . Коефіцієнт пропускання (прозорості)** показує яка частина світлового потоку, що падає на досліджуваний об'єкт і проходить через нього не поглинаючись. За визначенням:

$$\tau = \frac{I}{I_0}. \quad (8)$$

Оптична густина речовини характеризує ступінь поглинання нею монохроматичного випромінювання і описується співвідношенням:

$$D = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg(\tau). \quad (9)$$

Оскільки $\ln \tau = -\alpha d$ і $\lg \tau = -0,43\alpha d$, то:

$$D = 0,43\alpha d, \quad (10)$$

а лінійний коефіцієнт поглинання α :

$$\alpha = \frac{D}{0,43d}. \quad (11)$$

Якщо крізь речовину пропустити світло із суцільним спектром, то аналізуючи випромінювання, яке пройшло крізь неї, можна за зміною інтенсивності визначити спектр поглинання речовини, яка досліджується, тобто отримати залежність лінійного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі, яка проходить крізь шар поглинаючої речовини.

Застосування спектрофотометрії в УФ і видимій областях спектра засноване на поглинанні електромагнітного випромінювання сполуками, що містять хромофорні (наприклад, C=C, C=C, C=O) і ауксохромні (ОСН₃, ОН, NH₂ тощо) групи. Поглинання випромінювання в цих областях пов'язане з збудженням електронів s-, p- і n-орбіталей основного стану та переходами молекул в збуджені стани: $s \rightarrow s^*$, $n \rightarrow s^*$, $p \rightarrow p^*$ і $n \rightarrow p^*$ (переходи перераховані в порядку зменшення енергії, необхідної для їх здійснення).

3. Будова молекули. Повна внутрішня енергія молекули.

Молекули складаються з двох і більше атомів, з'єднаних між собою в певному порядку хімічними зв'язками, що утворюються при взаємодії зовнішніх електронів. При цьому атоми зближуються, але так, що їх внутрішні завершені оболонки не стикаються.

Енергетична будова молекули складніша, ніж у атома. Поряд з рухом електронів в атомах відбувається коливальний рух самих атомів (точніше, їх ядер) в молекулі і обертання молекули як цілого навколо центру тяжіння. Тому в будь-якому стаціонарному стані повна внутрішня енергія молекул складається з електронної, коливальної та обертальної енергій:

$$E_{\text{м}} = E_e + E_k + E_{\text{об}} \quad (12)$$

Найбільший внесок у повну енергію вносить енергія електронів, найменший – енергія обертання молекули. Співвідношення величин енергій:

$$E_e \gg E_k \gg E_{\text{об}}$$

$$1000 : 100 : 1$$

Розглянемо детальніше складові повної енергії молекули.

1. Енергія руху валентних (оптичних) електронів, які можуть знаходитися або на нижчих (незбуджених) енергетичних рівнях E_0 , або на одному із збуджених рівнів E_i :

$$E_e = E_i - E_0 \quad (13)$$

2. Енергія коливання атомів – розрізняють декілька видів коливань:

а) **валентні** – зумовлені періодичною зміною відстані між атомами по лінії, яка їх з'єднує. Якщо розглядати двоатомну молекулу як гармонічний осцилятор (систему із двох мас, зв'язаних пружною силою), можна розрахувати частоту таких коливань:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{\mu}}, \quad (14)$$

де ν – частота коливань,

F – силова константа,

μ – приведена маса.

Енергія валентних коливань $E_k = h\nu(v + 1/2)$, де v – коливальне квантове число. Енергія коливальних рівнів ніколи не дорівнює 0.

Для триатомних молекул можливі 2 види валентних коливань без зміни валентного кута:

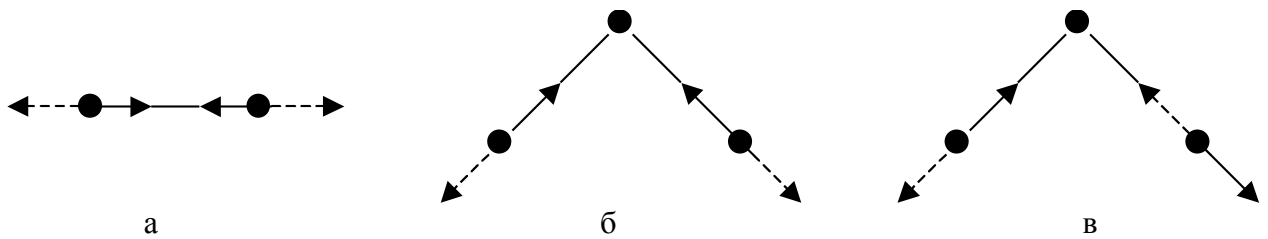


Рис. 1. Схема валентних коливань:

а – двоатомних молекул; б, в – триатомних молекул

б) для багатоатомних молекул можливі коливання із зміною валентних кутів – **деформаційні**. Деформаційні коливання бувають 4-х видів.

в) як правило, зміна валентного кута супроводжується зміною міжатомних відстаней. Такі коливання називаються **валентно-деформаційними**.

