

## **ЛЕКЦІЯ 5**

Розділ 2. Сучасні інструментальні засоби наукових досліджень

Тема 2.1: Фізичні та фізико-хімічні методи наукових досліджень

### **Лекція 5. Фізичні методи аналізу**

#### **План**

- 1 Поняття про фізичні методи аналізу
- 2 Класифікація фізичних методів аналізу
  - 2.1 Атомно-абсорбційний спектральний аналіз
  - 2.2 Мас-спектрометрія

#### **1 Поняття про фізичні методи аналізу**

Фізичні методи аналізу - сукупність методів якісного і кількісного аналізу речовин, що базується на вимірюванні фізичних характеристик, структури, складу та властивостей речовин, а також фізико-хімічних процесів, що в них відбуваються, з метою їх ідентифікації та створення нових речовин із заданими властивостями., які зумовлюють хімічну індивідуальність компонентів.

Усі фізичні методи аналізу можна класифікувати як за характером взаємодії речовини з різноманітними видами зовнішніх впливів, так і за тими властивостями речовини, які можна цими методами визначити.

Речовину опромінюють усією сукупністю електромагнітних хвиль від гамма-квантів до радіодіапазону, а також ультразвуком у широкому діапазоні аж до надвисоких частот (гіга Герци), поміщають у сильні постійні електричні та магнітні поля, бомбардують електронами, протонами, нейтронами, а також атомними та молекулярними пучками, нагрівають до

високих і охолоджують до наднизьких температур аж до  $10^{-3}$  К і нижче, використовують глибокий вакуум і надвисокий тиск, а також різні комбінації цих впливів.

При класифікації фізичних методів аналізу за типом досліджуваних систем і їх властивостями враховують методи визначення структури речовини, зокрема, геометричної будови молекул, електронних, коливальних і обертальних енергетичних спектрів, електричних дипольних моментів, ат. і мол. м. та ізотопного складу речовини тощо. Для дослідження речовини та одержання інформації щодо процесів, які у ній виникають, придатний будь-який зовнішній вплив, як хімічний, так і фізичний, аби досліджувана система на нього відгукувалася, і цей відгук, захоплюючи та передаючи необхідну інформацію про речовину, піддавався б однозначному розумінню.

На відміну від хімічних, фізичні методи аналізу мають набагато більшу точність і чутливість. У свою чергу, дослідження взаємодії електромагнітних хвиль різноманітного діапазону з речовиною (спектральні методи аналізу) розподіляють на піддіапазони залежно від того, з якою з чотирьох квантових підсистем молекули взаємодіє випромінювання, яке потрапляє на речовину: з ядерною системою — гамма-кванти (гамма-резонансна або месбаурівська спектроскопія) та електромагнітні хвилі радіочастотного НВЧ-діапазону (спектроскопія ЯМР); з електронною системою атомів і молекул — рентгенівське, УФ-, видиме та ближньої ІЧ-ділянки випромінювання (рентгенівська та оптична спектроскопія); з коливальною системою атомів у молекулі — ближня і середня ІЧ-ділянка (коливальна спектроскопія); з молекулярною (як ціле) обертальною системою — дальня ІЧ-ділянка (обертальна спектроскопія). Сучасні варіанти спектрального аналізу використовують ефект поглинання електромагнітних хвиль речовиною і називаються відповідно абсорбційними або спектрами поглинання, більш чутливими, одержаними в більш контрольованих умовах порівняно зі спектрами випромінювання. Взаємодія пучків електронів, нейтронів, атомів, а також рентгенівських квантів з речовиною, яка спричиняє їх розсіювання та

утворення відхилених (дифрагованих) пучків, спрямованих під певними кутами до первинного пучка, є основою так званих дифракційних методів аналізу.

У фізичних методах аналізу кількість речовини визначають вимірюванням параметра певної фізичної властивості речовини, причому хімічні реакції або зовсім не проводяться, або мають другорядне значення. До фізичних властивостей належать, наприклад, густина речовини, теплопровідність, колір, електропровідність, твердість, радіоактивність та ін.

Підготовчий етап фізичних методів аналізу полягає в тому, що спочатку експериментально встановлюють залежність певної фізичної властивості речовини від кількості або концентрації цієї речовини в розчині і складають відповідні таблиці; іноді користуються також графіком, на осі ординат якого відкладають чисельний параметр фізичної властивості речовини, на осі абсцис - концентрацію. За такими таблицями або графіком легко визначити невідому концентрацію речовини, якщо виміряти параметр якоїсь фізичної властивості системи.

## **2 Класифікація фізичних методів аналізу**

Фізичні методи аналізу поділяють на три групи:

- спектроскопічні,
- ядерно-фізичні
- радіохімічні.

- З спектроскопічних методів найбільш поширені атомно-адсорбційний, атомно-флуоресцентний та атомно-емісійний аналіз.

- З ядерно-фізичних методів найбільш важливе значення має радіоактиваційний аналіз. Застосовується рентгенографічний фазовий аналіз, мас-спектроскопія, рентгенографія, рентгеноспектральний, рентгеноструктурний, радіографічний, радіохімічний, ядерно-фізичний, та ін. аналізи, а також ядерний магнітний резонанс (ЯМР), ядерно-геофізичні методи, ЕПР.

