

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

Поп М.М., Біланич В.С.

Наукові аналітичні та оптичні прилади

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

для студентів вищих навчальних закладів
III - IV рівнів акредитації
Спеціальність: прикладна фізика і наноматеріали

Ужгород
2024

Поп М.М., Біланич В.С. Наукові аналітичні та оптичні прилади: навчальний посібник. Ужгород: ДВНЗ «УжНУ», 2024. 184 с.

У навчальному посібнику приведені основні методи дослідження властивостей, структури та ідентифікації речовини. Навчальний посібник призначені для студентів 4-го курсу фізичного факультету ДВНЗ «УжНУ», які проходять навчання зі спеціальності прикладна фізика і наноматеріали, та мають сприяти покращенню організації навчального процесу, забезпеченню умов оптимального оволодіння навчальною дисципліною, фаховій підготовці студентів, організації самостійної роботи та якісному засвоєнню матеріалу.

Рецензенти:

Рубіш В.М. – завідувач лабораторії Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор.
Гомоннай О.О. – кандидат фіз.-мат. наук, ст. д., ДВНЗ ”УжНУ”.

Рекомендовано до друку на засіданні кафедри прикладної фізики
Ужгородського національного університету
Протокол № 8 від 16.01.2024 р

Рекомендовано до друку методичною радою фізичного факультету
Ужгородського національного університету
Протокол № __ від __ _____ 2024 р

© Поп М.М., Біланич В.С. 2024 р.

© ДВНЗ ”Ужгородський національний університет”, 2024 р.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ТЕПЛОВІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ	5
1.1. Термокондуктометричні газоаналізатори	5
1.2. Термохімічні газоаналізатори	13
1.3. Термосорбційні газоаналізатори	16
2. МАГНІТНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ	18
2.1. Теоретичні основи застосування магнітних методів аналізу	18
2.2. Магнітомеханічні газоаналізатори	21
2.3. Магнітоєфузійні газоаналізатори	22
2.4. Термомагнітні газоаналізатори	24
2.5. Магнітні газоаналізатори, що базуються на вимірюванні в'язкості і теплопровідності кисню в магнітному полі	26
3. АБСОРБЦІЙНИЙ ОПТИЧНИЙ МЕТОД І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ	28
3.1. Теоретичні основи оптичного абсорбційного методу аналізу	28
3.2. Характеристика спектрів поглинання речовин	32
3.3. Загальна характеристика абсорбційних аналітичних приладів	35
3.4. Схемні рішення абсорбційних аналітичних приладів	36
4. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ	41
4.1. Фізичні основи люмінесцентного методу аналізу	41
4.2. Приклади люмінесцентних аналітичних приладів	45
4.3. Люмінесцентний газоаналізатор 667 ФФ	46
4.4. Люмінесцентний газоаналізатор 151 ФФ	48
4.5. Застосування хемілюмінесцентних методів аналізу	49
4.6. Основні вузли люмінесцентних аналізаторів	54
5. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ РЕЧОВИНИ	57
5.1. Класифікація методів хроматографічного газового аналізу	58
5.2. Схемні рішення хроматографічних аналізаторів	65
5.3. Елементи хроматографічних аналізаторів	67
6. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ	82
6.1. Кондуктометричний метод аналізу	82
6.2. Схеми кондуктометричних електрохімічних приладів	86
7. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ	96
7.1. Історія відкриття методу	96
7.2. Теоретичні основи інфрачервоної спектроскопії	98
7.3. Інструментальне обладнання	102
7.4. Підготовка зразків до аналізу	107
7.5. Ідентифікація органічних сполук	110
7.6. Сфера застосування	113
8. ЯМР ¹ H- ТА ¹³ C-СПЕКТРОСКОПІЯ	115
8.1. Історія відкриття методу	115
8.2. Теоретичні основи ЯМР-спектроскопії	115
8.3. Інструментальне обладнання	128
8.4. Сфери застосування	130
8.5. Ідентифікація органічних сполук	131
9. ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС	138

9.1. Історія відкриття методу	138
9.2. Квантовомеханічна інтерпретація ЕПР	139
9.3. Класична інтерпретація ЕПР	141
9.4. Інструментальне обладнання	143
9.5. Основні характеристики спектрів ЕПР	145
10. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ	154
10.1. Історія відкриття методу	154
10.2. Сутність методу	156
10.3. Інструментальне обладнання	157
10.4. Рентгеноструктурний аналіз	162
10.5. Сфера застосування	163
11. СПЕКТРОСКОПІЯ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ	166
11.1 Теоретичні основи спектроскопії комбінаційного розсіювання	166
11.2. Апаратура спектроскопії комбінаційного розсіювання і зразки	173
11.3. Якісний і кількісний аналіз за спектрами комбінаційного розсіювання	178
ЛІТЕРАТУРА	181

Вступ

Аналітичні, оптичні та спектральні методи знайшли широке застосування в різних галузях науки і техніки, наприклад в синтезі та ідентифікації нових речовин, при дослідженні їх структури, в органічному синтезі, токсикології, криміналістиці, медицині.

За їх допомогою визначають структуру речовини, наявність функціональних груп і замісників, якісний і кількісний склад речовин. Визначення складу суміші і концентрацій кожного з її компонентів можливо завдяки відмінностей у взаємодії світла з різними речовинами органічної і неорганічної природи. Під час проведення хімічних реакцій, контроль утворених продуктів можливий завдяки наявності смуг поглинання в різних діапазонах частот, а іноді і флуоресценції, у органічних і неорганічних сполуках. Таке різноманіття підходів пов'язане з високою чутливістю оптичних, структурних та спектральних методів.

1. ТЕПЛОВІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

Теплові газоаналізатори в залежності від величини, яка вимірюється, поділяються на газоаналізатори теплопровідності — термокондуктометричні, та термохімічні

1.1. Термокондуктометричні газоаналізатори

Термокондуктометричні (від лат. conductor-провідник) газоаналізатори це газоаналізатори, принцип дії яких базується на залежності теплопровідності суміші, що аналізується, від концентрації визначаемого компонента. Цей метод є одним із найбільш розповсюджених (його запропоновано в 1880р.) В 1920р. було створено перший промисловий **термокондуктометричний газоаналізатор (ТКГ)**, що використовувався для вимірювання двоокису вуглецю в топочних газах.

Теплопровідність газів - процес передачі теплоти, що здійснюється при зіткненні між собою молекул і атомів, які мають різну кінетичну енергію (температуру). Цей вид передачі тепла по своїй природі суттєво відрізняється від конвекції, яка базується на передачі теплоти при переміщенні мас газу під впливом вертикального температурного градієнта, або при механічному перемішуванні.

Кількість теплоти Q , що проходить за час τ під впливом радієнта температури $\frac{\partial T}{\partial L}$ через площину S в напрямку до нормалі цієї площини (рис. 1.1) визначається формулою

$$Q = -\lambda \cdot S \frac{\delta T}{\delta L} \tau \quad (1.1)$$

де λ – теплопровідність [кал·см⁻¹·год⁻¹·град⁻¹], або [ккал·м⁻¹·год⁻¹·град⁻¹].

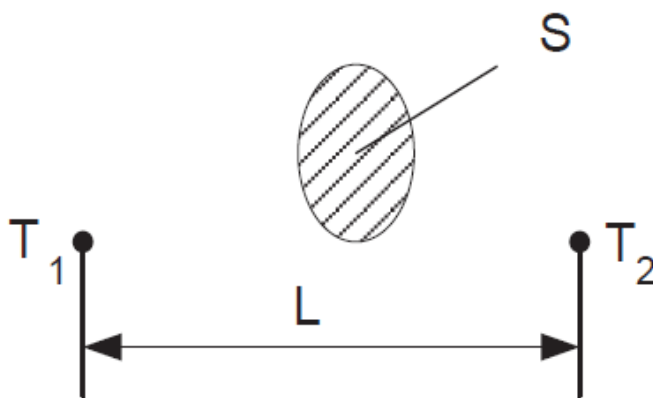


Рис. 1.1. Кількість теплоти Q , що проходить за час τ

Гази з великою молекулярною вагою (наприклад, бром або органічні газові сполуки) мають низьку теплопровідність, а гази з малою молекулярною вагою (водень, метан, гелій) — високу теплопровідність.

В кінетичній теорії газів теплопровідність визначається формулою

$$\lambda = \frac{\varepsilon c_v a \bar{v}}{2D^2 \left(1 + \frac{c}{T}\right)} \quad (1.2)$$

де ε -коефіцієнт, що визначає обмін енергією при зіткненні двох молекул (для одноатомних газів $\varepsilon = 2,5$; для двоатомних $\varepsilon = 1,9$; для трьохатомних $\varepsilon = 1,75$), C_V -теплоємність 1 граммолекули при постійному об'ємі; a -стала; V - середня швидкість молекул; d -діаметр молекули; C -стала, що характеризує газ ($C=1,48TK$), де TK -температура кипіння газу при $p = 760$ мм рт.ст.); T -абсолютна температура.

Теплопровідність λ збільшується при зростанні температури. Для наближених розрахунків

$$\lambda_T = \lambda_0(1 + A_t \cdot t) \quad (1.3)$$

де λ_0 , λ_T -теплопровідність при температурі $t = 0^\circ C$, A_t -температурний коефіцієнт.

Теплопровідність газів в широкому діапазоні значень тиску не залежить від тиску p , тільки при $p < 50$ мм рт.ст., коли збільшується вільний пробіг між молекулами, стає помітним вплив тиску на теплопровідність (рис. 1.2).

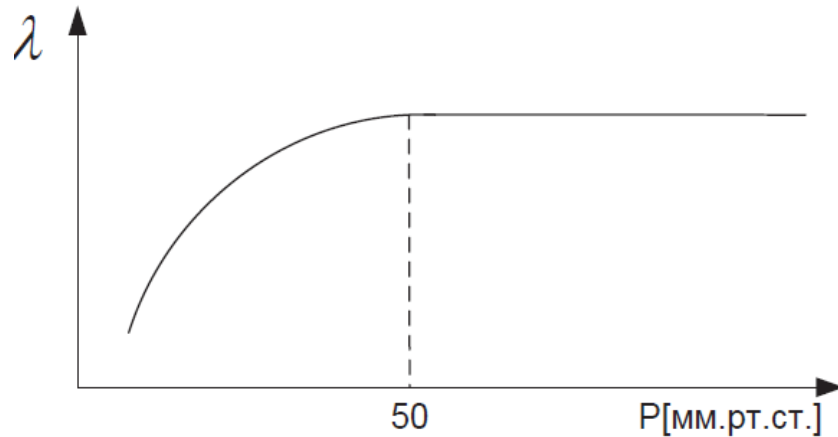


Рис. 1.2. Залежність теплопровідності λ від тиску P

Теплопровідність газових сумішей з малим дипольним моментом в вузьких діапазонах вимірювання має адитивні властивості і з достатньою точністю для практичних розрахунків її можна описати лінійною залежністю від теплопровідностей компонентів

$$\lambda_{cv} = \lambda_1 \cdot C_1 + \lambda_2 \cdot C_2 + \dots + \lambda_n \cdot C_n, \quad (1.4)$$

де λ_i - теплопровідності компонентів суміші; C_i - об'ємні концентрації компонентів.

Якщо газова суміш бінарна і її компоненти мають різну теплопровідність, то вимірюючи зміну теплопровідності суміші, можна визначити концентрацію одного із компонентів. Аналіз багатоконпонентної суміші можливий в тому випадку, якщо теплопровідності невизначаємих компонентів λ_{HK} незначно відрізняються між собою і суттєво відрізняються від теплопровідності компонента, що досліджується. В цьому випадку рівняння (1.4) можна записати

$$\lambda_{cv} = \lambda_1 \cdot C_1 + (1 - C_1)\lambda_{HK}, \quad (1.5)$$

Теплопровідності деяких газів приведена в таблиці 1.

Таблиця 1.1. Теплопровідності газів

Газ	$\lambda_0 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}} \right]$	$Y_0 = \frac{\lambda_i}{\lambda_{нов}}$, в системі СІ $\left[\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}} \right] = 4,1868 \cdot 10^2 \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{град}} \right]$
Повітря	583	1
Водень	4160	7,15
Дейтерій	3400	5,85
Гелій	3480	5,97
Неон	1110	1,9
Азот	581	0,996
Кисень	589	1,013
Оксид вуглецю	563	0,96
Двоокис вуглецю	350	0,605
Двоокис сірки	204	0,35
Сірководень	314	0,538
Метан	721	1,25
Етан	419	0,75
Пропан	358	0,615
Гексан	296	0,508

ТКГ характеризуються наступними перевагами:

1. простота конструкції;
2. висока чутливість вимірювання;
3. широкий динамічний діапазон;
4. висока надійність;
5. великий срок служби;
6. можливість роботи в складних умовах експлуатації і в агресивних середовищах;
7. висока точність перетворення.

Основними недоліками ТКГ є низька селективність та суттєва залежність показів ТКГ від температури.

На рис.1.3 представлена комбінована структурна схема ТКГ.

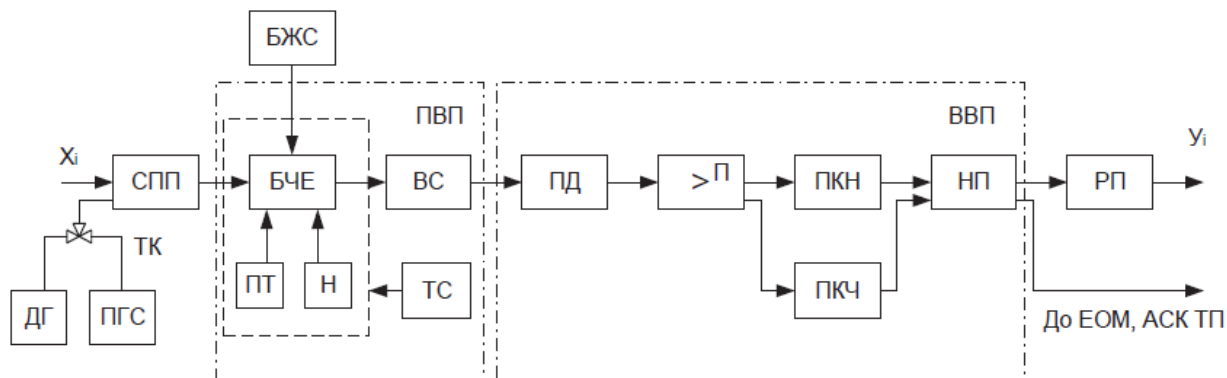


Рис. 1.3. Схема комбінована структурна ТКГ.

СПП-система підготовки проби; ДГ-допоміжний газ, ПГС-повірочні газові суміші, БЖС-блок живлення стабілізований, БЧЕ-блок чутливих елементів, ПТ-перетворювач температури, Н-нагрівач, ТС-термостат, ВС-вимірювальна схема, ПД-перемикач діапазонів, П-підсилювач, ПКН-пристрій компенсації дрейфу нуля (компенсація адитивної похибки), ПКЧ-пристрій компенсації чутливості (мультиплікативна похибка), НП-нормуючий підсилювач, РП-пристрій реєстрації.

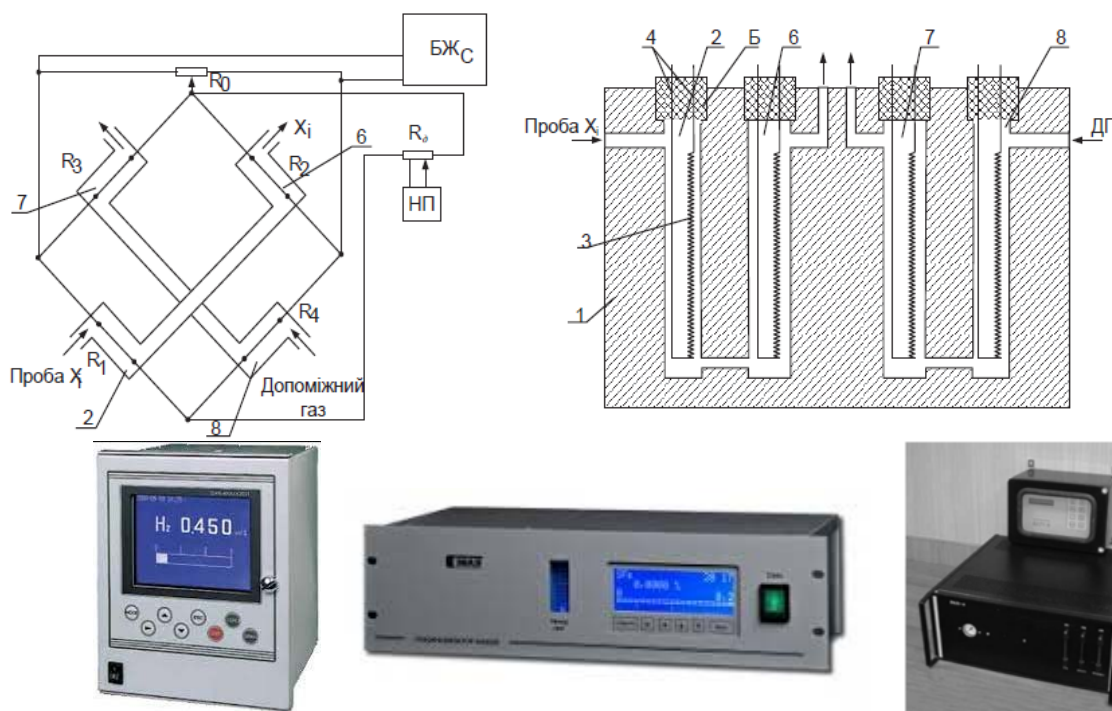


Рис. 1.4. Вимірювальна схема ТКГ (а), блок чутливих елементів з проточними камерами (б), 1-металевий блок БЧЕ; 2,6,7,8-камери циліндричної форми; 3-металеві або напівпровідникові терморезистори ($R_1 \dots R_4$); 4-тримач в електроізоляційній обоймі 5.

Газова суміш з параметрами X_i подається на вхід СПП після чого подається в БЧЕ, куда також подається допоміжний газ від ДГ через трьохходовий клапан ТК. БЧЕ підтримується при постійній температурі за допомогою ТС. БЧЕ живиться від стабілізованого БЖС. ТС підтримує температуру металевого БЧЕ постійною в високоточних ТКГ з похибкою -

0,05⁰С. Температура газу, що аналізується, підтримується також постійною, причому температура його перед входом в БЧЕ повинна бути постійною і близькою до температури металевого БЧЕ. Вимірвальна схема ТКГ представлена на рис. 1.4

Перетворення неелектричної величини-концентрації компоненту газової суміші в електричний опір здійснюється чутливим елементом (ЧЕ) газоаналізатору-провідником або напівпровідником, що нагрівається струмом, і який розміщений в середовищі газу.

Температура провідника ЧЕ (при умові що струм в провіднику не змінюється) буде мінятися тільки за рахунок тепловіддачі від провідника, котра здійснюється в основному за рахунок теплопровідності газової суміші в камерах 2, 6,7, 8.

В камері діють явища, які охолоджують провідник: тепловіддача провідника; теплова конвекція; теплове випромінювання.

Чутливість вимірювання можна покращити, звівши до мінімуму вплив явищ, які супроводжують теплопровідність суміші.

Вплив конвекції можна значно зменшити, якщо діаметр каналу камер 2,6,7,8 буде маленьким і з вертикальним розташуванням провідників.

Втрата тепла за рахунок випромінювання при температурі нагріву провідника $T_n=80...120^0\text{C}$ (практична температура нагріву провідника в ТКГ) незначна (1% від загальної кількості тепла).

Кінцеве охолодження також мале, тому що довжина провідника більше діаметру провідника ($(d_n= 0.02...0.05)$, $l_n>20\text{мм}$).

Матеріал чутливого елемента повинен мати великий температурний коефіцієнт опору і бути хімічно стійким (антикорозійним). Таким вимогам найкраще задовольняє платина, тантал, вольфрам, нікель та ін.

Кількість тепла Q , що передається стінкам камери БЧЕ діаметром D від провідника діаметром d і довжиною l_n , який розташовано в центрі камери, дорівнює

$$Q = \frac{2\pi l_n \lambda}{l_n \frac{D}{d_n}} (t_n - t_c) \quad (1.6)$$

де t_n -температура провідника ЧЕ; t_c -температура стінки камери; λ -теплопровідність газу при $t = \frac{(t_n-t_c)}{2}$.

Цю ж кількість тепла Q можна виразити інакше

$$Q = qI^2R \quad (1.7)$$

де q -тепловий еквівалент електричної енергії; I -сила струму в провіднику; R -електричний опір провідника.

Із виразів (1.6) і (1.7) отримаємо

$$(t_n - t_c) = \frac{q l_n \frac{D}{d_n}}{2\pi l_n} \cdot \frac{I^2 R}{\lambda} \quad (1.8)$$

Основною частиною ТКГ є БЧЕ, що конструктивно являє собою металевий блок 1 (рис.4 б), в якому висвердлені чотири камери 2,6,7,8 циліндр ичної форми. В кожній із камер у дротяних тримачах 4, закріплених у електроізоляційній обоймі 5, розміщені терморезистори 3. Металеві

терморезистори 3 іноді можуть бути захищені від корозії скляною оболонкою, але такі терморезистори суттєво погіршують арактеристики ТКГ. Камери 7,8 іноді виконують герметичними і заповнюють газом, теплопровідність якого відповідає нижній, середній або верхній границям вимірювання.

В деяких ТКГ допоміжний газ очищають від компоненту, що вимірюється, спеціальним поглиначем. У таких ТКГ порівнювальні камери є проточними. Вимірювальні камери 2,6 можуть бути виконані з безпосереднім напуском газу або з дифузійним напуском. Камера з дифузійним напуском має деякі переваги перед проточною, тому що в таких схемах покази ТКГ не залежать від витрат газу. Але застосування камер з проточною системою напуску дозволяє зменшити інерційність ТКГ.

Коли теплопровідність газової суміші, що аналізується, і суміші, що знаходиться в порівнювальних комірках, однакові, за допомогою резистора R_d встановлюється нульове значення сигналу. При зміні теплопровідності суміші умови теплопередачі в камерах 2 і 6 зміняться, а в камерах 7 і 8 залишаться без змін. В результаті цього процесу виникає розбаланс напруг і з резистора R_d подається сигнал в нормуючий підсилювач НП, який виробляє сигнал, пропорційний концентрації вимірюваного компонента.

Проточна камера достатньо чутлива до зміни витрат суміші. Дифузійна камера нечутлива до змін витрат суміші, але порівняно з проточною камерою має значно більшу інерційність. Напівдифузійна камера практично нечутлива до зміни витрат суміші і має значно кращі інерційні властивості.

Загальним недоліком ТКГ є низька селективність. Для усунення цього недоліку найчастіше застосовують метод електричної компенсації впливу невимірюємих компонентів та метод проміжних хімічних реакцій.

Метод електричної компенсації базується на використанні схеми компаратора напруги змінного струму, при цьому в вимірювальну схему вводиться датчик напруги, за допомогою якого здійснюється компенсація впливу невимірюємих компонентів суміші.

Схема ТКГ з електричною компенсацією показана на рис.1.5.

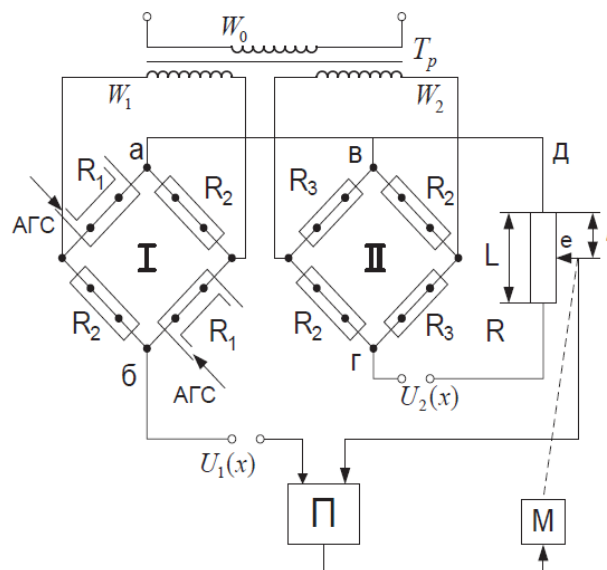


Рис. 1.5. Вимірювальна схема ТКГ з електричною компенсацією

До двох обмоток трансформатора T_p , що мають однакову кількість витків, приєднані два вимірювальні мости: робочий I і порівнювальний II. Робочий (I) міст містить дві проточні камери R_1 і дві закриті камери R_2 , які містять газову суміш дія якої відповідає початку шкали. Порівнювальний міст (II) містить дві закриті камери R_2 , які містять газову суміш, дія якої відповідає початку шкали, і дві закриті камери R_3 з газовою сумішшю, дія якої відповідає кінцю шкали газоаналізатора.

Якщо вимірювальна схема знаходиться в рівновазі, то виконується співвідношення

$$U_p = \left(\frac{l}{L}\right) U_n, \text{ або } l(c) = L \frac{U_p}{U_n}, \quad (1.9)$$

де U_p , U_n – напруга в діагоналі робочого і порівнювального мостів відповідно; L -повна довжина реохорда, l -довжина ділянки реохорда від його початку до рухомого контакту.

Величина l – це показник концентрації компоненту, що вимірюється. При рівновазі схеми напруга на вимірювальній діагоналі $U_{аб}$ робочого моста урівноважується напругою $U_{де}$, що знімається з частини реохорда довжиною l , при цьому напруга на вході підсилювача II дорівнює нулю. Таким чином положення контакту реохорда R і пов'язані з ним покази ТКГ визначаються відношенням напруги на вимірювальній діагоналі робочого моста U_p до напруги на діагоналі порівнювального моста U_n . Схема компаратора напруги дозволяє здійснювати компенсацію похибок. Для цього послідовно з вимірювальними діагоналями мостів I і II включаються компенсуючі елементи $U_1(x)$ і $U_2(x)$.

Наприклад, подача напруги $U_1(x)$ приводить до зміни довжини реохорда

$$l_1 = L \frac{U_p \pm U_1(x)}{U_n} = l \pm L \frac{U_1(x)}{U_n} \quad (1.10)$$

Зміна в показах ТКГ

$$\Delta l_1 = \pm L \frac{U_1(x)}{U_n} \quad (1.11)$$

Якщо подати напругу $U_2(x)$ в міст II, то покази ТКГ стануть такими

$$l_2 = L \frac{U_p}{U_n \pm U_2(x)} = L \frac{U_p}{U_n} \cdot \frac{U_n}{U_n \pm U_2(x)} \quad (1.12)$$

Що дасть зміну в показах ТКГ

$$\Delta l_2 = l \left(\frac{U_n}{U_n \pm U_2(x)} \right) \quad (1.13)$$

В результаті отримаємо компенсацію мультиплікативної похибки пропорційно величині

$$\left(\frac{U_n}{U_n \pm U_2(x)} - 1 \right) \quad (1.14)$$

Таблиця 1.2. Основні технічні характеристики ТКГ

Тип приладу	Компонент	Суміш, яка аналізується	Межі вимірювання, %	Похибка %
ТП1120	Водень	Азот, двоокис вуглецю, метан, окис вуглецю, кисень в сумішах з воднем	0-1; 0-2; 0-5; 0-10; 0-20; 20-60; 40-80; 80-100; 90-100	±2,5
ТП1116		Азот, кисень, двоокис вуглецю, повітря	0-6	3
ТКГ-4		Азотно-воднева суміш	50-80	2
		Газ карбідних печей, кисень	0-10	5
ТП2220	двоокис вуглецю	Азот, повітря, складні газові суміші	0-10; 0-20; 0-30; 0-40; 40-80; 80-100	±2.5
ТКГ-5	O ₂	Водень	0-10	±5
	Аміак	Аміачно-повітряна суміш	0-16	±5
	Сірчастий газ	Пічний газ	0-10; 0-15	±5
	Аміак	Азотно-воднева суміш	0-25	±5
“Сіменс-Гальке” ФРН	Двоокис вуглецю	Димові газы	0-20	2-3
	Водень	Технологічні газові суміші	70-80; 95-100; 97-100	
	Аргон Ar		0-20; 99-100	
PK 410/501 “Еккард”	Двоокис вуглецю	Димові газы	0-20	-
G7431 Англія	H ₂	Газові суміші для охолодження генераторів	85-100	-
“Кент” Англія	CO ₂	Димові газы	0-20; 0-30	±(1,5-2,5)
	SO ₂	Технологічні газові суміші	0-10; 0-20	±(1,5-2,5)
Терматон США	H ₂	Технологічні газові суміші	0-4; 50-100	±2
	H ₂	Технологічні газові суміші	0-4; 50-100	±2

1.2. Термохімічні газоаналізатори

Принцип дії термохімічних газоаналізаторів (ТХГ) базується на вимірюванні корисного теплового ефекту хімічної реакції визначаємого компонента газової суміші.

Найбільше розповсюдження отримали ТХГ, в яких використовується реакція окислення визначаємого компонента.

В ТХГ першого типу каталітичне окислення компонента, що визначається, здійснюється на твердому гранульованому каталізаторі при проходженні крізь нього газової суміші.

Корисний тепловий ефект каталітичного окислення вимірюється в потоці за допомогою термометра опору або термобатарей.

В ТХГ другого типу каталітичне окислення компоненту, що визначається, здійснюється на нагрітій активній нитці, яка є одночасно чутливим елементом-плечем вимірювального мосту.

ТХГ 1-го типу застосовується для вимірювання малих концентрацій - (0,01...0,1) мг/л (г/м³), а ТХГ 2-го типу – для вимірювання великих концентрацій.

Суттєвим для ТХГ 1-го типу є температурний режим, при якому проходить реакція каталітичного окислення. Наприклад, каталітична активність гопкаліта (двоокис марганцю MnO₂-60% і окис міді CuO-40%) змінюється в залежності від зміни парціального тиску водяних парів. І лише при t=100⁰C каталітична активність гопкаліта зберігається в широкому інтервалі вологостей до 50 мм рт.ст., що показує на доцільність використання в ТХГ гопкаліта при t=100⁰C.

Корисний тепловий ефект також суттєво залежить від витрат газової суміші. На рис. 1.6 показана схема ТХГ для вимірювання малих концентрацій окису вуглецю.

Суміш за допомогою спонукача витрат 11 подається в блок реакційних камер, що розміщений в пароводяному термостаті. Суміш, що містить, проходить змійовик 5, де нагрівається до 100⁰C і потім попадає в реакційну камеру 8. При проходженні суміші через шар каталізатора здійснюється реакція окислення оксиду вуглецю до двоокису, яка супроводжується виділенням тепла. Якщо в суміші 1% оксиду вуглецю, то температура підвищиться на 140⁰C.

Після каталізатора суміш проходить через ЧЕ - термометр електричного опору R₁, що розташований по ходу газу після каталізатора. Тепло, що виділяється за рахунок ефекту каталітичного окислення оксиду вуглецю до двоокису, збільшує температуру чутливого елементу 17 і його опір R₁ пропорційно концентрації оксиду вуглецю. Далі суміш поступає в патрон 9 з каталізатором, де здійснюється окислення оксиду вуглецю, що залишився в суміші після проходження камери 8. Після цього суміш поступає в змійовик 5, де її температура стає 100⁰C. Із змійовика 5 суміш поступає в порівнювальну камеру 10.

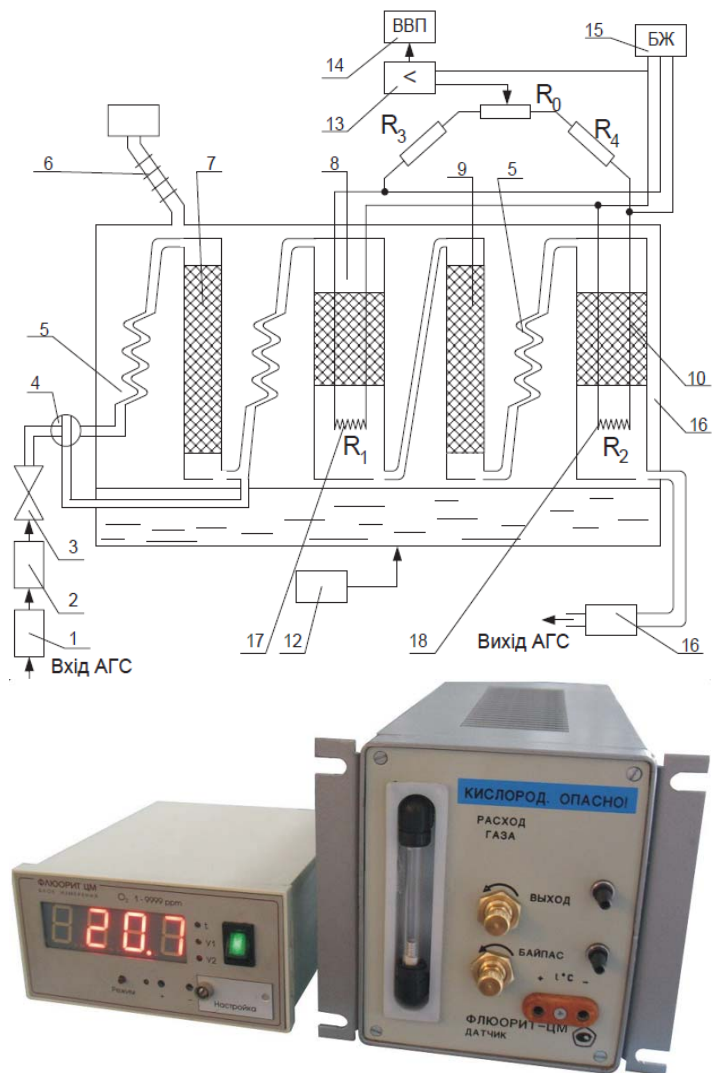


Рис.1.6. Схема ТХГ для вимірювання малих концентрацій оксиду вуглецю. 1-фільтр; 2-ротаметр; 3-вентиль регулювальний; 4-кран; 5-змійовик; 6-повітряний холодильник; 7-додатковий патрон; 8,10-реакційна і порівнювальна камера відповідно; 9-патрон з каталізатором; 11-спонукач витрат; 12-терморегулювач; 13-підсилювач; 14-ВВП; 15-блок живлення; 16-блок реакційних камер; 17,18-ЧЕ.

Порівнювальна камера 10 конструктивно ідентична вимірювальній 8, вони заповнені каталізатором, що забезпечує максимально можливу теплову рівновагу, а відповідно, і стабільність нульової точки приладу. В порівнювальній камері після каталізатора розташований ЧЕ-термометр електроопору R_2 , що аналогічний термометру опору R_1 .

В схемі передбачена можливість періодичної перевірки “нуля” без застосування спеціальних контрольних газових сумішей. Для цього кран 4 переключається в таке положення, що суміш проходить через змійовик 5, а потім додатковий патрон 7 з каталізатором, де здійснюється повне окислення оксиду вуглецю. Вимірювальна схема в ТХГ-міст змінного струму, плечами якого є термометри опору R_1 і R_2 , різниця в їх опорах є мірою концентрації оксиду вуглецю в суміші.

Характеристики каталізаторів, які найбільше застосовуються в ТХГ, приведено в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3. Характеристика каталізаторів, що застосовується в ТХГ

Каталізатор	Температ. каталізатор. °С	Компонент	Межі вимірювання %	Середовище
Гопкаліт (CuO-40%, MnO ₂ - 60%)	100	CO	0-0,1 мг/л 0-1 мг/л	Повітря
Платина (100%)	700	CH ₄	0-2,5 0-5	Повітря
Платино іридій (Pt – 90%,Ir – 10%)	200	CO + H ₂ CO	0-10	Димові і генераторні гази
	200		0-4	
Платина (5%) на кераміці	150	H ₂	0-20	Вихлопні гази
	340	O ₂	0-1	H ₂
	200-250	O ₂	0-1	N ₂
	180-400	O ₂	0-1	CO
	110	H ₂	0-1	Повітря, N ₂
Платина (5%) на асбесті	290	CO	0-0,05	O ₂
	230-250	NH ₃	0-10	Повітря Повітря
Платина (5%) на асбесті	500	Сума вуглеводів з	0-24 мг/л	Повітря
Паладій (10%) на алюмелі	100	O ₂ , H ₂	0...0,6	Гелій
Паладій (5%) на корунді	25	Дейтерій D ₂	0...100	H ₂
Паладій (3%) на кераміці	150	CO ₂	0...20	Димовий газ +H ₂

1.3. Термосорбційні газоаналізатори

Термосорбційні газоаналізатори використовуються для аналізу деяких рідин, а також газів, хемосорбція яких протікає достатньо швидко і супроводжується виділенням тепла. Термосорбційний метод застосовується для вимірювання двоокису азоту, сірчаного ангідриду, хлору, аміаку, двоокису вуглецю і інших газів. Одним із термосорбційних ТХГ є газоаналізатор «Термофлюкс» (рис.1.7.).

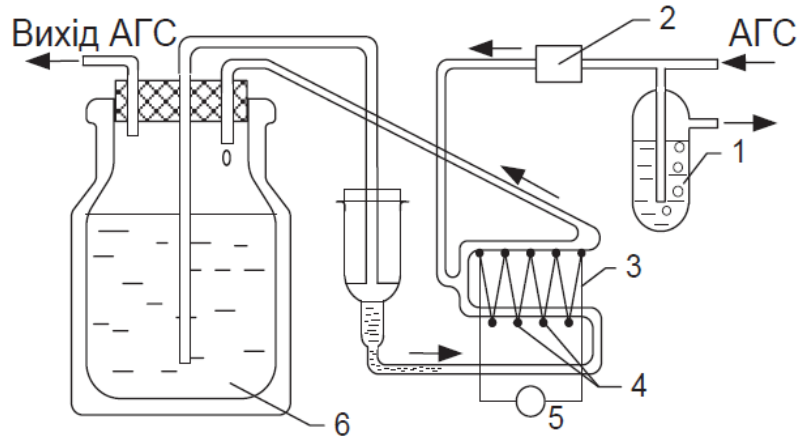


Рис. 1.7. Структурна схема термосорбційного ТХГ «Термофлюкс». 1-моностат, 2-реометр, 3-поглинач, 4-батарея термопар, 5-ВВП, 6-посудина з рідиною.

Прилад має наступні характеристики: діапазон вимірювання-0-0,1% для кисню, 0-10% для двоокису вуглецю і 0-0,003% —для сірководню.

Суміш, витрати якої підтримуються за допомогою моностата 1 і контролюється реометром 2, вводиться у верхнє коліно поглинача 3, де газова суміш вступає в контакт з рідиною, яка абсорбує заданий компонент із суміші.

Для підтримання постійного складу і відтворення температури рідина робить неперервний кругообіг. Тепло, що виділяється при абсорбції, нагріває рідину у верхньому коліні поглинача 3. Різниця температур шарів рідини в верхньому і нижньому її колінах вимірюється батареєю термопар 4.

Концентрація компонента C , що визначається в процесі вимірювання, визначиться формулою

$$C = \frac{G \cdot \rho \cdot c_n (t_B - t_H)}{V_r k q} \quad (1.15)$$

де G - витрати поглинача; V_r - витрати суміші через поглинач; q - тепловий ефект, що отримується при поглинанні одиниці об'єму компонента; k - коефіцієнт, що враховує повноту протікання реакції і втрати тепла; g - густина поглинача; t_B, t_H - верхнє та нижнє значення температури рідини; c_n - теплоємність поглинача.

Таблиця 1.4. Основні технічні характеристики термохімічних газоаналізаторів

Тип приладу	Каталіза тор	Компо нент	Середо вище	Діапаз., %	Осн. похибка %
1	2	3	4	5	6
ТХ2103	гопкаліт	СО	Повітря	0-0,15	±7
ТХ2104	гопкаліт	СО	Повітря	0-0,1 мг/л 0-1 мг/л	±5
ТХГ-5	гопкаліт	О ₂ Н ₂ О ₂	Н ₂ О ₂	0-1 0-2 0-0,5; 0-1	±5 ±5 ±5
ПГФ2М1-И1А	Платинова каталітично активна нитка	СН ₄	Повітря	0,3-1,2 1,2-4,5	±0,15
ПГФ2М1-И4А		Н ₂	Повітря	0,2-0,6 0,6-3,8	±0,1 ±0,5
ПГФ2М1-ИЗГ		Пари бензину	Повітря	2,5-12,5 12,5-40 40-80	±2 ±10 ±15
«Драгер» Німеччина	Гопкаліт	СО	Повітря	0,03	±0,2
MSA, США	Гопкаліт	СО	Повітря	0-0,15	-
«Енклітик систем компанії» США	Активов. платиновий дріт	Горючі гази	Повітря	0-5 0-1	±1

2. МАГНІТНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

2.1. Теоретичні основи застосування магнітних методів аналізу

Магнітні властивості газів характеризуються величинами об'ємної сприйнятливості χ і питомої магнітної сприйнятливості

$$\kappa = \frac{\chi}{\rho} \quad (2.1)$$

де ρ -густина речовини.

Об'ємна магнітна сприйнятливість κ характеризується інтенсивністю намагнічування газу при даній напруженості магнітного поля. Питома магнітна сприйнятливість κ діамагнітних речовин не залежить від агрегатного стану речовини і зовнішніх умов - температури і тиску, а об'ємна магнітна сприйнятливість $\chi = \kappa \cdot \rho$ залежить від густини, а отже, від температури і тиску газу.

Магнітна сприйнятливість $\chi_{\text{см}}$ суміші речовин, що не вступають в хімічну взаємодію, дорівнює сумі парціальних магнітних сприйнятливостей окремих компонентів, тобто визначається адитивно

$$\chi_{\text{см}} = \sum_{i=1}^T \chi_i \cdot C_i \quad (2.2)$$

де χ_i і C_i -об'ємна магнітна сприйнятливість і відносна об'ємна концентрація i -го компонента.

В таблиці 2.1 приведені значення об'ємної магнітної сприйнятливості деяких газів, а також відносні (по відношенню до кисню) значення магнітної сприйнятливості.

Питома магнітна сприйнятливість **діамагнітних** газів ($\chi < 0$) **негативна**, а для **парамагнітних** газів ($\chi > 0$) - **позитивна**.

Із таблиці 1 видно, що число **парамагнітних** газів невелике і що велике значення магнітної сприйнятливості мають тільки **кисень** і **окисел азоту**. При цьому абсолютне значення питомої магнітної сприйнятливості кисню на два порядки більше магнітної сприйнятливості **діамагнітних** газів.

Із цього випливає, що концентрація кисню визначає магнітну сприйнятливість газової суміші практично незалежно від вмісту інших компонентів. Цей факт дозволяє використовувати магнітні властивості кисню для селективного вимірювання його концентрації в складних газових сумішах.

В магнітних аналізаторах використовуються різні фізичні явища:

1. Тіло, що розташоване в неоднорідному магнітному полі, зазнає затягування або виштовхування при зміні магнітних властивостей оточуючого його середовища.
2. В середовищі парамагнітного газу при наявності градієнту температури і магнітного поля виникають конвекційні потоки (термомагнітна конвекція).
3. Парамагнітні гази міняють свою в'язкість в магнітному полі.
4. Параметричні гази міняють свою теплопровідність в магнітному полі.
5. Інтенсивність поглинання електромагнітної енергії при парамагнітному резонансі в деяких речовинах, наприклад, в порошках антрациту, залежить від парціального тиску оточуючого речовину парамагнітного газу.

Таблиця 2.1. Значення об'ємної магнітної сприйнятливості газів

Назва газу	Температура, °C	Питома магнітна сприйнятливість		Відносна магнітна сприйнят ливість
		$\chi \cdot 10^6 [CGSM]$	При $t=0^\circ C$	
Азот	20	-0,342	-0,58	-0,004
Аргон	20	-0,45	-0,86	-0,0059
Гелій	20	-0,047	-0,083	-0,00057
Неон	20	-0,33	-0,32	-0,0022
Водень	20	-0,117	-0,164	-0,0011
Кисень	20	+106,2	+146	1
Двоокис вуглецю	26	-0,605	-0,84	-0,0057
Двоокис азоту	135	+3,66	+9	0,0616
Закисел	0	+3	+3	0,02
Окис азоту	22	+48,66	+53	0,362
Метан	20	-2,5	-1,8	0,0068
Аміак	16	-1,1	-0,84	0,0057
Ацетилен	-		+1	0,0068
Повітря (21%O ₂)	-	-	+30,8	0,21
Хлор	0	-0,6	-0,6	-0,0041

Магнітні газоаналізатори застосовують в наступних задачах:

- контроль чистоти кисню;
- контроль наявності домішок кисню в азоті, аргоні і др. газах;
- контроль вмісту кисню в атмосфері герметичних кабін підводних човнів, літаків, космічних кораблів тощо;
- онтроль вмісту кисню в суміші газів з метою запобігання вибуху, наприклад, контроль домішок кисню в горючих газах, в інертних газах, що захищають горючі і вибухові речовини в хімічному виробництві;
- контроль проходження процесів горіння в топках, печах і двигунах внутрішнього згорання по вмісту кисню в газоподібних продуктах горіння;
- в металургії для визначення вмісту кисню в газах, що відходять з печей, а також в повітрі, що збагачено киснем і подається для дуття, в атмосфері печей термічної обробки металів тощо;
- хімічній промисловості для контролю протікання багатьох процесів, при виробництвах сірчаної кислоти, аміаку тощо;
- в медицині для дослідження активності засвоєння кисню легенями;
- в біології для дослідження процесів дихання тварин і рослин.

За фізичними явищами, що можуть бути покладені в будову аналізатора, магнітні газоаналізатори можна розділити на групи.

- Магнітномеханічні газоаналізатори (ММГ).
- Термомагнітні газоаналізатори (ТМГ).

- Магнітовіскозиметричні газоаналізатори.
- Магнітотермокондуктометричні газоаналізатори.
- Електромагнітні газоаналізатори.
- Парамагнітно-резонансні газоаналізатори.



Рис.2.1. Різновиди промислових магнітних аналізаторів



Оксіметр AZ-86021 (DO) призначений для вимірювання температури та концентрації розчиненого кисню в рідині.

Газоаналізатор WINTACT WT8811, для вимірювання концентрації газів 4-в-1 (кисень (O₂), монооксид вуглецю (CO), сірководень (H₂S), горючий газ (LEL))

Газоаналізатор Honeywell BW Gas AlertMicro Clip XL (H₂S, O₂, CO.)

Рис.2.2. Найпоширені газоаналізаторів

2.2. Магнітомеханічні газоаналізатори

Принцип дії ММГ базується на вимірюванні сил, що діють на тіло, яке розташоване в магнітному полі і оточене газовою сумішшю, що містить кисень.

В залежності від магнітних властивостей зразка він з більшою або меншою силою втягується в поле (парамагнітне тіло) або виштовхується з нього (діамагнітне тіло).

Можуть бути використані три варіанта вимірювання магнітної сприйнятливості речовини:

а) речовина, що досліджується, вводиться в середовище з відомими магнітними властивостями.

б) речовиною, що досліджується є середовище, що оточує деяке еталонне тіло. Цей варіант є зручним для контролю газових і рідких середовищ.

в) магнітні властивості обох середовищ невідомі.

На рис.1 показана схема комбінована структурна ММГ.

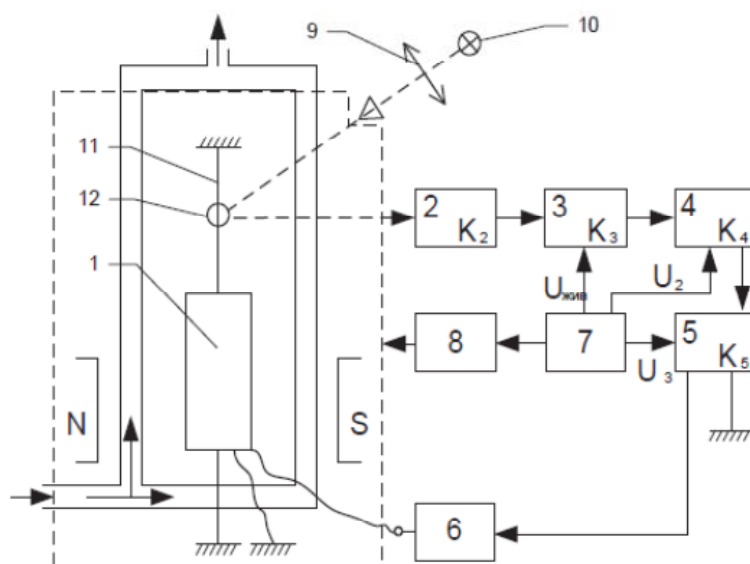


Рис. 2.3. Схема комбінована структурна магнітомеханічного газоаналізатора. 1-рухомий ротор; 2-диференціальний фотоприймач; 3-вимірвальна схема; 4-підсилювач; 5-пристрій керування струмом ротора; 6-система реєстрації показів; 7-блок живлення; 8-терморегулятор (термостат); 9-конденсор; 10-джерело світла; 11-розтяжка; 12-дзеркальце.

Суміш, що містить кисень, подається в блок чутливого елемента, складається із ротора скляного, що знаходиться в магнітному полі на розтяжках з тонкої кварцової нитки. На розтяжці 11 жорстко закріплено дзеркальце 12. При зміні концентрації кисню в ротор 1 повертається на кут $\Delta\alpha$

$$\Delta\alpha = K_1 I f(C_{O_2}) \quad (2.3)$$

де $f(C_{O_2})$ – функція, що визначає залежність моменту обертання ротора від концентрації кисню C_{O_2} , I – сила струму, що протікає крізь ротор.

Переміщення світлового потоку, що відбивається від дзеркала 12, фіксується диференціальним фотоприймачем 2, і після підсилення в підсилювачі 4 використовується для керування струмом в роторі 1.

Перевагами магнітомеханічних газоаналізаторів є те, що їх покази залежать тільки від магнітних властивостей газової суміші і компоненту, що визначається і не залежать від інших фізичних властивостей газової суміші. Недоліками є вплив на покази змін *тиску* і *температури*, що пояснюється залежністю від цих параметрів об'ємної магнітної сприйнятливості газу. А головний недолік — механічна ненадійність в умовах експлуатації і складність підгонки рухомих роторних систем, що мають вагу 3-10 мг.

В зв'язку з цим ММГ із лабораторних експериментальних зразків в серійне виробництво не пішли. Випускаються поодинокі зразки ММГ з електричною компенсацією, наприклад, фірми «Бекман» (США), «Еліон Бразерс» (Англія). Ці прилади мають діапазони вимірювання від 0...1% до 0...100% кисню і похибку вимірювання 1-2%.

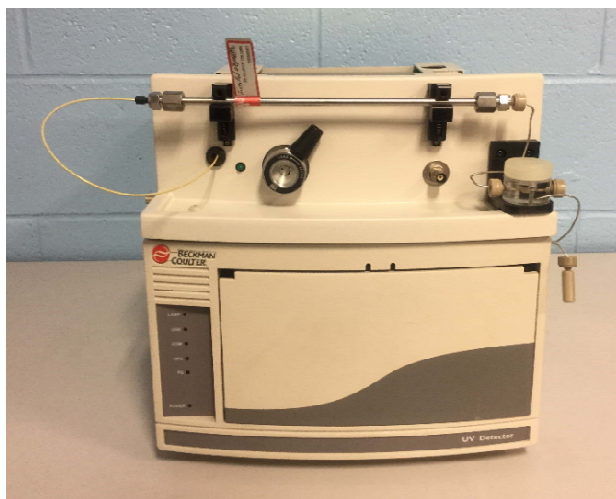


Рис 2.4. Магнітомеханічний газоаналізатор фірми «Бекман»

2.3. Магнітоєфузійні газоаналізатори

Магнітоєфузійні газоаналізатори є різновидом магнітомеханічних, тому іноді їх називають магнітомеханічними безроторними.

Принцип дії магнітоєфузійних газоаналізаторів базується на вимірюванні інтенсивності витікання (єфузії) газової суміші із сопла в постійному магнітному полі, яка залежить від концентрації парамагнітного газу (наприклад, кисню).

Витіканню порівняльного газу (N_2) через магнітний наконечник перешкоджає ефект втягування в магнітне поле аналізуємої газової суміші, яка через наявність в ній кисню має більш високу магнітну сприйнятливості ніж порівняльний газ. В той же час в геометрично подібному немагнітному наконечнику порівняльний газ витікає безперешкодно.

Опір витіканню газу через магнітний наконечник за рахунок втягування в магнітне поле кисню викликає перепад тиску Δp , а відповідно і витрат порівняльного газу через термоанемометр, пропорційно концентрації парамагнітного кисню.

Схема комбінована структурна магнітофузійного газоаналізатора показана на рис.2.4.

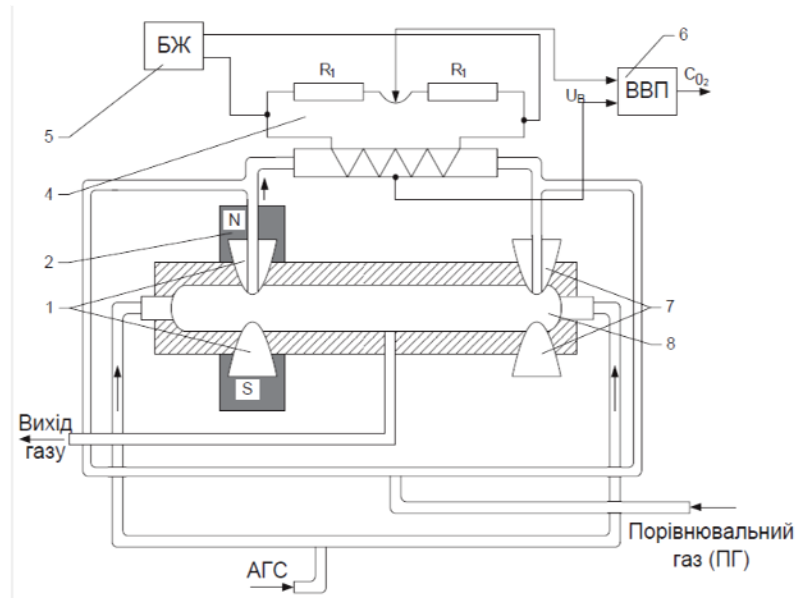


Рис. 2.4. Схема магнітофузійного газоаналізатора. 1-магнітні наконечники, 2-постійний магніт, 3-термоанемометр, 4-вимірювальна схема, 5-блок живлення, 6-ВВП, 7-немагнітний наконечник (несправжній), 8-змішувальна камера.

В вимірювально-змішувальну камеру 8 подаються одночасно суміш і порівняльний газ (азот). Суміш, що має більшу магнітну сприйнятливість, втягується магнітним полем магніту 2, завдяки чому утруднюється вихід порівняльного газу через наконечник 1. Внаслідок цього між наконечниками 1 і 7 в лінії порівняльного газу створюється перепад тиску Δp , який пропорційний різниці магнітних сприйнятливостей обох газів. Перепад тиску Δp створює газовий потік, що направлений від наконечника 1 до наконечника 7 через термоанемометр 3. Перепад тиску Δp примушує порівняльний газ протікати крізь термоанемометр 3 з швидкістю, що пропорційна концентрації кисню в суміші.

Перевагою магнітофузійних газоаналізаторів є незначний вплив невизначасмих компонентів та можливість їх застосування для аналізу вибухонебезпечних сумішей.

Магнітофузійні газоаналізатори вимагають високоточної стабілізації витрат суміші і порівняльного газу, а також стабілізації температури і напруги струму живлення.

Прилад забезпечує вимірювання концентрації кисню в суміші ненасичених вуглеводнів і має діапазони вимірювання: 0...5; 0...10; 0...50; 15...45% кисню, похибка вимірювання не перевищує 5% від діапазону вимірювання.

2.4. Термомагнітні газоаналізатори

Термомагнітний метод аналізу використовує явище термомагнітної конвекції в неоднорідному магнітному полі при наявності в ньому температурного градієнту і базується на залежності магнітної сприйнятливості від концентрації визначаємого компонента.

Парамагнітні гази характеризуються негативним температурним коефіцієнтом магнітної сприйнятливості. Нагріта газова суміш, що містить парамагнітний компонент, рухається в бік слабого магнітного поля. Такий рух - термомагнітна конвекція, значення якої пропорційне концентрації парамагнітного компонента в суміші.

Принцип дії ТМГ полягає в тому, що суміш, яка пропускається горизонтально в неоднорідному магнітному полі крізь робочу камеру 1, і яка містить кисень, буде зміщуватися в бік полюсних наконечників (рис. 2.5,а).

В зоні максимального градієнта поля (рис.2.5,б) газ нагрівається за допомогою електричного нагрівача (рис. 2.5,в).

Нагріта чутливим елементом $R_1(t)$ суміш витісняється з вимірювальної камери. Наступна порція суміші також нагрівається чутливим елементом і в робочій камері 1 встановлюється поперечний потік парамагнітного газу. Це явище носить назву термомагнітної конвекції. Інтенсивність його залежить від концентрації кисню, або іншого парамагнітного газу.

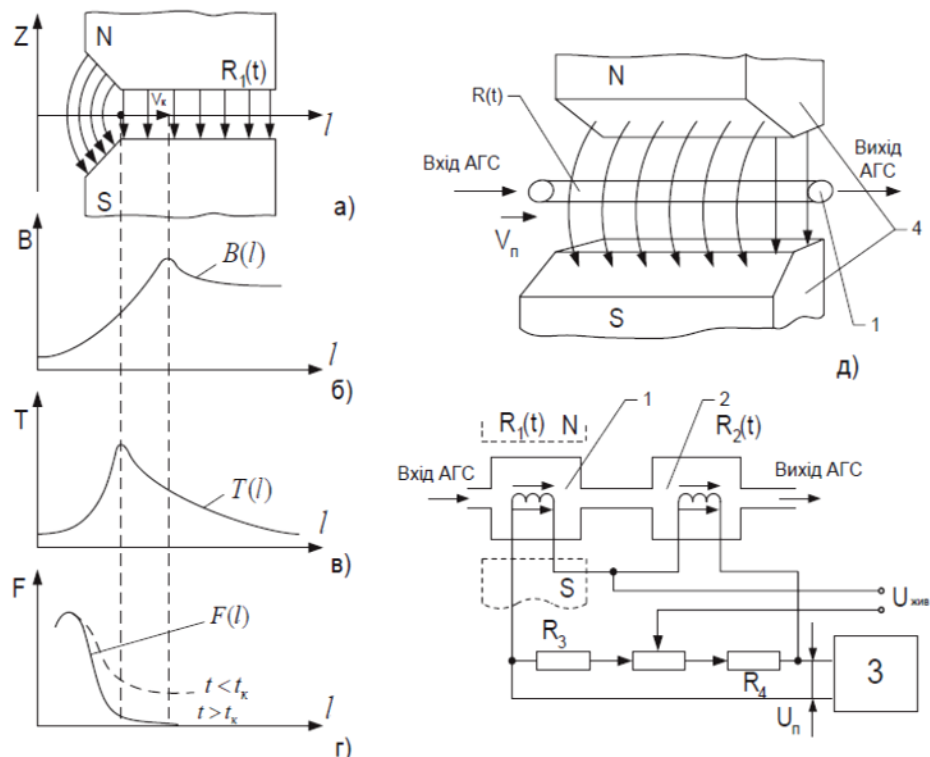


Рис. 2.5. Схема термомагнітного ПВП. 1-робоча камера; 2-компенсаційна камера; 3-джерело живлення; 4-полосні наконечники магнітної системи.

Наявність термомагнітної конвекції змінює теплообмін в камері і ці зміни змінюють значення опору $R_1(t)$. Термомагнітні газоаналізатори типу МГК (МГК-2, МГК-4) побудовані на основі кільцевої камери (рис. 2.6).

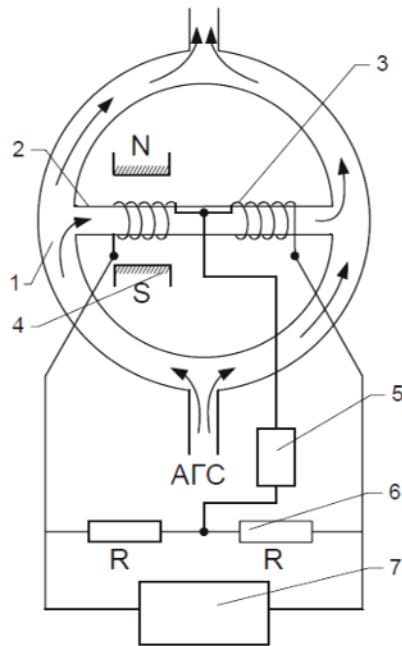


Рис. 2.6. Комбінована схема ТМГ з кільцевою камерою. 1-робоча кільцева камера, 2-тонкостінна скляна трубка, 3-чутливий елемент, 4-полюса магніта, 5-ВВП, 6 -мостова вимірювальна схема, 7-блок живлення.

Камера являє собою металеве кільце, в діаметральному каналі якого розміщена тонкостінна скляна трубка 2. На трубці намотана платинова спіраль. Ця трубка з спіраллю є чутливим елементом ТМГ. Спіраль має дві секції, одна з яких розміщена між полюсами магніта 4. Суміш поступає в кільцеву камеру 1 знизу і при наявності в кисню частина потоку направляється через діаметральний канал 2. За рахунок термомагнітної конвекції здійснюється охолодження однієї секції платинової обмотки 3 і витіснення нагрітого газу, який віддає частину тепла другій секції. Секції 3 є суміжними робочими плечима вимірювальної мостової схеми 6, а двома другими плечима є опори R .

Зміна опору робочих плечей моста призводить до зміни напруги в діагоналі мостової схеми, яка пропорційна концентрації кисню в суміші.

Застосування О-подібної камери дозволяє отримати ряд переваг порівняно з класичною кільцевою вимірювальною камерою. Проба суміші втягується термоанемометром, що знаходиться під магнітними наконечниками, і проходить по О-подібному контуру камери за рахунок термомагнітної конвекції.

Вихідний сигнал з діагоналі моста подається на вхід підсилювача, вихід якого пов'язаний зі входом джерела живлення.

Коли в пробі кисню немає, то буде відсутнім і потік термомагнітної конвекції Φ_m . Потік теплової конвекції Φ_{T1} , що створюється термоанемометром, урівноважується потоком теплової конвекції Φ_{T2} , що

створюється нагрівачем. При цьому сигнал на вході в підсилювач дорівнює нулю. При наявності в суміші кисню виникає потік термомагнітної конвекції, що створює розбаланс мостової схеми і на вході підсилювача з'являється сигнал, який впливає на джерело живлення так, щоб зменшити струм через нагрівач. При цьому зменшиться потік теплової конвекції Φ_{T2} і збільшиться результуючий потік теплової конвекції $\Phi_T = \Phi_{T1} - \Phi_{T2}$.

Результуючий потік Φ_T теплової конвекції буде збільшуватися до тих пір, поки він не зрівноважить потік Φ_M термомагнітної конвекції. При цьому на вході підсилювача сигнал знову стане нульовим, а значення струму живлення нагрівача буде функцією концентрації кисню в пробі.

Таким чином, можна створити компенсаційний ТМГ, який має значно кращі метрологічні характеристики.

Перевагами ТМГ є простота схемного і конструктивного вирішення, стійкість до впливу зовнішніх полів, достатньо висока чутливість.

Недоліки:

1. обмежена селективність вимірювання,
2. нелінійність функції перетворення;
3. на коефіцієнт перетворення впливають тиск і температура газової суміші;
4. мала швидкодія.

Для підвищення селективності застосовують селективні хімічних фільтри, а також здійснюють компенсацію вихідного сигналу в залежності від складу невимірюємих компонентів.

Підвищити швидкодію можна шляхом збільшення площі вікна, що використовується для дифузійного входу суміші в вимірювальну камеру.

2.5. Магнітні газоаналізатори, що базуються на вимірюванні в'язкості і теплопровідності кисню в магнітному полі

В'язкість газів η згідно з молекулярно-кінетичною теорією газів

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} l \quad (2.4)$$

де ρ – густина газу; \bar{v} – середня швидкість руху молекул; l – середня довжина вільного пробігу молекули, яка залежить від ефективного діаметра молекули.

При дії магнітного поля на парамагнітний газ його молекули орієнтуються своїми магнітними моментами по полю, при цьому виникає прецесія. Прецесія призводить до збільшення ефективного діаметра молекул σ , і відповідно до зменшення в'язкості η .

Таким чином в магнітному полі в'язкість η суміші, що містить кисень зменшується. Теплопровідність газу визначається ефективністю передачі енергії молекулам при їх зіткненнях і є функцією в'язкості

$$\lambda = \varepsilon \eta C_V \quad (2.5)$$

де ε - постійний коефіцієнт (для двоатомних газів $\varepsilon = 1.9$), C_V - теплоємність газу при постійному об'ємі.

Схема комбінована структурна магнітного газоаналізатора, що базується на вимірюванні в'язкості і теплопровідності кисню в магнітному полі показана на рис. 2.7.

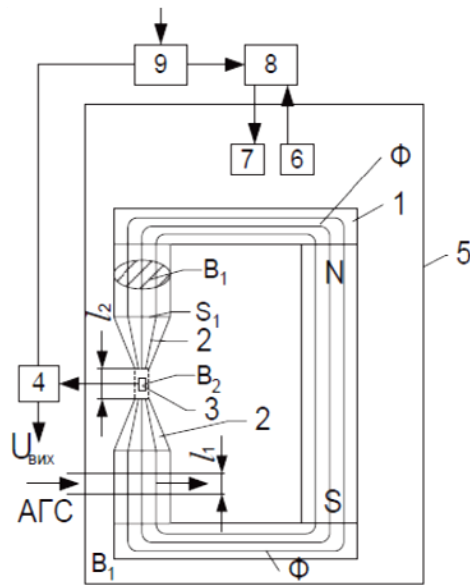


Рис. 2.7 Схема комбінована структурна магнітного газоаналізатора, що базується на вимірюванні в'язкості і теплопровідності кисню в магнітному полі. 1-магнітна система, 2-концентратори, 3-вимірювач магнітної індукції, 4-підсилювач, 5-магнітний екран, 6-датчик термостата, 7-нагрівач, 8-термостат, 9-джерело живлення

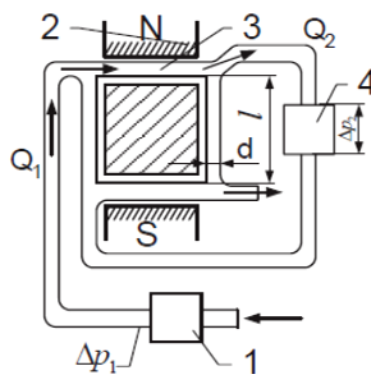


Рис. 2.8. Схема комбінована структурна магнітовіскозіметричного ГА. 1-насос; 2-полоса магніту; 3-капіляри; 4-вимірювач перепаду тиску або витрат.

На рис.2.8 показана схема магнітного газоаналізатора, що базується на вимірюванні в'язкості кисню в магнітному полі (магнітовіскозіметричний газоаналізатор). Газоаналізатор побудовано на основі газового моста, що складається з чотирьох капілярів, два із яких знаходяться в магнітному полі.

3. АБСОРБЦІЙНИЙ ОПТИЧНИЙ МЕТОД І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

3.1. Теоретичні основи оптичного абсорбційного методу аналізу

Абсорбційний (від лат. *absorptio*-об'ємне поглинання) оптичний метод аналізу базується на поглинанні випромінювання атомами і молекулами речовин. В залежності від виду речовин, що поглинають випромінювання, а також від способу трансформування надлишкової енергії збудження розрізняють наступні методи:

Атомно-абсорбційний метод аналізу базується на вимірюванні поглинання випромінювання атомами речовини, яка аналізується.



Рис. 3.1. Атомно-абсорбційний спектрометр PinAAcle900T, AAS-2610

Молекулярний абсорбційний метод аналізу базується на вимірюванні поглинання випромінювання молекулами і складними іонами речовин, що аналізується.



Рис.3.2. Двохпроменевий атомно-абсорбційний спектрометр Shimadzu AA-7000

Турбідиметричний метод аналізу базується на вимірюванні поглинання випромінювання частинками речовини, що зависли в середовищі.

Нефелометричний метод аналізу базується на вимірюванні розсіювання випромінювання частинками речовини, що зависли в середовищі.

Люмінісцентний метод аналізу базується на вимірюванні випромінювання, яке виникає в результаті виділення надлишку енергії збудженими молекулами речовини, яка аналізується.

Будь-яка речовина має характерний для неї спектр поглинання (рис. 3.3), який використовується в абсорбційному методі для проведення якісного і кількісного аналізу компонентів речовини.