3. **Енергія обертання** молекули як цілого навколо центра мас:

$$E_{об} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_m} (j+1)j, \quad (15)$$

де I_m – момент інерції молекули, який залежить від маси атомів і міжатомних відстаней,

j – обертальне квантове число.

Обертання молекул проявляється лише в газуватому стані, в конденсованих станах (рідкому і твердому) обертання утруднене.

Згідно з квантовою теорією молекула може існувати тільки в певних енергетичних станах, які називаються **енергетичними рівнями** (електронними рівнями чи орбіталями).

Кожна складова повної внутрішньої енергії молекули має **квантовий характер** – може приймати тільки певні значення, і може бути охарактеризована певним набором енергетичних рівнів і відповідних квантових чисел. Будь-який рівень характеризується, крім головного, побічного, магнітного і спінового числа, коливальним і обертальним квантовими числами.

4. **Походження молекулярних спектрів. Характеристика переходів між енергетичними рівнями і відповідних видів молекулярних спектрів.**

Поглинання або випускання кванта електромагнітного випромінювання молекулою спричинює її перехід з одного енергетичного рівня на інший, а кожному переходу відповідає монохроматична спектральна лінія певної частоти (довжини хвилі) і інтенсивності, яка фіксується відповідними приладами. Сукупність спектральних ліній, що належать даній молекулі, становить її **спектр** (поглинання або випускання). Молекулярні спектри

специфічні і широко застосовуються для ідентифікації речовин та дослідження їх структури.

Розглянемо виникнення молекулярного спектру поглинання. Молекула може поглинати випромінювання при проходженні певних процесів. В будь-якому випадку молекула переходить у стан з вищою внутрішньою енергією E_i , причому приріст енергії рівний кванту (дозі енергії) поглинутого випромінювання $h\nu$. По-перше, молекула обертається навколо своїх різних осей; знаходячись на певному рівні обертальної енергії молекула може за рахунок поглинання випромінювання перейти на більш високий рівень обертальної енергії. Це – **обертальні** переходи. По-друге, атоми або групи атомів в молекулі коливаються одні відносно інших, і енергія цих коливань теж квантується. Молекула може поглинути дискретну кількість енергії і перейти на рівень з вищою коливальною енергією. Це – **коливальні** переходи. По-третє, електрони молекули можуть переходити на вищі рівні електронної енергії. Це – **електронні** переходи.

Утворені молекулярні спектри поглинання називаються відповідно **обертальними, коливальними і електронними**.

Оскільки всі три типи внутрішньої енергії молекули квантуються, відповідні переходи можуть відбуватися тільки при **певному значенні довжини хвилі**, коли енергія кванту $h\nu$ дорівнює інтервалу між дискретними рівнями внутрішньої енергії. Однак для кожного типу переходів існує багато **різних** можливих рівнів енергії, тому може поглинатися випромінювання з різними довжинами хвиль. Зазвичай переходи зображують з допомогою діаграми енергетичних рівнів (рис. 2).

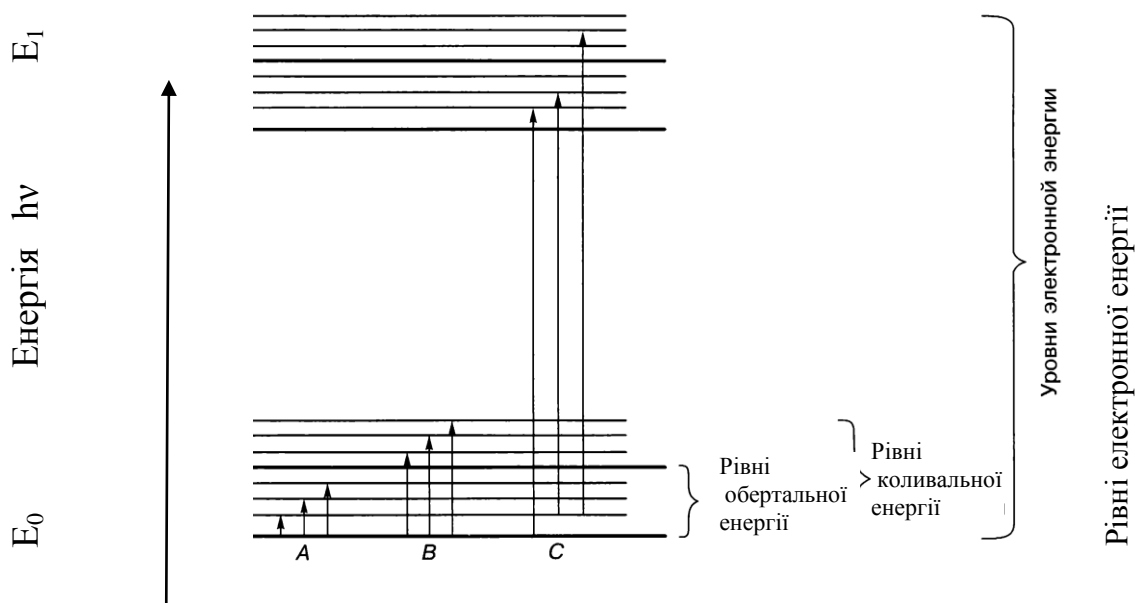


Рис.2. Діаграма енергетичних рівнів, яка ілюструє зміну енергії при поглинанні електромагнітного випромінювання: А – обертальні переходи (дальня

ІЧ-область), В – обертально-коливальні переходи (ближня ІЧ-область), С – обертально-коливально-електронні переходи (видима і УФ-область). E_0 – основний електронний стан, E_1 – перший збуджений електронний стан.

