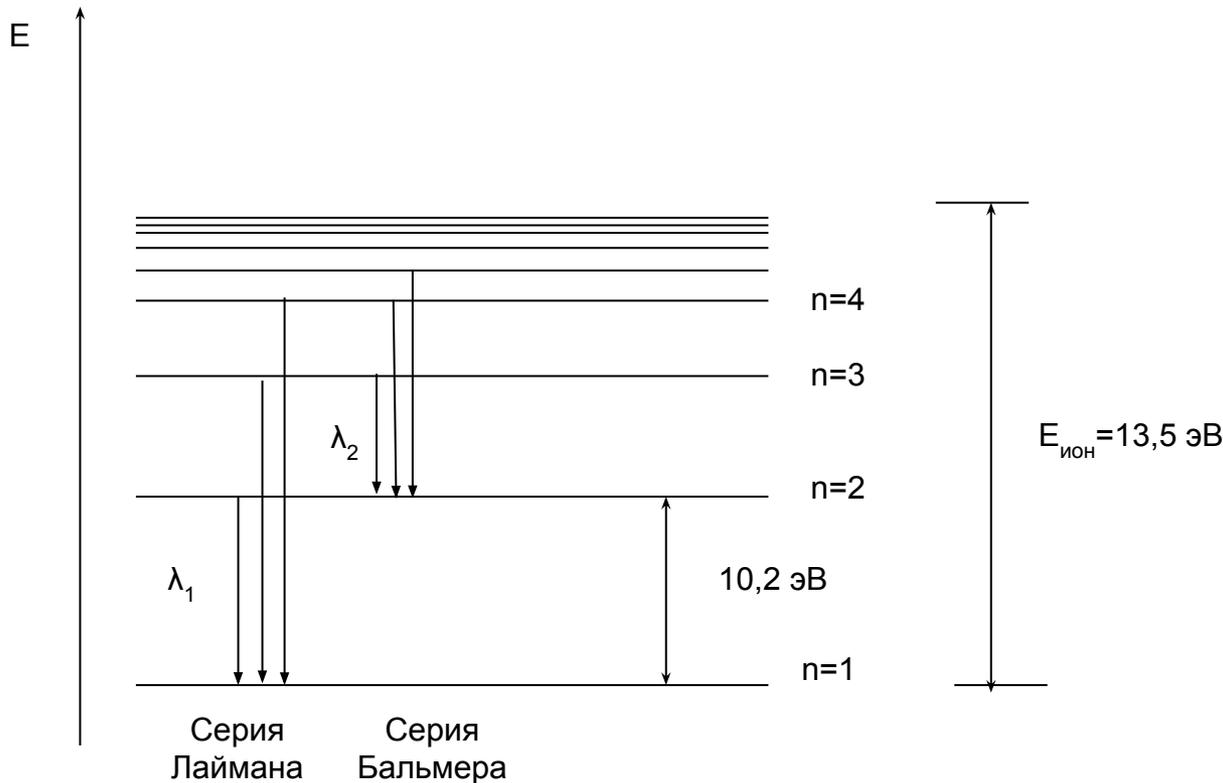
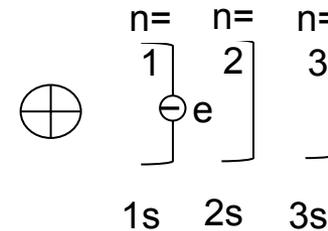


ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

- В основе спектральных методов анализа лежит использование способности атомов или молекул поглощать и испускать электромагнитное излучение.
 - Характеристики электромагнитного излучения:
 - Длина волны λ [мкм, нм, м, Å].
 - Частота ν [с^{-1}]: $\nu = \frac{c}{\lambda}$ где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме;
 - Волновое число [м^{-1} , нм^{-1} , см^{-1}]:
 - Энергия электромагнитного излучения: $E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda}$
- где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – постоянная Планка.
- Спектры классифицируются:
 - По природе вещества, взаимодействующего с электромагнитным излучением – на атомные и молекулярные.
 - По характеру спектров – на абсорбционные и эмиссионные.

Атомные эмиссионные спектры

Простейший случай данного метода – это атомный эмиссионный анализ водорода. Принимая планетарную модель строения атома, атом водорода можно представить как:



Спектр водорода

Серия Лаймана:

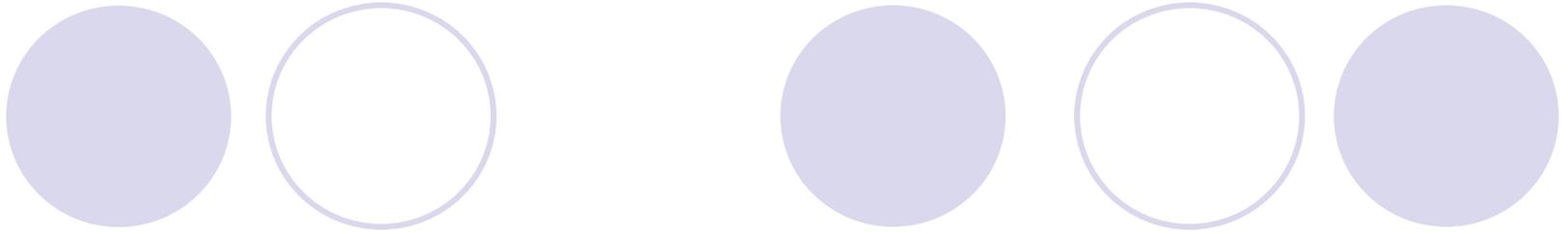
$$\lambda_1 = \frac{hc}{E_{n_2} - E_{n_1}} = 121,6 \text{ нм}$$

Дальняя УФ область

Серия Бальмера:

$$\lambda_2 = \frac{hc}{E_{n_2} - E_{n_1}} = 656,2 \text{ нм}$$

Видимая область



Длины волн имеют дискретный характер и подчиняются распределению Бальмера-Ридберга :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

n_j, n_i – уровень, с которого и на который переходит электрон соответственно;
 R – постоянная Ридберга.

Постоянная Ридберга для бесконечно тяжелого ядра:

$$\star R_\infty = \frac{2\pi^2 \cdot e^4 \cdot m_e}{h^3}$$

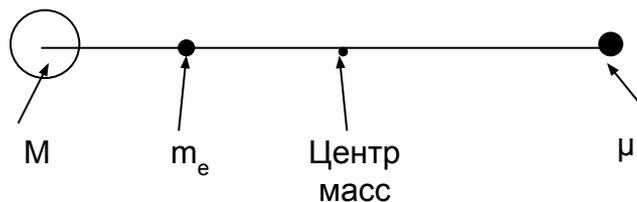
e – заряд электрона,
 m_e – масса покоя электрона,
 $h=6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка.

Изотопный анализ методом атомной эмиссионной спектроскопии связан с существованием двух видов изотопических эффектов:

- изотопическое смещение, обусловленное различием **объема ядер** изотопов (наблюдается главным образом в спектрах тяжелых элементов (**$M > 80$**) и увеличивается с ростом массы ядра;
- изотопическое смещение, обусловленное различием **масс изотопов**.

Массовый изотопический эффект присущ любой спектральной линии атомов, но наиболее выражен для легких элементов.

