

# Основы спектроскопии: теория

**ДЕЛАЕМ**  
НАУКУ ЛУЧШЕ  
ВМЕСТЕ С AGILENT



Компания Agilent поддерживает тесную связь с образовательным сообществом и готова делиться имеющимися у нее информационными материалами.

Данная презентация была создана компанией Agilent исключительно в учебных целях.

Прежде чем использовать изображения, схемы или графики в каких-либо других целях, свяжитесь с компанией Agilent.



# Введение

**Спектроскопия** изучает взаимодействие между веществом и электромагнитным излучением. Исторически спектроскопия как наука возникла при исследовании зависимости рассеяния призмой видимого света от длины его волны. В дальнейшем это научное направление существенно расширилось, включив в себя исследование любых взаимодействий с энергией излучения в зависимости от его длины волны или частоты. Спектроскопические данные часто представляются в виде спектра, графика зависимости рассматриваемого типа отклика от длины волны или частоты.

- *Spectrum* (лат.) — призрак
- *Skopos* (греч.) — наблюдатель
- Спектроскопист — наблюдатель за призраками



# Содержание

## Исторические предпосылки

- Зарождение исследований оптических спектров
- 1666 г. — наблюдения видимого спектра
- 1802 г. — фраунгоферовы линии поглощения
- Опыты Кирхгофа и Бунзена по исследованию испускания
- Опыты Кирхгофа и Бунзена по исследованию поглощения

## Определения

- Спектр Мильтона
- Спектроскопия и спектрометр
- Электромагнитный спектр
- Свет (излучение)

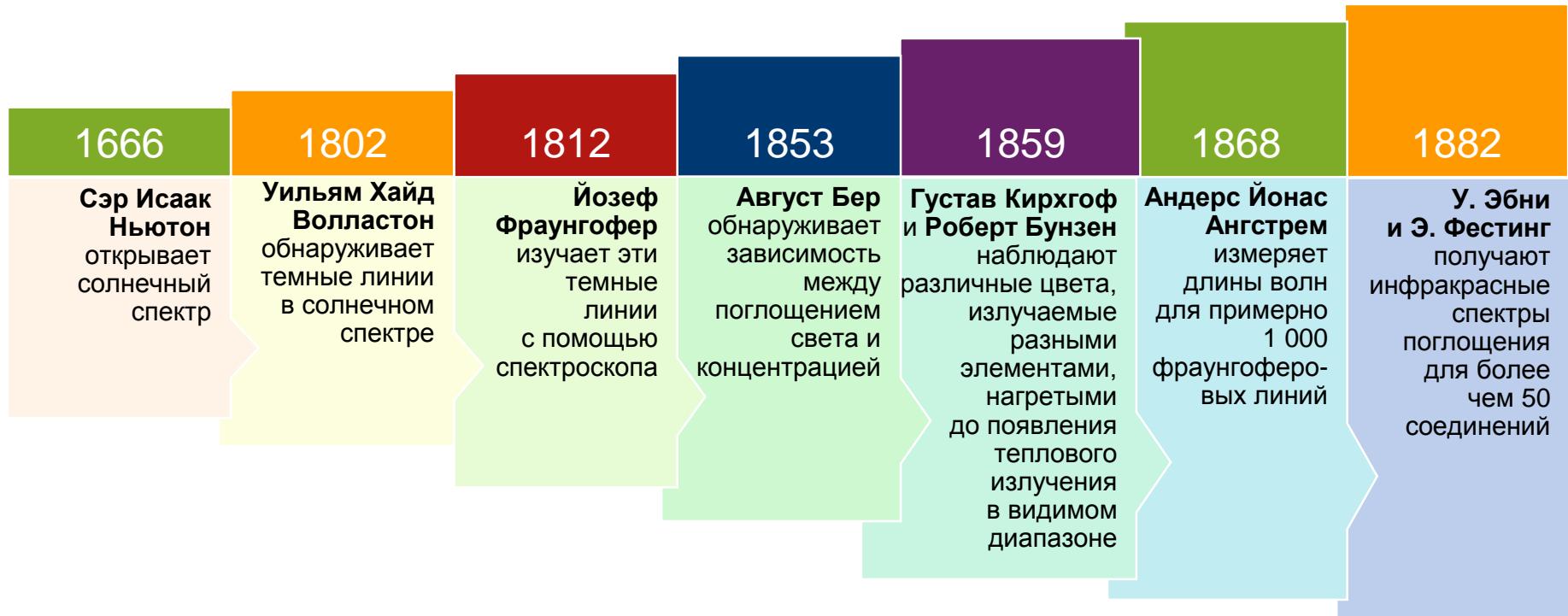
## Основные параметры

- Длина волны и частота
- Поглощение и испускание
- Поглощаемое излучение и энергетические уровни
- Особенности атомных спектров
- Оптическая плотность и пропускание
- Зависимость оптической плотности от концентрации
- Закон Бугера — Ламберта — Бера