У молекул, як і у атомів, найбільш збудливими є зовнішні, тобто валентні (оптичні) електрони. Енергія збудження цих електронів в молекулах приблизно така ж, як і у атомів (150-600 кДж/моль), що відповідає випромінюванню у видимій і УФ областях спектру.

Переходи між коливальними рівнями в межах одного електронного рівня відповідають меншим енергіям (0,4-150 кДж/моль, випромінювання в ближній ІЧ-області), переходи між обертальними рівнями характеризуються ще меншою енергією (0,001-0,4 кДж/моль, випромінювання в далекій ІЧ і мікрохвильовій областях).

Чистих електронних і коливальних спектрів немає. Електронний перехід обов'язково супроводжується зміною коливального і обертального рівнів, а коливальний перехід приводить до зміни обертального рівня.

Характеристика переходів між енергетичними рівнями і відповідних видів молекулярних спектрів.

Поглинання (випромінювання) у видимому і ультрафіолетовому діапазонах зумовлене електронними переходами, а в інфрачервоному і мікрохвильовому діапазонах – коливальними і обертальними переходами в основному (незбудженому) електронному стані:

Випромінювання	Тип переходів
Мікрохвильове	Обертальні
Інфрачервоне	Обертальні/коливальні
Ближнє інфрачервоне	Коливальні
Видиме	Електронів валентних орбіталей
Ультрафіолетове	Електронні

Для кожного типу переходів існує багато різних можливих рівнів енергії, тому може поглинатися і випускатися випромінювання з різними довжинами хвиль.

Коротко охарактеризуємо види молекулярних спектрів, які отримуються при різних видах переходів.

1. Винятково **обертальні** переходи можуть відбуватися в дальній ІЧ- або мікрохвильовій області електромагнітного спектру (приблизно від 100 мм до 10 см), енергія в яких недостатня для здійснення коливальних або

електронних переходів. При зміні обертальної енергії молекули виникає лінійчатий **обертальний спектр**.

При кімнатній температурі молекула зазвичай знаходиться на нижньому рівні електронної енергії, який називається основним станом (E_0). Обертальні переходи відбуваються в основному електронному стані (А на рис. 2.5), хоча можлива і помітна заселеність збуджених станів молекули. Коли відбуваються тільки обертальні переходи, спектр складається із дискретних ліній, довжини хвиль яких відповідають певним переходам. Відповідно, можна отримати важливі характеристики про енергетичні рівні молекул, які відповідають обертальним переходам. Однак для аналітичних цілей цей діапазон використовується рідко.

2. Із збільшенням енергії (зменшенням довжини хвилі) до обертальних переходів додаються **коливальні**, в результаті стають можливими різні обертально-коливальні переходи. Молекула з кожного обертального рівня нижнього коливального рівня може перейти на різні обертальні рівні збудженого коливального рівня (В на рис. 2). Крім того, може бути декілька різних збуджених коливальних рівнів зі своїм набором обертальних рівнів у кожного. В результаті накладання багатьох дискретних переходів отримують **спектр** у вигляді смуги, яка огинає "піки", що відповідають цим переходам. Довжини хвиль цих полос можна зв'язати з певним типом коливань молекули. Такі спектри спостерігаються в середній і дальній ІЧ-областях. Типові ІЧ-спектри поглинання показані на рис. 3.