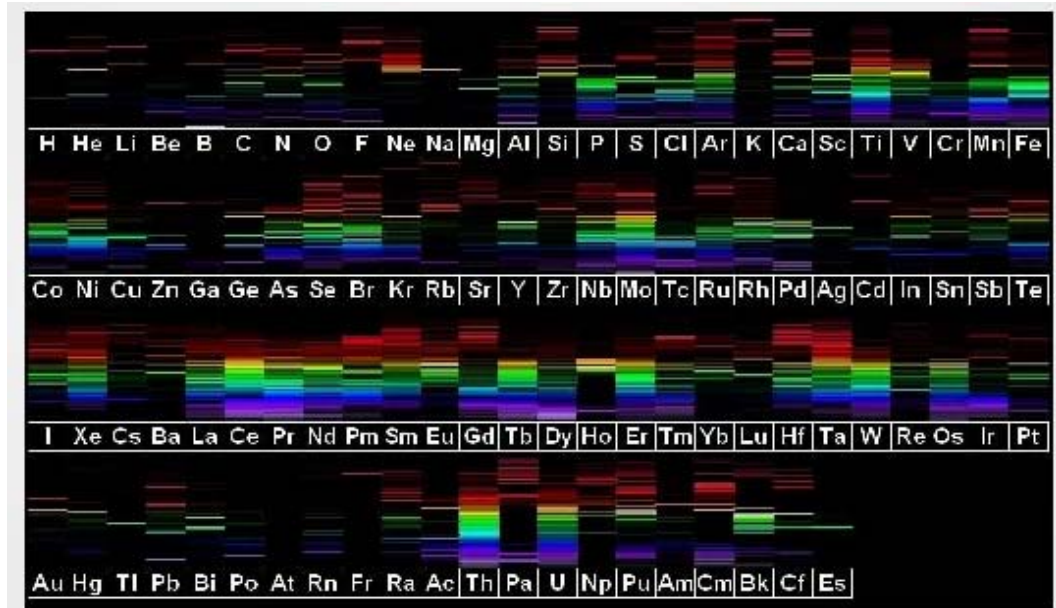


Рис. 3.3. Спектри поглинання атомів

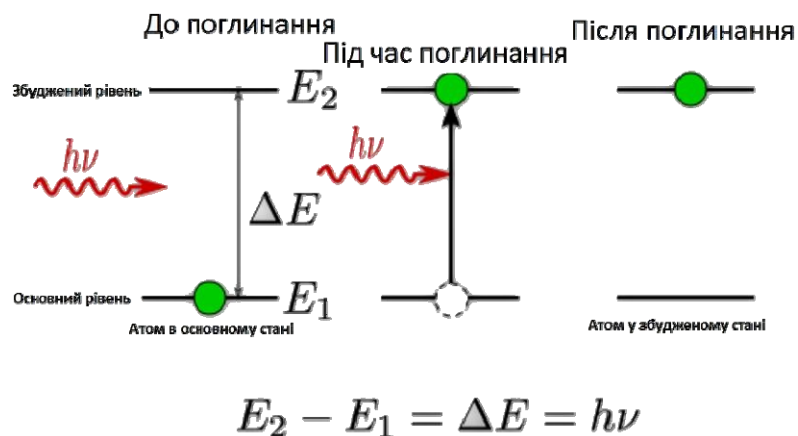


Рис. 3.4. Поглинання світла речовиною

Якщо на речовину, що аналізується, падає паралельний пучок випромінювання з інтенсивністю $I_0(\nu)$, то частина випромінювання поглинається. В загальному випадку інтенсивність пучка $I(\nu)$ після

проходження шару однорідної речовини товщиною d визначається згідно з законом Бугера-Ламберта

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-K(\nu)d] \quad (3.1)$$

де $K(\nu)$ – коефіцієнт поглинання, який є функцією частоти ν падаючого потоку випромінювання.

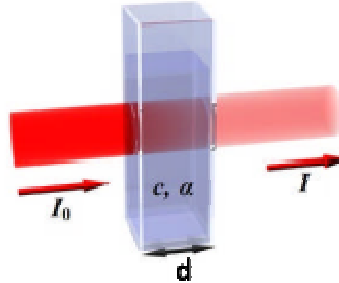


Рис. 3.5. Проходження світла через досліджуваний зразок

В основу абсорбційного методу аналізу покладено закон Бугера-Ламберта-Бера

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-K_1(\nu)cd] \quad (3.2)$$

де $K_1 = \frac{K(\nu)}{c}$ – коефіцієнт поглинання, що характеризує речовину; c – концентрація речовини.

В абсорбційних аналізаторах інтенсивність падаючого пучка $I_0(\nu)$ і інтенсивність $I(\nu)$ пучка, що пройшов шар речовини, вимірюється, отже концентрація c речовини може бути розрахована згідно виразу

$$c = K_1(\nu)^{-1} d^{-1} \ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) \quad (3.3)$$

В абсорбційних аналізаторах застосовують також спектральну оптичну густину $D(\nu)$

$$D(\nu) = 0.434 K_1(\nu)cd \quad (3.4)$$

яка визначається із виразу (3.2)

$$D(\nu) = \left(\lg \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) \quad (3.5)$$

Як бачимо з виразу (3.4) спектральна оптична густина $D(\nu)$ лінійно залежить від концентрації компонента, який аналізується. Лінійність залежності між спектральною оптичною густиною $D(\nu)$ і концентрацією має місце, якщо в абсорбційному аналізаторі використовується монохроматичне випромінювання і в процесі аналізу не відбувається перетворення речовини (процеси асоціації і дисоціації).

Вирази (3.3), (3.4) застосовується в абсорбційних аналізаторах для швидкого визначення концентрації речовин, оскільки хімічний аналіз є довготривалим і складним. Аналіз молекулярного складу складних сумішей також може здійснюватися, якщо спектри поглинання цих молекул є характерним в даному спектральному діапазоні. Якщо суміш, що

аналізується, містить декілька компонентів, спектри поглинання яких знаходяться в спектральному діапазоні основного компонента, то оптична густина такої суміші $D(\nu)$ складається із оптичних густин $D_i(\nu)$ окремих компонентів

$$D(\nu) = \sum D_i(\nu) \quad (3.6)$$

Співвідношення (3.6) буде виконуватися, якщо припустити, що кожна молекула речовини поглинає випромінювання незалежно від всіх інших, а випромінювання, що використовується для аналізу, є монохроматичним.

При отриманні виразу (3.2) припускається, що коефіцієнт поглинання $K(\nu)$ не залежить ні від інтенсивності I_0 падаючого випромінювання, ні від концентрації c . Експериментальна перевірка першого припущення С.І. Вавіловим показала його справедливість при зміні $I_0(\nu)$ (майже в 1020 раз) для електронних переходів з малими тривалістями життя атомів в збудженому стані. А при дослідженні електронних переходів з великими тривалістями життя спостерігалася залежність коефіцієнта поглинання $K(\nu)$ від $I_0(\nu)$.

Незалежність $K(\nu)$ від концентрації підтверджена чисельними експериментальними дослідженнями при малих концентраціях речовин. Підвищення концентрації речовини, що поглинає випромінювання, а також добавлення додаткових компонентів приводить до підсилення ефектів міжмолекулярної взаємодії, які змінюють значення коефіцієнта поглинання $K(\nu)$ і призводять до відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Міжмолекулярні взаємодії приводять до розширення спектральних ліній поглинання, які залежать від парціального тиску поглинаючого і стороннього компонента, а також від температури. Розширення спектральних ліній приводить до зміни коефіцієнту поглинання $K(\nu)$. Але, якщо загальний тиск газової суміші мало змінюється в часі, а парціальний тиск компонентів суміші малий порівняно с загальним тиском, то можна вважати закон Бугера-Ламберта-Бера строгим.

Якщо в абсорбційних аналізаторах використовують немонохроматичні джерела випромінювання, то потік випромінювання Φ , що поглинається в шарі речовини d в спектральному інтервалі $\Delta\nu$ визначиться формулою

$$\Phi = \int_{\Delta\nu} I(\nu)[1 - \exp(-K(\nu)d)]d\nu \quad (3.7)$$

де $K(\nu) = K_1(\nu)c$.

Визначення параметрів речовини, що аналізується, ускладнюється із-за складного вигляду коефіцієнту поглинання $K(\nu)$. Параметр $K(\nu)$ можна визначити експериментально за допомогою абсорбційного аналізатору.

В абсорбційному аналізаторі при вимірюваннях треба враховувати, що частина випромінювання буде відбиватися на межі речовини, отже, в вимірювання будуть внесені похибки. Ці похибки можна враховувати за допомогою формул Френеля, а також експериментально, якщо здійснювати вимірювання інтенсивностей $K_1(\nu)$ і $K_2(\nu)$, що пройшли шар речовини d_1 і d_2 відповідно. Коефіцієнт поглинання $K(\nu)$, в якому враховані вищезазначені похибки із-за відбиття на межі речовини, знаходять із виразу

$$\frac{I_1(\nu)}{I_2(\nu)} = \exp[K(\nu)(d_2 - d_1)] \quad (3.8)$$

Чисельне значення коефіцієнту поглинання $K(\nu)$ показує товщину шару речовини d , що дорівнює $1/K(\nu)$, після проходження якого інтенсивність плоскої хвилі спадає по експоненті. Значення $K(\nu)$ для речовини, що аналізується, дають в вигляді таблиць, або графіками.

3.2. Характеристика спектрів поглинання речовин

Спектр поглинання молекули речовини складається із сукупності окремих спектральних ліній, положення, інтенсивність і форма яких однозначно визначається відповідними квантовими змінами електронної, коливальної і обертальної енергії молекули.

Одноатомні гази характеризуються лінійчатыми спектрами поглинання, що визначається переходом зовнішніх електронів атома з основного енергетичного рівня на верхні рівні. Таке поглинання називають резонансним, типовим прикладом є резонансна лінія поглинання ртуті на $\lambda=253,67$ нм. (рис. 3.6)

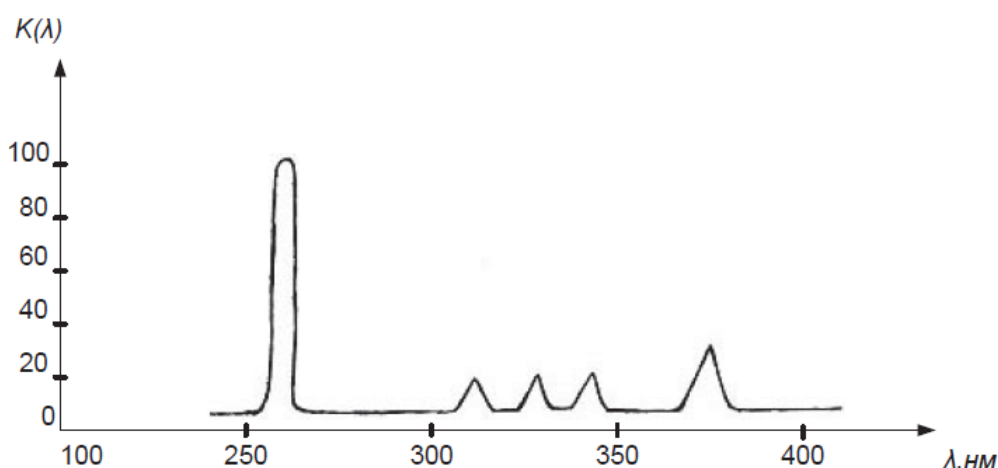


Рис. 3.6. Спектр поглинання ртуті

Спектри поглинання двохатомних молекул складаються із окремих смуг, які утворюють набір спектральних ліній, а також мають ділянки суцільного поглинання, наприклад, спектр поглинання двоокису вуглецю (рис. 3.7)

Багатоатомні молекули мають в своєму спектрі велику кількість широких смуг і окремих ліній поглинання. Кожна смуга поглинання речовини відрізняється від іншої інтенсивністю і довжиною хвилі максимуму поглинання. Наявність окремих смуг поглинання характерних для даної багатоатомної молекули дозволяє здійснювати аналіз параметрів цих молекул абсорбційними методами з високою селективністю.

Що стосується селективності аналізу суміші молекулярних газів і парів по їх спектрам поглинання в ультрафіолетовій області спектра, то вона суттєво менша селективності аналізу в інфрачервоній області спектра.

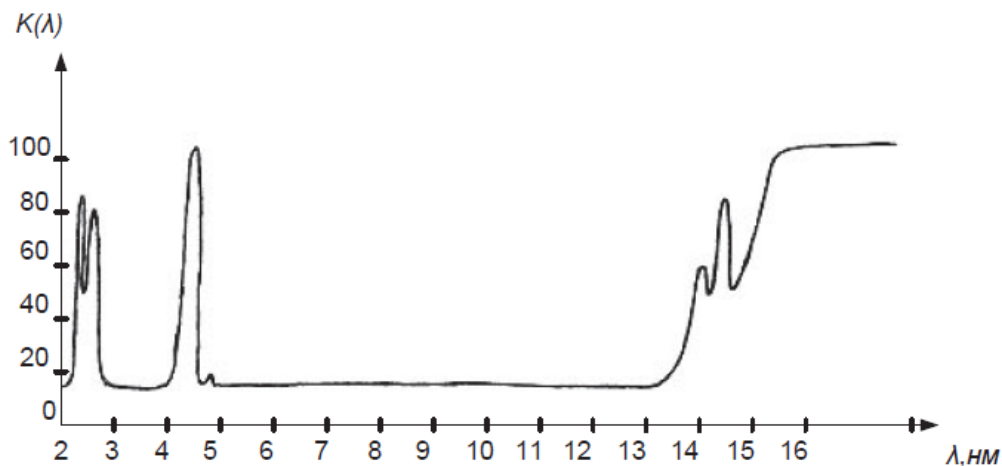


Рис. 3.7. Спектр поглинання двоокису вуглецю

Спектри поглинання речовин, як бачимо на прикладі рис. 3.6 і 3.7, складаються із окремих ліній, які у молекул реальних речовин не є монохроматичними, а характеризуються визначеним контуром, форма якого залежить від радіаційного згасання, ефекту Доплера, ефекту зіткнення молекул. Форму лінії поглинання $K_i(\nu)$ і можна описати дисперсійним контуром

$$K_i(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} \quad (3.9)$$

$$\gamma_L = \frac{1}{4\pi\tau(\vartheta)} \quad (3.10)$$

де S – інтенсивність спектральної лінії поглинання; ν_0 – положення центра лінії поглинання; γ_L – напівширина лінії поглинання; $\tau(\vartheta)$ – час життя в збудженому стані молекули, що поглинає, який залежить від швидкості ϑ .

Напівширину лінії поглинання γ_L знаходять із кінетичної теорії газів

$$\gamma_L = \sum n_i \sigma_i^2 \left[\frac{2kT}{\pi} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_i} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.11)$$

де n_i – концентрація молекул i -го типу; σ_i – ефективна відстань між молекулою, що поглинає випромінювання і молекулою i -го типу; m , m_i – маси молекул.

Під ефективною відстанню мається на увазі така відстань, при якій відбувається ефект взаємодії молекул, що приводить до розширення спектральної лінії.

Концентрація молекул пі пропорційна тиску в суміші газів. Таким чином, із виразу (3.11) бачимо, що ширина лінії поглинання пропорційна тиску.

Для двохкомпонентної суміші величина γ_L має вигляд

$$\gamma_L = \frac{1}{4} \left\{ 2\pi kT \left[N_a D_{aa}^2 \left(\frac{2}{m_a} \right)^{\frac{1}{2}} + N_a D_{ab}^2 \left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3.12)$$

де індекси a і b відносяться до молекул, що поглинають і непоглинаючих відповідно; N_a і N_b —число молекул a і b в

одиниці об'єму; D_{aa} і D_{bb} - сумарні діаметри оптичних зіткнень між молекулами $a \leftrightarrow a$ і $a \leftrightarrow b$; m_a і m_b - маси молекул.

Величину γ_L для двокомпонентної суміші можна записати в більш простій формі

$$\gamma_L = \gamma_L^0 \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}}, \quad (3.13)$$

де γ_L^0 — напівширина лінії при стандартних умовах (тиск $P_0 = 1$ атм, температура $T_0 = 273$ К).

В тому випадку, коли в абсорбційному аналізаторі використовують монохроматичне випромінювання, то вимоги до точності форми контуру лінії підвищуються. Особливо це стосується тих аналітичних задач, в яких використовується випромінювання потужних лазерів. Це такі задачі, як зворотні задачі супутникової метрології, задачі точного розрахунку радіаційних потоків в атмосфері. В цих задачах потрібно мати дані про контур центральної частини лінії поглинання на тих висотах, де ефектом Доплера неможливо нехтувати порівняно з розширенням лінії за рахунок зіткнення молекул.

Важливою характеристикою середовища, що аналізується, є функція поглинання $A(\nu)$ випромінювання в спектральному інтервалі $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$, котра визначається відношенням інтенсивності випромінювання, що поглинулося шаром середовища, до інтенсивності падаючого випромінювання $I_0(\nu)$

$$A(\nu) = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} [I_0(\nu) - I(\nu)]}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} I(\nu) d\nu} \quad (3.14)$$

Для окремої спектральної лінії дисперсійної форми при умові, що в спектральному інтервалі даної лінії інтенсивність падаючого пучка постійна

$$A(\nu) = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} [1 - \exp(-k(\nu)\omega)] d\nu}{\nu_2 - \nu_1} \quad (3.15)$$

де $k(\nu)$ визначається виразом (3.9) для дисперсійної форми лінії поглинання.

В практичних застосуваннях абсорбційних аналізаторів середовище, що аналізується, складається із групи спектральних ліній, які можуть перекриватися. При цьому

$$k(\nu) = \sum_S S_i \frac{\gamma_i}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_{oi})^2 + \gamma_i^2}, \quad (3.16)$$

де S_i — інтенсивність i -ї спектральної лінії; γ_i — напівширина i -ї спектральної лінії поглинання.

Слід відзначити, що в тих абсорбційних аналізаторах, в яких є можливість визначити функцію поглинання експериментально, непотрібно враховувати перекриття ліній — це враховується автоматично.

3.3. Загальна характеристика абсорбційних аналітичних приладів

Абсорбційні аналізатори знайшли широке застосування як при якісному, так і при кількісному аналізі складу речовин, а також при проведенні різноманітних наукових досліджень і при вирішенні аналітичних задач в різних галузях виробництва.

Такий широкий спектр застосувань абсорбційних аналізаторів пояснюється рядом привабливих характеристик:

- висока селективність вимірювання компонентів складних сумішей;
- висока чутливість вимірювання;
- можливість проводити аналіз параметрів речовин в реальному масштабі часу;
- простота аналізу широкої гама речовин від атомів і молекул до складних сумішей.

Абсорбційні аналізатори застосовуються в широкому спектральному діапазоні, який простягається від ультрафіолетового ($\lambda=12-380\text{нм}$) охоплює видимий діапазон ($\lambda=380-760\text{нм}$) до далекого інфрачервоного діапазону ($\lambda=760-10^6\text{нм}$).

Ультрафіолетові абсорбційні аналізатори дозволяють аналізувати ароматичні і гетероциклічні з'єднання, ацетилен і т.п., а із неорганічних-хлор, фосген, двоокис сірки, двоокис азоту, карбоніл нікелю, ртуть, озон тощо.

Інфрачервоні абсорбційні аналізатори дозволяють аналізувати значно більше речовин ніж ультрафіолетові абсорбційні аналізатори, тому що практично все речовини, які містять в молекулі два і більше типів атомів мають спектр поглинання в ІЧ області. Той факт, що інфрачервоні абсорбційні аналізатори можуть застосовуватися для аналізу широкої гама речовин, може бути і одним із їх недоліків, особливо при аналізі складних сумішей, коли лінії поглинання окремих речовин перекриваються.

Абсорбційні аналізатори з функціональної і конструктивної точок зору можна поділити на бездисперсні і дисперсні.

Бездисперсні абсорбційні аналізатори працюють в широкому спектральному діапазоні випромінювання, який забезпечується випромінювачем, що не містить диспергуючих елементів.

Дисперсійні абсорбційні аналізатори працюють в вузькому спектральному діапазоні випромінювання (іноді монохроматичному), який забезпечується спеціальним випромінювачем, або застосуванням в випромінювачі диспергуючих елементів.

Бездисперсійні аналізатори конструктивно простіші і дешевші, тому вони знайшли більше застосування при вирішенні різноманітних аналітичних задач, незважаючи на малу селективність вимірювання порівняно з дисперсійними абсорбційними аналізаторами. Бездисперсійні аналізатори суттєво перевершують дисперсійні аналізатори по світлосилі і цей фактор має велике значення в тих випадках, коли абсорбційний аналізатор застосовується для вирішення таких аналітичних задач, де вхідний сигнал знаходиться на рівні порогу чутливості приймачів випромінювання.

3.4. Схемні рішення абсорбційних аналітичних приладів

Бездисперсійні абсорбційні аналізатори поділяють на аналізатори з позитивною і негативною фільтрацією.

а) Бездисперсійні абсорбційні аналізатори з позитивною фільтрацією.

Характерним є наявність в них джерела випромінювання, яке випромінює в широкому спектральному діапазоні, а також селективного приймача випромінювання. На рис. 3.8 приведена схема комбінована структурна без дисперсійного абсорбційного аналізатора з позитивною фільтрацією.

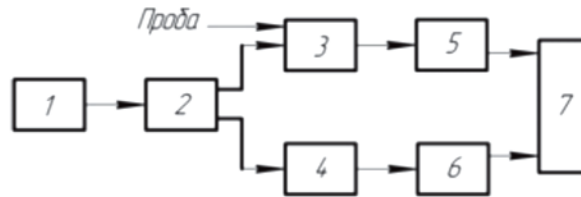


Рис. 3.8 Схема комбінована структурна бездисперсійного абсорбційного аналізатора з позитивною фільтрацією 1-випромінювач; 2-оптична система випромінювача; 3,4-вимірювальна і порівняльна кювети; 5,6-приймачі випромінювання; 7-система обробки інформації.

Випромінювач 1 формує потік випромінювання в широкому спектральному діапазоні, який за допомогою оптичної системи 2 направляється в вимірювальну 3 і порівняльну 4 кювети. Речовина, що аналізується, поглинає випромінювання в характерній для цього компонента спектральній області, а суміш, якою заповнена порівнювальна кювета, не поглинає випромінювання в цьому спектральному діапазоні. В якості приймачів випромінювання 5 і 6 застосовуються селективні приймачі. В систему обробки інформації 7 з приймачів випромінювання 5 і 6 поступають різні сигнали, причому з приймача 5 іде сигнал, який пропорційний концентрації речовини, що аналізується, а з приймача 6-постійний сигнал. Система обробки інформації 7 обробляє сигнал і формує вихідний сигнал, який пропорційний концентрації компонента, що аналізується, причому решта компонентів суміші, що присутні в вимірюваній кюветі, не впливатимуть на результати вимірювання. Тобто схема бездисперсійного абсорбційного аналізатора з позитивною фільтрацією забезпечує селективність вимірювання.

б) Бездисперсійні абсорбційні аналізатори з негативною фільтрацією.

В абсорбційних аналізаторах з негативною фільтрацією випромінювач також формує потік випромінювання в широкому спектральному діапазоні, а приймач випромінювання-неселективний. Схема комбінована структурна абсорбційного аналізатора з негативною фільтрацією показана на рис. 3.9.

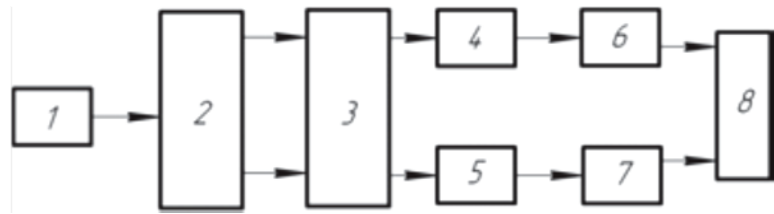


Рис. 3.9. Схема комбінована структурна бездисперсійного абсорбційного аналізатора з негативною фільтрацією. 1-випромінювач; 2-оптична система випромінювача; 3-вимірювальна кювета; 4-порівняльна кювета; 5-селективна кювета; 6,7-приймачі випромінювання; 8-система обробки інформації.

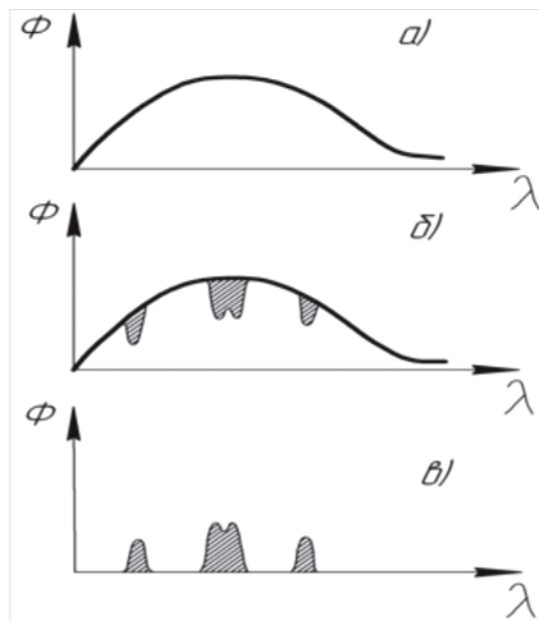


Рис. 3.10. Характер зміни вихідного сигналу бездисперсійного абсорбційного аналізатора

- a) вихідний сигнал аналізатора з негативною фільтрацією в момент, коли концентрація компонента, що аналізується, $c=0$.
- б) вихідний сигнал аналізатора з негативною фільтрацією в момент, коли концентрація компонента, що аналізується, $c=c_1$.
- в) вихідний сигнал аналізатора з позитивною фільтрацією в момент, коли концентрація компонента, що аналізується, $c=c_1$.

Потік випромінювання в широкому спектральному діапазоні за допомогою оптичної системи 2 направляється на кювету 3, яка заповнена сумішшю, що аналізується, після чого поступає на порівнювальну кювету 4 і селективну кювету 5. Після проходження кювет 4 і 5 випромінювання поступає на приймачі 6 і 7. Порівнювальна кювета 4 заповнена газом, котрий не поглинає випромінювання в тому спектральному діапазоні, де поглинає компонент суміші, що аналізується. Кювета 5 заповнена речовиною, що аналізується в вимірювальній кюветі 3. Неселективні приймачі випромінювання 6 і 7 будуть сприймати все випромінювання. Селективність забезпечується тим, що в кюветі 5 випромінювання буде поглинатися на

полосах поглинання речовини, що аналізується, а випромінювання, що пройшло кювету 4, не буде змінювати своєї інтенсивності. Вихідні сигнали з приймачів випромінювання 6 і 7 обробляється в системі обробки інформації 8.

в) Порівняння аналізаторів з позитивною і негативною фільтрацією.

Для порівняння аналізаторів з позитивною і негативною фільтрацією розглянемо, як змінюється вихідний сигнал в цих аналізаторах (рис.3.10).

Із рис.3.10. видно, що при збільшенні концентрації компонента вихідний сигнал бездисперсійного абсорбційного аналізатора з негативною фільтрацією (рис. 3.10,*а* і рис. 3.10,*б*) змінюється на величину, що заштрихована, тобто зміна відбувається в тих спектральних діапазонах, де компонент, що аналізується, має смуги поглинання.

Це пояснюється тим, що в бездисперсійному абсорбційному аналізаторі використовується неселективний приймач випромінювання, який сприймає випромінювання в широкому спектральному діапазоні.

Вихідний сигнал бездисперсійного абсорбційного аналізатора з позитивною фільтрацією (рис. 3.10,*в*) змінюється в тих спектральних діапазонах, де компонент, що аналізується, має смуги поглинання (заштриховані зони). У аналізаторів з позитивною фільтрацією відносна зміна вихідного сигналу при зміні концентрації компонента, що аналізується, суттєво більша, ніж у аналізаторів з негативною фільтрацією.

Отже аналізатори з позитивною фільтрацією більш чутливі ніж аналізатори з негативною фільтрацією. Аналізатори з позитивною фільтрацією менше чутливі до коливань температури навколишнього середовища, ніж аналізатор з негативною фільтрацією.

Бездисперсійні абсорбційні аналізатори знайшли застосування для аналізу речовин, які знаходяться, як в газоподібній, так і в рідкій фазі.

Абсорбційні аналізатори, як правило, складаються із випромінювача, оптичної системи випромінювача, камери аналізу, яка містить кювету з речовиною, що аналізується, системи підготовки проби, пристрою модуляції потоку випромінювання, пристрою для виділення необхідного спектрального інтервалу випромінювання, який в своєму складі містить диспергуючий елемент, фотоприймача, попереднього підсилювача, системи відображення вимірювальної інформації.

Схема комбінована структурна абсорбційного аналізатора показана на рис. 3.11.

Проба, яка може бути як газовою, так і рідинною сумішшю, подається в кювету 3. В кювету 3 за допомогою оптичної системи 2 спрямовується також потік випромінювання від джерела випромінювача 1, після чого потік випромінювання, що пройшов кювету 3, модулюється за допомогою пристрою 5, а пристрій 6 виділяє із цього потоку ту спектральну складову, в якій є потужна лінія поглинання речовини, що аналізується. За допомогою оптичної системи 7 потік випромінювання направляється на світлочутливий шар фотоприймального пристрою 8, де відбувається перетворення оптичного сигналу в електричний сигнал. З виходу фотоприймального пристрою 8 електричний сигнал подається на попередній підсилювач 9, після чого

підсилений електричний сигнал, який є функцією параметрів речовини, що аналізується, подається у вторинний вимірювальний перетворювач 10

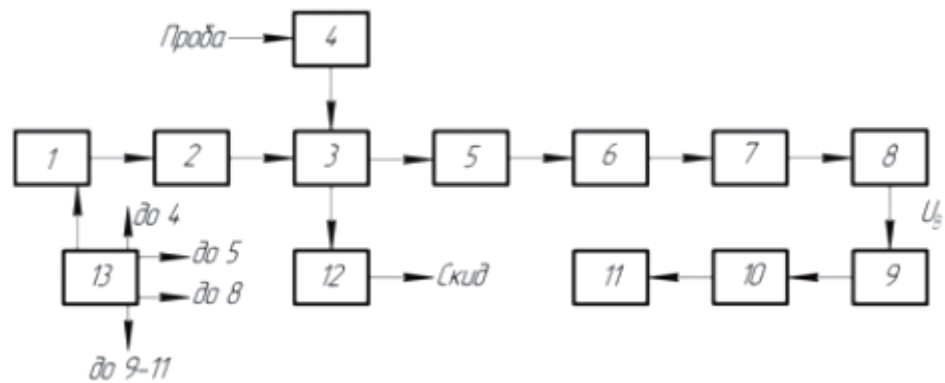


Рис.3.11. Схема комбінована структурна абсорбційного аналізатора.

1-випромінювач; 2-оптична система випромінювача; 3-кювета з речовиною, що аналізується; 4-система підготовки проби; 5-пристрій модуляції потоку випромінювання; 6-пристрій для виділення необхідного спектрального інтервалу випромінювання; 7-оптична система фотоприймального каналу; 8-фото приймальний пристрій; 9-попередній підсилювач; 10-вторинний вимірювальний перетворювач; 11-система відображення вимірювальної інформації; 12-система утилізації; 13-блок живлення.

Висока точність абсорбційного аналізатору може бути забезпечена, якщо стабілізувати світловий потік випромінювача, а для цього потрібно стабілізувати напругу живлення випромінювача, стабілізувати параметри кювети, а також стабілізувати температуру, тиск проби, інтегральну чутливість фотоприймача, охолоджувати фотоприймач.

Покращення метрологічних характеристик абсорбційного аналізатора відбувається в двоканальних схемах.

Схема комбінована структурна двоканального абсорбційного аналізатора показана на рис.3.12.

Приведені схеми двоканального абсорбційного аналізатора порівняно з одноканальним абсорбційним аналізатором дозволяють значно підвищити стабільність коефіцієнта перетворення всього аналізатора, що суттєво покращує метрологічні його характеристики в умовах експлуатації.

В варіанті двоканального абсорбційного аналізатора (рис.3.12,а) застосовується в одному каналі вимірювальна кювета, а в другому-порівняльна кювета, які конструктивно ідентичні.

Варіант двоканальної схеми комбінованої структурної абсорбційного аналізатора, що показана на рис. 3.12,б, відрізняється від варіанту схеми рис. 3.12,а тим, що в схемі застосовується одна вимірювальна кювета, але введено додатково пристрій 6' для виділення спектрального інтервалу випромінювання, що знаходиться поза смугою поглинання речовини, яка аналізується. Завдяки періодичному введенню пристроїв 6, 6' в вимірювальну схему на вході оптичної системи 7 фотоприймального каналу будуть утворюватися два оптичних сигнали ФВ і ФП.

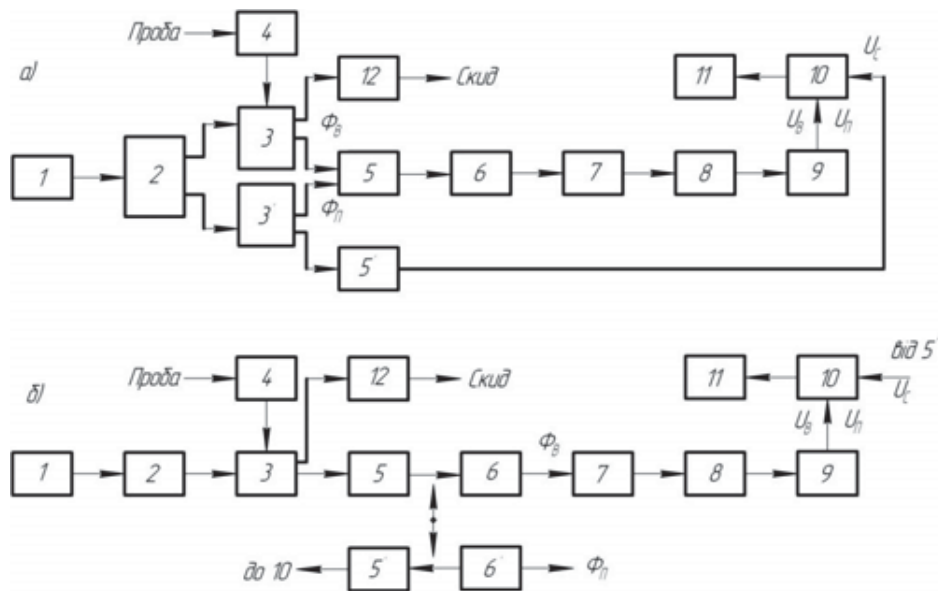


Рис.3.12 Схема комбінована структурна двоканального абсорбційного аналізатора.

а) схема комбінована структурна двоканального абсорбційного аналізатора з вимірювальною і порівнювальною кюветами;

б) схема комбінована структурна двоканального абсорбційного аналізатору з вимірювальною кюветою і пристроєм для виділення двох необхідних спектральних інтервалів випромінювання.

1-випромінювач; 2-оптична система випромінювача; 3, 3'-вимірювальна і порівнювальна кювети; 4-система підготовки проби; 5-пристрій модуляції потоку випромінювання; 5'-пристрій синхронізації; 6-пристрій для виділення спектрального інтервалу випромінювання, що відповідає смузі поглинання речовини, що аналізується; 6'-пристрій для виділення спектрального інтервалу випромінювання, що знаходиться поза смугою поглинання речовини, що аналізується; 7-оптична система фотоприймального каналу; 8-фотоприймальний пристрій; 9-попередній підсилювач; 10-вторинний вимірювальний перетворювач; 11-система відображення інформації; 12-система утилізації відпрацьованої проби.

Варіанти двоканального абсорбційного аналізатора, які показані на рис. 3.12, застосовуються в багатьох промислових зразках, оскільки не вимагають застосування високостабільних джерел напруги, високостабільних елементів в попередньому підсилювачі та фотоприймачів із стабільною інтегральною чутливістю.

4. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

4.1. Фізичні основи люмінесцентного методу аналізу

Відомо, що світло має квантову природу і енергія кванту випромінювання визначається співвідношенням

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (4.1)$$

де $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постійна Планка; ν – частота випромінювання; λ – довжина хвилі випромінювання.

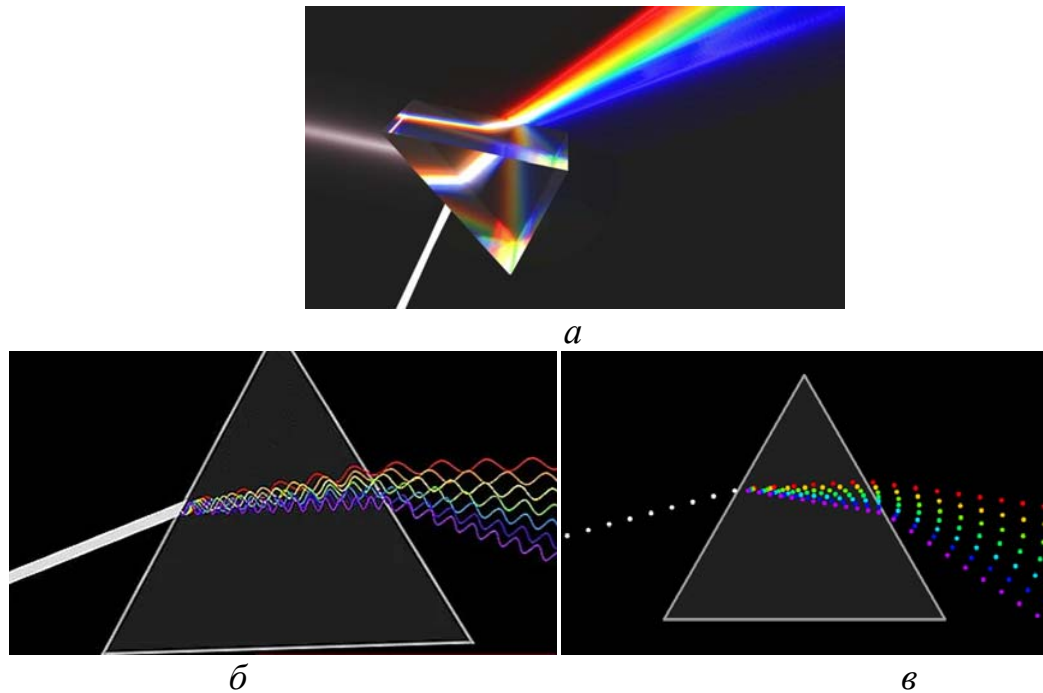


Рис. 4.1. Пропускання видимого світла призмою (а), хвилі (б), частинки (в)

При поглинанні електромагнітного випромінювання молекулою її енергія збільшується на величину енергії кванта ΔE , що поглинається (рис.4.2.). При цьому молекула може переходити з нижніх на більш високі енергетичні рівні. Можливий також перехід з високих рівнів на нижні, що супроводжується **випромінюванням (люмінесценція)**.

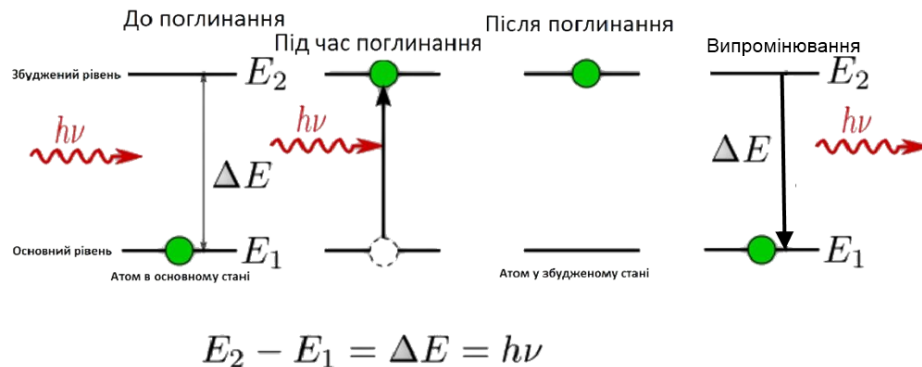


Рис. 4.2. Схематичне представлення поглинання та випромінювання квантів енергії.

Люмінесценція – це нерівноважне випромінювання збуджених частинок, яке визначається як надлишок над тепловим випромінюванням і має тривалість більшу 10^{-11} с.



Рис. 4.3. Приклад люмінесценції

В залежності від тривалості процесу випромінювання люмінесценції розрізняють флюоресценцію (тривалість випромінювання – 10^{-9} с) і фосфоресценцію (тривалість випромінювання $>10^{-6}$ с з моменту припинення збудження).

В залежності від роду збудження люмінесценцію поділяють на фотолюмінесценцію, катодолюмінісценцію, радіолюмінесценцію, хемілюмінесценцію, триболюмінесценцію.

Фотолюмінісценція – випромінювання, що виникає при опромінюванні тіла стороннім джерелом світла, особливо ультрафіолетовим.

Катодолюмінісценція – люмінесценція, яка збуджується електронним пучком (наприклад, катодним пучком).

Радіолюмінісценція – люмінесценція, яка збуджується α -частинками радіоактивних променів (наприклад, свічення порошоків і фарб на циферблатах).

Рентгенолюмінісценція – люмінесценція, яка збуджується рентгенівським випромінюванням.

Хемілюмінесценція – люмінесценція, в якій джерелом енергії збудження є енергія хімічної реакції. Її різновидом є **біолюмінесценція**, яка виникає у живих організмів (наприклад, світлячків) при окисленні особливих речовин.

Триболюмінесценція – люмінесценція, яка збуджується тертям речовин.

Важливою характеристикою фотолюмінісценції є *квантовий вихід* – відношення числа фотонів $N_{h\nu_f}$, які випромінюються у всьому спектрі люмінесценції, до числа поглинутих фотонів $N_{h\nu_a}$ при монохроматичному збудженні

$$\rho_k = \frac{N_{h\nu_f}}{N_{h\nu_a}} \quad (4.2)$$

Один поглинутий фотон збуджує не більше однієї молекули, отже квантовий вихід дорівнює відношенню числа n_f молекул, які випромінюють, до числа n_a молекул, які поглинають енергію

$$\rho_e = \frac{n_f}{n_a} \quad (4.3)$$

Крім поняття квантового виходу часто користуються поняттям *енергетичного виходу* ρ_e , який визначають як відношення сумарної енергії люмінесценції $\sum E_f$ до поглинутої монохроматичної енергії $\sum E_a$

$$\rho_e = \frac{\sum E_f}{\sum E_a} \quad (4.4)$$

Оскільки $E_f = n_f h \nu_f$, $E_a = n_a h \nu_a$, то

$$\rho_e = \rho_k \frac{\lambda_a}{\lambda_f} \quad (4.5)$$

де λ_f - середня довжина хвилі для всієї смуги емісії (випромінювання).

Знання величини енергетичного виходу ρ_e люмінесценції і вплив різних факторів на цю величину має велике значення для люмінесцентного аналізу. Чим більшим буде енергетичний вихід люмінесценції, тим чутливіша аналітична реакція, що базується на використанні люмінесцентного випромінювання цієї речовини.

С.І.Вавілов встановив залежність енергетичного виходу ρ_e люмінесценції від довжини хвилі λ_a збуджуючого випромінювання.

При збудженні люмінесценції короткохвильовою частиною спектра поглинання величина енергетичного виходу люмінесценції росте пропорційно довжині хвилі (ділянка $0 \dots \lambda_{a1}$), на спектральному інтервалі ($\lambda_{a1} \dots \lambda_{a2}$) вихід люмінесценції ρ_e не змінюється при збільшенні λ_a , а на ділянці ($\lambda_{a2} \dots \lambda_{a3}$) спостерігається різке падіння виходу люмінесценції - так зване гасіння люмінесценції (рис. 4.4).

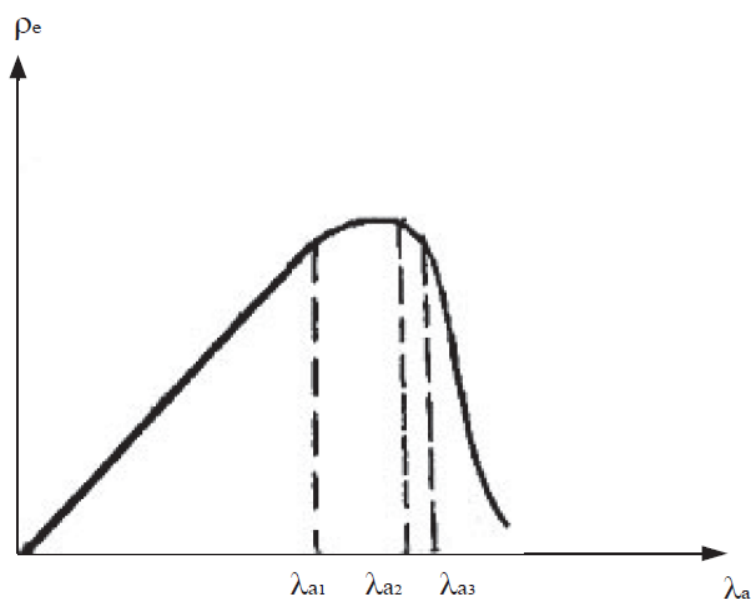


Рис. 4.4. Залежність ρ_e від λ_a

На ділянці ($0 \dots \lambda_{a1}$) енергетичний вихід ρ_e можна описати рівнянням

$$\rho_e = a\lambda_a \quad (4.6)$$

В результаті отримаємо

$$\rho_k = a = const \quad (4.6)$$

Отже, спектр люмінесценції не залежить від того, якою ділянкою цього спектру збуджується люмінесценція даної речовини.

Всі види гасіння фотолюмінісценції поділяються на гасіння 1-го роду і гасіння 2-го роду.

Гасіння 1-го роду обумовлене швидким повертанням збудженої молекули в нормальний стан, наприклад, при збудженні люмінесценції довгохвильовим випромінюванням, що перекриває спектр люмінесценції.

Для люмінесцентного аналізу головне значення має гасіння 2-го роду, яке обумовлене взаємодією між збудженими молекулами і молекулами речовини, що люмінесціює. Гасіння 2-го роду, в свою чергу, поділяють на *концентраційне* гасіння, *температурне* гасіння і гасіння *сторонніми домішками*.

При збільшенні *концентрації речовини* інтенсивність люмінесценції зменшується і при концентраціях ($10^{-4} \dots 10^{-3}$) г/моль настає концентраційний бар'єр - повне гасіння люмінесценції, так зване *концентраційне гасіння*.

Явище концентраційного гасіння, як правило спостерігається тоді, коли спектри поглинання й люмінесценції взаємно перекриваються. Явище концентраційного гасіння має зворотній характер, при розбавленні концентрованих розчинів світіння відновлюється.

Якщо підвищення температури призводить до зниження інтенсивності люмінесценції маємо *температурне гасіння*.

Деякі органічні речовини, наприклад, трифенілметановий барвник, при кімнатній температурі не люмінесціює, а при зниженні температури починає люмінесціювати.

У збудженого кристалофосфора при зниженні температури і наступному рівномірному нагріванні спостерігається декілька максимумів інтенсивності світіння, після чого кристалофосфор затухає і подальше підвищення температури не призводить до збільшення інтенсивності світіння. Це явище пояснюється переміщенням електронів всередині кристалічної ґратки із потенціальної ями в зону провідності.

При додаванні до розчинів, що люмінесціюють, деяких речовин (гасителів) також може спостерігатися гасіння люмінесценції. Це так зване *гасіння люмінесценції сторонніми речовинами*. По своїй природі взаємодія гасителя з речовиною, що люмінесціює, може носити як хімічний, так і фізичний характер.

Хімічне гасіння люмінесценції виникає внаслідок створення нових нелюмінесціюючих речовин при взаємодії люмінофора з гасителем.

Фізичне гасіння люмінесценції відбувається за рахунок передачі енергії збудженої молекули гасителю.

Активними гасителями для багатьох класів речовин є іони окислювачів, або речовин, які легко приймають електрони, наприклад: йод,

іони Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ Одні і ті ж гасителі при взаємодії з різними речовинами можуть бути як фізичними, так і хімічними гасителями.

Суттєво впливають на інтенсивність люмінесценції гази, що розчинені в речовинах. Особливо це стосується кисню, який сильно гасить люмінесценцію ароматичних речовин.

4.2. Приклади люмінесцентних аналітичних приладів

При застосуванні люмінесцентного аналізу збудження і реєстрацію люмінесценції треба проводити в оптимальних умовах. Узагальнена структурна схема люмінесцентного аналізатора показана на рис. 4.5.

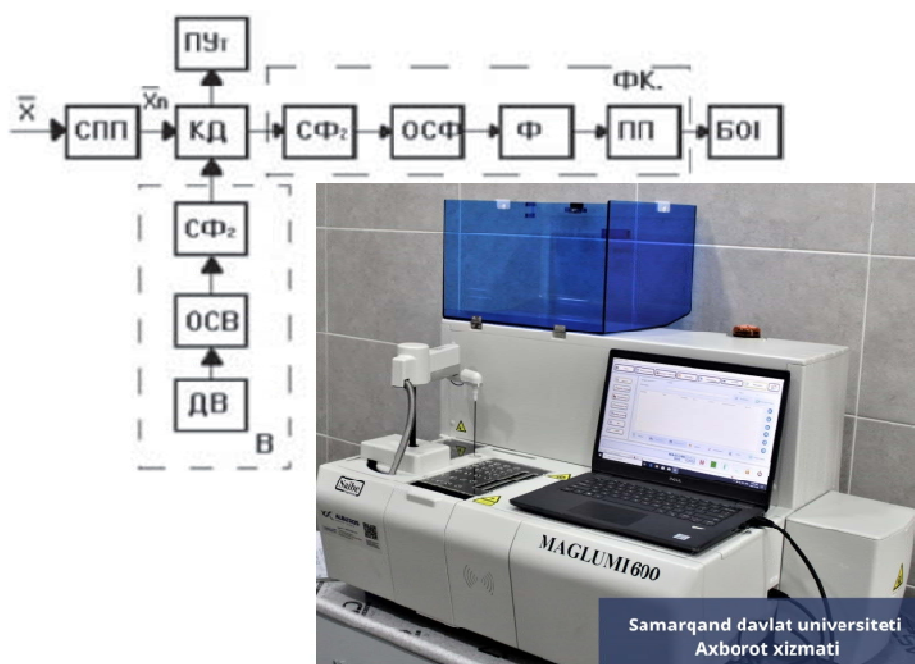


Рис.4.5. Схема комбінована структурна люмінесцентного аналізатора.

СПП-система підготовки проби; КА-камера аналізу; Пут-пристрій утилізації середовища, що аналізується; СФ1, СФ2- світлофільтри каналу випромінювача і фотоприймального каналу відповідно; ОСВ-оптична система випромінювача; ОСФ- оптична система фотоприймального каналу; ДВ-джерело випромінювання; Ф-фотоприймач, ПП-попередній підсилювач, В-випромінювач, ФК-фото приймальний канал, БОІ-блок обробки інформації.

На вхід СПП люмінесцентного аналізатора подається суміш з концентрацією X . СПП здійснює забір проби, транспортування, фільтрацію неінформативних компонентів. В КА подається вхідний сигнал X_H . Одночасно в КА від випромінювача подається світловий потік необхідного спектрального складу і потужності i , що забезпечується шляхом вибору ДВ. СФ1 виділяє діапазон випромінювання з максимумом на частоті ν_1 , завдяки чому відбувається збудження молекул речовини, яка аналізується. Після збудження молекул відбувається їх перехід на основний енергетичний рівень

з утворенням люмінесцентного випромінювання, інтенсивність якого пропорційна концентрації речовини X.

Світлофільтр СФ2 пропускає люмінесцентне випромінювання частотою ν_2 в спектральному діапазоні $\Delta\nu_2$, при цьому не пропускає відбитий і розсіяний світловий потік частоти ν_1 . ОСФ фотоприймального каналу приймає люмінесцентне випромінювання і направляє його на світлочутливий шар фотоприймача, з виходу якого електричний сигнал, пропорційний концентрації речовини X, подається в попередній підсилювач. БОІ здійснює: корекцію адитивних і мультиплікативних похибок, а також похибок від неселективності вимірювання.

4.3. Люмінесцентний газоаналізатор 667 ФФ

Люмінесцентний газоаналізатор 667 ФФ призначений для вимірювання вмісту двоокису сірки в атмосферному повітрі.

Газоаналізатор 667 ФФ здійснює неперервний відбір і підготовку проби газової суміші, вимірює масову концентрацію двоокису сірки CO_2 в підготовленій пробі в діапазоні $(0 \dots 5) \text{ мг/м}^3$.

Газоаналізатор 667 ФФ в процесі вимірювання здійснює автоматичне тестування для коригування нуля і чутливості; контроль і сигналізацію несправності; автоматичне переключення діапазонів вихідних аналогових сигналів (1-й діапазон вимірюємих концентрацій $0 \dots 0,2 \text{ мг/м}^3$; 2-й діапазон вимірюємих концентрацій $0 \dots 2 \text{ мг/м}^3$, 3-й діапазон $1 \dots 5) \text{ мг/м}^3$.)

Основна абсолютна похибка вимірювання концентрації двоокису сірки $\Delta C = 6(0,005 + 0,15 C) \text{ мг/м}^3$.

Нижня границя виявлення $C_{\text{вияв.}} = 0,006 \text{ мг/м}^3$;

Об'ємні витрати газової суміші $(1,2 \dots 1,6) \text{ дм}^3/\text{хв}$.

Схема функціональна комбінована газоаналізатора 667 ФФ показана на рис. 4.6.

Атмосферне повітря, що аналізується, засмоктується через пневмохід спонукачем витрат 21 типу ПМЕ 4-29, при цьому повітря попередньо очищується від аерозольних частинок пиловим фільтром 15, після чого через електромагнітний клапан 17 подається на осушувач 18, де здійснюється відділення вологи і через контрольний фільтр 19 подається у флуоресцентну камеру 14.

Збуджуюче випромінювання від джерела 9 за допомогою ОСВ 11 фокусується у флуоресцентну камеру 14. Необхідна спектральна область збудження молекул CO_2 ($\lambda_{\text{max}}=230 \text{ нм}$; $\Delta\lambda=20\text{нм}$) забезпечується світлофільтром 7. Флуоресцентне випромінювання, що виникло в камері 14, проходить об'єктив 21, вторинний світлофільтр 5 і подається на фотокатод фотопомножувача 3, де здійснюється перетворення світлового сигналу в електричний сигнал.

Електричний сигнал з ФЕП 3 підсилюється попереднім підсилювачем 2, підсилювачем 33 і через плату керування (ПК) 31, модуль спряження (МС) 30, крос панель (КП) 28 подається на мікроЕОМ 26.

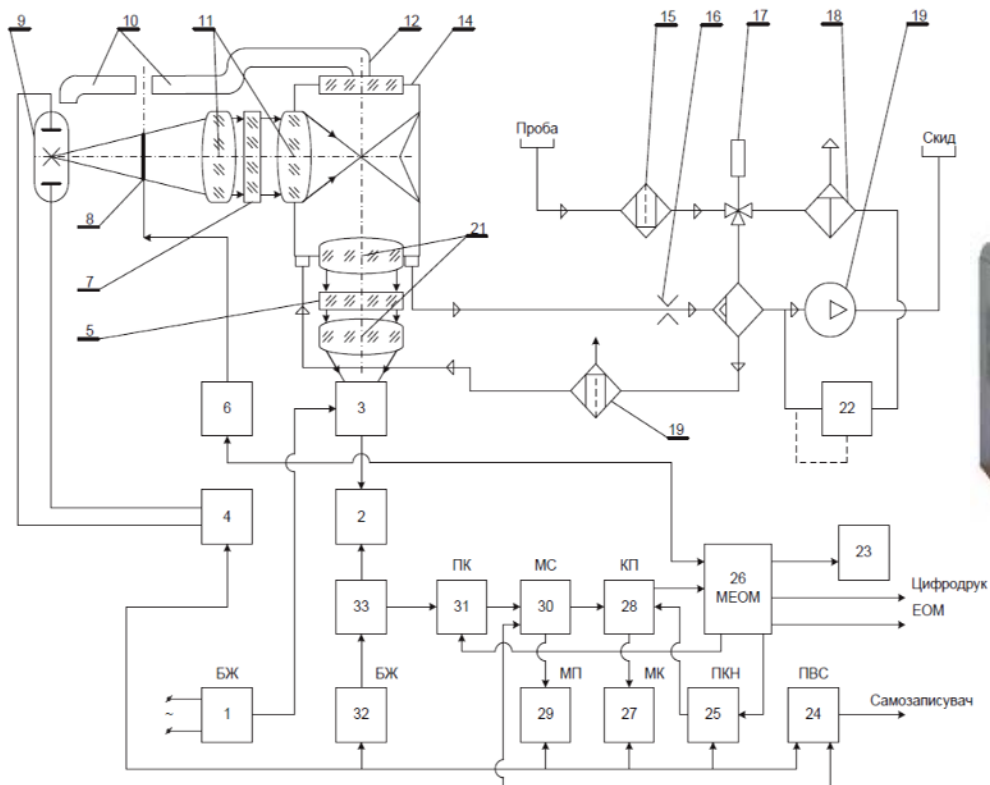


Рис.4.6. Схема функціональна комбінована газоаналізатора 667 ФФ.

Проба атмосферного повітря, що пройшла ФК 14, поступає через дросель 16 на осушувач 18 після чого проходить стабілізатор 22 перепаду тиску СДГ-116 і через пневовихід “скид” виходить в атмосферу.

Газоаналізатор має 2-х каналну схему вимірювання.

1-й канал вимірювальної схеми розглянуто, а 2-й порівнювальний канал реалізовано за допомогою світловодів 10. Шторка 8, яка керується електромагнітом 6 по командам з мікро ЕОМ 26, перекриває вимірювальний канал і відкриває порівнювальний канал, при цьому випромінювання від джерела 9 проходить світловоди 10, світлофільтр 12, ОСФК 21, 5 і подається на фотокатод ФЕП 3. Електричний сигнал з ФЕП 3, що містить інформацію про інтенсивність джерела випромінювання 9, далі проходить той самий шлях обробки, що і вимірювальний сигнал і після циклу обробки поступає в мікро ЕОМ 26. Після обробки вимірювального і порівнювального сигналів по заданому алгоритму інформаційний сигнал подається на цифрове табло

ПИУ 23 і в аналоговому виді (0...5) мА, або (0...10) В після проходження плати вихідних сигналів 24 подається, вивід.

Живлення джерела випромінювання 9 здійснюється від стабілізатора напруги 4, блок живлення 1 високовольтний забезпечує стабілізованою напругою живлення (700...1600) В ФЕП 3, а блок живлення 32 забезпечує напругою живлення елементи електроніки і мікропроцесорний пристрій (МПП), який складається із мікро ЕОМ 26, модуля спряження 30, крос-панелі 28 і модуля пам'яті 29.

Плата контролю несправностей 25 при наявності несправностей проводить відключення напруги живлення вузлів газоаналізатора, крім мікро ЕОМ 26 і ПИУ 23.

Модуль керування 27 містить клавіатуру, яка дозволяє вводити необхідні дані, здійснювати тестову перевірку працездатності, переключати режими роботи газоаналізатора.

Фільтр пиловий ФО-2 знижує концентрацію пилу з 10 до 0,1 мг/м³, при цьому перепад тиску на фільтрі складає 40 мм Р.ст. Фільтруючий елемент в ФО-2 пориста металокераміка ПНС-8.

Фільтр об'ємний 20 призначений для очистки проби від SO₂, завдяки чому отримується “нульовий газ”, який використовується для коригування “нуля” газоаналізатора. Фільтр 20 складається із 2-х фільтрів, кожний із них заповнений вуглецевим сорбентом.

4.4. Люмінесцентний газоаналізатор 151 ФФ

Люмінесцентний газоаналізатор 151 ФФ призначений для вимірювання об'ємної долі кисню в газових сумішах, взятих з ємностей нафтоналивних суден. Діапазон вимірювання об'ємної долі кисню, перший канал - 0...10 %, другий канал - 0...21%.

Границя допускаємої абсолютної похибки вимірювання об'ємної долі кисню в умовах експлуатації для 1-го діапазону вимірювання ±0,5%, для 2-го - 0,8%.

Схема функціональна комбінована газоаналізатора 151 ФФ представлена на рис. 4.7.

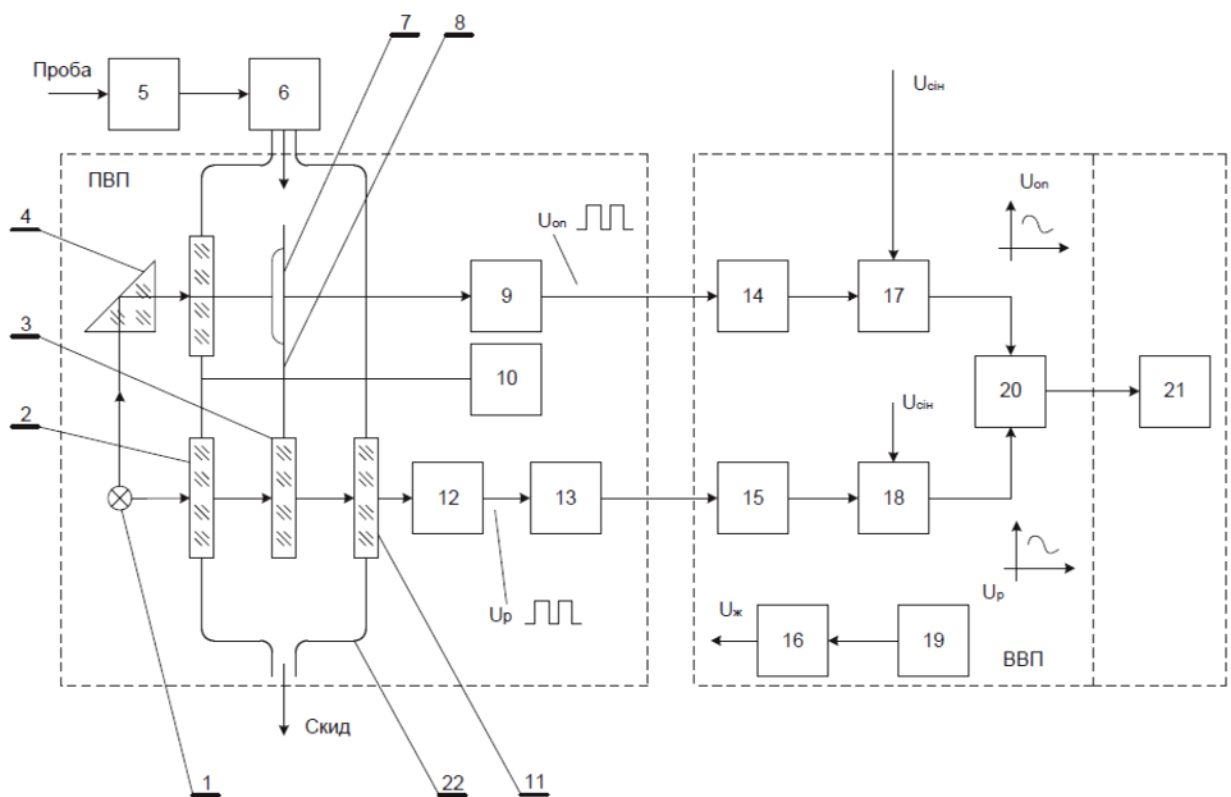


Рис.4.7. Схема функціональна комбінована газоаналізатора 151 ФФ.

Суміш, що аналізується, із ємностей нафтоналивних суден за допомогою спонукача витрат 5 через фільтр 6 подається в камеру аналізу 22 через вхідний штуцер.

В камері розташовані обтюратор 8, на якому закріплені два чутливих елемента 3 і 7. Обтюратор 8 обертається за допомогою електродвигуна 10. Опорний чутливий елемент 7 герметизовано за допомогою тонких скляних пластинок і його вихідний сигнал не залежить від вмісту кисню в камері 22, а вихідний сигнал робочого чутливого елемента визначається вмістом кисню в пробі степені динамічного гасіння люмінесценції при адсорбції кисню люмінофором 3.

Випромінювання від джерела випромінювання 1 (лампи розжарення СМН 10-55) через світлофільтр 2 збуджує люмінесценцію. Люмінесцентне випромінювання проходить світлофільтр 11, який поглинає короткохвильову складову випромінювання, і далі попадає на фотоприймач 12, де формується сигнал U_p .

Частина світлового потоку від джерела випромінювання 1 відбивається призмою 4 і направляється на опорний елемент 7, з якого люмінесцентне випромінювання поступає на фотоприймач 9 опорного каналу, де формується сигнал U_0 .

Сигнал U_p після підсилення в попередньому підсилювачі 13, так як і U_0 , подається на відповідні входи інтеграторів 14 і 15. Після проходження 64 імпульсів інтегрування закінчується і вихідні сигнали далі поступають на ключі 17 і 18, на які подаються також імпульси синхронізації. З ключів 17, 18 сигнали подаються на схему вибірки 20, де здійснюється процедура U_p/U_0 з подальшим відображенням на цифрових індикаторах.

4.5. Застосування хемілюмінесцентних методів аналізу

До основних методів люмінесцентного аналізу можна віднести такі:

- а) люміноскопичні методи аналізу,
- б) люмінографічні методи аналізу,
- в) люмінометричні методи аналізу.

Люміноскопичні методи аналізу – методи аналізу, які застосовують візуальний якісний аналіз, або технічний контроль продукції. Цей вид аналізу за допомогою фотоапарата перетворюється в люмінографічний аналіз, коли треба в результаті проведених випробувань добути об'єктивний документ (рис. 4.8).

Люміноскопичні методи аналізу можуть застосовуватися для контролю якості картоплі та овочів, що зберігаються, а також для виявлення на ранніх стадіях вірусних захворювань. Наприклад, підморожена картопля виявляється по слабому білувато-блакитному світінню підморожених місць на фоні однорідного жовтого або сіро-коричневого світіння здорової частини.

По кольору флуоресценції можна розрізнити свіже непошкоджене і старе пошкоджене насіння пшениці і жита.

Косий зріз життєздатного насіння вівса має синьовате світіння, а нежиттєздатне - має другі кольори світіння. Життєздатні розрізані зерна

кукурудзи флуоресціюють яскравим блакитно-фіолетовим світлом, а нежиттєздатні-жовтувато-білим, коричневим, темно-сірим і жовтувато-зеленим світлом, що залежить від вологості насіння.

Життєздатне насіння льону-довгунця флуоресціює яскраво-блакитним, а льону олійного-яскраво жовтим або яскраво-зеленим. Нежиттєздатне насіння світиться яскраво-білим або червоним світлом.

Зрізи життєздатного насіння коноплі флуоресціюють золотисто-жовтим світлом, а нежиттєздатного-коричневим або сірим світлом.



Хемілюмінесцентний аналізатор
Snibe MAGLUMI 1000



Хемілюмінесцентний імунологічний
аналізатор CL-900I



Автоматичний імунохімічний аналізатор IMMULITE 1000

Рис. 4.8. Приклади люмінесцентних аналізаторів

Зовнішній шар в зерні пшениці світиться більш інтенсивним синім світлом, ніж зерно в цілому. Збільшення вологості борошна може привести до переходу синього світіння в яскраво-блакитне, а добре висушене борошно флуоресціює жовтим кольором.

Колонії грибків і бактерій в борошні можуть також флуоресціювати. Спорозносні палички дають флуоресценцію червоного кольору, а кишкові - зеленого кольору.

Молоко здорових корів флуоресціює жовто-коричневим кольором, якщо $pH < 4$, при $pH > 8$ флуоресценція зникає.

В птахівництві досліджують якість курей, що несуть яйце, по характеру люмінесценції яєць. Виявлено, що є залежність між типом флуоресценції яєць і несучістю курей. Здатність до несучості курей можна проводити в ранньому віці курей по флуоресценції яйця, знесеного за перший місяць. Бактерії *Pseudomonas fluorescens* виникають на внутрішній стороні яєчної

шкаралупи, а через 1-8 днів проникають в білок і тоді білок починає флуоресціювати.

Заражені м'ясо і риба також флуоресціюють, що дає можливість визначити початок пошкодження тоді, коли інші методи (наприклад, органолептичний) не дають результатів.

Можна підібрати такі хімічні реагенти, які при їх введенні в невеликій кількості в розчин, зумовлюють появу фотолюмінісценції розчину, якщо він не мав такої раніше, або зникнення фотолюмінісценції, яку розчин мав перед цим. Такі реагенти називаються флюоресцентними індикаторами.

Схема пристрою для люмінесцентного титрування наведена на рис.4.9.