# Исторические предпосылки

## Зарождение исследований оптических спектров



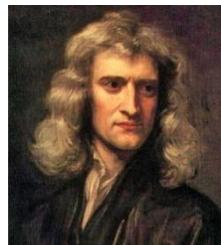
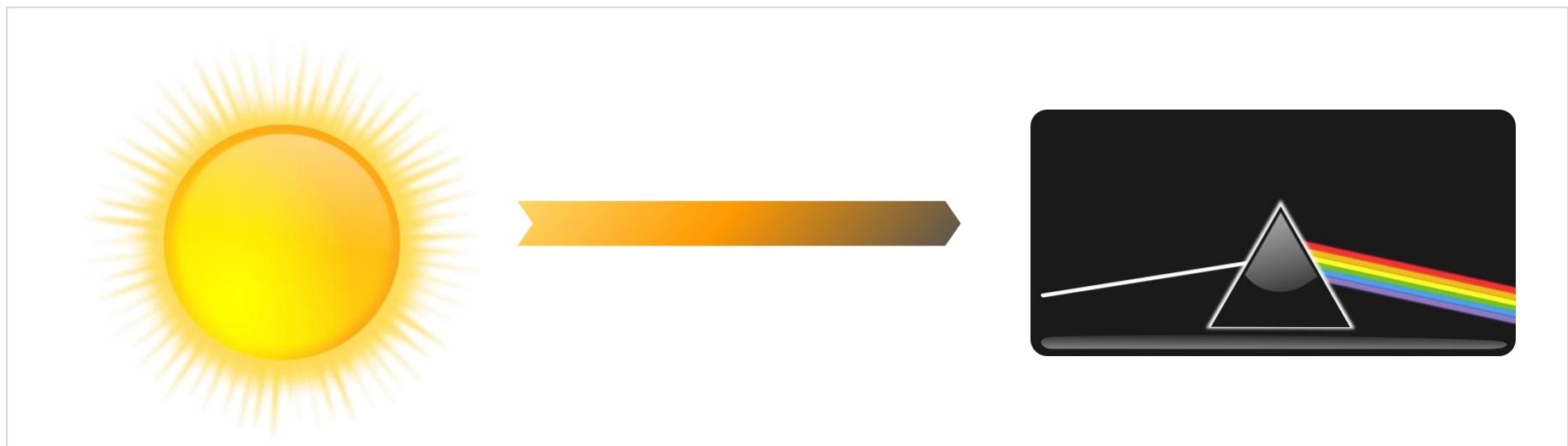
Содержание



# Исторические предпосылки

1666 г. — наблюдение видимого спектра

Эксперимент сэра Исаака Ньютона



Сэр Исаак Ньютон, 1642–1726,  
английский физик и математик  
Источник: [Wikipedia](#)

Содержание

Предназначено исключительно для учебных целей

March 3, 2016



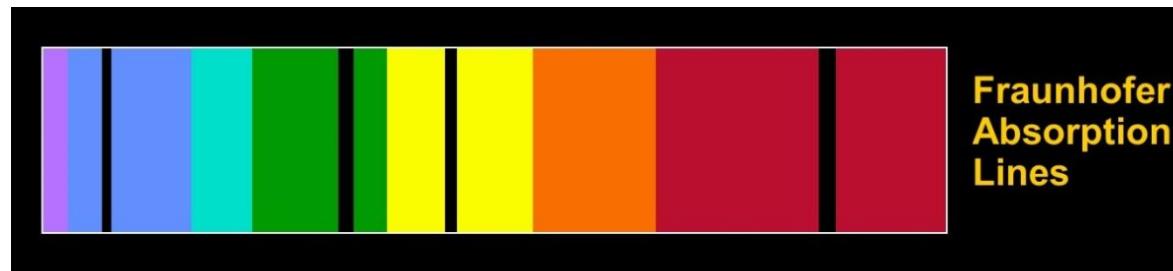
Agilent Technologies

ACADEMIC  
& INSTITUTIONAL  
RESEARCH

# Исторические предпосылки

## 1802 г. — фраунгоферовы линии поглощения

Волластон и Фраунгофер, работая независимо друг от друга, открыли темные линии в солнечном спектре.



Фраунгофер предлагает дифракционную решетку, позволяющую добиться лучшего спектрального разрешения.

Фраунгофер делает предположение о том, что темные линии связаны с поглощением света собственной атмосферой солнца.



Рис. 1. Йозеф Фраунгофер, 1787–1826, немецкий оптик  
Источник: [Wikipedia](#)

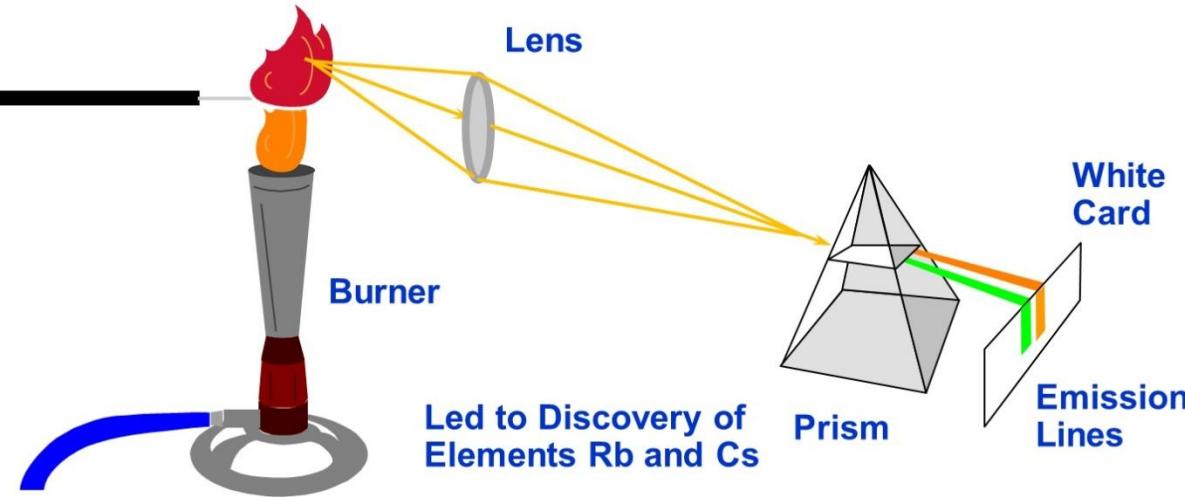
Рис. 2. Уильям Хайд Волластон, 1766–1828, английский химик  
Источник: [Wikipedia](#)

