

# *Спектрофотометрия*



# Введение

Окраска (цвет) минералов, несомненно, самое замечательное и, можно сказать, самое знаменитое их свойство, первые упоминания о котором, дошедшие до нас в форме поэтических легенд и преданий, восходят к доисторическим временам.

Современный минералог воспринимает окраску и как чрезвычайно информативное свойство, отражающее в своем многообразии структурно-химическую и генетическую особенности минерала, его разновидностей и даже отдельно взятых его образцов. На данный момент проблема окраски минералов тесно связана с важнейшими теоретическими и прикладными аспектами современной минералогии – проблемой изоморфных замещений, типоморфизмом и онтогенезом минералов, разработкой минералогических критериев поисков месторождений полезных ископаемых, изучением и синтезом самоцветов и т.д.

Понятно, что окраска минерала может рассматриваться в качестве надежного диагностического свойства, кристаллохимического индикатора или типоморфного и поискового признака лишь в том случае, когда ее природа для каждого минерального вида или его разновидности однозначно установлена и строго физически обоснована.

# Краткий очерк истории экспериментальных исследований в области окраски минералов

Интерес к познанию окраски минералов возник еще на самых ранних стадиях развития минералогии, когда цвет минералов, руд и драгоценных камней служил основанием для первых научных систематик минералов (Теофраст, Ибн-Сина, Бируни).

С развитием физики и особенно химии окраску минералов стали связывать с тем или иным химическим элементом, входящим в их состав. Так возникло представление о "красильных веществах...". Эти вещества, к которым относили отдельные элементы, группы атомов и радикалы, О. Витт назвал хромофорами.





# Краткий очерк истории экспериментальных исследований в области окраски минералов

- 1936 г. - А. Е. Ферсмана "Цвета минералов"
- начиная с 1940 г. - Грум-Гржимайло и Н. М. Меланхолина: были получены типичные кривые поглощения для наиболее распространенных хромофоров — титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля
- конец 50-х годов - новый этап экспериментальных исследований в области окраски минералов

Ученые, пытаясь понять причину окраски, объясняют появление каждой полосы поглощения определенным электронным переходом с учетом спектроскопических особенностей кристаллов. Наиболее существенно то, что в результате новейших исследований был выработан общий методический подход к решению проблемы окраски минералов.

Многочисленными наблюдениями над окрашиванием щелочно-галогидных кристаллов удалось констатировать, что такая окраска обусловлена наличием в кристаллах структурных дефектов, реализующихся под действием облучения в центры окраски - "дефектной" или радиационной. Качественно новый этап в исследовании радиационной окраски связан с развитием и применением в минералогии метода ЭПР (В. М. Винокуров, Л. В. Бершов, А. С. Марфунин, М. И. Самойлович), позволившего установить прямую связь радиационной окраски с электронно-дырочными центрами и идентифицировать центры окраски в каждом конкретном случае.

# Основные теории твердого тела, применяемые при интерпретации оптических спектров поглощения

- *Зонная теория кристаллов*
- *Теория кристаллического поля*
- *Теория молекулярных орбиталей*

# Зонная теория кристаллов

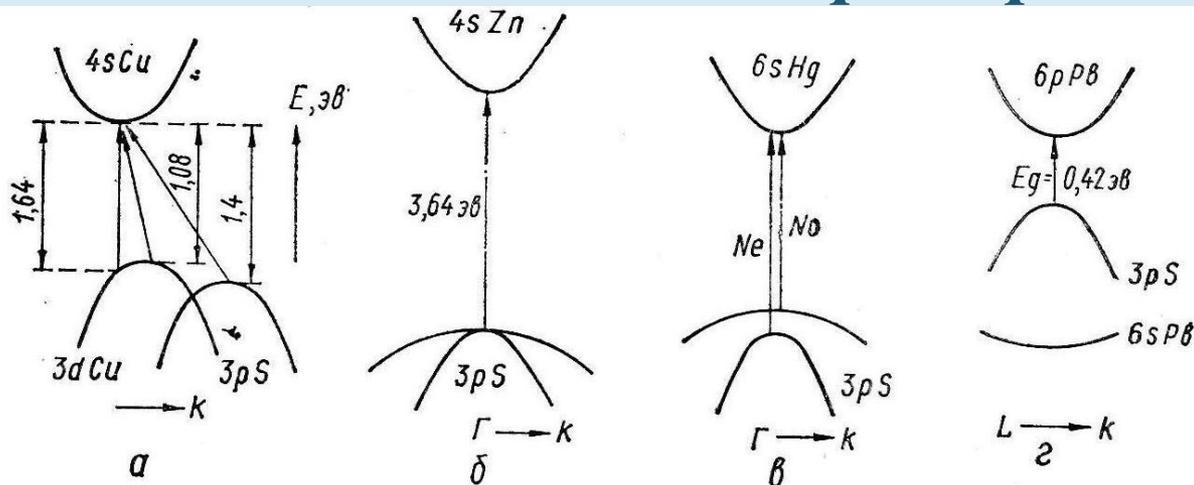
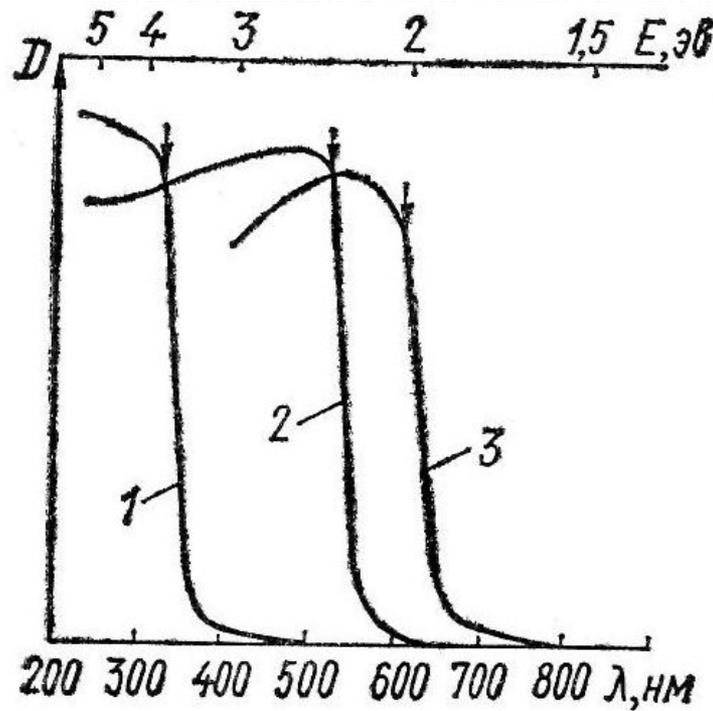


Рис. Схема энергетических зон сульфидных минералов. В действии энергетических уровней а – халькозин, б – сфалерит, в – киноварь, г – галенит.