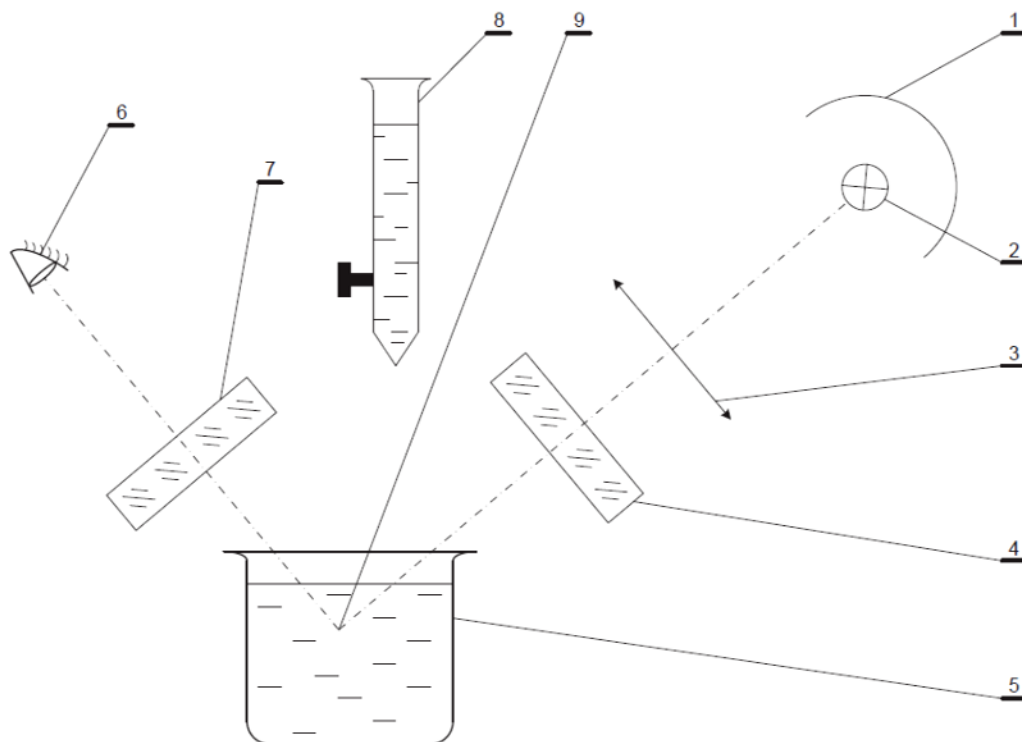


Рис.4.9. Схема пристрою для люмінесцентного титрування. 1-відбивач, 2-джерело випромінювання, 3-конденсор, 4-світлофільтр, 5- посудина з рідиною, що аналізується, 6-спостерігач, 7-вторинний світлофільтр, 8-флуоресцентний індикатор, 9-зона спостереження флуоресценції.

Метод люмінесцентного титрування застосовують для визначення концентрації кислот і лугу, зокрема, забарвлених і каламутних розчинів, де колориметричний метод мало ефективний.

Для проведення люмінесцентного титрування розроблено велику кількість різних флуоресцентних індикаторів відповідно до природи і складу речовин. В таблиці наведені барвники, які використовуються для визначення вмісту кислот в інтенсивно забарвлених розчинах солей міді, кобальту і тривалентного хрому.

Таблиця 4.1. Флуоресцентні індикатори

Назва індикатора	pH	Колір флуоресценції	pH	Колір флуоресценції
саліцилова кислота	3	безбарвний	3,5	темно-синій
Діметилнаф	3,19	ліловий	3,54	оранжевий
Діетилнаф тейродин	3,19	ліловий	4,05	бузковий
Дібутилнаф тейродин	3,2	синій	3,2-5,2	бузково-червоний
3,6 – діоксиф талимід	6	жовтий	8	жовто-зелений
1,5 нафтиламін-сульфамід	9,5	жовто - оранжевий	13	зелений
кумарин	9,8	блідо- елений	12	світло-зелений

Флуоресцентні індикатори застосовують для проведення титрування в забарвлених середовищах, де зміна забарвлення звичайних індикаторів непомітна, але люмінесцентне випромінювання добре помітно, якщо по своєму спектру воно не співпадає з спектром поглинання середовища. Може бути, що само середовище в якому ведеться титрування, змінює свій колір при збільшенні, або зменшенні кислотності.

Крім звичайних хімічних способів широко застосовуються і фізичні способи, що ґрунтуються на капілярних явищах і адсорбційних властивостях тіл.

Капілярний люмінесцентний аналіз ґрунтується на капілярних властивостях деяких матеріалів, наприклад, фільтрувального паперу. Відомо, що коли смужку фільтрувального паперу опустити одним кінцем у забарвлений розчин, що складається із суміші речовин, то через деякий час в силу капілярних властивостей паперу, розчин почне підніматися по цій смужці, забарвлюючи її кольоровими зонами. Ці зони іноді можна виявити тільки при спостереженні в УФ світлі, яке збуджує їх люмінесценцію.

Капілярний люмінесцентний аналіз застосовується для експресного визначення сортності та ступеня окисленості вугілля. Він застосовується в геології при розвідувальних роботах на місці і в польових умовах.

Згідно з методикою визначення сортності вугілля спостерігають колір люмінесценції фільтрувальної стрічки, просоченої розчинами вугілля в неполярних розчинниках.

Адсорбційний аналіз полягає в тому, що суміш досліджуваних розчинів або рідин пропускають крізь стовпчик зон різних адсорбентів, розміщених один над одним. Потім промивають підібраними розчинниками, які видаляють решту суміші в окремих зонах. Стовпчик з набору адсорбентів досліджують в УФ світлі для виявлення люмінесценції окремих зон.

Люмінесцентний метод дефектоскопії дозволяє легко виявити тріщини на поверхні різного роду металевих виробів. Оброблені деталі після шліфування або полірування занурюються в розчин з люмінесцентним барвником. На поверхню великих деталей цей розчин наносять пензликом. Розчин має здатність проникати глибоко у мікротріщини і після видалення його з поверхні деталі, він зберігається у мікротріщинах. Далі деталь підсушують у струмені підігрітого повітря, що сприяє виходу люмінесцентного розчину з мікротріщин на поверхню деталі. Після цього деталь досліджується в УФ світлі люмінесцентної ртутної лампи.

Поряд з рентгенівським та магнітним методами люмінесцентний метод дефектоскопії застосовується для заводського контролю деталей. Люмінесцентний метод використовують і в дефектоскопії виробів із пластмас, немагнітних матеріалів, що неможливо зробити іншими методами.

Люмінографічні методи аналізу застосовують тоді, коли необхідно отримати документ (фотографію) досліджуваного об'єкта. **Люмінографія** є менш чутливим методом аналізу, ніж **люміноскопія**, де використовується надвисока чутливість людського ока (рис.4.10.).



Рис. 4.10. Приклади використання люміноскопії

Люмінографія широко застосовується в судовій експертизі при встановленні автентичності документів, їх походження, підробках і т.п.

Люмінометричні методи аналізу пов'язані з фотометрією, або спектрофотометрією. Цей метод широко застосовується в гумовій промисловості, де проводять кількісну оцінку інгредієнтів світлих гумових сумішей на основі природного каучуку та їх вулканізаторів, що характеризує їх якість та чистоту.

Люмінометричні методи застосовується при аналізі мінеральних масел в енергетиці і хімічній промисловості. По кольору флуоресценції можна розпізнати чисті масла різних модифікацій.

Люмінесцентний метод застосовується для визначення вмісту невеликих кількостей нафтових і кам'яновугільних масел в різних середовищах, наприклад, у воді, в рідкому кисні, в продукції хімічної промисловості.

Люмінометричні методи використовуються в неорганічній хімії для визначення мінімальних концентрації більшості елементів періодичної системи елементів Менделєєва.

Наприклад, для елементів першої групи періодичної системи елементів, зокрема, для визначення концентрації літію в розчинах гірських порід. Для цього використовують 8-оксихінолін, який з літієм створює з'єднання, що флуоресцює зеленим світлом. Чутливість методу 0,5 мг літію в 5мл.

Для елементів II групи, наприклад, для берилію Be, використовують реактив з моріна-продукту рослинного походження. Флуоресценція має яскраво – зелений колір.

Цинк і кадмій в нейтральному розчині з 8-оксихіноліном флуоресцюють світложовтим світлом, що дозволяє визначити концентрації до 0,1 мг в 50 мл розчину.

4.6. Основні вузли люмінесцентних аналізаторів

В якості джерел випромінювання люмінесцентних аналізаторів найчастіше використовуються теплові джерела, газорозрядні лампи, лазери (рис. 4.11).

Типовим джерелом теплового випромінювання є лампи з вольфрамовою ниткою при робочій температурі $T=2200-3000$ К.



Рис. 4.11. Джерел випромінювання люмінесцентних аналізаторів

Останнім часом для продовження строку служби використовують галогенні лампи розжарювання, в колби яких додають галогени (йод або бром).

Лазери, для яких є характерними висока монохроматичність, когерентність, потужність, також використовуються як джерела збудження люмінесценції.

В оптичних системах аналізаторів найчастіше застосовуються інтерференційні та скляні абсорбційні світлофільтри, а також монохроматори. Абсорбційні світлофільтри є найбільш прості і конструктивно являють собою пластини різної товщини, які виготовляють із певних сортів кольорового скла або пластмас (рис. 4.11).



Рис. 4.12. Зображення абсорбційних світлофільтрів

Деякі схеми збудження і спостереження люмінесценції приведено на рис. 4.12.

На схемі а) в каналі випромінювача встановлено світлофільтр СФ1, який виділяє монохроматичну складову із спектру збудження. Діафрагми Д1, СУ, Д2 разом з світлофільтром СФ2 дозволяють позбавитися шкідливого випромінювання, яке розсіюється на стінках КА і попадає в канал ФК. Світлофільтр СФ2 вибирають так, щоб його максимум пропускання співпадав з максимумом спектру люмінесценції.

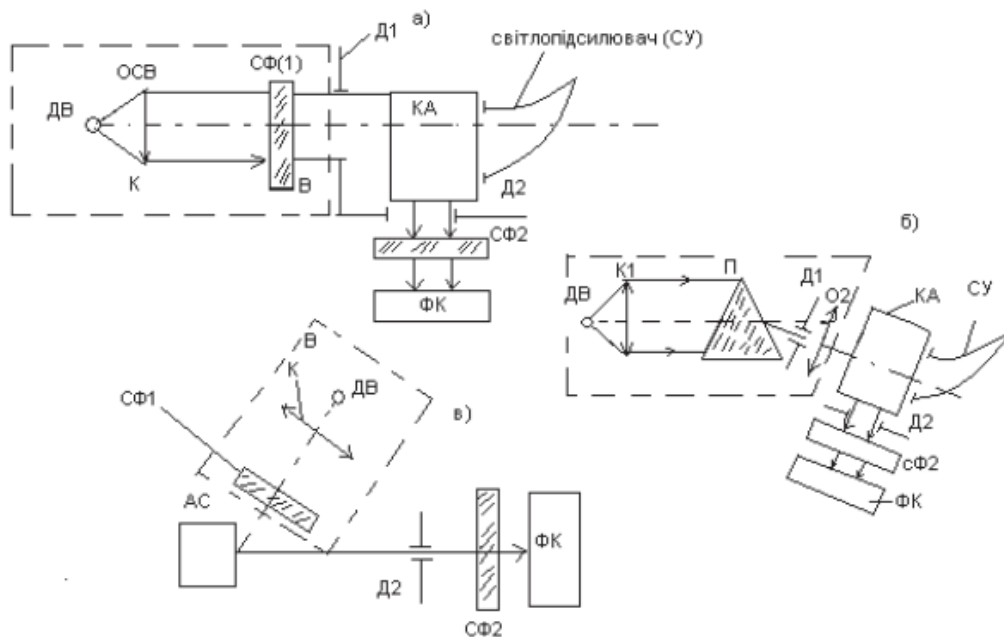


Рис. 4.12. Схеми збудження та спостереження фотолюмінесценції.

ДВ-джерело випромінювання; ОСВ-оптична система випромінювача; К-конденсатор; СФ1;СФ2-світлофільтр каналу випромінювача (В) і фото приймального каналу (ФК) відповідно; Д1, Д2— діафрагми каналу В і ФК відповідно; КА-камера аналізу; СУ-світлопідсилювач; О1, О2-об'єктиви монохроматора; П-призма.

Схема б) принципово нічим не відрізняється від схеми а), тільки тут замість абсорбційного світлофільтра СФ1, використано призматичний монохроматор, який дозволяє із спектра випромінювання виділити вузький спектральний діапазон. Схему використовують при аналізі концентрованих розчинів.

Спостереження люмінесценції за схемою в) проводиться з того самого боку, як і збудження, тільки під деяким кутом. Через це схему використовують, коли мають справу з непрозорими твердими тілами або порошками. Кут між напрямом збудження і напрямом спостереження треба вибирати таким, щоб він значно відрізнявся від кута дзеркального відбивання.

5. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ РЕЧОВИНИ

Хроматографічний метод аналізу дозволяє вирішити одну із найактуальніших задач -аналіз багатокомпонентних сумішей речовин.

В хроматографічному методі суміш речовин, що має бути проаналізована, подається в шар нерухомої фази-сорбенту і разом з рухомою фазою переміщується вздовж всього шару сорбенту. Кожен із компонентів суміші взаємодіє з сорбентом нерухомої фази. При цьому відбуваються процеси сорбції і десорбції, які для кожного із компонентів суміші мають різну швидкість, в результаті чого забезпечується висока ефективність розділення багатокомпонентної суміші речовин.

Хроматографічний аналізатор - пристрій, принцип дії якого базується на розділенні складної багатокомпонентної суміші на окремі компоненти в процесах сорбції-десорбції компонентів при русі суміші вздовж сорбенту, і на подальшому визначенні концентрації кожного із компонентів.

Хроматографічний метод аналізу був запропонований в 1903р. ботаніком

М.С. Цветом для розділення і аналізу рослинних пігментів.

В залежності від характеру ізотерми адсорбції визначають лінійну і нелінійну хроматографію. В теорії лінійної хроматографії розглядаються процеси, що описуються лінійною ізотермою адсорбції і підпорядковуються закону Генрі (рис. 5.1). Розподіл концентрації речовини по шару адсорбенту в цих процесах є симетричним відносно ординати, що відповідає максимуму концентрації.

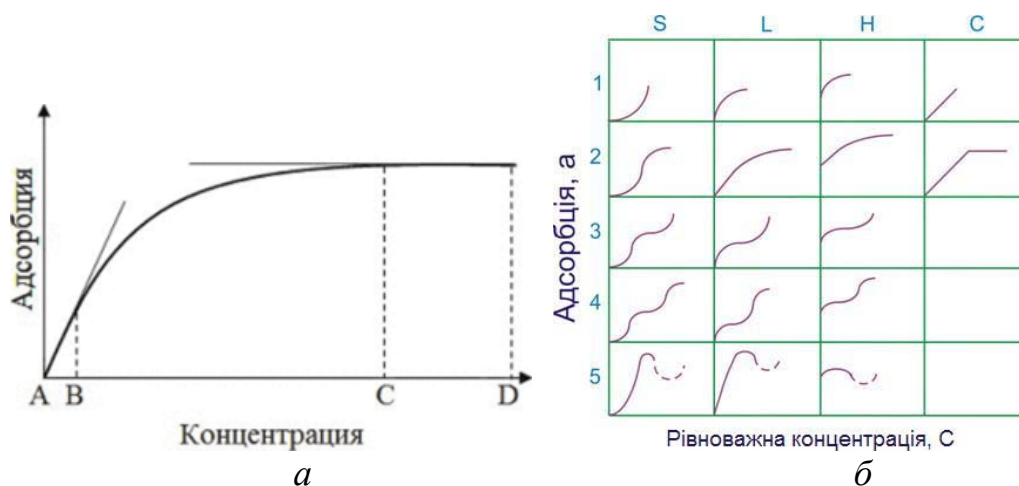


Рис. 5.1. Типовий вигляд ізотерми адсорбції (а) та її різновиди (б)

В теорії нелінійної хроматографії описуються процеси, які характеризуються опуклою ізотермою адсорбції, а розподіл концентрації речовини по шару адсорбенту має вигляд асиметричних зон. Теорія ідеальної (рівноважної) хроматографії базується на припущенні миттєвого встановлення рівноваги між фазами, тобто припускається, що швидкості зовнішньої і внутрішньої дифузії є дуже великими. Завдяки такому

припущенню стало можливим визначити закони руху центра хроматографічної смуги.

В теорії нерівноважної (неідеальної) хроматографії розглядається реальний процес, що протікає з визначеною кінечною швидкістю встановлення рівноваги між фазами, а розподіл концентрації речовини по шару сорбенту асиметричний.

З 60-х років минулого століття методи газової хроматографії успішно застосовуються в фізико-хімічних дослідженнях речовин. На сьогодні хроматографічні методи аналізу знайшли широке застосування в хімії органічних і неорганічних речовин в біохімії, в хімічній, нафтохімічній, харчовій, фармацевтичній, нафтопереробній, газовій промисловості.

Перспективним є застосування методів і засобів газової хроматографії для ідентифікації і вимірювання мікроконцентрацій шкідливих речовин в повітрі, які здійснюються з високою селективністю і точністю. Мінімальний вміст шкідливих речовин в повітрі, що визначається за допомогою хроматографічних аналізаторів: акрилонітрил - 4 мкг; аліфатичні аміни (первинні, вторинні, третинні) - 10 мкг; ацетон - 0,5 мкг; бензол - 0,01 мкг; 1,2-діхлоретен - 0,05 мкг; діціан - 0,05 мкг; ізопентан - 4 мкг; ізопропілбензол - 0,1 мкг; ксилол - 0,05 мкг; метафос та інші фосфорорганічні пестициди - 10^{-4} мкг; діоксин сірки - 0,1%; стирол - 5 мкг; толуол - 0,05 мкг; трихлорметафос - 0,01 мкг; діоксин вуглецю - 1,2 мкг; фталофос - 0,1 мкг; циклогексан - 0,05 мкг; етилбензол - 0,05 мкг.

Застосування методів хроматографії в різноманітних аналітичних вимірюваннях пояснюється слідуючим.

Хроматографія дозволяє розділяти і аналізувати будь-які газоподібні і рідкі речовини, що недоступно іншим аналітичним методам. За допомогою хроматографії можна аналізувати як малу, так і велику кількість суміші, причому поглинання іонів навіть при малих концентраціях дорівнює 10^{-5} - 10^{-6} моль. Хроматографічними методами можна аналізувати речовини з температурою кипіння до 500 °С. Хроматографічні методи аналізу дозволяють визначити концентрації речовин від 10^{-6} %. Відтворюваність показів приладів досягає $\pm 0,5\%$, а похибка не перевищує (2...8)%.

5.1. Класифікація методів хроматографічного газового аналізу

Хроматографічні методи можна класифікувати за такими ознаками:

- а) агрегатний стан фаз;
- б) природа елементарного акту;
- в) спосіб відносного переміщення фаз;
- г) спосіб апаратного оформлення;
- д) мета проведення хроматографічного процесу.

В залежності від агрегатного стану нерухої і рухої фази хроматографія може називатися рідинно-твердою, газово-твердою, в) рідинно-рідинною, газово-рідинною.

Якщо рухома фаза є рідиною, то хроматографічні методи дозволяють аналізувати тверді або рідкі речовини, що розчиняються в рухомій фазі.

Якщо рухома фаза газоподібна, то речовини, що аналізуються, повинні знаходитися в газоподібному або пароподібному стані.

В хроматографічному методі аналізу з використанням твердої речовини в якості нерухокої фази відбувається елементарний акт взаємодії сорбата з твердою фазою (сорбентом). Це може бути актом адсорбції - адсорбційна молекулярна хроматографія, актом обміну іонів, що містяться в твердій фазі, на іони із розчину - іонообмінна хроматографія, хімічною взаємодією з утворенням важкорозчинного осаду – осадова хроматографія, актом розчинення речовини – розподільча хроматографія.

В залежності від способу відносного переміщення фаз методи хроматографії можна класифікувати так:

- а) проявна або елюентна хроматографія;
- б) фронтальна хроматографія;
- в) витискна хроматографія;
- г) комбіновані методи;

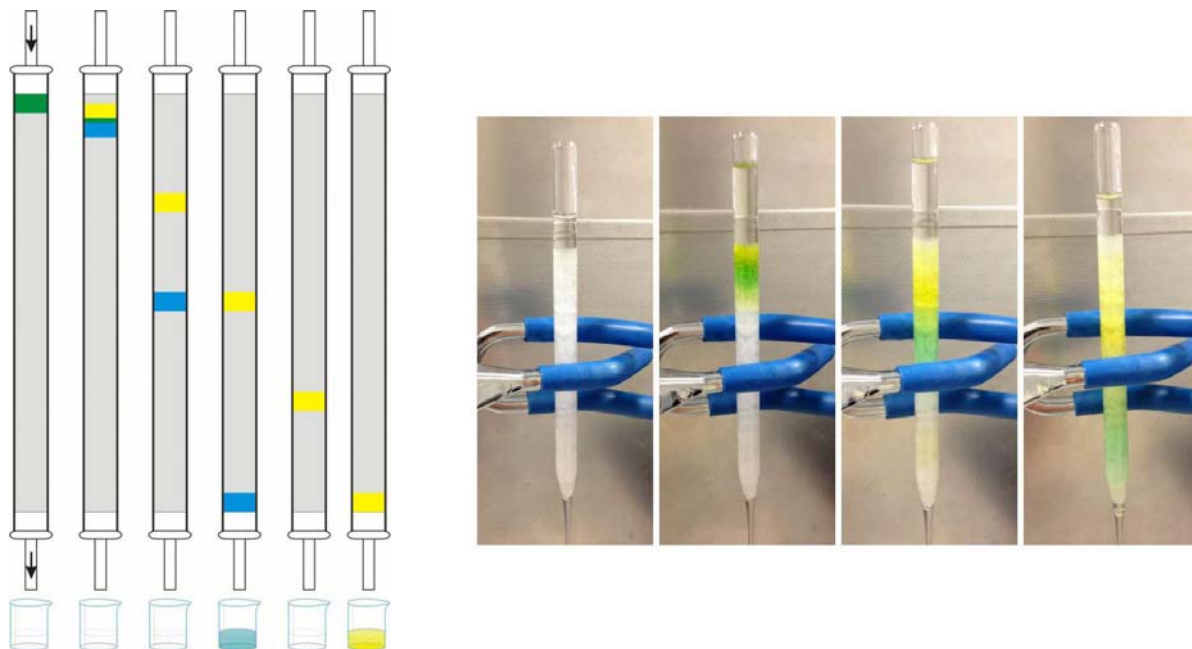


Рис.5.2. Хроматографічні колонки

В проявному методі хроматографії хроматографічну колонку (Рис. 5.2.), що заповнена сорбентом, промивають чистою рідкою або газоподібною рухомою фазою (рідина носій або газ носій, який називають елюентом). В рухомий потік елюента вводять порцію суміші компонентів речовини, що аналізується.

Колонка, заповнена діоксидом кремнію/середовище колонки Елююючий розчинник додається до ущільненого шару діоксиду кремнію та для видалення бульбашок повітря. Пурпурна суміш у вигляді тонкого шару додається до верхньої частини шару діоксиду кремнію. Елююючий розчинник додається та елююється (фіолетовий шар розділяється на червоний і синій шари). Елююючий розчинник додається та елююється (червоний і синій шари розділяються далі). Червоний шар зібрано (швидше рухомий шар) Синій шар зібрано (повільніше рухомий шар) (рис.5.3).

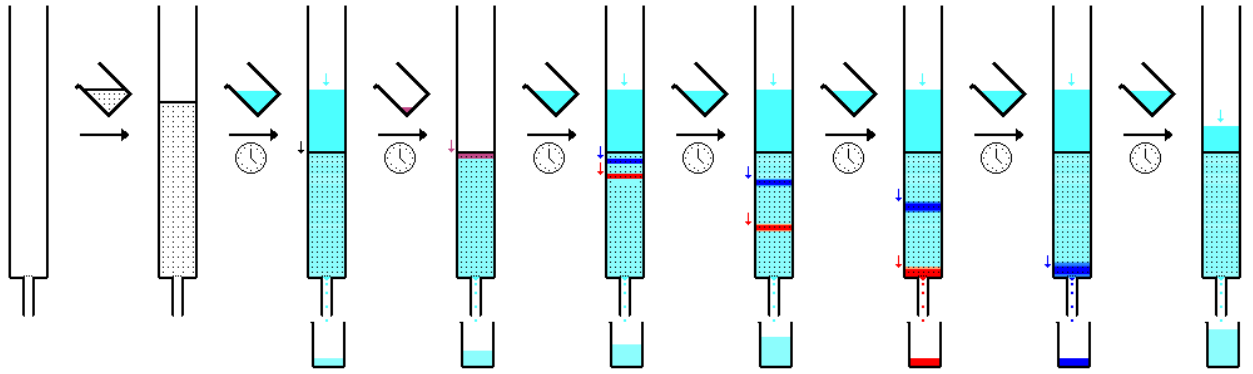


Рис.5.3. Використання елюентної хроматографії з використанням хроматографічних колонок

Компоненти газової суміші сорбуються на сорбенті хроматографічної колонки і швидкість переміщення кожного із компонентів вздовж шару сорбенту буде різною в залежності від їх сорбційної здатності. При цьому суміш, що рухається з газом – носієм вздовж колонки, розділюється на окремі компоненти. Кожний компонент суміші займає в колонці деякий об'єм і, рухаючись зі своєю швидкістю, появляється на виході з колонки в різні моменти часу в кількості, яка пропорційна концентрації. Компоненти суміші, що появляються на виході, реєструються вигляді хроматограми, яка складається із окремих піків, як показано на рис.5.4. Площа піка і висота пропорційні концентрації компонента в суміші.

Проявний метод хроматографії можна проводити як при сталій температурі (ізотермічна хроматографія), так і при зміні температури сорбента в процесі аналізу по заданій програмі (хроматографія з програмуванням температури).

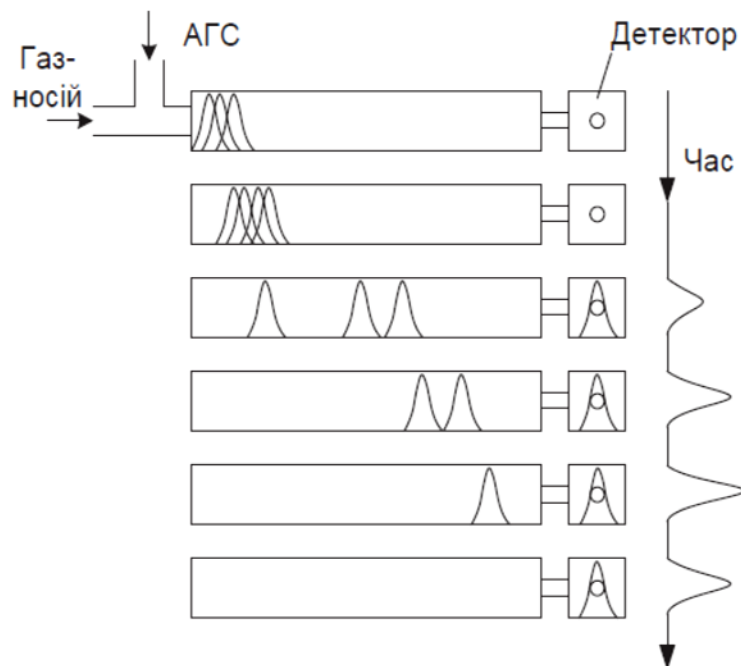


Рис. 5.4. Схема роботи розділювальної колонки при проявному методі хроматографії

При фронтальному методі хроматографії хроматографічну колонку (рис. 5.5,*a*), що заповнена сорбентом, промивають тим розчинником, в якому розчинені компоненти, що аналізуються. Суміш безперервно подається в хроматографічну колонку, при цьому компонент суміші, що має найменшу сорбційну здатність, першим з'являється на виході колонки. Отже, фронтальний метод хроматографії дозволяє виділити із суміші тільки один компонент, що має найменшу сорбційну здатність, а решта компонентів суміші неможливо виділити.

Перевагами фронтального методу хроматографії є простота, а також відсутність елюента при проведенні аналізу.

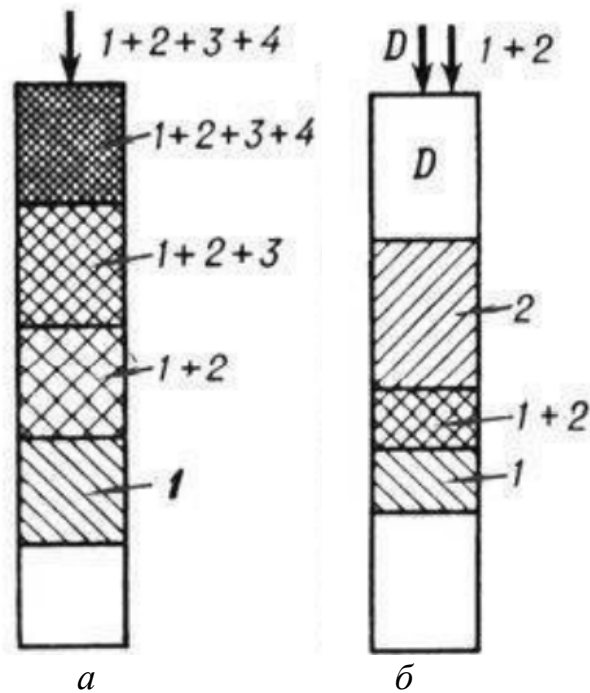


Рис. 5.5. Схема використання фронтального (*a*) та витискного (*б*) методів хроматографії

Особливістю витискного методу хроматографії є те, що в хроматографічній колонці перенесення суміші відбувається потоком речовини-розчину, яка має сорбційну здатність кращу, ніж компоненти суміші і називається витискувач. Хроматографічну колонку, що заповнена сорбентом, попередньо промивають рухомою фазою, а потім вводять порцію суміші, яку треба аналізувати, після чого пропускають потік рухомої фази, що містить витискувач. Компоненти суміші переміщуються вздовж шару сорбенту попереду фронту витискувача, причому порядок розташування компонентів визначається їх сорбційними властивостями (рис. 5.5,*б*).

Недоліком витискного методу хроматографії є потреба регенерації сорбенту, а також те, що зони окремих компонентів щільно прилягають одна до одної.

Метод термічної десорбції є окремим випадком витискного методу, коли компоненти суміші рухаються під дією температурного поля, яке переміщується.

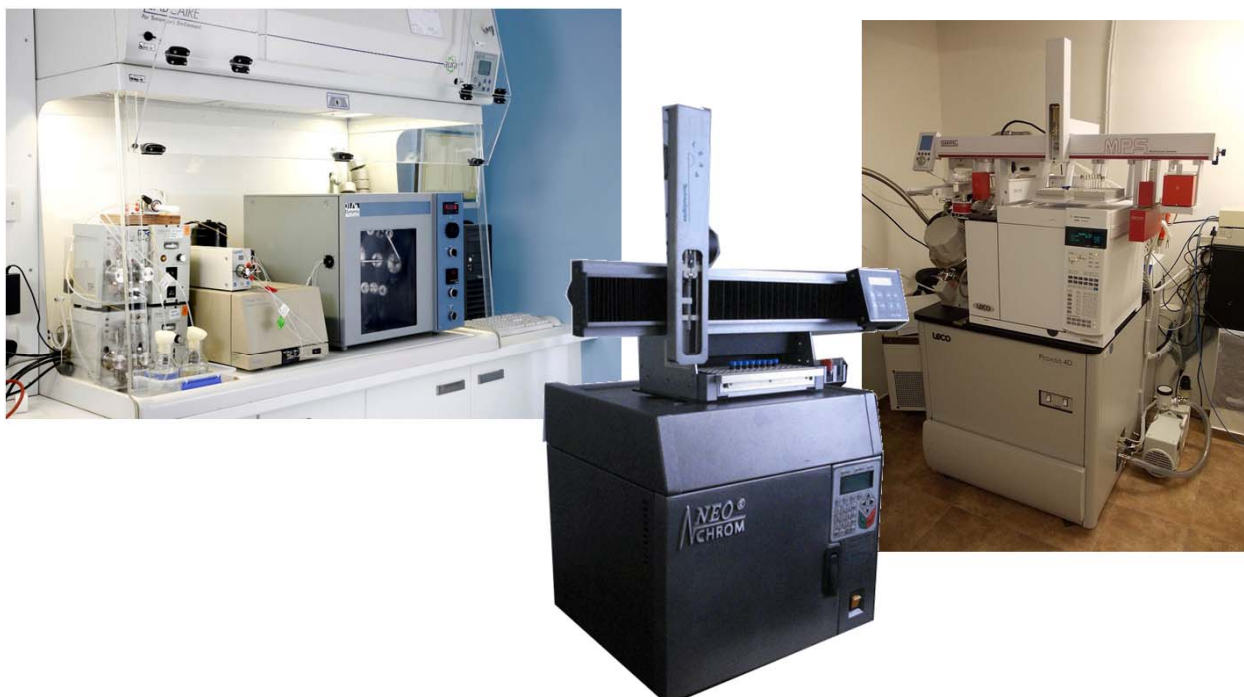


Рис. 5.6. Прилади хроматографічного газового аналізу

Класифікація по способу апаратного оформлення враховує способи розміщення нерухої фази в апаратурі (колоночна і площинна) хроматографії. Колоночний варіант є найбільш розповсюдженим серед промислових хроматографічних аналізаторів, його особливістю є хроматографічна колонка у вигляді трубки, яка заповнена сорбентом. Рухомі фаза і проба, що аналізується, рухаються вздовж шару сорбенту, при цьому відбуваються процеси сорбції і десорбції при взаємодії компонентів суміші з зернами сорбенту, що призводить до розділення компонентів суміші.

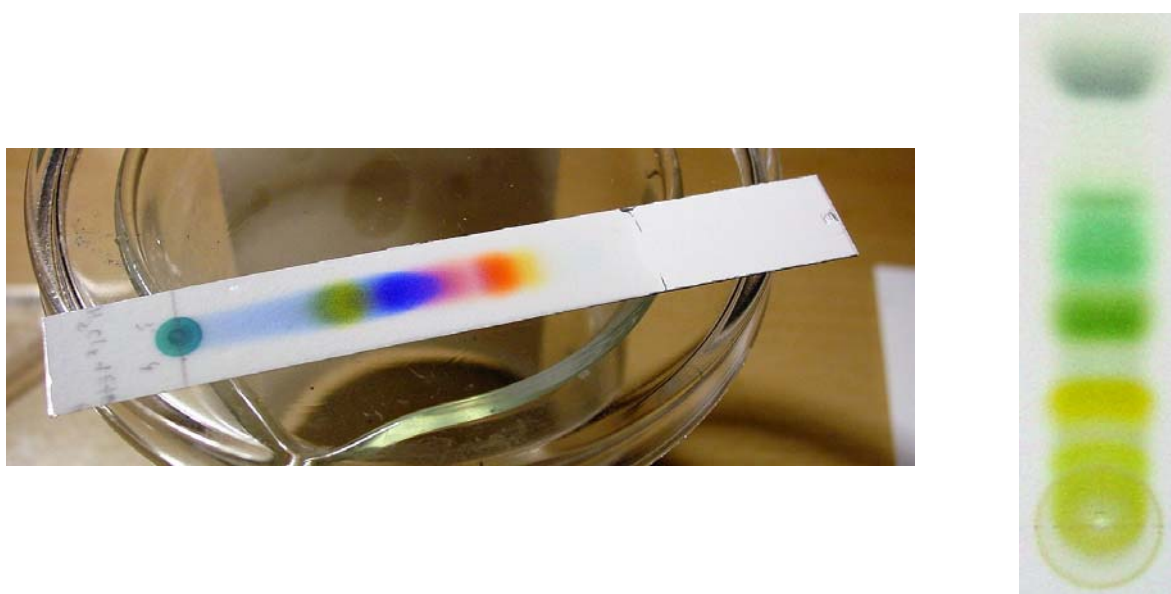


Рис. 5.7. Приклад використання тонкошарової хроматографії

В тонкошаровій хроматографії порошкоподібний твердий сорбент наносять тонким шаром на пластинку, а рідка рухома фаза рухається вздовж цього шару - це так звана площинна хроматографія (рис.5.7). Метод має

відмінності від колон очної хроматографії: мала тривалість аналізу, велика ефективність розділення, можливість аналізувати малу кількість речовин, простота експерименту. Метод ефективно працює у всіх варіантах хроматографії, крім тих, коли рухомою фазою є газ.

В залежності від мети проведення хроматографічного процесу розрізняють аналітичну, неаналітичну, препаративну і промислову хроматографію.

Аналітична хроматографія застосовується для визначення якісного і кількісного аналізу суміші речовин. Використовуються два основних методи хроматографічного визначення складу суміші речовин:

- метод вихідної кривої, застосований на неперервному визначенні властивостей потоку, що виходить із хроматографічної колонки;
- метод шару, що базується на визначенні зміни властивості суміші по довжині сорбційного шару.

Неаналітична хроматографія – метод дослідження фізико-хімічних характеристик речовин при використанні хроматографічної апаратури. Неаналітична хроматографія застосовується для дослідження властивостей розчинів, кінетики хімічних процесів, властивостей каталізаторів і адсорбентів.

Препаративна хроматографія застосовується для розділення суміші речовин з метою отримання чистих речовин, які не містять домішок. В цьому випадку на перший план виходить чистота речовини, що отримується на виході хроматографічної установки, а також продуктивність установки.



Рис. 5.8. Промислова хроматографічна колонка

Промислова хроматографія використовується для отримання чистих речовин в великій кількості, а також в системах автоматичного керування технологічними процесами (рис. 5.8). В цьому варіанті хроматографії на виході хроматографічної колонки фіксується концентрація одного із компонентів суміші, від якої залежать параметри технологічного процесу.

5.2. Схемні рішення хроматографічних аналізаторів

- Хроматографічні аналізатори умовно можна поділити на дві групи:
- хроматографічні аналізатори, що призначені для вирішення конкретної аналітичної задачі;
 - універсальні хроматографічні аналізатори, що призначені для вирішення різноманітних аналітичних задач.

Аналізатори першої групи, як правило, є засобами вимірювання з відповідними значеннями метрологічних характеристик.

Універсальні хроматографічні аналізатори реалізуються поєднанням спеціальних підсистем (декілька хроматографічних колонок з необхідними насадками, дозаторів, детекторів тощо). Метрологічні характеристики універсальних хроматографічних аналізаторів визначаються метрологічними характеристиками підсистем.

Схема комбінована структурна газового хроматографа приведена на рис.5.9.

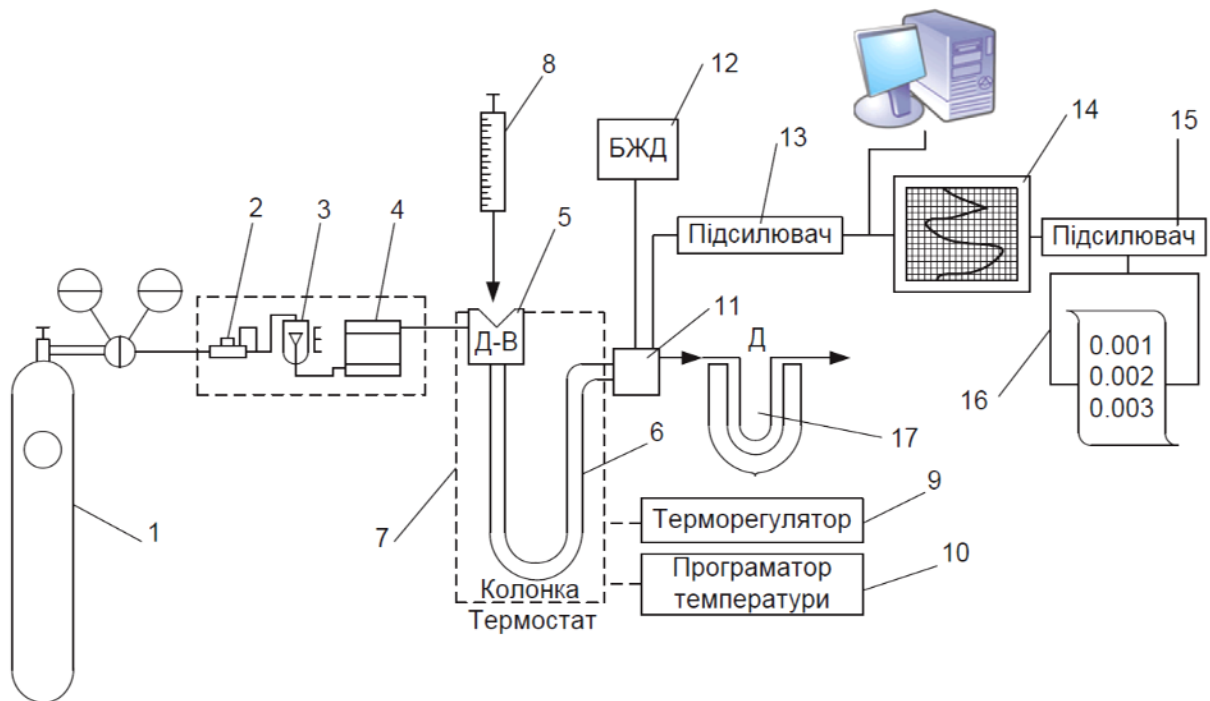


Рис.5.9. Схема комбінована структурна газового хроматографа.

1-балон зі стисненим газом-носієм; 2-стабілізатор витрат; 3- вимірювач витрат; 4-дросель; 2, 3, 4-блок підготовки газів; 5- дозатор-випарник; 6- розділювальна хроматографічна колонка; 7- термостат; 8-мікрошприц; 9- терморегулятор; 10-блок програмування температур; 11-детектор; 12-блок живлення детектора; 13-підсилювач; 14-вторинний самозаписуючий прилад; 15-інтегратор; 16-пристрій для друкування хроматограм.

Газовий балон містить рухоми інертну фазу (газ-носії), найчастіше гелій, азот, аргон, повітря та інші (рис.5.9.). За допомогою редуктора, що зменшує тиск газу до необхідного, газ-носії поступає в колонку, яка є трубкою, заповненою сорбентом або іншим хроматографічним матеріалом,

що грає роль нерухомої фази. Газ-носії з балона надходить у блок підготовки газів, де відбувається його очищення, встановлюється швидкість, тиск.

Захопивши пари аналізованої проби, газ-носії надходить у хроматографічну колонку-металеву чи скляну довжиною від 0,5 до 4 м і діаметром 2...8 мм, заповнену гранульованою насадкою. Щоб уникнути конденсації парів проби колонку поміщають у термостаті.

Для створення перепаду тиску через колонку хроматограф приєднують до джерела зі стисненим газом 1 (балонна або лабораторна лінія зі стисненим газом). Потік газу-носія повинен проходити з постійною й певною швидкістю, тому на вході колонки на лінії газу-носія встановлюють регулятор і стабілізатор витрат газу-носія 2 і вимірник витрат газу 3.

Якщо газ-носії забруднений небажаними домішками, то встановлюється ще фільтр 4. Таким чином, на вході в колонку підключається ряд пристроїв, часто з'єднаних в один блок (блок підготовки газу), призначення якого-установка, стабілізація, вимірювання і очищення потоку газу-носія.

На вході в колонку встановлюється пристрій для введення суміші в колонку-дозатор-випарник 5. Звичайно суміш вводять мікрошприцем 8 через термостійке гумове ущільнення у дозаторі, газові проби вводять дозуючим шестиходовим краном.

Проба суміші, введена в дозатор, захоплюється потоком газу-носія (якщо проба-рідина, то вона попередньо переходить у дозаторі-випарнику в пароподібний стан) і направляється в хроматографічну колонку 6. Компоненти суміші будуть із різною швидкістю проходити по колонці.

Речовини, які є слабкими сорбентами, будуть проходити з більшою швидкістю й виходити першими. Сильносорбовані речовини будуть проходити по колонці повільніше. Якщо обрано досить селективний сорбент і підібрані оптимальні умови, то на виході колонки компоненти суміші будуть повністю розділені.

Детектор 11 реєструє присутність розділених компонентів у газі-носії. Ці сигнали реєструються на шкалі вторинного самописного приладу 14 або дисплея у вигляді вихідних кривих (піків). Для забезпечення стабільного режиму роботи детектора використовується блок живлення 12. Висота (площа) піка на хроматограмі пропорційні кількості (концентрації) компонента в суміші.

Вихідний газовий потік містить зони окремих компонентів, які розділені зонами чистого газу-носія і відрізняється від них по електричній провідності чи іншими параметрами.

Вимір цих параметрів на виході із колонки дозволяє визначити відносний зміст компонента в суміші.

Конструктивно випарник, термостат і детектор поєднують в один блок, називаний блоком аналізатора.

Детектор – каторометр виявляє в газовому потоці окремі зони завдяки різниці їх теплопровідностей. Як чуттєвий елемент у ньому застосовується вольфрамова нитка, що нагрівається постійним струмом. Газ-носії, омиваючи нитку, відводить теплоту з постійною швидкістю. Якщо в

газовому потоці з'являється речовина, теплопровідність якої відрізняється від теплопровідності газу-носія, то швидкість відводу теплоти змінюється. Це приводить до зміни температури, а отже, і електричної провідності нитки, що у свою чергу викликає появу електричного сигналу.

Інший метод виявлення в газовому потоці окремих зон базується на застосуванні полум'яно-іонізаційного детектора, який складається із двох електродів, між якими горить водневе полум'я. У випадку чистого газу-носія електрична провідність полум'я дуже мала. При проходженні газового потоку, що містить органічні сполуки, останні згоряють, при цьому електрична провідність міжелектродного простору збільшується.

Газ-носії подається з балона під певним постійним тиском, який встановлюється за допомогою спеціальних клапанів, а швидкість потоку залежить від розміру колонки і, як правило, складає 20 – 50 мл/хв.

Рідкі проби вводять спеціальними інжекційними шприцами в потік газу-носія (у випарник) через мембрану з силіконової гуми. Проба повинна випаровуватися практично миттєво, тому дозуючий пристрій хроматографа забезпечений нагрівачем, що дозволяє підтримувати температуру дозатора приблизно на 50°C більшою за температуру колонки.

Здатність речовин до сорбції залежить від температури, тому колонку поміщають у спеціальну камеру-термостат, температура якої підтримується терморегулятором 9. При потребі температура колонки може змінюватися по певній програмі за допомогою блоку програмування температури 10.

5.3. Елементи хроматографічних аналізаторів

5.3.1. Джерела постійного потоку

При виборі газу-носія варто враховувати, що природа газу-носія впливає як на характеристики розподілу компонентів аналізованої суміші в хроматографічному стовпчику, так і на параметри роботи детектора. Тому оптимальний для даного детектора носій не завжди є найкращим з погляду забезпечення вискоефективного розподілу речовин аналізованої суміші, і навпаки.

Основні вимоги до газу-носія:

- газ-носії повинен забезпечити оптимальний розподіл компонентів суміші;
- газ-носії повинен забезпечити максимально можливу чутливість детектора;
- газ-носії повинен характеризуватися хімічною інертністю щодо компонентів суміші, наповнювача хроматографічного стовпчика, матеріалу, з якого виготовлений стовпчик і магістралі, яка підводить газ;
- газ-носії повинен мати досить високий ступінь чистоти;
- газ-носії повинен мати невелику в'язкість для підтримання мінімального перепаду тиску в стовпчику, та мінімальної різниці тисків газу-носія на вході в стовпчик і на виході з нього;
- газ-носії повинен бути вибухобезпечним;
- газ-носії повинен бути досить дешевим.

Звичайним способом очищення газу-носія від домішок (вода, кисень, органічні сполуки) є пропускання газу через осушувальний стовпчик, заповнений силікагелем, молекулярними ситами й активованим вугіллям.

Для очищення гелію використовують молекулярні сепаратори, мембрани або низькотемпературне очищення.

Для видалення кисню з газу-носія найчастіше використовують каталізатори, що містять, наприклад, мідно-магнієвий силікат.

Для очищення аргону використовують молекулярні сита марки 5А або 13Х. Процес активування сит проводять при 250-300° С протягом 2-3 годин.



Рис. 5.10. Промислові молекулярні сита

Деякі газу-носії використовуються як допоміжні газу з метою забезпечення функціонування детекторів. Наприклад, водень і повітря – для роботи полум'яно-іонізаційного детектора. Іноді для підвищення підвищеної адсорбційної активності носія використовують добавки пару води до газу-носія. Основні характеристики газів-носіїв наведені в таблиці 5.1.

Джерелом повітря може бути як компресор, так і балон зі стисненим газом. У блоці підготовки газів перебувають утримувачі із силікагелем, призначені для осушки газів. Необхідна для роботи швидкість газів установлюється на кожній лінії роздільно голчастими вентилями точного регулювання й вимірюється на виході із блоку витратоміром. Співвідношення кількості газу, водню й повітря для полум'яно-іонізаційного детектора становить 1:1:10. Швидкості подачі водню й повітря повинні бути відповідно (25-30) і (400-500) см³/хв., а метану — близько 30 см³/хв. У випадку роботи з набивними колонками необхідна кількість газу-носія надходить у детектор з газохроматографічної колонки.

Використання капілярних колонок, що працюють при об'ємній швидкості (0,3-3,0) см³/хв. (залежно від діаметра й температури газохроматографічної колонки, тиску газу-носія навході), вимагає введення в потік газу, що надходить у палик детектора, додаткової кількості газу для дотримання зазначеного вище співвідношення.

Для цієї мети використовують додаткову лінію, в яку через трійник подається близько 30 см³/хв. інертного газу.

Основними елементами цієї системи є дросель, стабілізатор і регулятор витрат.

Таблиця 5.1. Характеристики газів-носіїв

Газ- носій	Характеристика властивостей
азот	переваги – висока в'язкість, що спричиняє до низьких коефіцієнтів дифузії речовини у газовій фазі і, як наслідок, малий розмив піків; простота очищення; низька вартість; безпека в роботі недоліки – низька теплопровідність, близька до летучих вуглеводнів, що спричиняє низьку чутливість детектора по теплопровідності й необхідність використання дорогих детекторів (полум'яно-іонізаційних, електронно-захватних)
водень	переваги – висока теплопровідність, що забезпечує високу чутливість детектора до теплопровідності, легко виходить у чистому виді електролізом. недоліки – низька в'язкість, і як наслідок значна дифузія, і розмивання поділювальних зон речовин; вибухонебезпечність при витoku
гелій	переваги – теплопровідність близька до водню, безпека в роботі, недоліки – низька в'язкість
аргон	переваги – доступний, не дуже дорогий; використовується для забезпечення роботи іонізаційних детекторів недоліки – низька теплопровідність
вуглекислий газ	переваги-доступний, дешевий; забезпечує функціонування інтегральних детекторів недоліки-низька теплопровідність
повітря	переваги – доступний, дешевий недоліки – низька теплопровідність; наявність кисню, що може приводити до зміни властивостей.

Дросель – пристрій, що дозволяє змінити витрату (об'ємну швидкість) газу-носія шляхом зміни аеродинамічного опору каналу, по якому тече газ.

Стабілізатор витрат являє собою пристрій, підтримуючий на виході постійний тиск при мінливому надлишковому тиску на вході (наприклад, при тиску, що постійно знижується в сталевому балоні в міру витрати газу) з одночасним відбором газу.

Регулятор витрат газу (швидкості потоку) являє собою пристрій, що підтримує постійну швидкість потоку газу також при зміні величини пневматичного опору на виході з регулятора. Звичайно використовують два принципи конструкції регуляторів: мембранний і із вставною мікродіафрагмою, які застосовуються разом з регуляторами тиску.

5.3.2. Хроматографічні колонки

Основне завдання хроматографічної колонки (рис. 5.11) полягає в тому, щоб розділити багатокomпонентну суміш, яка аналізується, на серію послідовних бінарних сумішей.

Хроматографічні колонки відповідно до їх призначення розділяються на колонки аналітичні, колонки препаративні й так звані передколонки.

Головне призначення аналітичної хроматографічної колонки полягає в тому, щоб розділити багатокomпонентну суміш на серію бінарних сумішей для встановлення складу суміші та кількісного вмісту кожного з компонентів.

Препаративні хроматографічні колонки призначені для одержання методами газової хроматографії в чистому виді необхідних кількостей тих або інших компонентів, що є присутніми в пробі, яка введена в колонку.

Передколонки дозволяють вирішити завдання попереднього вилучення з досить великих об'ємів проби тих компонентів, які заважають поділу.

Найбільший інтерес представляють хроматографічні колонки аналітичного призначення. Серед аналітичних колонок в залежності від величини внутрішнього діаметра та способу розміщення нерухомої фази можна виділити такі групи:

Насадочні колонки, що характеризуються розміром внутрішнього діаметра 2-5 мм;

- мікронасадочні колонки з величиною внутрішнього діаметра 1.0-2.0 мм;
- макрокапілярні колонки з величиною внутрішнього діаметра 0.3-0.5 мм;
- мікрокапілярні колонки з величиною внутрішнього діаметра 0.10-0.25 мм.



Рис. 5.11. Різновиди хроматографічних колонок

Капілярні колонки, в свою чергу, можна додатково розділити наступним чином:

- колонки, що містять нерухома рідку фазу безпосередньо на гладких внутрішніх стінках колонки;
- колонки, що на гладких внутрішніх стінках містять шар пористого сорбенту;

- колонки, що на внутрішніх стінках містять твердий носій, просочений нерухомою рідкою фазою;
- колонки, у яких нерухома рідка фаза хімічно пов'язана із внутрішньою поверхнею капіляра.

Основні вимоги до матеріалу колонки:

- матеріал колонки не повинен бути хімічно активним;
- матеріал колонки повинен забезпечувати можливість виготовлення колонок необхідної форми;
- матеріал колонки повинен витримувати нагрівання до потрібної температури.

З насадочних колонок найбільш зручні у виготовленні й експлуатації металеві колонки з нержавіючої сталі, міді, алюмінію. Довжина насадочних колонок звичайно від 1 до 3 м, рідше до 10 м. Форми колонки – пряма, U- подібна, W- подібна, спіральна.

Капілярні колонки виготовляють переважно зі скла, тому що скло має найменшу адсорбційну й каталітичну активність. Колонки, виготовлені з міді, нержавіючої сталі, застосовують в основному для аналізу вуглеводнів.

Характеристика капілярних колонок є функцією квадрата внутрішнього діаметра трубки. Малі внутрішні діаметри (0,25 мм) мають високу ефективність. Капілярні колонки істотно підвищують ефективність поділу. Рідка фаза наноситься безпосередньо на стінку капіляра, що у цьому випадку відіграє роль носія. У капілярній колонці істотно зменшується опір потоку газу, тому можливо збільшити довжину колонки і підвищити в такий спосіб ефективність поділу. Значно зменшується в капілярній хроматографії об'єм проби для аналізу й скорочується тривалість аналізу.

Значний клас хроматографічних колонок становлять препаративні колонки. Внаслідок свого призначення-одержання великої кількості особливо чистих речовин – хроматографічні колонки цього класу мають великий внутрішній діаметр (від 10 мм і більше) і довжину від одного до десятків метрів. Основний матеріал для їхнього виготовлення – нержавіюча сталь (Рис. 5.11).

5.3.3. Дозатори

Дозатори є складовою частиною хроматографа і призначені для введення в хроматографічну колонку точно обраної кількості аналізованої проби (рис. 5.12). Загальні вимоги до дозаторів:

- відтворюваність введення проби (бажано не нижче 1-2%),
- збереження складу проби,
- введення проби повинно відбуватися швидко.

Розрізняють дозатори для введення газоподібних, рідких і твердих проб. Для швидкого введення газоподібних проб використовують мікрошприц та крани (мембранні, золотникові, поршневі й поворотні).



Рис. 5.12. Вигляд дозатора для хроматографічної колонки

У сучасних лабораторних хроматографах найчастіше застосовуються поворотні крани. Такий кран складається з нерухомого корпусу зі штуцерами для підведення газу-носія і суміші та поворотної втулки з каналами, які з'єднують лінії газу-носія і суміші. Крани можуть бути 6, 8, 10 і навіть 14-ходові (або портові). Найчастіше для дозування застосовуються 6-ходові крани. Поворот крана може проводитися вручну або автоматично, електричним або пневматичним приводом. При виготовленні крана використовуються нержавіюча сталь, тефлон, наповнений тефлон тощо.

Рідкі проби вводяться в газові хроматографи мікрошприцями на 1, 5, 10, 50 мкл через термостійке гумове ущільнення випарника. Величина проби легко регулюється в широких діапазонах. Шприци порівняно недорогі й зручні для очищення.

Недоліком мікрошприців є мала механічна міцність (рис. 5.13). Відтворюваність введення проб становить 1,5-2,5% (залежно від досвіду оператора).



Рис. 5.13. Вигляд мікрошприців дозаторів

Для дозування порошкоподібних проб запропоновані спеціальні мікрошприци, усередині яких є твердий металевий плунжер, що видавлює пробу в інжектор.

Автоматичні дозатори (рис.5.14) дозволяють виключити помилки, пов'язані з дозуванням вручну, підвищити відтворюваність результатів і забезпечити безперервну роботу аналітичного приладу. Такі дозатори з успіхом застосовуються при аналізі серій аналогічних по складу проб.

Ємності із пробами поміщають в колектор, який обертальним або поступальним рухом переміщає одну пробу за іншою, підводячи її під голку мікрошприца. Спеціальний пристрій занурює голку у пробу. Цей же пристрій набирає пробу, переміщає шприц, розташовує його над інжектором, проколє голкою перегородку інжектора, вводить пробу, встановлює шприц над колектором з чистим розчинником, промиває голку й чекає наступної команди.



Рис. 5.14. Автоматичні дозатори

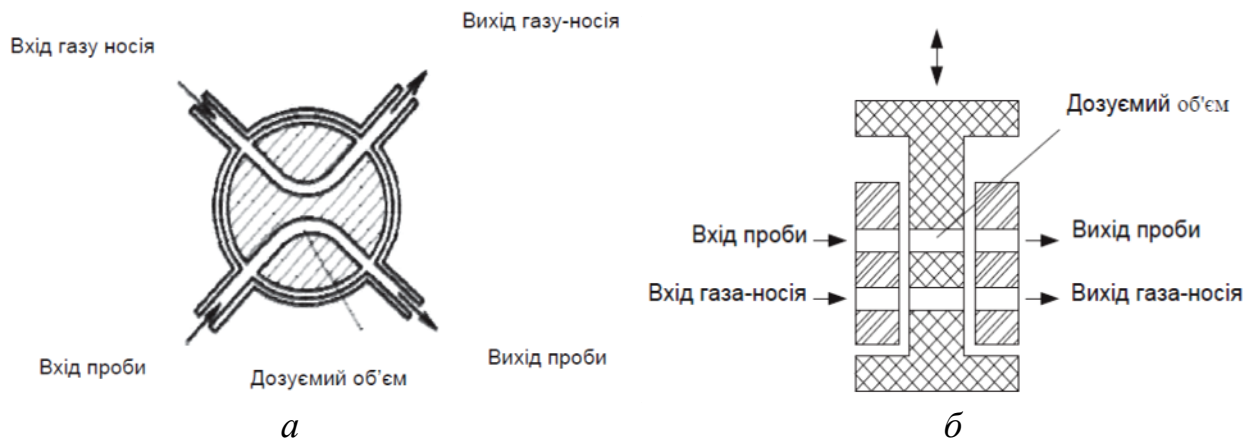


Рис. 5.15. Схема пристрою газового крана (а) газового штока (б)

Спеціальні дозуючі пристрої підрозділяються на газові крани, газові штоки, газові петлі. Схема пристрою газового крана приведена на рис. 5.15,*а*.

На рис. 5.15,*б* приведена схема дозуючого пристрою з рухомим штоком. Основним недоліком обох конструкцій є неможливість зміни величини об'єму дози.

Цього недоліку позбавлений кран-дозатор зі змінними дозуючими газовими петлями. Схема крана-дозатора наведена на рис. 5.16.

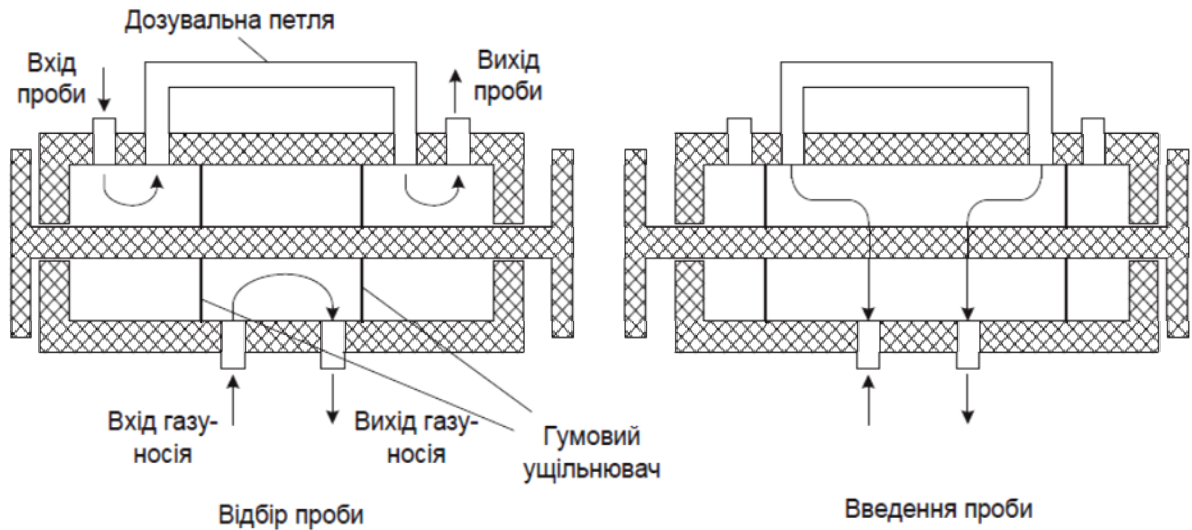


Рис. 5.16. Пристрій газової петлі

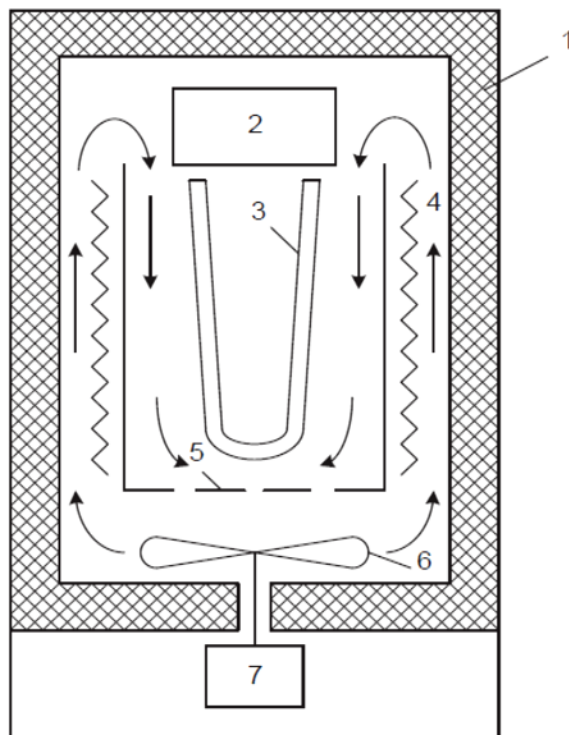


Рис. 5.17. Схема програмування температури.

1-теплоізоляція; 2 -детектор; 3-колонки; 4-нагрівач; 5-захисна сітка; 6 - вентилятор; 7- електродвигун

Для підтримування оптимального температурного режиму хроматографічних колонок, детекторів, дозуючих пристроїв необхідна система програмування температур. Найбільш жорсткі вимоги пред'являються до системи термостатування хроматографічних колонок. Температура детекторів і дозуючих пристроїв повинна бути, як правило, на 30-50°C вищою за температуру колонок.

Більшість вітчизняних і закордонних хроматографів забезпечуються повітряними термостатами. Він представляє собою камеру з подвійними стінками, простір між якими заповнено теплоізоляційним матеріалом (рис. 5.17).

Вентилятор створює інтенсивний потік повітря, що проходить через секції з електричними нагрівачами і внутрішньою камерою термостата, в якій розміщені термостатовані елементи. Температурний режим термостата встановлюється регулюванням потужності нагрівачів.

5.3.4. Детектори

Хроматографічний детектор призначений для виявлення й вимірювання концентрації компонентів у потоці рухомої фази на виході із хроматографічної колонки. Основні вимоги, що пред'являються до хроматографічних детекторів наступні:

- детектор повинен мати високу чутливість – реєструвати навіть малі зміни фізико-хімічних властивостей рухомої фази;
- величина сигналу детектора повинна змінюватися пропорційно зміні концентрації обумовленого компонента в рухомій фазі;
- детектор повинен реєструвати обумовлені компоненти по можливості миттєво (мати достатню швидкодію);
- характеристики детектора повинні бути таким, щоб виключити додаткове розмивання піків у детекторі;
- бажано, щоб показання детектора відбивали зміни фізико-хімічних властивостей рухливої фази тільки від її складу.

Коли через детектор протікає газ-носіє, детектор видає, як правило, постійний сигнал, що реєструється у вигляді нульової лінії хроматографа. Зміни сигналу детектора, викликані проходженням через нього компонентів проби, фіксуються у вигляді серії піків. При цьому висота піка й площа піка характеризує кількість речовини в суміші.

Висота піка — це максимальне відхилення сигналу детектора від нульової лінії під час елюїрування відповідної речовини.

Площа піка — площа під кривою запису сигналу — прямо пропорційна концентрації речовини за умови, що вона не розкладається і не реагує з іншими речовинами.

Хроматографічні детектори поділяються на детектори інтегральні й детектори диференціальні.

Інтегральні детектори реєструють сумарну кількість всіх речовин, що виходять із хроматографічної колонки. Хроматограма суміші, за умови повного поділу компонентів, складається з ряду ступенів, які відділені один від одного ділянками, паралельними нульової лінії. Число ступенів на

хроматограмі відповідає числу компонентів в суміші, а висота піка характеризує кількість даного компонента в суміші. Інтегральні детектори не вимагають спеціального калібрування.

Типовим прикладом інтегрального детектора є звичайна бюретка, заповнена розчином лугу й занурена відкритим кінцем у склянку із цим розчином. Як газ-носії використовується вуглекислий газ, що реагує з лугом з утворенням гідрокарбонату. При цьому зміна положення верхнього рівня рідини в бюретці спостерігається лише при наявності в неї компонентів сумішей, що не реагують з лугом.

Схема пристрою інтегрального детектора наведена на рис.5.18,*а*, а вид хроматограми – на рис. 5.18,*б*.

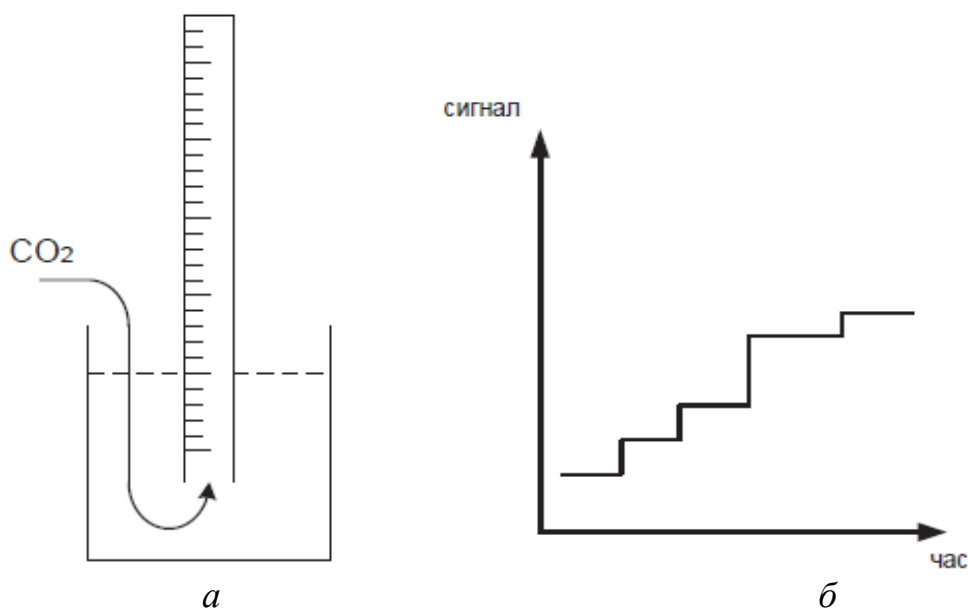


Рис.5.18. Схема пристрою інтегрального детектора (*а*) та вид хроматограми при його використанні (*б*)

Диференціальний детектор дає відгук на збільшення концентрації кожного з компонентів залежно від часу. Сигнал диференціального детектора може бути пропорційний або концентрації обумовленого компонента в газі-носії, або потоку цього компонента, тобто кількості компонента, що попадає в камеру детектора за одиницю часу.