# Исторические предпосылки

## Опыты Кирхгофа и Бунзена по исследованию испускания

### Kirchhoff & Bunsen's Experiment

Place Salt on Wire Loop  
and Hold in Flame



Роберт Бунзен (1811–1899), немецкий химик  
Источник: [Wikipedia](#)

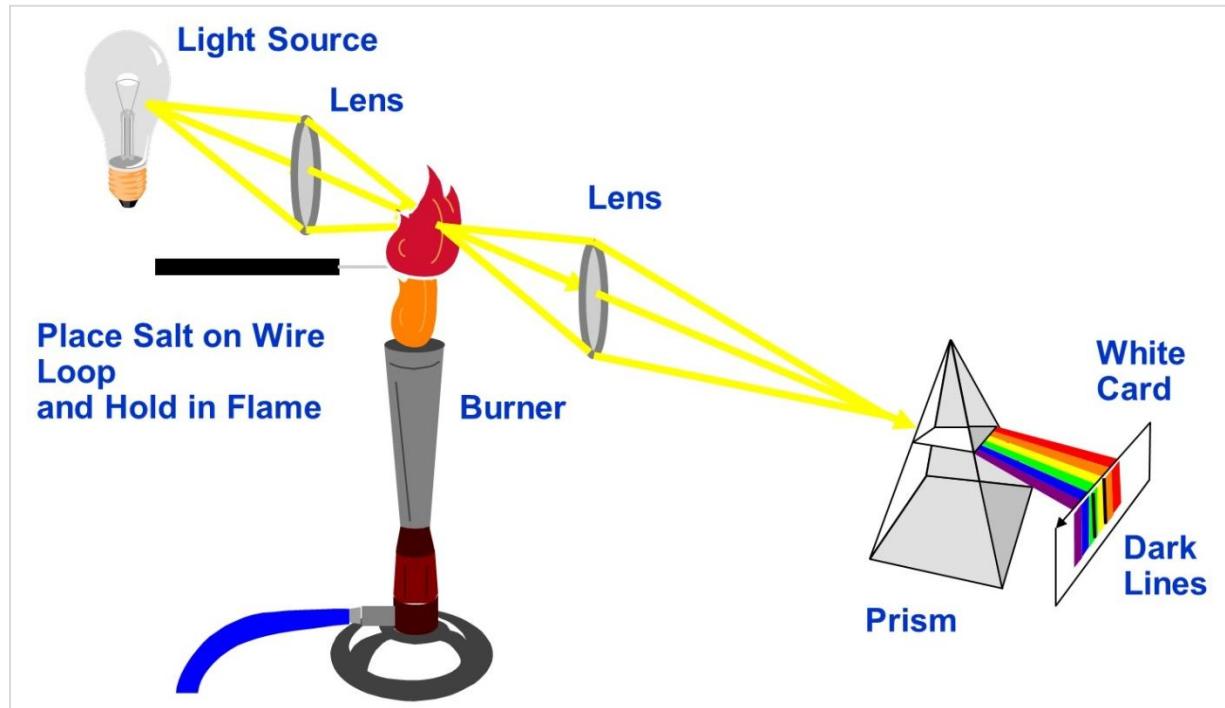
Густав Роберт Кирхгоф (1825–1887), немецкий физик  
Источник: [Wikipedia](#)

Кирхгоф и Бунзен наблюдали различные цвета, излучаемые разными элементами, нагретыми до появления теплового излучения в видимом диапазоне.