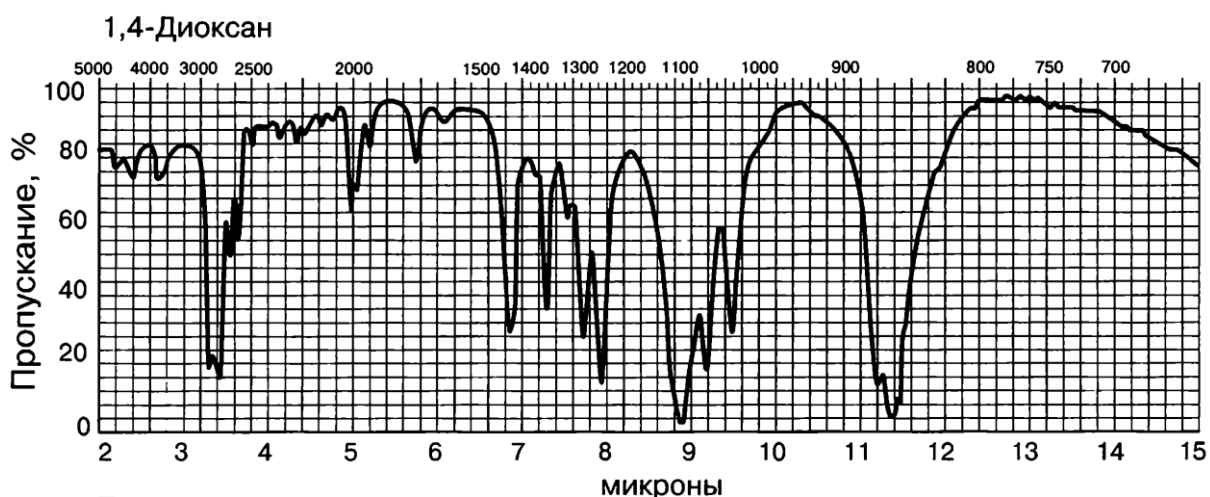


Рис.3. Типовий ІЧ-спектр для 1,4-діоксану

3. При ще більш високих енергіях (у видимій області і УФ-областях) стають можливими переходи між різними електронними рівнями, на які додатково накладаються обертальні і коливальні переходи (С на рис 2). В результаті з'являється величезна число можливих переходів. І хоча всі види

енергії квантовані і переходам відповідають дискретні значення довжин хвиль, їх занадто багато і вони надто близько розташовані, щоб розрізнятися як окремі лінії чи смуги. Спектри отримуються ще більш “змазаними”. Результуючий **спектр** містить широкі (огинаючі) смуги поглинання (типові приклади – на рис. 4).

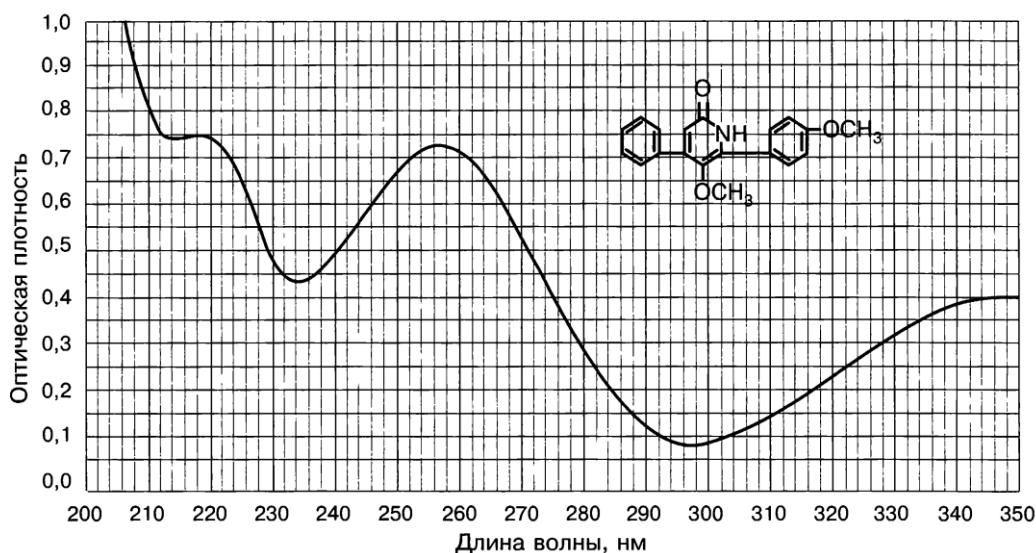


Рис.4. Типовий УФ-спектр поглинання для 5-метокси-6-(п-метоксифеніл)-4-феніл-2(1H) піридину в метанолі

Отже, для оберतालних переходів достатньо низької енергії (великі довжини хвиль, мікрохвильова або дальня ІЧ-область). Коливальні переходи потребують більшої енергії (ближня ІЧ-область), а для здійснення електронних переходів необхідна ще більш висока енергія (видима і УФ-області).

Спектри обертання в аналізі використовують дуже рідко.

Коливальні спектри, які відповідають енергетичним рівням $200-5000\text{ см}^{-1}$ ($3-60\text{ кДж/моль}$), є основою методів ІЧ-спектроскопії.

На вивченні електронних спектрів молекул та іонів у розчині ґрунтується молекулярна абсорбційна спектроскопія.

5. Електронні спектри. Типи переходів електронів в молекулі.

Природа спектрів пояснюється поглинанням світла що пов'язане зі збудженням електронної оболонки точніше, з переходом електронів валентних оболонок атомів в молекулі між молекулярними рівнями чи з переходом електрона з вищою зайнятою молекулярною орбіталь (ВЗМО) на нижчу вакантну молекулярну орбіталь (НВМО). Енергія таких переходів складає $1.77-6.2\text{ еВ}$, що відповідає довжинам хвиль $700-200\text{ нм}$.

Оскільки поглинання в УФ і видимій області спектру обумовлено переходами між електронними станами молекули, то спектри в УФ і видимою областях часто називають електронними спектрами поглинання (ЕСП). При поглинанні енергії в цій області спектру відбувається одночасно і зміна в коливальних станах. Тому ЕСП складаються з широких смуг, на яких іноді видна коливальна структура, що належить коливальним переходам у збуджене електронному стані.

