

ДӘРІС № 10

**АБСОРБЦИЯЛЫҚ
СПЕКТРОСКОПИЯ
ӘДІСТЕРІ**

Абсорбциялық спектроскопия – инфрақызыл, көзге көрінетін және ультракүлгін спектр аймақтарында белгілі орта арқылы өткен монохроматты жарықтың қарқындылығының сол орта бөлшектерімен өзара әсерлесуі (сіңірлуі) нәтижесінде кемуін өлшеуге негізделген әдістер тобы.

Жарықтың сіңірлуі кезінде зат қызады, атомдар не молекулалар иондалады не қозады, фотохимиялық процестер жүреді. Жарық энергиясы затта толығымен жұтылуы не сол заттан кері қарай басқа бір жиілікпен шығуы мүмкін.

АБСОРБЦИЯЛЫҚ СПЕКТРОСКОПИЯ

АТОМДЫҚ:

газ күйдегі заттың
бос атомдарымен
жарықты сіңіруге
(абсорбция) не
шығаруға
(эмиссия)
негізделген

МОЛЕКУЛАЛЫҚ

Фотометрия әдістері
Нефелометрия
Турбидиметрия
Поляриметрия
Рефрактометрия

Атомдық абсорбциялық спектроскопияда

талдау жасалмай тұрып-ақ, зат құрамына енетін, аз мөлшерде болса да, атомға не иондарға дейін ыдырай алатын элементтер анықталады.

Молекулалық абсорбциялық спектроскопияның артықшылығы – спектрді алу кезінде заттың өзгеріссіз қалатындығымен түсіндіріледі.

Әсіресе ультракүлгін, көрінетін және инфрақызыл спектр аймақтарында зерттелетін зат молекулаларымен немесе иондарымен сәулелерді сіңіруге негізделген.

Молекулалық абсорбциялық талдау кезінде заттың тек элементтік құрамы жөнінде емес, молекулаларының құрылысы жөнінде де мәлімет алуға болады.

Заттың молекуласы жарықты сіңірген кезде үш түрлі энергетикалық ауысуларға қатысады, яғни олар:

- *электронды,*
- *тербелмелі,*
- *айналмалы.*

Егер молекуланың ішіндегі байланысты (байланыссыз) электрон сәулелену әсерінен негізгі күйден энергиясы жоғары бос молекулалық орбитальға өтсе, онда молекуланың электронды күйі өзгереді. Электронды ауысуға жоғары энергия (209-627 кДж/моль) сәйкес болуы керек.