Содержание

# Исторические предпосылки

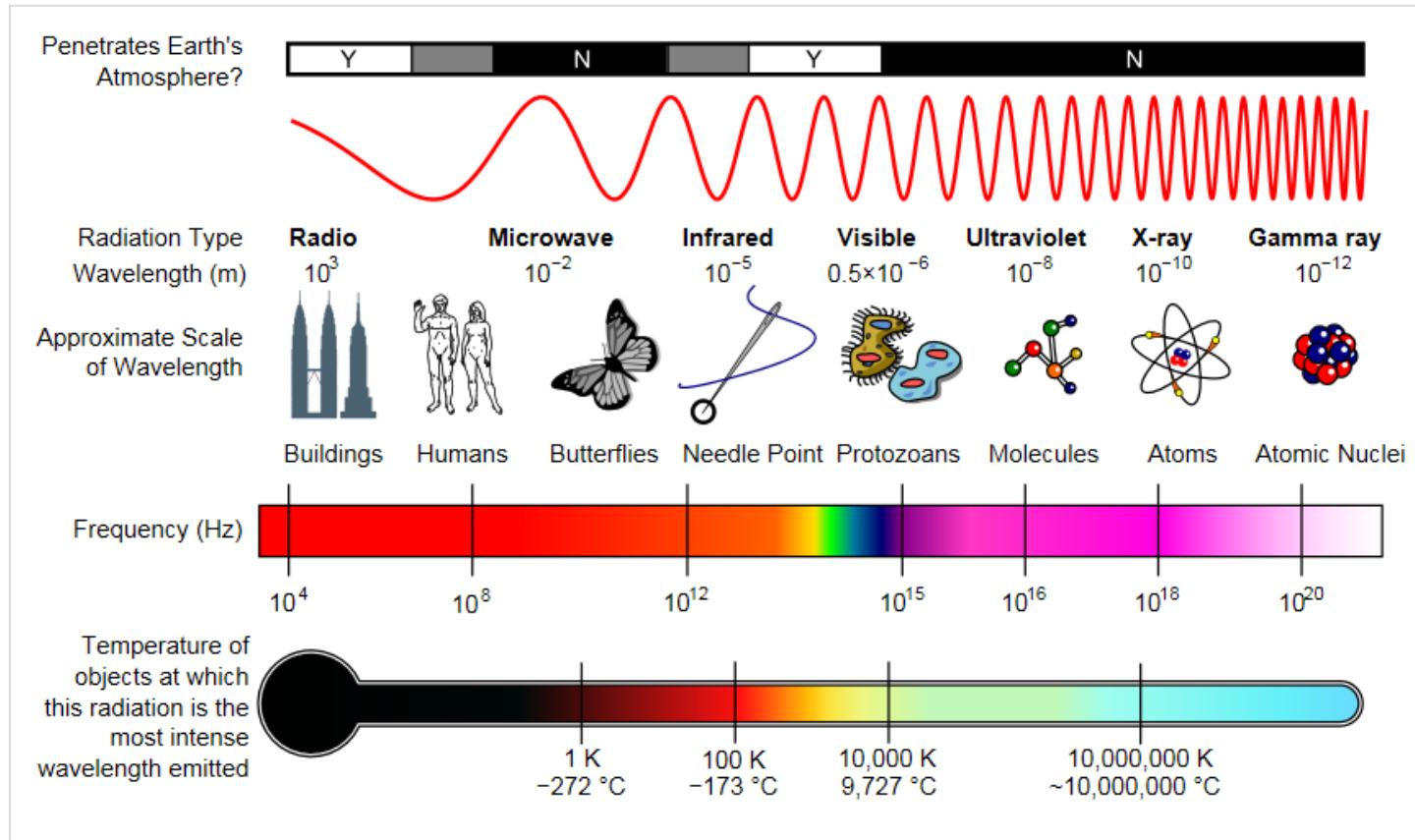
## Опыты Кирхгофа и Бунзена по исследованию поглощения



Кирхгоф и Бунзен пропускали лучи света через пары нагретых солей металлов и получили фраунгоферовы линии поглощения.

# Определения

## Спектр Мильтона



На данной диаграмме спектра Мильтона показаны тип излучения, длина волны (с примерами), частота и соответствующая температура излучения абсолютно черного тела.

### Содержание



# Определения

## Спектроскопия

Измерение взаимодействия пробы со светом с различной длиной волны из разных областей электромагнитного спектра.

Измерение таких сигналов в зависимости от длины волны дает спектр, с чем и связано название «спектроскопия».

## Спектрометр

Прибор для выполнения относительных измерений в оптической области спектра с применением света, подвергнутого спектральной дисперсии посредством дисперсионного элемента.



## Содержание

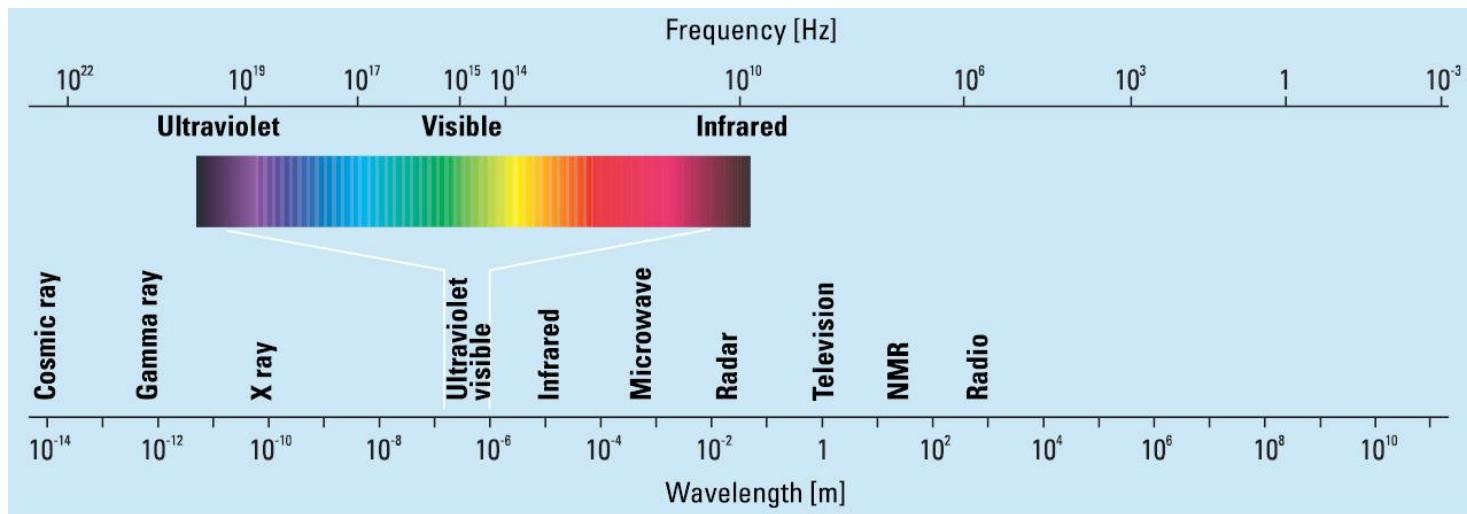


# Определения

## Электромагнитный спектр

Электромагнитный спектр включает широкий диапазон порядков величин частоты и длины волны.