Електронні спектри у видимій і УФ-областях зумовлені поглинанням випромінювання особливими групами, зв'язками і функціональними групами, які входять в склад молекули. Довжина хвилі і інтенсивність поглинання залежать від природи групи.

Розглянемо типи переходів електронів, які спричинюють виникнення електронних спектрів.

Електрони в молекулі можна класифікувати за такими типами:

1. Електрони заповнених рівнів. Енергії їх збудження дуже високі, і вони не вносять вклад в поглинання у видимій і УФ-областях.

2. Електрони ковалентних одинарних зв'язків (σ -зв'язків), наприклад, одинарні зв'язки в насичених вуглеводнях $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Їх енергії збудження також дуже великі, щоб давати вклад в поглинання у видимій і УФ-областях.

3. Електрони вільних (незв'язуючих) електронних пар валентної оболонки атомів (n-електрони), наприклад, в атомах N, O, S і галогенів. Ці електрони зв'язані слабше, ніж σ -електрони, і можуть збуджуватися під дією видимого і УФ-випромінювання.

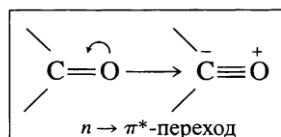
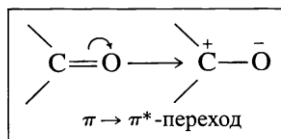
4. Електрони π -орбіталей (π -електрони), наприклад, подвійних і потрійних зв'язків. Ці електрони збуджуються найлегше і зумовлюють більшість електронних спектрів поглинання у видимій і УФ-областях.

5. d- і f-електрони в молекулах неорганічних речовин. Переходи електронів з незбудженої d-орбіталі на збуджену d-орбіталь ($d \rightarrow d^*$ перехід) здійснюються в комплексах йонів перехідних металів (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Ti, Co, U, Mo, W), тобто йонів з незаповненими d-орбіталями.

Електрони розміщуються на орбіталях. В молекулі є також незаселені в нормальному стані орбіталі, які називаються **розпушуючими**. Вони відповідають енергетичним рівням збуджених станів і позначаються як σ^* - або π^* -орбіталі. Поглинання випромінювання призводить до переходу електрону на розпушуючу орбіталь. Найчастіше здійснюються переходи з π - і валентних (n) орбіталей на π^* -розпушуючі орбіталі: $\pi \rightarrow \pi^*$ або $n \rightarrow \pi^*$ відповідно. Незв'язуючі n-електрони під дією короткохвильового випромінювання (довжини хвилі менше 200 нм) можуть також збуджуватися до розпушуючих σ^* -станів: $n \rightarrow \sigma^*$.

Переходи типів $\pi \rightarrow \pi^*$ або $n \rightarrow \pi^*$ характерні для молекул кетонів.

Електронні переходи можна представити з допомогою схеми валентних зв'язків:

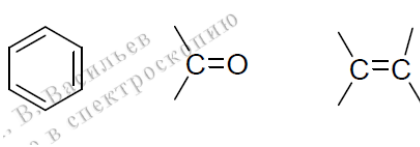


Наприклад, для простих ефірів ($R-O-R'$) характерні переходи $n \rightarrow \pi^*$ типу, однак вони відбуваються під дією випромінювання з довжиною хвилі менше 200 нм, тому прості ефіри, а також прості тіоефіри ($R-S-R'$), дисульфіди ($R-S-S-R$), алкіламіни ($R-NH_2$) і алкілгалогеніди ($R-X$) прозорі (тобто не мають смуг поглинання) у видимій і УФ-областях.

Ймовірність переходів $\pi \rightarrow \pi^*$ вища, ніж $n \rightarrow \pi^*$; інтенсивність смуг поглинання для перших вища. Типові значення молярного коефіцієнта поглинання – кількісного критерію інтенсивності смуги – у максимумах смуг $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів складає від 1000 до 10000, в той час як для $n \rightarrow \pi^*$ -переходів вони менше 1000.

Отже, електронні переходи у видимій і УФ-областях спектра (10-760 нм) зумовлені поглинанням випромінювання особливими групами, зв'язками і функціональними групами, які входять в склад молекули.

Поглинаючі групи в молекулі називаються **хромофорами**, а молекули, які містять хромофори, називаються **хромогенами**. Зазвичай це групи, для яких характерні переходи $n \rightarrow \pi^*$ і $\pi \rightarrow \pi^*$, зокрема:



Довжина хвилі і інтенсивність поглинання залежать від природи групи. Довжина хвилі випромінювання, яке поглинається, відповідає енергії, необхідній для електронного переходу, а інтенсивність поглинання визначається ймовірністю переходу при взаємодії електронної системи молекули з випромінюванням і полярністю збудженого стану.