Основні технічні характеристики детекторів:

- чутливість;
- лінійність (динамічний діапазон);
- інерційність (постійна часу, швидкодія);
- стабільність (рівень шуму й дрейфу);

Мінімальним сигналом, що піддається вимірюванню, прийнято вважати сигнал, висота якого в (2-5) разів перевищує рівень шумів.

Під лінійністю детекторів розуміють діапазон концентрацій, у межах яких спостерігається лінійність залежності сигнал — концентрація. Для визначення величини лінійності будують відповідний графік.

Під інерційністю (швидкодією, постійної часу) мають на увазі швидкість реагування детектора на швидку зміну концентрації на виході з колонки. У сучасних, особливо іонізаційних детекторах, постійна часу менша 0,1-0,01 с. У деяких катарометрах застарілих конструкцій постійна часу може становити близько 1с.

Рівень шуму нульового сигналу детектора визначається короточасними флуктуаціями. Величину дрейф оцінюють протягом 1 години. Вимоги до цих показників такі: шум 0,5% робочої шкали і дрейф не більше 3% за годину. У газових хроматографах використовують детектори різних

типів: неселективні – катарометри, термісторні детектори, полум'яно-іонізаційні, електрохімічні; селективні – термоіонні, полум'яно-фотометричні й деякі інші. Повний комплект газового хроматографа включає 4-6 детекторів.

В основі функціонування всіх детекторів по теплопровідності лежать закономірності передачі тепла розігрітого чутливого елемента детектора в навколишнє газове середовище.

Залежно від особливостей чутливого елемента розрізняють два основних типи детекторів по теплопровідності:

- детектор із чутливим елементом у вигляді дротини або спіралі (катарометричний детектор),
- детектор із чутливим елементом, роль якого виконує термістор (термісторний детектор).

Катарометричний детектор являє собою суцільний металевий блок, в середині якого висвердлені дві однакові по конфігурації й об'єму камери. У центрі кожної камери містяться чутливі елементи детектора у вигляді дротинки чи спіралей з однаковими електричними характеристиками (рис. 5.19).

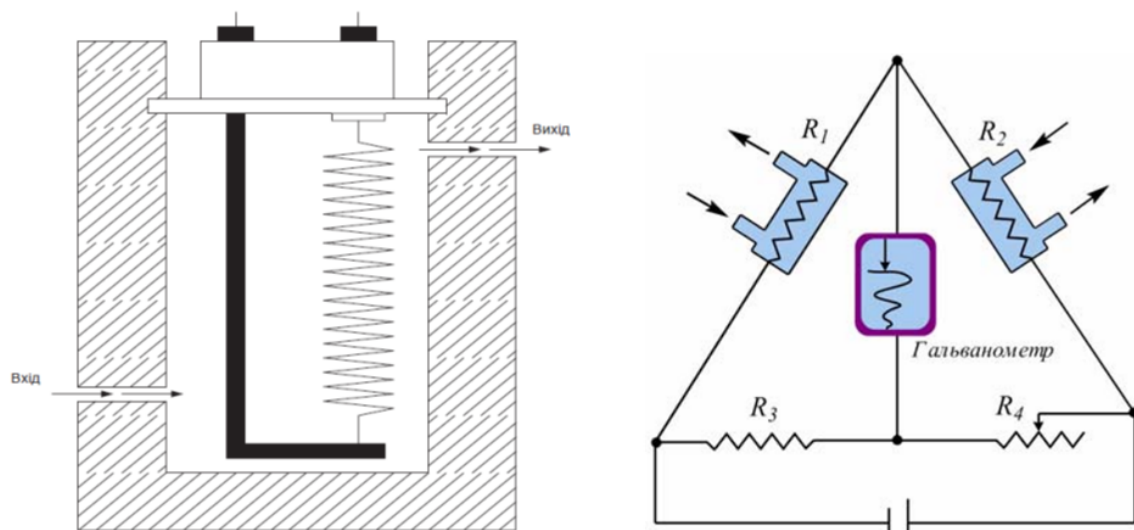


Рис. 5.19. Будова камер катарометра

Через одну з камер протягом усього процесу протікає чистий газ-носіє, і ця камера виконує роль камери порівняння.

Друга камера підключається до виходу із хроматографічної колонки і є робочою камерою.

На чутливі елементи від стабілізованого джерела живлення подається однакова постійна напруга.

При контакті нагрітого чутливого елемента з газовим середовищем можливі 4 основних механізми теплових втрат.

Передача тепла від нагрітого чутливого елемента до більш холодної стінки камери детектора. Інтенсивність відводу тепла Q_1 в цьому випадку визначається величиною коефіцієнта теплопровідності газового середовища в камері.

Передача тепла від нагрітого чутливого елемента за рахунок конвекції газового потоку в камері детектора. При цьому основним джерелом теплових втрат є примусова конвекція. Інтенсивність втрат тепла Q_2 в цьому випадку визначається величиною теплоємності газового потоку.

Теплові втрати Q_3 за рахунок випромінювання прямо пропорційні різниці абсолютних температур нагрітого чутливого елемента й стінок камери детектора в четвертому ступені. Теплові втрати Q_4 через контакти нагрітого чутливого елемента з провідниками, що підводять електричний струм. Теплові втрати Q_1 і Q_2 становлять 75 % від загального теплообміну. Таким чином, зміна складу газового потоку в робочому середовищі детектора приводить до зміни сили струму, яку можна зафіксувати і виміряти.

На практиці використовують 4 режими роботи детектора по теплопровідності:

- режим постійного струму на чутливих елементах;
- режим постійної напруги на чутливих елементах;
- режим постійної температури чутливих елементів;
- режим постійної середньої температури чутливих елементів.

Встановлено, що найбільшу чутливість детектор по теплопровідності має в режимі постійної температури.

В режимах постійного струму й напруги лінійність підвищується при високих концентраціях речовин в зв'язку з більше високими втратами тепла на кінцях чутливих елементів.

Достоїнствами катарометра є простота, достатня точність і надійність у роботі. Однак через порівняно невисоку чутливість вони не застосовуються для визначення мікродошок.

Різновидом детектора по теплопровідності є термісторний детектор, в якому чутливим елементом є термістор у вигляді кульки діаметром близько 0.5 мм, виготовленої із суміші оксидів марганцю, кобальту, нікелю зі спеціальними добавками для одержання необхідних електричних характеристик.

Полум'яно-фотометричні детектори (ПФД) дозволяють визначати сполуки із чутливістю до однієї мільйонної частки мкг. Принцип дії заснований на вимірюванні світіння водневого полум'я при згорянні в ньому фосфору і сірковмісних сполук. Аналітичним сигналом є ступінь поглинання атомами світла з певною довжиною хвилі. ПФД є селективним стосовно фосфору і сірковмісних речовин.

Конструктивно ПФД являє собою сполучення комірки з оптичною схемою вимірювання світлового потоку. Світловий потік проходить інтерференційний фільтр і надходить на чутливий елемент фотопомножувача. Вибір довжини хвилі визначається характером емісійного спектра полум'я сполук (максимуми при 526 нм і 394 нм).

Детектор електронного захоплення (рис. 5.20) являє собою камеру з двома електродами (іонізаційна камера), у яку надходить газ-носії, що пройшов через хроматографічну колонку. У камері газ-носії опромінюється постійним потоком β -променів, оскільки один з електродів виготовлений з матеріалу, що є джерелом випромінювання (ізотопи ^{90}Sr , ^{147}Pr , ^{85}Kr).

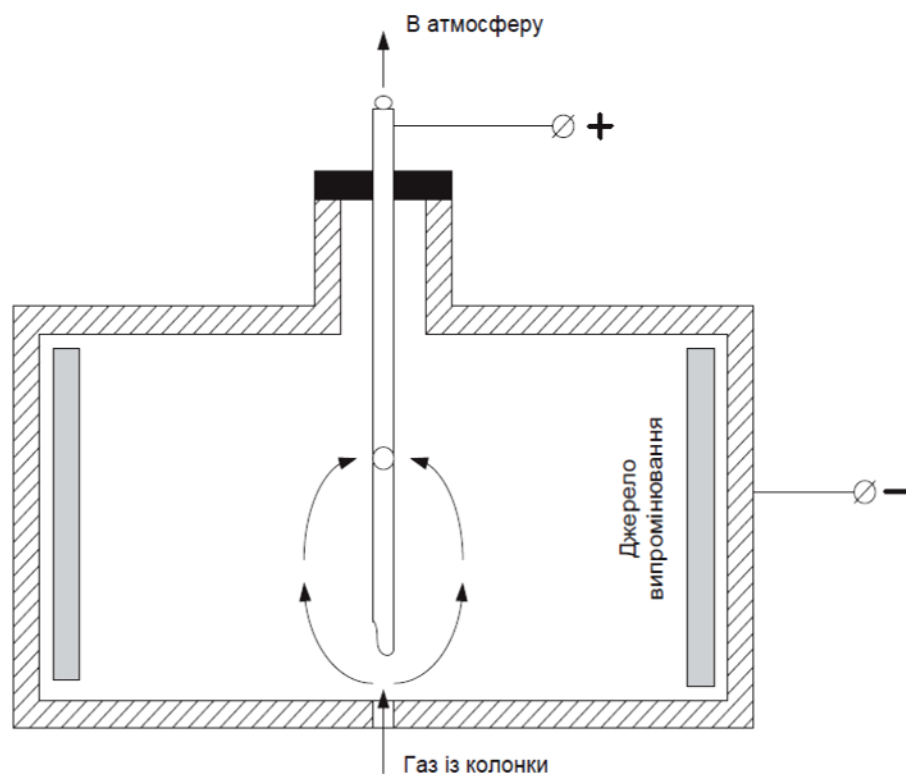


Рис.5.20. Детектор електронного захоплення

В детекторі відбувається реакція вільних електронів з молекулами певних типів з утворенням стабільних аніонів. В іонізованому газі-носії присутні тільки електрони, отже іонізаційний струм детектора зменшується. Використовуються аргонові і гелієві іонізаційні детектори. Недоліком аргонного іонізаційного детектора є перевантаження сигналу, тобто лінійний динамічний діапазон не розповсюджується на область високих концентрацій. Гелієвий іонізаційний детектор використовується для визначення мікроконцентрацій ($\approx 10^{-5} \%$) неорганічних речовин (кисню, азоту, аргону і оксидів вуглецю). Цей детектор реагує на сполуки, що містять галогени, фосфор, сірку, нітрати, свинець, кисень. Чутливість приблизно така ж як і в полум'яно-фотометричного детектора.

Полум'яно-іонізаційні детектори більше чутливі, ніж катарометри. Вони здатні зареєструвати 0,0001 мкг. Принцип дії полягає в тому, що рухлива фаза після поділу компонентів суміші змішується з воднем і

надходить у форсунку водневопальника, полум'я якого перебуває між електродами.

При згорянні органічних речовин рухливої фази утворюються іонізовані частинки, які заповнюють міжелектродний простір, в результаті чого опір знижується й струм зростає.

Полум'яно-іонізаційний детектор реагує практично на всі сполуки, крім водню, інертних газів, кисню, азоту, оксидів азоту, сірки, вуглецю, а також води, тобто нечутливий до речовин, які не піддаються іонізації у водневому полум'ї (рис 5.21).

Детектор являє собою камеру, у якій підтримується водневе полум'я, що є джерелом іонізації. У камеру вводяться необхідні для підтримки полум'я во-день і повітря: водень подається в детектор у суміші з газом-носієм через канал пальника, а повітря — через інший канал і розподіляється рівномірно дифуззором. Пальник є одним з електродів, він ізолюваний від корпусу детектора й з'єднаний з джерелом стабілізованої напруги.

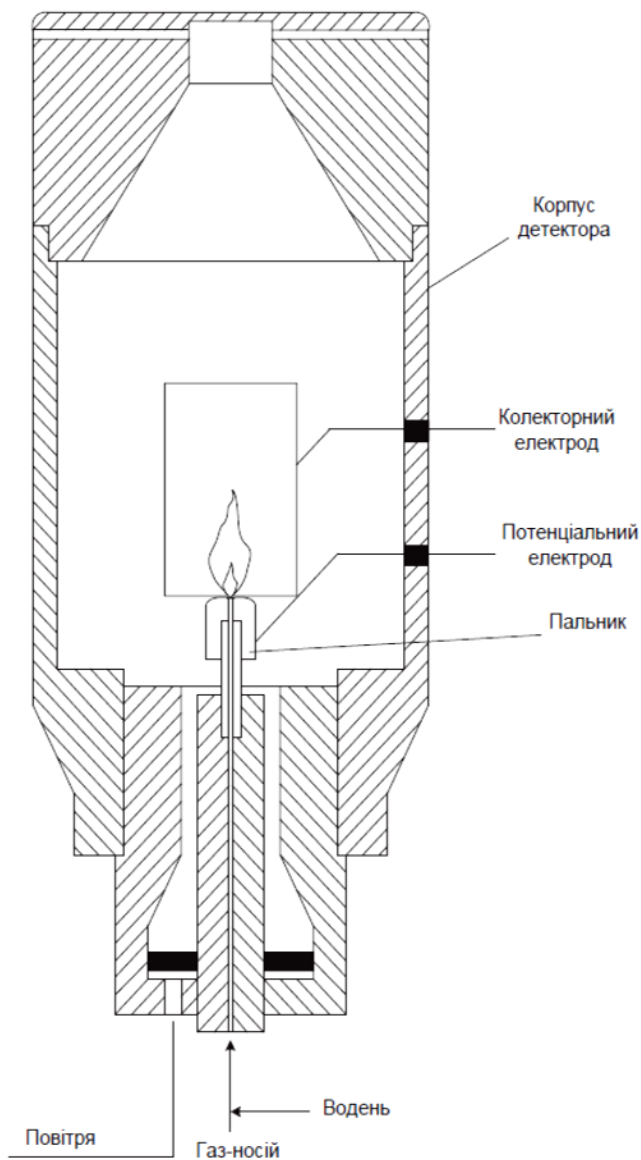


Рис. 5.21. Схема полум'яно-іонізаційного детектора

Другий електрод — колектор, розташований над пальником. В зовнішній ланцюг електроду детектора включений прилад, який вимірює струм між електродами детектора.

Пальник детектора звичайно виготовляють з нержавіючої сталі, нікелю чи кварцу. Пальник повинен мати термічну й хімічну стабільність і не повинен плавитися при температурі водневого полум'я.

Полум'яно-іонізаційний детектор є одним з найбільш лінійних детекторів у газовій хроматографії. Основні переваги полум'яно-іонізаційного детектора:

- чутливість на рівні 10^{-8} об'ємних % ;
- висока швидкодія;
- невеликий об'єм робочої камери;
- діапазон робочих температур до 4000°C ;
- можливість використання дешевого газу-носія (азот);
- порівняно низька вартість детектора.

Основні недоліки полум'яно-іонізаційного детектора:

- нечутливість до ряду сполук;
- деструктивність (руйнує пробу);
- вибухонебезпечність (водень);
- нелетучі продукти згоряння (Si_2) можуть відкладатися на електродах, порушуючи стабільність роботи.

6. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ І ЗАСОБИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи застосовуються як для аналізу газових середовищ, так і для аналізу рідинних середовищ в різноманітних галузях промисловості (рис. 6.1).

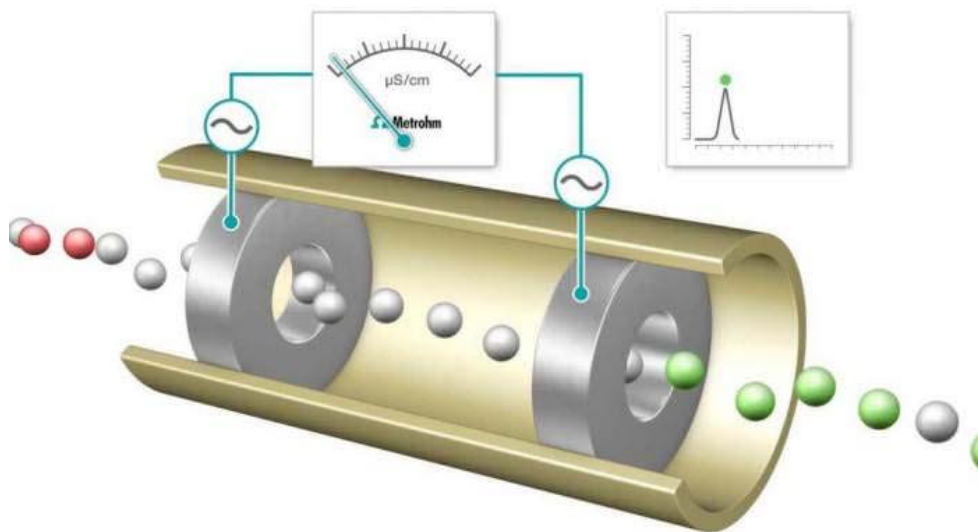


Рис. 6.1. Принципова схема приладу для електрохімічного аналізу.

6.1. Кондуктометричний метод аналізу

Кондуктометричний метод аналізу базується на вимірюванні електропровідності електролітів.

При вимірюванні параметрів газових середовищ визначається компонент попередньо поглинається у відповідному розчині, а потім вимірюється зміна електропровідності розчину.

Кондуктометричні методи і засоби конструктивно прості і тому широко застосовуються в лабораторній і виробничій практиці для визначення вмісту солей, що розчинені в воді.

Розчини речовин, що проводять електричний струм, називаються електролітами. В електролітах перенос електричного струму здійснюється за допомогою позитивно заряджених катіонів і негативно заряджених аніонів, на які дисоціює речовина в розчинах. Іони катіона або аніона можуть бути від одновалентних до семивалентних, тобто вони можуть нести від одного до семи позитивних або негативних електричних зарядів. Розрізняють слабкі і сильні електроліти (рис. 6.2).

Слабкі електроліти – більшість органічних і частина неорганічних кислот і основи, наприклад, оцтова кислота, фосфорні кислоти, аміак.

Сильні електроліти – сірчана кислота, соляна кислота, гідроксиди натрію і калію, різноманітні солі. Ці речовини дисоціюють майже повністю, при повній дисоціації молекул ефективна концентрація окремих іонів дорівнює концентрації відповідної речовини, що розчинена в розчині.

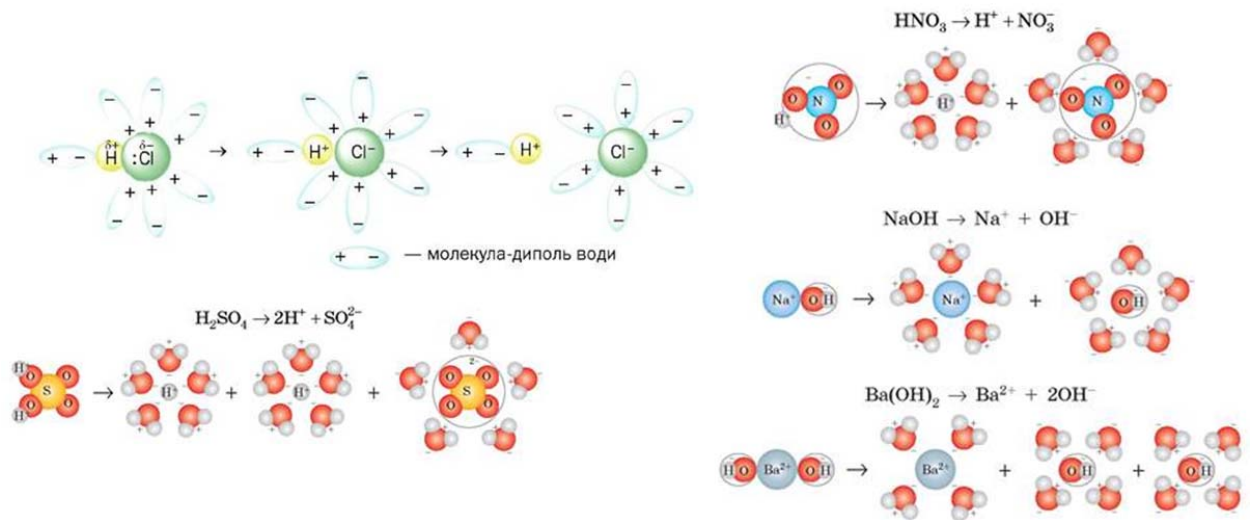


Рис. 6.2. Приклад слабких та сильних електролітів

У металевих провідників електричні заряди переносяться електронами, а в електролітах – іонами, що розчинені в речовині, позитивні і негативні іони при зіткненні з електродами розряджаються і виділяються на них у вигляді атомів, а електрод набуває потенціал, який залежить від кількості іонів, що виділилися на електродах (рис. 6.3). Для підтримки сталої величини струму на електроди повинна подаватися напруга, при цьому виникає поляризація електродів.

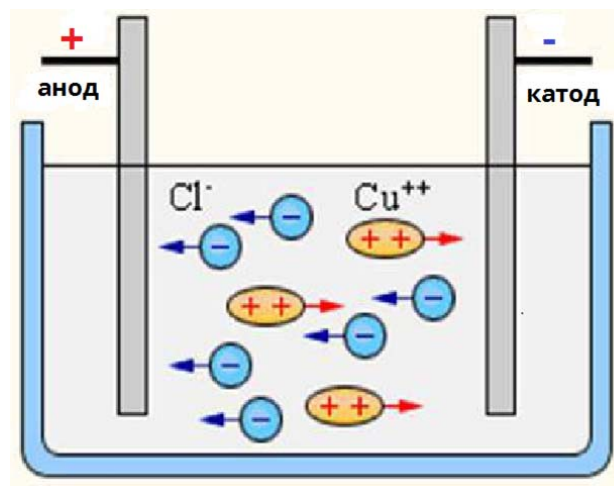


Рис.6.3. Схема процесу електролізу

Якщо пропускати через електроліт змінний струм, то на електроді в один півперіод буде виділятися визначена кількість іонів, котрі в наступний півперіод знову розчиняться і при великій частоті і малій густині струму не будуть здійснювати поляризацію електродів. Тому опір електроліту можна вимірювати змінним струмом. Якщо рідина є частиною електричного кола, то вона поводить себе як електричний опір, а струм, що протікає крізь цю рідину, пропорційний вмісту іонів в ній. Отже, стовпчик рідини можна прийняти за електричний провідник, довжина якого визначається відстанню між електродами, а поперечний перетин – площею електродів. Електрична

провідність G цього провідника зв'язана з питомою провідністю рідини γ формулою

$$\gamma = G \frac{L}{S}, \quad (6.1)$$

де L – відстань між електродами, м; S – перетин провідника, м².

Враховуючи, що в процесі вимірювання $L = \text{const}$, $S = \text{const}$, отримаємо $\gamma = GK$, де K – електродна стала, яка залежить від конструкції електродів і електродної комірки.

Одиницею електропровідності є сіменс (1 сіменс = 1/Ом = 10⁶ мксім).

Електропровідність G розчинів задають в мікросіменсах, що є мірою концентрації дисоційованої речовини.

На практиці електропровідність G визначають кількістю NaCl, яку розчинено в 1л води при $t=20^\circ\text{C}$.

$$G \left[\frac{1\text{мгNaCl}}{1\text{лH}_2\text{O}} \right] = 1.9 \text{ мксім} \quad (6.2)$$

Електропровідність розчинів залежить від температури, при збільшенні температури провідність розчинів збільшується (~ на 2-3%/1С), в металевих провідниках – знижується.

При порівнянні питомої провідності різних розчинів електролітів їх склад необхідно виражати так, щоб можна було виходити із найбільш простих залежностей.

Для провідності електролітів вирішальним є валентність іона, чим більше валентність іона, тим більший заряд він переносить.

Залежність електропровідності від концентрації компоненту, що аналізується, може бути лінійною або нелінійною.

Лінійна характеристика притаманна розчинам солей, основ і кислот, концентрація яких не перевищує 100мг/л. Кожна речовина, що присутня в розчині, впливає на його загальну провідність. Для слабо концентрованих розчинів електропровідність окремих речовин можна підсумовувати. В технічній практиці для розрахунку електропровідності вводять відносну величину провідності, котра уявляє собою провідність речовини в долях провідності розчину NaCl такої ж концентрації (табл. 6.1).

Таблиця 6.1. Значення відносної електропровідності речовин, розчинених у воді

Речовина	NaCl	Na ₂ CO ₃	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄	CaSO ₄	NaOH
Відносна електропровідн.	1,0	1,12	0,91	0,83	1,0	0,81	2,8

Наприклад, для розчину, який містить: 2мг NaCl; 4мг Na₂SO₄; 3 мг N₃PO₄ і 6 мг NaOH в 1 л води, повну електропровідність розраховують так:

2 мг NaCl/л відповідає → 2мг NaCl/л

4 мг Na₂SO₄/л відповідає 4x0,83 → 3,32 мг NaCl/л

3 мг $\text{Na}_2\text{PO}_4/\text{л}$ відповідає $3 \times 1 \rightarrow 3$ мг $\text{NaCl}/\text{л}$

6 мг $\text{NaOH}/\text{л}$ відповідає $6 \times 2,8 \rightarrow 16,8$ мг $\text{NaCl}/\text{л}$

Отже, загальна провідність розчину відповідає електропровідності 25,12 $\text{NaCl}/\text{л}$. Прилад, градуований на провідність розчину NaCl , покаже електропровідність 25,12 мг $\text{NaCl}/\text{л}$, а згідно з хімічним аналізом розчин містить тільки 2 мг $\text{NaCl}/\text{л}$.

Концентрацію одної речовини розчину можна визначити тільки в тому випадку, якщо електропровідність решти речовин значно нижча, або якщо їх концентрація залишається сталою і не викликає зміни провідності. Електропровідність розчинів буде характеристикою одного вимірююмого компонента і в тому випадку, коли концентрація окремих компонентів розчинів міняється пропорційно концентрації окремого компонента.

Нелінійну характеристику мають розчини солей, основ і кислот, повна концентрація котрих перевищує 100 мг/л.

При цьому вимірювання електропровідності значно складніше, ніж у розбавлених розчинах. В розбавлених розчинах на іони дисоціюють практично всі молекули, в той час як в концентрованих розчинах діє тільки активна частина дисоційованих молекул.

Електродна стала K визначається градуванням. Для цього використовують електроліт з відомим питомим опором і вимірюють його опір R .

Питому провідність γ іншого компонента електроліту, опір якого в даній комірці дорівнює R_x , розраховують так

$$\gamma = \frac{K}{R_x} \quad (6.2)$$

Одним із варіантів вимірювальної схеми є мостова схема, в якій плечі моста створено опором R_x , змінним резистором R_1 , сталими резисторами R_2 , R_3 .

В стані рівноваги, коли через діагональ моста не проходить струм справедливо співвідношення

$$R_x = \frac{R_1 R_3}{R_2} \quad (6.3)$$

Провідність розчину

$$G_x = \frac{1}{R_x} = \frac{R_2}{R_1 R_3} \quad (6.4)$$

Після вимірювання провідності розчину можна розрахувати величину питомої провідності γ , якщо відома електродна стала K

$$\gamma = G_x K = \frac{R_2}{R_1 R_3} K \quad (6.4)$$

Для живлення вимірювального моста використовують змінний струм (100–1000) Гц.

Недоліки кондуктометричного методу:

– невібірковість вимірювання, оскільки електропровідність розчину визначається сумою всіх іонів, що знаходяться в розчині, тому

кондуктометричний метод аналізу застосовується в основному для аналізу бінарних або псевдобінарних газових сумішей;

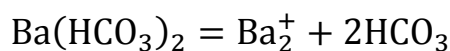
- суттєва залежність електропровідності розчинів електролітів від температури (0,5 - 2,5%/град, а в окремих випадках до 7%/град в залежності від електроліту, концентрації розчину і області температур);
- поляризація електродів, що вимагає застосування вимірювальних схем змінного струму;

При вимірюванні найчастіше застосовують платинові електроди, котрі покривають платиновою черню, завдяки чому поверхня електроду збільшується приблизно в 50 разів. Для речовин, що реагують з платиновою черню, такі електроди не придатні, тому що на їх поверхні здійснюється явище адсорбції. В таких випадках поверхню платинових електродів роблять шорсткою (наприклад, наждачним папером). Застосовують також золото, нержавіючу сталь, нікель, константан, ніхром тощо.

Вимірювання здійснюється до встановлення хімічної рівноваги між сполукою, що виникає внаслідок реакції, і газом, концентрація якого вимірюється.

Таким методом можна вимірювати малі кількості CO₂. При цьому суміш, що містить CO₂, вводиться в суспензію BaCO₃ в воді і при постійній температурі вимірюється провідність розчину.

Реакція проходить в два етапи



Між концентрацією Ba(HCO₃)₂ і концентрацією CO₂ встановлюється рівновага. Якщо збільшується вміст CO₂ в газі, то з'являється відповідно більша кількість Ba(HCO₃)₂ і провідність збільшується, тому що Ba(HCO₃)₂ більш розчинний ніж BaCO₃.

Якщо вміст CO₂ зменшується, то частина Ba(HCO₃)₂ переходить в BaCO₃ і таким чином провідність знижується.

Провідність розчину, а отже і струм, що протікає крізь розчин при постійній напрузі, пропорційні концентрації відповідних іонів.

6.2. Схеми кондуктометричних електрохімічних приладів

6.2.1. Аналізатор «Іонолюкс»

Аналізатор "Іонолюкс" фірми Hartman & Braun призначений для визначення малих концентрацій різних газів (SO₂, O₂, H₂S тощо) в технологічних процесах. Схема комбінована структурна аналізатора "Іонолюкс" представлена на рис. 6.4.

Суміш проходить через моностат 1, капілярний витратомір 2 і подається в реакційну комірку 5, де вона контактує з розчином електроліта, що подається із ємності 3.

Реакція з електролітом здійснюється в ємності 5 реакційної комірки і в трубці 10. Після абсорбування в розчині електроліта суміш по трубці 10 подається в ємність 9. На шляху розчину розташовано вимірювальні

електроди 6. Порівнювальні електроди 4 знаходяться в трубці, де протікає свіжий розчин, що витікає із ємності 3. Живлення аналізатора здійснюється від мережі змінного струму через трансформатор 11.

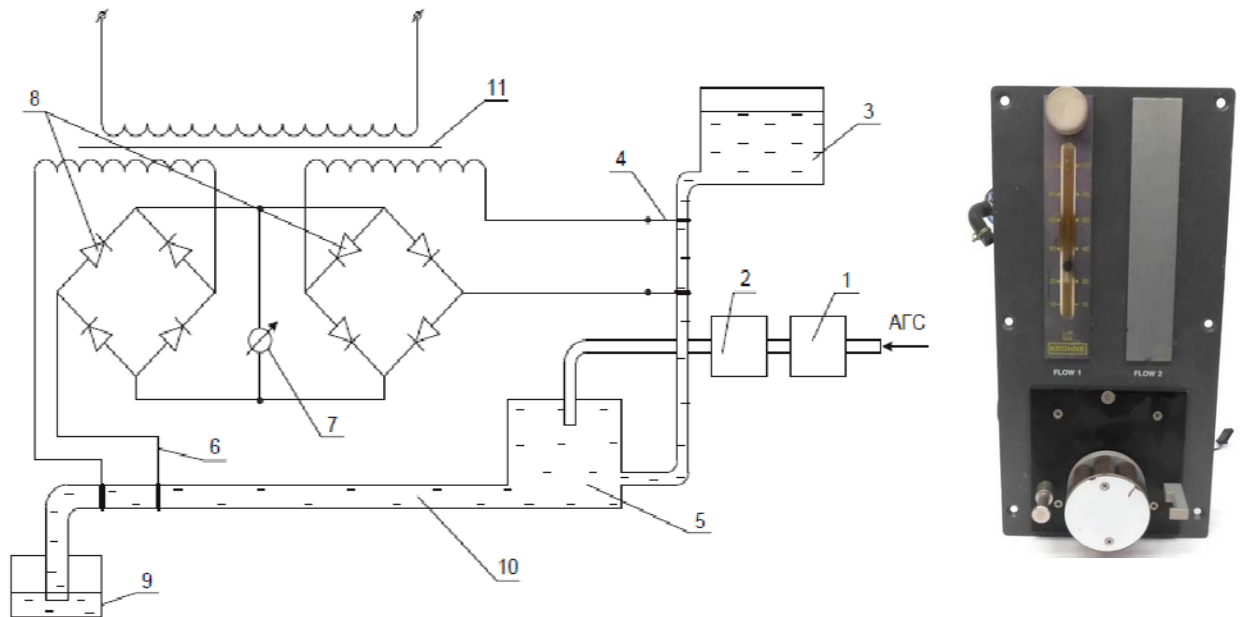


Рис.6.4. Схема комбінована структурна аналізатора "Іонолюкс".
1- моностат, 2 — витратомір, 3 — ємність з реакційним розчином, 4 — порівнювальні електроди, 5 — реакційна комірка, 6 — вимірювальні електроди, 7 — мікроамперметр, 8- селеновий випрямляч, 9 — зливна ємність, 10-трубка, 11-трансформатор.

Провідність розчину перед реакцією і після неї вимірюється диференціальним методом. Вимірювальні електроди 6 розташовані в трубці 10, де протікає розчин після реакції. Для диференціального вимірювання струму застосовується мікроамперметр 7. Змінний струм перед цим випрямлюється селеновими випрямлячами 8, що включені за мостовою схемою. Мікроамперметр градуйовано або в об'ємних відсотках, або в мг/м^3 .

При визначенні концентрації H_2S застосовується поглинаюча рідина – водний розчин CdCl_2 , або бромна вода. Розчин CdCl_2 вибирають для діапазону вимірювання $0\text{-}50 \text{ мг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$. Якщо треба вимірювати менші концентрації, наприклад $0\text{-}5 \text{ мг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$, то використовується бромна вода.

Коли використовується бромна вода, то перед вимірюванням треба вилучити всі складові, котрі реагують з бромною водою, (наприклад вуглеводні тощо), або викликають зміну концентрації водневих іонів в розчині електроліту (NH_3 , пари кислот тощо).

Цей аналізатор може застосовуватися для визначення вмісту органічно пов'язаної сірки в суміші з воднем. Із газу, що аналізується, вилучають шкідливі домішки: карбоніл заліза (за допомогою сілікагеля, H_2SO_4 і H_2O_2), PH_3 (за допомогою розчину ціаніда ртуті), пари води (за допомогою сілікагеля).

При цьому органічно пов'язана сірка переводиться в H_2S в електричній печі при $t=800^\circ\text{C}$ в присутності платинового каталізатора.

За допомогою бромної води можна визначати мікроконцентрації речовини, наприклад, H₂S при розбавленні 1:108.

Вимірювання здійснюється диференціальним методом, тому вплив температури незначний і його не враховують.

Таблиця 6.2. Застосування аналізатора «Іонолюкс»

Діапазон	Одиниці вимір.	Визначаємий компонент				
		H ₂ S	SO ₂	CO ₂	H ₂	H ₂ O
Мал.	г/м ³	0-10 ⁻⁴	0-10 ⁻³	0-10 ⁻²	0-10 ⁻²	0-0,1
	%об'єм	0-10 ⁻⁶	0-10 ⁻⁴	0-10 ⁻³	0-10 ⁻³	0-10 ⁻²
Велик.	г/м ³	0-0,5	0-5	0-10	0-0,67	0-насич.
	%об'єм	0-10 ⁻²	0-0,2	0-1,4	0-0,05	0-10 ⁻²

6.2.2. Аналізатор «Мікрогаз»

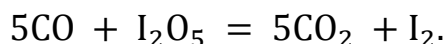
Аналізатор «Мікрогаз» фірми Wosthoff призначений для вимірювання концентрації газів CO₂, SO₂, HCl, NH₃ і H₂S і газів, які можна попередньо спалити, довівши їх до CO₂ (наприклад CO, CH₄).

Схема вимірювальної частини аналізатора «Мікрогаз» показана на рис.6.5.

В термостаті 1, що заповнений маслом, розміщено змійовик 2, який призначено для доведення і стабілізації температури до температури масляної бані. В скляному змійовику здійснюється поглинання суміші, що подається по входу 8, абсорбуючим розчином, що подається по входу 7. В газовому каналі 4 частина газу, що не прореагувала відділяється від рідини і потім разом з рідиною, що прореагувала з газом, вилучається через вихід 9.

Вимірювання електропровідності здійснюється за допомогою порівнювальних електродів 5 і вимірювальних 6 електродів, сигнал з яких потім подається, наприклад на мостову вимірювальну схему, де здійснюються відповідні перетворення і визначається концентрація компоненту суміші.

При вимірюванні окису вуглецю CO він спочатку окислюється до двоокису вуглецю CO₂, а потім поглинається в розчин Ba(OH)₂. Окислення здійснюється при температурі 110-120°C I₂O₅ по реакції



Йод, що утворився в реакції, уловлюється на ошурках срібла, тому що він заважає процесом абсорбції CO₂ в розчині гідроксидом барію Ba(OH)₂.

Метан CH₄ перед вимірюванням спалюється при температурі приблизно 950°C в кварцовій трубці, яка заповнена гранульованим Al₂O₃. CO₂, що утворюється при цьому, поглинається Ba(OH)₂.

Співвідношення між абсорбуючою рідиною Ba(OH)₂ і газом, що аналізується, підбирається так, щоби зміна електропровідності була якомога більша, а затримка показів аналізатора якомога менша. Зміна електропровідності залежить від концентрації абсорбуючого розчину.

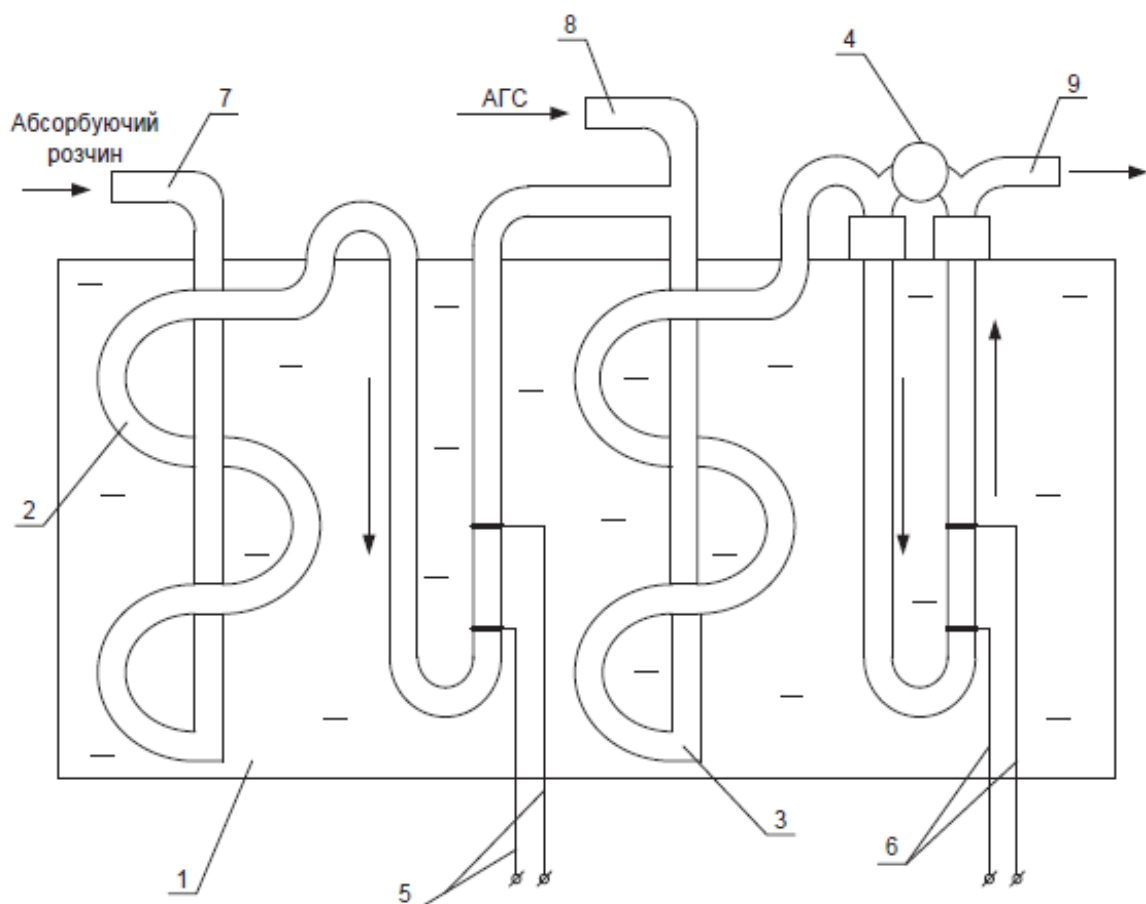


Рис.6.5. Схема вимірювальної частини аналізатора «Мікрогаз».
 1- термостат; 2,3- змійовик, 4- газовий канал, 5,6- електроди, 7- вхід абсорбуючого розчину, 8- вхід суміші, 9-вихід.

Таблиця 6.3 Перелік газів, що вимірюються аналізатором «Мікрогаз»

Вимірюємий газ	CO ₂ (CO, CH ₄)	SO ₂	H ₂ S	NH ₃	Cl ₂
Найменший діапазон	0-50·10 ⁻⁶	0-1,6·10 ⁻⁶	0-1,6·10 ⁻⁶	0-2·10 ⁻⁶	1-10 мг/м ³
Найбільший діапазон	0-0,5%	0-8 г/м ³	0-100 мг/м ³	1-1000 мг/м ³	0-5000 мг/м ³

6.2.3. Аналізатор Пфундта

Аналізатор Пфундта призначений для визначення концентрації окису вуглецю (CO) в водні (H_2), або в суміші водню з азотом при синтезі аміака NH_3 . При додатковому спалюванні вуглеводнів цей аналізатор може застосовуватися для вимірювання концентрації вуглеводнів (CH) у повітрі. Схема комбінована структурна аналізатора Пфундта показана на рис. 6.6.

Суміш стабілізується по тиску за допомогою моностага 1, після чого газ проходить газовий промивач 2 з концентрованою H_2SO_4 або з концентрованим KOH , а потім через колонку 3, яка заповнена в одній частині CaCl_2 , а в другій – P_2O_5 . Окис вуглецю CO окислюється до CO_2 в шарі гранульованого I_2O_5 в печі 4 при температурі 110°C . Йод, що виділився в цій реакції затримується на ошурках срібла в печі 5, яка нагрівається до температури приблизно 250°C . Газ далі проходить крізь заповнений водою промивач 6, холодильник 7, витратомір 8, після чого вводиться в вимірювальну комірку 9. Вимірювальна комірка знаходиться в кожусі 10, при цьому вона обігрівається парами ацетону при температурі кипіння (56°C).

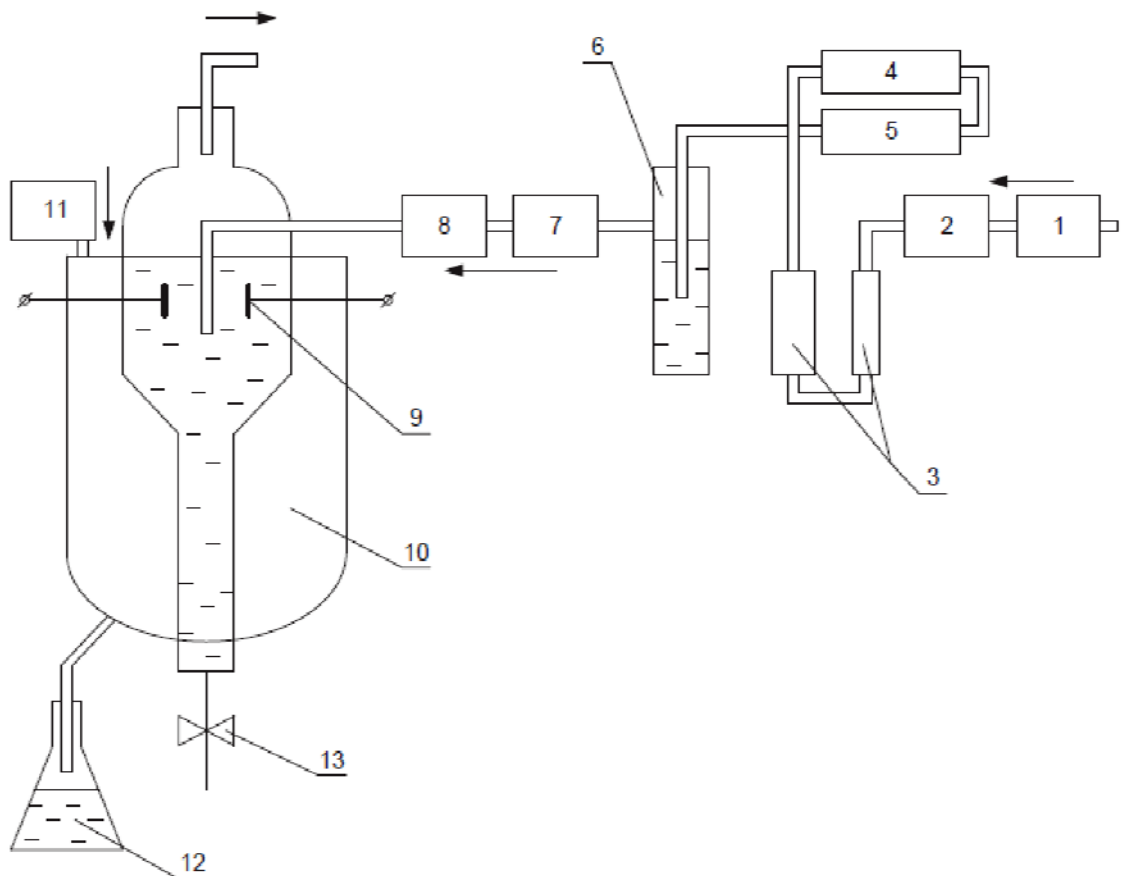


Рис. 6.6. Схема комбінована структурна аналізатора Пфундта.

1 – моностаг; 2 – газовий промивач; 3 – колонка с CaCl_2 і P_2O_5 ; 4,5 – пічка, 6 – промивач, 7 – холодильник; 8 – витратомір; 9- вимірювальна комірка, 10 – кожух термостату; 11 – джерело парів; 12 – відстійник; 13- зливний кран.

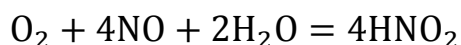
Поверхня вимірювального електроду дорівнює 6 см², а відстань між електродами – 1,5см. В нижній частині вимірювальної комірки 9 є зливний кран, що дозволяє періодично міняти I₂O₅ (приблизно 1 раз в декілька тижнів). Аналізатор дозволяє вимірювати концентрацію CO до 0,001%.

6.2.4. Прилади для вимірювання концентрації розчиненого у воді кисню

Корозія різноманітних трубопроводів і апаратів, а особливо парових котлів, обумовлена концентрацією розчиненого в воді кисню.

Одним із аналізаторів, що застосовується для цих аналізів є аналізатор фірми Beekman Instrument.

В приладі використовується хімічна реакція



Окис азоту добавляється в великій кількості, так що розчинений в воді кисень переводиться в азотну кислоту, котра викликає зміну електропровідності розчину пропорційно концентрації кисню.

Прилад має високу чутливість і стабільність вимірювання з високою точністю на протязі декількох місяців без коригування. Концентрацію кисню можна визначити на рівні 0,5 мг/м³. Вода, що поступає в аналізатор, очищується від неорганічних солей в іонообміннику, після чого подається в вимірювальну комірку, куди з витратоміра поступає окис азоту в великій кількості.

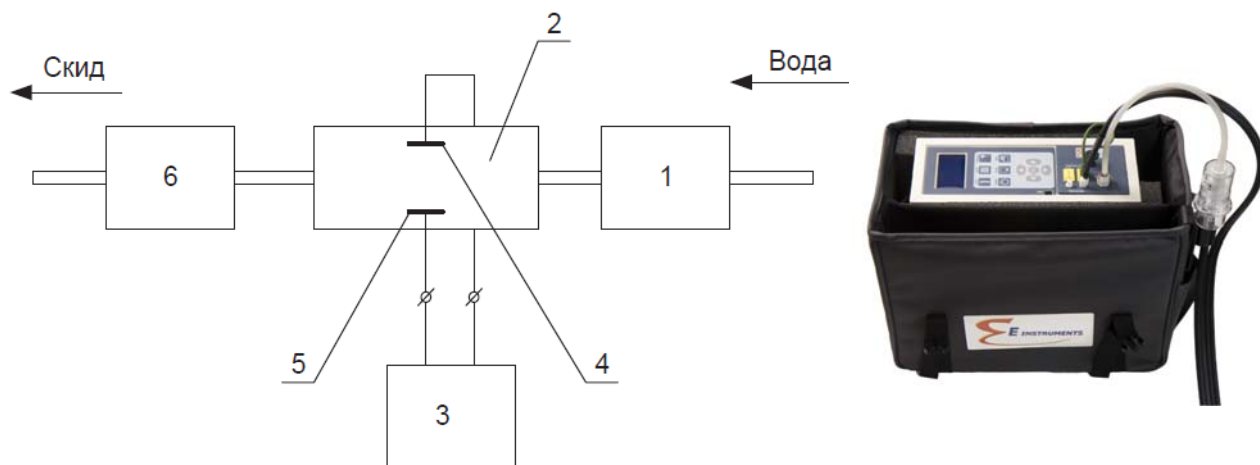


Рис.6.7. Структурна схема аналізатора фірми Industrial Instruments. 1- іонообмінник; 2- колонка з чистим ТІ; 3- вимірювальна схема; 4,5- порівнювальні і вимірювальні електроди; 6- утилізатор.

Фірма Industrial Instruments (США) випускає переносні аналізатори розчиненого в воді кисню. Принцип дії аналізатора базується на реакції металевого талія (ТІ) з малими концентраціями розчиненого в воді кисню. Талій в воді інертний, а в присутності кисню створює гідроокис талія, який в розчині води збільшує електропровідність.

Вода в аналізаторі (рис. 6.7) спочатку очищується від неорганічних солей за допомогою іонообмінника 1, після чого подається в заповнену чистим талієм колонку 2. Електропровідність води вимірюється перед

подачею в колонку 2 і після неї за допомогою порівнювального 4 і вимірювального 5 електродів. Різниця в електропровідності пропорційна концентрації розчиненого в воді кисню.

6.2.5. Аналізатор сірчистого газу

Схема приладу приведена на рис.6.8. В ньому газ SO_2 по капіляру 6 подається в вимірювальну комірку 3, в якій знаходяться вимірювальні електроди 4. Із дозуючого пристрою 2 (сифона) подається перекис водню H_2O_2 . Двоокис сірки реагує з перекисом водню, утворюється сірчана кислота, яка змінює електропровідність розчину.

Перекис водню подається періодично. Після наповнення сифона 2 весь його об'єм переливається в аналізатор. Надлишок рідини в вимірювальній комірці 3 зливається з аналізатора через сифон 5.

Фірма Hartman & Braun випускає аналізатор SO_2 в димових газах теплових електростанцій – аналізатор «Пікофлюкс», де використовується аналогічна реакція. Діапазон вимірювання $0-1 \text{ мг/м}^3 \text{ SO}_2$.

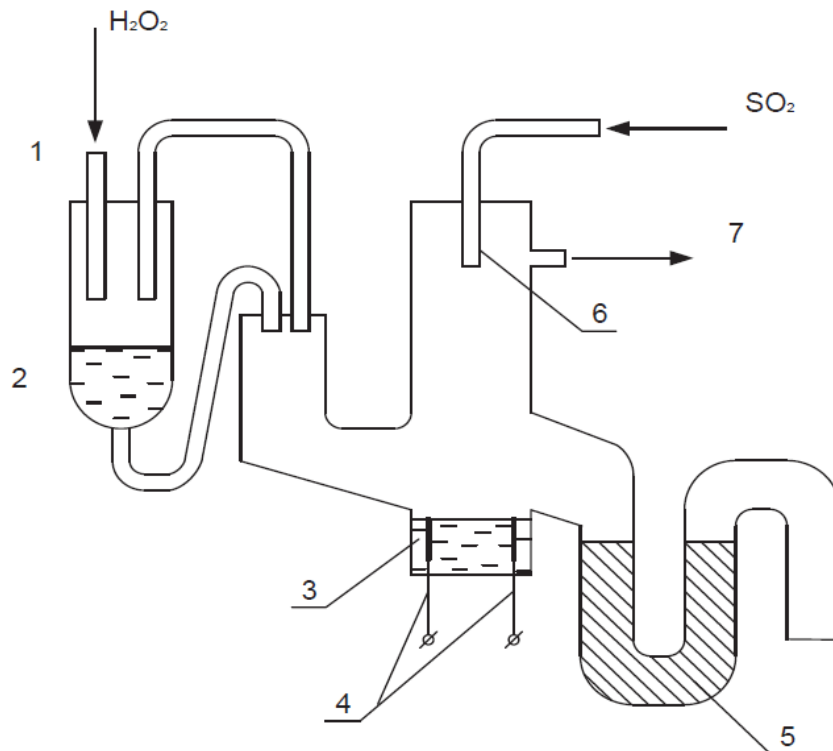


Рис.6.8. Схема аналізатору SO_2 .

1 - вхід перекису водню; 2 - дозуючий пристрій (сифон); 3 - вимірювальна комірка; 4 - вимірювальні електроди; 5 - сифон; 6 - капіляр подачі SO_2 .

6.2.6. Кондуктометричні електрохімічні аналізатори рідин

В кондуктометричному аналізаторі конденсата парів води вимірювання здійснюються при температурі від 40 до 80°C , тому що саме в цьому діапазоні температур покази приладу не залежать від температури. Схема

комбінована структурна аналізатора конденсата водяних парів показана на рис.6.9.

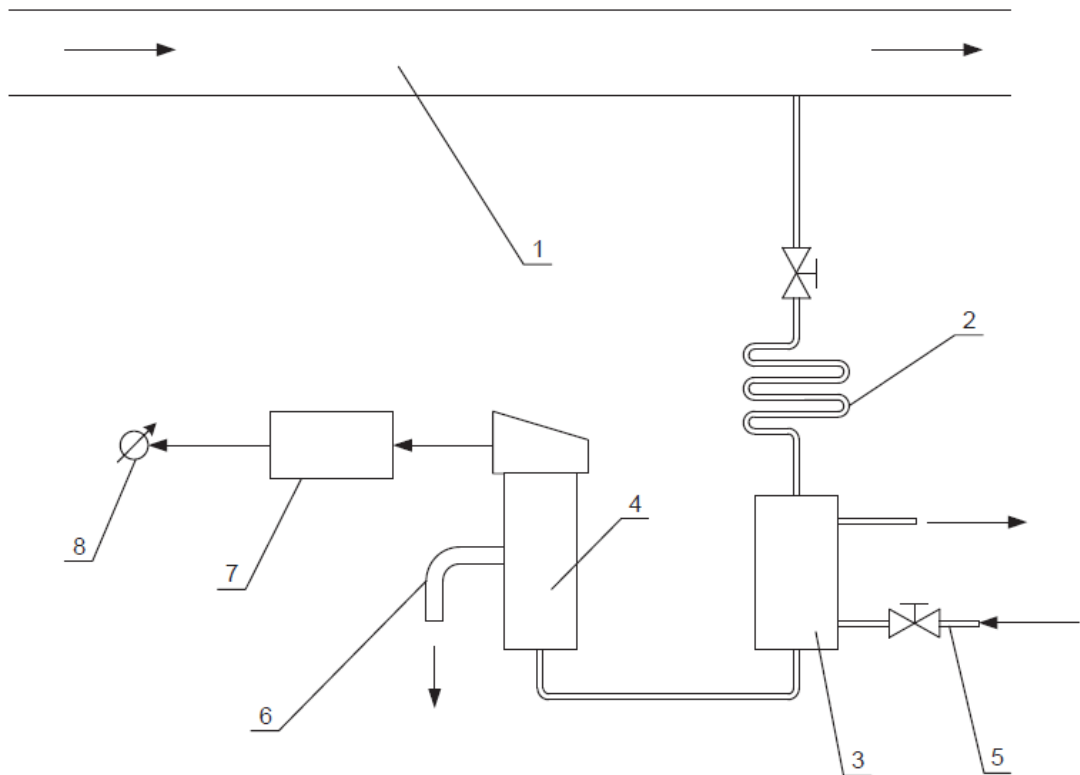


Рис.6.9. Схема комбінована структурна аналізатора конденсата водяних парів. 1-трубопровід; 2- дроселюючий капіляр; 3 - холодильник; 4-проточний чутливий елемент; 5 - вода для охолодження; 6-злив; 7-ВП; 8-індикатор.

Пари води після зниження тиску капіляром 2 в холодильнику 3 охолоджуються водою 5, а потім проходять крізь чутливий елемент 4, вихідний сигнал з якого вимірюється у ВП 7 і відображується на індикаторі 8.

Конденсат охолоджується в холодильнику 3 до температури 40-80°C (оптимальною є 50°C) і протікає з витратами 15-25 л/год крізь чутливий елемент 4, а потім зливається крізь злив 6. Шкала приладу відградуєвана в мксім (0...25). Вплив температури компенсується термоопором, який встановлено в вимірювальну мостову схему.

6.2.7. Низькочастотний безелектродний кондуктометр

В класичних схемах кондуктометрів на електродах осаджується забруднення, пліснява, бульбашки газу і все це дало поштовх для розробки безелектродного кондуктометра, схема якого показана на рис. 6.10.

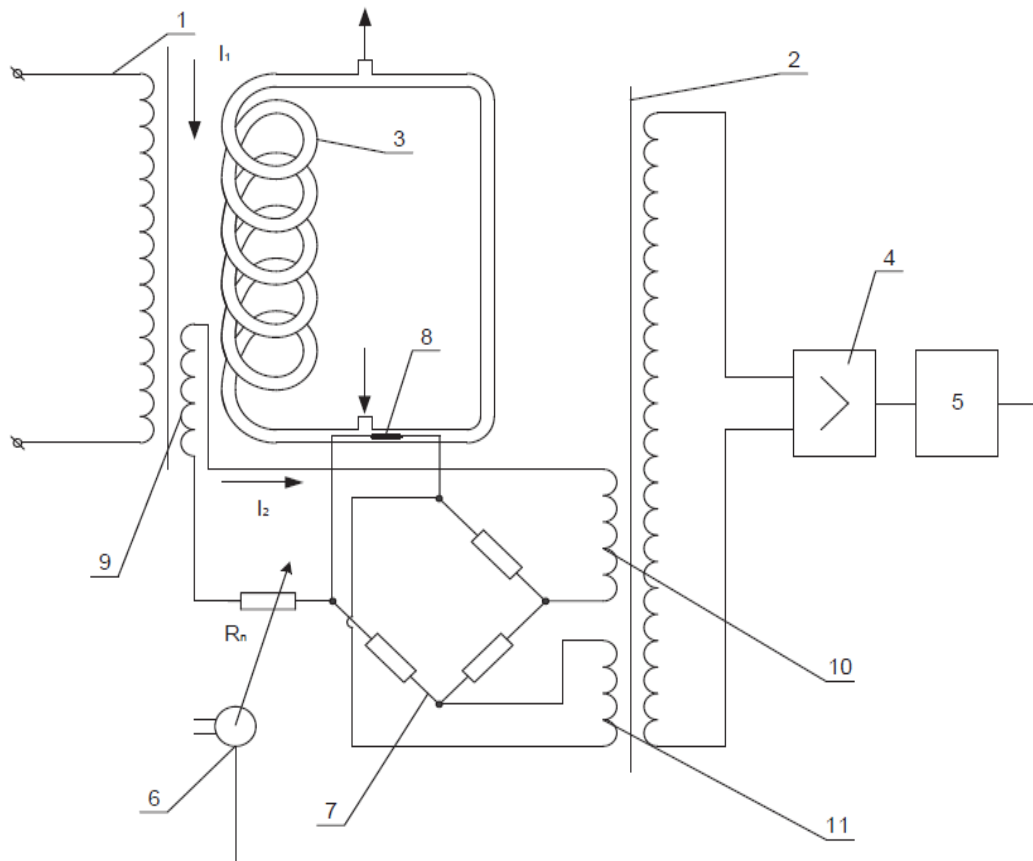


Рис. 6.10. Схема комбінована структурна низькочастотного безелектродного кондуктометра.

1- трансформатор; 2 - вимірювальний трансформатор; 3 - виток з рідиною, що аналізується; 4- електронний підсилювач; 5- дискримінація; 6- двигун; 7- вимірювальний міст; 8 - термометр опору; 9-компенсаційна вторинна обмотка трансформатора 1; 10,11-первинні обмотки вимірювального трансформатора 2.

Рідина, що аналізується, протікає по трубці із ізоляційного матеріалу і створює виток 3 трансформатора 1. При збудженні трансформатора 1 в електроліті, що протікає по витоку 3, створюється струм, що вимірюється вимірювальним трансформатором 2, на виході якого виникає напруга U_1 .

Похибка кондуктометра, що виникають із-за коливання напруги і частоти живлення усуваються застосуванням компенсаційної схеми, яка містить компенсаційну обмотку 9 трансформатора 1, компенсаційний резистор R_n і обмотку 10 вимірювального трансформатора 2.

Магнітний потік у вимірювальному трансформаторі 2, що спричинений струмом I_1 , який містить складову похибки, із-за коливання напруги живлення, компенсується магнітним потоком від струму I_2 . Струм I_2 регулюється компенсаційним резистором R_n за допомогою якого відбувається автоматична компенсація похибок із-за коливання напруги живлення.

Похибка кондуктометра із-за зміни температури компенсуються за допомогою термоопору 8, який знаходиться безпосередньо у вимірювальному розчині. Термопір 8 включено у вимірювальний міст 7,

напруга з якого підводиться до обмотки 11 вимірювального трансформатора
2.

7. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ

7.1. Історія відкриття методу

Інфрачервоне випромінювання відкрив у 1800 році астроном Вільям Гершель (рис.7.1,*a*). За допомогою призми, він спостерігав підвищення температури в області, що розташована за червоною межею спектру видимого світла (рис.7.1,*б*). У 1882-1900 роках Вільям Ебней і Едвард Фестінг записали інфрачервоні спектри 52 сполук у ділянці до 1,2 мкм та порівняли одержані смуги поглинання з функціональними групами молекул.

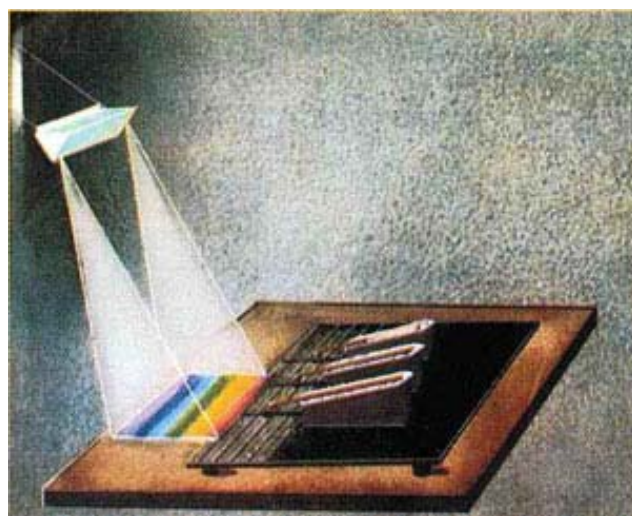


Рис.7.1. Астроном Вільям Гершель (*a*), дослідження В.Гершеlem спектру світла

У 1903 році американський фізик Вільям Кобленц працюючи з призмою з натрій хлориду, отримав досить повні та правильні ІЧ-спектри для багатьох хімічних сполук (рис. 7.2).

Відсутність необхідного обладнання робила перші експерименти з реєстрації ІЧ-спектрів трудомісткими, оскільки змушувало дослідників збирати власні прилади, шліфувати та полірувати призми, вкривати сріблом дзеркала, градувати прилади за показниками заломлення кам'яної солі. Побудовані власними силами прилади були чутливі до вібрацій, тому дослідження виконували вночі, щоб уникнути додаткових негативних впливів. Час реєстрації спектру однієї речовини складав у середньому від 3 до 4 годин. Перші роботи з даної проблематики показали, що ІЧ-спектри різних органічних та неорганічних сполук мають індивідуальні риси.

Метод ІЧ-спектроскопії набував поширення серед дослідників. Але у той же час природа поглинання ІЧ випромінювання не була достатньо вивчена. У першій чверті ХХ ст. була створена теорія, яка пояснювала поглинання інфрачервоного випромінювання внаслідок коливань молекул досліджуваної речовини і встановлено, що характер цього поглинання

пов'язаний зі зміною дипольного моменту, правилами відбору, симетрією молекул тощо.

У 1940 році інженерами Dow Chemical і American Cyanamid створено промислові однопроменеві прилади для вивчення органічних сполук (вуглеводнів). Комерційні спектрометри почали випускати Cyanamid у співпраці з Perkin-Elmer у 1946 році. Доступність приладів на ринку призвела до створення таблиць кореляції смуг поглинання зі структурою поглинальних функціональних груп.

Подальшого розвитку інфрачервона спектроскопія отримала після Другої світової війни: було підсилено сигнал спектрометрів, що, в свою чергу, зменшило час проведення експерименту в 2-4 рази; було вдосконалено техніку виготовлення термоелектричних приймачів з малим часом відгуку, що дозволяло уникнути зсуву показів у часі. Останнє призвело до створення двопробневих приладів, у яких шкала калібрувалася у відсотках пропускання по відношенню до шкали довжин хвиль або хвильових чисел.

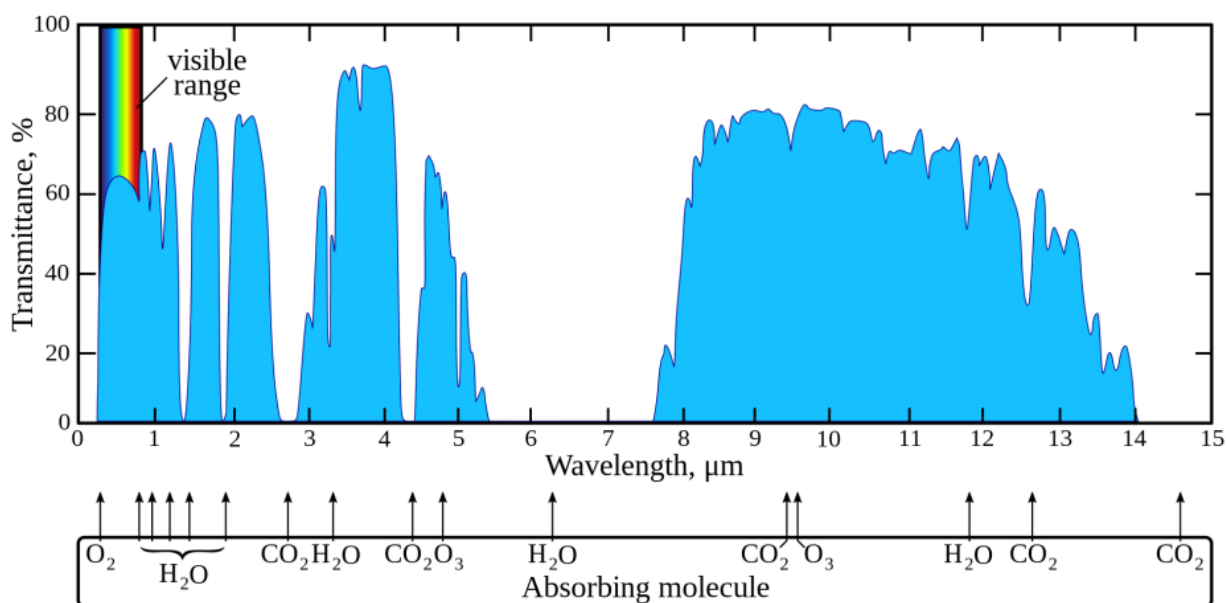


Рис.7.2. Прозорість земної атмосфери в інфрачервоній області. Провали на графіку відповідають областям поглинання, які ототожнюються з різними атмосферними газами

Подальші роботи у створенні більш точних та сучасних спектрометрів були пов'язані з одержанням якісних кристалів галогенідів лужних металів, які були необхідні для створення оптичних елементів приладів. Наприклад, синтетично одержаний калій бромід, на відміну від натрій хлориду (кам'яної солі), який використовувався раніше, дозволив реєструвати ІЧ-спектри до 400 см^{-1} , в той час як попередня межа становила 650 см^{-1} .

Поява ІЧ-інтерферометрів, розробка швидких методів конвертування інтерферограм у спектри (перетворення Фур'є) та зменшення часу сканування дозволила створити нові спектрометри, які дозволяли одночасно збирати інформацію про поглинання усіх довжин хвиль. Крім того, перевагою приладів нового типу була в їх продуктивності:

- дисперсійні прилади мали вхід і вихід, які обмежували кількість світла, яке проходило крізь них, продуктивність інтерферометра визначалася товщиною пучка світла від джерела;
- ІЧ-інтерферометри дозволили отримувати спектри в дальній ІЧ-області, спостерігати траткові коливання кристалів, а також, дозволяли більш точно інтерпретувати спектри органічних сполук;
- дозволяли цифрову обробку спектрів, а саме вилучення смуг поглинання розчинників, визначення ступеню чистоти й характеру домішок.