- Названия областей сложились исторически.
- При переходе от одной области к другой отсутствуют какие бы то ни было резкие или фундаментальные изменения.
- Видимый свет занимает только небольшую часть электромагнитного спектра.



Электромагнитный спектр

### Содержание

Предназначено исключительно для учебных целей

March 3, 2016

12

# Определения

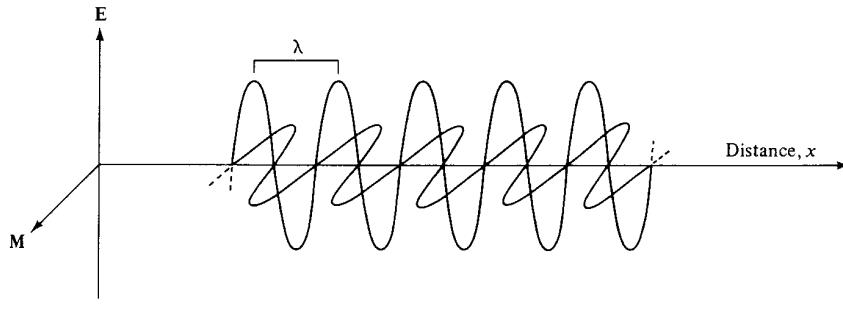
## Свет (излучение)

**Свет имеет двойственную природу:**

- Для описания волновых свойств часто используют такие термины, как длина волны и частота.
- Для описания корпускулярных свойств используют понятие о порциях энергии, называемых фотонами.

Эти понятия приложимы ко всему электромагнитному спектру и не ограничиваются областью, традиционно относимой к «свету» (включающей видимое, ультрафиолетовое и инфракрасное излучения).

Считается, что свет имеет волновую природу, так как состоит из переменных электрического ( $E$ ) и магнитного ( $M$ ) полей. Эти поля располагаются под прямым углом друг по отношению к другу и распространяются в каждой конкретной среде с соответствующей постоянной скоростью. В вакууме эта скорость составляет  $3 \times 10^8$  м/с.



 Содержание



# Основные параметры

## Длина волны и частота

Энергию, связанную с электромагнитным излучением, можно определить следующим образом:

$$E = h \cdot v$$

Частота находится в следующей зависимости от длины волны:

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

*Примечание. В спектроскопии длина волны обычно выражается в микрометрах, нанометрах или волновых числах ( $1/\lambda$ ; выражаются в обратных сантиметрах).*

- $E$  — энергия (Дж)
- $h$  — постоянная Планка ( $6,62 \times 10^{-34}$  Дж·с)
- $v$  — частота ( $\text{с}^{-1}$ )
- $c$  — скорость света ( $3 \times 10^8$  м/с)
- $\lambda$  — длина волны (м)

### Содержание



# Основные параметры

## Поглощение и испускание

Взаимодействия электромагнитного излучения с веществом можно в широком смысле разделить на категории:

- **Процессы поглощения:**

Электромагнитное излучение источника поглощается пробой, что приводит к **снижению** мощности потока излучения, достигающего детектора.

- **Процесс испускания:**

Электромагнитное излучение испускается пробой, что приводит к **повышению** мощности потока излучения, достигающего детектора.



# Основные параметры

## Поглощение и испускание

Процессы поглощения и испускания подразумевают **переходы** между различными энергетическими уровнями или состояниями.

Чтобы переход произошел, налетающий фотон должен иметь энергию, **равную разнице энергий двух состояний**. В этом случае может произойти поглощение энергии и осуществится переход в возбужденное состояние.

При таких переходах могут изменяться:

- электронная энергия
- колебательная энергия
- вращательная энергия

$$\Delta E_{\text{электронная}} > \Delta E_{\text{колебательная}} > \Delta E_{\text{вращательная}}$$

Переходы между энергетическими уровнями атомных ядер наблюдаются при очень высоких значениях энергии ( $\gamma$ -лучи), в то время как переходы в постоянном магнитном поле между состояниями с различными проекциями спина ядер на направление поля наблюдаются при существенно меньших значениях энергии (микроволновое и радиочастотное излучения).