ФОТОМЕТРИЯ

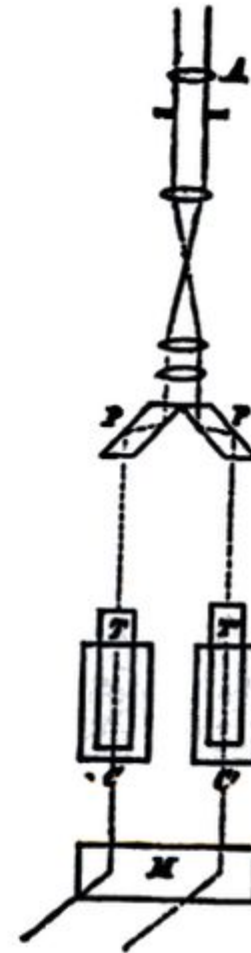
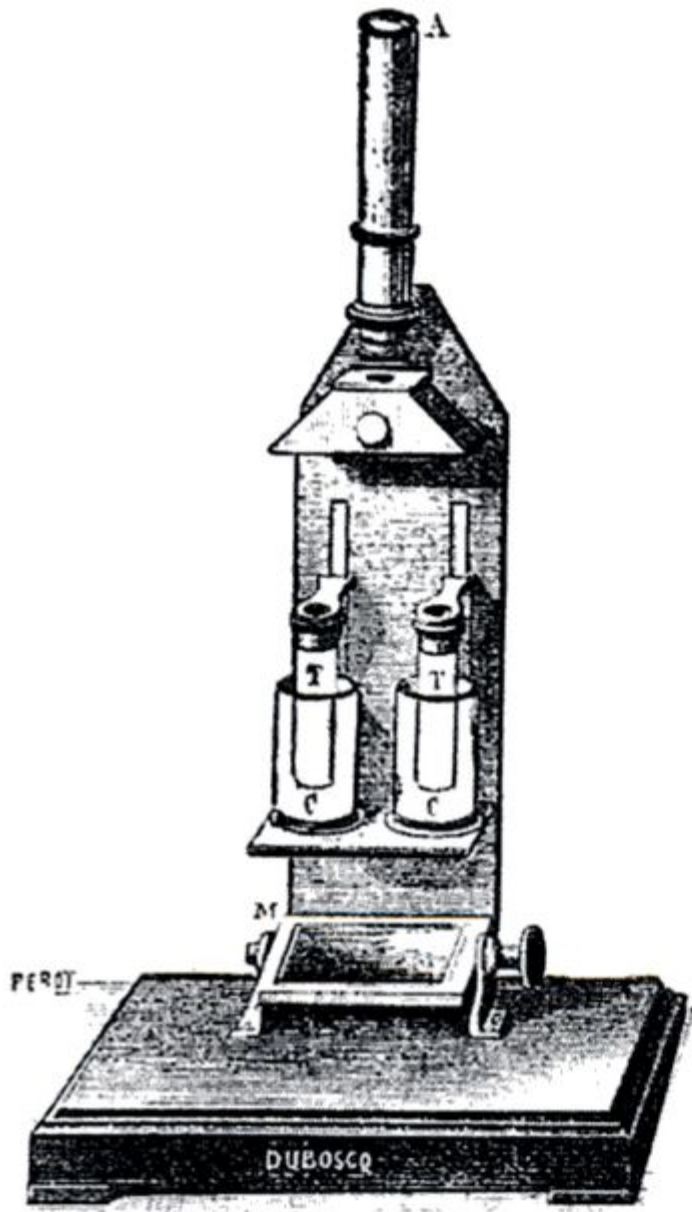
Фотометрия қазіргі кезде, кеңінен қолданылып жүрген органикалық және бейорганикалық қосылыстарды сандық, сапалық талдайтын негізгі әдістердің бірі.

Фотометрияның келесі талдау әдістері белгілі:

- колориметрия (визуалды фотометрия),
- фотоколориметрия,
- спектрофотометрия.

Колориметрия әдісі – спектрдің көрінетін аймағында анализденетін зат ерітіндісінің түсінің интенсивтілігін стандартты ерітіндінің түсімен визуалды салыстыруға негізделген.

Әдістің негізін қалаушы орыс химик В.М.Севергин (1795ж). Колориметрия әдісі де Бугер–Ламберт–Бер заңын сүйенеді.