У 80-ті роки ХХ ст. було створені комбіновані методи спектроскопії, які об'єднували в собі газову хроматографію та ІЧ-спектроскопію; мініатюаризація спекрометрів призведе до створення компактних моделей; з'явилась можливість ступінчастого сканування тощо.

7.2. Теоретичні основи інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервона спектроскопія (коливальна спектроскопія, середня інфрачервона спектроскопія, ІЧ-спектроскопія) - різновид молекулярної оптичної спектроскопії з довжиною хвиль від 0,5 до 1000 мкм, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: між червоним краєм видимого спектра (хвильове число 14000 см^{-1}) і початком короткохвильового радіодіапазону (20 см^{-1}). Основні області ІЧ-спектроскопії:

1. $4000\text{-}2500\text{ см}^{-1}$. Область валентних коливань простих зв'язків: О-Н, N-Н, С-Н, S-Н.
2. $2500\text{-}1500\text{ см}^{-1}$. Область валентних коливань кратних зв'язків: С=C, С=О, С=N, С=C, С=N.
3. $1500\text{-}500\text{ см}^{-1}$. Область валентних коливань простих зв'язків: С-С, С-N, С-О і деформаційних коливань простих зв'язків: С-Н, О-Н, N-Н. Інтенсивність ліній поглинання в цьому діапазоні індивідуальні для кожної конкретної органічної сполуки.

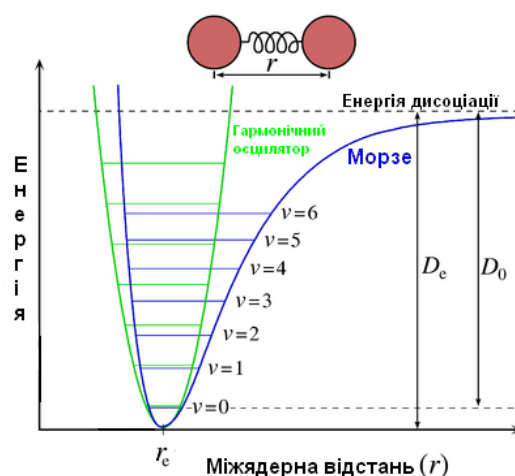


Рис. 7.3. Потенціальні криві для гармонічного та ангармонічного осциляторів

Інфрачервоні спектри утворюються при поглинанні ІЧ променів з частотами, що співпадають з власними коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки. Коливальні рухи та хімічні зв'язки в молекулах взаємопов'язані. Подібно до електронів у молекулах, коливальна енергія молекул має квантову природу, тому поглинаюча енергія змінюється не непереривно, а стрибком. Таким чином, поглинута енергія витрачається на збудження коливальних рівнів або перетворюється у кінетичну енергію молекули (рис. 7.3).

У випадку багатоатомних молекул коливання досить складні та описуються як комбінація коливань різних фрагментів молекули. В основному це трьохатомні фрагменти молекули, наприклад, метиленова група $-\text{CH}_2-$.

Виділяють наступні типи коливань трьохатомного фрагменту молекули:

- валентні (синфазні або симетричні та антифазні або асиметричні),
- деформаційні (ножичні, маятникові, віялові та обертальні) коливання.

Для молекул, що містять лише три атома, наприклад, молекули води, маятникові, віялові та обертальні типи коливань не існують, оскільки вони відповідають простому обертанню молекул відносно трьох взаємноперпендикулярних осей (для цих вібрацій відстань між трьома атомами фрагмента не змінюється).

Валентні коливання (ν) - коливання атомів уздовж зв'язку з частотою ν , яка визначається масою атомів та енергією зв'язку. Валентні коливання, які відбуваються уздовж між'ядерного зв'язку, поділяються на: синфазні (ν_s) і антифазні (ν_{as}) (рис. 7.4).

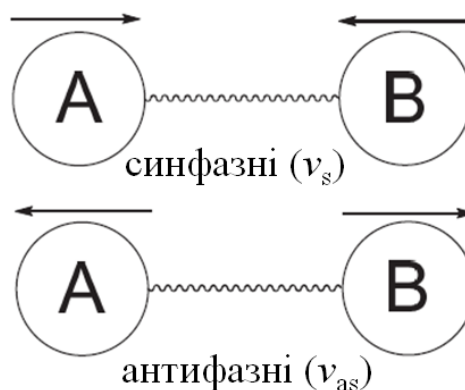


Рис. 7.4. Механічні моделі двоатомної молекули.

Синфазні (ν_s) коливання – коливання які зумовлені одночасним скороченням та розтягуванням зв'язків. Антифазні (ν_{as}) коливання – характеризуються чергуванням скорочення та розтягування зв'язків.

Деформаційні коливання – відбуваються поза лінією між'ядерного зв'язку та поділяються на ножичні, маятникові, крутильні та віялові (рис. 7.5).

Деформаційні коливання пов'язані зі зміною валентних кутів. Для появи деформаційних коливань необхідно витратити меншу енергію, ніж для

валентних, тому вони мають меншу частоту. Збільшення маси зменшує частоту.

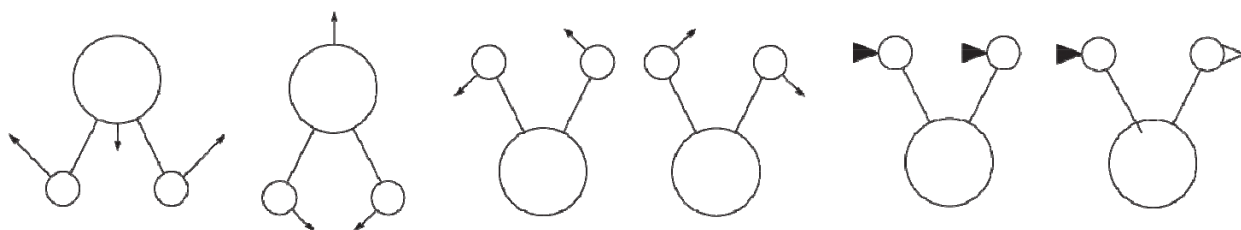


Рис. 7.5. Геометричні моделі деформаційних коливань: а - ножичні; б - маятникові; в - крутильні; г - віялові; чорні трикутники - до спостерігача, прямовисно до цієї площини; прозорі

У результаті ІЧ-спектр молекули являє собою низку піків або смуг поглинання, які описують відповідні коливальні енергетичні переходи (рис. 7.6).

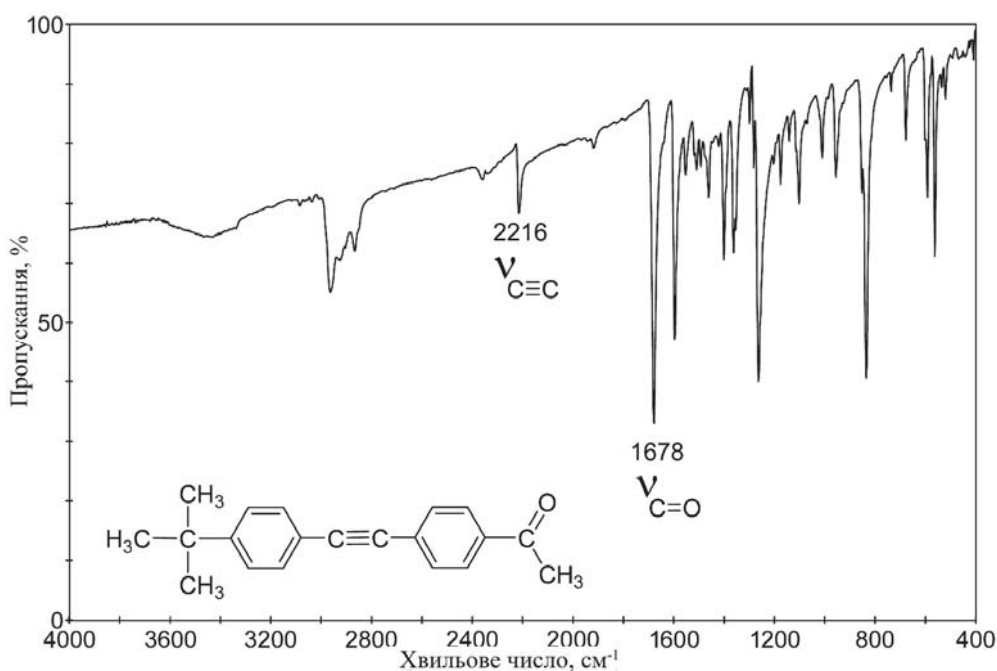


Рис. 7.6. Приклади ІЧ-спектру

Висновки, щодо складу та будови речовини за її ІЧ-спектром базуються на характеристичних коливаннях. Коливання атомів та груп атомів у реальній молекулі ковалентно зв'язані між собою взаємним впливом, тому спектри сполук являють собою набори різних коливань, кожне з яких проявляє в певному інтервалі частот. Відповідні таким коливанням смуги поглинання називаються характеристичними смугами, а частоти їх максимумів - характеристичними частотами. Наявність характеристичних смуг в ІЧ-спектрі зумовлено індивідуальними особливостями структури молекул досліджуваної речовини.

Аналіз ІЧ-спектрів досліджуваної речовини зводиться до пошуку характеристичних смуг поглинання та їх співставлення до відповідних

структурних елементів з врахуванням значень частот максимумів поглинання, форми та інтенсивності смуг. Інтенсивність смуг зображають, як поглинання (J) або пропускання (R) світла у відсотках (%). Смуги поглинання порівнюють між собою і групують на сильні, середні та слабкі.

ІЧ-спектри будь-якої речовини складаються із смуг двох типів – характеристичні і нехарактеристичні:

характеристичним – такі, яким відповідають валентні коливання певних груп атомів, зв'язків і не залежать від вилучення всієї молекули (кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання). Серед них можна відмітити C-H, O-H, N-H, C=O, C=C, C=N тощо;

нехарактеристичні – такі, яким відповідають смуги валентних та деформаційних коливань, які не відносяться до конкретних груп атомів або зв'язків, наприклад смуги коливання зв'язків C-C, C-N усюди молекули, а не окремих фрагментів. Тому, незначні зміни в структурі молекули приводять до істотних змін вигляду спектра. Цю частину ІЧ-спектра називають «областю відбитків пальців» (рис. 7.7).

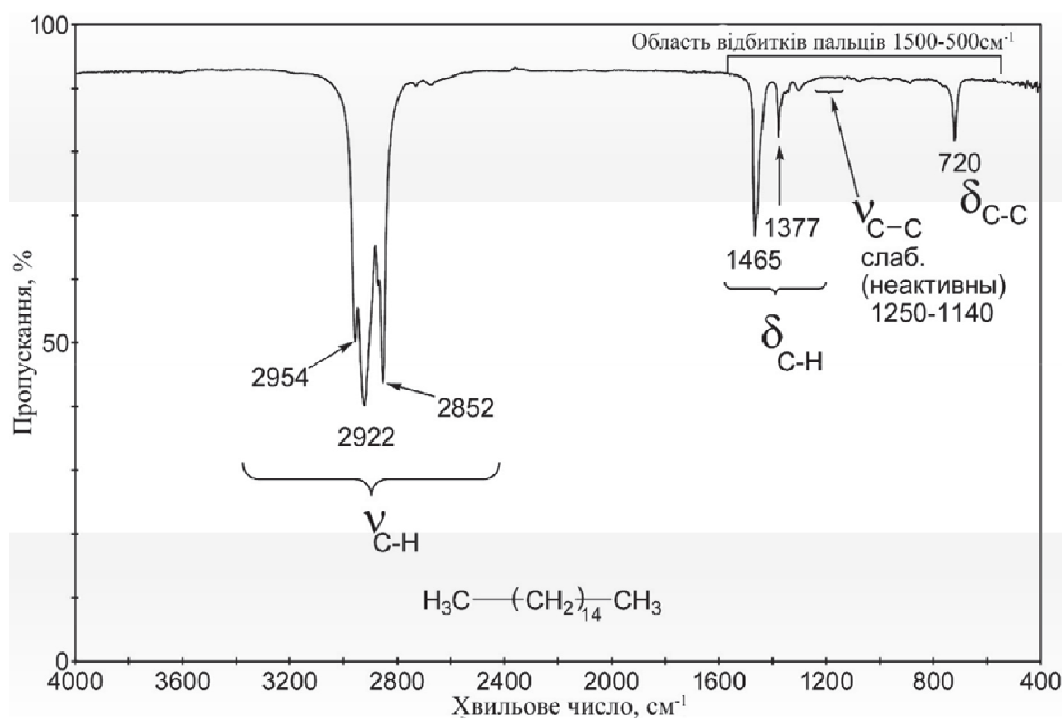


Рис. 7.7. Інфрачервоний спектр органічної речовини.

"Область відбитків пальців" в ІЧ-спектрах використовують для підтвердження характеристичних смуг та для визначення груп із важких атомів або великої кількості легких атомів. Проте опис частот у даній ділянці спектру може бути ускладнений можливістю накладання нехарактеристичних смуг, які зменшують точність ідентифікації і вимагає залучення додаткової інформації про природу досліджуваної речовини.

Для успішного аналізу за ІЧ-спектрами необхідно мати високоякісні спектрограми, які точно передають положення і контур смуг поглинання та не містять викривлення, які спричинені неправильним вибором умов реєстрації спектру та ненадійним станом спектрометрів.

Отже, ІЧ-спектроскопія широко використовується для ідентифікації органічних сполук, але, як і більшість спектроскопічних методів аналізу, вимагає застосування у комплексі з іншими методами.

7.3. Інструментальне обладнання

ІЧ спектри отримують за допомогою спектрометрів різних типів, робочий діапазон яких знаходиться в межах так званої фундаментальної ІЧ області (400 см^{-1} - 4000 см^{-1}). За принципом одержання спектра, пристрої для ІЧ-спектроскопії, можна поділити на дві основні групи: диспергуючі та недиспергуючі.

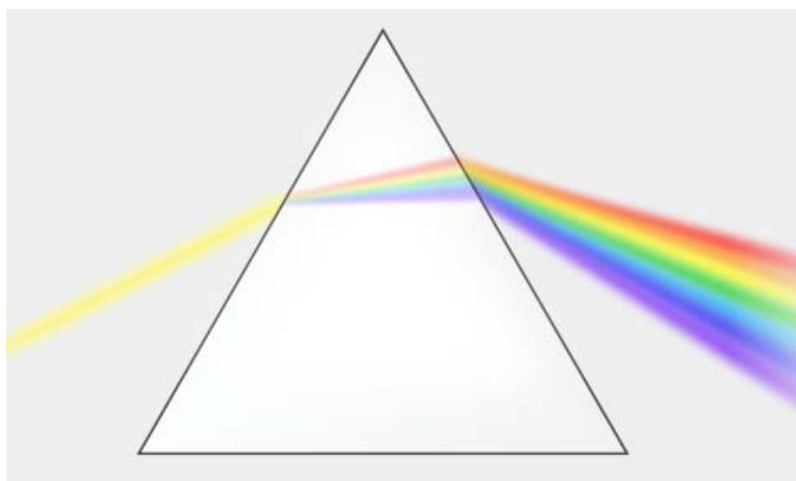


Рис. 7.8. Розкладання білого світла в спектр за допомогою призми

Дисперсія світла – залежність показника заломлення (або діелектричної проникності) середовища від частоти світла. Внаслідок зміни показника заломлення змінюється також довжина хвилі. За допомогою призми або ґратки можна розкласти світло в спектр (рис. 7.8).

7.3.1. Диспергуючі спектрометри

Як диспергуючий пристрій використовують призми із матеріалу, дисперсія якого відповідає певному ІЧ-діапазону і дифракційні ґратки. Зазвичай для середнього ІЧ-діапазону ($400\text{-}5000\text{ см}^{-1}$) застосовують призми з монокристалів KBr , NaCl і LiF . Останнім часом призми знаходять незначне застосування і практично витіснені дифракційними ґратками. Принципова схема двопроменевого скануючого ІЧ-спектрометра наведена на (рис.7.9).

Скануючі диспергуючі ІЧ-спектрометри за схемою освітлення бувають однопроменевими і двопроменевими. При однопроменевій схемі досліджуваний спектр поглинання реєструється на співпадаючій з довжиною хвилі кривій інтенсивності разом з фоновим поглинанням. Зазвичай використовується двопроменева схема, яка дозволяє вирівнювати фон, тобто лінію повного пропускання і компенсувати поглинання атмосферних парів H_2O і CO_2 .

Реєстрація спектра здійснюється наступним чином: ІЧ-випромінювання від джерела 1 розділяється на два пучки (рис. 7.9). Робочий пучок проходить крізь зразок, а пучок порівняння - крізь компенсатор (кювета з розчинником). За допомогою модулятора 5 пучки по черзі направляються на вхідну щілину 6 монохроматора і через неї на диспергуючий елемент 7. При повільному його повороті, що здійснюється двигуном розгортки 14, через вихідну щілину 8 монохроматора на приймач 9 послідовно проходять вирізаються щілиною вузькі по інтервалу довжин хвиль, в ідеалі монохроматичні, промені. Якщо випромінювання даної довжини хвилі в робочому пучку та пучку порівняння має різну інтенсивність, наприклад, ослаблене в робочому пучку поглинанням зразка, то на приймачі виникає змінний електричний сигнал.

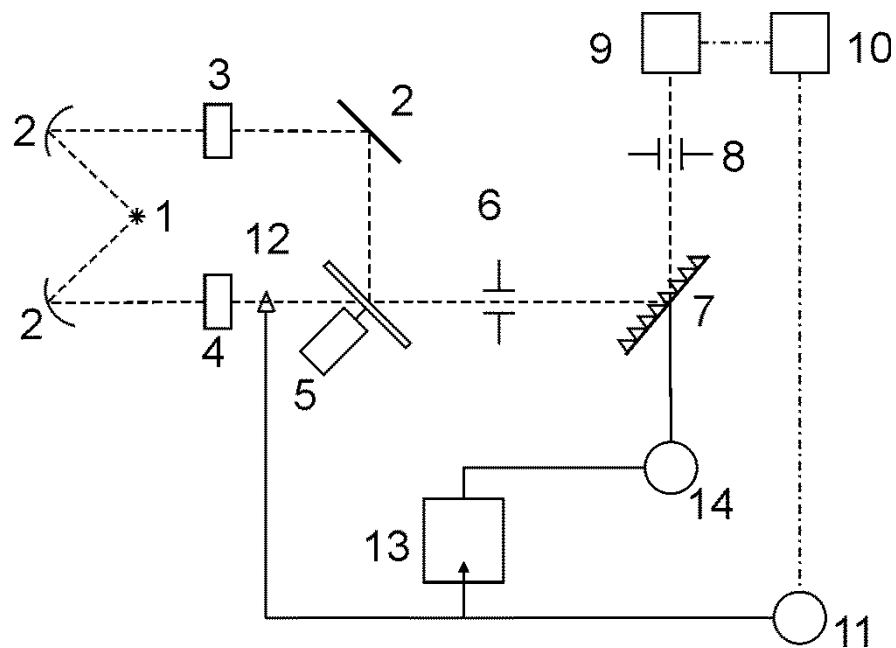


Рис. 7.9. Блок-схема двопроменевого скануючого ІЧ-спектрометра

Після посилення і перетворення, цей сигнал надходить на двигун відпрацювання 11, який надає руху фотометричну клину 12 (діафрагмі) до зрівнювання потоків випромінювання (метод оптичного нуля). Рух фотометричного клина пов'язаний з рухом пера самописця 13 по ординаті, а поворот диспергуючого елемента - протяжністю паперової стрічки або рухом пера по абсцисі. Таким чином, в залежності від градування в процесі сканування може здійснюватися реєстрація спектральної кривої а залежності пропускання (поглинання) у відсотках або оптичної щільності зразка від хвильового числа (або довжини хвилі).

7.3.2. Монохроматори

Важливою частиною скануючих спектрометрів є монохроматор. Як диспергуючий пристрій в ньому є призма з прозорих в ІЧ-області матеріалів (табл. 7.1) з відповідною дисперсією або дифракцією ґратки. Оскільки дисперсія матеріалів є найбільшою у довгохвильовій межі, то прозорість швидко падає зі зменшенням довжини хвилі, в середній ІЧ-області

використовують змінні призми, що виготовлені з монокристалів LiF, NaCl, KBr, а для області $200-400 \text{ см}^{-1}$ - з CsI.

Таблиця 7.1. Оптичні властивості матеріалів, які можливо застосовувати в техніці ІЧ-спектроскопічних досліджень

№ п/п	Матеріал призми	Ділянки пропускання за довжиною хвилі λ , мкм	Показник заломлення	Додаткові відомості
1	Скло	0,35-2,0	1,5-1,9	-
2	SO ₂ (кварц)	0,2-4,0+ \geq 59	1,43	-
3	LiF	0,2-7,0+ \geq 200	1,39	-
4	Al ₂ O ₃ (сапфір)	0,2-6,0	1,77	твердий, некрихкий
5	MgF ₂ (іртран-1)	2,0-8,0	1,30	полікристалічний
6	Zn ₂ S (іртран-2)	1-14	2,24	нерозчинний у більшості розчинників
7	CaF ₂ (іртран-3)	0,2-11	1,34	полікристалічний, некрихкий
8	Zn ₂ Se (іртран-4)	1-21	2,5	-
9	CaF ₂ (флюорит)	0,2-10	1,4	-
10	NaCl (кам'яна сіль)	0,2-16	1,52	гігроскопічний
11	AgCl	0,4-20	2,00	дуже м'який
12	KCl (сильвін)	0,3-21	1,49	гігроскопічний
13	KBr	0,2-27	1,53	гігроскопічний
14	CsBr	0,3-40	1,66	гігроскопічний, м'який
15	CsI	0,3-50	1,74	гігроскопічний, м'який
16	TlBr+TlI=42:58 (KRS-5)	1-40	2,38	токсичний, м'який
17	TlBr+TlCl=40:60 (KRS-6)	0,4-25	2,2	-
18	Ge (германій)	2-20	4,0	-
19	Si (силіцій)	2-6+40-300	3,5	довгохвильова межа визначається ступенем чистоти матеріалу
20	-(CH ₂ -CH ₂ -) _n поліетилен	20-200	1,52	дуже м'який, смуга поглинання 720 см^{-1}
21	C (алмаз, тип II)	0,7-1000		надміцний, існують смуги поглинання

Найпростіша схема монохроматора зображена на рис. 7.10. Випромінювання від джерела А проходить через вхідну щілину В, яка знаходиться у фокусі коліматорного об'єктиву С, формує паралельний пучок світла на дифракційну ґратку D (рис. 7.10,б). Внаслідок дифракції, ґратка відбиває промені з різними довжинами хвиль під різними кутами. Промені

фокусуються в різних точках фокальної площини камерного об'єктиву Е. Вихідна щілина F, яка розташована в цій площині, пропускає вузьку ділянку спектра з довжиною хвилі G. Для налаштування монохроматора на іншу довжину хвилі слід повернути дифракційну ґратку і буде виходити вже хвиля з іншого довжиною хвилі (рис. 7.10).

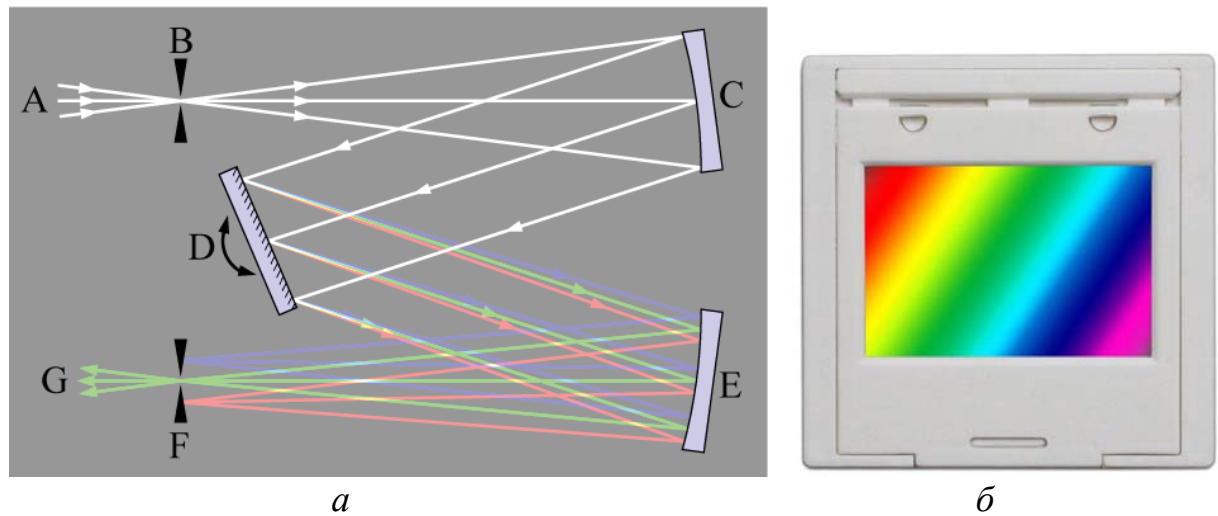


Рис. 7.10. Схема та принцип дії монохроматора (а), ґратка (б)

Діапазон частот, що попадають на щілину F, визначається шириною вхідної щілини B і диспергуючою здатністю (дисперсією) ґратки; ділянка спектра диспергуючого пучка, сфокусована дзеркалом E на щілину F, визначається кутом повороту дифракційної ґратки D; обертання дифракційної ґратки D приводить до розгортки (скануванню) спектру перед вихідною щілиною F, що знаходиться перед приймачем. У процесі сканування спектру в пучок випромінювання, що знаходиться перед вихідною щілиною F, автоматично вводяться фільтри, щоби виключити небажане випромінювання, яке обумовлене іншими порядками спектру від дифракційної ґратки, що кратні вимірній довжині хвилі.

Максимальний результат отримується тільки в обмеженій ділянці спектру, яка зв'язана з найбільшою концентрацією випромінювання дифракційної ґратки. Чим вузча щілина, тим вищий результат. Але з пониженням частоти енергія джерела випромінювання падає. Більшість сучасних приладів мають програмну установку, яка регулює ширину щілин, щоби енергія пучка порівняння, що виходить із монохроматора, залишились приблизно сталою під час вимірювання довжини хвиль.

7.3.3. Недиспергуючі прилади

В основі дії Фур'є-спектрометрів лежить явище інтерференції електромагнітного випромінювання. Для виготовлення цих приладів використовують інтерферометри декількох типів. Найбільшого поширення набув інтерферометр Майкельсона. В цьому приладі потік інфрачервоного випромінювання від джерела перетворюється в паралельний пучок і потім розділяється на два промені за допомогою розділювача світла (рис. 7.11). Один промінь потрапляє на рухоме дзеркало, другий - на нерухоме. Відбиті

від дзеркал промені повертаються тим же оптичним шляхом на розділювач світла. Ці промені інтерферують завдяки різниці ходу та різниці фаз, що створюється рухомим дзеркалом. В результаті інтерференції виходить складна інтерференційна картина, яка є накладенням інтерферограми, якій відповідають певна різниця ходу і довжина хвилі випромінювання. Об'єднаний світловий потік проходить через зразок і потрапляє на приймач випромінювання. Посилений сигнал надходить на вхід комп'ютера, який здійснює Фур'є-перетворення інтерферограми і одержується спектр поглинання досліджуваного зразка.

Фур'є-перетворення є складною обчислювальною процедурою, однак інтенсивний розвиток обчислювальної техніки призвело до створення невеликих за розмірами швидкодіючих комп'ютерів, вбудованих в спектрометр, які дозволяють за короткий час отримати спектр і провести його обробку.

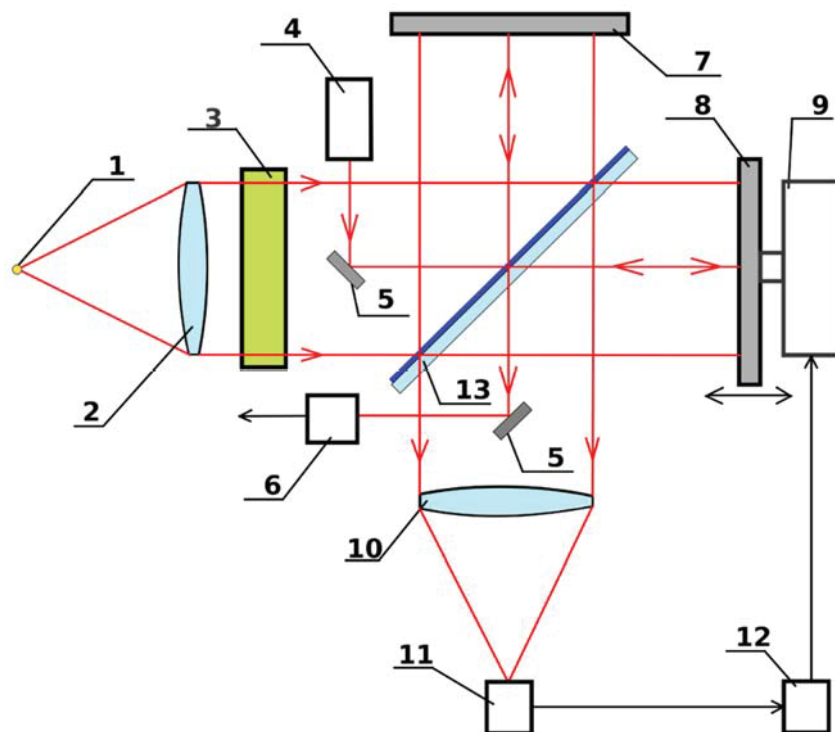


Рис. 7.11. Схема оптичного Фур'є-спектрометра

У Фур'є-спектроскопії використовуються в основному три типи інтерферометрів: Фабрі-Перо, Майкельсона і ламелярний інтерферометр.

На (рис. 7.11) представлена принципова оптична схема Фур'є-спектрометра, побудованого за принципом Майкельсона.

Світло від джерела 1 (при вимірі спектру випромінювання) або біле світло від джерела 1, що пройшло через зразок 3 (при вимірі абсорбційного спектру) поділяється на два ортогональні пучки за допомогою напівпрозорої світлорозділювальної дзеркальної пластини 13. Один із пучків відбивається від нерухомого дзеркала 7, другий — від рухомого дзеркала 8. Переміщення рухомого дзеркала дозволяє змінювати різницю проходів пучків. Це світлорозділювальне дзеркало потім з'єднує ці два пучки і направляє на

фотоприймач 11, де пучки інтерферують. Ступінь ослаблення чи посилення інтенсивності щодо різних довжин хвиль залежить від різниці ходу променів у пучках.

Для прецизійного виміру переміщення рухомого дзеркала сучасні Фур'є-спектрографи забезпечують опорним оптичним каналом. Пучок світла в цьому каналі одержують від високохроматичного та стабільного по довжині хвилі джерела світла, зазвичай гелій-неонового лазера 4. У більш дешевих моделях – від напівпровідникового лазера. Інтерферограму опорного пучка одержують за допомогою допоміжного фотоприймача 6.

Допоміжні дзеркала 5 розміщують або поза ходом основного пучка або всередині основного пучка, як показано на малюнку. Допоміжні дзеркала невеликі, тому перекривають незначну частку основного пучка.

Реєстрована інтерферограма представляє залежність сигналу від різниці ходу пучків і є функцією енергії джерела, видозміненій поглинанням зразка. Фур'є-перетворення отриманої інтерферограми проводиться за заданою програмою ПК, що входить в комплект сучасних Фур'є-спектрометрів, дає результативний спектр поглинання досліджуваного зразка. Спектральний інтервал, який доступний для вивчення, визначається розділювачем світла. З метою охопити всю ІЧ-область, необхідно кілька змінних розділювачів світла, які виконані у вигляді металевих сіток, плівок або діелектричних покриттів на підкладках.

Фур'є-спектроскопія має ряд істотних переваг. Дві головних переваги перед звичайними спектрометрами полягають в наступному:

- виграш в енергії за рахунок того, що при скануванні в кожен момент часу на приймач потрапляє випромінювання всього досліджуваного спектрального діапазону довжин хвиль, а не вузька його ділянка, який визначається в монохроматорі звичайного приладу диспергуючою системою і щілинами.
- можливість підвищення роздільної сили інтерферометра без зменшення потоку променевої енергії. Роздільна здатність Фур'є-спектрометра пропорційна максимальній різниці ходу пучків і, щоб підвищити, наприклад, удвічі роздільну здатність спектру, потрібно просто подвоїти довжину переміщення дзеркала, а відповідно, і час реєстрації.

Таким чином Фур'є-спектроскопія забезпечує більш високу чутливість та точність вимірювання та можливість дослідження широкої спектральної області.

7.4. Підготовка зразків до аналізу

ІЧ-спектрометри дозволяють реєструвати спектри газів, рідких та твердих речовин. Для одержання ІЧ-спектрів необхідно від 1 до 10 мг досліджуваної речовини. Реєстрацію ІЧ-спектрів проводять у кюветі, які виготовлені з калій броміду KBr або натрій хлориду NaCl - матеріалів, які не поглинають ІЧ-випромінювання в досліджуваному діапазоні. ІЧ-спектри реєструють як залежність пропускання ІЧ-випромінювання (%) від хвильового

числа $\nu = 1/\lambda$ (см^{-1}). Тому максимуми піків поглинання, ІЧ-випромінення напрямлені до низу.

Інфрачервоні спектри для структурного аналізу переважно знімають в інтервалі частот між $\nu = 4000\text{-}667$ см^{-1} (діапазоні довжин хвиль $\lambda = 2,5\text{-}15$ мкм), але довгохвильовий кінець спектру, у випадку необхідності, може бути продовжений до $\nu = 400$ см^{-1} ($\lambda = 25$ мкм) на приладах, укомплектованих призмиами із калій броміду, і, навіть, до $\nu = 200$ см^{-1} ($\lambda = 50$ мкм) на спектрофотометрах, які укомплектовані призмиами із цезій броміду або дифракційними ґратками.

ІЧ-спектри органічних сполук реєструють у вигляді розчинів речовин у хлороформі CHCl_3 , тетрахлорметані CCl_4 , сірковуглеці CS_2 , рідин - у вигляді тонкої плівки на поверхні скла із NaCl або KBr , у вигляді твердих прозорих пігулок, одержаних пресуванням тонко подрібненої суміші досліджуваної речовини з калій бромідом або у вигляді суспензії в вазеліновій або мінеральній оливах.

Існує багато різноманітних методик підготовки зразків для знімання ІЧ-спектрів, тому під час дослідження потрібно вибрати одну із них, яка найкраще підходить для розв'язання відповідного завдання. Для рідких зразків можна вибрати наступні методики: 1) розчин; 2) нерозбавлена рідина в тонкій кюветі, якщо речовина нерозчинна; 3) рідина, стиснута між сольовими пластинками ("рідка плівка", "роздавлена крапля"). Для порошоків і твердих зразків використовують наступні методики: 1) розчин; 2) суспензія у вазеліновій оливі; 3) таблетки з KBr .

Дослідження у розчинах. У більшості випадків надають перевагу зразкам у вигляді розчинів. Оскільки всі загальноприйняті розчинники поглинають в ІЧ-ділянці спектру, доцільно використати тонкі шари і вибрати ті розчинники, які мають вікна прозорості в ділянці спектру, що цікавого але не завжди легко знайти такий прозорий розчинник, в якому зразок був би достатньо розчинений для отримання потрібної концентрації. Іноді аналіз сумішей може бути значно спрощений, якщо використати переваги селективної екстракції ІЧ-розчинником.

Розчинник повинен бути хімічно інертним до зразка. Наприклад, первинні та вторинні аміни реагують з CS_2 з утворенням тіокарбаматів, тому для них найкращим способом є приготування рідких плівок; аліфатичні аміни також піддаються повільній фотохімічній взаємодії з CCl_4 з утворенням гідрохлоридів амінів. Речовини, чутливі до вологи, можуть реагувати з водою, яка залишається у будь-якому розчиннику, особливо під час великого розведення.

Для роботи у ділянці частот $\nu = 625\text{-}4000$ см^{-1} загальноприйняте використання CCl_4 або C_2Cl_4 при $1330\text{-}4000$ см^{-1} і CS_2 за $\nu=625\text{-}1333$ см^{-1} . Не існує розчинників, які б повністю не впливали на розчинену речовину, але вказані неполярні розчинники дають мінімальний ефект внаслідок їх відносно однорідного діелектричного поля.

Як пару малотоксичних розчинників (але з високим фоновим поглинанням) можна використовувати C_2Cl_4 у ділянці спектру $\nu=1000\text{-}4000$ см^{-1} та *n*-гептан у ділянці $\nu=250\text{-}1000$ см^{-1} .

Для довгохвильової ділянки вибір доступних розчинників ширший. В інтервалі частот $\nu=263-625 \text{ см}^{-1}$ можна використовувати CCl_4 , дихлорметан або гексан. Багато інших розчинників виявляють на ІЧ-спектрі тільки одну-дві смуги і їх можна застосувати в обмежених спектральних ділянках.

Для мінімізації інтерферентних смуг, які виникають як фон, розчинники та матеріали віконець повинні мати близькі значення показників заломлення.

У деяких випадках, як розчинник, можна використовувати H_2O або D_2O . Використовуючи дуже тонкі кювети (приблизно 0,02 мм) із KRS-5, BaF_2 , AgCl і регулюючи щілини спектрометра так, щоб скомпенсувати втрату енергії, можна отримувати повністю задовільні спектри водних розчинів у ділянці спектру $\nu = 833-1538 \text{ см}^{-1}$. З D_2O можна працювати в іншій спектральній ділянці, але якщо цей розчинник використовується зі зразками, що мають рухливий протон, то буде спостерігатися обмін.

Розчини найчастіше готують, зважуючи кількість зразка в мірній колбі, а потім добавляють розчинник до мітки. Більшість органічних речовин дають якісні спектри за концентрацією $1 \text{ г}/10 \text{ см}^3$ у кюветі товщиною 0,1 мм в інтервалі $\nu = 625-4000 \text{ см}^{-1}$. Такі сильно поглинаючі речовини, як флуор і силіційорганічні сполуки, розводять до $0,2 \text{ г}/10 \text{ см}^3$ для одержання спектру в ділянці $\nu = 625-1333 \text{ см}^{-1}$. Вищі концентрації і товщини кювети придатні у разі необхідності отримати ІЧ-спектри в ділянці нижче $\nu = 600 \text{ см}^{-1}$, за винятком дуже сильно поглинаючих зразків.

Реакційноздатні або леткі речовини можна зважувати в колбі з притертим корком, наполовину заповненій розчинником. Аналогічно можна приготувати зразки навіть таких речовин, які киплять за кімнатної температури, за умови їх охолодження нижче температури кипіння.

Дослідження у плівках. Одним із простих методів приготування зразків є метод рідких плівок. Він застосовується до нелетких, нерадіаційноздатних зразків і корисний у випадку нерозчинних рідин або для отримання кількісних зразкових спектрів. Метод полягає в тому, що крапля зразка стискається між двома сольовими пластинками або поміщається на плоску скляну поверхню, а потім «витирається» сольовою пластинкою, при цьому бажано, щоб у межах розсічення світлового променя спектрометра товщина зразка була однаковою. Спектри, одержані таким променем, не точні, щоб отримати задовільний результат, потрібно провести експериментальний пошук.

Під час дослідження смол, лаків та інших подібних матеріалів, розчинних у летких розчинниках, плівки можна отримати випаровуванням розчинника. Тонкий шар розчину смоли, нанесеного на вікно, швидко висушується під тепловою лампою, і отримані таким чином спектри є вільні від негативного впливу розчинника.

Зразки для зняття ІЧ-спектрів водних емульсій часто одержують, висушуванням декількох крапель емульсії на вікні з AgCl .

Розчини полімерів можна поміщати на скло, гладку поверхню пластику або ртуті, а після випаровування розчинника реєструвати спектри вільних

плівок. У спектрах пропускання таких плівок часто спостерігається інтерференційна картина, яка ускладнює спектр.

Дослідження в суспензіях. Складності приготування зразків твердих речовин, які нерозчинні у звичайних розчинниках для ІЧ-спектроскопії, найчастіше виникають під час їх розтирання до дрібнодисперсних порошків, які утворюють суспензії у вазеліновій оливі або KBr. В обох випадках мета полягає у здійсненні однорідного розподілу частинок у промені і в покращенні пропускання світла частинками в середовищі, яке має близький показник заломлення зі зразком.

Вазелінова олива широко використовується для приготування суспензій, але її недоліком є сильне поглинання у ділянці спектру валентних і деформаційних коливань Н-С - зв'язків. Цей недолік можна усунути шляхом використання хлорованих олив у ділянці спектру $\nu = 1333-4000 \text{ см}^{-1}$.

Важливим також є і розмір розтертих частинок – їх розмір повинен бути меншим від довжини хвилі ІЧ-випромінювання. Для цього невелику кількість речовини (чим менше, тим краще, звичайно не більше 10-20 мг) розтирають спочатку обережно в агатовій ступці, а потім перетирають у високодисперсний порошок. Далі порошок збирають на дні ступки в щільну масу, додають краплю вазелінової оливи, після чого продовжують розтирання до отримання однорідної маси, а після цього напівпрозора паста переноситься на сольове вікно за допомогою пластмасового шпателя і розтискується іншим вікном.

Джерелом випромінювання використовують – штиф Нернста із оксидів цирконія, церія, торія, ітербія або «глобар» із карбиду кремнія, нагріті до 950°C дають ІЧ-випромінювання в діапазоні $5000 - 400 \text{ см}^{-1}$.

7.5. Ідентифікація органічних сполук

При реєстрації ІЧ-спектрів органічних сполук у розчині чи суспензії необхідно враховувати та віднімати пікі поглинання розчинника або суспендуючого середовища. Якщо ІЧ-спектри були отримані в розчинах CHCl_3 і CCl_4 , то необхідно врахувати той факт, що в зонах власного поглинання цих розчинників результати спектроскопії можуть бути неоднозначні. Наприклад, хлороформ CHCl_3 має інтенсивне поглинання в діапазонах: $3100-3000$, $1250-1200$, $800-650 \text{ см}^{-1}$ (рис. 7.12). Тетрахлорметан CCl_4 – $1560-1540$, $800-700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 7.13)

У цих межах поглинання розчинник може маскувати пікі поглинання досліджуваних речовин. Пікі поглинання калій бромідом починаються нижче 450 см^{-1} і тому він не маскує пікі поглинання органічних сполук (рис. 7.14).

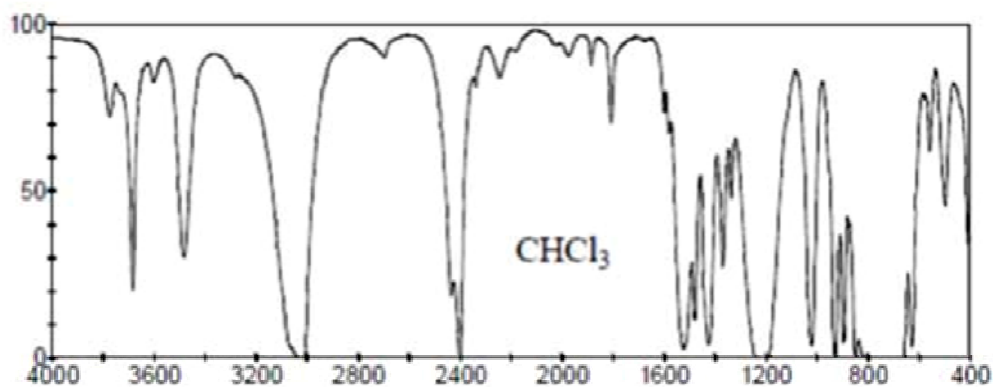


Рис. 7.12. Спектр поглинання хлороформу CHCl_3

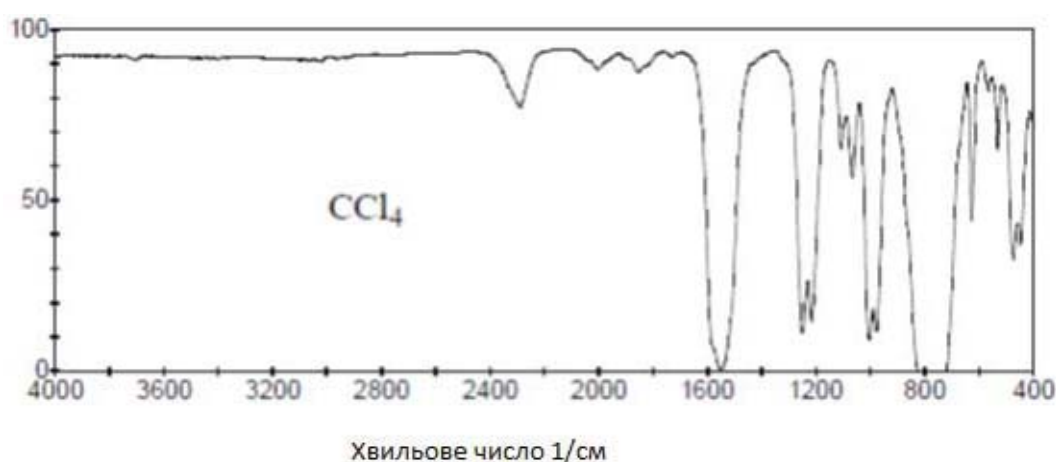


Рис. 7.13. Спектр поглинання тетрахлорметану CCl_4

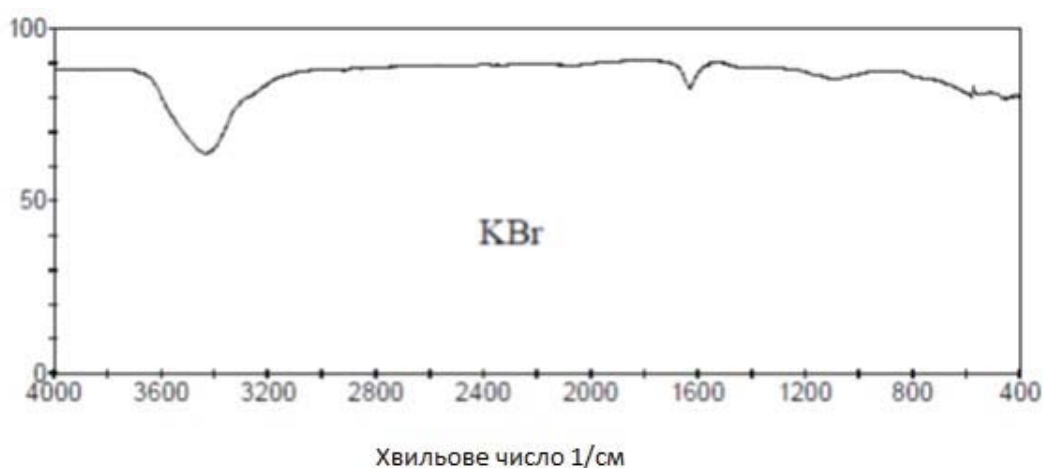


Рис. 7.14. Спектр поглинання калій бром

При реєстрації ІЧ-спектрів органічних сполук слід враховувати наявність домішок у зразках, оскільки їх лінії поглинання можуть маскувати досліджувані речовини. Наприклад, вода має смуги поглинання біля 3450 см^{-1} , а коливання карбон (IV) оксиду (домішка з атмосфери) - $2360\text{--}2325\text{ см}^{-1}$. Іноді зразки забруднені силіконовими мастилами з полосами поглинання 1625 см^{-1} і $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, або фталатами - 1725 см^{-1} . Крім того,

необхідно врахувати, що кювети для ІЧ-спектроскопії, які виготовлені з KBr і NaCl, чутливі до дії вологи і, з часом, виходять з ладу.

На ІЧ-спектри сильно впливають міжмолекулярні зв'язки та наявність сольватної оболонки. Кожна функціональна група характеризується наявністю смуг в інфрачервоній області, завдяки яким можна встановити структурну формулу органічної сполуки.

Наприклад, в ІЧ-спектрах алкенів проявляються смуги поглинання, обумовлені коливаннями зв'язків $=C-H$ і $C=C$. Положення смуг, відповідають даним коливань, визначається ступенем заміщення. При наявності групи $=CH_2$, $=C-H$ частота дорівнює $3060 - 3095 \text{ см}^{-1}$, при наявності радикала $=CH-R$ $3010-3040 \text{ см}^{-1}$, а при наявності $C=C$ - від 1640 до 1680 см^{-1} .

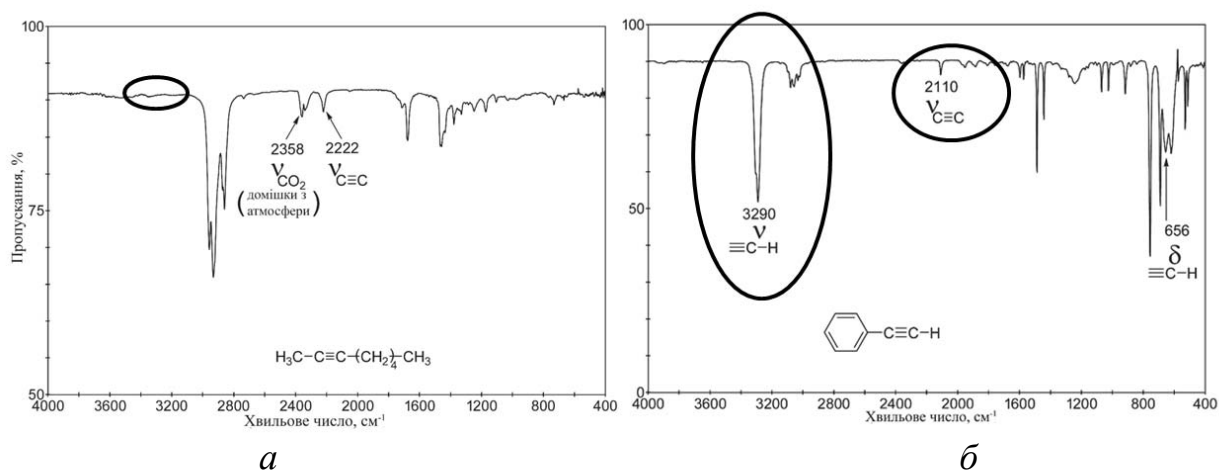


Рис. 7.15. ІЧ-спектри потрійного зв'язку в дизаміщених алкінах (а) та потрійного зв'язку при кінцевому розташуванні (б)

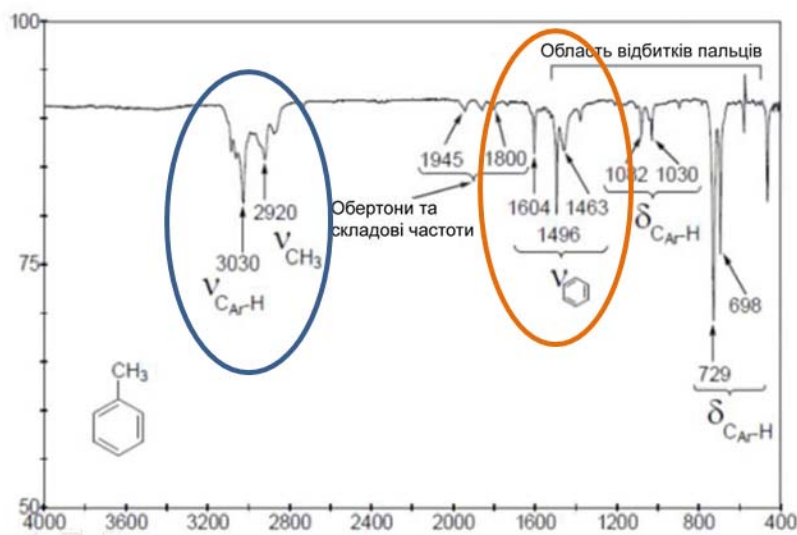


Рис. 7.16. ІЧ-спектри ароматичних сполук

В ІЧ-спектрі алкінів наявність потрійного зв'язку ідентифікується за появою смуги поглинання від 3200 до 3300 см^{-1} і від 2100 до 2300 см^{-1} . У ацетилені і його симетричних гомологах коливання потрійного зв'язку не

виявляються. Інтенсивність смуги потрійного зв'язку найбільша при її кінцевому розташуванні і слабка у дизаміщених алкінах (рис. 7.15).

В ІЧ-спектрах ароматичних сполук спостерігаються смуги поглинання в чотирьох спектральних областях. Валентні коливання С-Н зв'язків проявляються у вигляді двох трьох смуг середньої інтенсивності в області від 3100 до 3000 см^{-1} . Коливанням С-С зв'язків ароматичного кільця відповідають чотири смуги поглинання 1600, 1580 1500 1450 см^{-1} . Характеристична смуга на 1580 см^{-1} проявляється в спектрах похідних бензену, що мають замісник, пов'язаний з ароматичним кільцем. Позаплощинні деформаційні коливання зумовлюють появу смуг поглинання в діапазоні від 900 до 670 см^{-1} . Це найбільш інтенсивні смуги поглинання. За кількістю і положенням смуг в цій області можна визначити тип заміщення бензольного кільця (рис. 7.16).

Характерними смугами спиртів і фенолів є смуги валентних і деформаційних коливань зв'язків О-Н і валентні коливання зв'язків С-О. Смуга валентних коливань гідроксогруп спиртів і фенолів проявляється в одній і тій же області спектра. Положення і форма цієї смуги залежать від ступеня асоціації, зумовленої наявністю водневого зв'язку. Вільна (неасоційована) гідроксогрупа спостерігається в газовій фазі і в розведених розчинах в неполярних розчинниках у вигляді інтенсивної вузької смуги в області від 3200 до 3400 см^{-1} (рис.7.17).

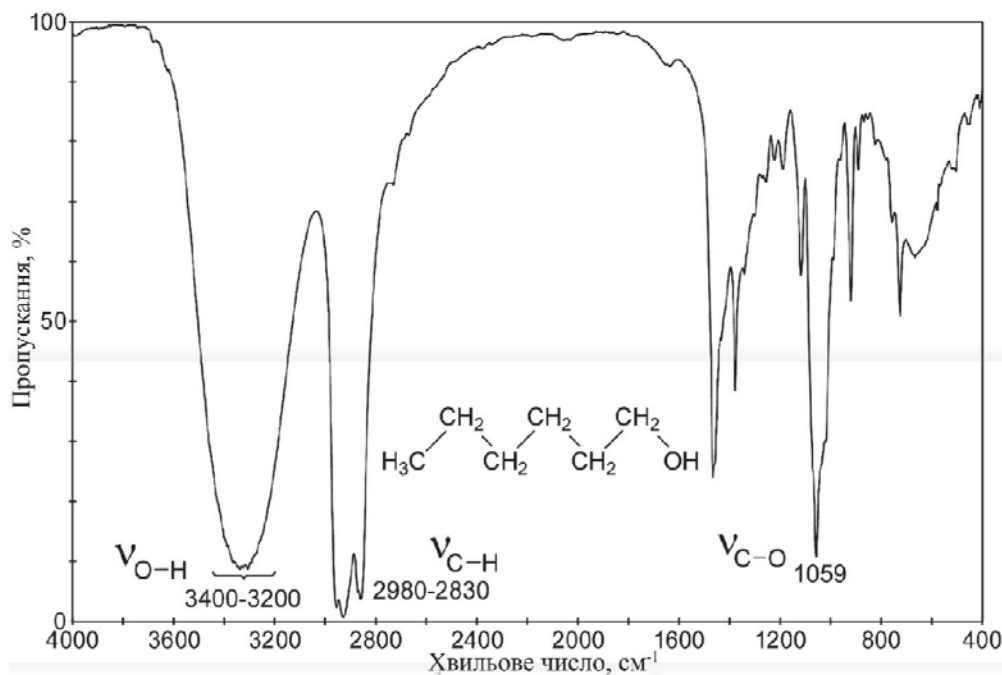


Рис. 7.17. ІЧ-спектр аліфатичного спирту

7.6. Сфера застосування

ІЧ спектроскопія знайшла застосування у різних галузях науки та техніки. В аналітичній хімії ІЧ-спектроскопія є зручним методом визначення якості речовин, наприклад смол, продуктів органічного синтезу компонентів в сумішах. В органічній хімії ІЧ-спектроскопія є використовується

найчастіше завдяки її універсальності, можливості прямого та незалежного визначення низки важливих функціональних груп і структурних фрагментів у невеликих кількостях досліджуваної речовини, у будь-якому її агрегатному стані та без будь-яких суттєвих обмежень фізико-хімічних властивостей. методом ідентифікації органічних сполук. У фізиці ІЧ-спектроскопія є методом дослідження енергетичних рівнів у напівпровідниках, а також для визначення міжатомних відстаней у молекулах. У біології спектроскопія є методом вивчення транспортування біологічно-активних речовин до жирової клітини. Цей метод є додатковою інформацією під час розшифрування структури кристалів.

Сфери використання ІЧ - спектроскопії:

- якісний аналіз. Визначення функціональних груп сполук: C=O, OH, NH₂, тощо.
- кількісний аналіз сумішей речовин.
- дослідження міжмолекулярних взаємодій: водневих зв'язків, донорноакцепторної взаємодії.
- вивчення кінетики хімічних реакцій.
- характеристика інтермедіатів хімічних реакцій.

8. ЯМР ^1H - ТА ^{13}C -СПЕКТРОСКОПІЯ

8.1. Історія відкриття методу

ЯМР – спектроскопія була відкрита 1945 році, американцем Феліксом Блохом з Стенфорда і незалежно від нього Едвардом Парселлем і Робертом Паундом з Гарварду (рис. 8.1), які вперше спостерігали сигнал ЯМР на протонах. На той час було достатньо відомостей про природу ядерного магнетизму. Сам ефект ЯМР був теоретично передбачений значно раніше і було зроблено кілька спроб його експериментального спостереження.

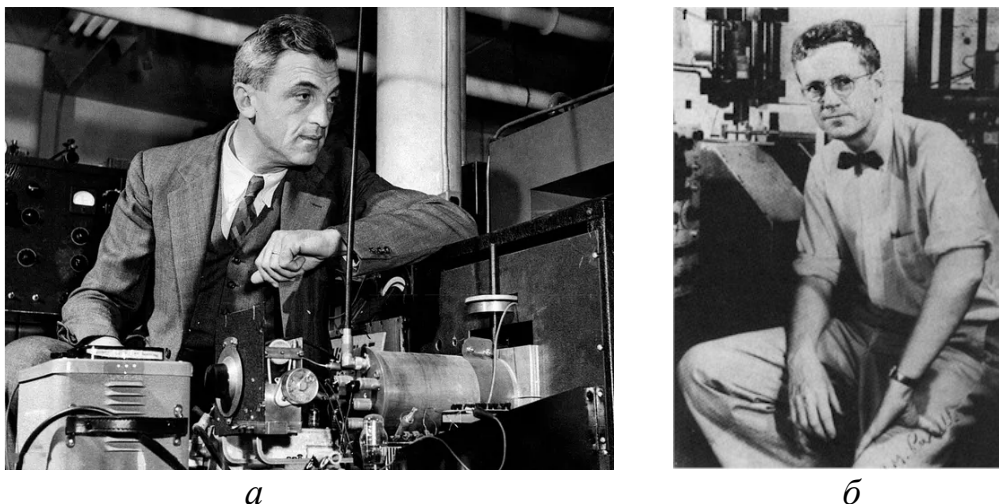


Рис. 8.1. Фелікс Блох (а), Едвард Парселл (б)

Зокрема, американський фізик Ісидор Рабі (лауреат Нобелівської премії 1944 року за дослідження магнітних властивостей ядер в атомних і молекулярних пучках) в кінці 30-х років також спостерігав ЯМР, але вважав це апаратним артефактом.

Існує багато різних ядер, які можна спостерігати методом ЯМР-спектроскопії: ^1H (протон), ^{13}C (карбон 13), ^{15}N (нітроген 15), ^{19}F (флуор 19) тощо. Найчастіше використовують ^1H - і ^{13}C -спектроскопію.

8.2. Теоретичні основи ЯМР-спектроскопії

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) – резонансне поглинання або випромінювання електромагнітної енергії речовиною, що містить ядра з ненульовим спіном в зовнішньому магнітному полі, на частоті ν (званої частотою ЯМР), зумовлене переорієнтацією магнітних моментів ядер.

Одні і ті ж ядра атомів в різних середовищах в молекулі показують різні сигнали ЯМР. Відмінність такого сигналу ЯМР від сигналу стандартного речовини дозволяє визначити так званий хімічний зсув, який обумовлений хімічною будовою досліджуваного речовини. Методами ЯМР можливо визначати хімічну будову речовин, конформації молекул, ефекти взаємного впливу, внутрішньо-молекулярні перетворення.

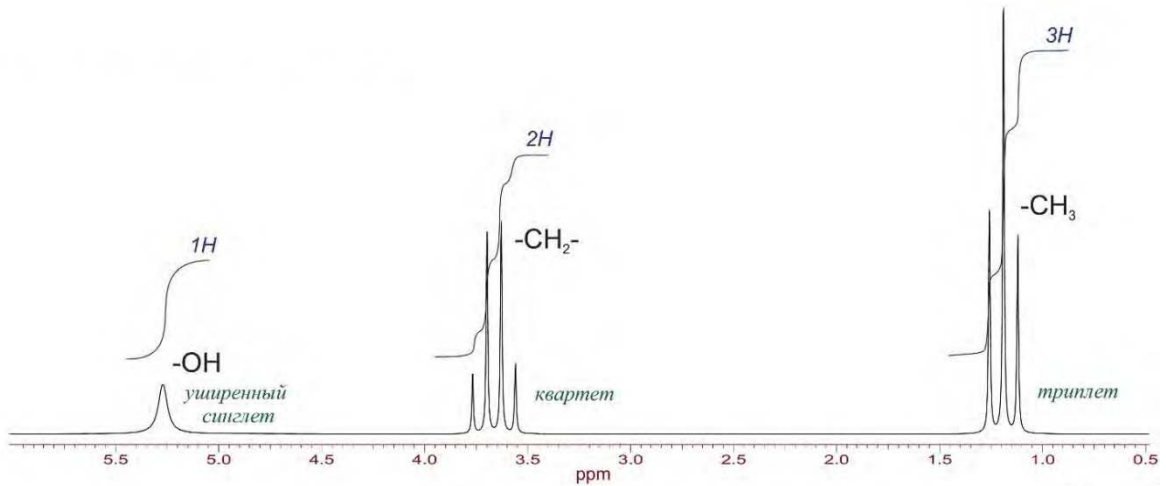


Рис. 8.2. Спектр ЯМР ^1H етилового спирту

Отже, якщо уявити собі ядро атома у вигляді позитивно зарядженої кульки, що обертається, то ми побачимо, що заряд обертається по кільцевій орбіті, породжуючи мікроскопічний кільцевий струм. Оскільки кільцевий струм індукує магнітне поле, таке ядро являє собою не що інше, як мікроскопічний магніт. Магнітний момент ядра спрямований уздовж осі - і його можна уподібнити крихітному стержневому магніту з характерними спіновими (обертковими) і магнітними моментами.

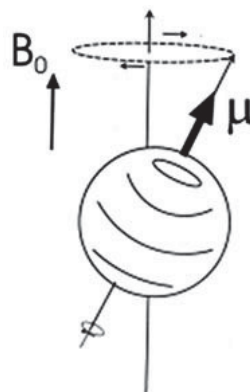


Рис. 8.3. Схема виникнення магнітних властивостей ядра

Ядро, обертаючись навколо своєї осі, має власний момент кількості руху (кутовий момент, або спін) P . Магнітний момент ядра μ прямо пропорційний спіну: $\mu = \gamma P$. γ - коефіцієнт пропорційності, який називається гіромагнітним відношенням. Ця величина є характерною для кожного типу ядер.

Кутовий і магнітний моменти є квантовими. Дозволені значення проекції кутового моменту P_z на вісь обертання визначаються наступним співвідношенням:

$$P_z = \frac{h}{2\pi} m_1 \quad (8.1)$$

де m_1 - магнітне квантове число, h - стала Планка.

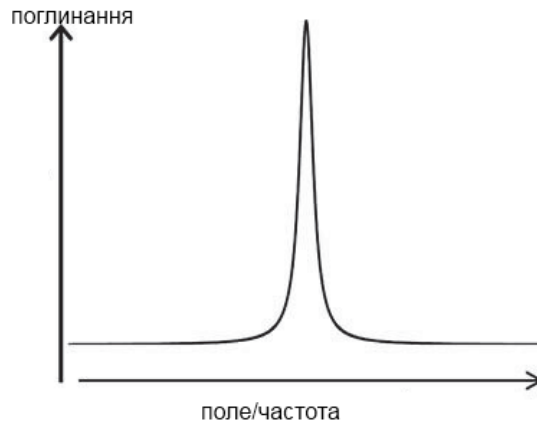


Рис. 8.4. Схема найпростішого спектру магнітного резонансу

Частота прецесії визначається як властивостями ядра, так і силою магнітного поля: чим сильніше поле, тим вище частота. Потім, якщо крім постійного зовнішнього магнітного поля на ядро буде впливати змінне магнітне поле, то ядро починає взаємодіяти з цим полем - воно ніби сильніше розгойдує ядро, амплітуда прецесії збільшується, і ядро поглинає енергію змінного поля. Однак це буде відбуватися тільки за умови резонансу, тобто збігу частоти прецесії і частоти зовнішнього змінного поля. Експериментально це явище проявляється в залежності поглинання змінного поля від його частоти. У момент резонансу поглинання різко зростає.

У будь-якому експерименті використовується зразок речовини – твердого, рідкого, газоподібного, – який містить велику кількість не ізольованих, а взаємодіючих атомів або молекул, що змінює поведінку ядерних спінів в магнітному полі. При вивченні ЯМР зазвичай обирається речовина, в якій магнітними моментами володіють тільки ядра, а магнітні моменти електронів, що входять в атом, компенсовані і, отже, величина внутрішньоатомного магнітного поля дуже мала. У цьому випадку магнітні властивості речовини визначаються *магнітними моментами атомних ядер*.

Речовина, що складається з ізольованих магнітних моментів, не дає сумарної намагніченості в постійному магнітному полі.

Якщо в речовині є деяка взаємодія між ядерними спінами і навколишнім середовищем, то відбувається обмін енергією між цими системами. Згідно фундаментальному закону статистичної фізики – закону Больцмана ймовірність стану з цією енергією тим більше, чим менше енергія, тобто число часток в одиниці об'єму в стані з енергією w дорівнює:

$$N_w = \text{const} \cdot e^{\frac{w}{kT}}, \quad (8.2)$$

де k - стала Больцмана, T - абсолютна температура.

При однаковому резонансі сигнали однаково екранованих (або дезекранірованих) ядер збігаються, і такі ядра називають магнітноквівалентними. Таким ядрам буде відповідати один і той самий сигнал у спектрі.

Відстань між резонансними сигналами різних протонів називається *хімічним зсувом*, що є кількісною характеристикою екранування ядер. Існує також поняття – *абсолютний хімічний зсув*, тобто зміщення сигналу по

відношенню до сигналу неекранованого протону. Абсолютний хімічний зсув експериментально визначити неможливо. Тому його визначається по відношенню до сигналу еталонної речовини. Як еталон використовують сполуки, що містять протон, або групу еквівалентних протонів. Як міжнародний стандарт для вимірювання хімічних зсувів протонів обрано тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (ТМС). Для нього характерна наявність 12 структурноеквівалентних сильно екранованих протонів, які утворюють вузький сигнал в сильному полі спектру. ТМС є інертною, легкою рідиною, що здатна змішуватися з усіма органічними розчинниками.

Крім величини хімічного зміщення, важливе значення для визначення будови органічних сполук має форма сигналу. Так розрізняють прості синглетні сигнали, що являють собою вузькі полоси з одним максимумом. Вони, як правило, відповідають магнітним ядрам поблизу яких немає інших магнітних ядер.