Модель Бора о совместном движении атомного ядра и электронной оболочки относительно неподвижного общего центра тяжести всей системы:



Система характеризуется **приведенной массой** μ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M} \qquad \mu = \frac{m_e \cdot M}{m_e + M} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

Подставим в уравнение постоянной Ридберга μ вместо m_e :

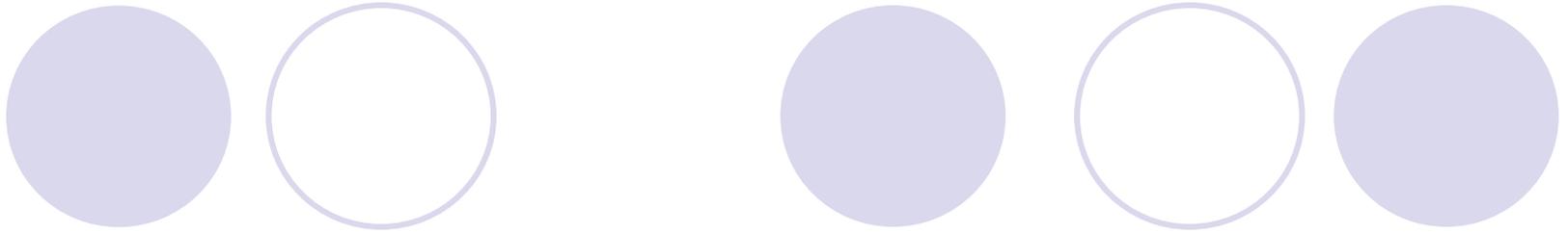
$$R = \frac{2\pi^2 \cdot e^4 \cdot \mu}{h^3} = \frac{2\pi^2 \cdot e^4 \cdot m_e}{h^3 \cdot \left(1 + \frac{m_e}{M}\right)} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

Уравнение Бальмера-Ридберга

$$\left(\frac{m_e}{M}\right)_H = \frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1840}$$

Изменение постоянной Ридберга с изменением массы:

$$\begin{aligned} R_\infty &= 1,0973731 \cdot 10^{-7} \text{ м}^{-1}; \\ R_H &= 1,0967758 \cdot 10^{-7} \text{ м}^{-1}; \\ R_{\text{He}} &= 1,0972227 \cdot 10^{-7} \text{ м}^{-1}. \end{aligned}$$



Относительное изотопическое смещение линий водорода :

$$\frac{\Delta \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}} = \frac{\Delta \nu}{\nu} = \left| -\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right| = \frac{m_e}{m_p} \cdot \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right)$$

Изотопическое смещение для пары протий-дейтерий равно:

- для H_α -линии серии Бальмера

$$\Delta \lambda_{H-D} = \lambda \cdot \frac{1}{1840} \cdot \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} \right) = 656,2 \cdot \frac{1}{1840} \cdot 0,5 = 0,178(\text{нм}) = 1,78 \text{ \AA}$$

- для H_α -линии серии Лаймана

$$\Delta \lambda_{H-D} = \lambda \cdot \frac{1}{1840} \cdot \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} \right) = 121,6 \cdot \frac{1}{1840} \cdot 0,5 = 0,033(\text{нм}) = 0,33 \text{ \AA}$$

Для изотопного анализа водорода используют серию Бальмера.

Изотопическое смещение для некоторых атомов для H α -серии Бальмера

Пара изотопов	Длина волны, λ , нм	Изотопическое смещение, $\Delta\lambda$, нм	
		экспериментальное	теоретическое
H – D	656,3	0,178	0,178
He ³ – He ⁴	501,6	0,0213	0,0227
Li ⁶ – Li ⁷	670,8	0,0160	0,0087
N ¹⁴ – N ¹⁵	963,0	0,0052	0,0025

Для многоэлектронных атомов Хьюз и Эккарт обнаружили существование эффекта связи :

$$\frac{(\Delta\tilde{\nu}_{\text{эксп}} - \Delta\tilde{\nu}_{\text{расч}})}{\Delta\tilde{\nu}_{\text{эксп}}} \neq 0$$

Значение и знак «специфического» массового эффекта зависят от фазового соотношения между движением отдельных электронов.

Уравнение Бальмера-Ридберга справедливо только для водородоподобных атомов (атом содержит один электрон).

Разрешение спектральных линий

Необходимая разрешающая способность в спектральных методах рассчитывается по формуле:

$$P = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

Разрешающая способность приборов с дифракционной решеткой:

$$P_{\text{пр}} = m \cdot N$$

где m – порядок спектра,

N – количество штрихов, освещающихся анализируемым светом

Пример:

ДСФ-8-3: дифракционная решетка 1800 штр./мм длиной 100 мм. Если $m=1$

$$P_{\text{пр}} = 1 \cdot 1800 \cdot 100 = 1,8 \cdot 10^5$$

Для пары H-D:

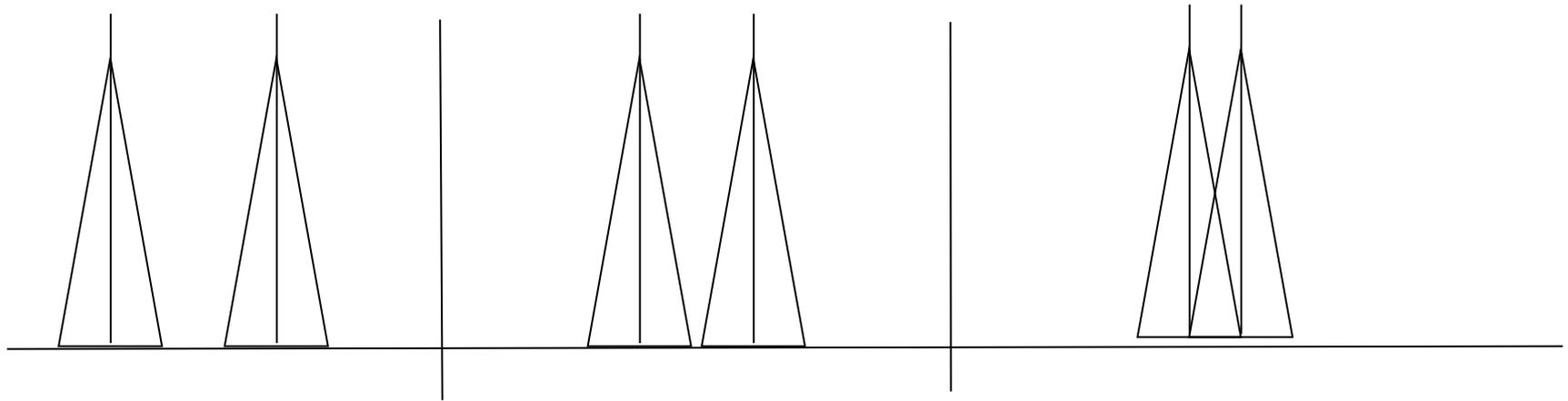
$$P = \frac{656,2}{0,178} = 3,68 \cdot 10^3$$

Для пары ^{14}N - ^{15}N :

$$P = \frac{963,0}{0,0052} = 1,85 \cdot 10^5$$

Разрешение спектральных линий

Критерий Релея для двух спектральных линий: «Две ближайшие спектральные линии считают разрешенными, т.е. наблюдаются раздельно, если максимум интенсивности одной спектральной линии совпадает с минимумом интенсивности другой спектральной линии».