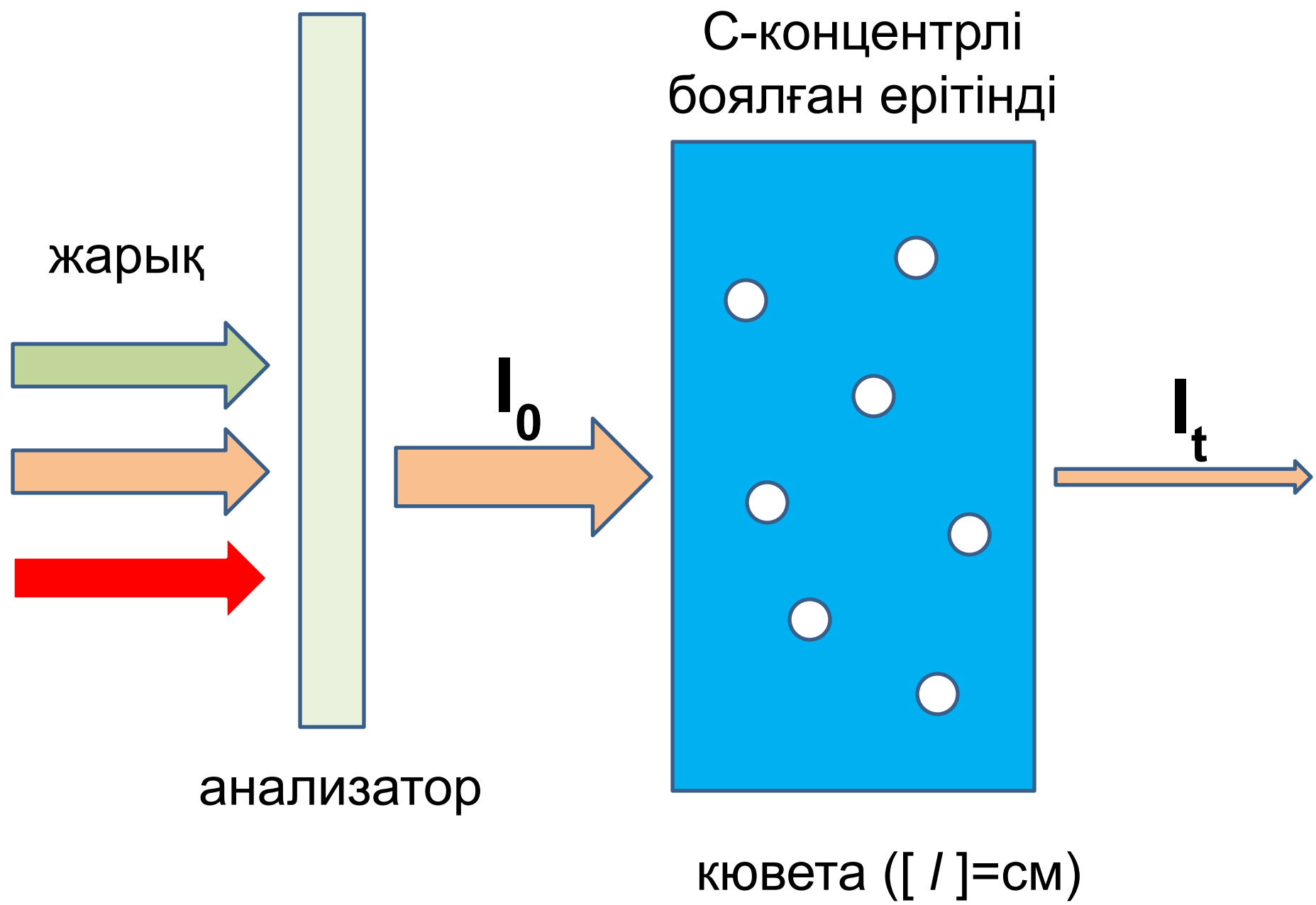
Француз оптик Жюль
Дюбоск 1880ж

Колориметрлік өлшеулерде светофильтрді дұрыс таңдап алу негізгі шарт болып табылады, олар оптикалық тығыздығын өлшеудің дәлдігін арттырады. Светофильтрдің бояуы талданатын ерітіндінің бояуына қосымша болу керек:

№	Ерітіндінің түсі	Светофильтрдің бояуы	Толқын ұзындығы, нм
1	Күлгін	Сарғыш-жасыл	400 – 450
2	Көк	Сары	450 – 480
3	Жасыл-көк	Оранж	480 – 490
4	Көкшіл-жасыл	Қызыл	490 – 500
5	Жасыл	Пурпур	500 – 560
6	Сарғыш-жасыл	Күлгін	560 – 575
7	Сары	Көк	575 – 590
8	Қызыл	Көкшіл-жасыл	590 – 625
9	Пурпур	Жасыл	625 – 750

Фотометрия – химиялық анализ (фотометрия мен қатар спектрометрия т.б. қолданылады), ол белгілі бір затпен немесе оның ерітіндісімен сіңірген жарықтың мөлшерін өлшеуге негізделген.