- перекрывание зон, образуемых  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронными уровнями слагающих атомов;



полностью заполнена электронами (содержит незанятые

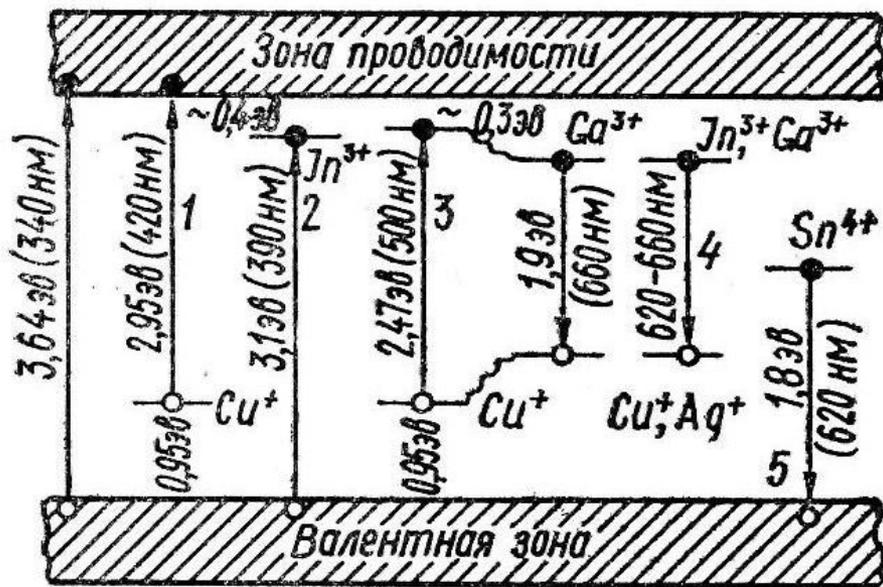
Рис. Оптические спектры

поглощения сульфидных минералов:

1 – сфалерит, 2 – галенит, 3 – киноварь.

и полупроводники):  
решенного интервала энергий между полностью заполненной зоной проводимости и зоной валентности. Электронные переходы имеют место либо между различными энергетическими зонами, либо между энергетической полосой.

# Зонная теория кристаллов



-ковалентным  
зоны явл  
ощения в в  
вода части эл  
видимого све

зоны в пр  
ределается

состояни.

создающие в запрещенной зоне кристалла локали

способные захватывать избыточные электроны или дырки

Рис. Схемы переходов с участием донорных и акцепторных уровней в запрещенной зоне ZnS

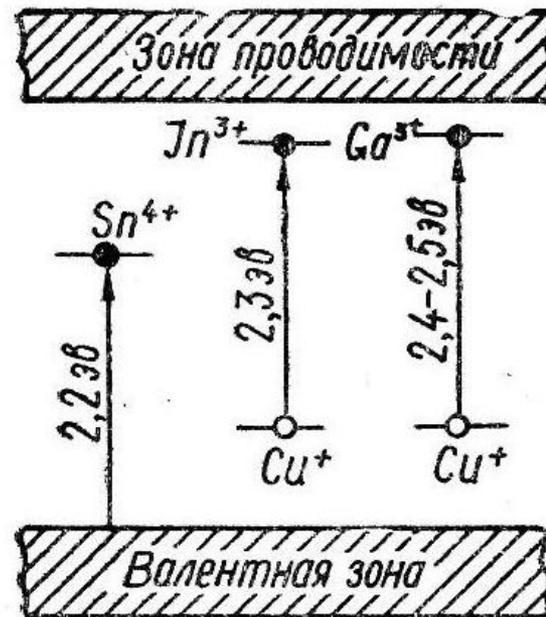
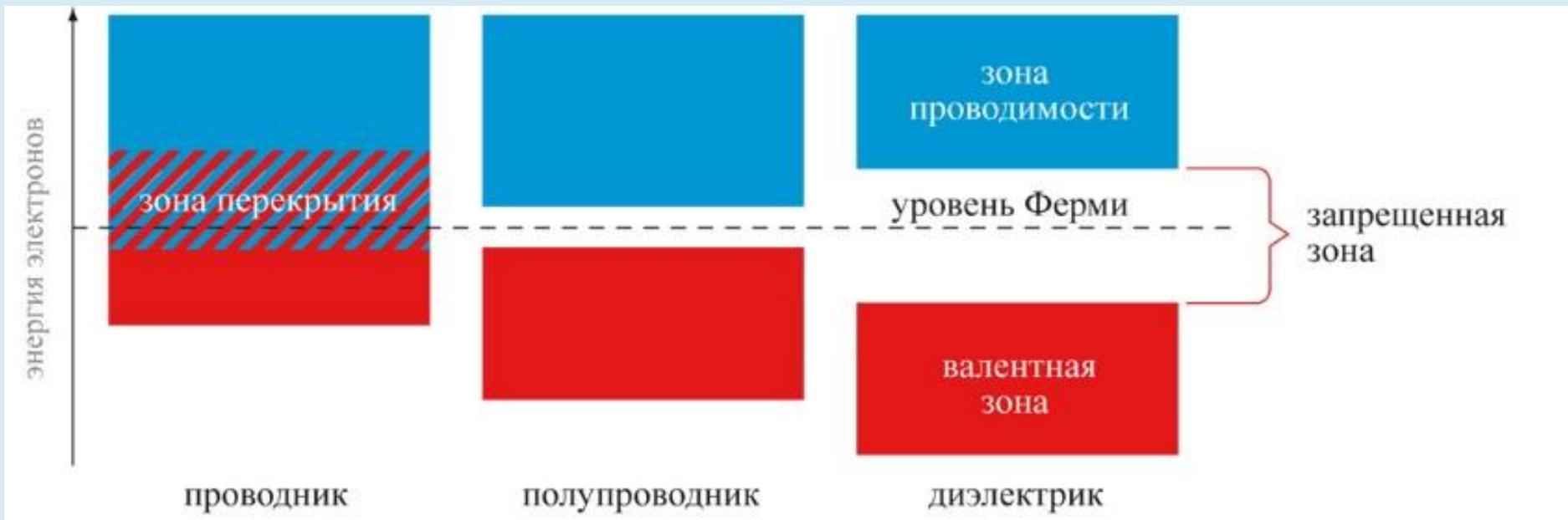