Содержание

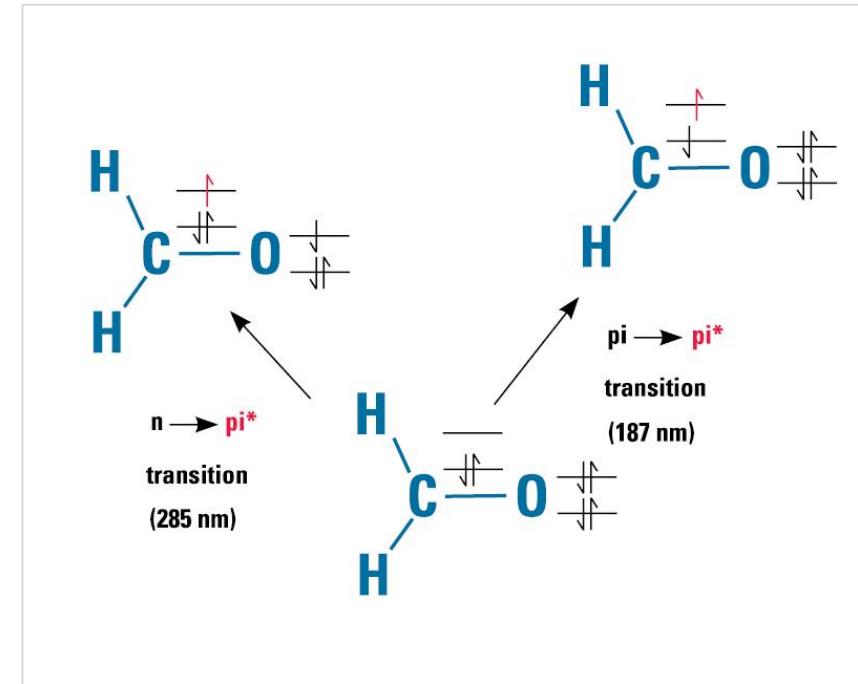


# Основные параметры

## Поглощение и испускание

На рисунке представлен пример электронных переходов в формальдегиде и вызывающие их длины волн.

Результатом этих переходов являются очень узкие полосы поглощения при длинах волн, точно характеризующих расстояния между энергетическими уровнями поглощающих веществ.



Электронные переходы в формальдегиде



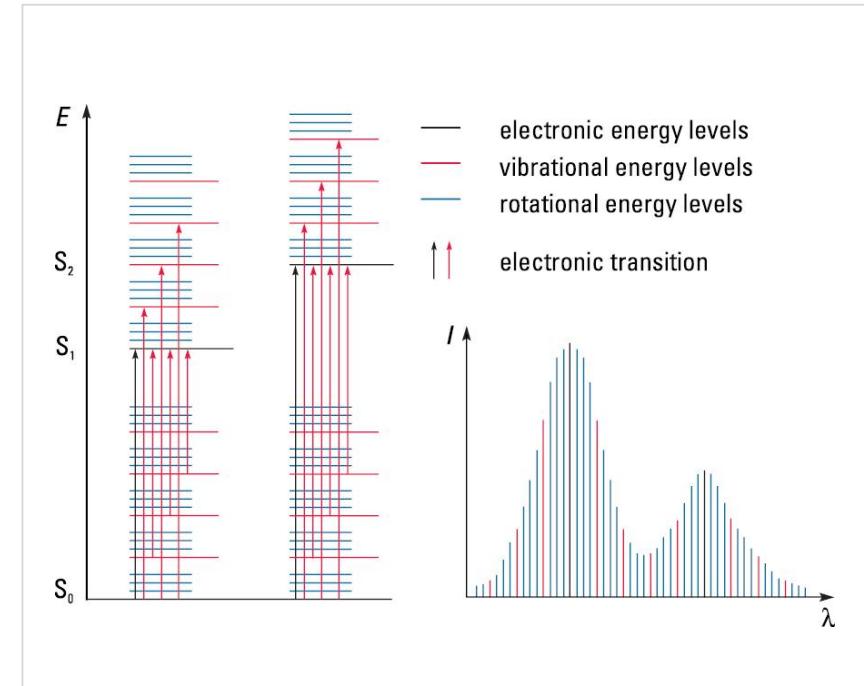
# Основные параметры

## Поглощение и испускание

Здесь представлены колебательные и вращательные энергетические уровни, добавленные к электронным энергетическим уровням.

Полосы уширены, так как могут происходить различные переходы с разными энергиями.

Это уширение еще существеннее в растворах вследствие взаимодействий между растворителем и растворенным веществом.



Электронные переходы спектры молекул в УФ- и видимой области



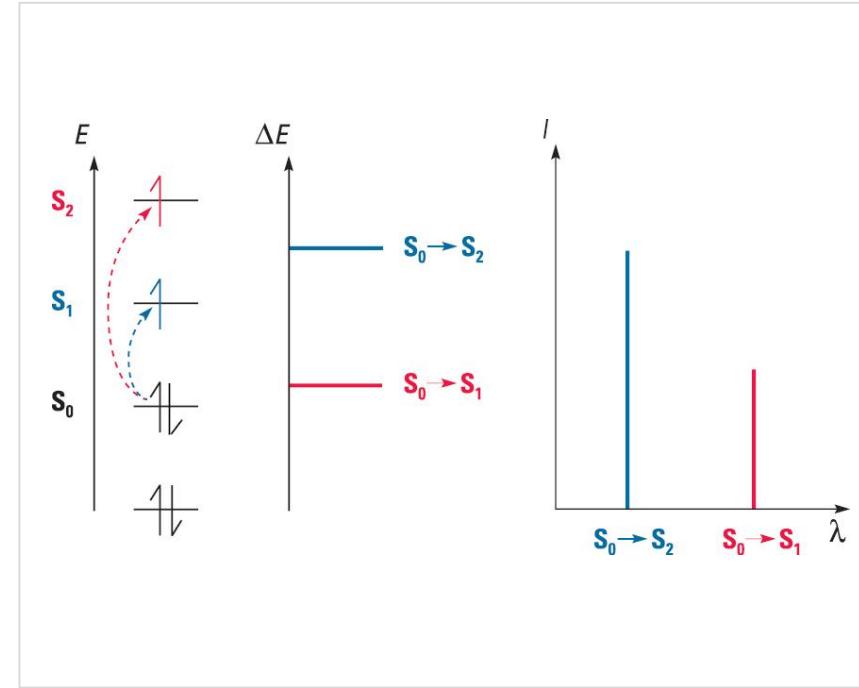
# Основные параметры

## Поглощение и испускание

На рисунке представлен пример электронных переходов в атомах.

