

всему спектру, так и по отд. спектральным признакам, измеряемые спектры можно вводить непосредственно в память ЭВМ. Если в библиотеке искомого спектра нет, то спектр анализируемого вещества сопоставляют с теоретически рассчитанным. С помощью систем «искусств. интеллекта» рассчитывают колебат. спектры для наиб. вероятных структур молекулы на основании заложённых в банк данных сведений о эл.-оптич. и энергетич. параметрах молекул. Методами *квантовой химии* рассчитывают электронные и колебат. спектры достаточно сложных молекул, к-рые также могут использоваться при идентификации веществ.

В науч. исследованиях часто проводят МСА неустойчивых и короткоживущих молекул, а также анализа промежуточных продуктов хим. реакции и изучения их кинетики. Для этой цели разработаны скоростные методы возбуждения и регистрации спектров. Так, с помощью фурье-спектрометров получают ИК-спектры за время до  $10^{-3}$  с, при импульсном лазерном возбуждении — спектры комбинац. рассеяния за время  $\sim 10^{-9}$  с, спектры поглощения и флуоресценции за время  $\sim 10^{-12}$  с и даже  $10^{-15}$  с (см. *Фемтосекундная спектроскопия*).

При низких темп-рах время жизни неустойчивых молекул возрастает, что позволяет изучать их обычными спектральными методами. Одновременно за счёт сужения линий, сопровождающегося ростом их пиковой интенсивности, а также лучшего разрешения тонкой структуры существенно возрастают чувствительность и информативность спектров. В т. н. методе матричной изоляции исследуют спектры разбавленных твёрдых растворов, когда исследуемое вещество заключено в твёрдой матрице инертного газа (Ne, Ar, Kr, Xe), азота и др. газов при темп-рах ок. 10 К; хорошо разрешённые узкие спектры вещества получают методом молекулярных пучков, когда находящаяся под большим давлением смесь паров вещества и газа-носителя (обычно Ne, Ar) со сверхзвуковой скоростью вытекает через узкое сопло, адиабатически охлаждается до темп-ры ниже 1 К и затем регистрируют спектры. В этом случае могут быть спектроскопически идентифицированы даже такие неустойчивые частицы, как *ван-дер-ваальсовы молекулы*.

Количественный МСА наиб. часто проводят по спектрам поглощения. В основе метода лежит *Бугера — Ламберта — Бера закон*:

$$I = I_0 \exp(-\epsilon c l), \quad (3)$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего через образец излучения,  $l$  — толщина слоя,  $c$  — концентрация вещества. Коэф. поглощения  $\epsilon$  (молярный коэф. погашения) определяет поглощат. способность вещества на частоте излучения. Закон Бугера — Ламберта — Бера можно использовать в МСА только в отсутствие зависимости  $\epsilon$  от  $c$ , к-рая обычно связана с наличием в растворе *межмолекулярных взаимодействий* (напр., ассоциации). МСА по спектрам поглощения наиб. удобен для растворов и жидкостей; для твёрдых веществ и газов такие измерения более сложны.

На практике обычно измеряют *оптическую плотность*

$$D = \ln(I_0/I) = \epsilon c l. \quad (4)$$

Если в смеси имеется  $n$  не реагирующих между собой веществ, то оптич. плотность на частоте  $\nu$  аддитивна:

$$D_\nu = \sum_{i=1}^n D_{i\nu}. \quad \text{Это позволяет проводить полный или}$$

частичный анализ многокомпонентных смесей. При этом задача сводится к измерениям оптич. плотностей в  $m$  точках спектра смеси и решению системы ур-ний:

$$D_k = \sum_{i=1}^n D_{ki} \quad (k=1, 2, \dots, m). \quad (5)$$

Необходимо знать величины коэф.  $\epsilon$  для каждой из компонент смеси при используемых значениях частот. Если соотношение (5) строго не выполняется, для проведения анализа смесей строят градуировочные кривые зависимости  $D$  от  $\epsilon$ .

Количественный МСА обычно производят с помощью спектрофотометров, измеряющих соотношение  $I_0/I$  в широком диапазоне  $\nu$ . Если полоса поглощения исследуемого вещества изолирована и не перекрывается с др. полосами поглощения смеси, то анализ многокомпонентной смеси может осуществляться по этой полосе (как и для однокомпонентного вещества) по ур-нию (4). Полоса может быть выделена при получении спектра в спектрометре, однако проще и дешевле её выделять с помощью светофильтра. В промышленности используют специализиров. анализаторы, имеющие набор светофильтров.

Количественный МСА по спектрам испускания или комбинац. рассеяния света осуществляют путём сравнения полученных спектров со спектрами эталонных веществ, записанными в тех же условиях. Интенсивность линии определяемого вещества сравнивают с интенсивностью нек-рой линии стандартного вещества (метод «внеш. стандарта») или с интенсивностью линии стандартного вещества, добавляемого к исследуемому в известном соотношении (метод «внутр. стандарта»).

Флуоресцентный МСА основан на сравнении спектров свечения раствора исследуемого вещества со свечением эталонных растворов близкой концентрации. Метод обладает высокой чувствительностью, но уступает методам поглощат. спектроскопии по универсальности и избирательности. При использовании техники замороженных растворов (метод Шпольского; см. *Шпольского эффект*) информативность спектров флуоресценции резко возрастает, т. к. в этих условиях спектры обладают ярко выраженной индивидуальностью и резко различны даже для изомеров и молекул близкого строения. Напр., метод Шпольского даёт возможность проведения качеств. и количеств. анализа сложных смесей ароматич. углеводородов. Благодаря исключительно малой ширине спектральных линий в спектрах Шпольского удаётся достигнуть пороговой чувствительности обнаружения нек-рых ароматич. веществ ( $\sim 10^{-11}$  г/см<sup>3</sup>).

Лит.: Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, пер. с англ., 2 изд., М., 1963; Юденfreund С., Флуоресцентный анализ в биологии и медицине, пер. с англ., М., 1965; Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т., Спектрометрическая идентификация органических соединений, пер. с англ., М., 1977; Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В., Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ, М., 1980; Смит А., Прикладная ИК-спектроскопия, пер. с англ., М., 1982; Вилков Л. В., Пентин Ю. А., Физические методы исследования в химии, т. 1—2, М., 1987—89.  
Б. В. Локшин.

**СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕНТГЕНОВСКИЙ** — см. *Рентгеноспектральный анализ*.

**СПЕКТРОГРАММА** (от *спектр* и греч. gramma — знак, буква) в оптике — функциональная зависимость к.-л. величины, характеризующей вещество или излучение, от спектрального аргумента (энергии фотонов, длины волны  $\lambda$  излучения, волнового числа  $\nu = 1/\lambda$  и др.), зарегистрированная *спектральным прибором* в форме графика.

**СПЕКТРОГРАФ** (от *спектр* и греч. graphō — пишу) — *спектральный прибор*, в к-ром приёмник излучения регистрирует одновременно весь оптич. спектр, развёрнутый по длинам волн на фокальной поверхности с помощью оптич. системы с диспергирующим элементом (призмой, дифракционной решёткой, *эшелеттом, эшеллем*). Оптич. схема С. выбирается таким образом, чтобы на фокальной поверхности (желательно — плоскости) изображения входной щели в разных длинах волн были по возможности свободны от аберраций (в отличие от схем *монокроматоров*, где требование отсутствия аберраций относится лишь к изображениям, лежащим на выходной щели прибора).