Все эти спектральные пики разрешены.

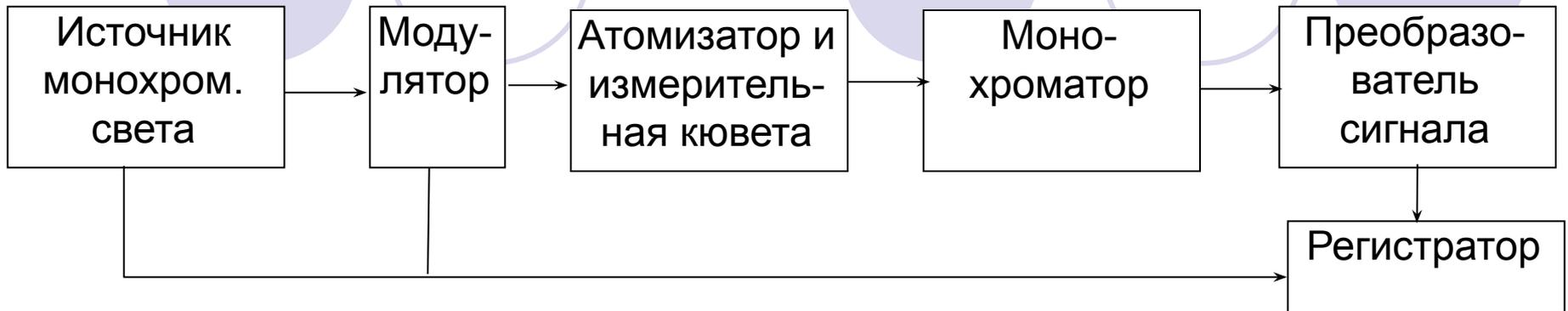
Применение атомной спектроскопии для анализа ОЧВ

- С помощью атомной эмиссионной спектроскопии можно определять до 70 элементов.
- При элементном анализе уравнением Бальмера-Ридберга пользоваться нельзя, поэтому характеристики спектральных линий получают экспериментально.
- Простые спектры: щелочные металлы, Cu, Ag, Be, щелочноземельные металлы, Zn, Al, As, Ga и др.
- Сложные спектры: Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Co, Ni и др.)
- Неметаллы: B, C, S, Se, P, I, Ge, Si.

Атомный абсорбционный анализ

- В этом методе свет от дискретного источника излучения, проходя через атомный пар вещества, поглощается в соответствии с законом Ламберта-Бугера –Бера и по степени ослабления излучения определяют концентрацию примеси (анализ веществ ОСЧ).
- Поглощение света селективно для каждого элемента и определяется расположением атомных уровней. Для каждого источника света метод является одноэлементным.
- Метод атомно-абсорбционной спектроскопии применяется также для анализа изотопов таких элементов, как, например, Li, B, Hg, U и др.

Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра



- Источник света – высокочастотные газоразрядные трубки с внешними электродами или трубки с полым катодом.
- Модулятор – служит для того, чтобы приемник, настроенный на частоту модуляции, регистрировал только излучение от источника.
- Атомизатор – служит для создания атомного пара.
- Монохроматор (фильтр) – позволяет направлять в приемник сигнала свет с определенной длиной волны.
- Преобразователь сигнала – усиливает поступающий сигнал.
- Приемник сигнала (регистратор) – определяет отношение первоначального сигнала I_0 к интенсивности света, прошедшего через образец I . В качестве регистратора обычно используют фотоэлектронные умножители или полупроводниковые линейки.

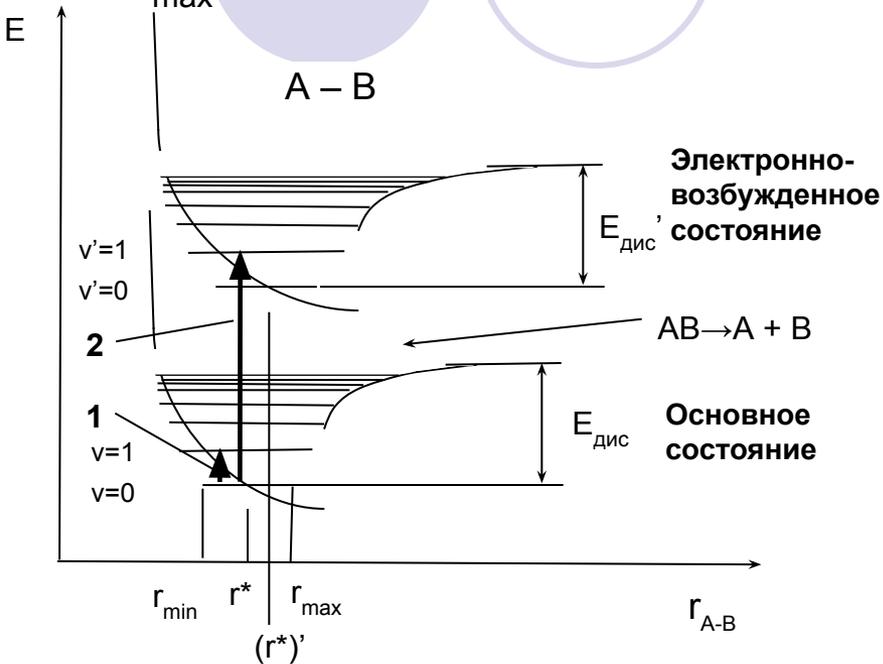
- 
- Преимущество атомно-абсорбционного метода для изотопного анализа состоит в том, что не нужен спектральный прибор с высокой разрешающей способностью, как в случае атомно-эмиссионного анализа.
 - Для определения концентрации изотопа необходимо измерить поглощение света в области резонансной линии для смеси изотопов, находящихся в атомарном состоянии.
 - Метод применяют, когда изотопическое смещение в резонансной линии больше ширины линии, излучаемой источником света и ширины абсорбционной линии. При создании поглощающего слоя с помощью разряда в полой катодной трубке ширина линий находится в пределах $0,01 - 0,04 \text{ \AA}$.
 - Изотопный анализ этим методом возможен для H, He, Li, B, Hg, Th и U.

Молекулярная спектроскопия

- Молекулярные спектры не применяются для анализа веществ ОСЧ.
- Методы молекулярного спектрального анализа широко используются для качественного анализа, а также при изотопном содержании дейтерия в воде и N^{15} в азоте.
- Изотопические эффекты в молекулярных спектрах обусловлены зависимостью энергии вращения и колебания от массы атомов, входящих в их состав.