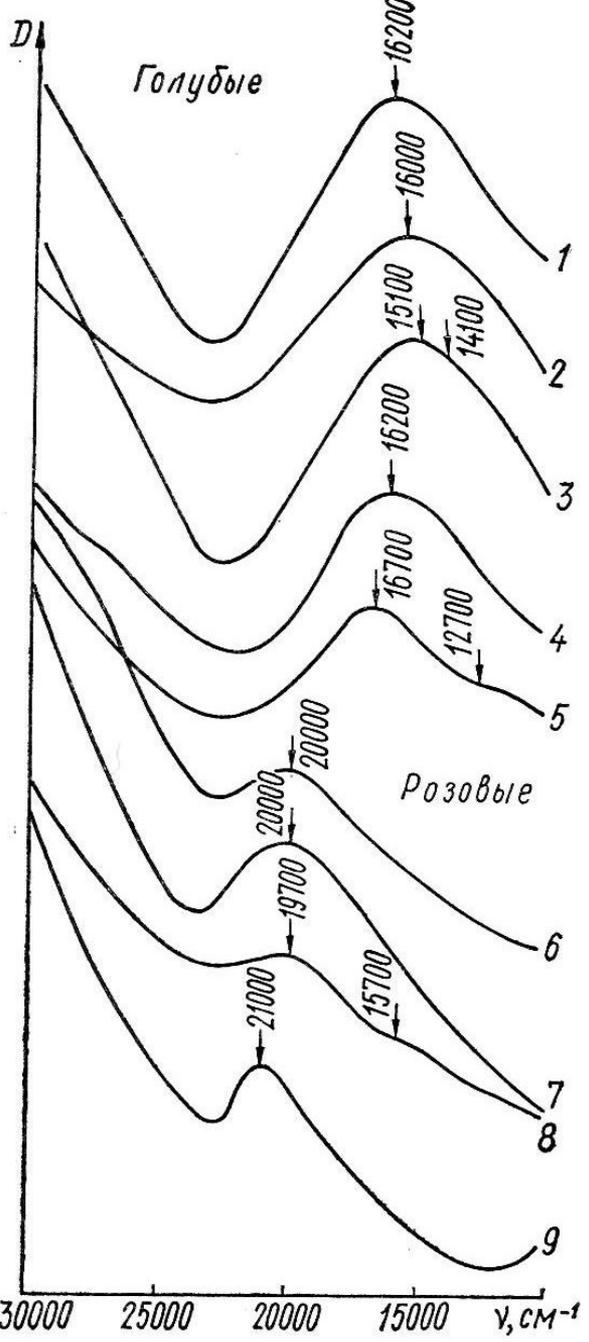
Рис. Схемы переходов с участием донорных и акцепторных уровней, с которыми связаны оранжевая и красная окраски природных сфалеритов.

М  
Л,  
У  
У  
П  
Л,  
1,

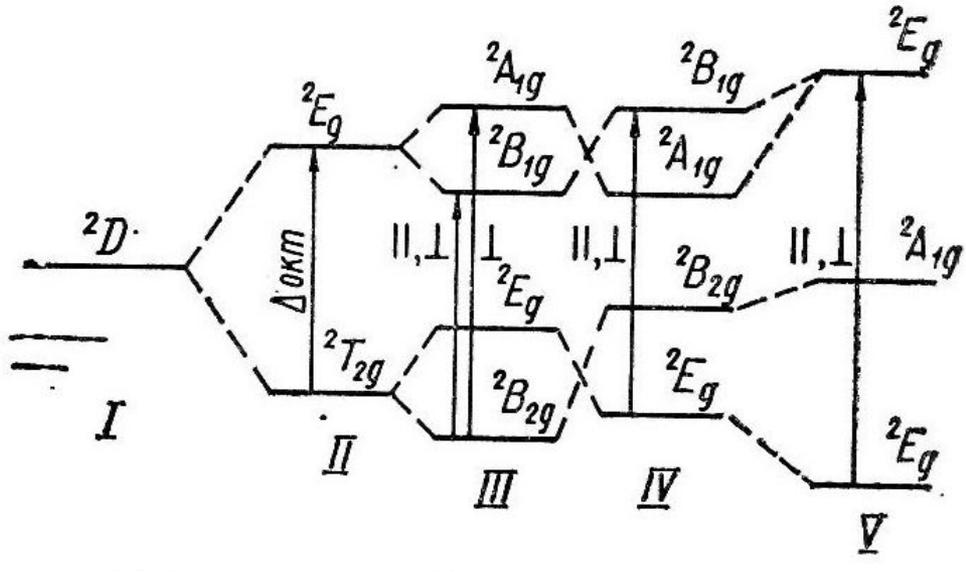
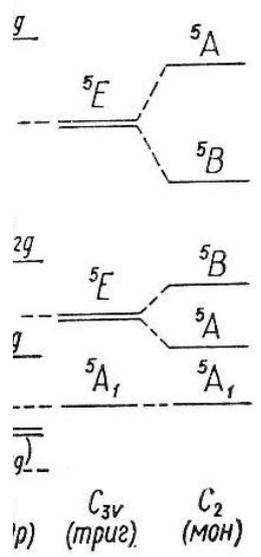


Упрощенная зонная диаграмма для проводников, полупроводников и диэлектриков.





# Схема расщепления энергетического поля кристаллического поля



Энергия расщепления, обусловленная взаимодействием электрона с кристаллическим полем, является основным фактором, влияющим на энергетический уровень иона Fe<sup>2+</sup> в кристаллическом поле. Сила взаимодействия пропорциональна расстоянию между центром иона и лигандами в пятой степени. Уменьшение этого расстояния увеличивает силу кристаллического поля тетрагональной и тригональной симметрии.

Полиэдров влекут за собой понижение локальной симметрии в результате дополнительного расщепления энергетических уровней. Рис. Спектры поглощения минералов, окрашенных трехвалентным хромом, зависят от параметров статического взаимодействия электронов и отражающих состояние

# Теория молекулярных орбиталей

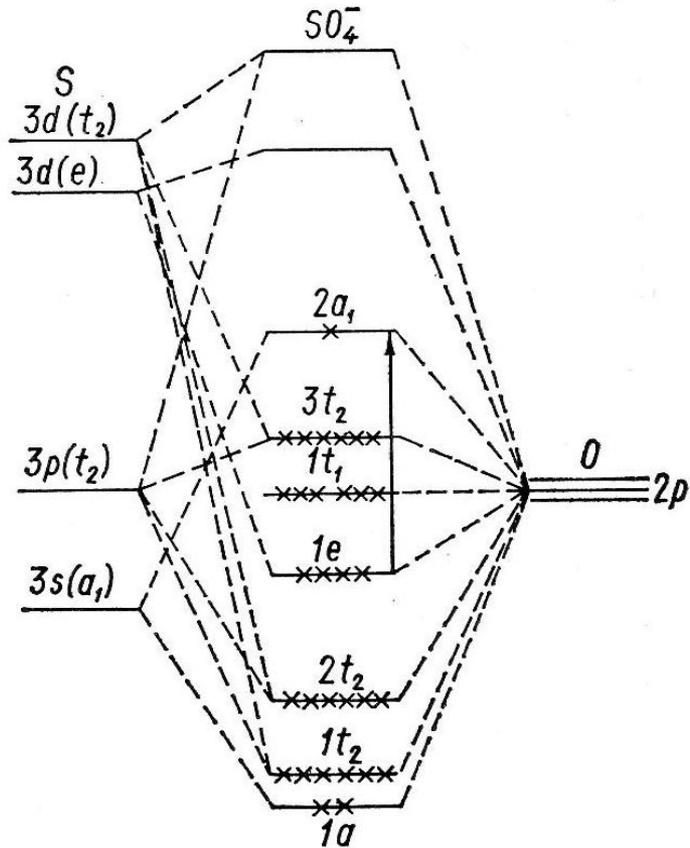
Основная идея метода МО - молекулярные орбитали образуются путем составления соответствующих линейных комбинаций атомных орбиталей центрального иона и координирующих его лигандов. По теории МО предполагается, что структурной единицей для записи волновой функции является весь комплексный ион  $AB_n$ , в котором  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -орбитали центрального атома металла А в различной степени гибридизированы с  $p$ -орбитами лигандов В.