- До радіохімічних методів належать методи ізотопного розведення.

Для аналізу та ідентифікації речовин, застосовують в основному такі фізичні методи аналізу:

УФ-абсорбційна спектроскопія — один із розділів оптичної спектроскопії, що базується на отриманні та дослідженні спектрів поглинання в УФ-ділянці спектра (діапазон довжин хвиль  $\Delta\lambda$ : 190/400 нм;  $\lambda < 190$  нм — вакуумна УФ-ділянка малопридатна для роботи через сильне поглинання хвиль повітрям). Поглинання УФ-випромінювання зумовлене електронними переходами в атомах з основного енергетичного стану в більш високий (збуджений); у молекулах — зі зв'язувальної орбіталі (основний стан) на розпушувальну орбіталь (збуджений стан).

## **2.1 Атомно-абсорбційний спектральний аналіз**

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз — метод аналізу, який проводиться за селективним поглинанням світла атомами речовини, переведеної в атомарний газоподібний стан. Випромінювання від джерела світла, проходячи через пари речовини на частотах, які співпадають з частотою переходу електрона з основного рівня на найбільш близький до нього, поглинається (резонансна лінія), а за ступенем послаблення інтенсивності спектральних ліній досліджуваного елемента визначають його концентрацію у зразку. Інтенсивність поглинання світла за методом атомної абсорбції визначається за законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$D = \lg(I_0/I) = k l C,$$

де  $D$  — оптична густина (абсорбція);

$I_0$  — вихідна інтенсивність збуджуючого світла;

$I$  — інтенсивність світла, що пройшло через зразок;

$k$  — коефіцієнт поглинання;

$l$  — товщина шару поглинання;  $C$  — концентрація елемента, який визначається.

Коефіцієнт поглинання  $k$ , пропорційний імовірності резонансного переходу, не залежить від температури. Для атомізації проби необхідна температура  $\sim 2000\text{--}3000$  °С. У цьому температурному інтервалі застосовуються атомізатори полуменеві, електротермічні, а також ВЧ- і НВЧ-розряд, але найчастіше — полуменеві, які працюють на суміші ацетилен-закис азоту. В цьому температурному інтервалі понад 90% атомів знаходяться не у збудженому стані, тому інші атоми і молекули не можуть вплинути на коефіцієнт поглинання. Цей факт поряд із малою кількістю ліній поглинання зумовлює високу вибірковість цього методу. Джерело світла випромінює лінійчастий спектр, який містить необхідну лінію елемента, що визначається. Як джерела випромінювання використовують лампи з порожнистим катодом, безелектродні газорозрядні лампи, перестроювальний лазер.



Рис. 1 Атомно-абсорбційний спектрометр WFX-110

Суттєвим недоліком методу атомної абсорбції, порівняно з методом атомно-емісійного спектрального аналізу, є неможливість одночасного виявлення у пробі кількох елементів і необхідність їх послідовного визначення. Методика проведення атомно-абсорбційного аналізу, порівняно з іншими методами атомного спектрального аналізу, значно простіша і дає

змогу визначати до 70 елементів з чутливістю  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-9}\%$  маси не тільки низьких, але й високих концентрацій у пробах. На сьогодні метод А.-а.с.а. вважається одним із найбільш селективних, експресних, продуктивних, точних і водночас відносно дешевих методів.

## 2.2 Мас-спектрометрія

Мас-спектрометрія є одним з найбільш ефективних експресних методів аналізу й установлення будови як індивідуальних органічних сполук, так і синтетичних, природних сполук та їхніх сумішей. Завдяки своїй винятково високій чутливості й можливості використання в комбінації з газовою й рідинною хроматографією цей метод широко застосовується в органічній, біоорганічній, біологічній, фізичній, аналітичній, медичній хімії, у нафтохімії, фармакології, токсикології, охороні навколишнього середовища, пожежній експертизі й у контролі виробництва. Одним зі способів встановлення будови досліджуваної сполуки цим методом є автоматичне порівняння зареєстрованого спектра з банком спектрів, уведених до пам'яті комп'ютера. Однак це можна здійснити тільки в тому випадку, якщо в даному банку є спектр саме цієї речовини. Тому даний спосіб не придатний для встановлення будови зовсім нових, синтезованих або виділених із природних джерел, сполук. Останнім часом робляться спроби використати ЕОМ для автоматичної інтерпретації спектрів по спеціальних програмах, в основу яких покладені загальні й специфічні закономірності фрагментації органічних сполук. Однак і цей спосіб не досконалий й у найкращому разі лише допомагає «ручній» інтерпретації спектрів, якою користуються всі дослідники. Для успішної інтерпретації мас-спектра потрібне знання загальних характеристик органічних сполук різних класів. Успішне застосування мас-спектрометрії для встановлення будови органічних сполук засновано на використанні емпіричних правил і закономірностей, отриманих при дослідженні великої кількості сполук, що