Энергетическая диаграмма двухатомной молекулы

Молекула колеблется в пределах потенциальной ямы в диапазоне от r_{\min} до r_{\max} . На последнем уровне молекула диссоциирует на атомы.



$$E_{\text{полн}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$$

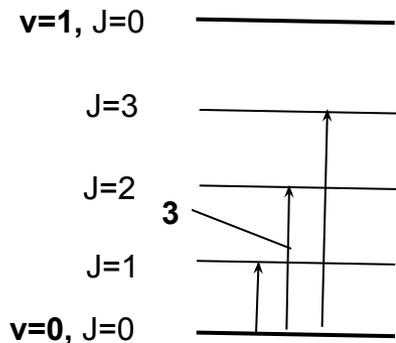
Для молекулы водорода:

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} = 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M_{\text{H}_2}}} : \frac{m_e}{M_{\text{H}_2}}$$

$$E_{\text{эл}} = 32,1 \text{ эВ}, E_{\text{кол}} = 0,27 \text{ эВ}; E_{\text{вр}} = 0,025 \text{ эВ}.$$

$E_{\text{эл}}$ определяет положение линии спектра в шкале длин волн, а $E_{\text{кол}}$ и $E_{\text{вр}}$ – тонкую и сверхтонкую структуру полос.

1. Колебательно-вращательные – ИК область
2. Электронно-колебательные спектры - УФ область
3. Вращательные - микроволновая область .



Колебательные спектры:

$$\tilde{\nu}_c = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Вращательные спектры:

$$I = \mu \cdot r^2$$

Вращательные спектры

Изотопическое смещение обусловлено тем, что вращательный момент молекулы зависит от ее приведенной массы:

$$I = \mu \cdot r^2$$

Для двух изотопозамещенных молекул с приведенными массами μ_1 и μ_2 , используя модель жесткого ротатора, изотопическое смещение равно:

$$\Delta \tilde{\nu}_{12}(J') = 2J' \cdot \frac{h}{8\pi^2 cr^2} \cdot \frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_2 \mu_1}$$

где $\Delta \tilde{\nu}_{12}$ – разность волновых чисел; J' – вращательное квантовое число; h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме; r – межатомное расстояние

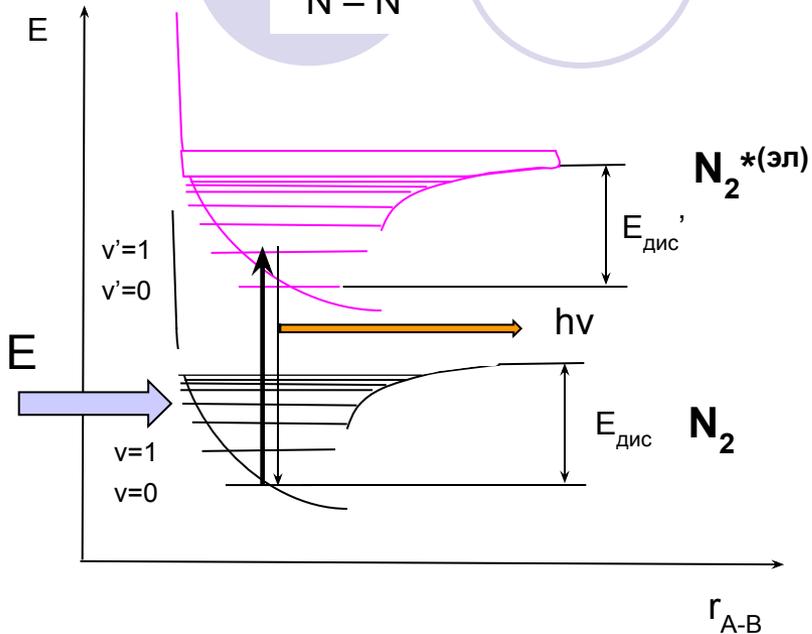
Для двухатомной молекулы с массами атомов M_1 и M_2 приведенная масса рассчитывается по формуле:

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

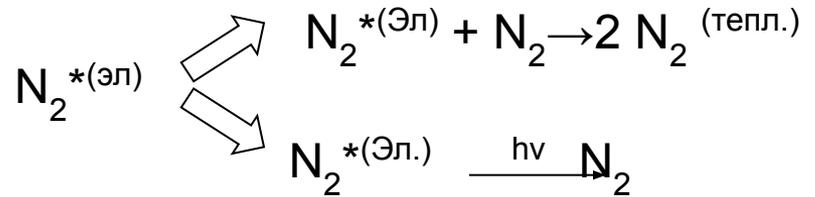
Изотопическое смещение во вращательных спектрах линейно возрастает с увеличением вращательного квантового числа J' .

Электронно-колебательные спектры азота

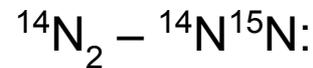
N – N



Рассмотрим молекулу N_2



- Молекулярный эмиссионный спектр



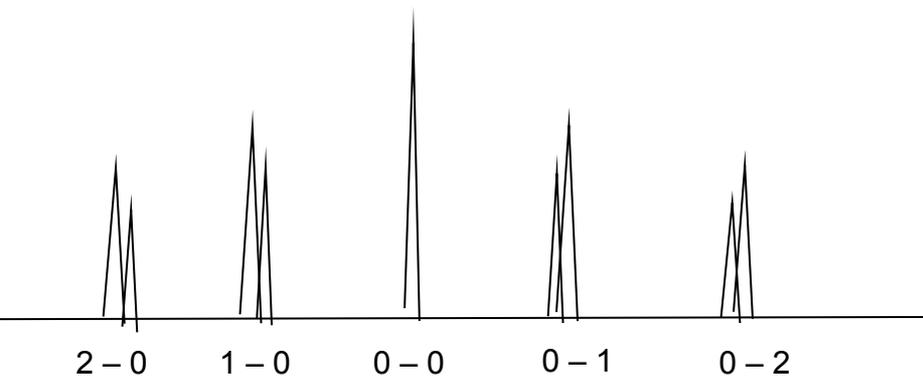
Линия 2 – 0 : $\lambda = 2976 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda = 6,1 \text{ \AA}$