Для решения вопроса о возможности эффективной комбинации центрального иона и лигандов необходимо выполнение следующих условий:

- 1) орбитали А и В должны обладать одинаковыми свойствами симметрии;
- 2) орбитали центрального атома и лигандов должны по возможности полнее перекрываться (гибридизироваться);
- 3) энергии орбиталей А и В должны быть равными.

# Теория молекулярных орбиталей

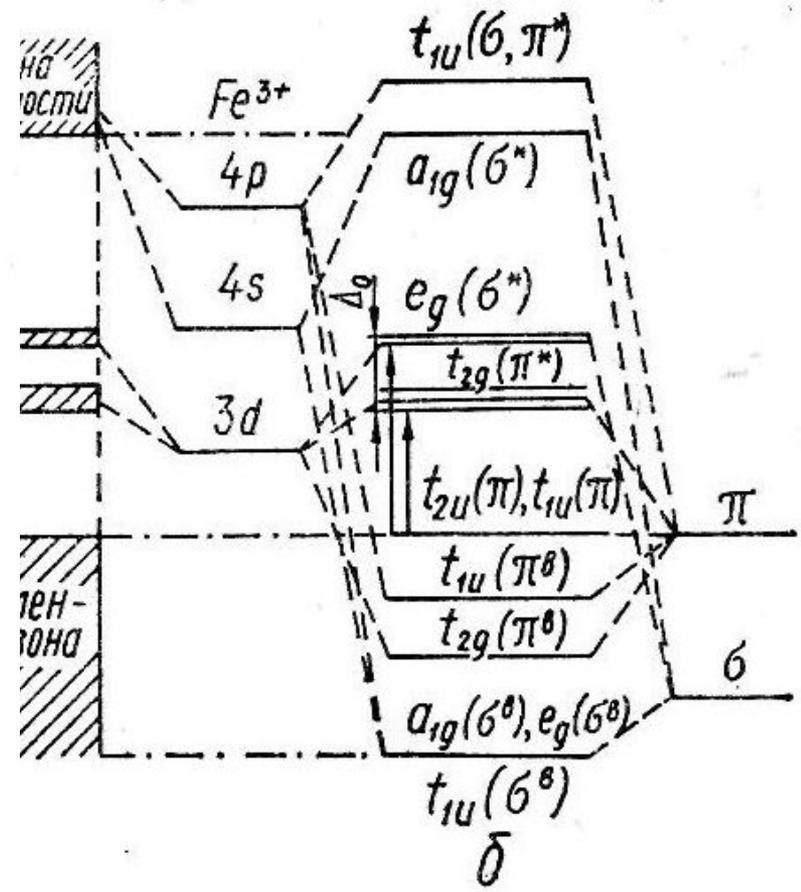
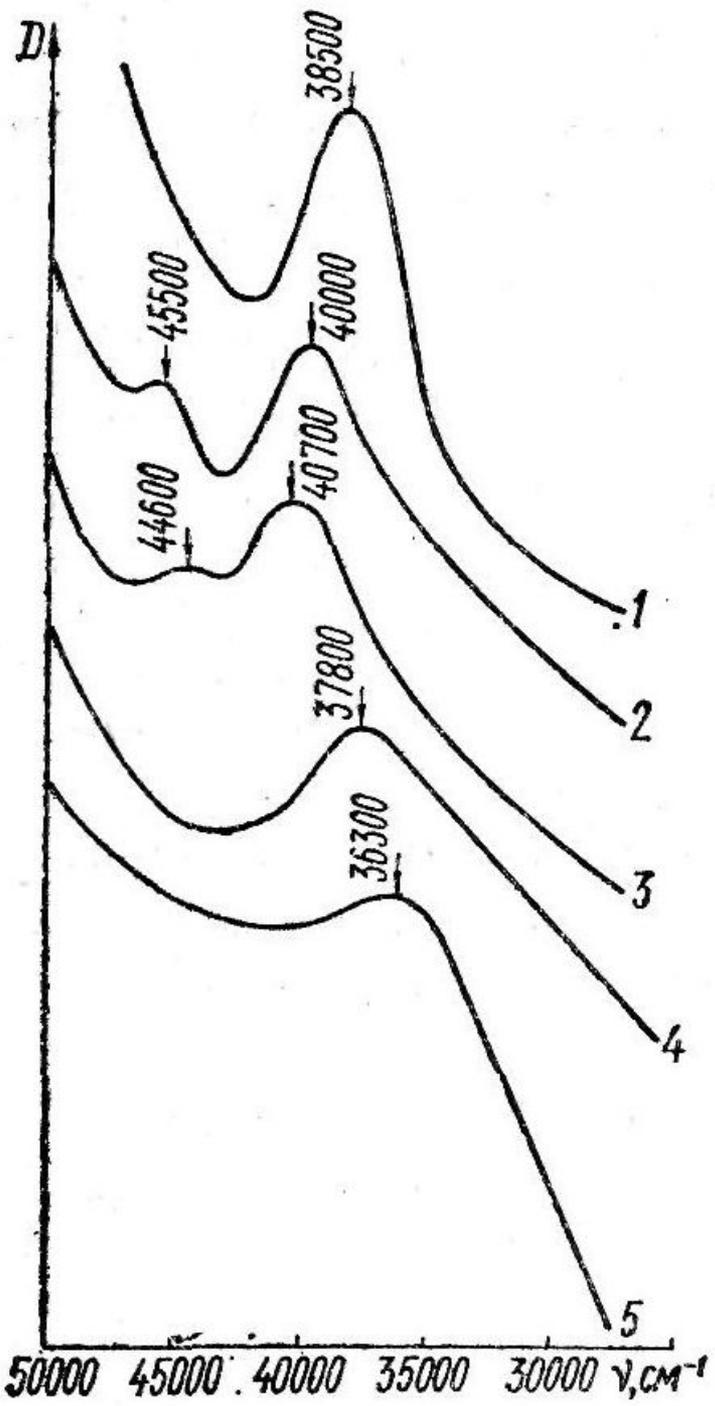
Каждая пара атомных орбиталей образует две молекулярные орбитали — связывающую и антисвязывающую,— порождающие два энергетических уровня: нижний (связывающая орбиталь), обычно полностью заполненный электронами, и верхний (несвязывающая орбиталь) пустой или, в зависимости от электронной конфигурации центрального иона, частично



типы сочетаний пар  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей сводятся всего к трем, каждая из которых может быть связывающей ( $\sigma^{CB}$ , связывающая), несвязывающей ( $\sigma^{NB}$ , несвязывающая) или антисвязывающей ( $\sigma^{AB}$ , антисвязывающая). В теории комплексов, энергетические диаграммы которых имеют значение имеет характер симметрии молекулярных  $\sigma$ -орбиталей, определяющий правила отбора оптических переходов.

Переходы между состояниями одинаковой четности разрешены, а переходы между состояниями четное — запрещены.

Рис. Схема молекулярных орбиталей радикала  $SO_4^-$ .