Результатом этих переходов являются очень узкие полосы поглощения при длинах волн, точно соответствующие расстояниям между энергетическими уровнями поглощающих атомов.

Для каждого перехода с поглощением или испусканием атомом энергии существуют строго определенные длины волн.



Электронные переходы и спектры в атомах



# Основные параметры

## Поглощение и испускание

**Атомы могут поглощать строго определенные порции энергии в виде:**

- Теплоты
- Света при определенных длинах волн

**Электрон может переходить между энергетическими уровнями:**

- Энергия перехода = энергия поглощенного света
- Атомы переходят в возбужденное состояние
- Электрон переходит на более высокий энергетический уровень:  
 $E_1$ ,  $E_2$ , ...  $E_n$

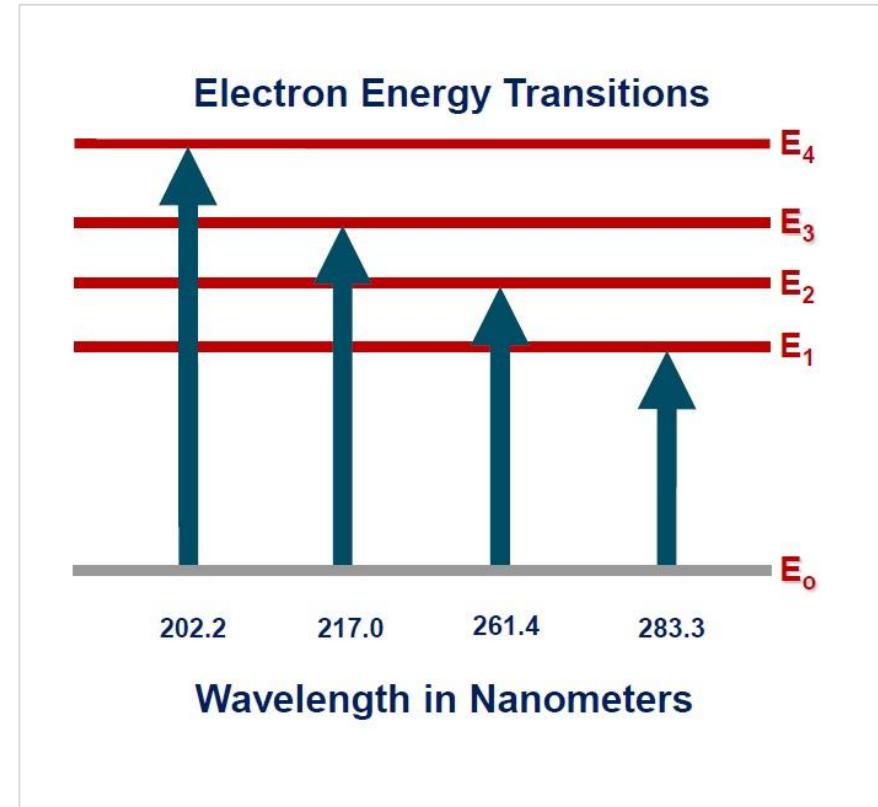


Схема энергетических уровней для атома свинца ( $Pb$ )



# Основные параметры

## Поглощаемое излучение и энергетические уровни

Длина волны света ( $\lambda$ ) обратно пропорциональна расстоянию между энергетическими уровнями:

$$\lambda = \frac{c}{\Delta \cdot E} \quad (\text{больше расстояние между уровнями} = \text{меньше длина волны})$$

Каждый переход отличается от других данным расстоянием, т. е. энергией, а вследствие этого и длиной волны.

Атомы также характеризуются линиями испускания. Возбужденный атом релаксирует в основное электронное состояние, высвобождая энергию в виде излученного света.

- Та же энергия, что и при поглощении
- Та же длина волны, что и при поглощении

Содержание



# Основные параметры

## Особенности атомных спектров

**Узкие пики** (по сравнению с широкими полосами в молекулярной спектроскопии в УФ-видимом диапазоне)

Наиболее существенные линии связаны с переходами из основного электронного состояния или в него

- Резонансные линии:
  - наиболее интенсивные линии
  - наиболее значимые в атомной спектроскопии поглощения (атомно-абсорбционной спектроскопии)

Могут отвечать переходам из одного возбужденного состояния в другое

- Нерезонансные линии:
  - более слабые линии
  - обычно **не** представляют важности для атомно-абсорбционной спектроскопии

 Содержание



# Основные параметры

## Оптическая плотность и пропускание

При взаимодействии излучения с веществом происходит несколько процессов:

- поглощение
- отражение
- рассеяние
- флуоресценция/фосфоресценция
- фотохимические реакции

При прохождении света через пробу или отражении от нее количество поглощенного света равно отношению интенсивностей пропущенного излучения ( $I$ ) и исходного падающего излучения ( $I_0$ ).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad T = \left( \frac{I}{I_0} \right) \cdot 100$$

(Пропускание)

$$A = -\log_{10} T$$

(Оптическая плотность)

Содержание



# Основные параметры

## Зависимость оптической плотности от концентрации

### Закон Ламберта

- Доля излучения, поглощенная прозрачной средой, не зависит от интенсивности падающего на нее излучения.
- Каждая последующая единица толщины среды поглощает такую же долю проходящего через нее излучения, как и предыдущая.