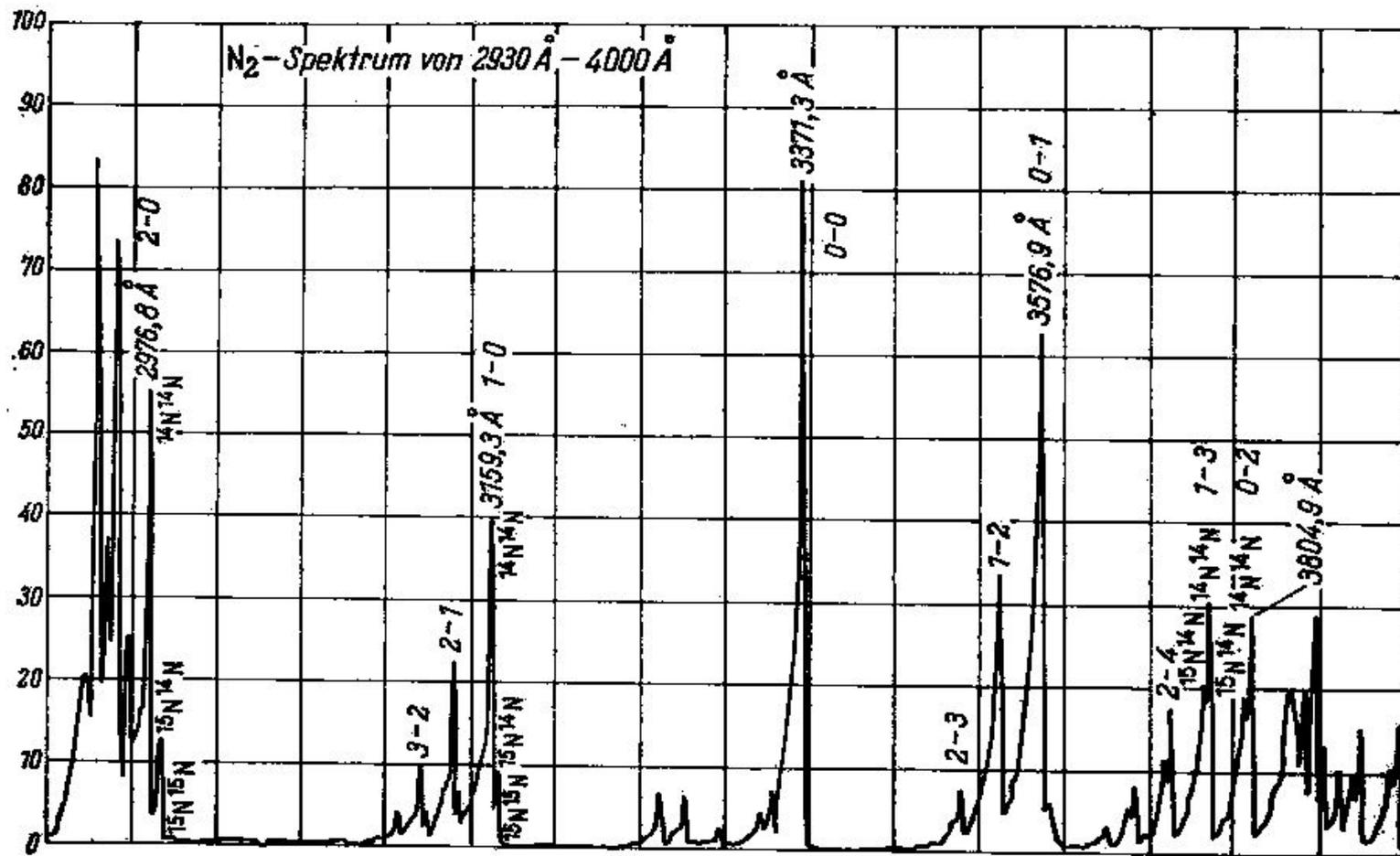
$$P_{\text{мол}} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2976}{6,1} = 488$$

- Атомный эмиссионный спектр $^{14}N - ^{15}N$:

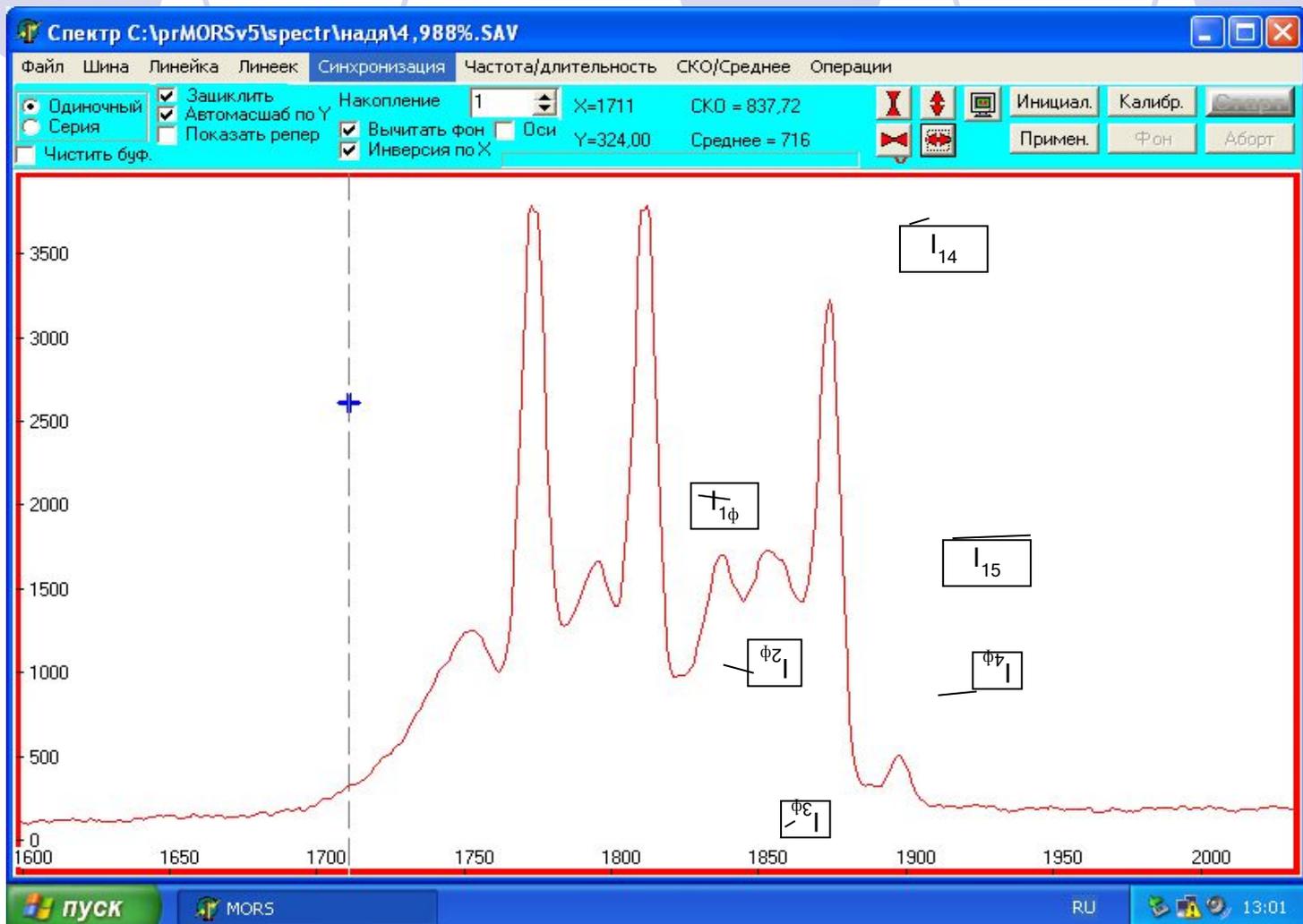
$\lambda = 9630 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda = 0.052 \text{ \AA}$

$$P_{\text{ат}} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{9630}{0,052} = 1,85 \cdot 10^5$$





Электронно-колебательный спектр азота (электронный переход $3\pi_u - 3\pi_g$)



Вид окна программы «Mors»

Колебательная спектроскопия для определения изотопного состава воды

- Колебательная спектроскопия \equiv ИК-спектроскопия.
- ИК-спектроскопия используется обычно в абсорбционном варианте.
- Молекулярная специфичность - за исключением оптических изомеров не существует двух химических веществ, обладающих одинаковыми спектрами.
- Предел обнаружения $\geq 4 \cdot 10^{-6}$ г.
- При анализе ОЧВ ИК-спектроскопия может использоваться только в сочетании с хроматографией, когда ИК-прибор выполняет роль детектора.
- ИК-спектроскопия - стандартный метод определения содержания дейтерия (ТУ).