г с орбитали,  
 я полностью  
 носы заряда.  
 щения  
 ного  
 а от лиганда к  
 IT, 3 —  
 у, на  $e_g^*$ ,  $a_{1g}^*$  -

ияция зонной схемы  $Fe_2O_3$  и схемы  
 бх орбиталей октаэдрических  
 $Fe^{3+}$

10000  $\nu, cm^{-1}$

Рис. Положение полос переноса заряда  $O^{2-}$

электронным взаимодействием между ионами различных  
 динений, обнаружены полосы поглощения, связанные с  
 1 — корунд, 2 — берилл, 3 — мусковит, 4 —  
 ми пар Ni—Mn, Cu—Mn, Fe—Ti и др.  
 тетраферрифлогопит, 5 — вивианит.

# Систематика окрасок минералов по типам оптического поглощения

- Со времен А. Г. Вернера (1817) - металлические и неметаллические.
- "Цвета минералов" А. Е. Ферсмана - идиохроматические (собственные), аллохроматические (вызванные наличием посторонних, примесных ионов и атомов, а также механических примесей) и псевдохроматические (связанные с интерференционными явлениями) окраски. В группу идиохроматических окрасок была включена окраска, обусловленная структурными дефектами, которая долгое время была известна как стереохроматическая, а позже получила название дефектной или радиационной.

В группе идиохроматических окрасок А. Е. Ферсманом были выделены ряды (или серии), отвечающие различному характеру спектрального поглощения — общему (сплошному) или избирательному.

Серия *A* включает окраски, возникающие при постепенном расширении полосы поглощения в длинноволновую область спектра до появления металловидных цветов.

Серия *B* включает окраски, вызванные избирательным поглощением, соответствующим спектральному положению полосы поглощения. Понижение окраски связано с постепенным перемещением полосы поглощения от фиолетового к красному концу спектра - ряд чистых хромофоров, обуславливающих избирательный характер поглощения.

- Г. П. Барсанов и М. Е. Яковлева выделяют идиохроматическую окраску, вызванную содержанием в минерале хромофоров и вызванную дефектами в структуре минералов.

# Систематика окрасок минералов по типам оптического поглощения

• В 1967 г. А. С. Марфунин впервые выделил типы собственной (идиохроматической) окраски на основе известных типов оптических спектров, попадающих в видимую область.

Позже в книге "Введение в физику минералов" он выделяет пять типов окраски минералов.

I. Окраска, связанная с собственным поглощением, когда спектр собственного поглощения перекрывает видимую область (окраска зеркального отражения).

II. Окраска, связанная с попаданием *края* (выделено нами— *А. П.*) собственного поглощения в видимую область, т. е. окраска веществ с шириной запрещенной зоны, сопоставимой по энергии с оптическими переходами в видимой области.

III. Окраска, связанная с переходами между уровнями *d*-электронов, объединяющая: а) спектры переноса заряда; б) спектры кристаллического поля и в) интервалентные переходы между разнозарядными ионами.

IV. Окраска, связанная с переходами между уровнями *f*-электронов, т. е. окраска редких земель и актинидов.

V. Окраска, связанная с электронно-дырочными центрами, молекулярными ионами, свободными неорганическими радикалами; внутри этого типа окраска разделяется по типам электронно-дырочных центров.

# Систематика окрасок минералов по типам оптического поглощения

Из приведенных примеров следует, что некоторые типы оптического поглощения в твердых телах имеют в значительной степени условные границы, но могут быть систематизированы в соответствии с разделением твердых тел по типам химической связи — металлической, ковалентно-металлической, ковалентной, ионно-ковалентной и ионной.

1. Окраска металлических и ковалентных соединений, связанная с межзонными оптическими переходами, обуславливающими положение фундаментальной полосы поглощения или максимумов отражения в видимой области спектра.

2. Окраска ковалентных соединений (примесных полупроводников), обусловленная оптическими переходами с участием локальных донорных и акцепторных энергетических уровней.

3. Окраска, обусловленная процессами переноса заряда—электронными переходами между различными ионами, в том числе между металлом и лигандами и между разноразрядными ионами металлов (спектры переноса заряда).

4. Окраска, связанная с хромофорными свойствами ионов переходных металлов, лантанидов и актинидов и обусловленная электронными переходами между расщепленными кристаллическим полем  $d$ - и  $f$ -уровнями ионов металла (спектры кристаллического поля).

5. Радиационная окраска, связанная с образованием под действием ионизирующей радиации электронно-дырочных центров окраски, возникающих в реальных кристаллах с различными структурными и примесными дефектами.

# Методы исследования окраски минералов

- *Спектры оптического поглощения*
- *Спектры отражения рудных минералов*

# *Спектры оптического поглощения*

Одним из важнейших условий правильной интерпретации оптического спектра поглощения каждого конкретного образца минерала (т. е. установление природы его окраски) является достаточная полнота спектра, включающего все или по крайней мере наиболее характерные полосы поглощения красящего центра. Это означает, что спектральный диапазон исследований должен включать наряду с видимой областью прилегающие к ней ближние ультрафиолетовую и инфракрасную области, в пределах которых осуществляются различные типы оптических переходов.

Не менее важной аналитической характеристикой спектра является его ориентационная зависимость, т. е. зависимость интенсивности отдельных полос поглощения от ориентировки кристалла и направления вектора поляризованного света. Визуально эта особенность оптических спектров отражается в изменении окраски (или ее интенсивности) по различным кристаллографическим направлениям, что составляет сущность плеохроизма — одного из важнейших диагностических свойств минералов.

Поляризованные спектры, полученные по различным кристаллографическим направлениям или осям оптической индикатрисы, являются экспериментальной основой для объяснения причин плеохроизма в каждом конкретном случае.

# Спектры оптического поглощения

Дихроичными свойствами обладают, как правило, полосы переноса заряда типа  $L \rightarrow M$  и  $M \rightarrow M$ , поэтому исследование ориентационной зависимости оптических спектров — неперемное условие идентификации окраски, связанной с переходами с переносом заряда. С помощью двухлучевых спектрофотометров непосредственно записывается диаграмма зависимости пропускания кристалла  $T$  ( $T = I/I_0$ , где  $I_0$  — интенсивность потока света, входящего в кристалл, а  $I$  — интенсивность потока света, вышедшего из кристалла) от длины волны  $\lambda$  (в нм или мкм). Оптическая плотность ( $D = \lg I/I_0$ ) или определяется непосредственно по диаграмме, имеющей соответствующую шкалу, или рассчитывается по значениям  $T$  с помощью специальных таблиц.

Для отдельных полос может быть вычислен коэффициент поглощения, учитывающий толщину кристалла ( $t$ ) и концентрацию поглощающего иона ( $C$ ).

Чаще всего вследствие невозможности учета степени несовершенства исследуемого кристалла оптическое поглощение минералов выражается в значениях оптической плотности  $D$ .

Кроме того, качественные оптические спектры удается получить только для сравнительно крупных (0,5 X 0,5 см) и достаточно прозрачных кристаллов, что значительно ограничивает возможности этих приборов применительно к исследованию природных образцов минералов, в основном представленных непрозрачными или темноокрашенными кристаллами и штуфами, мелкозернистыми агрегатами, натечными массами, корочками, налетами и т. п. Для экспериментальной характеристики окраски минералов чаще приходится пользоваться спектрами диффузного отражения, т. е. спектрами отражения от поверхностей тонких порошков минералов или матированных поверхностей кристаллов и агрегатов.