### Закон Бера

- Светопоглощение прямо пропорционально количеству поглощающих частиц пробы.

Содержание



# Спектроскопия в УФ-видимой области (оптическая спектроскопия)

## Закон Бугера — Ламберта — Бера

Оптическая плотность находится в зависимости от концентрации согласно закону Бугера — Ламберта — Бера:

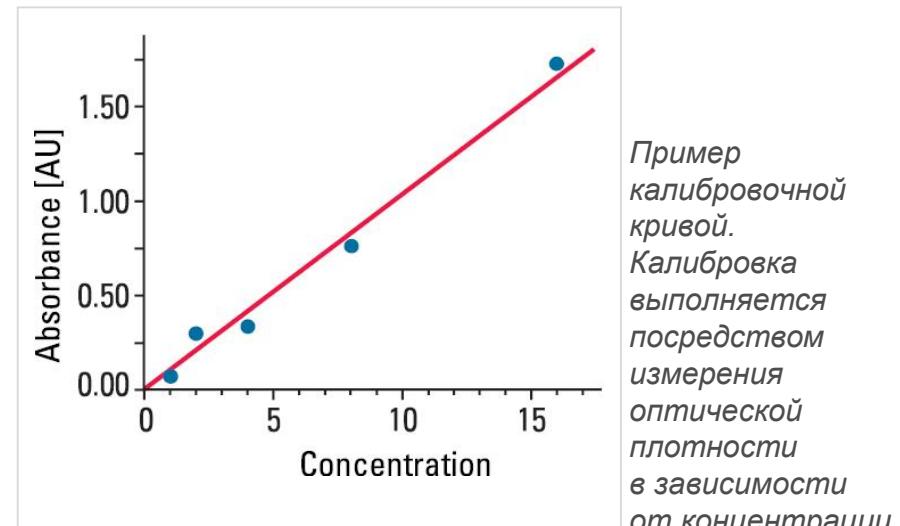
$$A = -\log_{10} T = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

$\varepsilon$  — коэффициент экстинкции или молярный коэффициент поглощения ( $\text{л моль}^{-1}\text{см}^{-1}$ )

$b$  — длина оптического пути (см)

$c$  — концентрация

Поглощение может быть связано с взаимодействием с пробой и (или) потерями, вызванными отражением и рассеянием.



Источник: [Fundamentals of UV-visible spectroscopy \(Основы оптической спектроскопии\)](#)  
подробнее см. в примечаниях

### Содержание



# Сокращения

Сокращение	Определение	Сокращение	Определение
A	оптическая плотность	ИСП-ОЭС	оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанный плазмой
AAC	атомно-абсорбционная спектроскопия	ИСП-МС	атомная масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой
АЭС	атомно-эмиссионная спектроскопия	$\lambda$	длина волны
b	длина оптического пути (см)	M	переменные магнитные поля
c	скорость света ( $3 \times 10^8$ м/с)	МП-АЭС	атомная эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой
$\epsilon$	коэффициент экстинкции или молярный коэффициент поглощения ( $\text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ )	T	пропускание
E	переменное электрическое поле	v	частота ( $\text{с}^{-1}$ )
E	энергия	XRF	рентгеновская флуоресценция
H	постоянная Планка ( $6,62 \times 10^{-34}$ Дж·с)	XRD	рентгеновская дифракция
I	пропущенное излучение		
$I_0$	падающее излучение		

Содержание



# Дополнительная информация

Более подробную информацию о продукции Agilent см. на сайте  
[www.agilent.com](http://www.agilent.com) или [www.agilent.com/chem/academia](http://www.agilent.com/chem/academia)

Появились вопросы или предложения, касающиеся презентации?

Пишите по адресу [academia.team@agilent.com](mailto:academia.team@agilent.com)

Публикация	Название	Номер №
Обучающее пособие	<a href="#">Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory</a> (Применение атомной спектроскопии в контрактных экологических исследованиях)	5991-5326EN
Обучающее пособие	<a href="#">Fundamentals of UV-visible spectroscopy</a> (Основы оптической спектроскопии)	5980-1397EN
Брошюра	<a href="#">Atomic Spectroscopy Portfolio Brochure</a> (Решения для атомной спектроскопии)	5990-6443EN
Сетевой ресурс	<a href="#">CHROMacademy</a> — бесплатный доступ к онлайн-курсам для студентов и сотрудников университетов	
Видео	<a href="http://www.agilent.com/chem/teachingresources">www.agilent.com/chem/teachingresources</a>	
Схемы и фотографии	<a href="http://www.agilent.com/chem/teachingresources">www.agilent.com/chem/teachingresources</a>	

Содержание





Спасибо  
за внимание

5991-6594RU

Содержание

Предназначено исключительно для учебных целей

March 3, 2016

28



Agilent Technologies

ACADEMIC  
& INSTITUTIONAL  
RESEARCH