Реакция ГМИО воды:



Для двухатомной молекулы собственная частота колебаний равна:

$$\tilde{\nu}_c = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

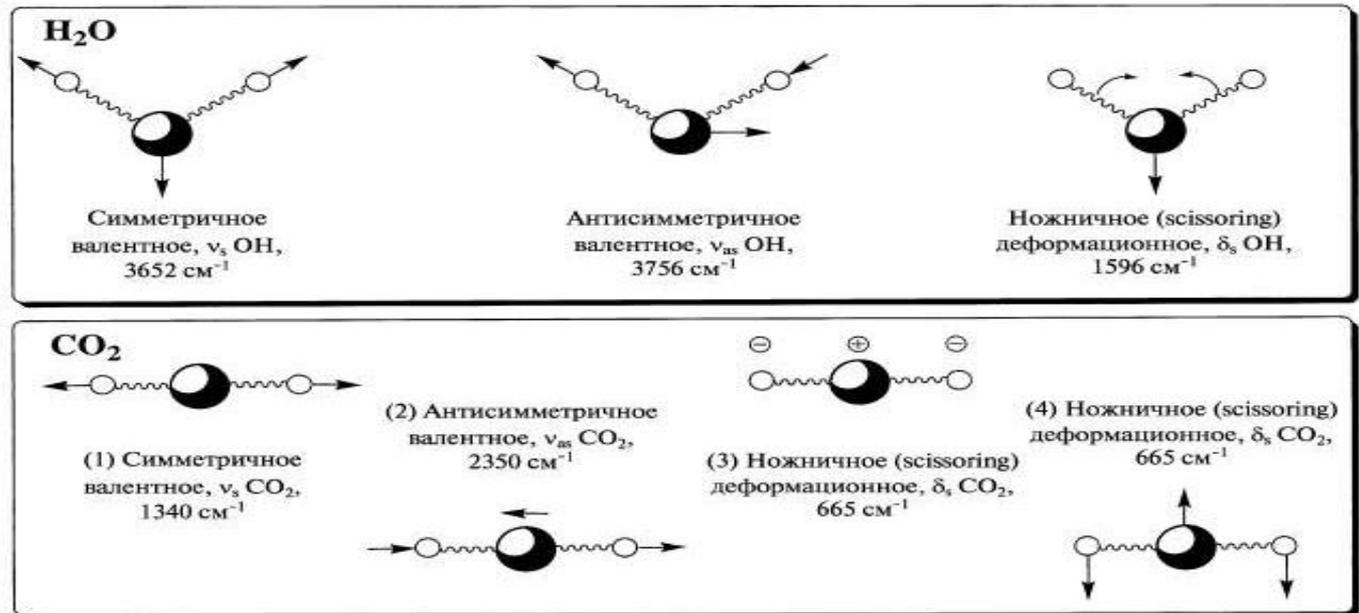
Для изотопозамещенных молекул $k = \text{const}$

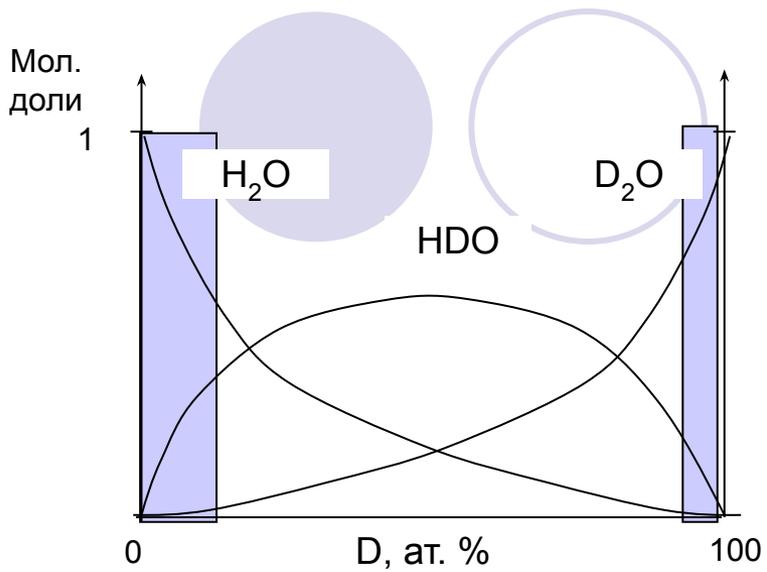


$$\frac{\tilde{\nu}_c}{\tilde{\nu}_c'} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$$

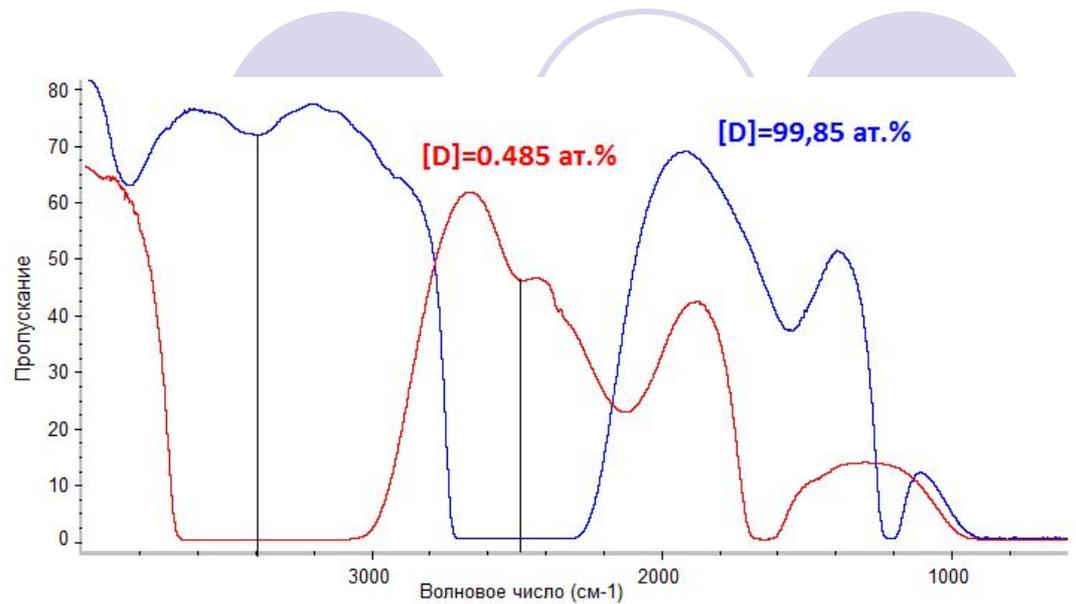
Замена атома протия на дейтерий приводит к уменьшению собственной частоты колебания связи X – H в $\sqrt{2}$ раз.

Для двухатомных и трехатомных молекул существует 3 вида колебаний:





Частоты основных колебаний
ВОДЫ



ИК-спектры воды при разной концентрации
дейтерия

Изотопная разновиднос ть воды	Симметричные валентные колебания $\nu_1, \text{см}^{-1}$		Деформационные колебания $\nu_3, \text{см}^{-1}$		Антисимметричные валентные колебание $\nu_2, \text{см}^{-1}$	
	пар	жидкость	пар	жидкость	пар	жидкость
H ₂ O	3657	3260	1595	1645	3756	3400
HDO	2727	2500	1402	1460	3707	3400
D ₂ O	2666	2189	1179	1220	2789	2500

Область малых концентраций дейтерия (до 5 ат.%).