# *Спектры отражения рудных минералов*

Спектры зеркального отражения, характеризующие зависимость коэффициента отражения  $R$  от длины волны, могут быть получены различными методами. В минераграфии для количественной оценки  $R$  и его дисперсии используется система опакиллюминатора, которая обеспечивает направление падающего монохроматического света под углом  $90^\circ$  к поверхности полированного аншлифа (или грани кристалла). Отраженная часть светового потока регистрируется фотометрической установкой и сопоставляется по значению с интенсивностью падающего светового потока, измеряемой  $s$  помощью высокоотражающих эталонов (металлической платины, например). К установкам такого типа относятся серийные приборы ПООС, ФЭС и др.

В последнее время разработаны методические приемы, позволяющие осуществлять определение абсолютных значений  $R$  прямым методом без использования эталонов. В регистрирующем микроспектрофотометре ПИОР конструкции Л. Н. Вяльсова, с помощью которого получены приведенные в работе спектры отражения, это достигается применением особой призмы ромбического сечения и двух светоделительных пластинок, наклоненных под углом  $45^\circ$  к оптической оси двух объективов установки. Для вычисления абсолютных значений  $R$  исследуемого минерала для каждой точки спектра измеряется интенсивность света, отраженного от образца, и интенсивность светового потока, эквивалентного падающему на образец.

Одним из достоинств установки является небольшой диаметр светового зонда ( $\sim 20$  мкм), что позволяет фотометрировать малые участки аншлифов. Таким образом, в значительной степени устраняются погрешности измерений, связанные с качеством полировки, наличием включений, двойников, эмульсионной вкрапленности, тонких прорастаний и т. д., не говоря уже о возможности получения спектров отражения очень мелких зерен некоторых редких минералов.

# Фотоколориметры

**Фотоколориметры** - приборы, предназначенные для определения количества окрашенного вещества путем измерения величин поглощения и пропускания в видимой части электромагнитного спектра.

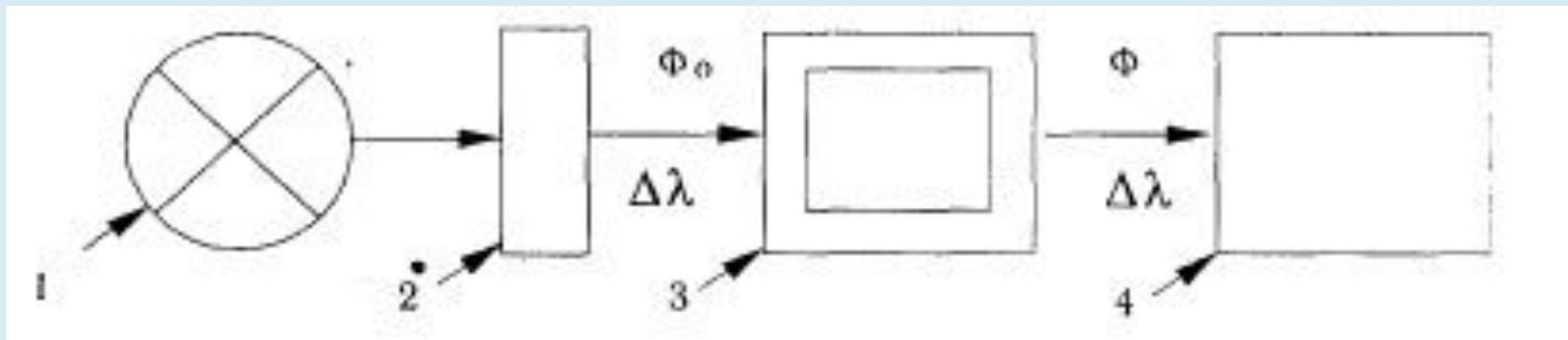


Рис. Упрощенная схема фотоколориметра: 1 — источник световой энергии (лампа накаливания, импульсная лампа); 2 — полосовой светофильтр, пропускающий световой поток в полосе длин волн  $\Delta\lambda$ ; 3 — контейнер для исследуемых образцов (кювета); 4 — детектор (фотоприемник);  $\Phi_0$  — падающий поток световой энергии;  $\Phi$  — поток световой энергии, прошедший раствор, который поглотил часть энергии;  $\Delta\lambda$  — полоса пропускания светофильтра использования.