В молекулах речовин присутні також атоми чи групи атомів (наприклад, аміногрупи, гідроксиди, атоми галогенів і ін.), які самі не поглинають випромінювання, але впливають на поглинання хромофора, якщо розміщені поряд в молекулі. Їх називають **ауксохромами**. Всі вони мають

неузагальнені (n) електрони, які можуть взаємодіяти з π -електронами хромофора ($n \rightarrow \pi$ -спряження). Вплив аукохромів проявляється у зсуві смуги поглинання хромофора чи зміні її інтенсивності:

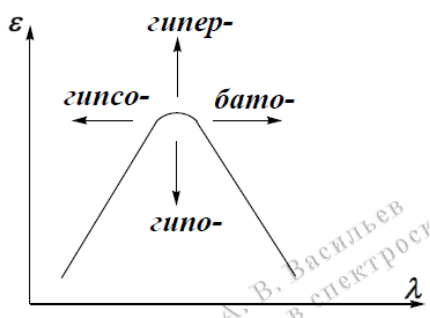


Рис. 5. Вплив аукохромів на поглинання хромофора.

Зміни в спектрах можна класифікувати наступним чином:

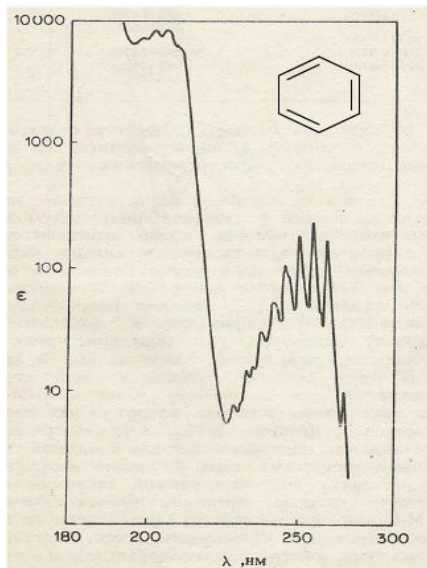
- а) **батохромний** зсув – максимум поглинання зміщується в сторону більш довгих хвиль;
- б) **гіпсохромний** зсув – максимум поглинання зміщується в сторону більш коротких хвиль;
- в) **гіперхромний ефект** – коефіцієнт молярного поглинання збільшується;
- г) **гіпохромний ефект** – коефіцієнт молярного поглинання зменшується.

На вигляд спектру може також вплинути взаємний вплив двох хромофорів в одній молекулі. Слід мати на увазі, що ідентифікація надійна, якщо хромофори в молекулі ізольовані. В присутності аукохромів і спряжених зв'язків ідентифікація утруднюється.

Отже, сполуки, які містять хромофори, володіють **характерними** смугами поглинання. Це використовують для ідентифікації сполук за їх спектрами у видимій і особливо УФ-області. Наприклад, в спектрі бензолу, який є типовим хромофором, присутня інтенсивна смуга поглинання при 202 нм і порівняно слабша смуга в діапазоні 230-270 нм (рис. 6). Слабка смуга має тонку структуру, яка зумовлена коливальними переходами.

Якісний аналіз за спектрами поглинання ґрунтується на таких їх властивостях:

1. Немає двох речовин, які б мали абсолютно однаковий спектр поглинання. Тому якісний аналіз (ідентифікацію) речовин проводять шляхом порівняння спектра досліджуваної речовини із спектрами відомих індивідуальних речовин, одержаних в однакових умовах.



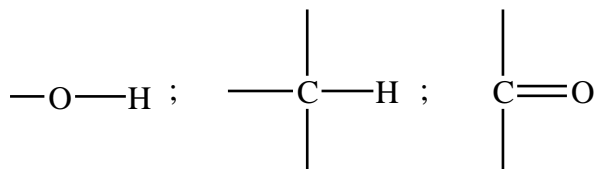
2. Число смуг поглинання залежить від числа активних коливань в молекулі.

Активними є коливання, які призводять до зміни дипольного моменту молекули. Чим більше атомів в молекулі, тим більша кількість активних коливань.

3. Експериментально досліджено, що деякі функціональні групи в складі молекул мають характерні смуги поглинання великої інтенсивності, які мало залежать від загальної будови молекул. Такі смуги поглинання

називають **характеристичними** або **груповими**.

Наприклад, якщо органічні молекули містять у своєму складі функціональні групи:



в спектрах поглинання будуть зафіксовані смуги поглинання при таких значеннях хвильових чисел: 3600-3800, 3000 та 1720-1780 см^{-1} відповідно. Аналогічно для неорганічних сполук – наявність груп =Si=O і —O—Si—O—Si—O— призводить до фіксації смуг поглинання з хвильовими числами 785-800 та 480-515 см^{-1} .

З допомогою характеристичних поглинань можна проводити молекулярний, функціональний, а в деяких випадках, і фазовий аналіз.

Зміщення частоти характеристичних поглинань дає інформацію про структуру молекули, про внутрішньомолекулярні або міжмолекулярні взаємодії. Таким чином, вивчення спектрів поглинання дає інформацію як про якісний склад, так і про структуру молекул.