Егер бірдей қабатты зат арқылы (мысалы, ерітінді) қарқындығы I_0 монохроматы жарық өтсе, ерітіндінің жарықты жартылай сіңіруіне байланысты, ерітіндіден өткен жарықтың қарқындығы I кемиді.



Анализатор деп белгілі толқын ұзындығына ие болатын жарықты бөліп алу үшін қолданатын оптикалық аспаптың бөлігі.

Анализатор ретінде жарық сүзгіштері (светофильтрлер) қолданса, ол аспап – **фотометр** деп аталады, ал егер дифракциялық торлар мен призмалар – **спектрофотометр**.



Ерітіндіден өткен жарық қарқынның кемуі, жарық жолында, белгілі бір ұзындықтағы жарық толқынын сіңіре алатын молекулалардың мөлшеріне тікелей байланысты. Сондықтан да, **сіңірілген жарық энергиясының мөлшері, оның табиғатына, ерітіндінің концентрациясына, ерітінді қабатының қалыңдығына және түсетін жарық толқындарының ұзындығына тәуелді. Жарықты сіңірудің негізгі заңы – Бугер-Ламберт-Бер заңы деп аталады:**

Жарықты сіңірудің негізгі заңы – Бугер-Ламберт-Бер заңы деп аталады:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}$$

мұнда I және I_0 – ерітіндіге түскен және ерітіндіден өткен жарық қарқындылықтары; c – зат концентрациясы, моль/л; ε - жарық сіңірудің молярлық коэффициенті; l – ерітінді қалыңдығы, см.

Көбінесе жарық өткізу деп аталатын T шамасы қолданылады:

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

**Жарықтың
оптикалық
байланысты:**

**сіңірлуі ерітіндінің
тығыздығымен**

$$-\lg T = -\lg \frac{I_t}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I_t} = A$$

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

$$A = -\lg T = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Егер $l=1\text{см}$, $c = 1$ моль/л болса, онда $A=\varepsilon$ болады, яғни жарық жұтудың молярлық коэффициенті (ε) қалыңдығы 1 см 1М ерітіндінің оптикалық тығыздығына тең.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Ерітіндідегі талданатын заттың концентрациясын анықтау үшін келесі тәсілдер қолданады:

- 1) молярлық қасиет әдісі;
- 2) градуирленген график әдісі;
- 3) қосымшалар әдісі;
- 4) дифференциалды фотометрияда зерттелетін ерітіндімен қатар еріткіш орнына концентрациясы белгілі салыстырмалы ерітіндіні дайындап алып, олар арқылы жарықтың өту қарқындылықтарын салыстырады.

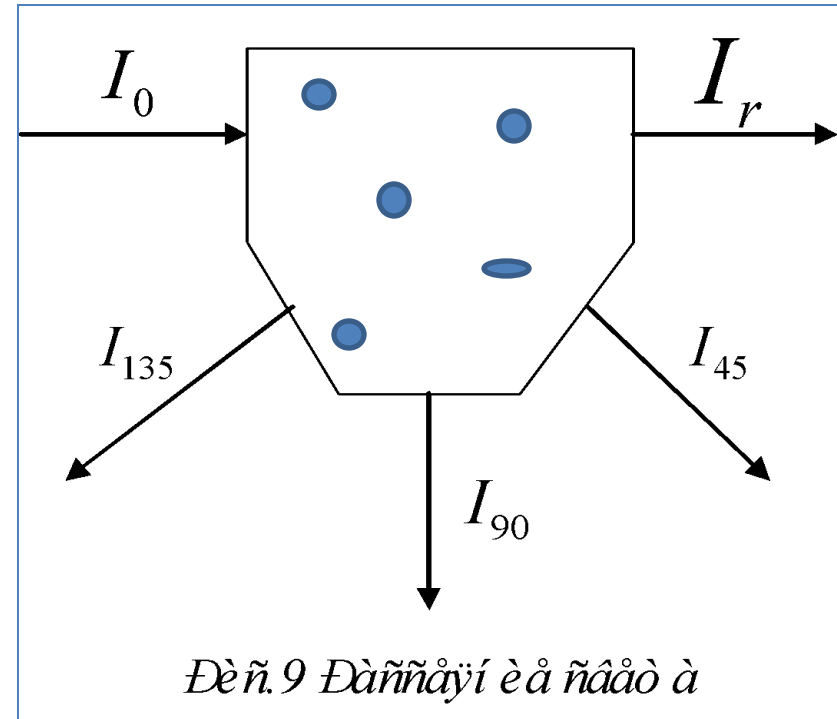
Жанама титрлеу әдісі фотометрияда қолданылмайды, себебі A мен C арасындарғы тәуелділік тура сызықты.