Таблиця 8.1. Характеристики ізотопів та можливості їх застосування для аналізу структури методом ЯМР

Ізотоп	Природний вміст (%)	Спін	Гіромагнітне співвідношення, γ_n ($10^6 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)	Застосування для аналізу структури	Частота на 7 T (MHz)	Відносна чутливість
^1H	99,984	1/2	267,522	найширше	300,13	1
^2H	0,016	1	41,065	рідко	46,07	0,00965
^{10}B	18,8	3	28,740	рідко	32,25	0,0199
^{11}B	81,2	3/2	85,84	рідко	96,29	0,165
^{12}C	98,9	0		неможливе		
^{13}C	1,1	1/2	67,282	часто	75,47	0,0159
^{14}N	99,64	1	19,331	дуже рідко	21,68	0,00101
^{15}N	0,37	1/2	-27,116	аналіз білків	30,41	0,00104
^{16}O	99,76	0		неможливе		
^{19}F	100	1/2	251,662	спецзадачі, аналіз	282,40	0,834
^{28}Si	92,28	0		неможливе		
^{29}Si	4,70	1/2	-53,190	рідко	59,63	0,0785
^{31}P	100	1/2	108,291	рідко	121,49	0,0664

Чутливість до різних ядер

Для ЯМР аналізу придатні лише ядра з не нульовим спіном. Чутливість експерименту прямопропорційна до абсолютного значення гіромагнітного співвідношення (специфічна характеристика кожного ізотопу) та природнього вмісту досліджуваних ядер. Також важливий вплив на чутливість

має числове значення ядерного спіну. Чутливість експерименту до ядер зі спіном рівним $1/2$ (так звані дипольні ядра) зазвичай є вищою ніж до ядер зі спіном більшим ніж $1/2$ (так звані квадрупольні ядра) через швидку (зазвичай) релаксацію останніх, а також через розширення і ускладнення ЯМР сигналу за рахунок квадрупольних взаємодій (таблиця. 8.1).

Взаємодія зовнішнього магнітного поля з ядрами

Обертання зарядженого ядра створює магнітне поле, напрямлене вздовж осі обертання. Таким чином, ядро діє як крихітний магніт з магнітним полем. Якщо помістити магнітне ядро в поле постійного магніту, то магнітне ядро буде взаємодіяти з цим полем, певним чином орієнтуючись в просторі (рис.8.5).

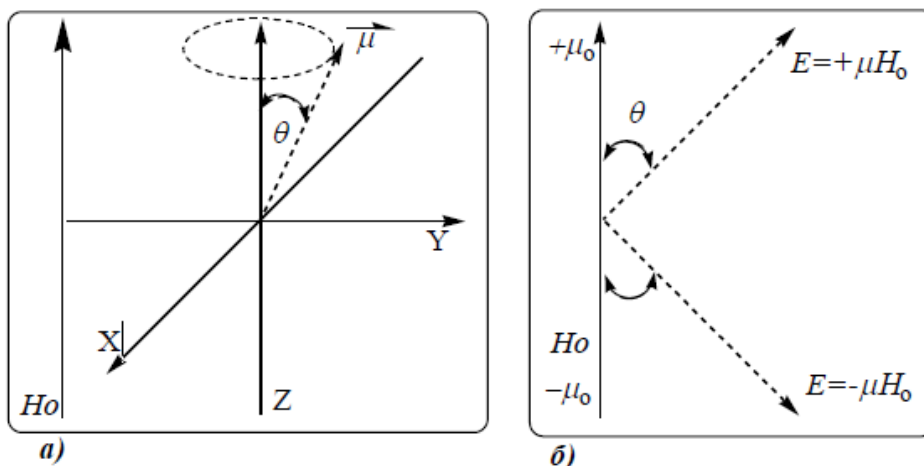


Рис. 8.5. а) Обертання магнітного момента навколо направляючої H_0 ;
 б) дозволений напрямок магнітного момента ядра з $I= 1/2$ для ^1H

При накладанні зовнішнього магнітного поля (H_0) відбувається розщеплення магнітних рівнів ядра. Так, для ядер Гідрогену (протона, $I=+1/2$) можливі дві орієнтації, що відрізняються за енергією (за полем і проти поля). Стан протонів відрізняється тільки при взаємодії із зовнішнім полем у відповідності з можливістю цих ядер знаходитися в двох енергетичних станах з $I=+1/2$ (орієнтація спінів частини ядер за полем) і $I=-1/2$ (орієнтація проти поля). В результаті з'являються два енергетичних рівня E_1 і E_2 (рис. 8.6). При нормальних умовах заселеність основного рівня (E_1) з $I=+1/2$ трохи вище, ніж рівня з $I=-1/2$. Різниця в заселеності рівнів E_1 та E_2 невелика, вона визначається статистикою Больцмана і становить для ядер ^1H 10^{-5} від загального числа магнітних ядер в зразку. Це пов'язано з тим, що енергія теплового руху значно вище, ніж ΔE . При поглинанні енергії змінного магнітного поля (H_1) відбувається вирівнювання заселеності обох рівнів за рахунок переходу надлишкової частини ядер з нижчого рівня на вищий. Це відбувається якщо в магнітне поле (H_0) поміщають досліджувану речовину, що містить ядра ^1H , і діють на неї високочастотним електромагнітним полем; при певному значенні частоти (ν_0) відбудеться поглинання кванта енергії (ΔE) відповідного переходу $E_1 \rightarrow E_2$.

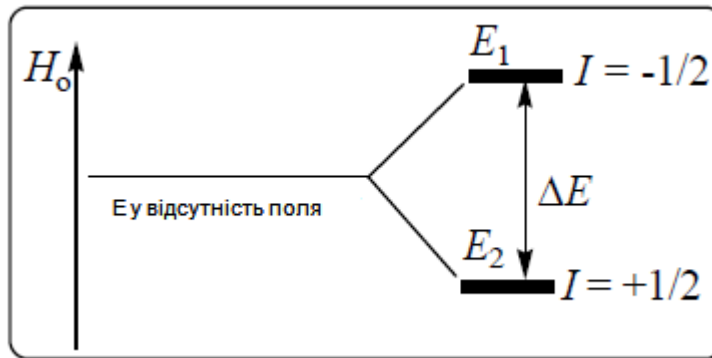


Рис. 8.6. Енергетичні рівні ядер ^1H при взаємодії із зовнішнім магнітним полем

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 - \chi), \quad (8.3)$$

де χ – об'ємна магнітна сприйнятливність речовини; γ – гіромагнітне ставлення – величина характерна для кожного сорту ядер і пов'язане з магнітним моментом і спіном ядра співвідношенням

$$\gamma = \frac{\mu}{\rho}, \quad (8.4)$$

Поглинання енергії буде зафіксовано детектором у вигляді сигналу ЯМР. В методі ЯМР реєструється енергія випромінювання при поверненні ядер в початковий стан. Різниця в енергіях між рівнями (ΔE) залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля (H_0) і від магнітного моменту ядра. Чим вище напруженість магнітного поля приладу (ЯМР спектрометра), тим більша різниця в енергіях між рівнями і тим інтенсивніше сигнал, який отримується і реєструється. Таким чином, сигнал ЯМР з'являється в результаті переорієнтації спіна ядра, рівнозначного переходу з одного рівня на інший, внаслідок чого поглинається або виділяється енергія у вигляді кванта електромагнітного випромінювання з частотою ν

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}, \quad (\text{формула Бора}) \quad (8.5)$$

звідси

$$\Delta E = h\nu \quad \text{або} \quad E = \mu H_0, \quad (8.6)$$

Іншими словами, певній напруженості магнітного поля повинна відповідати певна величина енергії радіочастотного діапазону змінного магнітного поля, яка і зумовлює переорієнтацію спіна протона. Самочинна, без зовнішнього впливу переорієнтація спіна ядра в магнітному полі - явище малоімовірне. Тому очевидно, що для спостереження ЯМР крім системи магнітних ядер необхідно мати постійний магніт, який створює зовнішнє магнітне поле (H_0) і джерело радіочастотного поля (H_1). Схема спектрометра ЯМР повинна включати джерело однорідного магнітного поля (H_0 , потужний магніт), генератор високочастотного змінного електромагнітного поля з частотою ν_0 і детекторний пристрій. Умову резонансу можна досягти або шляхом плавної зміни напруженості магнітного поля при постійній частоті

генератора (розгортка за полем), або зміною частоти при постійному значенні напруженості (розгортка за частотою). У сучасних приладах реалізується останній принцип.

Таким чином, спектроскопія ЯМР ґрунтується на взаємодії електромагнітного випромінювання з енергією 10^{-7} - 10^{-8} еВ з поміщеною в постійне магнітне поле речовиною, що містить атоми елементів, ядра яких мають спин $J = 1/2$. Найбільшого поширення набула спектроскопія магнітного резонансу на ядрах атомів Гідрогену - спектроскопія протонного магнітного резонансу (ПМР) або ЯМР¹H.

Основними параметрами ЯМР спектроскопії, яка дозволяє досліджувати структуру органічних сполук, є хімічний зсув (гаус) δ і константа спин-спінової взаємодії J (КССВ).

Спектр ЯМР ¹H являє собою систему сигналів протонів Гідрогену (у вигляді піків) в певній області спектра. Положення сигналів протонів залежить від багатьох факторів.

Для прикладу розглянемо спектр ЯМР суміші сполук рис. 8.7. Як стандарт (еталон) в спектроскопії ЯМР використовують сигнал протонів тетраметилсилана (ТМС), хімічний зсув якого приймається рівним нулю.

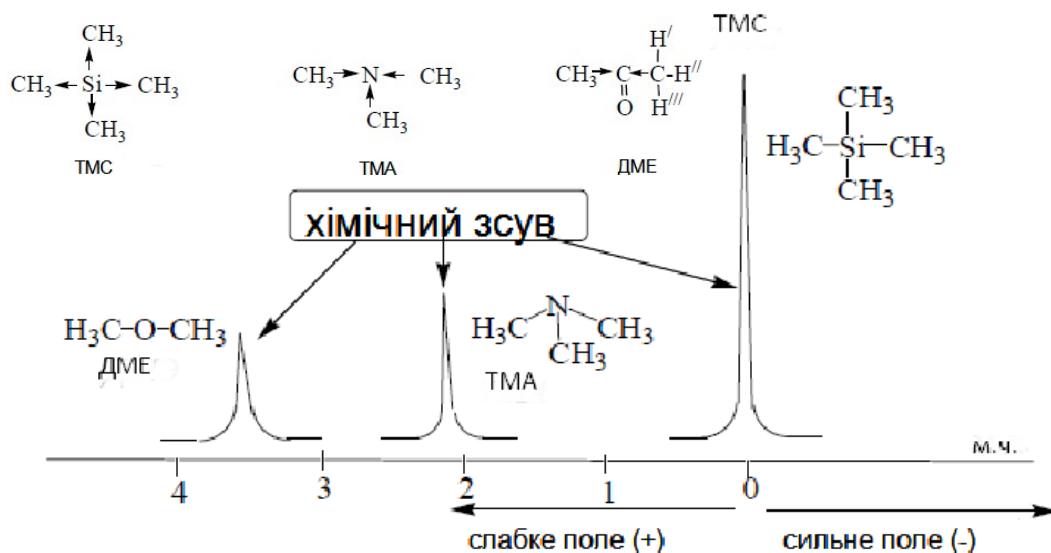


Рис. 8.7. Спектр ЯМР ¹H еквімолярної суміші: ТМС (δ , 0 м.ч.); ТМА (δ , 2.12 м.ч.); ДМЕ (δ , 3.27 м.ч.)

Можливе застосування і інших доступних дейтерованих речовин: циклогексана, бензену, хлороформу, гексаметилдисілоксана (ГМДС) значення хімічних зсувів яких по відношенню до ТМС відомі.

Хімічним зсувом називають різницю між сигналами еталона і досліджуваної речовини (рис. 8.7). Величина хімічного зсуву визначається як частка від ділення величини хімічного зсуву на робочу частоту приладу

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} 10^6 \quad (8.7)$$

де $\Delta\nu$ - відстань від спостережуваного сигналу до еталонної лінії спектра, що вимірюється в Гц.

Положення сигналу (δ) може бути виражено в одиницях частоти ν Герцах (Гц) або безмірних одиницях напруженості (H_0) магнітного поля - мільйонних частках (м.ч.).

1 м.ч. = 60 Гц (при напруженості приладу 60 МГц).

Якщо сигнал досліджуваного протона знаходиться в більш слабкому полі, ніж сигнал ТМС, то δ має знак плюс, в більш сильному знак мінус (рис. 6). Цю різницю резонуючих частот можна виміряти дуже точно. Для хімічних зсувів були введені дві шкали δ і τ . Діапазон δ шкали 20 м.ч.; $\tau = 10 - \delta$. В даний час застосовується шкала δ .

Хімічний зсув в спектрі ЯМР дозволяє відрізнити всі хімічно нееквівалентні протони і, отже, є важливим параметром, що містить інформацію про будову речовини, тому що дає можливість визначити наявність тієї чи іншої гідрогенвмісної групи в органічній сполуці.

Сигнали протонів Гідрогену, в залежності від їх природи, мають певне положення в області спектру, інтенсивність і форму.

Положення хімічного зсуву. Поява сигналу протона Гідрогена в тій чи іншій області спектра залежить від: екранування протона, від електронегативності заступників, типу гібридизації атома Карбону, при якому знаходиться протон, молекулярних магнітних полів, просторової взаємодії атомів.

Екранування. Розглянемо ЯМР спектр тетраметилсилану $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (ТМС), триметиламіну $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (ТМА), диметилового етеру $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (ДМЕ) (рис. 8.7). Всі ці сполуки містять однотипні метильні групи. Протони CH_3 групи еквівалентні між собою і з протонами інших метильних груп, а отже матимуть тільки один сигнал. Однак в спектрах ЯМР цих сполук протони однотипних метильних груп мають різні значення хімічного зсуву. Величина хімічного зсуву залежить від ступеня екранування ядра електронами і електронегативності сусідніх атомів і груп. Таке явище отримало назву ефекту «електронегативності». Ядра атомів водню метильної групи ТМС більш екрановані, ніж протони ТМА і ДМЕ, що пов'язано з електроноакцепторними властивостями атома Нітрогену і кетогрупи, а Силіцій має електронодонорні властивості.

Сигнали протонів CH_3 груп, пов'язаних з електронодонорним атомом виходять в більш сильному, а пов'язаних з електронегативними групами в більш слабкому полі, причому, чим більше зміщення електронної густини, тим в більш слабкому полі виходить сигнал.

Таким чином, в молекулах на величину екранування ядер впливають, як власні електрони даного атома, так і електрони сусідніх атомів, а саме локальні поля, обумовлені рухом електронів у сусідніх атомів, і поля, створені міжатомними струмами.

Екранування ядра виражається через константу екранування (δ), яка має суттєвий вплив на розташування сигналу протонів в спектрі $\delta = H_0(\sigma_{\text{ет}} - \sigma)$, де H_0 - резонансне поле протонів еталонної сполуки ТМС $\delta = 10^6(\sigma_{\text{ет}} - \sigma)$.

Константа екранування характеризує оточення ядра. Чим більше електронна густина навколо ядра Гідрогену, тим більша його константа екранування (магнітне екранування), а отже тим більшим буде його хімічний

зсув в область сильного поля. Акцепторні групи будуть зменшувати константу екранування і тому протони, розташовані поруч з ними, будуть мати сигнали в слабкому полі. Звідси випливає, що сигнали більш екранованих ядер протонів знаходяться в більш сильному полі, і навпаки (рис. 8.7).

Протони, що входять до складу однієї молекули, але відрізняються природою сусідніх атомів або груп, також відрізняються ступенем екранування. Кожен нееквівалентний протон в молекулі органічної сполуки буде мати свій сигнал. Наприклад, молекула метилового спирту має чотири протона Гідрогену. Протони метильної групи еквівалентні, а отже будуть проявлятися в спектрі ЯМР одним сигналом (рис. 8.8). Протон Н* оксигрупи не еквівалентний протонам метильної групи, тому він буде мати в спектрі свій власний сигнал. Таким чином спектр ЯМР метилового спирту буде містити два сигнали, а етилового спирту три сигналу три нееквівалентних типи протонів:

1. протони метильної групи (CH_3),
2. протони метиленової групи (CH_2),
3. протон гідроксильної групи (H^*).

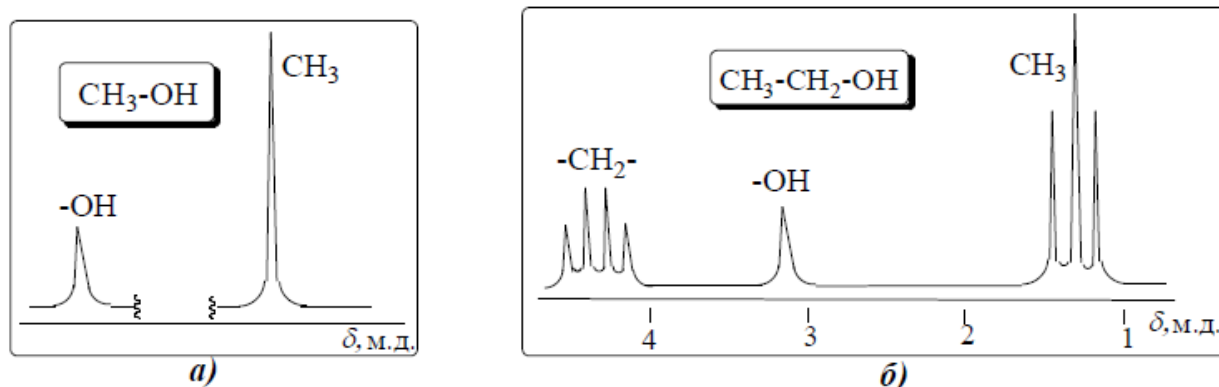


Рис. 8.8. Спектри ЯМР ^1H : а) метилового і б) етилового спирту

Ядра атомів Гідрогену оксигрупи менш екрановані, ніж ядра метильної і метиленової груп і тому розташовуються в більш слабкому полі.

Крім ефекту «електронегативності» на константу екранування може впливати магнітна анізотропія. Електронне екранування не однакоє вздовж різних напрямків в молекулі, тобто анізотропне. Воно може приводити або до екранування, або до дезекранування ядер, тому такі міжатомні струми називаються парамагнітним або діамагнітними. Діамагнітні струми зменшують локальне поле, зсуваючи сигнали протонів в область слабких полів, парамагнітні, навпаки, збільшують його, зсуваючи сигнал в область сильних полів.

Кільцеві струми, що виникають в молекулі при русі її в постійному магнітному полі (H_0), особливо ефективні при наявності в ній рухливих електронів π -зв'язку. Кожен такий зв'язок утворює «конус анізотропії» і впливає на хімічний зсув віддалених від нього магнітних атомів (рис. 8.9).

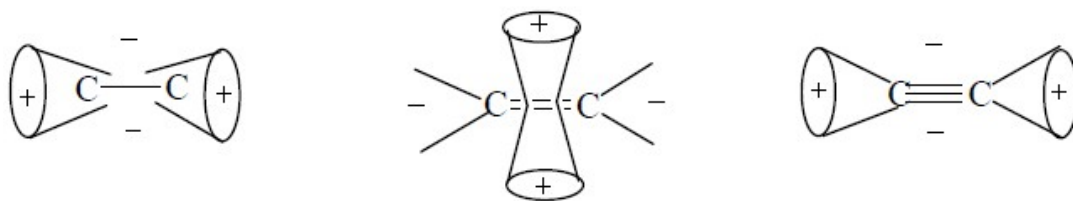


Рис. 8.9. Якісна картина впливу магнітної анізотропії груп на екранування.

Магнітна анізотропія характерна для окремих зв'язків і для молекули в цілому.

Так, зсув сигналу протонів ацетилену на 2.96 м.ч. в більш сильне поле порівняно з сигналами етилену ($\delta = 5.84$ м.д.), пояснюється екранованим впливом парамагнітних струмів потрійного зв'язку.

При відносно невеликому діапазоні зміни хімічного зсуву протонів внесок від анізотропії може бути досить істотним в ЯМР спектроскопії. Особливо це проявляється в протонах ароматичних сполук. В ароматичних молекулах під дією магнітного поля виникають діамагнітні кільцеві струми, які створюють в напрямку, перпендикулярному площині бензольного кільця, послаблююче магнітне поле (рис. 8.10). Протони при ароматичних атомах Карбону знаходяться в області дезекранування конуса анізотропії (ефект кільцевих струмів) і тому резонують в більш слабкому полі ($\delta = 7-9$ м.ч.), ніж при звичайному C=C зв'язку (4-7 м.ч.).

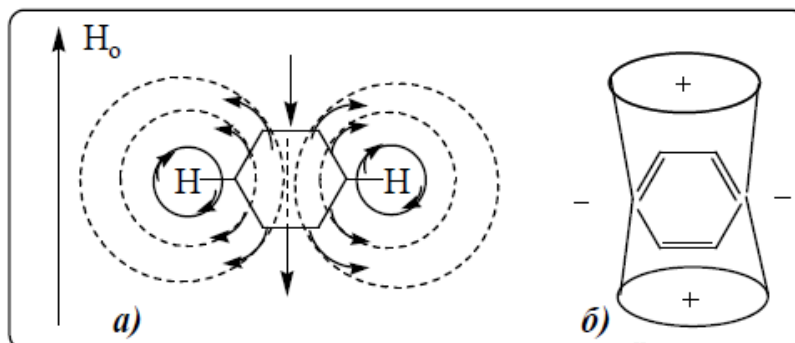


Рис. 8.10. а) Анізотропне магнітне поле, що виникає в молекулі бензену, б) конус анізотропії для бензену (- область дезекранування, + область екранування).

Електронний вплив індуктивного і мезомерного ефектів заступників на величину хімічного зсуву. Цей вплив може визначатися різними індуктивними ефектами гетероатомів. Як відомо, індуктивний ефект швидко згасає в міру віддалення від гетероатома. Індуктивний ефект може передаватися і через простір, якщо в молекулі є електроноакцепторні заступники C=O, C-O, N=O, C-NaI, які викликають поляризацію зв'язків C-H, приводячи до зміщення хімічних зсувів протонів в слабке поле.

Індуктивний ефект через простір спостерігається при зближенні атомних груп, розділених в молекулі багатьма зв'язками.

Для ненасичених і ароматичних сполук важливим фактором формування хімічного зсуву протонів є зміщення електронів π -зв'язку під впливом замісників ($M_{\text{эф}}$). На рис.8.11 вказані значення хімічних зсувів протонів бензену, аніліну і нітробензену. Електронодонорні замісники (наприклад, NH_2 група) зміщують сигнали протонів бензенового кільця в більш сильне поле, а електроноакцепторні (наприклад, NO_2) в більш слабке в порівнянні з бенzenом.

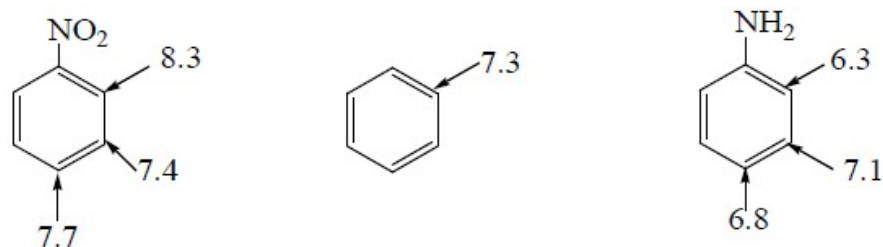


Рис. 8.11. Хімічні зсуви протонів в бензені, аніліні і нітробензені

На положення хімічного зсуву протона в спектрі впливають також і зовнішні умови: розчинник, концентрація розчину, температура.

Розчинник. Зсув протонів змінюється при знятті спектру в неполярному, полярному або ароматичному розчинниках. Спектри сполуки можуть істотно відрізнитися в межах 3-5 м.ч. Тому необхідно вказувати в якому розчиннику знімався спектр.

Концентрація. Особливо помітні зміни хімічного зсуву при розведенні неполярним розчинником речовин, схильних до самоасоціації за рахунок водневих зв'язків. При цьому сигнали протонів, що безпосередньо беруть участь в утворенні водневих зв'язків, зміщуються в міру розведення розчину в сильне поле.

Температура. Зміна температури істотно впливає на стан сигналу протонів, пов'язаних з гетероатомами (в групах OH , NH_2) і схильних до утворення водневих зв'язків. При збільшенні температури водневі зв'язки послаблюються і сигнали цих протонів зміщуються в сильне поле.

Кислотність середовища. Сигнали кислих протонів знаходяться в області самого слабкого поля спектру ЯМР (10-14 м.ч.). Зйомку спектрів сполук, що містять протони при гетероатомі ведуть в розчиннику, що забезпечує швидкий обмін рухомих протонів (вода, спирт); всі рухомі протони будуть давати в спектрі один загальний сигнал. Його положення залежить від значення рН середовища: чим воно менше, тим більше слабкопольним є сигнал.

Форма сигналу (мультиплетність)

Залежно від характеру протона форма сигналу може мати один чи кілька піків (рис. 8.12)

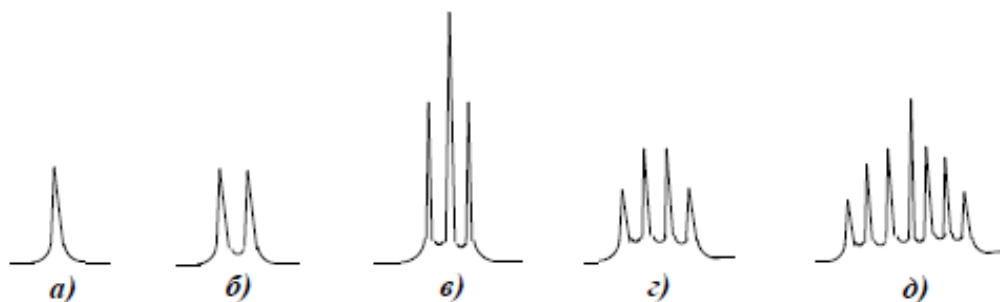


Рис. 8.12. Різні форми сигналів протонів:
а) синглет; б) дублет; в) триплет; г) квадруплет, д) гептет.

Одинарний сигнал називається синглет і позначається с або s. Сигнал з двома вершинами носить назву дублет (д або d); з трьома вершинами - триплет (т або t); з чотирма піками - квадруплет (кв або k); всі інші, як правило, називаються мультиплетами (м або m). В спектрі вказуються в м.ч. вершини синглету або середини дублета, триплета і т.д.

Розщеплення сигналу є результатом взаємодії магнітних ядер всередині молекул, воно залежить від магнітних властивостей ядер і електронних властивостей зв'язків, за якими воно передається. Така взаємодія носить назву спіно-спінової взаємодії ядер, а відстань між піками в розщепленому сигналі (в Гц) називають константами спіно-спінової взаємодії (КССВ). Цінну інформацію про структуру органічних сполук можна отримати, вивчаючи спіно-спінову взаємодію ядер. Це явище в спектроскопії ЯМР зумовлене магнітною взаємодією хімічно нееквівалентних ядер, яка здійснюється через електронні хмари атомних зв'язків і призводить до додаткового розщеплення сигналів в спектрі. Така взаємодія швидко зникає зі збільшенням відстані. Розглянемо спіно-спінову взаємодію на прикладі 1,1,2-трихлоретану (рис. 8.13). Спектр високої роздільності цієї речовини складається з триплета і дублета:

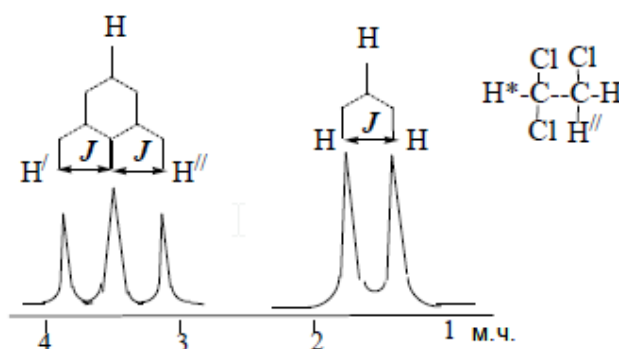


Рис. 8.13. Спектр ЯМР¹H 1,1,2-трихлоретану.

Сигнал протона Н* в групі СНСl₂, який взаємодіє з двома електронегативними атомами хлору, повинен знаходитися в більш слабкому полі порівняно з сигналом двох протонів групи СН₂Сl. Протон Н*,

володіючи власним магнітним полем, впливає на протони H' і H'' через валентні електрони. Так як ядро Гідрогену має дві дозволені орієнтації в зовнішньому полі ($1/2$ і $-1/2$), то в місці розташування ядер H' і H'' можуть виникнути два додаткових поля - підсилююче і послаблююче. Тому замість одного сигналу, що відповідає Гідрогену, з'являється два сигнали – т.з. дублет. Відстань між цими сигналами характеризує енергію спін-спінової взаємодії (J), що виражається в Гц. Сигнал H'' також розщеплюється в дублет, але так як протони H' і H'' еквівалентні, то обидва дублета точно поєднуються один з одним.

Ядра H' і H'' незалежно один від одного також можуть орієнтуватися за полем і проти нього, впливаючи на протон. Якщо спіни H' і H'' антипаралельні за полем H_0 , то індуковані ними поля додаються. Якщо вони паралельні, то додаткові поля також додаються, але мають інший напрямок. Третій стан виникає, коли спіни ядер H' і H'' антипаралельні один одному і їх сумарне поле дорівнює нулю. Для протонів H' і H'' однаково вірогідні всі зазначені орієнтації, тому сигнал протона H^* розщеплюється в триплет з інтенсивностями, що співвідносяться як 1:2:1. Відстань між сусідніми сигналами в триплеті і дублеті однакові і рівні константі спін-спінової взаємодії протонів сусідніх груп.

Інтегральні інтенсивності дублета і триплета пропорційні числу протонів, які обумовлюють ці сигнали, тобто відносяться як 2:1. Для визначення мультиплетності і інтенсивності сигналів виявлена загальна закономірність. Мультиплетність сигналу (M) залежить від оточення протона: якщо в сусіднього атома є N -протонів, то мультиплетність виражається формулою $M=N+1$.

Співвідношення інтенсивності сигналів визначається правилом біному Ньютона (трикутником Паскаля). Розподіл інтенсивності всередині мультиплета симетричний відносно центру; відстань між піками однакова.

Константа спін-спінової взаємодії залежить найбільше від гібридизації атома Карбону (зростає зі збільшенням s -характеру зв'язку), від числа і електронегативності замісників при атомі Карбону (зростає з ростом електронегативності замісників).

Для спектрів I порядку КССВ (в Гц) знаходять прямим вимірюванням відстані між піками мультиплета. Хімічний зсув протона при наявності спін-спінової взаємодії визначається відстанню від центру мультиплета до сигналу стандарту.

Значення КССВ не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля H_0 . Воно визначається тільки природою взаємодіючих ядер, характером і числом зв'язків через які передається ця взаємодія, а також геометрією молекули. Чим більше цих зв'язків, тим, як правило, менше константа.

Інтегральна інтенсивність

При віднесенні сигналу в спектрі ЯМР до тієї чи іншої групи необхідно враховувати його інтенсивність, яка пропорційна числу магнітноквівалентних протонів. Інтенсивність сигналу на діаграмах можна визначити за площею відповідного сигналу. Лінію в спектрі ЯМР, за якою

визначають кількість протонів Гідрогену, називають інтегральною кривою. Так, в спектрі етанолу (рис. 8.14) співвідношення інтегральної інтенсивності ліній, або просто інтегралів, протонів метиленової (CH_2), гідроксильної (OH) і метильної (CH_3) груп становить 2:1:3, що відповідає числу протонів в кожній групі.

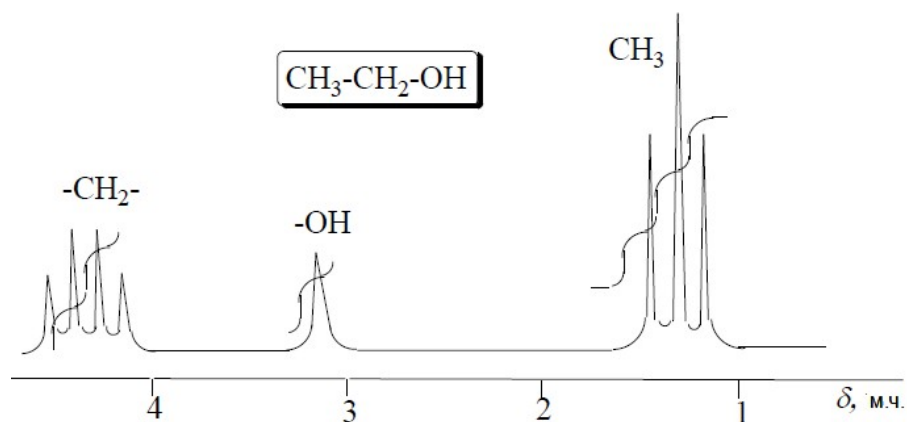


Рис. 8.14. Спектр ЯМР ^1H етилового спирту.

8.3. Інструментальне обладнання

Починаючи з 1953 р, коли з'явився перший спектрометр ЯМР, використовували спектрометри з постійними магнітами і електромагнітами з величиною поля 1,41; 1,87; 2,20 і 2,35 Тл, що відповідає частотам 60, 80, 90 і 100 МГц відповідно для спостереження протонів. Необхідність підвищення роздільної здатності і чутливості, привела до широкого використання в даний час приладів з робочою частотою 300 до 600 МГц. Всі спектрометри з робочою частотою вище 100 МГц мають в своїй основі надпровідні магніти (соленоїди) і працюють в імпульсному режимі. Іншими основними вимогами, крім сильного поля і високої стабільності відношення поле/частота, є однорідність поля і комп'ютерний інтерфейс.

Зразок часто є розчином досліджуваної речовини в дейтерованому розчиннику в скляній ампулі зовнішнім діаметром 5 мм. Його поміщають в датчик, який містить передавальну і приймальну котушки і турбіну для обертання ампули навколо її вертикальної осі для усереднення неоднорідності поля.

Спектрометр ЯМР стаціонарного типу (рис. 8.15) складається з керуючої консолі, магніту і двох ортогональних дротяних котушок, які служать антенами для високочастотного випромінювання, зазвичай використовують електромагніти або постійні магніти. Котушка передавача з'єднана з високочастотним передавачем, приймальна котушка є високочастотним підсилювачем і з'єднана з електронним детектором.

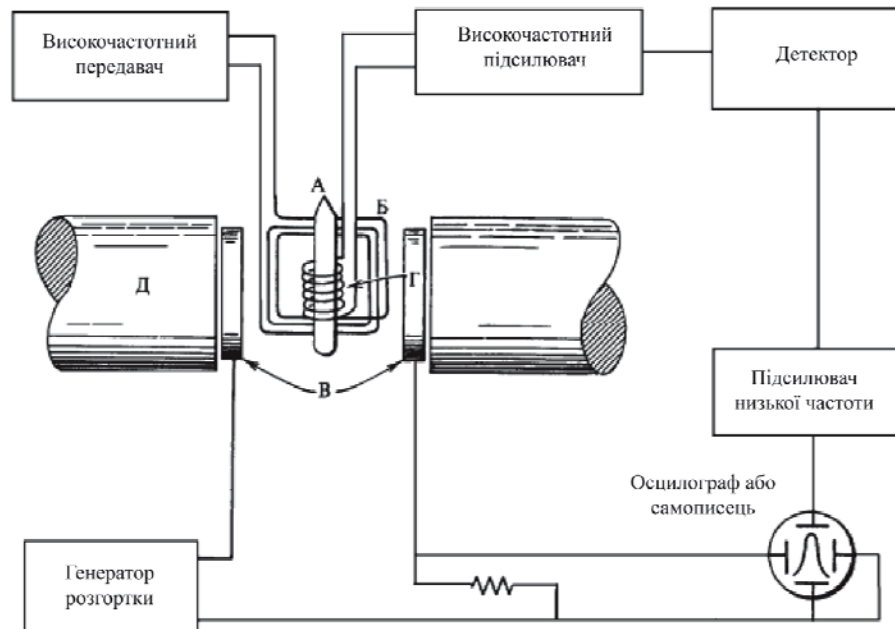


Рис.8.15. Принципова схема спектрометра ЯМР безперервного типу. Ампула перпендикулярна осі z магніту: А - ампула, Б - котушка передавача, В - котушки розгортки, Г - котушка приймача, Д - магніт.

У пристрої спектрометра з надпровідним магнітом (рис. 8.16) ампула в електромагнітах обертається під прямим кутом до осі z, яка розташована горизонтально, а ампула в надпровідних магнітах розташовується в осерді соленоїда і обертається навколо осі z, яка розташована вертикально. Приймочна й передавальна котушки пов'язані між собою через ядра зразка. Протонний спектр, що отримується шляхом сканування в безперервному або імпульсному режимі в постійному магнітному полі, складається з серії сигналів, площі яких пропорційні числу протонів. Підрахунок кількості протонів за допомогою інтегрування корисний для визначення молярної формули, виявлення прихованих сигналів, контролю чистоти зразка і проведення кількісного аналізу.

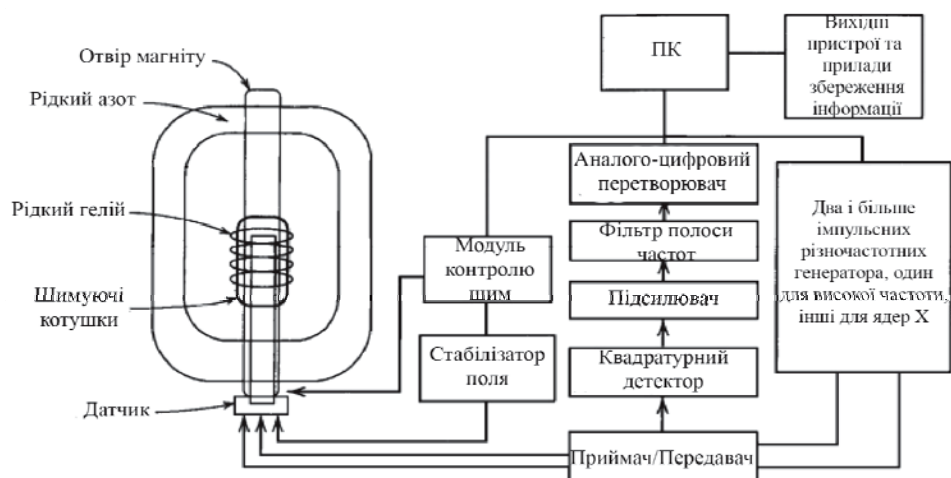


Рис. 8.16. Принципова схема спектрометра ЯМР з перетворенням Фур'є і надпровідним магнітом.

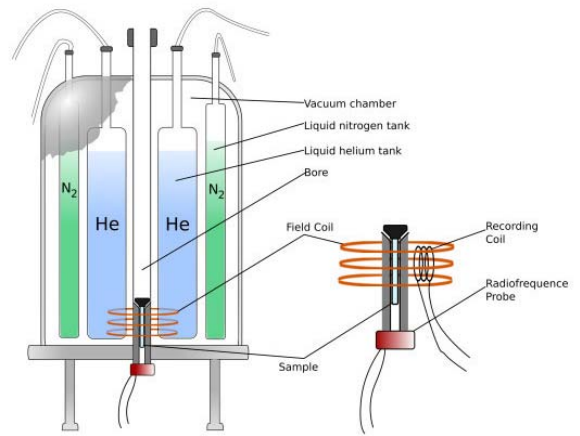


Рис. 8.17. Зображення та схема спектрометра ЯМР

Таким чином, «ідеальний» розчинник повинен бути апротонним, інертним, низькокиплящим і недорогим, наприклад, дейтерохлороформ (CDCl_3). Маленький вузький протонний сигнал від домішкового хлороформу (CHCl_3) заважає в дуже рідкісних випадках. Для дуже розбавлених зразків доступний CDCl_3 100% -ної ізотопної чистоти. В спектрах ЯМР можуть виникати сліди звичайних лабораторних розчинників. Джерелами забруднення зразка також можуть служити домішки водопровідної води, сталевих волокон, частинки від металевих шпателів і наповнювачів колонок, мастила і пластифікатори (зокрема, фталати). Розчинники для ЯМР слід зберігати в ексікаторах. Оскільки хімічні зміщення вимірюються по відношенню до еталону, то одночасно зі спектром речовини повинен бути отриманий і спектр зразка. Речовини, що використовуються як еталон, не повинні взаємодіяти з зразком.

4. Сфери застосування

На сьогодні ЯМР-спектроскопія – важливий метод вивчення в хімії та біології. Одним з напрямків ЯМР-спектроскопії – структурне дослідження органічних сполук:

- дозволяє визначати просторову структуру молекули;
- дає можливість вивчати рухливість молекул;
- розрізняти окремі компоненти сумішей по їх рухливості;
- є важливим методом для встановлення правильності синтезованого препарату.

Крім того, явище ЯМР знайшло застосування в медицині - магнітно-резонансна томографія (МРТ), яка є методом візуалізації для клінічної діагностики. Один з основних напрямків застосування МРТ - діагностика онкологічних захворювань, виявлення пухлин.

8.5. Ідентифікація органічних сполук

Протони **алканів**, як найбільш екрановані, резонують в сильному полі в області від 0,8 до 1,8 м.ч. У більшості випадків інтенсивні сигнали метильних груп алканових ланцюгів з δ близько 1 м.ч.

Близькість хімічних зсувів сигналів протонів груп CH_3 (0,8 до 1,0 м.ч.), CH_2 (від 1,1 до 1,6 м.ч.) і CH (від 1,4 до 1,8 м.ч.), а також спін-спінове розщеплення цих сигналів призводить до появи складних важко розшифровуються мультиплетів.

Спектри **циклоалканів** гранично прості і представляють собою один вузький синглет, який свідчить про еквівалентність протонів груп CH_2 . Протони резонують в області від 1,4 до 1,9 м.ч. При наявності в кільці алкільних замісників протони кільця стають нееквівалентними, що призводить до значного ускладнення спектра.

У **алкенів** вінільні протони резонують в більш слабкому полі в порівнянні з протонами алкільних груп. Хімічні зсуви протонів в спектрах ЯМР зазвичай потрапляють в область від 4,5 до 6,5 м.ч.

У **алкіну** протони при потрійній зв'язку проявляються у вигляді сигналів в порівняно сильному полі (від 2,3 до 2,9 м.ч.). У сильнопольній (правій) частині спектра з $\delta < 2$ м.ч.

Ароматичні сполуки характеризуються незвичайним значенням хімічних зсувів протонів, пов'язаних з атомами Карбону ароматичного кільця (від 6,5 до 8,5 м.ч.). Ці сигнали знаходяться в більш слабкому полі порівняно з сигналами протонів, пов'язаних з атомом в *sp*²-гібридизованому стані алкенів, диєнів і циклоалкенів (від 4 до 6 м.ч.). У бензені все атоми Гідрогену еквівалентні і проявляються у вигляді вузького синглету.

Атомом галогену, визначається дезекрануванням протонів внаслідок зменшення електронної густини навколо ядра протона. Збільшення негативного індуктивного ефекту галогену від йоду до фтору в ряду сполук CH_3I , CH_3Br , CH_3Cl , CH_3F призводить до послідовного зсуву сигналу протонів метильної групи в слабке поле - 2,1; 2,6; 3,1 і 4,3 м.ч. відповідно.

Резонансний сигнал протонів **ОН-групи спиртів**, в результаті утворення водневих зв'язків і відсутність спін-спінової взаємодії через швидкий хімічний обмін, спостерігається у вигляді розширеного синглету в інтервалі від 0,5 до 4,5 м.ч.

В спектрах ЯМР **альдегідів** найбільш характеристичним є сигнал протону альдегідної групи в інтервалі від 9,4 до 10,4 м.ч.

Карбонові кислоти в неполярних розчинниках існують у вигляді стабільних, зв'язаних водневим зв'язком димерів, навіть при високому розведенні. Карбоксильний протон дає сигнал в характеристичній області від 10 до 13 м.ч., і його положення слабо залежить від концентрації.

Алкани

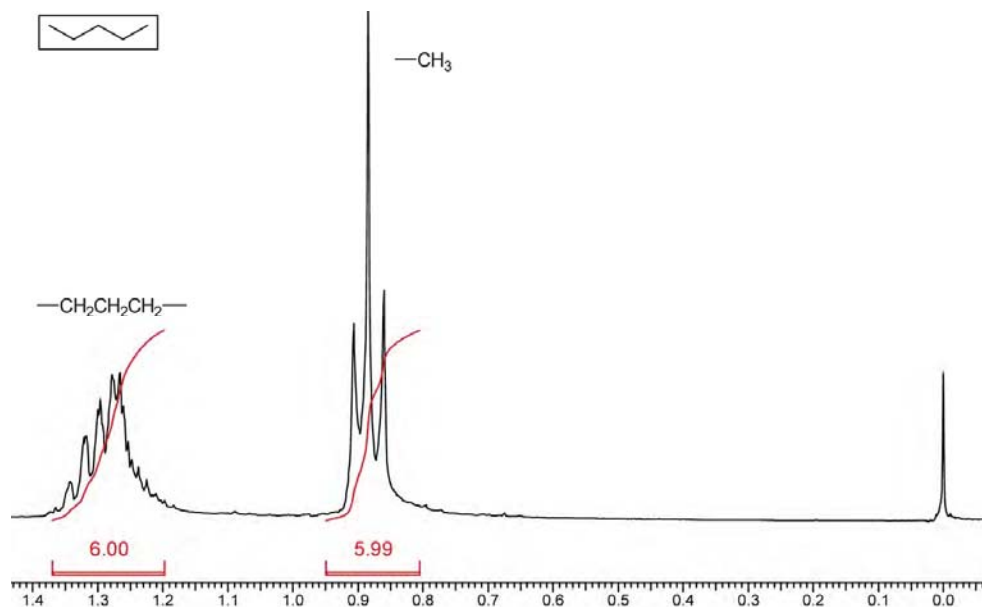


Рис. 8.18. Спектр ЯМР ^1H пентану

У спектрі ЯМР ^1H пентану (рис. 8.18) спостерігаються 2 групи сигналів – мультиплет з центром 1.28 м.ч. (6H) і триплет з центром 0.88 м.ч. (6H). Останній сигнал належить двом метильним групам (ССВ CH_2CH_3). Сигнал при 1.28 м.ч. може належати $-\text{CH}_2-$ і/або $>\text{CH}-$ фрагментам.

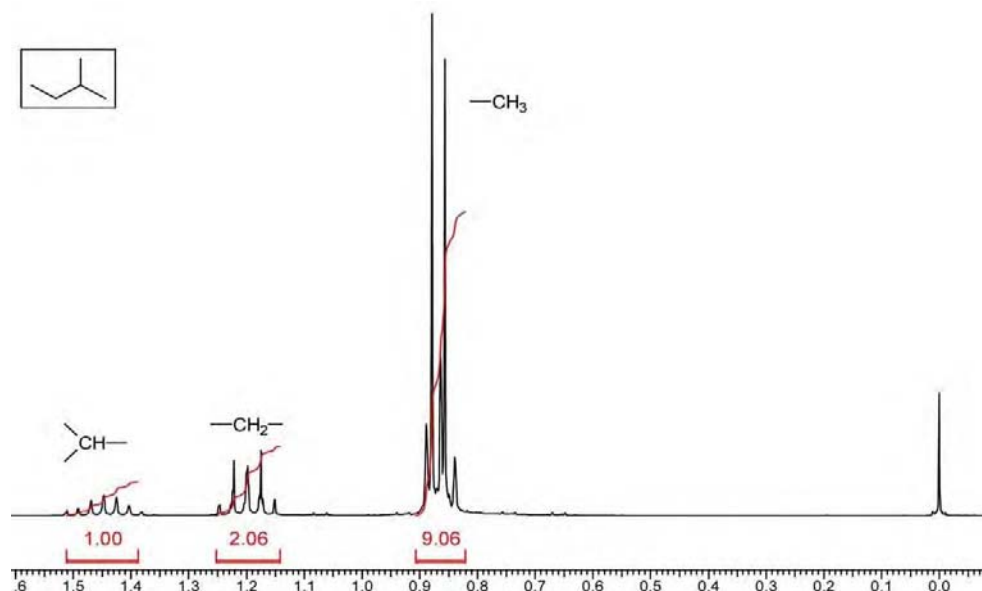


Рис. 8.19. Спектр ЯМР ^1H 2-метилбутану

Спектр ЯМР ^1H 2-метилбутану (рис. 8.19.) містить мультиплет з центром 1.48 м.ч. (1H), який відповідає фрагменту $>\text{CH}-$; мультиплет в області 1.2 м.ч. (2H), що відповідає $-\text{CH}_2-$ групі; накладені один на одного дублет і триплет в області сигналів метильних груп, яким відповідають фрагменти CH_2CH_3 і $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Алкени

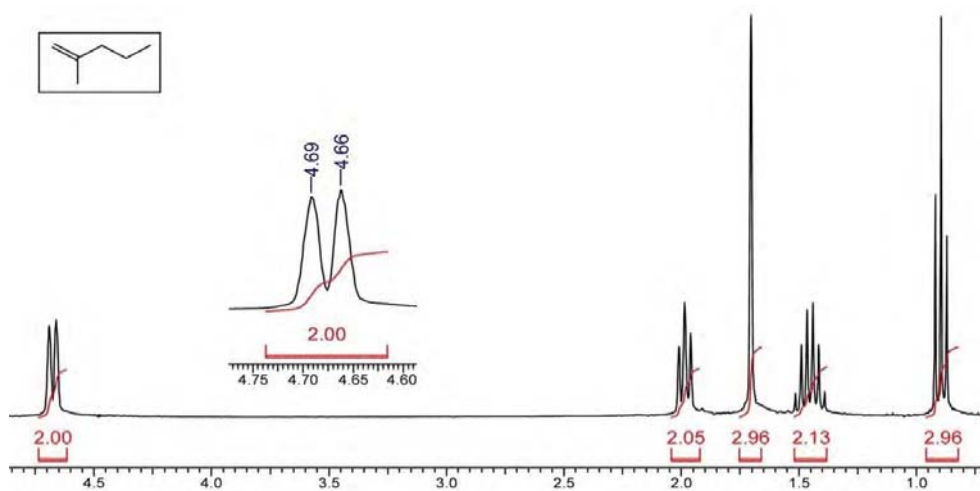


Рис. 8.20. Спектр ЯМР ^1H 2-метилпент-1-ену

У спектрах алкенів (рис. 8.20) спостерігаються сигнали при 4.69 м.ч. і 4.66 м.ч. (2H), які характерні для термінальних протонів подвійного зв'язку, $=\text{CH}_2$. Крім того, молекула містить метильну групу, яка зв'язана з подвійним зв'язком – синглет при 1.7 м.ч. (3H). Інші сигнали належать н-пропільній групі: триплет в області алільних протонів, при 1.95 м.ч. (2H), мультиплет при 1.45 м.ч. (2H) і триплет при 0.9 м.ч. (3H).

Алкіни

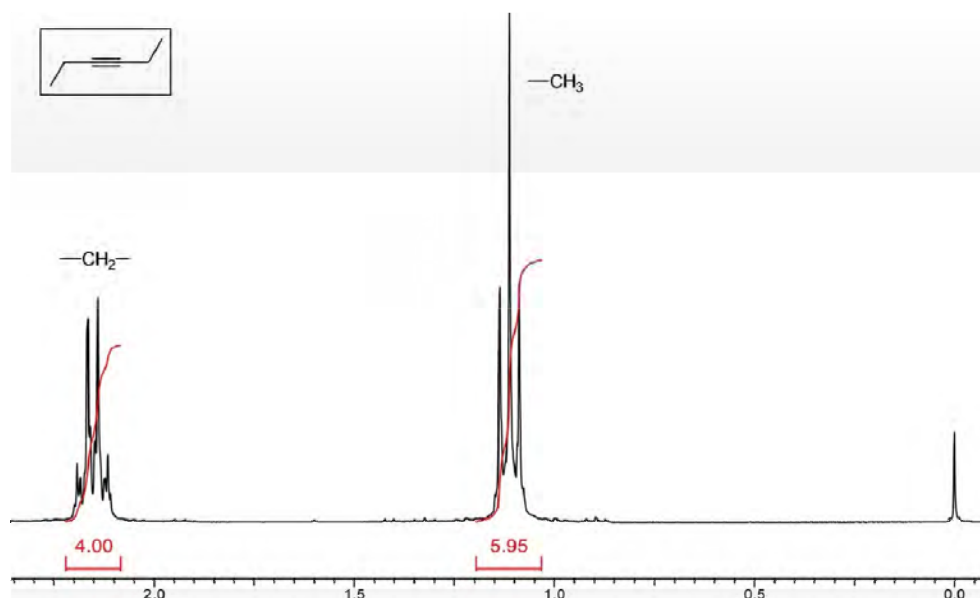


Рис. 8.21. Спектр ЯМР ^1H гекс-3-іну

У спектрі ЯМР ^1H гекс-3-іну (рис. 8.21) спостерігається квадруплет при 2.15 м.ч. (4H) і триплет при 1.11 м.ч. (6H), що відповідає етильній групі. Інші сигнали - відсутні.

8.6. ЯМР ^{13}C -спектроскопія

Використання ЯМР ^{13}C -спектроскопії дозволяє визначати порядок розташування хімічних зсувів, що характерні для різних класів сполук.

Спектр ЯМР ^{13}C реєструється багаторазовим проходженням певної області радіочастотного поля і накопичення сигналів ЯМР у пам'яті записуючого пристрою. Для скорочення часу запису спектра при збереженні високої чутливості сканований інтервал хімічних зсувів зазвичай не перевищує 200 м.д. Якщо спектр невідомої за структурою сполуки, що містить сигнали в області понад 200 м.д. – реєстрацію спектрів ЯМР ^{13}C розширюють.

Хімічні зміщення ^{13}C в основному залежать від типу гібридизації атома Карбону, від електронегативності замісників, а також діамагнітної анізотропії. На вид спектрів суттєвий вплив мають розчинники.

Як розчинники використовують речовини, які мають невелику кількість СН зв'язків у молекулі. Серед таких розчинників слід відмітити: дейтеровані розчинники. При цьому використовуються речовини, що містять в молекулі один або кілька хімічно еквівалентних атомів дейтерію (CDCl_3 , дейтероацетон тощо).

Незаміщені **алкани** характеризуються сигналами в області від 0 до 60 м.ч. Метан - при - 2,5 м.ч. У середині цієї області теоретично можна передбачити хімічні зсуви для окремих атомів ^{13}C у нерозгалужених або розгалужених вуглеводнях з урахуванням замісників:

$$\rho = -2.5 + \sum nA, \quad (8.8)$$

де δ – передбачуваний хімічний зсув для атома Карбону; A – адитивний параметр; n – число атомів Карбону для кожного типу заміщення, -2,5 – хімічний зсув ЯМР ^{13}C для метану.

Алкени (sp^2 -гібридизація атомів Карбону) дають сигнали в діапазоні 110 до 150 м.ч., якщо замісниками є алкіли. Подвійні зв'язки слабо впливають на значення хімічних зсувів sp^3 -гібридизованих атомів Карбону в молекулі.

Як правило, кінцеві $=\text{CH}_2$ -групи дають сигнали в більш сильних полях у порівнянні з внутрішніми $=\text{CH}$ -групами, а сигнали фрагментів (*Z*)- $\text{CH}=\text{CH}$ -знаходяться в більш сильних полях у порівнянні з їх (*E*)-аналогами

Хімічні зсуви ^{13}C :

- на відміну від протонних хімічних зсувів характеристичні;
- піддаються розрахунку за адитивними схемами.

-HC=C-O-	165	145	125	105	85	65	45	25	5
H ₂ C=C-O-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
=CR-CH=	165	145	125	105	85	65	45	25	5
=CH-CH=	165	145	125	105	85	65	45	25	5
=C-O-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
-C≡C-	210	190	170	150	130	110	90	70	50
HC=C-	165	145	125	105	85	65	45	25	5
>C<	165	145	125	105	85	65	45	25	5
>C-O-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>C-N<	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>C-S-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>C-Hal	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>C-CO-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>CH-C<	165	145	125	105	85	65	45	25	5
>CH-O-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>CH-N<	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>CH-S-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>CH-Hal	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>CH-CO-	170	150	130	110	90	70	50	30	10

>C=O	170	150	130	110	90	70	50	30	10
-CHO	170	150	130	110	90	70	50	30	10
-COOH	170	150	130	110	90	70	50	30	10
-COOR, -CONH ₂	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>C=S	210	190	170	150	130	110	90	70	50
-CN	120	100	80	60	40	20	5	0	0
>C=N	165	145	125	105	85	65	45	25	5
>C=N (X-Ar)	165	145	125	105	85	65	45	25	5
=CRO	170	150	130	110	90	70	50	30	10
=CHO	170	150	130	110	90	70	50	30	10
=C=	165	145	125	105	85	65	45	25	5
>C=C<	165	145	125	105	85	65	45	25	5
HC=C<	165	145	125	105	85	65	45	25	5
H ₂ C=C<	170	150	130	110	90	70	50	30	10
>C=C< (Ar)	165	145	125	105	85	65	45	25	5
>C=C< (X-Ar)	165	145	125	105	85	65	45	25	5
>C=CO	170	150	130	110	90	70	50	30	10

М.Д. 230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 10

-CH ₂ -C<	165	145	125	105	85	65	45	25	5
-CH ₂ -O-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
-CH ₂ -N<	170	150	130	110	90	70	50	30	10
-CH ₂ -S	170	150	130	110	90	70	50	30	10
-CH ₂ -Hal	170	150	130	110	90	70	50	30	10
-CH ₂ -CO-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
H ₃ C-C<	165	145	125	105	85	65	45	25	5
H ₃ C-O-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
H ₃ C-N<	170	150	130	110	90	70	50	30	10
H ₃ C-S-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
H ₃ C-CO-	170	150	130	110	90	70	50	30	10
H ₃ C-Hal	170	150	130	110	90	70	50	30	10

10 М.Д. 100 10 80 70 60 50 40 30 20 10 С

Зразки спектрів ЯМР ^{13}C

Алкани

У спектрі спостерігаються сигнали трьох різних атомів С при 34.2, 22.4 і 14.1 м.ч., тобто в області насичених атомів С.

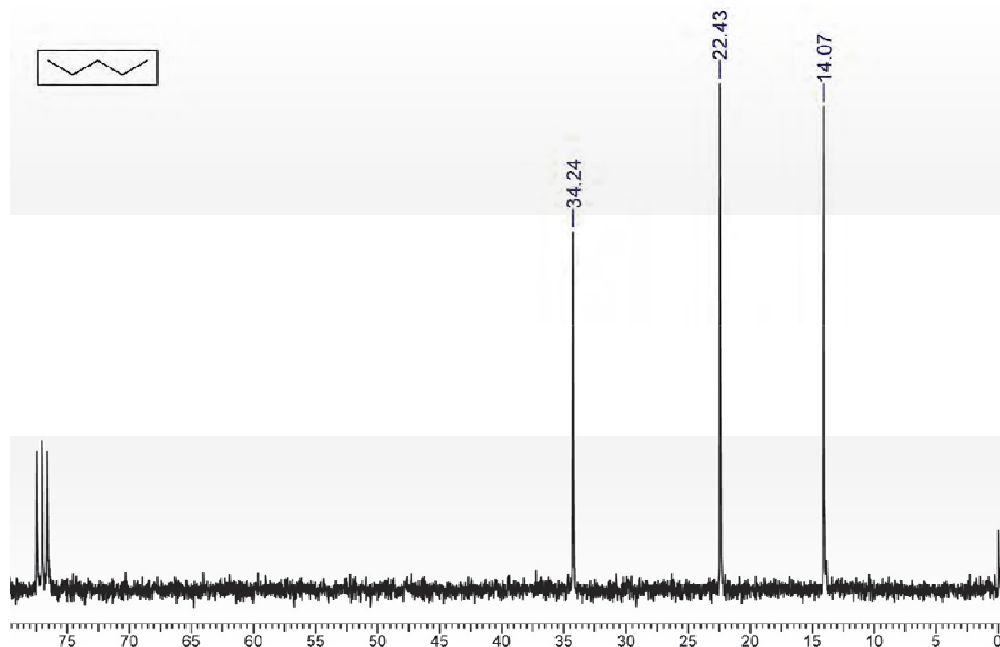


Рис. 8.22. Спектр ЯМР ^{13}C пентану

Алкени

У спектрі реєструються сигнали при 146 ($=\text{C}<$) і 109.7 ($=\text{CH}_2$), а також при 40, 22.3, 20.8 і 13.8 (насичені С).

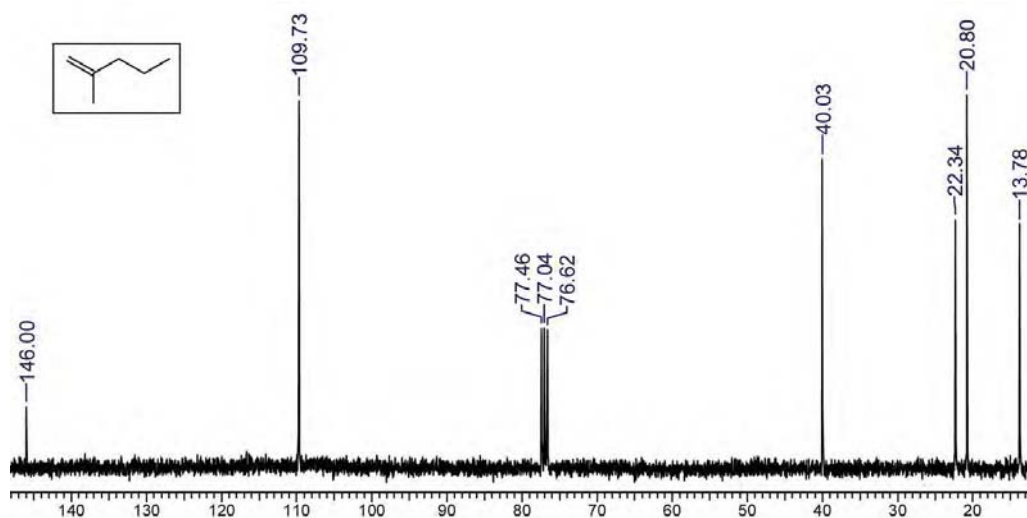


Рис. 8.23. Спектр ЯМР ^{13}C 2-метилпент-1-ену

Алкіни

На спектрі видно, що молекула симетрична - наявно лише 3 сигнали: при 80.9 м.ч. (-C≡C-), 14.4 і 12.4 м.ч (насичені атоми Н).

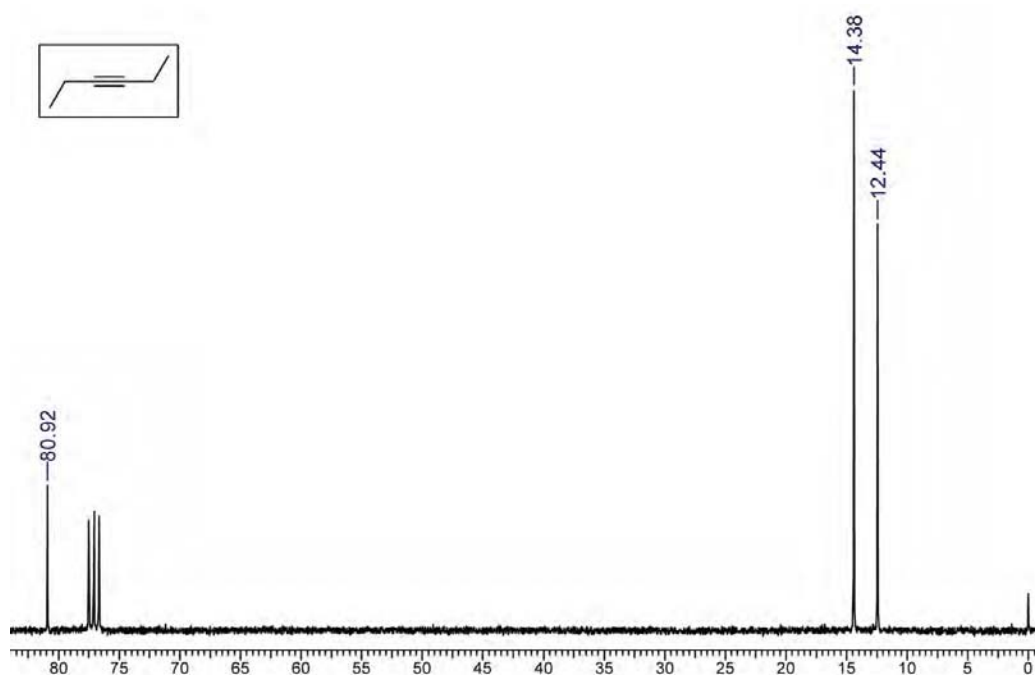


Рис. 8.24. Спектр ЯМР ¹³С гекс-3-іну

Циклоалкани

Наявність циклу свідчать 4 сигнали в алкільній області 34,63, 34,76, 25,36 і 20,74 м.ч.

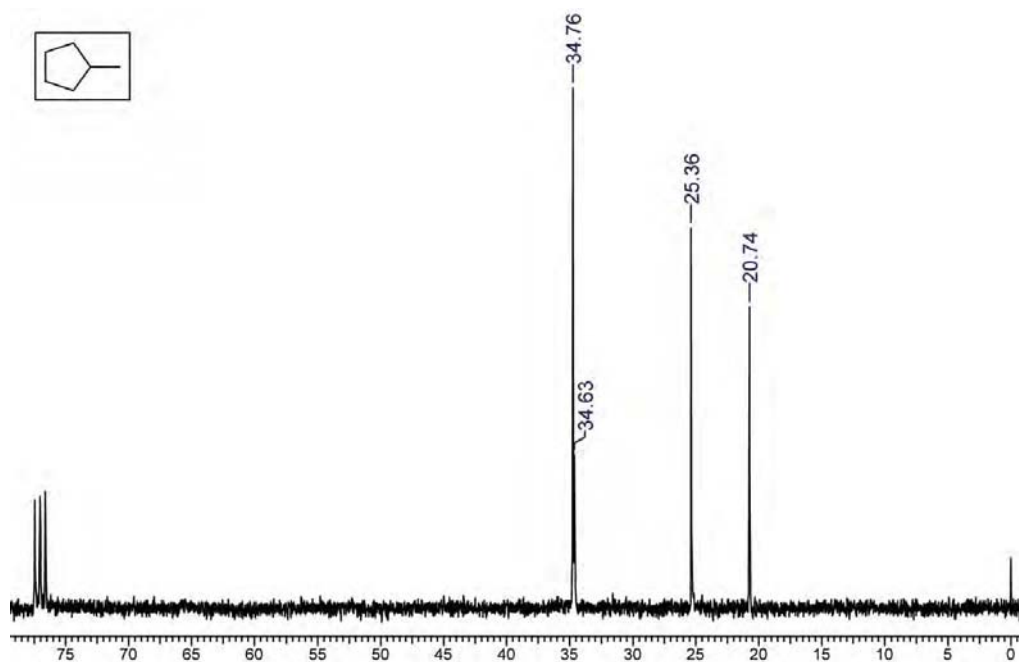


Рис. 8.25. Спектр ЯМР ¹³С 1-метилциклопентану

9. ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС

9.1. Історія відкриття методу

Явище ЕПР було відкрито в 1944 році Євгеном Костянтиновичем Завойським, який виявив, що парамагнітний зразок (наприклад, деякі солі йонів групи феруму), який знаходиться в постійному магнітному полі, може поглинати енергію електромагнітного поля, яке подається на нього. Дане поглинання мало вибіркового (резонансного) характеру, оскільки спостерігається лише при певному співвідношенні між напруженістю постійного магнітного поля і частотою змінного електромагнітного поля. Тому відкрите явище отримало назву електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Ним було виявлено, що якщо на парамагнітний зразок, який поміщений в постійне магнітне поле, подіяти слабким змінним електромагнітним полем, то при певному співвідношенні між напруженістю H_0 постійного магнітного поля і частотою ν змінного поля спостерігається поглинання енергії електромагнітного поля.



Рис. 9.1. Євгеном Костянтиновичем Завойським

Парамагнетизм – властивість речовин слабо намагнічуватися в напрямі дії зовнішнього поля (напрямі силових ліній цього поля). Атоми або молекули парамагнетиків мають результуючий магнітний момент, який розглядається як магнітний диполь. При відсутності зовнішнього магнітного поля диполі орієнтуються хаотично і тіло не виявляє ознак намагніченості. При внесенні парамагнетика у магнітне поле магнітні диполі повертаються, орієнтуючись своїм магнітним моментом уздовж зовнішнього поля. Цьому заважає тепловий рух молекул. Кінцевий сумарний магнітний момент одиниці об'єму парамагнетика залежить від величини зовнішнього магнітного поля і від температури.

ЕПР є єдиним способом прямої реєстрації парамагнітних частинок. Спектроскопія ЕПР знайшла своє застосування в безлічі наукових і технічних областей, починаючи з контролю якості та закінчуючи передовими молекулярними дослідженнями в таких різних сферах, як матеріалознавство, структурна біологія і квантова фізика.

9.2. Квантовомеханічна інтерпретація ЕПР

Для з'ясування фізичної картини явища ЕПР розглянемо яким чином постійне магнітне поле H_0 і змінне магнітне поле $H_1(t)$ впливають на енергетичні рівні ізолюваного парамагнітного атома (або йона). Як вже відзначалось, магнітні властивості атома характеризуються значенням квантового числа J – результуючого магнітного моменту. У більшості хімічних і біологічних систем, досліджуваних методом ЕПР, орбітальні магнітні моменти парамагнітних центрів, як правило, або дорівнюють нулю, або практично не мають внеску в реєстровані сигнали ЕПР. Тому заради простоти будемо вважати, що парамагнітні властивості зразка визначаються сумарним спіном атома S .