Слід відзначити, що точне значення довжини хвилі смуги поглинання і її інтенсивність розрахувати не можна, тому в аналітичній практиці **завжди використовують для порівняння стандартні зразки**, які знаходяться в строго відповідних умовах (температура, розчинник, концентрація), виміри виконують на приладах одного і того ж типу. Сучасні комп'ютеризовані прилади можуть містити каталог стандартних спектрів для порівняння.

Також треба відмітити, що через велику кількість органічних і неорганічних речовин і порівняно малий набір функціональних груп, зробити однозначний висновок про якісний склад об'єкту аналізу тільки за даними спектра поглинання важко.

Тому спектрофотометрію часто комбінують з іншими фізико-хімічними методами або з попереднім розділенням об'єкта аналізу на чисті компоненти або простіші суміші.

6. Апаратурне обладнання

Оптичні прилади для вимірювання абсорбції (поглинання) випромінювання називають **фотометрами**.

Якщо в фотометричних приладах використовується візуальна детекція – вони називаються **колориметрами**, якщо використовується фотоелектрична детекція – **фотоелектроколориметрами** і **спектрофотометрами**.

Фотоколориметри – прилади, призначені для визначення кількості забарвленої речовини шляхом вимірювання величин поглинання і пропускання у видимій частині електромагнітного спектру.



Оптичні прилади, що вимірюють поглинання поліхроматичного світлового потоку тільки видимого діапазону і використовують спрощений спосіб монохроматизації світла (монохроматорами є світлофільтри, які здатні вибірково пропускати випромінювання ділянок спектру $\Delta\lambda = 10-100$ нм), називаються **фотоелектроколориметрами**.

Поглинання поліхроматичного світлового потоку всього оптичного діапазону з більш високим ступінь монохроматизації світла ($\Delta\lambda = 0,5-1$ нм) можна виміряти **спектрофотометрами**. Основна відмінність спектрофотометра від фотоколориметра полягає в можливості пропустити через досліджуваний зразок світловий потік будь-якої необхідної довжини хвилі, проводити фотометричні вимірювання, скануючи (переглядаючи) весь діапазон довжин хвиль не тільки видимого (VIS) світла – від 380 до 750 нм, але і ближнього ультрафіолету (UV) – від 200 до 380 нм.

Остання обставина не виключає доцільності випуску недорогих спектрофотометрів, що не мають джерела ультрафіолетового

випромінювання і працюють тільки у видимій частині оптичного діапазону хвиль.

Метою згаданого і дуже важливого режиму роботи спектрофотометрів – режиму сканування – є побудова спектральної кривої поглинання (абсорбції) і знаходження на ній піків, а також дослідження процесів інтерференції і пошук помилкових піків, що призводять до помилкових результатів при спектрофотометричних дослідженнях.

Основні вузли спектрофотометра

1. Джерело світла. Спектрофотометр UV / VIS (ультрафіолет + видиме світло) має два джерела світла: джерело для видимої ділянки спектра і джерело ультрафіолету – від 200 до 390 нм.

Джерелом видимого світла служить вольфрамова, як правило, галогенна лампа, що дає постійний потік світла в діапазоні 380-950 нм, будучи стабільним довговічним джерелом світлової енергії із середнім терміном служби більше 500 год.

Як джерело УФ використовуються водневі або дейтерієву лампи. Ультрафіолетові лампи, що містять дейтерій, мають високу інтенсивність випромінюваного потоку і безперервний спектр в діапазоні від 200 до 360 нм.

2. Кювети. Як відомо досліджуваний зразок поміщається в спеціальні приставки. Для кожного виду зразків вони різні. Для твердих – це спеціальні затискачі, а при спектральних вимірах рідких зразків використовуються спеціальні контейнери з кварцового скла, так звані кювети.

В більшості спектрофотометрів застосовуються стандартні кювети, які призначені для такого розміщення, яке передбачає горизонтальну траєкторію променя світла. Основним недоліком подібних кювет є те, що тільки невелика частина зразка (близько 10%) висвітлюється вимірює світлом. У разі великої цінності зразка або доступності його в невеликому об'ємі, можна використовувати мікрокювет або ультрамікрокювети з об'ємом 50 або навіть 2,5 мкл. Кювети дуже маленьких об'ємів виявляють капілярні властивості, і виникають проблеми з утворенням пухирців повітря, що вимагає дегазації. Нарешті, з таких кювет складно витягти назад зразок.

3. Диспергуючий елемент. У спектрофотометрах як диспергуючий елемент найчастіше використовують призми і дифракційні решітки.

Дифракційна решітка технологічно більш складний виріб, ніж призма. Більшість вживаних в даний час решіток виготовлені способом випалювання і голографічного копіювання і являють собою пластини з великим числом паралельних штрихів – до кількох сотень на міліметр.

Основною перевагою використання призми в спектрофотометрі є її низька вартість.

Перевага дифракційних решіток полягає в тому, що вони забезпечують лінійну дисперсію світла на всьому діапазоні видимого і УФ спектрів. Негативним моментом застосування дифракційних решіток є їх висока вартість в порівнянні з призмами і світлофільтрами.