відносяться до різних груп речовин. Для опису процесів фрагментації під електронним ударом використовуються звичні для хіміків-органіків структури іонів (часто із зазначеною локалізацією заряду) і механізми їхнього утворення, хоча використання такого запису не цілком правомірне, тому що іони в мас-спектрометрі існують у різних станах. Цілком вірогідно встановлюється лише елементарна формула іона і той фрагмент вихідної молекули, що включена в конкретний іон (з використанням мічених атомів або серії гомологічних іонів). Що стосується зображення механізмів розпаду, то вони, як правило, приблизні й, як правило, не відбивають істинних процесів, що протікають у мас-спектрометрі. Однак як робочий метод зображення процесів фрагментації з використанням структур іонів і механізмів їхніх перетворень є найбільш раціональним, тому що виявляє ті елементи структури вихідної молекули, які включені в іон, і відбиває можливі перегрупування.

*Апаратура для проведення мас-спектроскопії.* Мас-спектрометри – це прилади для розділу іонізованих частинок речовини (молекул, атомів) по їхніх масах, заснований на впливі магнітних й електричних полів на пучки іонів, що летять у вакуумі. У мас-спектрометрії реєстрація іонів здійснюється електричними методами, у мас-спектрографах - по потемнінню чутливого шару фотопластинки, що поміщається в прилад.



Рис. 3 Блок-схема мас-спектрометра

На рис. 3 зображено блок-схему мас-спектрометра. Мас-спектрометр звичайно містить пристрій для підготовки досліджуваної речовини, іонне джерело, де ця речовина частково іонізується й відбувається формування іонного пучка, мас-аналізатор, у якому відбувається поділ іонів по масах, точніше, по величині відношення маси  $m$  іона до його заряду  $e$ ; приймач іонів, де іонний струм перетвориться в електричний сигнал, що потім підсилюється й реєструється. У пристрій, що реєструє, крім інформації про кількість іонів (іонний струм), з аналізатора надходить також інформація про масу іонів. Мас-спектрометр містить також системи електричного живлення й пристрій відкачки, що створює і підтримують високий вакуум в джерелі й аналізаторі. Іноді мас-спектрометр з'єднують із ЕОМ для прискорення обчислень.

При будь-якому способі реєстрації іонів мас-спектр в остаточному підсумку являє собою залежність величини іонного струму  $I$  від  $m$ . Наприклад, у мас-спектрі свинцю кожний з піків іонного струму відповідає однозарядним іонам ізотопів свинцю. Висота кожного піка пропорційна вмісту даного ізотопу у свинці. Відношення маси іона до ширини піка (в одиницях маси):

$$R = \frac{m}{\delta m}$$

називається роздільною силою або роздільною здатністю мас-спектрометра. Оскільки ширина піка на різних рівнях інтенсивності іонного струму різна, величина  $R$  на різних рівнях також різна. Для повної характеристики роздільної здатності приладу необхідно знати форму іонного піка, що залежить від багатьох факторів. Іноді роздільною здатністю називають значення тієї найбільшої маси, при якій два піки, що відрізняються по масі на 1, можна виявити. Загальноприйнятого визначення чутливості мас-спектрометрів не існує. Якщо досліджувана речовина вводиться в іонне джерело у вигляді газу, то чутливістю часто називають відношення струму,



створюваного іонами даної маси заданої речовини, до парціального тиску цієї речовини в іонному джерелі. Ця величина в приладах різних типів і з різними роздільними здатностями лежить у діапазоні від  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  а/мм рт. ст. Відносною чутливістю називається мінімальний вміст речовини, що ще може бути виявлене за допомогою мас-спектрометрії у суміші речовин. Для різних приладів, сумішей і речовин вона лежить у діапазоні від  $10^{-3}$  до  $10^{-7}$  %. За абсолютну чутливість іноді приймають мінімальну кількість речовини в грамах, яку необхідно ввести для виявлення даної речовини.



Рис. 3 Мас-спектрометр JMS-T100LP-DART 100

**Висновок.** У фізичних методах аналізу кількість речовини визначають вимірюванням параметра певної фізичної властивості речовини, причому хімічні реакції або зовсім не проводяться, або мають другорядне значення. До фізичних властивостей належать, наприклад, густина речовини, теплопровідність, колір, електропровідність, твердість, радіоактивність.

### **Питання для самоконтролю**

1. В чому полягає сутність фізичних методів аналізу?
2. Навести класифікацію фізичних методів аналізу.
3. Назвіть основні принципи атомно-адсорбційного методу дослідження.
4. Назвіть області використання мас-спектрометричного методу аналізу.

### **Рекомендована література**

1. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. — М., 1982;
2. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Под ред. Д. Клайджера. — М., 1985;
3. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. — Л., 1983.
4. Бейнон Дж. Мас-спектрометрия і її застосування в органічній хімії. Пер. з англ.. — М. Хімія, 1964;
5. Химия: Справочное издание/ под ред. В. Шретер, К.-Х, Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.: Пер. с нем. — М.: Химия, 1989.— 648 с.
6. Химическая энциклопедия в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. — М.: Советская энциклопедия, 1990.