# Фотоколориметры

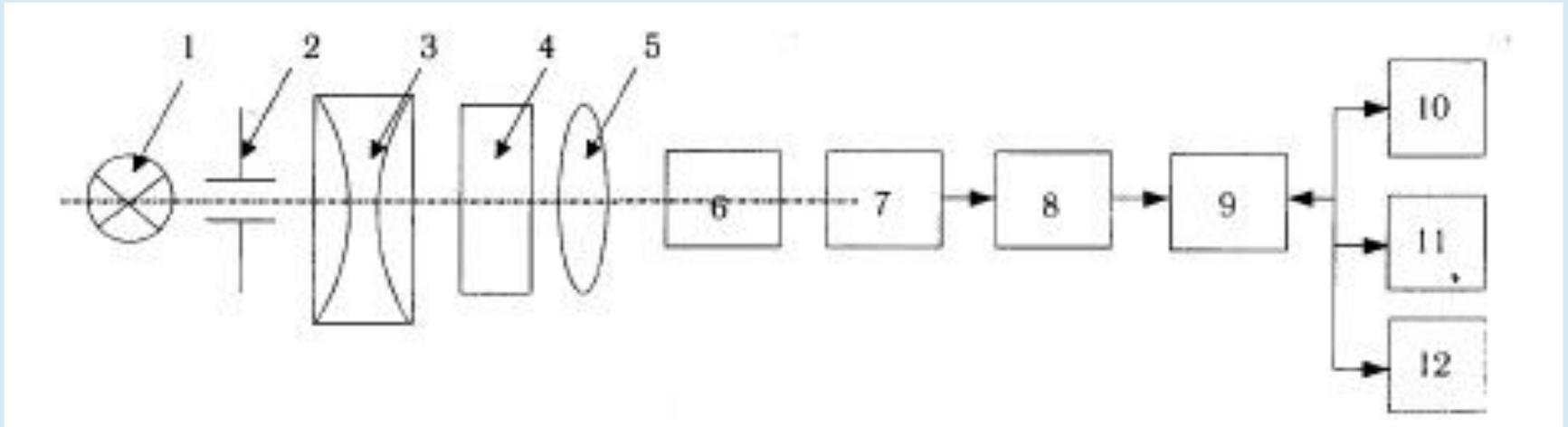


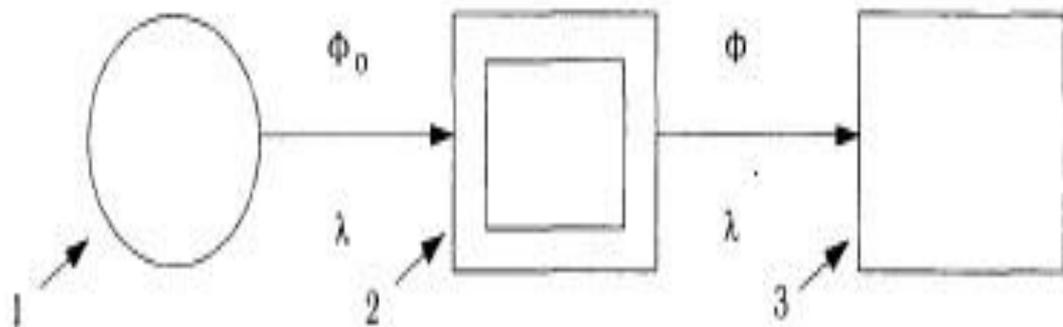
Рис. Обобщенная структурная схема одноканального колориметра: 1 — источник световой энергии; 2 — диафрагма; 3 — оптическая система; 4 — полосовой фильтр; 5 — оптическая система; 6 — кювета; 7 — фотоприемник; 8 — аналого-цифровой преобразователь; 9 — микро-ЭВМ; 10 — индикатор; 11 — пульт оператора; 12 — интерфейс связи с внешней ЭВМ и регистрирующим устройством.

# Спектрофотометры

Основное отличие *спектрофотометра* от фотоколориметра состоит в возможности пропустить через исследуемый образец световой поток любой требуемой длины волны, проводить фотометрические измерения, сканируя (просматривая) весь диапазон длин волн не только видимого (VIS) света — от 380 до 750 нм, но и ближнего ультрафиолета (UV) — от 200 до 380 нм.

Последнее обстоятельство не исключает целесообразности выпуска недорогих спектрофотометров, не имеющих источника ультрафиолетового излучения и работающих только в видимой части оптического диапазона волн.

Целью упомянутого и очень важного режима работы спектрофотометров — *режима сканирования* — является *построение спектральной кривой поглощения (абсорбции)* и нахождение на ней пиков, а также исследование процессов интерференции и *поиск ложных пиков*, приводящих к *ошибочным результатам при спектро-фотометрических исследованиях*.



1 — монохроматор (источник монохроматического излучения световой энергии на длине волны  $\lambda$ ); 2 — кювета с исследуемым раствором; 3 — детектор (фотоприемник);  $\Phi_0$  — падающий поток световой энергии;  $\Phi$  — поток световой энергии, прошедший через раствор, поглощающий часть энергии

# Спектрофотометры

Принцип работы спектрофотометра:

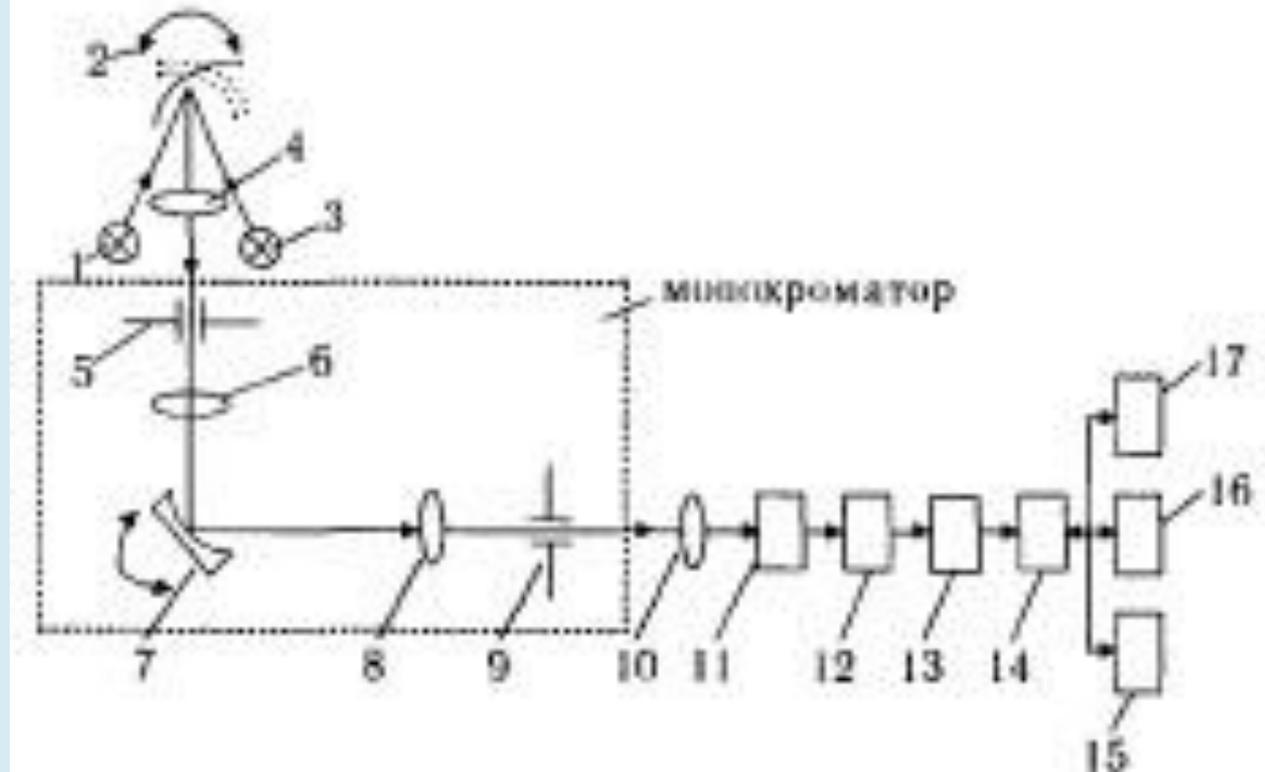
Полихроматический свет от источника проходит через монохроматор, который разлагает белый свет на цветовые компоненты. Монохроматическое излучение с дискретным интервалом в несколько нанометров проходит через ту часть прибора, где располагается образец с исследуемой пробой.

Источник света. Спектрофотометр UV/VIS (ультрафиолет + видимый свет) имеет два источника света: для видимого участка спектра и источник ультрафиолета — от 100 до 390 нм.

Источником видимого света служит вольфрамовая, как правило, галогенная лампа, дающая постоянный поток света в диапазоне 380— 950 нм, являясь стабильным и долговечным источником световой энергии со средним сроком службы более 500 ч.

В качестве источника УФ используются водородные или дейтериевые лампы. Ультрафиолетовые лампы, содержащие дейтерий, имеют высокую интенсивность излучаемого потока и непрерывный спектр в диапазоне от 200 до 360 нм.