При відсутності зовнішнього магнітного поля енергія вільного атома не залежить від орієнтації спіна. При включенні зовнішнього магнітного поля H_0 відбувається розщеплення рівня енергії на $2S+1$ підрівнів, що відповідають різним проекціям сумарного спіна S в напрямку вектора H_0 :

$$E(m_s) = m_s g \beta H_0 \quad (9.1)$$

де магнітне спінове квантове число m_s , яке може набувати значень $m_s = S, S-1, \dots, -(S-1), -S$. В найпростішому випадку парамагнітного центру з одним неспареним електроном спін $S = 1/2$.

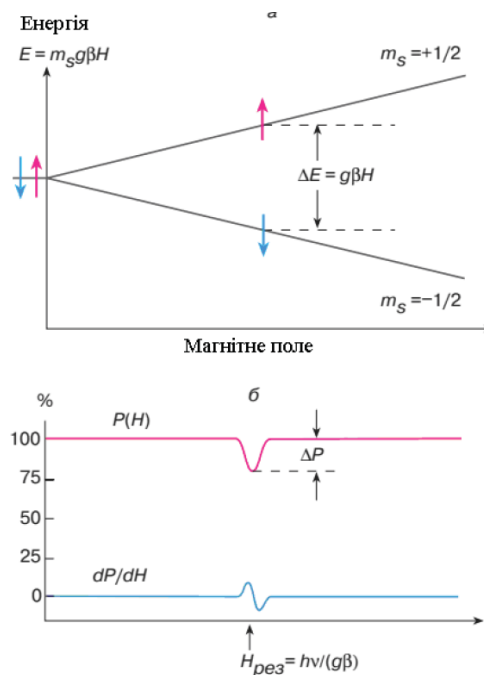


Рис. 9.2. *a* – розщеплення енергетичного рівня електрона в залежності від магнітного поля H_0 ; *б* – залежність потужності P мікрохвильового випромінювання, що пройшло через парамагнітний зразок, від напруженості зовнішнього магнітного поля. Величина $LР$ - резонансне поглинання мікрохвильового випромінювання (сигнал ЕПР). Блакитна крива - перша похідна сигналу ЕПР.

Цьому значенню спіна відповідають два зєсманівських рівня енергії з $m_s = +1/2$ і $-1/2$, розділені інтервалом $\Delta E = g\beta H_0$ (Рис. 9.2).

Якщо енергія квантів електромагнітного випромінювання з частотою ν , що діє на систему спінів в зовнішньому магнітному полі, дорівнює різниці енергій між сусідніми рівнями, тобто $h\nu = \beta H_0$, то таке випромінювання буде викликати переходи між енергетичними рівнями. В цьому випадку змінне електромагнітне поле, що має магнітну компоненту $H_1(t)$, перпендикулярну до статичного поля H_0 , з однаковою ймовірністю може індукувати переходи як знизу вгору, так і зверху вниз. Такі індуковані переходи супроводжуються зміною орієнтації спінів. Згідно квантовомеханічним правилам відбору, можливі лише такі переходи, при яких значення магнітного квантового числа змінюється на величину $\Delta m_s = \pm 1$. Такі переходи називаються дозволеними. Перехід з нижнього рівня на верхній супроводжується поглинанням кванта електромагнітного випромінювання. Перехід з верхнього рівня на нижній призводить до випромінювання кванта з енергією $\Delta E = g\beta H_0$.

У стані термодинамічної рівноваги заселеності нижнього (N_1) і верхнього (N_2) рівнів розрізняються. Згідно з розподілом Больцмана,

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (9.2)$$

де N_1 і N_2 – кількість спінів, що мають значення магнітного квантового числа $m_s = -1/2$ і $+1/2$, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Оскільки нижні енергетичні рівні населені більше верхніх рівнів ($N_2/N_1 < 1$), електромагнітне випромінювання буде частіше індукувати переходи від низу до верху (поглинання енергії), ніж переходи зверху вниз (випромінювання енергії). Тому в цілому буде спостерігатися поглинання енергії електромагнітного поля парамагнітним зразком. Така суть явища ЕПР. Різниця енергій сусідніх зєсманівських рівнів мала ($\Delta E \ll kT$), тому частота випромінювання відповідає мікрохвильовому або радіочастотному діапазону ($\lambda \approx 3$ см при $H_0 \approx 3300$ Е).

До сих пір ми розглядали ідеалізований випадок - систему ізольованих парамагнітних атомів, які не взаємодіють один з одним і з навколишнім середовищем. Така ідеалізація є надзвичайно сильним спрощенням, в рамках якого можна повністю пояснити резонансне поглинання електромагнітного випромінювання. Дійсно, у міру поглинання енергії електромагнітного поля зразком відмінність в заселеності енергетичних рівнів буде зникати. Це означає, що число індукованих переходів від низу до верху (поглинання енергії) стане зменшуватися, а число переходів зверху вниз (випромінювання) – зростати. Після того, як заселеності верхнього і нижнього рівнів зрівняються ($N_1 = N_2$), число поглинутих квантів стане рівним числу випромінених квантів. Тому в цілому поглинання енергії електромагнітного випромінювання не повинно спостерігатися. Однак, насправді, це не так.

Для того, щоб зрозуміти, чому в умовах резонансу парамагнітна система поглинає енергію електромагнітного поля, необхідно врахувати явище магнітної релаксації. Суть цього явища полягає в тому, що парамагнітні частинки можуть обмінюватися енергією один з одним і

взаємодіяти з оточуючими їх атомами і молекулами. Так, наприклад, в кристалах спіни можуть передавати свою енергію кристалічній решітці, в рідинах – молекулам розчинника. В усіх випадках, незалежно від агрегатного стану речовини, за аналогією з кристалами прийнято говорити, що спіни взаємодіють з ґраткою. У широкому сенсі слова термін «ґратка» відноситься до усіх теплових ступенів свободи системи, яким спіни можуть швидко віддавати поглинуту ними енергію. Завдяки швидкій безвипромінювальній релаксації спінів в системі встигає відновлюватися практично рівноважне співвідношення заповнення зєсманівських підрівнів, при якому заповнення нижнього рівня вище заповнення верхнього рівня, $N_2/N_1 = \exp(-\Delta E \ll kT) < 1$. Тому число індукованих переходів від низу до верху, що відповідають поглинанию енергії, буде завжди перевищувати число індукованих переходів зверху до низу, тобто резонансне поглинання енергії електромагнітного випромінювання буде переважати над випромінюванням.

9.3. Класична інтерпретація ЕПР

Припустимо, що парамагнітні властивості зразка визначаються магнітними моментами μ_i часток, що входять до нього, наприклад магнітних моментів неспарених електронів парамагнітних атомів або молекул. При відсутності зовнішнього магнітного поля магнітні моменти окремих парамагнітних часток орієнтовані хаотично, тому сумарний магнітний момент зразка дорівнює нулю. У зовнішньому магнітному полі H_0 зразок намагнічується, тобто виникає сумарний магнітний момент M , який не дорівнює нулю і орієнтований у напрямку поля.

Поведінку магнітного моменту M в зовнішньому магнітному полі H_0 можна порівняти з рухом магнітної дзиґи, що має механічний момент кількості руху J . Магнітний момент дзиґи пропорційний його механічному моменту: $M = \gamma J$ (в разі електрона вектори M і J орієнтовані в протилежні сторони, тобто $\gamma < 0$). У магнітному полі H_0 на дзиґу діє обертальний момент, який визначається векторним добутком $[M(t) \times H_0]$. Рівняння руху магнітного моменту M в постійному магнітному полі H_0 має вигляд:

$$\frac{dM(t)}{dt} = \gamma [M(t) \times H_0] \quad (9.2)$$

де γ – відношення магнітного моменту до механічного. З цього рівняння випливає, що магнітний момент M буде прецесувати (здійснювати кругові обертання) навколо вектора H_0 з круговою частотою $\omega_L = -\gamma H_0$. Це явище називається ларморівською прецесією.

Припустимо тепер, що поміщений в постійне магнітне поле H_0 зразок опромінюється порівняно слабким змінним електромагнітним полем, у якого вектор магнітного поля $H_1(t)$ перпендикулярний постійному магнітному полю H_0 ($H_1 \perp H_0$ і $|H_1| \ll |H_0|$).

Припустимо також, що змінне поле $H_1(t)$ поляризоване по колу, тобто вектор $H_1(t)$ обертається в площині xy з круговою частотою $\omega_1 = 2\pi\nu_1$. Це означає, що тепер на магнітний момент M буде діяти додатковий

обертальний момент $[M(t) \times H_1]$, що створюється змінним магнітним полем. Якщо частота електромагнітного випромінювання ω_I сильно відрізняється від частоти ларморівської прецесії ω_L , то змінне поле $H_1(t)$ не надаватиме істотного впливу на прецесію вектора M . У цьому випадку різниця фаз між векторами $M(t)$ і $H_1(t)$ непостійна, тому середнє за часом значення додаткового обертального моменту $[M(t) \times H_1(t)]$ дорівнюватиме нулю. Однак у міру наближення частоти змінного електромагнітного поля ω_I до частоти ларморівської прецесії ω_L вплив змінного поля $H_1(t)$ на рух вектора M буде ставати помітніше. При збігу частот ω_I і ω_L вектори $M(t)$ і $H_1(t)$ будуть обертатися синхронно. Це означає, що в умовах резонансу ($\omega_I = \omega_L$) абсолютна величина додаткового обертального моменту $[M(t) \times H_1(t)]$ буде постійна і завжди відмінна від нуля. Тому навіть слабе змінне поле $H_1(t)$ може істотно впливати на прецесію вектора намагніченості $M(t)$. Під дією змінного поля $H_1(t)$ кут прецесії B стане періодично змінюватися: вектор намагніченості $M(t)$ буде то наближатися до площини xu , то віддалятися від неї.

Таким чином енергія магнітного моменту M в зовнішньому магнітному полі залежить від його орієнтації, $E = -(M \times H) = -|M| \times |H| \cos B$. Відхилення вектора намагніченості $M(t)$ від осі z (збільшення кута прецесії B) відповідає збільшенню енергії парамагнетика, яке відбувається за рахунок поглинання енергії змінного магнітного поля $H_1(t)$. Наближення вектора $M(t)$ до осі z (зменшення кута B) супроводжується зниженням енергії магнітного моменту M , яка буде виділятися в формі електромагнітного випромінювання з резонансною частотою $\omega_I = \omega_L$. Таким чином, якщо відволіктися від процесів магнітної релаксації, то виявляється, що протягом напівперіоду, коли вектор $M(t)$ наближається у напрямку до вектору зовнішнього магнітного поля H_0 , енергія змінного магнітного поля випромінюватиметься зразком, а під час наступного напівперіоду - поглинатися. Тому, здавалося б, в цілому парамагнітний зразок не повинен поглинати енергію електромагнітного випромінювання. Однак спіни можуть безвипромінювально (у вигляді тепла) віддавати поглинуту ними енергію решітці, в результаті чого резонансне поглинання енергії буде переважати над випромінюванням. Так можна пояснити явище ЕПР в рамках класичної (неквантової) фізики.

Потрібно зауважити, що умовою резонансного поглинання енергії електромагнітного випромінювання є не тільки рівність частот ω_I і ω_L , але і збіг напрямку кругової поляризації змінного поля $H_1(t)$ з напрямком прецесії вектора намагніченості $M(t)$ в полі H_0 . На практиці користуються лінійно поляризованим електромагнітним випромінюванням, яке завжди можна представити у вигляді суперпозиції двох випромінювань однакової частоти, поляризованих по колу, але що обертаються в різні сторони. Спектрометри ЕПР влаштовані так, що зі зразком взаємодіє тільки правильно поляризована компонента.

Відкриттю ЕПР передували кілька робіт видатних фізиків. Ще в 1922 році А. Ейнштейн і П. Еренфест казали про можливість переходів між магнітними енергетичними підрівнями атомів під дією випромінювання. Виходячи з цього, Я. Г. Дорфман в 1923 році передбачив резонансне

поглинання електромагнітного випромінювання парамагнетиками. Голландський фізик К.Й. Гортер намагався безпосередньо зареєструвати резонансне поглинання енергії парамагнетиками калориметричним методом, заснованим на вимірі теплового ефекту. Однак цей метод виявився недостатньо чутливим. Вперше зареєструвати сигнали ЕПР вдалося Є.К. Завойському, який скористався для цього радіотехнічним методом і розробив відповідну високочутливу апаратуру. Першу теоретичну інтерпретацію явища ЕПР як індукованого резонансного переходу між сусідніми зееманівськими рівнями дав Я.І. Френкель.

9.4. Інструментальне обладнання

Є.К. Завойський проводив свої перші вимірювання радіохвиль електромагнітного випромінювання ($\lambda \approx 25$ м), якому відповідає резонансне значення магнітного поля $H_{\text{рез}} = hv/(g\beta) \approx 4E$. Потім він використовував мікрохвильове випромінювання і спостерігав резонансне поглинання енергії в полях близько $1000E$. надалі діапазон випромінювань, що використовуються для реєстрації ЕПР, істотно розширився. В даний час в спектрометрах ЕПР найчастіше використовують джерела електромагнітного випромінювання в інтервалі довжин хвиль $\lambda \approx 2$ мм - 10 см, що відповідає діапазону надвисоких частот (НВЧ).

Експериментально підібрати умови парамагнітного резонансу можна двома способами. Помістивши зразок в постійне магнітне поле H_0 , можна потім поступово змінювати частоту електромагнітного випромінювання. Після досягнення резонансної частоти зразок почне поглинати енергію. Саме так були влаштовані найперші спектрометри ЕПР. Однак змінювати частоту мікрохвильового випромінювання в широкому діапазоні вельми непросто. Тому в подальшому стали використовувати інший, технічно набагато більш простий і зручний спосіб, коли при постійному значенні частоти ν змінного поля повільно змінюють магнітне поле, домагаючись тим самим виконання умови резонансу $h\nu = g\beta H_{\text{рез}}$.

Схема найпростішої установки для реєстрації ЕПР представлена на рис. 9.3.

Спектрометри ЕПР включають в себе в якості обов'язкових елементів такі пристрої:

1. Генератор електромагнітного випромінювання (зазвичай для цієї мети використовують пристрої, які називаються Клістри). В сучасних спектрометрах ЕПР найчастіше використовується випромінювання трисантиметрового діапазону НВЧ ($\lambda \approx 3$ см), яке відповідає частоті $\nu = 10^{10}$ Гц.
2. Хвилеводи – порожнисті металеві труби, що мають у перетині прямокутну форму. Хвилеводи призначені для передачі електромагнітного НВЧ-випромінювання від генератора до зразка і від зразка до детектора потужності НВЧ.

3. Об'ємні резонатори, всередині яких концентрується енергія електромагнітного випромінювання. У центральній частині резонатора поміщається досліджуваний зразок.

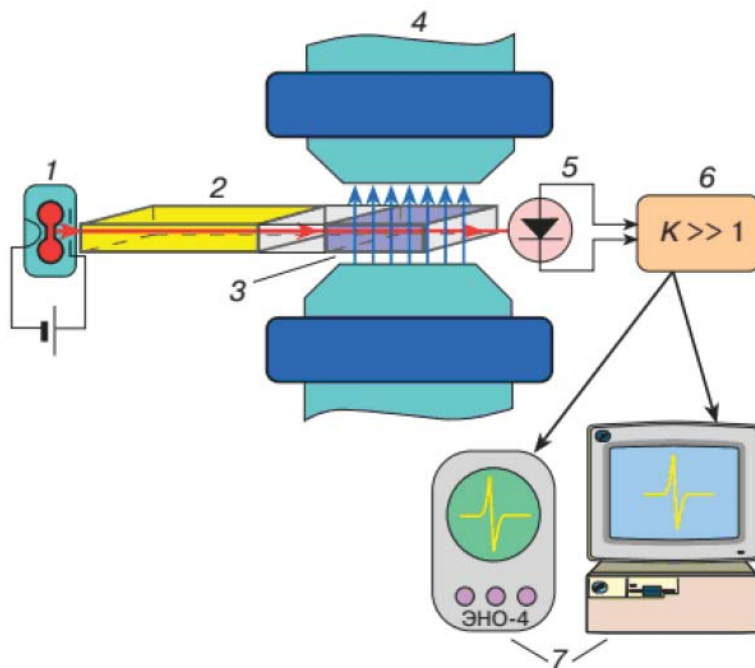


Рис. 9.3. - схема спектрометра ЕПР: 1 - генератор мікрохвильового випромінювання, 2 - хвилевод, 3 - резонатор, 4 - магніт, 5 - детектор мікрохвильового випромінювання, 6 - підсилювач сигналу ЕПР, 7 - реєструючі пристрої (ЕОМ або осцилограф)

4. Електромагніт, в проміжку якого знаходиться резонатор. Змінюючи струм, що проходить крізь обмотку електромагніту, можна регулювати напруженість магнітного поля в зазорі електромагніту. Для створення сильних магнітних полів ($H \approx 50$ кЕ), які необхідні для створення умов резонансу при використанні короткохвильового випромінювання СВЧ ($\lambda \approx 2$ мм), в даний час використовують магніти із надпровідним соленоїдом.
5. Детектор електромагнітного випромінювання.
6. Електронний підсилювач сигналу, що видається детектором.
7. Реєструючий пристрій (осцилограф, самописець або ЕОМ), на яке подається сигнал ЕПР.

У спектрометрах прохідного типу, які конструктивно найбільш прості, безпосередньо реєструють потужність P випромінювання СВЧ, що потрапляє на детектор після проходження випромінювання через резонатор із зразком. При цьому вимірюють залежність потужності випромінювання, що пройшло, від напруженості поля H_0 , тобто залежність $P=P(H_0)$. Якщо діапазон змін магнітного поля H_0 включає в себе резонансне значення $H_{рез}$, то при досягненні величини поля $H_0=H_{рез}$ потужність випромінювання, що потрапляє на детектор, буде зменшуватися. Зменшення струму детектора, що

називається сигналом ЕПР, є свідченням того, що досліджувана система містить парамагнітні частинки.

Для підвищення чутливості спектрометрів застосовують більш складні схеми реєстрації сигналів ЕПР. Зокрема, у всіх сучасних спектрометрах ЕПР використовується принцип високочастотної модуляції поля H_0 , коли на поле, що змінюється лінійно H_0 , накладається слабе модуляційне поле H_m , змінюється за синусоїдальним законом. В результаті на виході спектрометра з'являється сигнал ЕПР, що представляє собою першу похідну поглинання НВЧ від поля H_0 , тобто $\delta P/\delta H_0$. Використання цього та інших конструктивних прийомів дозволяє істотно підвищити чутливість і роздільну здатність спектрометрів ЕПР.

9.5. Основні характеристики спектрів ЕПР

Розглянемо коротко деякі характеристики сигналів ЕПР, які можуть давати важливу інформацію про природу і електронну структуру парамагнітних частинок.

g-Фактор

Положення лінії в спектрі ЕПР характеризується величиною g -фактора. Резонансне значення магнітного поля обернено пропорційно g -фактору, $H_{\text{рез}} = hv/(g\beta)$. Вимірювання величини g -фактора дає важливу інформацію про джерело сигналу ЕПР. Як було сказано вище, для вільного електрона $g=2$. З урахуванням поправки, обумовленої впливом флуктуацій електрон-позитронного вакууму, ця величина складає $g=2,0023$. У дуже багатьох важливих випадках (органічні вільні радикали, парамагнітні дефекти кристалічних решіток та ін.) величини g -факторів відрізняються від чисто спінового значення не більше ніж в другому знаку після коми. Однак це не завжди так. Парамагнітні частки, досліджувані методом ЕПР, як правило, не є вільними атомами. Вплив анізотропних електричних полів, що оточують атоми, розщеплення зеєманівських рівнів в нульовому зовнішньому магнітному полі і інші ефекти часто призводять до суттєвих відхилень g -фактора від чисто спінового значення і до його анізотропії (залежності g -фактора від орієнтації зразка в зовнішньому магнітному полі).

Значні відхилення g -факторів від чисто спінового значення $g=2,0023$ спостерігаються при наявності досить сильної спін-орбітальної взаємодії.

Тонка структура спектрів ЕПР

Якщо спіновий і орбітальний моменти в атомі відмінні від нуля, то за рахунок взаємодії спінового і орбітального моментів (спін-орбітальна взаємодія) енергетичні рівні можуть додатково розщепитися. В результаті цього вид спектра ЕПР ускладниться і замість однієї спектральної лінії в спектрі ЕПР з'являться кілька ліній. У цьому випадку говорять про те, що спектр ЕПР має тонку структуру. При наявності сильної спін-орбітальної взаємодії розщеплення зеєманівських рівнів може спостерігатися навіть при відсутності зовнішнього магнітного поля.

Проілюструємо появу тонкої структури на прикладі спектра ЕПР хромових квасців. Йон Cr^{3+} має сумарний спин $3/2$ (три неспарених електрона), отже, можливі чотири значення магнітного квантового числа: $m_S = 3/2, 1/2, -1/2$ і $-3/2$. У хромових квасцях сильний спин-орбітальний зв'язок і електрична анізотропія кристалічної решітки призводять до того, що розщеплення енергетичного рівня відбувається в нульовому полі, при цьому енергетичний рівень розщеплюється на два рівня, що відповідають значенням $m_S = \pm 3/2$ і $\pm 1/2$ (рис. 9.4).

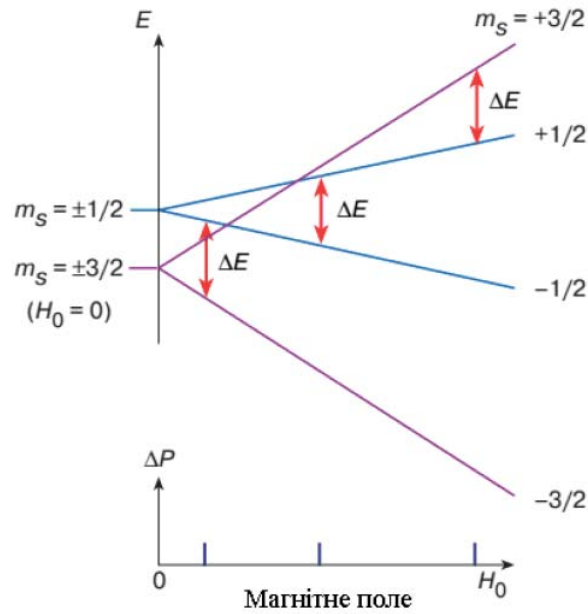


Рис. 9.4. Схема енергетичних рівнів йонів Cr^{3+} , що ілюструє виникнення тонкої структури спектра ЕПР

У магнітному полі кожен з цих рівнів розщеплюється на два підрівні. З огляду на правило відбору для переходів між електронними зееманівськими рівнями ($\Delta m_S = \pm 1$), отримаємо схему електронних переходів, показану на рис. 9.4. З цієї схеми видно, що умова резонансу ($\Delta E = g\beta H$) буде виконуватися при трьох різних значеннях магнітного поля, завдяки чому в спектрі ЕПР з'являться три резонансні лінії, тобто виникне тонка структура спектра ЕПР.

Надтонка структура спектрів ЕПР

Якщо крім неспарених електронів досліджуваний парамагнітний зразок містить атомні ядра, що володіють власними магнітними моментами (^1H , ^2O , ^{14}N , ^{13}C і т.д.), то за рахунок взаємодії електронних та ядерних магнітних моментів виникає надтонка структура (НТС) спектра. Розглянемо виникнення НТС на прикладі взаємодії неспареного електрона з парамагнітним ядром Нітрогену. Така взаємодія спостерігається в молекулі NO , а також в нітроксильних радикалах, які широко використовуються для дослідження різних біологічних систем. Якщо неспарений електрон локалізований поблизу ядра азоту, то до зовнішнього магнітного поля H_0 , що діє на електрон, додається магнітне поле, створюване магнітним моментом

m_N ядра атому Нітрогену. Ядро Нітрогену має спін $I = 1$, тому можливі три проєкції магнітного моменту m_N : у напрямку, перпендикулярно і проти зовнішнього магнітного поля H_0 . Цим орієнтаціям ядерного спіна відповідають значення магнітного квантового числа $I_Z = +1, 0, -1$. Тому за рахунок взаємодії неспарених електронів з ядром Нітрогену кожен із зєманівських рівнів енергії неспареного електрона розщепиться на три підрівня. Індуковані мікрохвильовим випромінюванням переходи між енергетичними рівнями повинні задовольняти квантовомеханічним правилам відбору: $\Delta S_Z = \pm 1$ (орієнтація спіна електрона змінюється) і $\Delta I_Z = 0$ (орієнтація ядерного спіна зберігається).

Таким чином, в результаті надтонкої взаємодії в спектрі ЕПР нітроксильного радикала з'являться три лінії, що відповідають трьом можливим орієнтаціям магнітного моменту ядра атому Нітрогену ($I_Z = -1, 0, +1$).

Ширина спектральної лінії

Сигнали ЕПР характеризуються певною шириною спектральної лінії. Пов'язано це з тим, що зєманівські рівні енергії, між якими відбуваються резонансні переходи, не є нескінченно вузькими лініями. Якщо внаслідок взаємодії неспарених електронів з іншими парамагнітними частинками і ґраткою ці рівні виявляються розмитими, то умови резонансу можуть реалізуватися не при одному значенні поля H_0 , а в деякому інтервалі полів. Чим сильніше спін-спінова та спінґраткова взаємодії, тим ширше спектральна лінія. В теорії магнітного резонансу прийнято характеризувати взаємодію спінів з ґратками так званим часом спінґраткової релаксації T_1 , а взаємодія між спінами - часом спін-спінової релаксації T_2 . Ширина одиночної лінії ЕПР обернено пропорційна цим параметрам:

$$\Delta H \sim T_1^{-1}, T_2^{-1} \quad (9.3)$$

Час релаксації T_1 і T_2 залежить від природи парамагнітних центрів, їх оточення і молекулярної рухливості, температури.

Дослідження форми спектра ЕПР в залежності від різних фізико-хімічних факторів є важливим джерелом інформації про природу і властивості парамагнітних центрів. На рис. 9.5,а показаний типовий спектр ЕПР одного зі стабільних нітроксильних вільних радикалів, які часто використовуються в хімічних і біофізичних дослідженнях. Форма спектрів ЕПР таких радикалів чутлива до змін їх оточення і рухливості, тому вони часто використовуються в якості молекулярних зондів, за допомогою яких вивчають мікрров'язкість і структурні зміни в різних системах: в розчинах, полімерах, біологічних мембранах і макромолекулярних комплексах. Так, наприклад, з температурних залежностей інтенсивності і ширини спектрів ЕПР спінових зондів можна отримати важливу інформацію про фазові переходи в системі, яка містить парамагнітні центри. На рис. 9.5, б показана температурна залежність одного з параметрів спектра ЕПР (ΔH_{max} - відстань між крайніми компонентами НТС) для нітроксильного радикалу, розчиненого в багатошаровій плівці рідкокристалічного типу, сформованої з молекул дістеарофосфатидилхоліну.

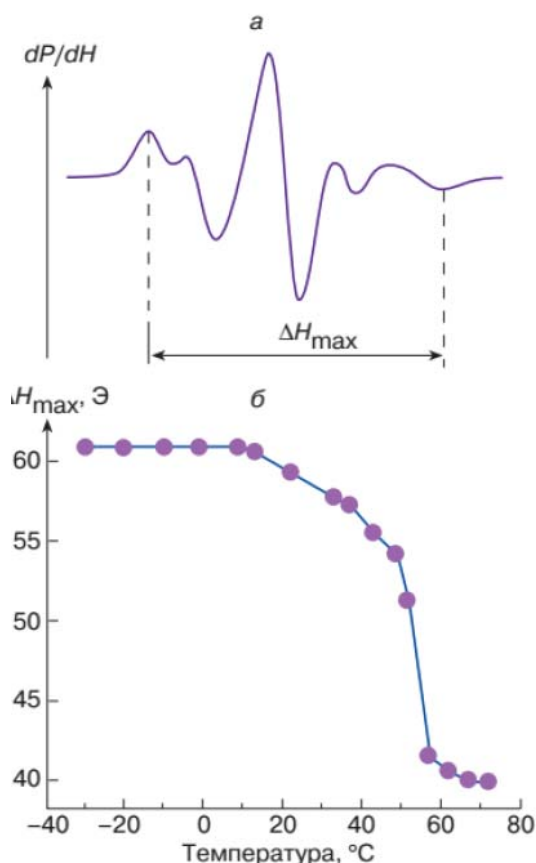


Рис. 9.5. *a* – спектр ЕПР нітроксильного радикалу, розчиненого в багатошаровій плівці з молекул дістеарофосфатіділхоліна. Форма спектра ЕПР визначається молекулярною рухливістю і орієнтацією нітроксильного радикалу; *б* – залежність параметра спектра ЕПР ΔH_{max} від температури. Різде зменшення параметра ΔH_{max} при температурі 53°C обумовлено збільшенням молекулярної рухливості радикалу в результаті фазового переходу молекул дістеарофосфатіділхоліну з гелеподібного («твердого») стану в рідкокристалічний («рідкий»).

Подібні структури складають основу біологічних мембран. Видно, що температурна залежність параметра ΔH_{max} має характерний злам, за яким можна судити про те, що при температурі 53°C в системі відбувається фазовий перехід, що супроводжується збільшенням рухливості молекул нітроксильного радикала (рис. 9.6). Перераховані вище характеристики спектрів ЕПР - *g*-фактор, тонка і надтонка структура спектрів ЕПР, ширини окремих компонент спектра – є унікальними для парамагнітного зразка, за яким можна ідентифікувати джерело сигналу ЕПР і визначити його фізико-хімічні властивості. Так, наприклад, спостерігаючи за сигналами ЕПР біологічних об'єктів, можна безпосередньо стежити за ходом внутрішньоклітинних процесів в листі рослин, тканинах і клітинах тварин, в бактеріях.

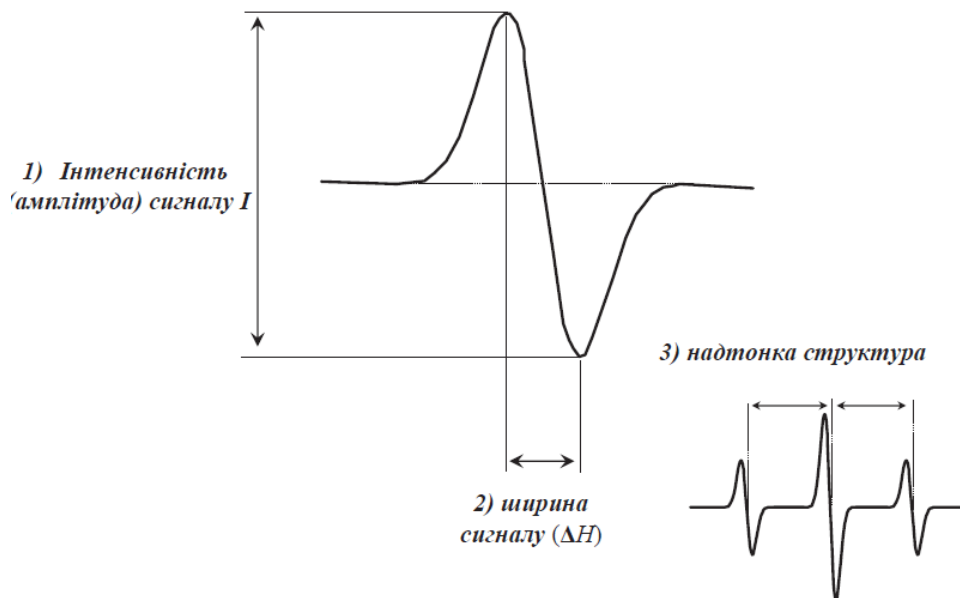


Рис. 9.6. Основні параметри ЕПР-спектру.

Сучасні напрями ЕПР-спектроскопії.

ЕПР-спектроскопія є одним з найпоширеніших та інформативних інструментів сучасних досліджень. Цей метод дозволяє одержати значний обсяг інформації як кількісного, так і якісного характеру.

Стабільні нітроксильні радикали виконують роль **спінових міток** та **зондів** в біологічних та фізико-хімічних дослідженнях. Даний метод дозволяє простежувати які конформаційні перетворення відбуваються з біополімером (в біологічних системах), дає змогу певним чином охарактеризувати оточення комплексу, що утворюється, отримати інформацію про можливі місця інтеграції зонду, рухливість мембран, а також властивості фазових переходів.

Метод спінового зонду дозволяє з аналізу форми лінії спектра ЕПР зонда отримувати інформацію про обертальні рухливості молекул. Така інформація істотна при дослідженні кінетичних закономірностей протікання хімічних процесів в конденсованій фазі. Спінові зонди широко використовуються в біофізичних дослідженнях, наприклад при дослідженні структури біологічних мембран. В якості спінових зондів використовують стабільні радикали (найчастіше нітроксильні), які вводять у досліджувану систему. Якщо в такому радикалі спостерігається НТС тільки від ядра атому Нітрогену, спектр являє собою триплет із співвідношенням інтенсивностей 1: 1: 1.

При дослідженні біологічних мембран методом спінових зондів можна оцінити їх мікрров'язкість (щільність) за константою часу кореляції обертальної дифузії τ_{eff} , яка розраховується на основі одержаних спектрів за формулою:

$$\tau_{eff} = 6.5 \cdot 10^{-10} \Delta H_0 \left(\left(\frac{I_0}{I_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{I_0}{I_1} \right)^{\frac{1}{2}} - 2 \right), \quad (9.4)$$

де I_0 , I_{-1} , I_1 - інтенсивності відповідно центральної, високопольної та низькопольної ліній, ΔH_0 ширина центральної лінії (рис. 9.7).

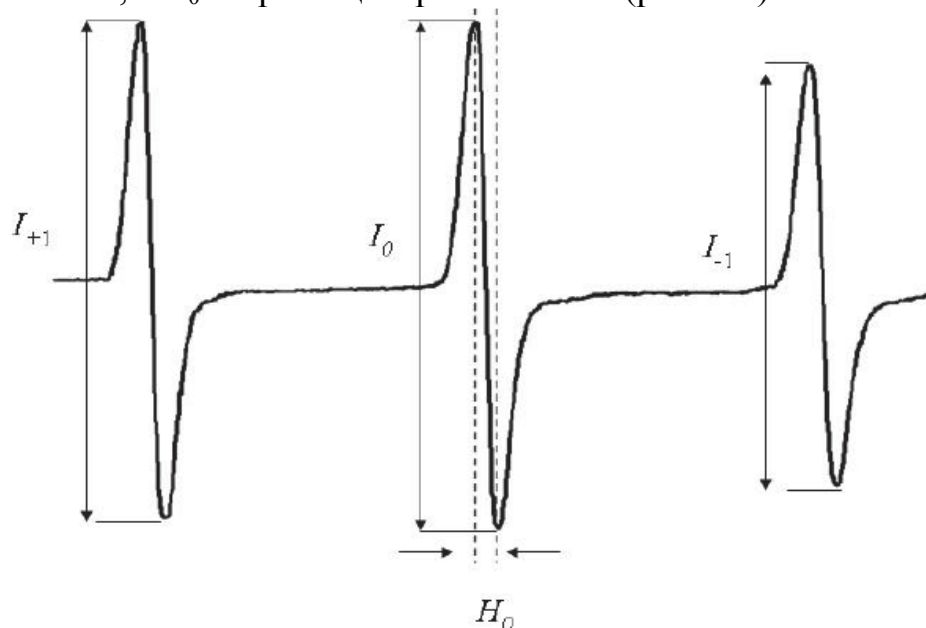


Рис. 9.7. Типовий ЕПР спектр нітросильного радикалу.

Дана константа характеризує рухливість спінового зонду в ліпідних шарах мембрани і буде залежати від її мікрор'язкості. Чим більша щільність мембрани тим повільніше буде обертатися спіновий зонд. Це буде відобразитися на формі одержаного спектру і, відповідно, на значенні одержаної константи.

Для прикладу, розглянемо спектри двох нітросильних радикалів: водорозчинний ТЕМРО (2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил) та ліпофільний нітросильний радикал на основі адамантану.

Загальний вигляд спектрів ЕПР досліджуваних сполук у системі вода-етанол наведений на рис. 9.8. Спектр має вигляд, характерний для більшості нітросильних радикалів і складається з трьох ліній.

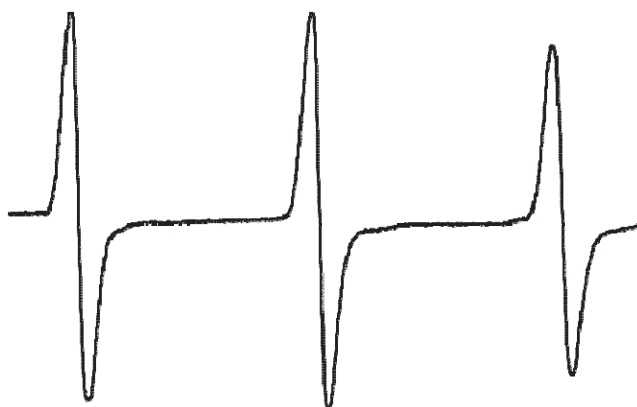


Рис. 9.8. Спектр ЕПР досліджуваних нітросильних радикалів (ТЕМРО та адамантільний радикал) у розчині $H_2O:EtOH$ (10%) при $T=298K$.

При введенні досліджуваних радикалів у систему, яка містить ліпосоми приготувані з фосфатидилхоліну, форма спектра радикалу на основі адамантану змінюється в порівнянні з буферним середовищем. Це пов'язано з тим, що радикал здатний інкорпоруватись в ліпідний шар і відповідно його швидкість обертання змінюється. Лише спектр TEMPO не змінюється, адже даний радикал не має ліпофільних властивостей і залишається у водній фазі.

Ступінь інтеграції досліджуваних нітроксильних радикалів в ліпідний шар ліпосом оцінювали за залишковим сигналом після додавання розчину $K_3Fe(CN)_6$ який відновлює радикали і ЕПР-сигнал зникає. Спектри TEMPO та радикала на основі адамантану в розчині ліпосом наведені на рис. 9.9 та 9.10.

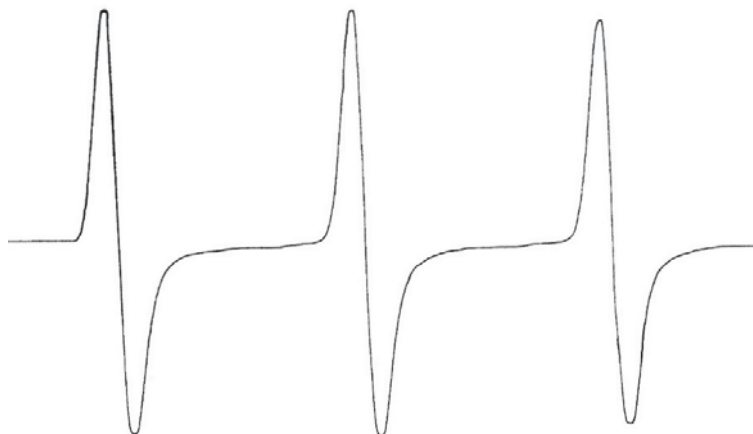


Рис. 9.9. Спектр ЕПР TEMPO у розчині ліпосом при $T=298K$ та $pH=7,4$.

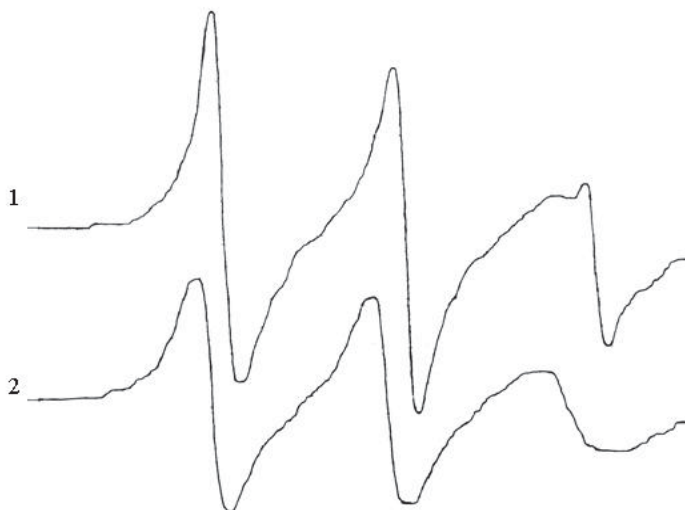


Рис. 9.10. Спектр ЕПР адамантильного радикалу у розчині ліпосом при $T=298K$ та $pH=7,4$:

1- без додавання $K_3Fe(CN)_6$; 2- після додавання $K_3Fe(CN)_6$ 1M.

Як видно з наведених рисунків, форма спектру адамантильного радикала в присутності ліпосом змінилась, лінії стали ширшими. Це вказує на уповільнення руху радикального фрагменту через зміну в'язкості оточення зонду.

Метод спінових зондів також можна використовувати для кінетичних досліджень процесів окиснення, або оцінки ефективності речовин з антиокиснювальними властивостями. В цьому випадку перебіг досліджуваних процесів оцінюється за зміною інтенсивності сигналу спінового зонду з часом. Так, при взаємодії з вільними радикалами які утворюються в процесі окиснення органічних речовин, або взаємодії з антиоксидантами, спіновий зонд окиснюється до відповідного оксиду чи відновлюється до гідроксиламіну, втрачаючи свої парамагнітні властивості і сигнал зникає.

Кінетика взаємодії нітроксильного радикалу TEMPO з аскорбіною кислотою, яка є антиоксидантом і відновлює спіновий зонд до гідроксиламіну, наведена на рис. 9.11. На основі графіка падіння інтенсивності сигналу ЕПР в часі розраховується швидкість реакції даних речовин. Подібні кінетичні дані є важливими при дослідженні окисно-відновних процесів, які відбуваються в живих системах.

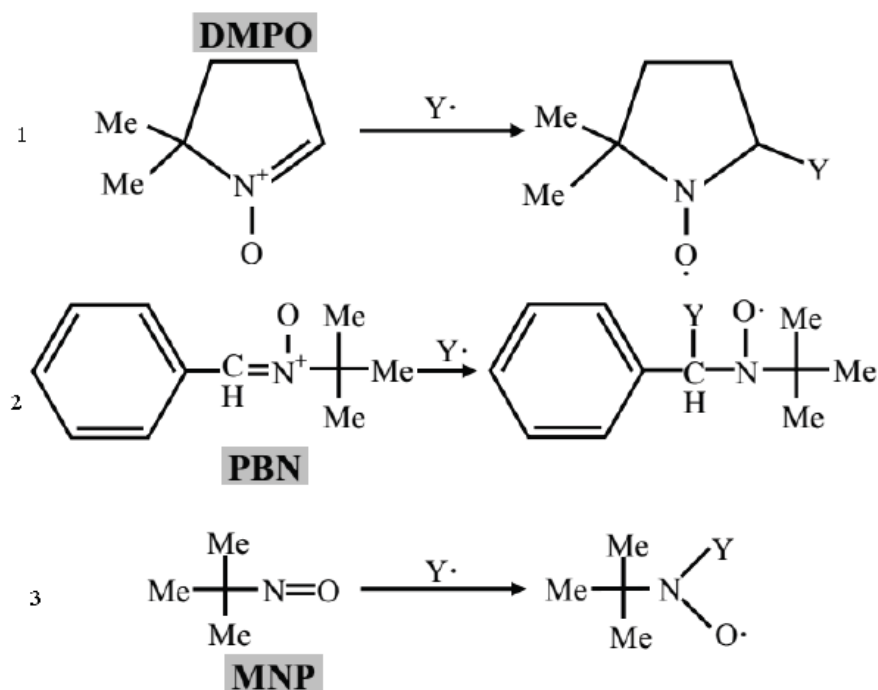


Рис. 9.11. Схема утворення аддуктів деяких спінових пасток: 1- 5,5-диметил-1-піролін-N-оксиду (DMPO), 2- N-*трет*-бутил- α -фенілнітрон (PBN), 3- 2-нітро-2-метилпропан (MNP)

Метод спінової мітки полягає в тому, що до непарамагнітної молекули прикріплюється ковалентним, гідрофобним або будь-яким іншим зв'язком стабільний радикал так, щоб вільна валентність виявилася незачепленою. Особливо широко для цього використовуються нітроксильні радикали різної будови. Залежно від природи зв'язку мітки з вихідною молекулою, геометрії оточення і інших причин парамагнітна група може бути жорстко закріплена (НТС буде анізотропною), рух цієї групи може бути загальмованим або вільним. Характер руху чітко проявляється в формі спектра і служить важливим джерелом інформації про вихідну молекулу. До різних фрагментів

однієї молекули можуть бути прикріплені відразу дві мітки. Це дає можливість визначити відстань між фрагментами, їх взаємну орієнтацію і її зміни в різних умовах.

Окрім методу спінових зондів в медико-біологічних дослідженнях також застосовують **метод спінових пасток** для дослідження вільно радикальних перетворень, що відбуваються в живих клітинах, тканинах та організмі в цілому.

Метод спінових пасток. В основі методу лежить реакція спеціально введеної в досліджувану систему непарамагнітної молекули (пастки) з короткоживучим радикалом, в результаті якої утворюється стабільний радикал, що має характерний спектр ЕПР. Використання спінових пасток дозволяє ідентифікувати короткоживучі радикальні продукти, також в ряді випадків отримувати кінетичну інформацію про константи швидкостей радикальних стадій досліджуваної реакції. В якості спінових пасток найбільш широко використовують нітрони (1,2) і нітрозосполуки (3). В результаті реакції утворюються стабільні парамагнітні аддукти, які можна зареєструвати методом ЕПР (рис. 9.11).

ЕПР-томографія активно застосовується в багатьох наукових напрямках, де потрібно одночасно висока ЕПР-чутливість і максимально висока роздільна здатність. Наприклад, в матеріалознавстві таким чином спостерігають розподіл ендогенних вільних радикалів в полімерах і інших матеріалах після їх обробки або опромінення. У біомедичних дослідженнях ЕПР-томографія використовується в дерматології, кардіології та клітинній біології.

10. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

10.1. Історія відкриття методу

Дифракція рентгенівських променів на кристалах була відкрита в 1912 р. німецькими фізиками М. Лауе, В. Фрідріхом і П. Кніппінгом. Направивши вузький пучок рентгенівських променів на нерухомий кристал, вони зареєстрували на вміщеній за кристалом фотоплатівці дифракційну картину, яка складалася з великого числа закономірно розташованих плям. Кожна пляма - слід дифракційного променя, розсіяного кристалом. Рентгенограма, отримана таким методом, носить назву лауєграми (рис. 10.1)

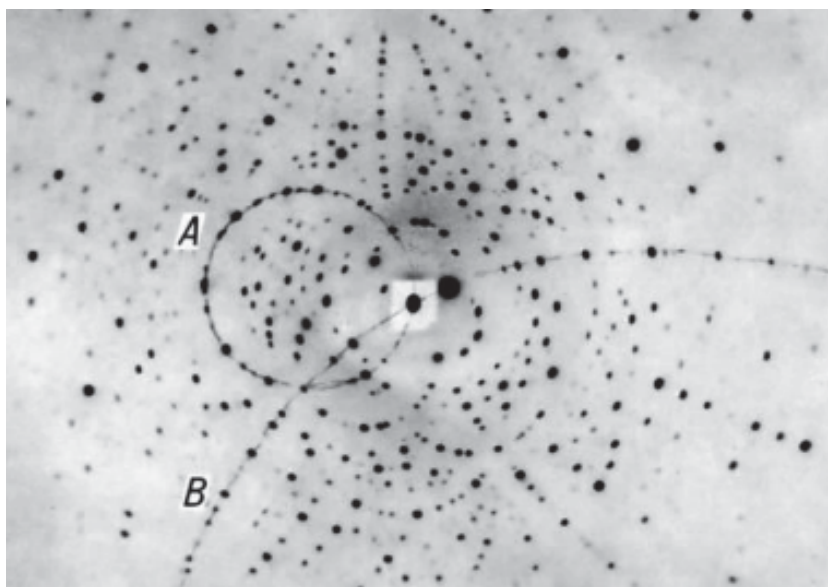


Рис. 10.1. Лауєграми довольного встановленого монокристала берилу (Тонкими лініями показані зональні криві)

Дифракція – явище, що виникає при поширенні хвиль (наприклад, світлових і звукових хвиль). Суть цього явища полягає в тому, що хвиля здатна оминати перешкоди. Це зумовлює те, що хвильовий рух спостерігається в області за перешкодою, куди хвиля не може потрапити прямо. Явище пояснюється інтерференцією хвиль на краях непрозорих об'єктів або неоднорідностях між різними середовищами на шляху поширення хвилі (рис. 10.2). Прикладом може бути виникнення кольорових світлових смуг в області тіні від краю непрозорого екрану.

Дифракція добре проявляється тоді, коли розмір перешкоди на шляху хвилі порівняний з її довжиною або менший.

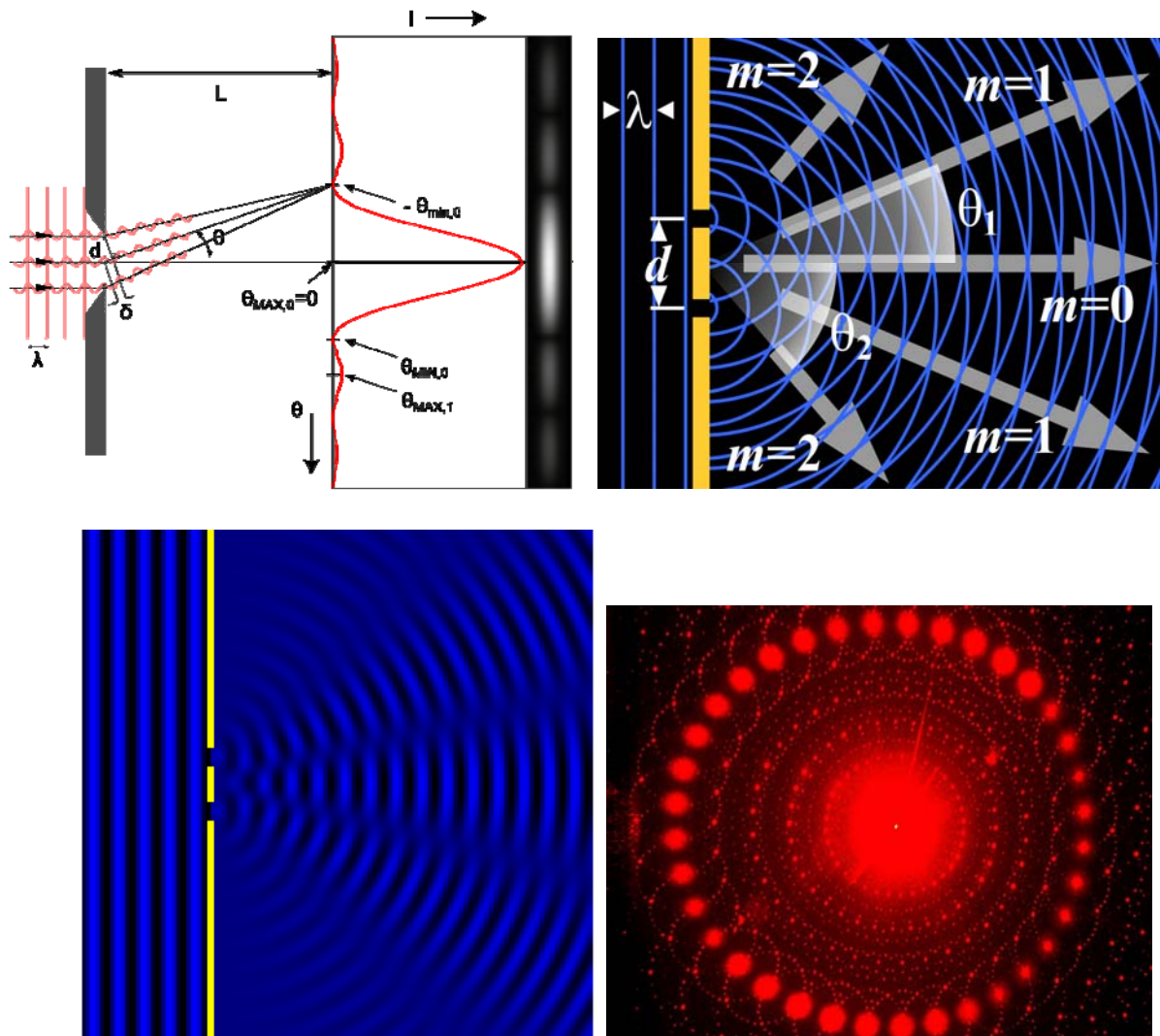


Рис. 10.2. Дифракція на щілині

Розроблена Лауе теорія дифракції рентгенівських променів на кристалах дозволила зв'язати довжину хвилі λ випромінювання, параметри елементарної комірки кристала a , b , c кути падаючого (α_0 , β_0 , γ_0) і дифракційного (α , β , γ) променів співвідношеннями:

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda, \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda, \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (10.1)$$

де h , k , l - цілі числа (міллерівські індекси). Для виникнення дифракційного променя необхідне виконання наведених умов Лауе (10.1), які вимагають, щоб в паралельних променях різниця ходу між променями, розсіяними атомами, що відповідають сусіднім вузлам решітки, були рівні цілому числу довжин хвиль.

У 1913р. У. Л. Брегг і одночасно з ним Г. В. Вульф запропонували більш наочне трактування виникнення дифракційних променів в кристалі. Вони показали, що будь-який з дифракційних променів можна розглядати як відображення падаючого променя від однієї з систем кристалографічних площин (дифракційне відображення). У тому ж році У. Г. і В. Л. Брегги

вперше досліджували атомні структури простих кристалів з допомогою рентгенівських дифракційних методів.

У 1916р. П. Дебай і німецький фізик П. Шеррер запропонували використовувати дифракцію рентгенівських променів для дослідження структури полікристалічних матеріалів.

У 1938р. французький кристалограф А. Гиньє розробив метод рентгенівського малокутового розсіювання для дослідження форми і розмірів неоднорідностей в сполуці.

10.2. Сутність методу

Рентгеноспектральний аналіз – сукупність методів визначення елементного складу речовини, заснованих на дослідженні спектрів випромінювання або поглинання рентгенівських променів електронною системою атомів. Джерелом рентгенівського випромінювання є рентгенівська трубка – двоелектродний вакуумний прилад, в якому електрони, які вилетіли з катода, прискорені сильним електричним полем, потрапляють на металевий анод. Різде гальмування цих електронів речовиною анода приводить до виникнення так званого гальмованого рентгенівського випромінювання з неперервним спектром. При підвищенні напруги на трубці на фоні суцільного спектра з'являються різкі піки випромінювання незагальмованої природи, які не відповідають межах класичної теорії електромагнітного поля. Такий лінійчастий рентгенівський спектр виникає при передаванні енергії прискорених електронів внутрішнім, близьким до ядра, електронам атома речовини анода. При цьому внутрішні електрони потрапляють в область вільних станів, а їх місце займають електрони зовнішніх енергетичних рівнів, при цьому випромінюють кванти електромагнітної енергії певної частоти або довжини хвилі (первинне рентгенівське випромінювання). Частоти такого випромінювання характерні для атомів кожного елемента, тому такий спектр називається характеристичним. Це випромінювання виникає завжди за наявності вільних станів на внутрішніх енергетичних рівнях атома незалежно від причини їх утворення.

У рентгенівської спектроскопії для отримання спектру використовується явище дифракції променів на кристалах або, в області 15-150 А, на дифракційних штрихових ґратках, що виникають при малих (1-12°) кутах ковзання. Основою рентгенівської спектроскопії високої роздільної здатності є закон Вульфа-Брега, який пов'язує довжину хвилі рентгенівських променів l , відбитих від кристала в напрямку q , з міжплоскостною відстанню кристала d .

$$nl = 2d\sin q \quad (10.2)$$

Кут q називається кутом ковзання. Число n характеризує так званий порядок відображення, в якому при заданих l і d може спостерігатися дифракційний максимум.

Частота коливання рентгенівських променів ($n = c/l$), випущених будь-яким елементом, лінійно пов'язана з його атомним номером:

$$(n/R)^{1/2} = A(Z - s) \quad (10.3)$$

де n – частота випромінювання, Z – атомний номер елемента, R – постійна Рідберга, рівна $109737,303 \text{ см}^{-1}$, s – середня константа екранування, в невеликих межах, що залежить від Z , A – постійна для даної лінії величина.

Рентгеноспектральний аналіз заснований на використанні залежності частоти випромінювання ліній характеристичного спектра елемента від їх атомного номера і зв'язку між інтенсивністю цих ліній і числом атомів, які беруть участь у випромінюванні.

Рентгенівське збудження атомів речовини може виникати в результаті бомбардування зразка електронами високих енергій або при його опроміненні рентгенівськими променями. Перший процес називається прямим збудженням, останній – вторинним або флуоресцентним. В обох випадках енергія електрона або кванта первинної рентгенівської радіації, що бомбардує атом, що випромінює повинна бути більше енергії, необхідної для виривання електрона з певної внутрішньої оболонки атома. Електронне бомбардування досліджуваної речовини призводить до появи не тільки характеристичного спектра елемента, але і, як правило, досить інтенсивного безперервного випромінювання. Флуоресцентне випромінювання містить тільки лінійчатий спектр.

В ході первинного збудження спектру відбувається інтенсивне розігрівання досліджуваної речовини, відсутнє при вторинному збудженні. Первинний метод збудження променів припускає розміщення досліджуваної речовини всередину відкачаної до високого вакууму рентгенівської трубки, в той час як для отримання спектрів флуоресценції досліджувані зразки можуть розташовуватися на шляху пучка первинних рентгенівських променів поза вакууму і легко змінюють один одного. Тому прилади, що використовують спектри, флуоресценції (незважаючи на те, що інтенсивність вторинного випромінювання в тисячі разів менше інтенсивності променів, отриманих первинним методом), останнім часом майже повністю витіснили з практики установки, в яких здійснюється порушення рентгенівських променів за допомогою потоку швидких електронів.

10.3. Інструментальне обладнання

Рентгенівський флуоресцентний спектрометр (рис. 10.3) складається з трьох основних вузлів: рентгенівської трубки, випромінювання якої збуджує спектр флуоресценції досліджуваного зразка, кристала-аналізатора для розкладання променів в спектр і детектора для вимірювання інтенсивності спектральних ліній.

Поряд зі спектрометрами з плоским кристалом широкого поширення набули фокусуючі рентгенівські спектрометри, що працюють «на відбивання» (методи Капіци-Йоганна і Йогансона) і на «проходження» (методи Коуша і ДюМонд). Вони можуть бути одно- і багатоканальними. Багатоканальні, так звані рентгенівські квантометри, аутометри і інші, дозволяють одночасно визначати велику кількість елементів і автоматизувати процес аналізу. Зазвичай вони забезпечуються спеціальними рентгенівськими

трубками і пристроями, що забезпечують високий ступінь стабілізації інтенсивності рентгенівських променів. Область довжин хвиль, в якій може використовуватися спектрометр, визначається міжплоскосною відстанню кристала – аналізатора (d). Відповідно до рівняння (10.1) кристал не може «відбивати» промені, довжина хвиль, яких перевершує $2d$.

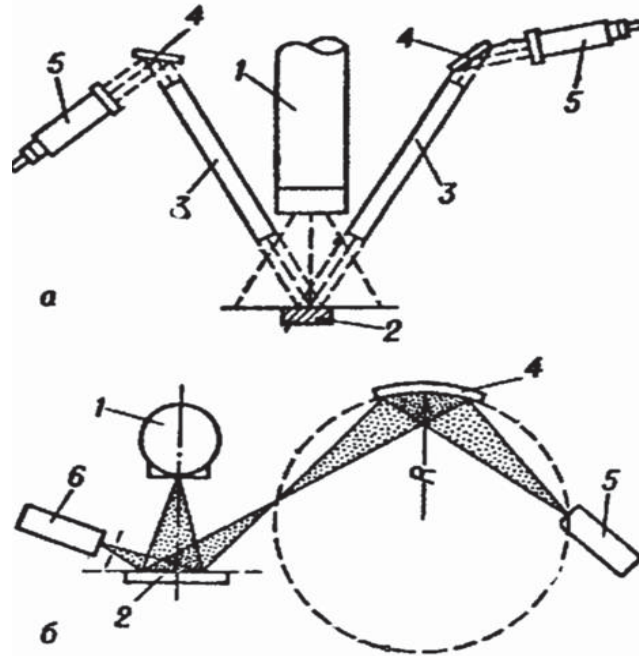


Рис 10.3. Схема рентгенівського багатоканального флуоресцентного спектрометра з плоским (а) зігнутим (б) кристалами:

1 – рентгенівська трубка; 2 – аналізований зразок; 3 – діафрагма Соллера; 4 – плоский і вигнутий (радіус – $2R$) кристал – аналізатори; 5 – детектор випромінювання; 6 – так званий монітор, додатково реєструючий пристрій, що дозволяє здійснювати вимірювання відносної інтенсивності спектральних ліній при відсутності стабілізації інтенсивності джерела рентгенівського випромінювання; R – радіус так званої окружності зображення.

Число кристалів, які використовуються в рентгеноспектральному аналізі, досить велике. Найбільш часто застосовують кварц, слюду, гіпс і LiF.

Як детектори рентгенівського випромінювання, в залежності від області спектра, з успіхом використовують лічильник Гейгера, пропорційні, кристалічні і сцинтиляційні лічильники квантів.

Для створення умов дифракції і реєстрації випромінювання служать рентгенівські камери і рентгенівські дифрактометри. Розсіяне рентгенівське випромінювання в них фіксується на фотоплівці або вимірюється детекторами ядерних випромінювань. Залежно від стану досліджуваного зразка і його властивостей, а також від характеру і обсягу інформації, яку необхідно отримати, застосовують різні методи рентгеноструктурного аналізу. Монокристали, що відбираються для дослідження атомної

структури, повинні мати розміри $\sim 0,1$ мм і по можливості володіти досконалою структурою.

Рентгенівська камера – прилад для вивчення або контролю атомної структури зразка шляхом реєстрації на фотоплівці картини, що виникає при дифракції рентгенівських променів на досліджуваному зразку. Рентгенівські камери застосовують в рентгенівському структурному аналізі. Призначення рентгенівської камери – забезпечити виконання умов дифракції рентгенівських променів (умова Брега-Вульфа) і отримання рентгенограм.

Умова Брега-Вульфа, умова, що визначає положення інтерференційних максимумів рентгенівських променів, розсіяних кристалом без зміни довжини хвилі. Було встановлено в 1913 незалежно один від одного англійським ученим У. Л. Бреггом і російським ученим Г.В.Вульфом незабаром після відкриття німецьким вченим М. Лауе і його співробітниками дифракції рентгенівських променів. Відповідно до теорії Брега-Вульфа, максимуми виникають при відображенні рентгенівських променів від системи паралельних кристалографічних площин, коли промені, відбиті різними площинами цієї системи, мають різницю ходу, що дорівнює цілому числу довжин хвиль. Умова Брега-Вульфа можна записати в наступному вигляді:

$$2d\sin\theta = \lambda m, \quad (10.4)$$

де d – міжплоскосна відстань, θ – кут ковзання, тобто кут між відбиваючою площиною і падаючим променем, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання і m – так званий, порядок відображення, позитивне ціле число. Схематично процес відображено на Рис. 10.4.

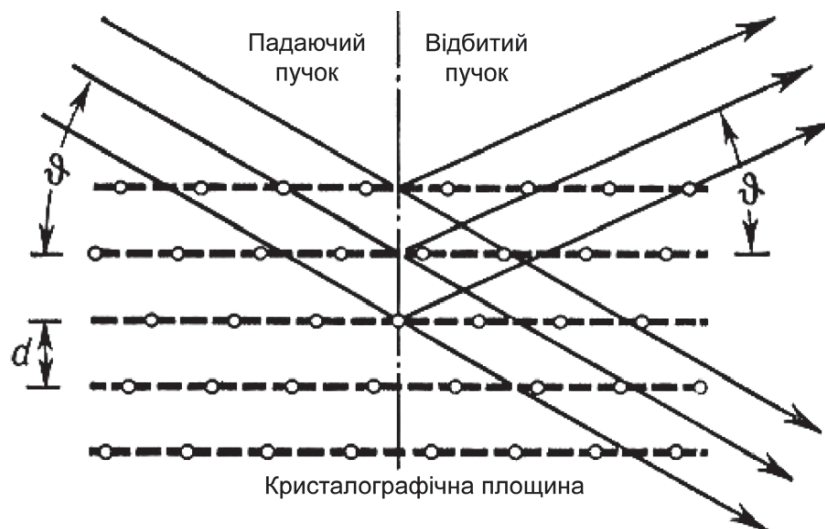


Рис. 10.4. Схема роботи рентгенівської камери.

Джерелом випромінювання для рентгенівської камери служить рентгенівська трубка. Рентгенівські камери можуть бути конструктивно різними в залежності від спеціалізації камери (рентгенівські камери для дослідження монокристалів, полікристалів, для отримання малокутових рентгенограм, для рентгенівської топографії та ін.). Всі типи рентгенівські камери містять коліматор, вузол установки зразка, касету з фотоплівкою,

механізм руху зразка (а іноді і касети). Коліматор формує робочий пучок первинного випромінювання і являє собою систему щілин (отворів), які разом з фокусом рентгенівської трубки визначають напрямок і розбіжність пучка (т. н. геометрію методу). Замість коліматора на вході камери може встановлюватися кристал-монохроматор (плоский або вигнутий). Монохроматор вибирає в первинному пучку рентгенівське випромінювання певних довжин хвиль; аналогічний ефект може бути досягнутий установкою в камері селективно поглинаючих фільтрів.

Рентгенівський дефрактometr – прилад для вимірювання інтенсивності і напряму рентгенівського випромінювання, дифрагovanого на кристалічному об'єкті. Рентгенівський дефрактometr застосовується для вирішення різних завдань рентгенівського структурного аналізу. Він дозволяє вимірювати інтенсивності діфрагovanого в заданому напрямку випромінювання з точністю до 10-х часток відсотка і кути дифракції з точністю до 10-х часткою хвилини. За допомогою рентгенівського дефрактometra можна виробляти фазовий аналіз полікристалічних об'єктів і дослідження текстур, орієнтування монокристалічних блоків, отримувати повний набір інтенсивностей відображень від монокристала, досліджувати структуру багатьох речовин при різних зовнішніх умовах і т.д. Рентгенівський дефрактometr складається з джерела рентгенівського випромінювання, рентгенівського гониometra, в який поміщають досліджуваний зразок, детектора випромінювання і електронного вимірювально-реєструючого пристрою. Детектором в рентгенівському дефрактometrі служить не фотоплівка, як в рентгенівській камері, а лічильники квантів (сцинтиляційні, пропорційні, напівпровідникові лічильники або Гейгера-Мюллера лічильники). Дифракційну картину зразка в рентгенівському дефрактometrі отримують послідовно: лічильник переміщається в процесі вимірювання і реєструє чи потрапила в нього енергія випромінювання за певний інтервал часу. За порівняно з рентгенівськими камерами рентгенівський дефрактometr володіють більш високою точністю, чутливістю, більшою експресністю.

Процес отримання інформації в рентгенівському дефрактometrі може бути повністю автоматизований, оскільки в ньому відсутня необхідність прояву фотоплівки, причому в автоматичному рентгенівському дефрактometrі приладом керують ЕОМ, отримані дані надходять на обробку в ЕОМ. Універсальні прилади можна використовувати для різних рентгеноструктурних досліджень, замінюючи приставки до гониometричного пристрою. У великих лабораторіях застосовуються спеціалізовані дефрактometri, призначені для вирішення якої-небудь однієї задачі рентгеноструктурного аналізу.



Рис. 10.5. Зображення рентгенівських дифрактометрів

Детектори ядерних випромінювань, прилади для реєстрації альфа- і бетачастинок, рентгенівського і гамма-випромінювання, нейтронів, протонів і т.п. Служать для визначення складу випромінювання і вимірювання його інтенсивності, вимірювання спектру енергій частинок, вивчення процесів взаємодії швидких частинок з атомними ядрами і процесів розпаду нестабільних частинок. Для останньої найбільш складної групи завдань особливо корисні детектори ядерних випромінювань, що дозволяють запам'ятовувати траєкторії окремих частинок - Вільсона камера і її різновид дифузійна камера, бульбашкова камера, іскрова камера, ядерні фотографічні емульсії. Дія всіх детекторів ядерних випромінювань заснована на іонізації або збудженні зарядженими частинками атомів речовини, що заповнює робочий об'єм детектора ядерних випромінювань.