Нефелометрия

әдісімен суспензия не коллоидтық ерітінді арқылы өткен және сол жүйедегі қатты жүзгін бөлшектерімен белгілі бұрышқа шашыратқан жарықтың ағымының интенсивтілігі өлшенеді.

Турбидиметрия

әдісінде кез келген лайланған орта (жүзгін жүйе) арқылы өткен жарық ағынының интенсивтілігі өлшенеді.



Ерітіндіні жеткілікті дәрежеде сұйылтқанда суспензия немесе басқа да лайланған орта арқылы өткен жарықтың интенсивтілігі Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынады:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot l}$$

Турбидиметрияда ерітіндінің
лайланғандығы оптикалық
тығыздыққа (мөлдірлікке) кері
шамадай сәйкес келеді және
келесі қатынастан анықталуы
мүмкін:

$$S = \lg \frac{I_0}{I_t} = k \cdot c \cdot l$$

Екі әдістің теориялық негізін қалаушылары – Рэлей, Тиндаль және Ми: *гетерогенді жүйедегі бөлшектер арқылы өткен жарық ағыны өткенде және ол шашырағанда жарық сәулелерінің толқын ұзындықтары өзгермейді.*

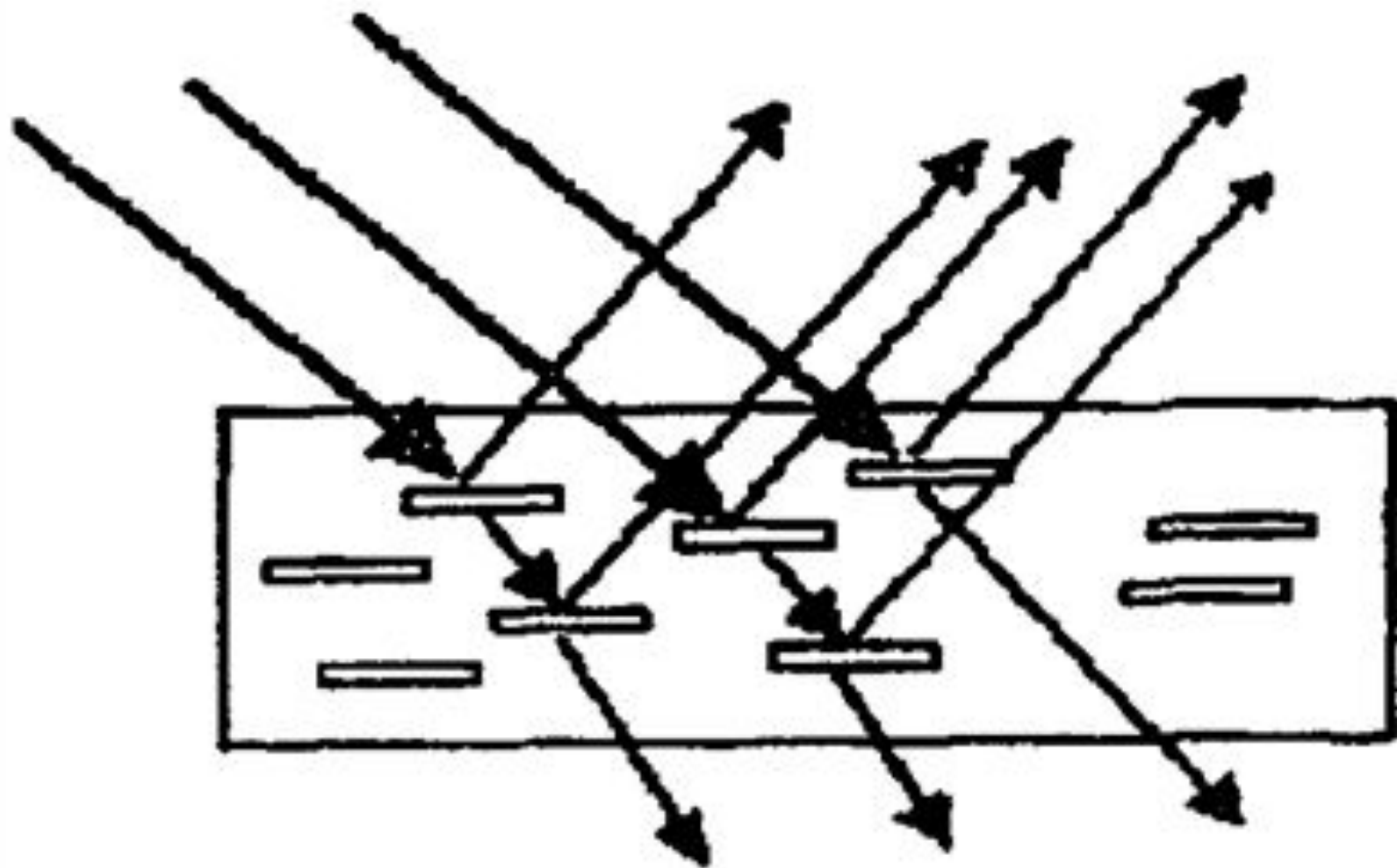
Егер жарық сәулесінің толқын ұзындығы бөлшектердің сызықтық өлшемдерінен кіші болса, мұндай жарық шашырауын *Ми шашырауы* деп атайды.

Қатты жүзгін бөлшектермен шашыратқан жарықтың интенсивтілігі Рэлей заңына бағынады (нефелометрия әдісінің негізі):