# Устройство и принцип работы спектрофотометра



1 — источник световой энергии (видимая область); 2 — поворотный отражатель; 3 — источник световой энергии (ультрафиолетовая область); 4 — оптическая система, направляющая поток энергии на входную щель; 5 — входная щель; 6 — оптическая система, формирующая параллельный поток световой энергии; 7 — диспергирующий элемент (призма или дифракционная решетка); 8 — оптическая система, направляющая поток энергии на выходную щель; 9 — выходная щель; 10 — оптическая система, формирующая поток энергии, проходящий через кювету; 11 — кювета; 12 — фотоприемник; 13 — аналого-цифровой преобразователь; 14 — микро-ЭВМ; 15 — индикатор; 16 — пульт оператора; 17 — интерфейс связи с внешней ЭВМ и регистрирующим устройством

Поворотный отражатель (2) направляет поток световой энергии от одного из источников (1 или 3), через оптическую систему (4) на входную щель (5) монохроматора. С выхода монохроматора через щель (9) поступает монохроматический поток световой энергии с определенной длиной волны  $\lambda$ . Установка необходимой длины волны чаще всего осуществляется путем изменения угла падения полихроматического потока световой энергии по отношению к плоскости диспергирующего элемента (7). Оптическая система (10) формирует световой поток таким образом, чтобы при минимально допустимом объеме исследуемого раствора и многократной установке кюветы (11) в кюветное отделение геометрия потока не изменилась. Далее принцип работы и устройство спектрофотометра аналогичны принципу работы и устройству одноканального колориметра

# Спектрофотометры с фотодиодной решеткой

Особым типом спектрофотометров являются приборы с фотодиодной решеткой или матрицей (PDA). Здесь свет от источника направляется непосредственно на образец и уже после этого — на дифракционную решетку, которая проецирует разложенный по поддиапазнам свет на фотодиодную решетку или матрицу. Последние содержат определенное количество *фотодиодных датчиков*, преобразующих световую энергию в электрические импульсы. Поэтому любой диапазон длин волн при подобной конструкции спектрофотометра дает свой "отклик" практически мгновенно, а не последовательно, как это имеет место в традиционной спектрофотометрии. Электрические импульсы с фотодиодов обычно обрабатываются микрокомпьютером с выводом результатов на дисплей. В зависимости *от* используемого для работы диапазона волн используются дейтериевая и/или вольфрамовая лампы.

Количество фотодиодов определяет разрешающую способность спектрофотометрического прибора. Применение фотодиодной решетки является важным элементом проведения кинетических исследований, что позволяет одновременно производить замеры исследуемого субстрата и образующегося в ходе реакции продукта при различных длинах волн. Использование данной схемы обеспечивает высокое быстродействие при работе спектрофотометра в режиме сканирования: менее одной секунды на диапазон сканирования.

Важно подчеркнуть, что основные принципы действия спектрофотометра, отдельные оптико-механические схемы, блоки и узлы находят свое применение в различных специализированных приборах и автоматических анализаторах для клинических биохимических исследований.

# Характеристики и примеры абсорбциометрических приборов

Основное назначение современных абсорбциометрических приборов — определение концентрации растворов с исследуемым веществом посредством сравнения величин поглощения или пропускания световой энергии исследуемого раствора и раствора известной концентрации.

Отличия между колориметрами, фотометрами и спектрофотометрами были показаны выше.

В настоящее время на рынке фотометрических приборов и в практических лабораториях можно встретить большое разнообразие различных по конструкции и характеристикам колориметров, фотометров и спектрофотометров.

Приборы могут отличаться:

по форме представления информации (в единицах светопропускания, в единицах оптической плотности, в единицах концентрации или любых других значениях, по которым произведена калибровка);

по способу построения и хранения калибровочных значений (автоматическое, ручное, длительное или краткосрочное);

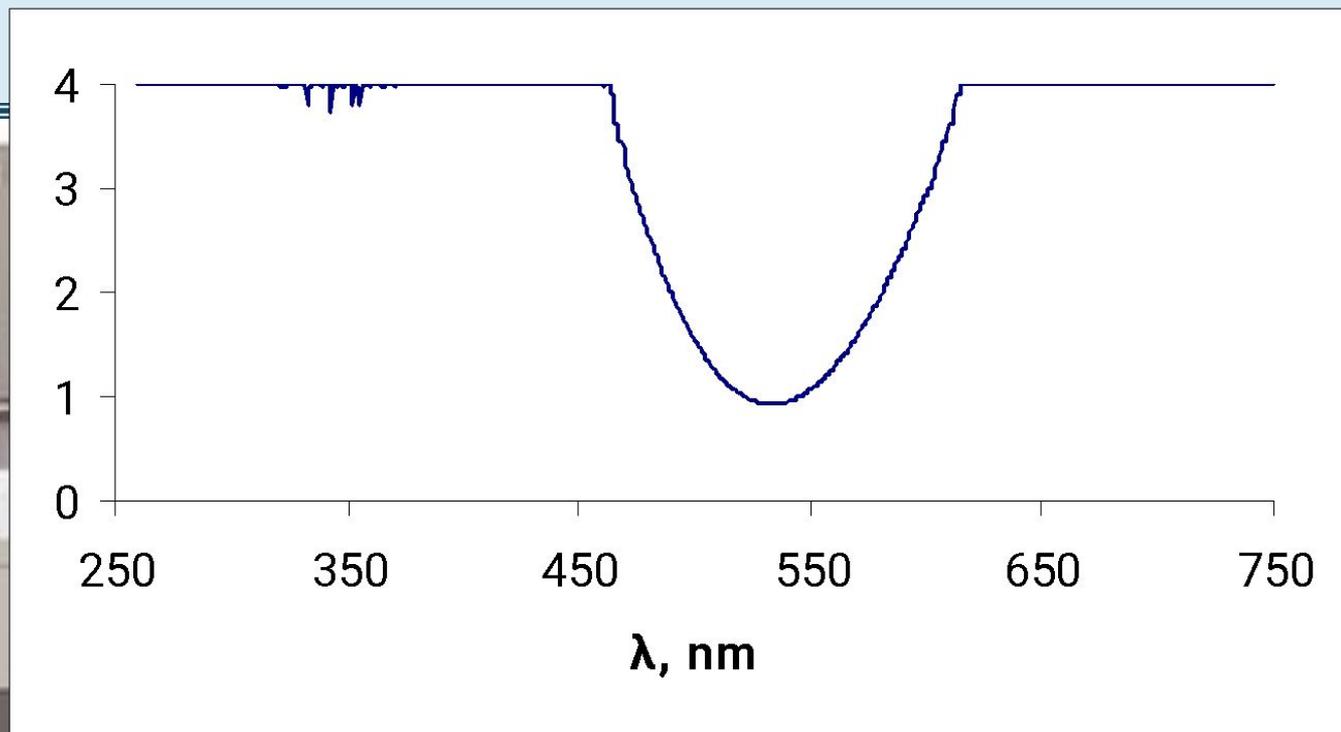
по способу подачи в прибор исследуемого раствора (проточная кювета, коммутируемая кювета, кюветы специальной конструкции, например, 96-луночный планшет и т.д.);

по конструкции оптической системы (одноканальные и многоканальные);

по виду источника излучения световой энергии (разнообразные лампы накаливания с телом накала из вольфрама, импульсные, газоразрядные лампы, светодиоды, лазеры).

Существуют и другие отличительные признаки, так или иначе влияющие на параметры и эксплуатационные характеристики приборов.

# Спектрофотометр UV-1700



3С – 2 (по лит. данным:  
поглощение на длине волны  
530 нм)



**Оптический спектрометр UV-1650PC позволяет проводить исследования поглощения минералов в диапазоне 10.000-40.000 см-1.**