$[D_2O] \rightarrow 0$.

Аналитическая форма – HDO.

$\nu_1 = 2500 \text{ см}^{-1}$

- Для определения концентрации снимают калибровочную зависимость в координатах:

$$A_{2500} = f([D])$$

Вследствие малой точности, уравнение Ламберта-Бугера-Бера не используют.

$$A_\lambda = \lg \frac{I_{0,\lambda}}{I_\lambda} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Область высоких концентраций дейтерия (> 98 ат.%).

$[H_2O] \rightarrow 0$

Аналитическая форма – HDO.

$\nu_3 = 3400 \text{ см}^{-1}$

- Для определения концентрации дейтерия снимают калибровочную зависимость в координатах:

$$A_{3400} = f([D]) \text{ в узкой области } [D]$$

Содержание дейтерия в тяжелой воде:

→ Реакторная вода - 99,85 ат.%

→ Исследования - 99,99 ат.%

→ Улавливание нейтрино - 99,995 ат.%

Область средних концентраций (5 – 15 ат. %)

Присутствуют 3 изотопные формы: H_2O , HDO , D_2O .

- Снимают спектр при $\nu_1 = 2500 \text{ см}^{-1}$ (поглощение молекулами HDO и D_2O).
- Снимают спектр при $\nu_3 = 3400 \text{ см}^{-1}$ (поглощение молекулами HDO и H_2O).
- Решают систему уравнений:

$$\left[\begin{array}{l} A_{2500} = \varepsilon_{D_2O} \cdot c_{D_2O} \cdot l + \varepsilon_{HDO} \cdot c_{HDO} \cdot l \\ A_{3400} = \varepsilon_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot l + \varepsilon_{HDO} \cdot c_{HDO} \cdot l \\ c_{H_2O} + c_{HDO} + c_{D_2O} = 1 \end{array} \right.$$

Вместо уравнения материального баланса можно использовать уравнение константы равновесия:

$$K = \frac{c_{HDO}^2}{c_{H_2O} \cdot c_{D_2O}}$$

- Рассчитывают мольные, а затем – атомную концентрацию дейтерия.

Определение дейтерия в широкой области концентраций на ИК-Фурье спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS10



Разборная
кювета



Неразборная
кювета



Характеристики:

Стандартный спектральный диапазон, см^{-1} - 7800-350;

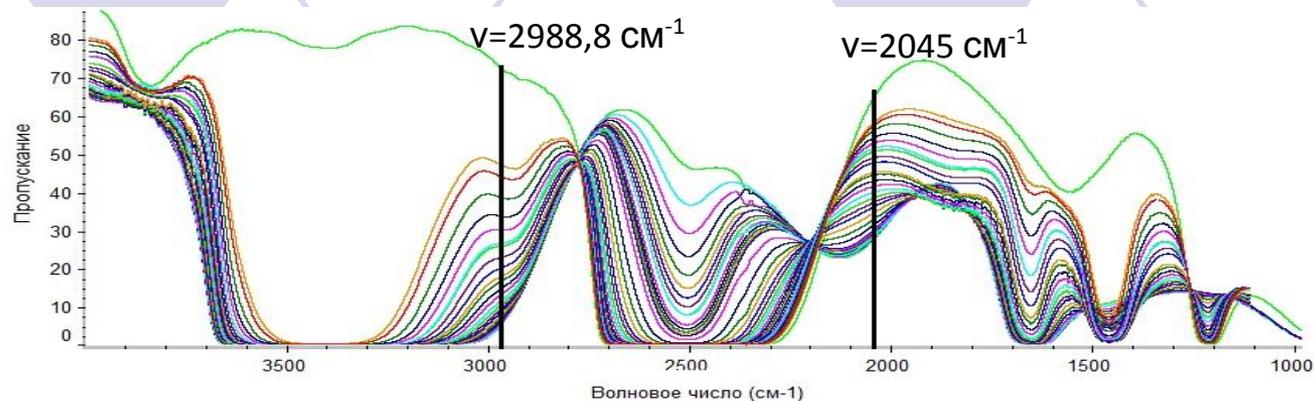
Разрешение, см^{-1} - 0,4;

Линейность ординаты (ASTM E1421) - 0,1% T;

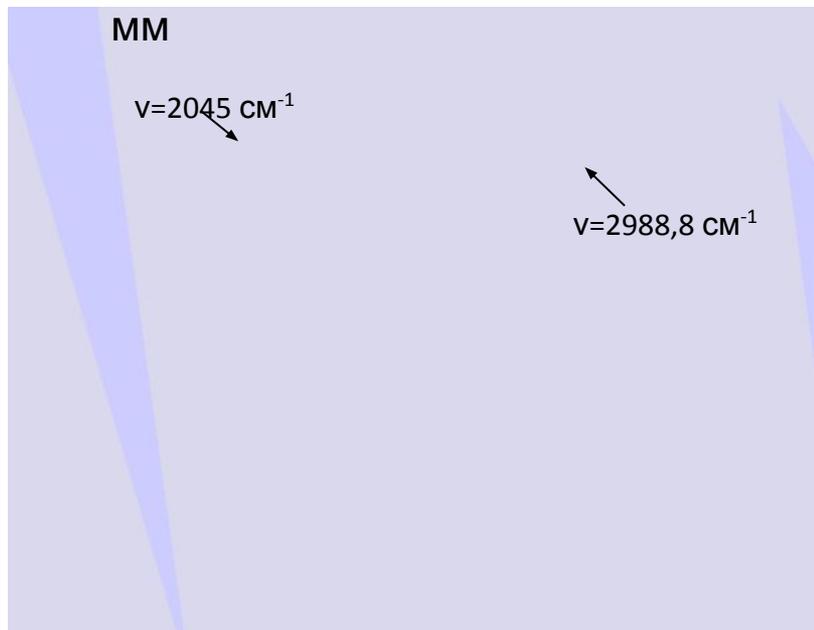
Точность по волновому числу, см^{-1} - 0,01;

СКО случайной составляющей погрешности
установки волновых чисел, см^{-1} $\leq 0,01$

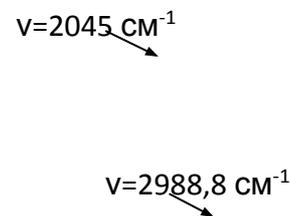
Использование «особых» точек ИК-спектра для определения концентрации дейтерия в воде