Однією з найважливіших характеристик монохроматоров є смуга пропускання, що виражається в одиницях довжин хвиль – нанометрах. Якщо інтерференційні фільтри дають ширину пропускання в діапазоні 6-20 нм, то призми і дифракційні решітки дають більш вузьку смугу – менше 5 нм, а отже, і більшу "чистоту" (монохромність) світла, що падає на кювету з зразком. Смуга пропускання є однією з найважливіших характеристик спектрофотометра. Зменшення смуги пропускання тягне за собою підвищення роздільної здатності спектрофотометра – значущої характеристики якості спектрофотометричних приладів.

7. Сфери застосування

Впродовж більш ніж двохсот років оптична спектроскопія застосовується в різних областях науки, виробництва та медицини, у тому числі в хімії та біології. Висока специфічність оптичної спектроскопії пояснюється тим, що кожна речовина володіє своїми спектральними властивостями, відмінними від спектральних характеристик інших речовин. З її допомогою можна встановлювати якісний і кількісний склад різних проб.

У порівнянні з іншими аналітичними методами оптична спектроскопія має низку переваг:

- метод не є руйнуючим або агресивним;
- вимірювання можна проводити з будь-якої відстані – від декількох міліметрів до кількох сотень кілометрів (з літаків і супутників) без фізичного контакту зі зразком. Небезпечні і недоступні об'єкти легко піддаються аналізу;
- легко досліджуються рідкі, тверді або газоподібні зразки, незалежно від їх оптичних властивостей. Для методу також не важливо, чи є об'єкт прозорим, напівпрозорим або зовсім непрозорим;
- за шириною охопленого діапазону концентрацій спектроскопічні методи перебивають всі інші аналітичні методи;
- радіоактивні маркери, що застосовуються для досліджень в біохімічних і молекулярно-біологічних процесах, все в зростаючій мірі замінюються дешевшими і безпечними люмінесцентними маркерами, а обладнання – недорогими люмінесцентними спектрометрами.

Зважаючи на велику різноманітність спектроскопічних методів освоєння цієї галузі аналітичної хімії завдання далеко не просте. При виборі

конкретного методу дослідник повинен відповісти на безліч питань, що стосуються фундаментальних методичних основ. Наприклад: в якій області довжин хвиль проводити вимірювання? Який метод обрати для збудження випромінювання? Що за прилад є в наявності, яка його конструкція, можливості, годиться він для вирішення поставленого завдання? Подібний систематичний підхід полегшує і вивчення найновіших досягнень в області спектроскопії, які, як правило, здійснюються шляхом поступового вдосконалення як методів вимірювання, так і вимірювальної апаратури.

Сьогодні зручні й чутливі спектрофотометричні методи визначення відомі для більшості хімічних речовин. Кількісний аналіз з використанням молекулярних спектрів поглинання – найпоширеніший у практиці аналітичної хімії.

Метод універсальний, тому що дає змогу визначати численні неорганічні й органічні речовини, які поглинають у доступній спектральній ділянці. Зумовлено це тим, що є дуже багато реагентів, які утворюють з речовинами-аналітами забарвлені сполуки, а вимірювання оптичної густини можна проводити не тільки у видимій, але і в ультрафіолетовій частині спектра. За допомогою реакцій комплексоутворення коло таких речовин значно розширюється. Вимірювання в ультрафіолетовій частині спектра створили можливість визначати безбарвні інгредієнти, які поглинають світло в інтервалі 200-400 нм, що особливо широко використовують під час аналізу органічних речовин.

Спектрофотометричні методи застосовують, визначаючи відносно низький вміст аналізованої речовини, особливо тоді, коли її вміст не перевищує 0,1 мас. %.

Метод має порівняно високу чутливість – нижня межа визначення може досягати значень 10^{-6} , а в окремих випадках і 10^{-7} моль/л (10^{-4} - 10^{-9} % для сильнозабарвлених речовин). Для більшості методів гранична визначувана концентрація становить 10^{-7} - 10^{-8} моль/л.

Досягається і достатньо висока вибірковість за рахунок оптимізації умов вибору: рН, концентраційних умов, усунення впливу сторонніх компонентів.

Похибка визначення на фотометрах із застосуванням світлофільтрів коливається в межах 3 – 5%, у випадку використання спектрофотометрів – 1 – 2%, у диференційному варіанті – десятих відсотка.

Суттєвою перевагою спектрофотометричних методів є простота і експресність. Метод простий у реалізації, не вимагає надто дорогої апаратури, відзначається експресністю аналізу. Характерна риса сучасної спектрофотометрії – автоматизація серійних визначень, наприклад,

моніторингу довкілля, контролю виробничих процесів. Можливості методу очевидні з величезного нагромадженого теоретичного й експериментального матеріалу. За кількістю літератури метод не має собі рівних.

До **недоліків** спектрофотометричних методів слід віднести невисоку селективність багатьох реакцій, які використовують у фотометрії.

Часто потрібно попередньо відокремити компоненти, що заважають визначенню. Це збільшує час проведення аналізу та зменшує точність.