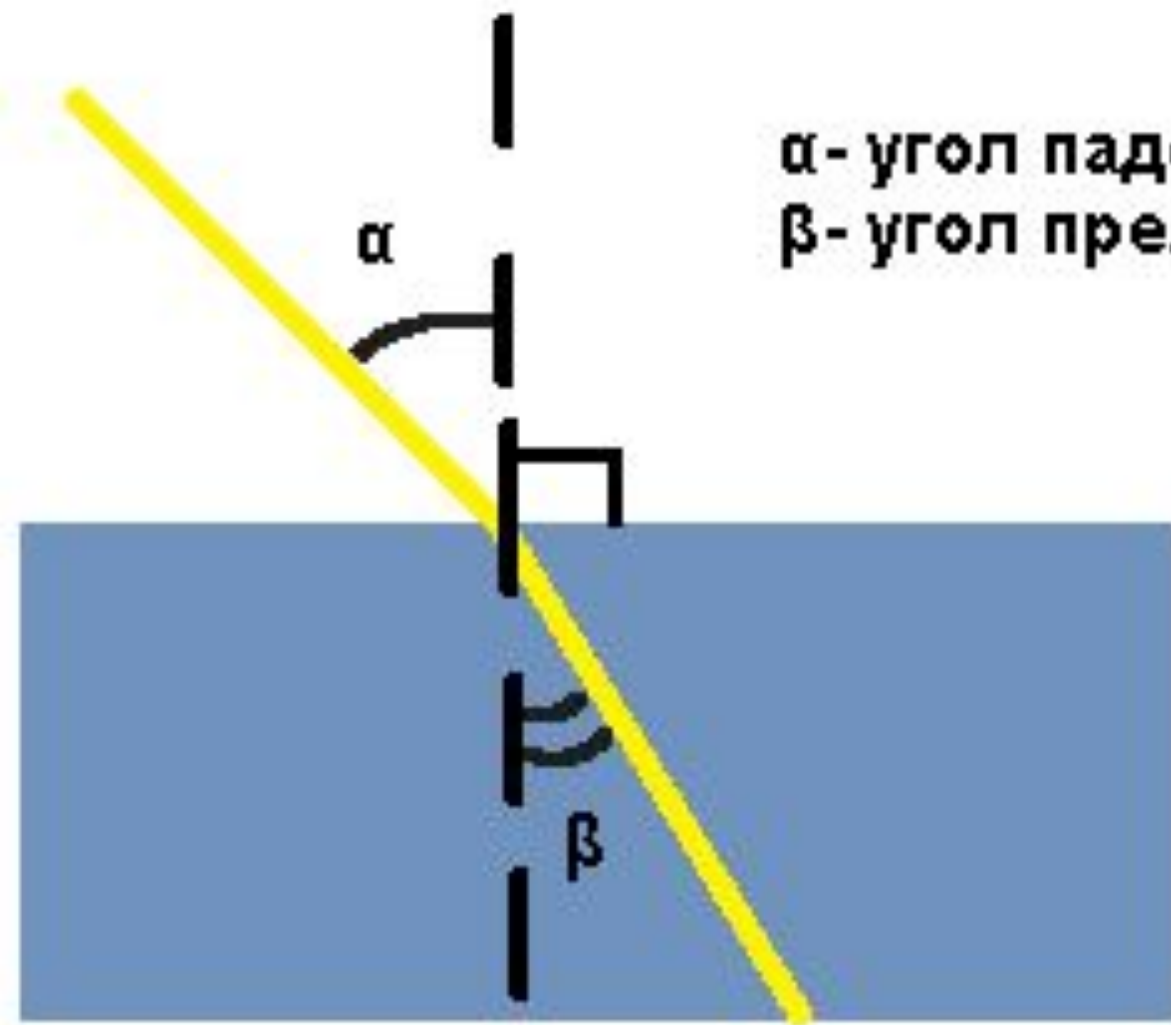
$$I_r = K \cdot I_0 \frac{N_i \cdot V_i^2}{\lambda^4}$$

Жүзгін орта арқылы өткен жарықтың интенсивтілігін өлшеу үшін нефелометр, флуориметр және фотоэлектроколориметрлер қолданады.





Фиг. 1



α - угол падения
 β - угол преломления

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Рефрактометриялық талдау заттың концентрациясын жарық сыну коэффициенті бойынша анықтауға негізделген.

Рефрактометрияның негізгі әдістері:

- екі ортаның шекарасы арқылы өткен жарықтың сыну бұрышын тікелей өлшеу әдістері;
- жарықтың толық іштей шағылу құбылысына негізделген әдістер;
- интерференциялық әдістер – рефрактометрия заттың құрамы мен құрылымын анықтау үшін физикалық химияда сондай-ақ биохимия, фармацевтикада, тамақ және т.б. өнеркәсіп салаларында әр түрлі өнімдердің сапасы мен құрамын бақылау үшін кеңінен қолданылады.

Заттың тығыздығы (d) өзгерсе, онда оның сыну көрсеткіші де өзгереді. Әдетте тығыздық жоғарлаған сайын, сыну көрсеткіші де артады. Тәжірибелік нәтижелер бойынша сыну көрсеткішпен тығыздықтың арасындағы тура тәуелділік бар:

$$f(n) = r \cdot d$$

Прохождение света через два скрещенных поляроида