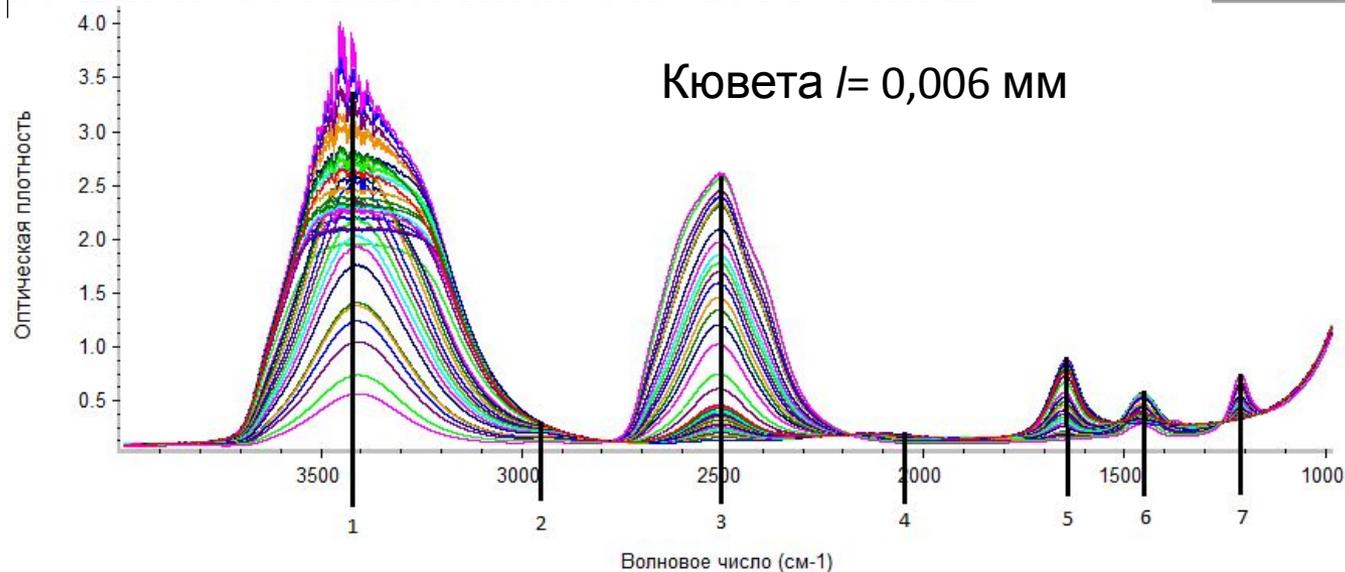
Толщина поглощающего слоя $l=0,006$ ММ



Толщина поглощающего слоя $l=0,025$ ММ



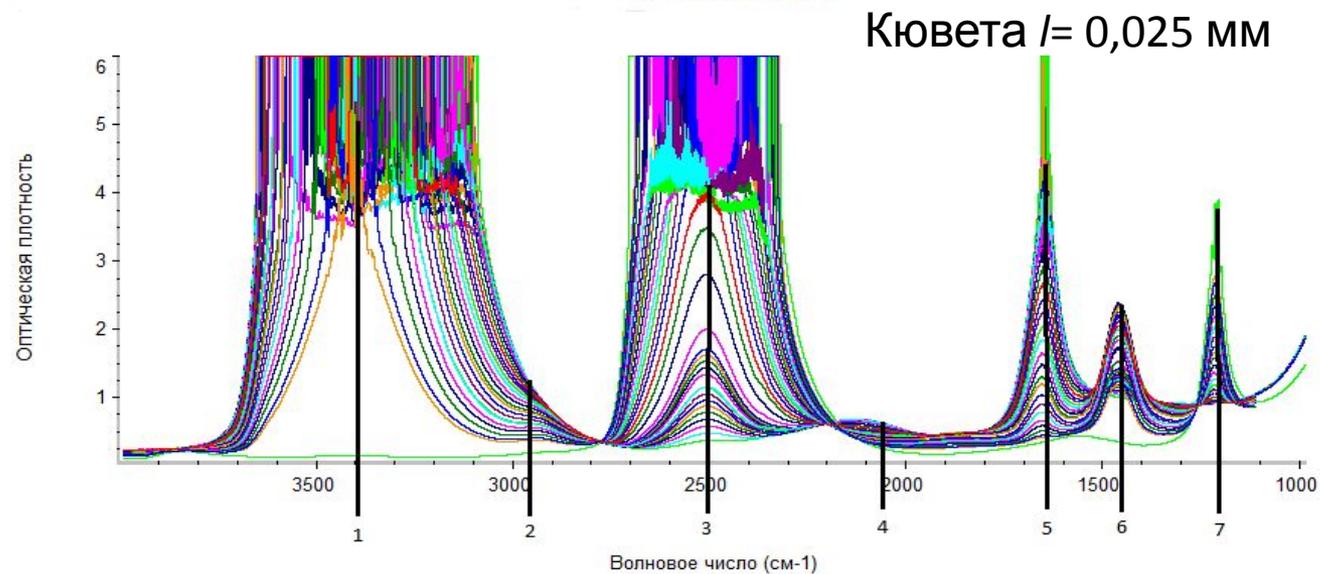
Использование частот деформационных колебаний молекул воды для определения концентрации лейтенина



5 - H_2O
 $\nu_2 = 1645 \text{ cm}^{-1}$;

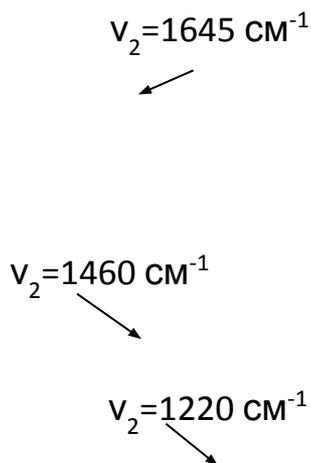
6 - HDO
 $\nu_2 = 1460 \text{ cm}^{-1}$

7 - D_2O
 $\nu_2 = 1220 \text{ cm}^{-1}$



Зависимость оптической плотности для линий поглощения, соответствующих деформационным колебаниям молекул воды, от концентрации дейтерия

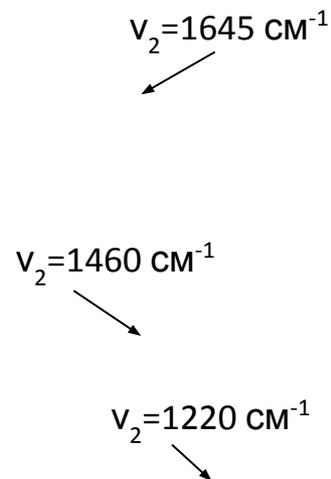
Толщина поглощающего слоя $l=0,006$
мм



Относительная ошибка определения
[D]:

При $\nu=1645 \text{ см}^{-1}$ $\Delta_{\text{отн}} \leq 11\%$
При $\nu=1460 \text{ см}^{-1}$ $\Delta_{\text{отн}} \leq 11\%$
При $\nu=1220 \text{ см}^{-1}$ $\Delta_{\text{отн}} \leq 3,5\%$

Толщина поглощающего слоя $l=0,025$
мм



Относительная ошибка определения
[D]:

При $\nu=1645 \text{ см}^{-1}$ $\Delta_{\text{отн}} \leq 3,6\%$
При $\nu=1460 \text{ см}^{-1}$ $\Delta_{\text{отн}} \leq 5,5\%$
При $\nu=1220 \text{ см}^{-1}$ $\Delta_{\text{отн}} \leq 5,9\%$

Блок-схема расчета концентрации дейтерия в воде по трем пикам деформационных колебаний молекул