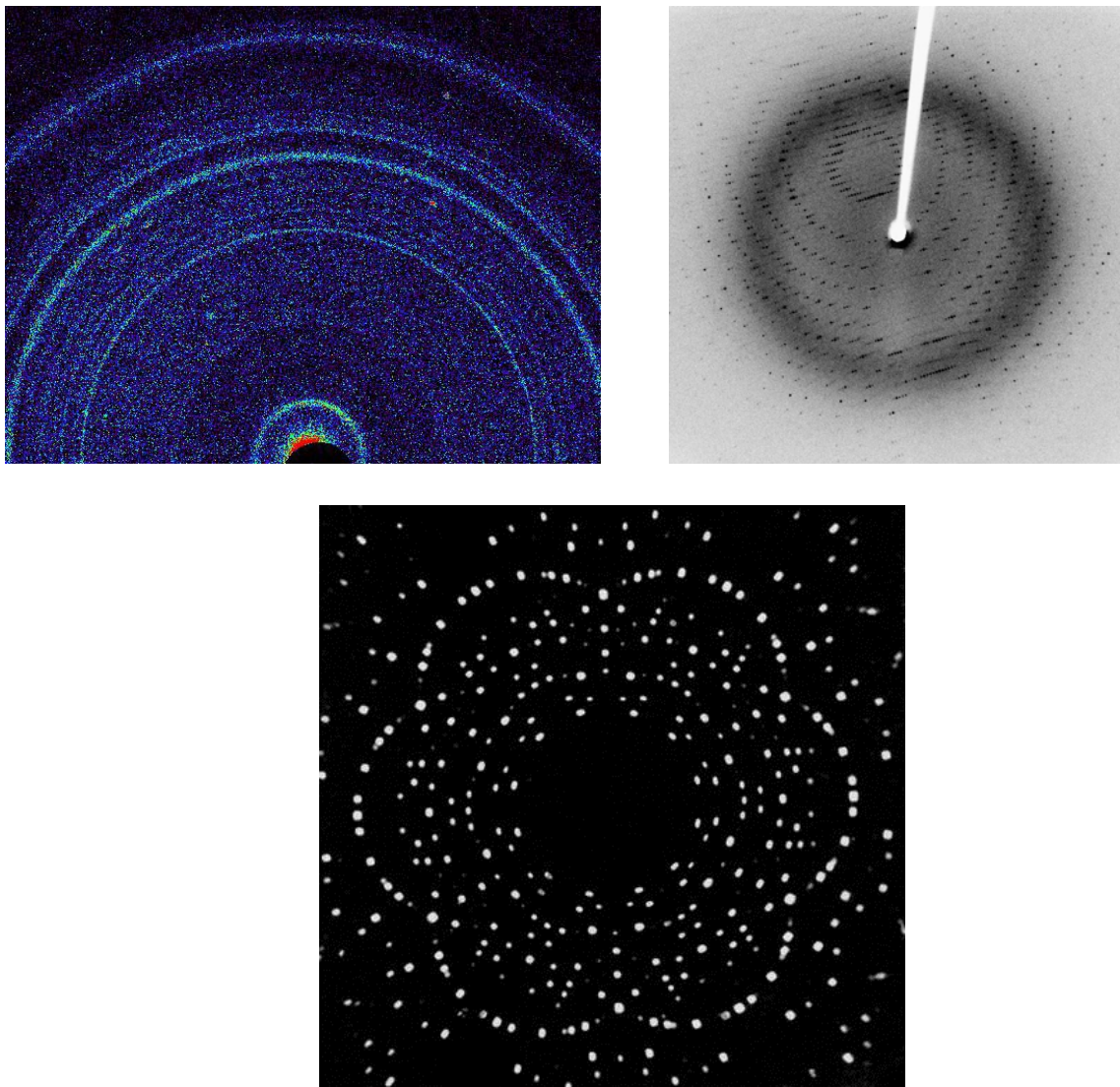


Рис. 10.6. Зображення рентгенівської «картинки»

10.4. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгенівський структурний аналіз – це методи дослідження структури речовини по розподілу в просторі та інтенсивностям розсіяного на аналізованому об'єкті рентгенівського випромінювання. (Рентгенівські промені – електромагнітне іонізуюче випромінювання, що займає спектральну область між гамма і ультрафіолетовим випромінюванням в межах довжин хвиль від 10^{-12} до 10^{-5} см).

Рентгеноструктурний аналіз поряд з нейтронографією і електроннографією є дифракційним структурним методом. В його основі лежить взаємодія рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якого виникає дифракція рентгенівських променів.

Дифракція рентгенівських променів - розсіювання рентгенівських променів кристалами (або молекулами рідин і газів), при якому з початкового пучка променів виникають вторинні відхилені пучки тієї ж довжини хвилі, що з'явилися в результаті взаємодії первинних рентгенівських променів з електронами речовини; напрямок і інтенсивність вторинних пучків залежать від будови об'єкта (рис. 10.7).

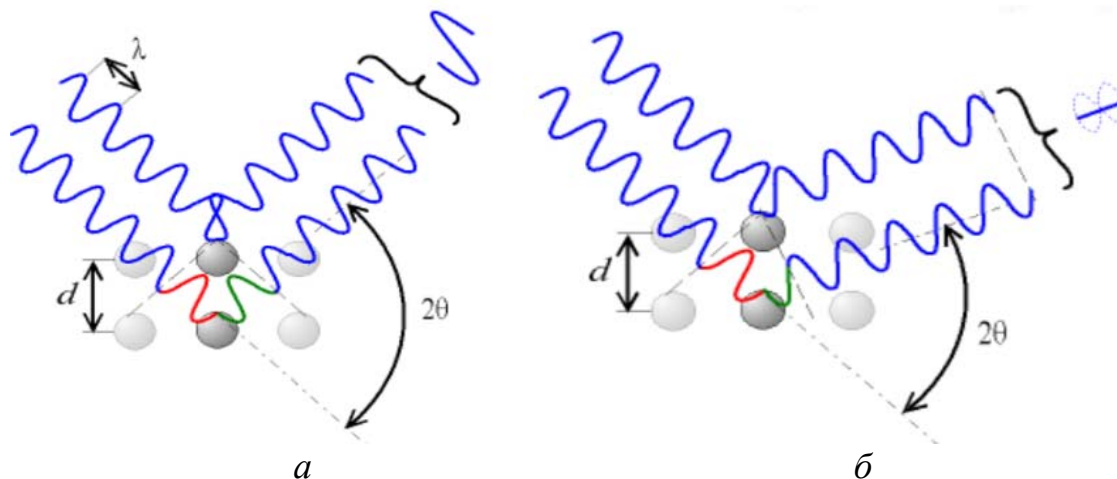


Рис. 10.7. Накладання когерентних променів утворюючи інтерференційну картину з максимумами (а) та мінімумами (б) інтенсивності

Дифракційна картина залежить від довжини хвилі використовуваних рентгенівських променів і будови об'єкта. Для дослідження атомної структури застосовують випромінювання з довжиною хвилі $\approx 1\text{Å}$, яка наближена до розмірів атомів. Методами рентгеноструктурного аналізу вивчають метали, сплави, мінерали, неорганічні і органічні сполуки, полімери, аморфні матеріали, рідини і гази, молекули білків, нуклеїнових кислот і т.д. Найбільш успішно цей метод застосовують для встановлення атомної структури кристалічних тіл. Це обумовлено тим, що кристали мають чітку періодичність будови і являють собою природну дифракційну ґратку для рентгенівських променів.

10.5. Сфера застосування

Рентгеноспектральний аналіз може бути використаний для кількісного визначення елементів від ^{12}Mg до ^{92}U в матеріалах складного хімічного складу - в металах і сплавах, мінералах, склі, кераміці, цементах, пластмасах, абразивах, пилу і різних продуктах хімічних технологій. Найбільш широко рентгеноспектральний аналіз застосовують у металургії та геології для визначення макро- (1 - 100%) і мікрокомпонентів (10^{-1} - 10^{-3} %).

Іноді для підвищення чутливості рентгеноспектрального аналізу його комбінують з хімічними і радіометричними методами. Гранична чутливість рентгеноспектрального аналізу залежить від атомного номера обумовленого елемента і середнього атомного номера обумовленого зразка. Оптимальні умови реалізуються при визначенні елементів середнього атомного номера в зразку, що містить легкі елементи. Точність рентгеноспектрального аналізу зазвичай 2 - 5 відносних відсотка, вага зразка - кілька грамів. Тривалість аналізу від декількох хвилин до 1 - 2 годин. Найбільші труднощі виникають при аналізі елементів з малим атомним номером і роботі в м'якій області спектра.

На результати аналізу впливають загальний склад проби (поглинання), ефекти селективного збудження і поглинання випромінювання елементами-супутниками, а також фазовий склад і зернистість зразків.

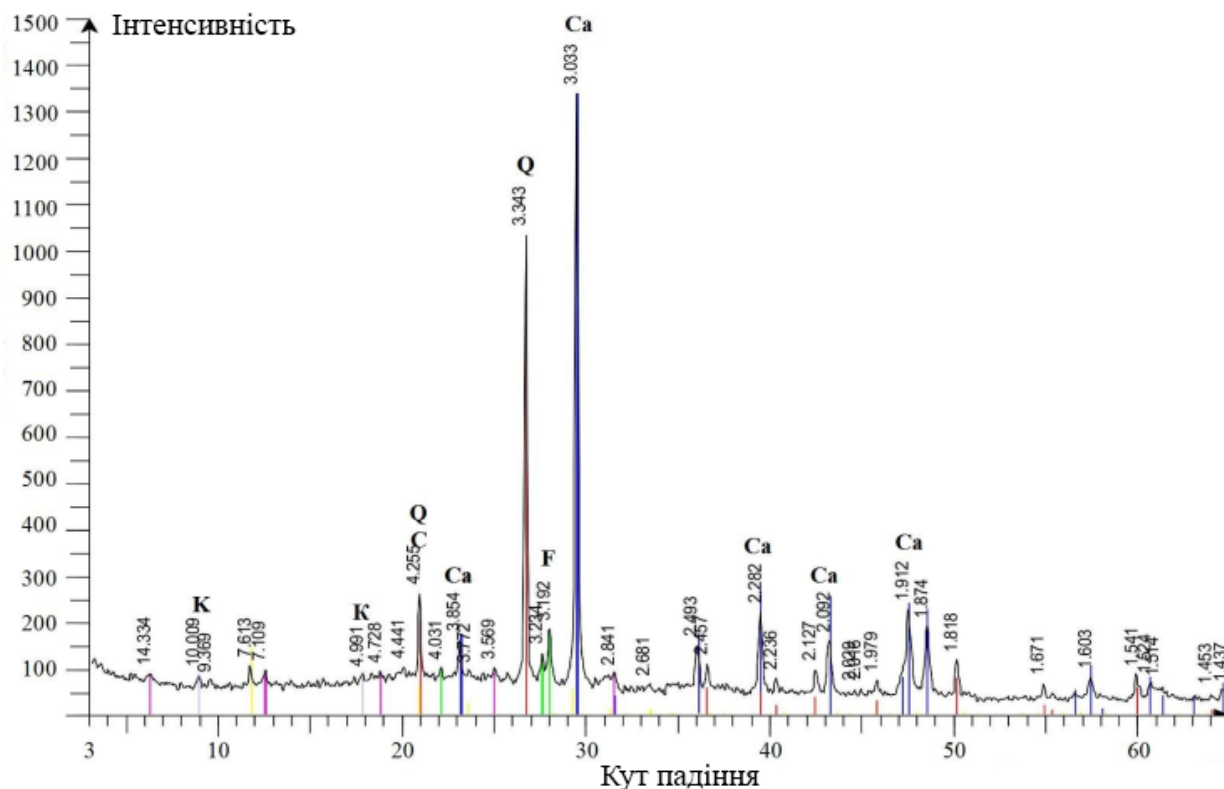


Рис. 10.8. Рентгенівська дифрактограма порошку шламу

Рентгеноспектральний аналіз добре зарекомендував себе при визначенні Pb і Vg в нафті і бензинах, сірки в бензині, домішок в мастилах і продуктах зношування в машинах, при аналізі каталізаторів, при здійсненні експресних силікатних аналізів тощо.

Для збудження м'якого випромінювання та його використання в аналізі успішно застосовується бомбардування зразків α -частинками (наприклад від полонієвого джерела).

Важливою сферою застосування рентгеноспектрального аналізу є визначення товщини захисних покриттів без порушення поверхні виробів.

У тих випадках, коли не потрібно високої роздільної здатності в розділенні характеристичного випромінювання від зразка і аналізовані елементи відрізняються по атомному номеру більш ніж на два, з успіхом може бути застосований безкристальний метод рентгеноспектрального аналізу. У ньому використовується пряма пропорційність між енергією кванта і амплітудою імпульсу, який створюється їм у пропорційному або сцинтиляційних лічильниках. Це дозволяє виділити і дослідити імпульси, відповідні спектральній лінії елемента за допомогою амплітудного аналізатора.

Важливим методом рентгеноспектрального аналізу є аналіз мікроб'ємів речовини.

Самостійним розділом рентгеноспектрального аналізу є дослідження тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання і емісії атомів в хімічних сполуках і сплавах. Детальне вивчення цього явища відкриває шляхи для експериментального дослідження характеру міжатомної взаємодії в хімічних сполуках, металах і сплавах і вивчення енергетичної структури електронного спектра в них, визначення ефективних зарядів, зосереджених на різних атомах в молекулах, і вирішення інших питань хімії і фізики конденсованих середовищ.

11. СПЕКТРОСКОПІЯ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ

11.1 Теоретичні основи спектроскопії комбінаційного розсіювання

Ефект комбінаційного розсіювання світла був передбачений в 1923 році австрійським фізиком-теоретиком – Адольфом Смекалом. Через деякий час були написані теоретичні роботи такими вченими як Гендрік Крамерс (нідерландський фізик-теоретик), Вернер Гейзенберг (німецький фізик-теоретик), Ервін Шредінгер (австрійський фізик-теоретик) та інших.

В 1925 році французькі фізики Ів Рокар, Жан Кабан і П'єр Дор під час своїх досліджень намагалися знайти комбінаційне розсіювання світла в газах, але не змогли зафіксувати світло настільки слабкої інтенсивності.

В 1928 році комбінаційне розсіювання світла було відкрито паралельно у Калькутті та у Московському державному університеті ім. М. В. Ломоносова.

В МДУ Мандельштам Леонід Ісаакович і Ландсберг Григорій Самуїлович, починаючи з 1926 року розпочали експериментально вивчати молекулярне розсіювання світла в кристалах. В результаті чого 21 лютого 1928 року виявили ефект комбінаційного розсіювання світла – вони зареєстрували лінії спектра, які виникли в ході модуляції розсіяного світла коливаннями атомів кристалічної ґратки в оптичному діапазоні частот електромагнітного випромінювання. В колоквиумі від 27 квітня 1928 р. вони повідомили про своє відкриття та опублікували наукові результати в радянському і двох німецьких журналах.



Л.И. Мандельштам
1879 - 1944



Г.С. Ландсберг
1890 - 1957

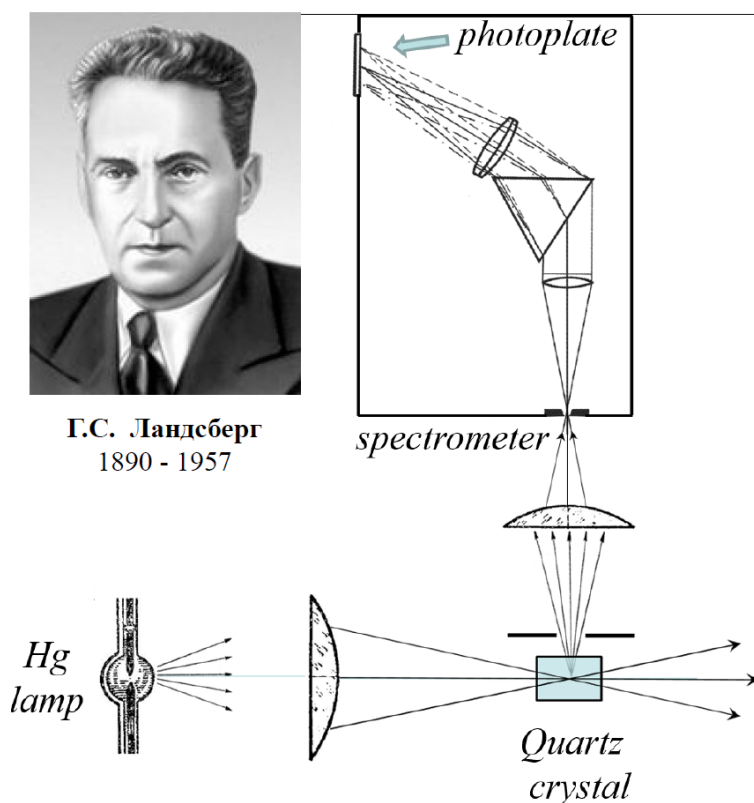
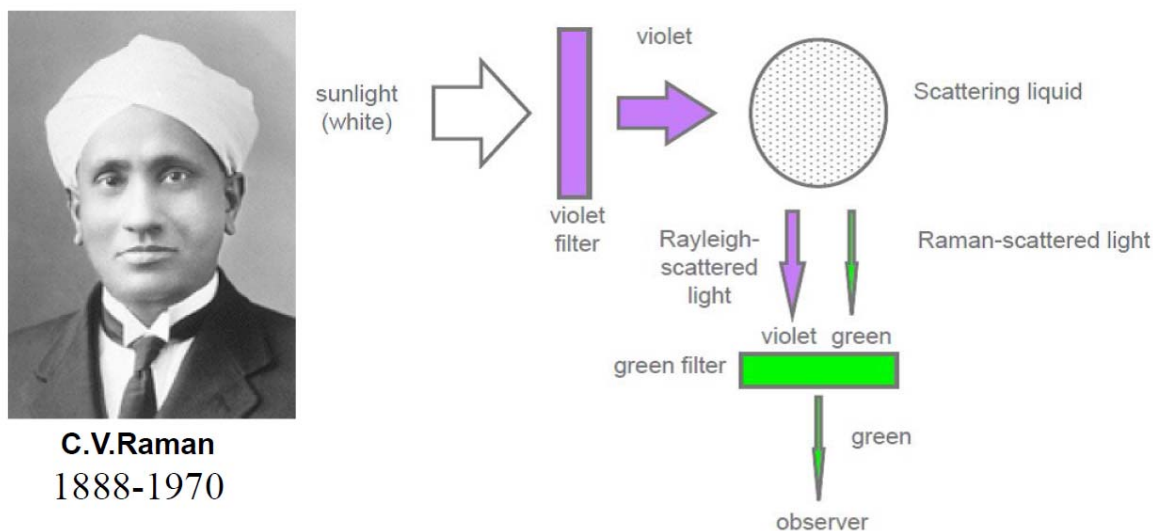


Рис. 11.1. Мандельштам Л. І. і Ландсберг Г. С.

В університеті Калькутти цим питанням займалися індійські вчені Чандрасекара Венката Раман і Каріаманікам Срініваза Крішнан. Їхні дослідження розпочалися в 1921 році, коли Раман і Сешагірі Рао виявили особливості в поляризації розсіяного дистильованою водою світла при наявності світлофільтрів в каналі детектування. В 1923 році Раман показує, що такий ефект спостерігається через присутність в середовищі якогось додаткового світіння з довжиною хвилі, що помітно відрізняється від довжини хвилі падаючого випромінювання. В цьому ж році Раман розпочинає дослідження «нового світла» в рідинах і парах.



C.V.Raman
1888-1970

Рис. 11.2. Індійський вчений Chandrasekhara Venkata Raman

В 1928 році Раман припускає, що цей ефект є певним аналогом ефекту Комптона в оптиці, і що фотон може бути «поглинений частково», причому частини не можуть бути довільними і повинні відповідати спектрам інфрачервоного поглинання світла. Тоді Раман і Крішнан експериментально перевіряють цю гіпотезу і виявляють лінійчатий спектр досліджуваного ними випромінювання. Експериментальний матеріал, який був накопичений за багато років дозволив їм в найкоротший термін опублікувати статтю про новий вид світіння, який властивий широкому класу речовин.

За словами самого Рамана лінії спектру досліджуваного ним випромінювання в перший раз були побачені 28 лютого 1928 року, на тиждень пізніше ніж це зробили Мандельштам і Ландсберг. І хоча, фактично, індійські вчені відкрили даний ефект пізніше, на момент виходу публікації Мандельштама і Ландсберга ними було опубліковано шістнадцять робіт з цієї теми.

У 1930 році лише Раману була присуджена Нобелівська премія з фізики «за роботи з розсіювання світла і за відкриття ефекту, названого на його честь».

Фізики не одразу зрозуміли, що ефекти знайдені Мандельштамом і Ландсбергом та Раманом одне й теж явище. До того ж зіграла роль різниця в публікаціях, тому в англійській літературі даний ефект носить назву «ефект Рамана» чи «**раманівське розсіювання**». В російськомовній же літературі це

явище отримало назву «комбінаційне розсіювання світла», яке використовується і по сьогодні.

Було встановлено, що ефект розсіювання світла виникає внаслідок зміни напрямку поширення випромінювання. Воно залежить від довжини хвилі випромінювання, розміру і форми частинок, що це випромінювання розсіюють. Спектроскопічний метод, який базується на цьому ефекті, під час якого відбувається зсув довжини хвилі розсіяного світла, називають спектроскопією комбінаційного розсіювання чи раманівською спектроскопією.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання (раманівська спектроскопія) – розділ оптичної спектроскопії, що вивчає взаємодію монохроматичного випромінювання з речовиною, що супроводжується зміною енергії розсіяного випромінювання в порівнянні з енергією випромінювання, що падає на об'єкт.

Коливальні стани, що досліджуються методом спектроскопії комбінаційного розсіювання, є такими ж, що і в інфрачервоній спектроскопії. Спектроскопія комбінаційного розсіювання та інфрачервона спектроскопія є методами, які доповнюють один одного. Коливання, які сильно проявляються в інфрачервоному спектрі (сильні диполі) зазвичай слабо виявляються в спектрі комбінаційного розсіювання. У той же час, неполярні функціональні групи, що характеризуються дуже інтенсивними смугами комбінаційного розсіювання, як правило, дають слабкі інфрачервоні сигнали. У зв'язку з цим, спектроскопія комбінаційного розсіювання використовується не тільки як окремий метод, але і в поєднанні з інфрачервоною спектроскопією для отримання найбільш повного уявлення про природу зразка.

Якщо глибше розглянути проходження монохроматичного світла через речовину, що його поглинає, виявляється, що дуже невелика частина світлового потоку розсіюється у всіх напрямках, незважаючи на те, що речовина однорідна, причому більша частина розсіяного світла має ту ж частоту, що й світло, яке падає на речовину. Цей вид розсіювання світла вперше був описаний і вивчений англійським фізиком Релеєм, на честь якого розсіювання світла з незмінною частотою називають **релеєвським розсіюванням**.

Але можливо і те, що під час зіткнення відбудеться обмін енергією між фотонами і молекулою – такі зіткнення називаються непружними. Молекула при цьому може чи отримати, чи втратити частину своєї енергії. Випромінювання, що розсіюється з частотою, яка менша ніж у світла, що падає називається **стоксовим**, тоді як випромінювання з більшою частотою – **антистоксовим**. Оскільки перше супроводжується збільшенням енергії молекули, а друге викликає зменшення її енергії, то звичайно стоксове випромінювання більш інтенсивне, ніж антистоксове. Повна інтенсивність випромінювання, що розсіюється з частотами, які відрізняються від частоти пучка, що падає, дуже низька, і тому для його реєстрації необхідна дуже чутлива апаратура.

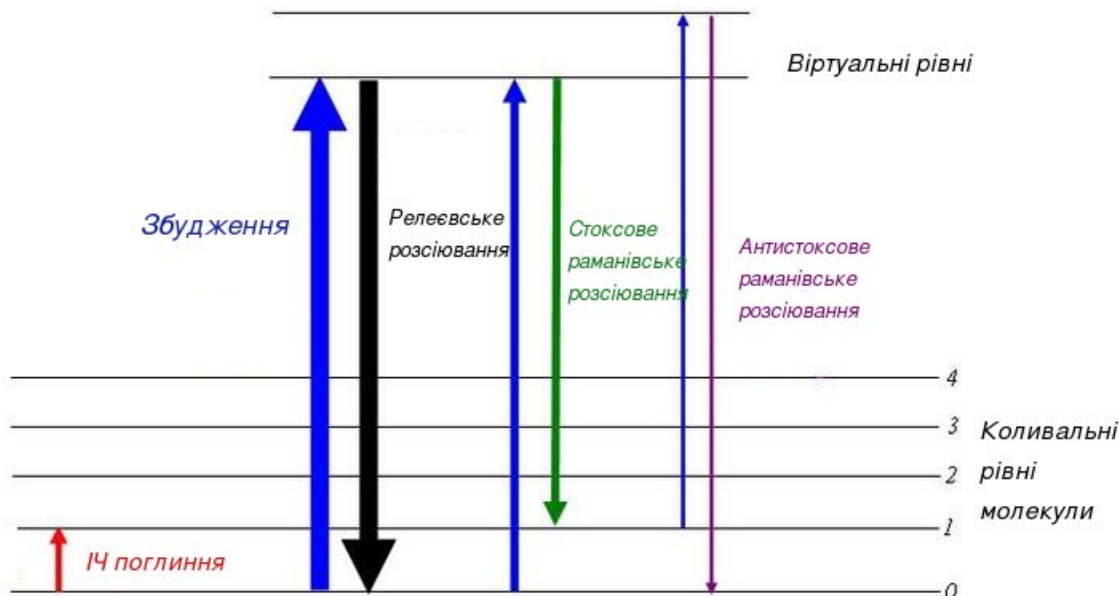


Рис. 11.3. Діаграма енергетичних рівнів, що показує стани, залучені до спектрів комбінаційного розсіювання

Класична теорія комбінаційного розсіювання світла будується на фізичних принципах, причому основні з них можуть бути сформульовані наступним чином:

1. Розсіювання світла з'являється завдяки вимушеному коливанню дипольного моменту молекули, що індукується полем світлової хвилі, яка падає.
2. Світло у видимій та ближній ультрафіолетовій областях спектру розсіюється переважно електронною оболонкою молекули – ядра атомів, що утворюють «скелет» молекули, зміщуються незначно.

Незважаючи на те, що класична теорія комбінаційного розсіювання надає дещо спрощену картину явища, проте вона дозволяє зрозуміти основну причину такого розсіювання – поляризованість молекули. В разі, якщо молекулу помістили в постійне електричне поле, то через те, що позитивно заряджені ядра будуть притягатися до негативного полюсу, а електрони, відповідно, до позитивного, молекула деформується. Це призведе до утворення наведеного електричного дипольного моменту (поляризації молекули). Величина наведеного диполя (μ) залежить як від напруги прикладеного поля (E), так і від того, наскільки легко молекула під дією поля деформується. Можна записати:

$$\mu = \alpha E$$

$$E = E_0 \sin 2\pi \nu t, \quad (11.1)$$

де α – поляризованість молекули; E_0 – амплітуда; ν – частота коливань.

Осцилюючий диполь випромінює з частотою падаючого на нього випромінювання, і, таким чином, в рівнянні (11.1) міститься класичне пояснення релеєвського розсіювання.

Якщо ж в молекулі відбуваються, крім того, деякі внутрішні рухи (наприклад, коливання або обертання), які надають періодичного впливу на здатність до поляризації, то осцилюючий диполь буде додатково зазнавати

коливальних або обертальних осциляцій. Розглянемо, наприклад, коливання з частотою $\nu_{\text{кол}}$, які впливають на здатність до поляризації; тоді можна записати:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{\text{кол}} t, \quad (11.2)$$

де α_0 – рівноважна поляризованість, а β характеризує швидкість зміни поляризованості при коливанні. Тоді маємо

$$\mu = \alpha E = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{\text{кол}} t) E_0 \sin 2\pi \nu t, \quad (11.3)$$

і з урахуванням тригонометричного співвідношення

$$\sin A \cdot \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)], \quad (11.4)$$

в остаточному вигляді можемо записати

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \beta E_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{\text{кол}})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{\text{кол}})t], \quad (11.5)$$

Перший член цієї формули відповідає релеевському розсіюванню, другий містить стоксові і антистоксові частоти $(\nu \pm \nu_{\text{кол}})$ спектра комбінаційного розсіювання.

У випадку, якщо коливання не впливають на здатність молекули до поляризації, то $\beta=0$ і диполь осцилює тільки з частотою падаючого випромінювання. Таким чином, ми приходимо до загального правила: для прояву комбінаційного розсіювання молекулярне коливання повинно викликати зміну якої-небудь складової поляризованості молекули.

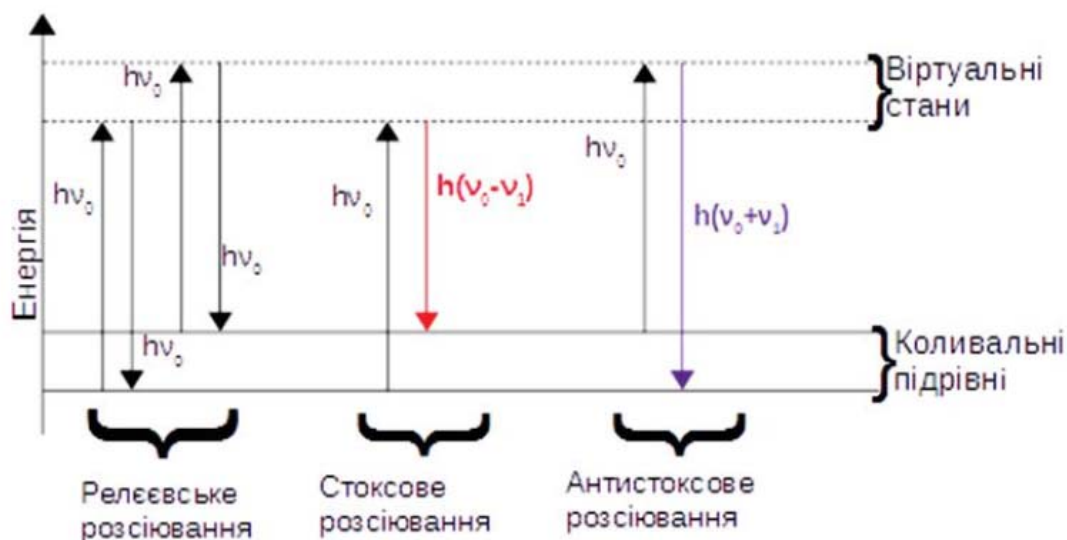


Рис. 11.4. Схема енергетичних переходів при комбінаційному розсіюванні світла

Задля наочності на рис. 11.4 зображена спрощена схема енергетичних переходів при комбінаційному розсіюванні світла. Ця схема відповідає двохатомній молекулі, для якої показаний тільки рівень $\nu = 1$.

За кімнатної температури більшість молекул знаходиться на основному енергетичному рівні, саме тому стоксові процеси більш вірогідні, ніж антистоксові. Виходячи з цього, стоксова лінія комбінаційного розсіювання

буде більш інтенсивна, ніж антистоксова. Але з підвищенням температури інтенсивність антистоксових ліній підвищується. Також інтенсивність ліній комбінаційного розсіювання пропорційна інтенсивності падаючого світла.

Різниця частот ($\nu \pm \nu_{\text{кол}}$) однакова за абсолютною величиною і відрізняється знаком, тому лінії комбінаційного розсіювання будуть знаходитися ліворуч і праворуч на однаковій відстані від лінії падаючого випромінювання.

Було створено кілька різновидів спектроскопії комбінаційного розсіювання, які дозволяють збільшити чутливість (наприклад, поверхнево-підсилена спектроскопія комбінаційного розсіювання), просторову роздільну здатність (мікроскопія комбінаційного розсіювання) та отримати специфічну інформацію (резонансна спектроскопія комбінаційного розсіювання).

1. Поверхнево-посилена спектроскопія комбінаційного розсіювання (SERS – Surface Enhanced Raman Scattering). Звичайно застосовується для зразків, що містять золото або срібло. Унаслідок лазерного опромінення поверхні металу утворюються плазмони – квазічастинки, що являють собою кванти коливань електромагнітного поля електронів відносно йонів електропровідності, збільшуючи електричне поле навколо металу. Оскільки інтенсивність сигналу в спектроскопії комбінаційного розсіювання пропорційна електричному полю, сигнал істотно зростає (до 10^{11} разів).
2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання з оптичним пінцетом. Використовується для вивчення індивідуальних частинок, а також біохімічних процесів в клітинах, що уловлюються оптичним пінцетом – приладом, який дозволяє маніпулювати мікроскопічними об'єктами за допомогою лазерного світла.
3. Резонансна спектроскопія комбінаційного розсіювання. Довжина хвилі збудження підбирається у відповідності з електронними переходами молекули або кристалу так, що коливальні моди, відповідні порушеному електронному стану, істотно посилюються. Це особливо важливо при вивченні великих молекул, таких як поліпептиди, в «звичайних» спектрах комбінаційного розсіювання яких виявляються сотні смуг.
4. Когерентна антистоксова спектроскопія комбінаційного розсіювання. За допомогою двох лазерних променів генеруються когерентні промені антистоксової частоти, які можуть бути далі резонансно посилені.
5. Локально посилене комбінаційне розсіювання (Tip Enhanced Raman Scattering – TERS). Принцип дії повністю відповідає поверхнево-посиленій спектроскопії комбінаційного розсіювання, з тією лише різницею, що в якості частинки, посилюючої сигнал, використовують зонд AFM. Це дає ще одну перевагу у вигляді збільшення просторової роздільної здатності.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання – спектроскопічний метод, що надає можливість вивчати коливальні та обертальні частоти досліджуваної речовини в інтервалі приблизно від 2 до 4000 см^{-1} ($5 \cdot 10^6$ нм – 2500 нм; $6 \cdot 10^{10}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$ Гц).

Через те, що спектри комбінаційного розсіювання дуже чутливі до природи хімічних зв'язків, кожна певна речовина, кожен матеріал має свій власний, індивідуальний спектр комбінаційного розсіювання, який є для нього аналогом «відбитку пальців». Спектри комбінаційного розсіювання органічних матеріалів, переважно складаються з ліній, що відповідають деформаційним та валентним коливанням хімічних зв'язків карбону (С) з іншими елементами, як правило, Гідрогеном (Н), Оксигеном (О) і Нітрогеном (N), а також характеристичним коливанням різних функціональних груп в молекулах (гідроксильної –ОН, аміногрупи –NH₂ тощо).

Ці лінії проявляються в діапазоні від 600 см⁻¹ (валентні коливання одинарних С–С зв'язків) до 3600 см⁻¹ (коливання гідроксильної –ОН групи). Крім того, в спектрах ряду органічних сполук в діапазоні 250–400 см⁻¹ проявляються деформаційні коливання аліфатичних карбонових ланцюжків.

Спектри комбінаційного розсіювання кристалічних ґраток містять лінії, які відповідають розсіюванню випромінювання на колективні збуджені стани ґратки, що у фізиці твердого тіла розглядаються як квазічастинки. Найбільш поширені активні переходи комбінаційного розсіювання за участю квазічастинок, що відповідають коливальним взаємодіям різної природи: оптичних і акустичних фононів, плазмонів і маґнонів.

Спектри комбінаційного розсіювання двохатомних газів складаються з ліній, що відповідають оберտальним і коливально-обертальним переходам.

Основні переваги методу спектроскопії комбінаційного розсіювання:

- неруйнівний;
- безконтактний;
- іноді не вимагає підготовки проби;
- надає можливість проводити аналіз твердих матеріалів і рідин, а в певних випадках також і газів;
- достатньо швидкий аналіз (від секунд до хвилин);
- можливість віддаленого безконтактного аналізу (для систем з оптичним волокном);
- можливість роботи з водними розчинами (немає накладання сигналу води як в ІЧ спектрометрії);
- застосовуються недорогі кварцові або скляні кювети (не вимагається сольова оптика як в ІЧ спектрометрії);
- можливість контролю температури/тиску/вологості в середовищах, кріостатах;
- можливість картографування зразків з високою латеральною роздільною здатністю до 1 мкм (для спектрометрів комбінаційного розсіювання з конфокальним мікроскопом);
- можливість сканування по глибині зразка, прозорого в обраному діапазоні, з проникненням углиб від 0,1 до 10 мкм (залежно від частоти джерела випромінювання);
- можливість одночасного отримання спектрів комбінаційного розсіювання і фотолюмінесценції;
- можливість комбінування спектроскопії комбінаційного розсіювання з ІЧ-Фур'є-спектроскопією, системою вимірювання часу життя

флуоресценції, скануючим електронним мікроскопом СЕМ, катодолюмінесценцією, атомно-силовим мікроскопом АСМ.

11.2. Апаратура спектроскопії комбінаційного розсіювання і зразки

Інтенсивність спектрів комбінаційного розсіювання відносно низька, тому для їх реєстрації необхідна високочутлива апаратура. Раніше використовували звичайні світлосильні спектрометри для видимої області спектра, в яких у якості джерела збудження використовують ртутну лампу. На сьогоднішній день частіше використовують спектрометри, де в якості джерела збудження виступає лазер. Поява лазерних джерел збудження суттєво полегшила роботу, тому що лазер забезпечує вузький, високомонохроматичний пучок випромінювання, який може бути зосереджений на дуже маленький зразок і несе в собі порівняно велику потужність (від декількох міліват до декількох ват), це залежить від типу лазера.

На рис. 11.5. порівнюються ці два способи збудження. Зліва показано ртутну газорозрядну лампу, яка охоплює спіраллю циліндричну кювету зі зразком. Під час роботи з такою лампою у зразок потрапляє велика частина енергії, яку вона випромінює, але ця енергія розподіляється за багатьма лініями випромінювання пари ртуті, найбільш потужними з яких є лінії 435,8 і 253,6 нм.

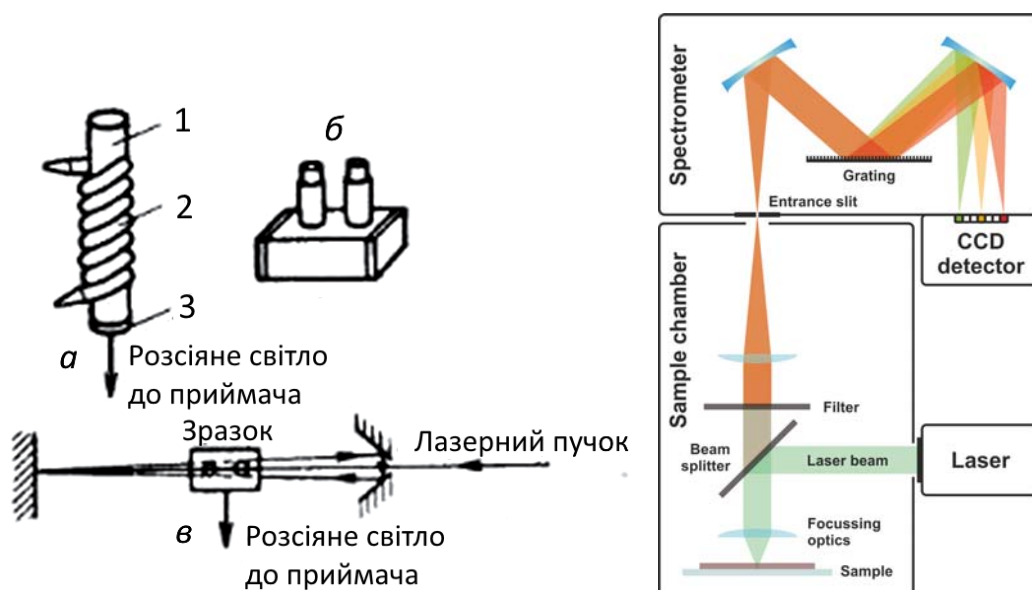


Рис. 11.5. *a* – збудження зразка спіралеподібною ртутною лампою; *б* – кювета для зразка при лазерному збудженні; *в* – схема установки з багатократним проходженням лазерного пучка через кювету; 1 – кювета з рідиною; 2 – ртутна лампа; 3 – площинно-паралельне вікно.

Цей спосіб має три недоліки. Перший виходить з того, що джерело є протяжним, у спектрометр потрапляє помітна частина збуджуючого випромінювання. Це призводить до того, що всі лінії комбінаційного розсіювання, які віддалені менше, ніж на 100 см^{-1} від збуджуючої частоти,

неможливо розрізнити на фоні крил сильної лінії збуджуючого світла. Другий недолік витікає з того, що розмір кювети має бути 20–30 см в довжину і діаметр 1–2 см, тому для отримання спектру необхідна велика кількість речовини. Третій пов'язаний з тим, що лінії випромінювання пари ртуті мають доволі високі частоти, через це в зразку часто виникає флуоресценція, спектр якої накладається на доволі слабкі лінії комбінаційного розсіювання. Але при роботі з газами і зараз віддають перевагу ртутній лампі.

На рис. 11.5,в показано, яким чином треба пропустити через зразок промінь лазера задля того, щоб за допомогою дзеркал він декілька разів пройшов через кювету. На рисунку показано три таких проходи, але ретельним налаштуванням дзеркал можна домогтися і десяти таких проходів, збільшивши, таким чином, сигнал комбінаційного розсіювання в десять разів. Стандартна кювета для зразка в такій схемі зазвичай представляє собою кварцовий паралелепіпед, який зображений на рис. 11.5,б довжиною близько 2 см і $0,5 \text{ см}^2$ в поперечному перерізі, який має ємності для заливання рідини; таким чином об'єм кювети дорівнює 1 мл. Можливо зменшити кількість речовини, якщо використовувати запаяну з одного боку тонку капілярну трубку, яка заповнена рідиною, а лазерний промінь направляти вздовж її осі. В такому випадку вже не можна забезпечити багаторазове проходження пучка, але незважаючи на це таким чином можна отримати спектр, з меншою інтенсивністю приблизно у 1,5–2 рази, ніж від 1 мл рідини в багатопрхідній кюветі.

Лазерне випромінювання зазвичай має більш низьку частоту, ніж випромінювання ртутної лампи (гелій-неоновий лазер працює при 632,8, а аргонний – при 514,5 і 488,0 нм), і тому вірогідність того, що зразок буде флуоресцювати зменшується.

Є багато видів кювет, деякі з них зображені на рис. 11.6.

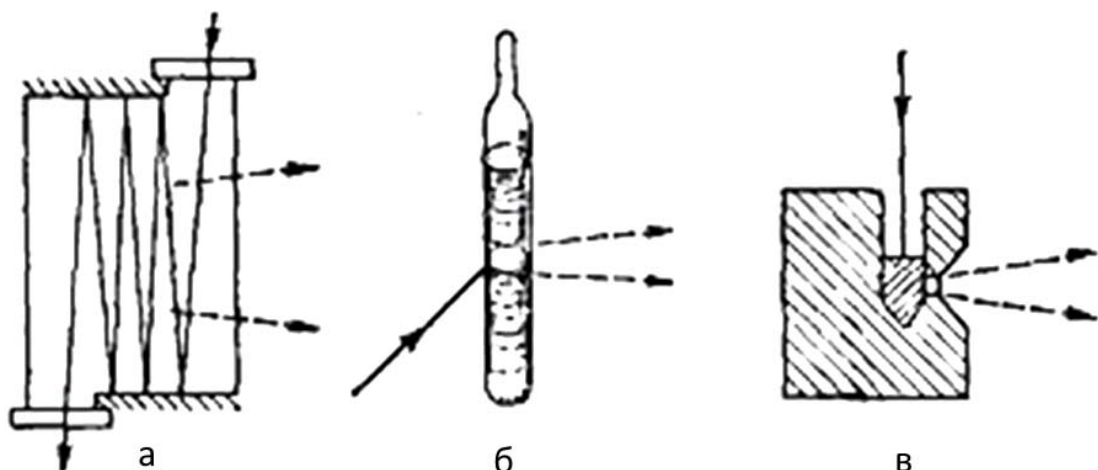


Рис. 11.6. Деякі типи кювет для лазерної спектроскопії.

а – багатоходова газова кювета; *б* – капіляр для рідких та порошкоподібних зразків; *в* – тримач для твердих мікрозразків та розплавів.

Вибір типу лазера, який використовується для збудження, визначається вимогами конкретного експерименту. Такий вибір не представляє великих

труднощів, адже є ряд фірм-виробників лазерів. Дуже зручні лазери, які мають діапазон частот від ближньої ультрафіолетової до ближньої інфрачервоної області з налаштуванням джерела випромінювання на потрібний діапазон частот.

На рис. 11.7. подано схему основних блоків лазерного спектрометра комбінаційного розсіювання.

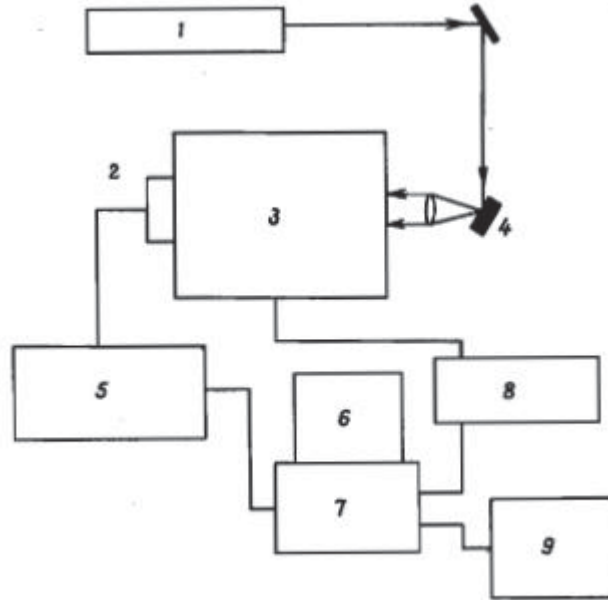
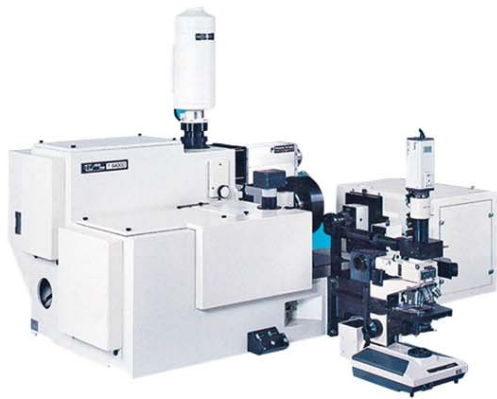


Рис. 11.7. Основні блоки лазерного спектрометра комбінаційного розсіювання. 1 – лазер, 2 – детектор, 3 – монохроматор, 4 – зразок, 5 – підсилювач сигналу, 6 дисплей, 7 – комп'ютер, 8 – пульт керування, 9 – друк.

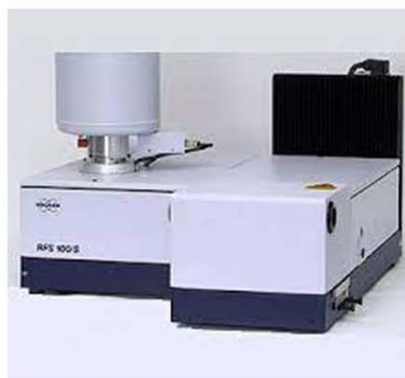
Принцип дії такого спектрометра ґрунтується на збудженні лазерним випромінюванням в зразку коливань і реєстрації випромінювання, яке розсіюється. Монохроматор, в свою чергу, має диспергувальні елементи – зазвичай голографічні ґратки.

У якості детекторів в спектроскопії комбінаційного розсіювання використовуються фотомножники і багатоканальні аналізатори на кремнієвих і германієвих фотодіодах. Стандартні детектори в лазерній спектроскопії комбінаційного розсіювання – це вакуумні фотомножники, але зараз все більше використовуються багатоканальні аналізатори, через збільшену швидкість реєстрації порівняно зі швидкістю реєстрації при використанні фотомножника. Проте максимальна спектральна роздільна здатність, яка досягається при використанні багатоканальних аналізаторів, є нижчою, ніж у випадку фотомножників.

Існує багато спектрометрів, які можна використовувати для спектроскопії комбінаційного розсіювання (спектрометри комбінаційного розсіювання Horiba Jobin Yvon T64000, Bruker RFS 100/S, портативний спектрометр NanoRam) (рис. 11.7.).



Horiba Jobin Yvon T64000



Bruker RFS 100/S



NanoRam

Рис. 11.8. Зображення сучасних раманівських спектрометрів

Через те, що бульбашки повітря, пил чи інші мікроскопічні неоднорідності середовища викликають розсіювання світла на частоті збуджуючої лінії, що створює фон в спектрі, особливо поблизу збуджуючої лінії, отримання спектру комбінаційного розсіювання вимагає ретельного очищення речовини від механічних забруднень.

Для очищення рідин використовують перегонку одразу в кювету. Іноді розчини і рідини фільтрують в кювету через спеціальні мембранні фільтри з розмірами пор порядку довжини хвилі видимого світла. Тверді зразки очищують перекристалізацією або, якщо це можливо, сублімацією безпосередньо в кювету. Якщо твердий зразок дрібнокристалічний, його можна не розтирати, а просто помістити в кювету чи капіляр.

Найбільш універсальним розчинником є вода. Вона не має ліній в спектрі комбінаційного розсіювання до 3000 cm^{-1} , через це можна без будь-яких перешкод з боку розчинника записувати спектри водних розчинів у широкому інтервалі хвильових чисел (зазвичай $150\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$). Крім того, вода не діє на матеріал кювет, які застосовуються в спектроскопії комбінаційного розсіювання. Спектр води та поліетилену зображені на рис. 11.8, 11.9.

Серед органічних розчинників найчастіше застосовують тетрахлорметан (CCl_4), тетрахлоретилен або перхлоретилен ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) і дигідросульфід (H_2S). Хоча вони і мають лінії в спектрі комбінаційного розсіювання, але знімаючи спектр в трьох різних розчинниках, можна отримати повний спектр зразка.

Існує також такий метод підготовки газоподібної проби для аналізу як матричний. Особливо ефективний цей метод для аналізу хімічно активних і нестабільних речовин, та вільних радикалів. Молекули речовини, яку визначають, рівномірно розподіляють в «матриці». В якості речовини «матриць» використовують інертні гази, наприклад аргон (Ar). При дуже низькій температурі ($5\text{--}20 \text{ K}$) інертний газ одночасно з досліджуваною речовиною осаджують на добре відполірованій металевій або сольовій пластинці. «Матриця» ізолює молекули досліджуваної речовини один від одного і тим самим перешкоджає їх взаємодії. Уповільненню всіх хімічних процесів сприяє і дуже низька температура проби. Спектри комбінаційного

розсіювання, отримані на матрицях, відрізняються вузькими, чіткими лініями, оскільки молекули речовини не можуть вільно обертатися і лінії не мають складної коливально-обертальної структури.

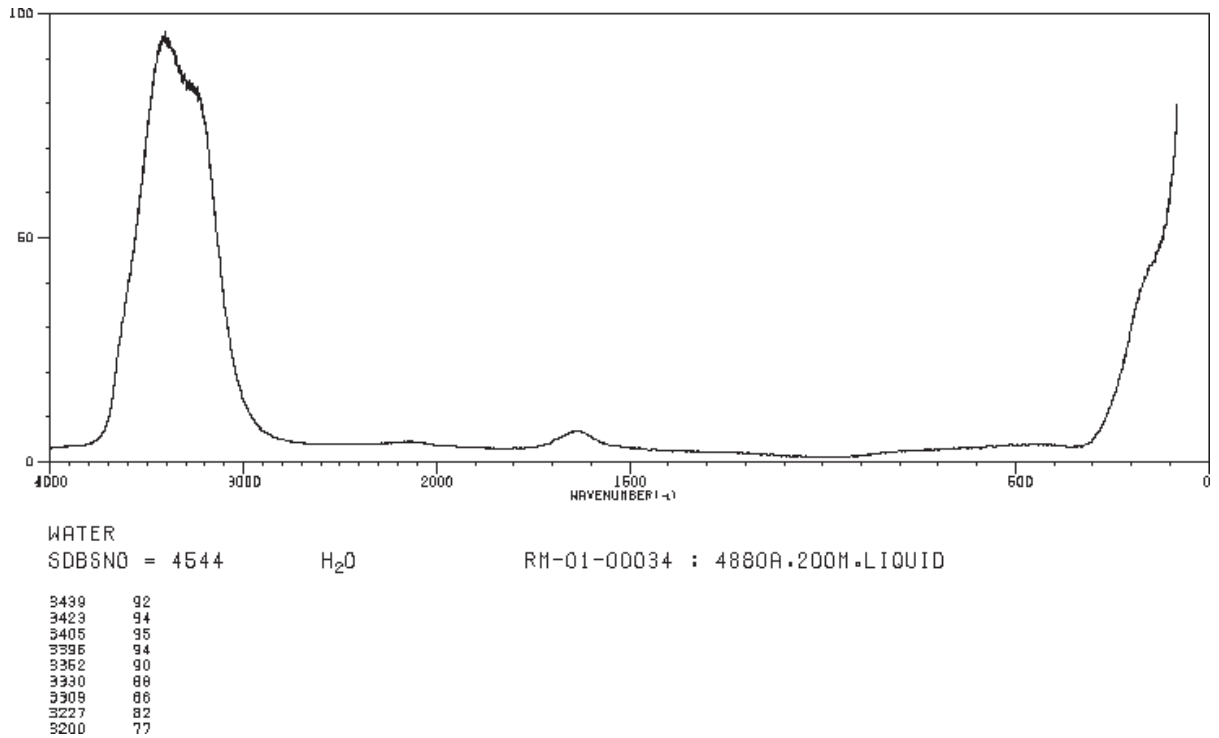


Рис. 11.8. Спектр комбінаційного розсіювання води.

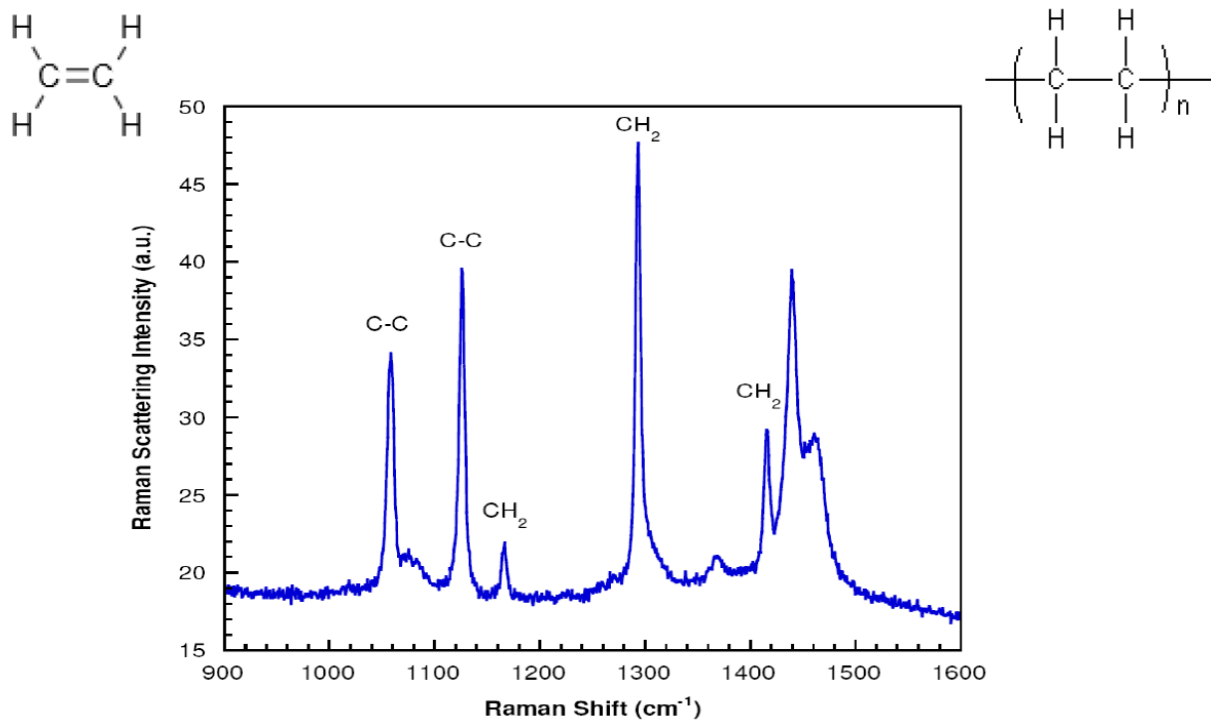


Рис. 11.9. Спектр комбінаційного розсіювання поліетилену.

При побудові раманівського спектру однією з координат зазвичай служить раманівське зміщення $\Delta\tilde{\nu}$, що вираховується із співвідношення:

$$\Delta\tilde{\nu} = \pm(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_R) \quad (11.6)$$

де $\tilde{\nu}_i$ і $\tilde{\nu}_R$ – хвильові числа падаючого і раманівського випромінювань (рис. 11.10).

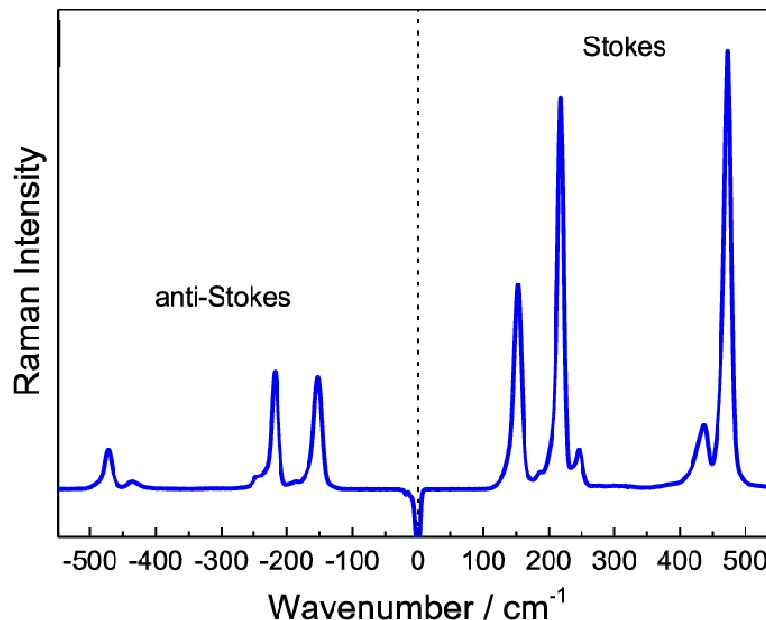


Рис. 11.10. Раманівський спектр β -сірки

Стоксові лінії, їх ще називають червоним супутником, відповідають позитивним значенням $\Delta\tilde{\nu}$. За шкалою ординат відкладають відносну інтенсивність випромінювання, що реєструється фотомножником. Стоксові лінії завжди більш інтенсивні, ніж антистоксові, які називають фіолетовим супутником, а лінія, обумовлена розсіяним випромінюванням лазера ($\Delta\tilde{\nu} = 0$), набагато інтенсивніша, ніж ті й інші.

11.3. Якісний і кількісний аналіз за спектрами комбінаційного розсіювання

В спектроскопії комбінаційного розсіювання присутність речовини в розчині, що аналізується, визначається за характерними лініями спектру. Спектр комбінаційного розсіювання є індивідуальною характеристикою речовини і тому може бути використаний для її ідентифікації та виявлення в суміші з іншими речовинами. Найчастіше спектр суміші являє собою суму спектрів всіх її компонентів. Основною перевагою спектроскопії комбінаційного розсіювання є можливість аналізувати складні багатокомпонентні суміші і речовини, які близькі за будовою та складом. Методом спектроскопії комбінаційного розсіювання, наприклад, аналізують суміші парафінових і ароматичних вуглеводнів тощо. Також була встановлена можливість застосування лазерної спектроскопії комбінаційного розсіювання для аналізу на великих відстанях. Промінь лазера від потужного

генератора направили в атмосферу і спостерігали розсіяне випромінювання за допомогою спектрометра комбінаційного розсіювання, приєднаного до відбивного телескопу. Вдалося виявити лінії азоту і кисню, що знаходяться на відстані більше кілометра від поверхні Землі. В даний час лазерний аналіз по спектрах комбінаційного розсіювання використовують для виявлення забруднень в атмосфері на досить великій висоті і за низьких їх концентрацій.

У сучасних спектрометрах комбінаційного розсіювання запис спектру проводиться безпосередньо в хвильових числах, тому основна складність полягає в ідентифікації ліній, тобто, встановлення їх належності певним функціональним групам або молекулам. Якщо суміш речовин містить багато компонентів, то спектр виявляється багатолінійним і окремі лінії різних компонентів можуть перериватися. Через це доводиться складну суміш попередньо розділяти на більш прості суміші, наприклад дробною перегонкою або хроматографією, а потім кожен суміш аналізувати окремо.

В основі структурного аналізу лежить виокремлення характеристичних структурних елементів як структурних одиниць молекул, яким відповідає стійка сукупність характеристичних ліній у спектрах комбінаційного розсіювання. Характеристичними структурними елементами у випадку парафінів є четвертинний і третинний атоми Карбону, два суміжних третинних атоми і вільний ланцюжок атомів Карбону. Відповідно з наявністю в молекулах тих чи інших характеристичних структурних елементів встановлюються чотири групи парафінів, для кожної з яких наводяться додаткові ознаки, що дозволяють робити припущення щодо деталей будови відповідних молекул. Щоб уникнути помилок, необхідно враховувати при аналізі структури молекул всю сукупність ознак.

Методи кількісного аналізу за спектрами комбінаційного розсіювання ґрунтуються на використанні лінійної залежності між інтенсивністю лінії I і концентрацією речовини C :

$$I = kC \quad (11.7)$$

де k – коефіцієнт пропорційності.

Якщо ми аналізуємо бінарну суміш речовин A і B , то залежність буде мати наступний вигляд:

$$I_A = k_A C_A \quad (11.8)$$

$$I_B = k_B C_B \quad (11.9)$$

де X – частка речовини A чи B .

Під час суворої стандартизації умов отримання спектру та аналізу даних, коефіцієнт пропорційності можливо визначити за інтенсивністю ліній чистих вихідних речовин з відношення рівнянь 1 та 2 при $X_A=1$ і $X_B=1$ знаходимо відношення коефіцієнтів пропорційності:

$$\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_0 = \frac{k_A}{k_B} = k \quad (11.10)$$

Відношення інтенсивностей $(I_A/I_B)_x$ для суміші, що аналізується, знаходиться експериментально. Воно пов'язано зі співвідношенням концентрацій:

$$\left(\frac{I_A}{I_B}\right) = k \left(\frac{X_A}{X_B}\right) \quad (11.11)$$

Звідки:

$$\left(\frac{X_A}{X_B}\right) = \frac{1}{k} \left(\frac{I_A}{I_B}\right) \quad (11.12)$$

Крім того, для бінарної суміші:

$$X_A + X_B = 1 \quad (11.13)$$

Розв'язування рівнянь (11.12) і (11.13) надає можливість розрахувати склад бінарної суміші:

$$X_A = \frac{\left(I_A/I_B\right)}{\left(I_A/I_B\right)+k} \quad (11.14)$$

При аналізі більш складних сумішей, ніж бінарні, також можна вживати такий прийом. Щоб знайти коефіцієнт пропорційності в такому випадку необхідно попарно скомбінувати окремі компоненти суміші. Наступним кроком буде рішення рівнянь типу (11.12) і (11.13) після експериментального визначення інтенсивності обраних ліній в спектрі проби. Часто коефіцієнт пропорційності k визначають за інтенсивністю ліній в спектрах еталонних проб відомого складу. Використовується також метод добавок і метод градуювального графіку.

Оскільки лінія комбінаційного розсіювання має певну ширину, розрізняють інтенсивність лінії в її максимумі та інтегральну інтенсивність, тобто інтенсивність по всьому контуру лінії. При фотоелектричній реєстрації спектра можливе вимірювання і тієї і іншої інтенсивності ліній.

Для того, щоб виміряти інтегральну інтенсивність, вхідну щілину монохроматора роблять вузькою, а вихідну широкою. Спектральна ширина вихідної щілини повинна бути в два-три рази ширше лінії. В такому випадку інтегральна інтенсивність лінії виявляється пропорційною висоті піку на спектральній кривій.

У таблицях зазвичай наводиться величина інтегральної інтенсивності, оскільки вона не залежить від таких характеристик спектрального приладу, як ширина щілини, роздільна здатність. Зв'язок між аналітичною та інтегральною інтенсивністю встановлюють експериментально в кожному окремому випадку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Щербань А.Н. Примак А.В., Копейкин В.И. Автоматизированные системы контроля запыленности воздуха. К.: Техника. 1978. 158 с.
2. Бойко В.І. Зорі А.А., Порев В.А. Наукові, аналітичні та екологічні приладі і системи. Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2010. 222 с
3. Бойко В.І., Зорі А.А., Коренев В.Д., Хламов М.Г. Підвищення точності вимірювальних систем. Донецьк: РВА ДонНТУ, 2005. 252 с.
4. Порев В.А., Дашковський О.А., Миндюк Я.Л., Приміський В.П. Аналітичні екологічні прилади та системи: монографія / за заг. ред. В.А. Порєва. Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2009. 336 с.
5. Бойко В.І., Гуржій А.М. Схемотехніка електронних систем: підручник, 2-ге вид., допов. і переробл. в 3 т. К.: Вища школа, 2004. 1188 с.
6. Храмов А.В. Первинні вимірювальні перетворювачі вимірювальних приладів і автоматичних систем. К.: Вища школа, 1998. 527 с.
7. Литвин Б.Л. Фізичні методи дослідження будови органічних речовин: методичний посібник. Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, 2009. 134 с.
8. Воловенко Ю.М., Туров О.В. Ядерний магнітний резонанс. К.: Перун, 2007, 480 с
9. Корнілов М. Ю., Туров О. В., Борсдорф Р., Клейнпетер Е. Ядерний магнітний резонанс. К.: Вища школа, 1995. 288 с.
10. Peter J. Larkin. Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. Elsevier, 2018. 228 p.
11. Данилов И. П., Бозалей Н. В., Бочарова В. П. Газова та рідинна хроматографія: навчальний посібник з хроматографії для студентів хіміко-технологічних спеціальностей, К.;УМВ ВО, 2001. 72 с
12. Лисенко О.М., Набиванець Б.Й. Вступ до хроматографічного аналізу. Навчальний посібник. К.: Корвін-прес, 2005. 187с.
13. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Лисенко О.М. Основи хроматографічного аналізу. К.: ВПЦ «Київський університет», 2002. 121 с.
14. Федорченко С.В., Курта С.А. Хроматографічні методи аналізу: навч. посіб. Івано-Франківськ, Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. 146 с.
15. Олексеюк С.Т., Кормош Ж.О., Зима С.В., Кльоц А.Є. Електрохімічні методи аналізу: практикум. Луцьк: Вежа, 2005. 72 с.
16. Юрченко О.І., Дрозд А.В., Бугаєвський О.А. Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний аналіз. Харків: ХНУ, 2002. 224 с.
17. Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Електрохімічні методи аналізу. Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2011. 273 с.
18. Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science / Ed. by R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, M. Valcarcel, H.M. Widmer. UK: Wiley, 2004. 1181 p.
19. Інструментальні методи хімічного аналізу: навч. посіб. / уклад.: Л.М. Спасьонова, В.Ю. Тобілко, І.В.Пилипенко. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 69 с.

20. Гуріна Г. І. Спеціальні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів: конспект лекцій. Харків: ХНУМГ ім. О.М.Бекетова, 2020. 53 с
21. Москаленко О.В., Циганков С.А., Янченко В.О., Суховєєв О.В. Сучасні методи аналізу сполук і матеріалів (спектральні методи аналізу). Ніжин: Видавництво НДУ імені Миколи Гоголя, 2017. 250 с.

Навчальне видання

Поп
Михайло Михайлович

– доцент кафедри прикладної
фізики фізичного факультету
ДВНЗ "УжНУ",

кандидат фіз.-мат. наук

Біланич
Віталій Степанович

– доцент кафедри прикладної
фізики фізичного факультету
ДВНЗ "УжНУ"

кандидат фіз.-мат. наук, доцент

Навчальний посібник

Наукові аналітичні та оптичні прилади

для студентів вищих навчальних закладів
III - IV рівнів акредитації
Спеціальність: прикладна фізика і наноматеріали

Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. 3,95. Зам № 1. Наклад 100 прим.
Видавництво УжНУ "Говерла". м. Ужгород, вул Капітульна, 18. Тел.: 3-32-48.
*Свідоцтво про внесення до державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції –
Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року*